

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



**Doctorado Institucional en Ingeniería
y Ciencia de Materiales**



**Estudio de la influencia de los iones Nd^{3+} sobre la estructura
cristalina, microestructura y propiedades magnéticas de la
hexaferrita de estroncio**

Tesis

Que para obtener el grado de Doctor en Ingeniería y Ciencia de Materiales
presenta

M. en C. Teresita de Jesús Pérez Juache

Directores

Dr. Salvador A. Palomares Sánchez, Facultad de Ciencias, UASLP

Dr. Manuel Mirabal García, Instituto de Física, UASLP

San Luis Potosí, S. L. P., a 17 de Diciembre de 2013

Comité Tutorial

Sinodales

Dr. Pedro Gilberto Alvarado Leyva, Facultad de Ciencias, UASLP

Dr. Gerardo Ortega Zarzosa, Facultad de Ciencias, UASLP

Sinodal externo

Dr. José Andrés Matutes Aquino, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA), Chihuahua, Chih.

Tutor

Dr. Armando Encinas Oropesa, Instituto de Física, UASLP

Agradecimientos

Antes que todo, agradezco a Dios por haberme permitido vivir hasta el día de hoy y por haberme dado la sabiduría y paciencia necesaria para poder llevar a cabo este trabajo de tesis de manera satisfactoria.

Agradezco también el apoyo brindado para la elaboración de esta tesis doctoral a todas las personas que estuvieron a mi lado durante estos cinco años, principalmente a mi familia: mis hijos por su paciencia Miguel, Fátima y Carlitos, a mi mamá Martha, a mis hermanas Juanita, Coco, Martha y sobrinos.

También agradezco a mis asesores, el Dr. Salvador A. Palomares Sánchez, y al Dr. Manuel Mirabal García por su paciencia, conocimientos y palabras de aliento cada vez que había angustia por la necesidad de equipos o en las diversas circunstancias que se presentaron.

Al Dr. Armando Encinas Oropesa, por el apoyo con su equipo y por los conocimientos que compartió conmigo al inicio de mi trabajo.

Al Dr. Israel Betancourt Reyes, por invitarme a trabajar en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) y por el apoyo brindado durante la estancia de investigación en la que se desarrolló gran parte del trabajo experimental.

Al Dr. José Andrés Matutes Aquino, por la información que me brindó para encontrar los fundamentos para llevar a cabo el trabajo de tesis, siempre en busca de que la investigación se haga sobre bases sólidas y por facilitarme el uso de todo el equipo para realizar las mediciones necesarias en el centro de investigación en materiales avanzados (CIMAV).

A mis sinodales, el Dr. Gerardo Ortega Zarzosa y el Dr. Pedro Alvarado Leyva, por llevar a cabo la revisión del trabajo.

A los Técnicos M. en C. Carlos Roberto Santillán Rodríguez, al Ing. Gerardo Gabriel López Rocha y a la Dra. Lilia Narváez por el apoyo brindado durante el desarrollo de todo el trabajo experimental.

Por el apoyo económico a CONACYT- México, al programa de becas ECOES y PIFI.

A mis compañeros y amigos por su apoyo durante esta etapa, gracias.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Diagrama de fases SrO-Fe ₂ O ₃ de la hexaferrita de estroncio [23].....	19
Figura 1.2. Celda unitaria de la hexaferrita de estroncio, SrFe ₁₂ O ₁₉ , y la orientación de los momentos magnéticos de los iones Fe ³⁺ en los diferentes sitios [26].....	21
Figura 2.1. Interacción espín-órbita entre los momentos angulares L y S	39
Figura 2.2. a) Representación gráfica de los ordenamientos ferro, antiferro y ferrimagnético. b) Algunos ordenamientos ferromagnéticos complejos [23].....	40
Figura 2.3. Curva de Bethe–Slater de J_{ex} vs. el cociente r_{AB} / r_d , donde r_{AB} es la distancia interatómica y r_d el radio orbital, para algunos metales de transición con orbitales de valencia $3d$ [20].....	42
Figura 2.4. Representación esquemática de la interacción de superintercambio en óxidos magnéticos de metales de transición (con orbitales d). Se pueden observar los electrones en orbitales p interaccionando con el anión O ²⁻ (al centro) [22].	46
Figura 2.5. Representación esquemática de la interacción de doble intercambio, en el que participan los electrones de orbitales d con valencias mixtas y un anión O ²⁻ con sus electrones en orbitales p llenos. M representa cualquier metal con orbitales parcialmente llenos (M ^{($n-1$)+}) o (M ^{$n+$}), que participan en la interacción[22].....	46
Figura 2.6. Curva de magnetización inicial (magnetización desde M=0) donde se señalan la permeabilidad inicial (μ_i), el campo crítico (H_{cr}) y los principales mecanismos de magnetización que ocurren al aplicar un campo externo H : a) deformación reversible de pared, b) desplazamiento irreversible de pared y c) rotación de espines [22].....	49
Figura 2.7. Esbozo del ciclo de histéresis de un material ferromagnético [23].....	51
Figura 2.8. Esquema representativo del producto de energía (BH) _{max}	52
Figura 2.9. Dominio magnético cuya magnetización original (gris claro) se invierte por nucleación a), así como por movimiento y/o anclaje de paredes b) [22].....	56
Figura 3.1 Molino planetario de bolas.....	60
Figura 3.2. Magnetómetro de muestra vibrante.....	62
Figura 3.3 Espectrometro Mössbauer.....	64

Figura 4.1 Patrones de difracción de la serie de muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ presintetizadas a una temperatura de 800°C durante 1 hora, sintetizadas a una temperatura de 1200°C durante 1 hora. El símbolo ∇ se usa para representar la posición de los picos que corresponden a la fase SrFeO_3	67
Figura 4.2 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$	70
Figura 4.3 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$	71
Figura 4.4 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{O}_{19}$	71
Figura 4.5 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$	71
Figura 4.6 Gráfico del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$	71
Figura 4.7 Patrones de difracción de la serie de muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ presinterizadas a una temperatura de 800°C sintetizadas a una temperatura de 1200°C. Se señala la fase secundaria α - Fe_2O_3 como α	74
Figura 4.8 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	75
Figura 4.9 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	76
Figura 4.10 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	76
Figura 4.11 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	77
Figura 4.12 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	77
Figura 4.13 Patrones de difracción de la serie de muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ presintetizadas a una temperatura de 800°C sintetizadas a una temperatura de 1300°C.	

Se representa con * los picos que corresponden a la fase SrM y con α los que corresponden a la fase α -Fe ₂ O ₃	79
Figura 4.14 Patrones de difracción de la muestra Sr _{0.9} Nd _{0.1} Fe ₁₂ O ₁₉ presinterizada a 800°C sintetizada a diferentes temperaturas: 900°C, 1200°C, 1225°C, 1250°C, 1275°C y 1300°C.....	81
Figura 4.15 Patrones de difracción de la muestra SrNd _{0.1} Fe _{11.9} O ₁₉ presinterizada a 800°C sintetizada a diferentes temperaturas: 900°C, 1200°C, 1225°C, 1250°C, 1275°C y 1300°C.....	82
Figura 4.16 Parámetros de red, <i>a</i> y <i>c</i> , de la muestra Sr _{0.9} Nd _{0.1} Fe ₁₂ O ₁₉ en función de la temperatura de síntesis.	84
Figura 4.17 Parámetros de red <i>a</i> y <i>c</i> de la muestra SrNd _{0.1} Fe _{11.9} O ₁₉ en función de la temperatura de síntesis.	85
Figura 4. 18 Ciclos de histéresis de las muestra con formula nominal Sr _{0.9} Nd _{0.1} Fe ₁₂ O ₁₉ sintetizadas a diferentes temperaturas y presintetizadas a 800°C.....	87
Figure 4.19 Influencia de la temperatura de síntesis sobre el campo coercitivo en la muestra Sr _{0.9} Nd _{0.1} Fe ₁₂ O ₁₉	88
Figure 4.20 Influencia de la temperatura de síntesis sobre la magnetización en el campo máximo de la muestra Sr _{0.9} Nd _{0.1} Fe ₁₂ O ₁₉	89
Figura 4.21 Susceptibilidad magnética total de la muestra Sr _{0.9} Nd _{0.1} Fe ₁₂ O ₁₉ sintetizada a diferentes temperaturas.....	90
Figura 4.22 Patrones de difracción de rayos de las muestras SrNd _x Fe _{12-x} O ₁₉	90
Figura 4.23 Patrones de difracción de rayos de las muestras Sr _{1-x} Nd _x Fe ₁₂ O ₁₉	92
Figura 4.24 Densidad de rayos X en función del contenido de óxido de neodimio <i>x</i> , Sr _{1-x} Nd _x Fe ₁₂ O ₁₉ y SrNd _x Fe _{12-x} O ₁₉	98
Figura 4.25 Comparación de los picos principales obtenidos mediante difracción de rayos X de la fase SrFe ₁₂ O ₁₉ (fase pura) con los picos principales de las muestras preparadas con diferentes composiciones de óxido de neodimio, a) muestras del tipo Sr _{1-x} Nd _x Fe ₁₂ O ₁₉ b) muestras del tipo SrNd _x Fe _{12-x} O ₁₉ , c) todas las muestras.....	100

Figura 4.26 Comparación de los picos principales de la muestra $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ obtenidos por medio del programa find it y maud, como se explicó anteriormente con las muestras con composición real $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{SrNd}_{0.05}\text{Fe}_{11.95}\text{O}_{19}$ reales.....	102
Figura 4.28 Comparación de la muestra $\text{Sr}_{0.90}$ simulada con la $\text{Sr}_{0.90}$ y $\text{Fe}_{11.90}$ reales.....	104
Figura 4.29 Comparación de la muestra $\text{Sr}_{0.85}$ simulada con la $\text{Sr}_{0.85}$ y $\text{Fe}_{11.85}$ reales.....	105
Figura 4.30 Comparación de la muestra $\text{Sr}_{0.8}$ simulada con la $\text{Sr}_{0.8}$ y $\text{Fe}_{11.80}$ reales.....	106
Figura 4.31 Comparación de la muestra $\text{Sr}_{0.75}$ simulada con la $\text{Sr}_{0.75}$ y $\text{Fe}_{11.75}$ reales...	107
Figura 4.32 Magnetización en función del campo aplicado de las muestras sintetizadas 1300°C , a) serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ y b) serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	108
Figura 4.33 Ajuste según el modelo de la Ley de aproximación a la saturación.....	110
Figura 4.34 Variación de la magnetización de saturación en función del contenido de óxido de neodimio de ambas series.....	111
Figura 4.35 Constante de anisotropía magnetocristalina, K , calculada usando el Modelo de Stoner-Wolfarth.....	113
Figure 4.36 Variación de la temperatura Curie en función del contenido de óxido de neodimio de las dos series.....	118
Figura 4.37 Espectro Mössbauer de las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	120
Figura 4.38 Espectro Mössbauer de las muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	121
Figura 4.39 Ocupación de los iones Fe^{3+} de los cinco sitios de la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	124
Figura 4. 40 Ocupación de los iones Fe^{3+} de los cinco sitios de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	125
Figura 4.41 Corrimiento isomérico en función del contenido de óxido de neodimio de la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	126
Figura 4.42 Corrimiento isomérico en función del contenido de óxido de neodimio de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	127

Figura 4.43 Desdoblamiento cuadrupolar, ΔQ , en función del contenido de Nd en la serie $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	129
Figura 4.44 Desdoblamiento Cuadrupolar, ΔQ , en función del contenido de Nd en la serie $SrNd_xFe_{12}O_{19}$	130
Figura 4.45 Campo Hiperfino, H , en función del contenido de óxido de neodimio en la serie $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	132
Figura 4.46 Campo Hiperfino, H , en función del contenido de óxido de neodimio $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$	133

ÍNDICE DE TABLAS

4.1 Resumen con algunos de los resultados obtenidos en la bibliografía consultada con diferentes sustituciones catiónicas en las hexaferritas de bario y estroncio.....	29
4.2 Distribución de fases de la serie de hexaferritas $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$, que incluye: fracción en peso (%), identificación de fases, parámetros de red a , c , y densidad de Rayos X, ρ_{XRD} en g/cm^3 , de acuerdo al análisis de Rietveld.....	72
4.3 Distribución de fases presentes de la serie de hexaferritas $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$, incluyendo: fracción en peso (%), identificación de fases, parámetros de red a y c , y densidad de Rayos X ρ_{XRD} en g/cm^3 , de acuerdo al análisis de Rietveld.....	78
4.4 Lista de resultados obtenidos de parámetros de red, densidad de Rayos X y porcentaje de fases presentes en la muestra $Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{12}O_{19}$ sintetizada a diferentes temperaturas.....	83
4.5. Variación de los parámetros de red, a y c , tamaño de cristalito y porcentaje de fases presentes en función del contenido de neodimio de las muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	95
4.6. Variación de los parámetros de red, a y c , tamaño de cristalito y porcentaje de fases presentes en función del contenido de Nd de las muestras $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$	96
4.7 Resumen de los resultados obtenidos de la caracterización magnética: magnetización de saturación, M_s , magnetización de remanencia, M_r , campo coercitivo, H_c , y Temperatura de Curie, T_c , de la serie $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$	115
4.8 Resumen de los resultados obtenidos de la caracterización magnética: magnetización de saturación, M_s , magnetización de remanencia, M_r , campo coercitivo, H_c y temperatura de Curie, T_c , de la serie $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$	116
4.9 Parámetros hiperfinos obtenidos a partir de espectroscopia Mössbauer de la serie $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	122

4.10	Parámetros hiperfinos obtenidos a partir de la espectroscopia Mössbauer de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	123
------	--	-----

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Resumen.....13

Introducción.....14

CAPÍTULO 1. Antecedentes

1.2 Diagrama de fases de SrO-Fe₂O₃.....18

1.2 Estructura cristalina y magnética de la hexaferrita de estroncio.....20

1.3 Antecedentes sobre sustituciones en la hexaferrita de estroncio22

CAPÍTULO 2. Propiedades Magnéticas

2.1 Origen del momento magnético en los materiales.....36

2.3 Interacción de superintercambio y doble intercambio.....40

2.4 Parámetros hiperfinos44

2.5 Mecanismos de magnetización e histéresis.....47

2.6 Producto de energía $(BH)_{max}$ 52

2.7 El Modelo de Stoner–Wohlfarth.....53

2.8 Propiedades de remanencia.....53

2.9 Mecanismos de coercitividad55

Capítulo3. Técnicas experimentales

3.1 Métodos de síntesis.....59

3.1.1 Reacción en estado sólido.....59

3.1.2 Método de Pechini.....60

3.2 Técnicas de caracterización.....60

3.2.1 Difracción de Rayos X.....61

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....61

3.2.3 Magnetometría Vibracional61

3.2.4 TGA Magnético.....62

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer.....	63
-------------------------------------	----

Capítulo 4. Resultados y Discusión

4.1 Propiedades estructurales de la muestras del tipo $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ con ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) sintetizadas a $1200^\circ C$ y $1300^\circ C$	66
4.1.1 Resultados de la caracterización de la estructura cristalina	66
4.1.2 Resultados de la caracterización de la estructura cristalina	67
de las muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$	73
4.2 Propiedades estructurales de las muestras $Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{12}O_{19}$ y $SrNd_{0.1}Fe_{11.9}O_{19}$ sintetizada a diferentes temperaturas.....	80
4.2.1 Resultados de la estructura cristalina	80
4.2.2 Propiedades magnéticas de la muestra $Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{12}O_{19}$ sintetizada a diferentes temperaturas.....	
4.3 Propiedades estructurales y magnéticas de la muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ con($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) sintetizadas a $1250^\circ C$ y $1300^\circ C$	91
4.3.1 Resultados de la caracterización de la estructura cristalina de las muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ con($x = 0.00, 0.05, 0.1, 0.15, 0.20$) sintetizadas a $1250^\circ C$ y $1300^\circ C$	91
4.3.2 Propiedades magnéticas de la muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ con ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) sintetizadas a $1250^\circ C$ y $1300^\circ C$	108
4.4 Resultados de la caracterización por espectroscopia Mössbauer de las muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ con ($x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) sintetizadas a $1250^\circ C$ y $1300^\circ C$	

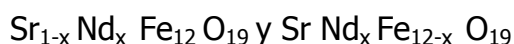
4.4.1 Ocupación de los iones Fe.....	123
4.4.2 Corrimiento isomérico.....	128
4.4.3 La interacción cuadrupolar eléctrica y magnética.....	128
4.4.4 Campo hiperfino, H_n	

Capítulo 5. Conclusiones

Perspectivas	138
Apéndice B. Síntesis y caracterización de partículas finas de hexaferrita de estroncio preparadas por la técnica de Pechini.....	139
Apéndice A. Publicaciones y congresos.....	159

Resumen

En este trabajo, se estudió el efecto que tienen los iones Nd^{3+} al incorporarse en la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio. Se inició el trabajo preparando las siguientes series de muestras:



Se plantearon estas dos composiciones con el fin de determinar si el Nd se incorpora en alguno de los sitios del Fe o si se incorpora en los sitios del Sr. Con base en los resultados obtenidos de las propiedades intrínsecas, como la magnetización de saturación, M_s , temperatura de Curie, T_c , constante de anisotropía magnetocristalina, K , parámetros de red, a y c , y densidad de Rayos X, ρ_{RX} , de las muestras, se pudieron observar pequeños cambios debidos a la presencia de Nd en la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio en ambas series.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante diferentes técnicas experimentales como: Difracción de Rayos X, DRX, Microscopia Electrónica de Barrido, MEB, Magnetometría de Muestra Vibrante, MMV, y Espectroscopia Mössbauer. Todas estas técnicas permitieron hacer el análisis sobre la posible sustitución de los iones Nd dentro de la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio. Se obtuvo que la ocupación de los iones Fe, que permanece sin variaciones; únicamente se pudo observar un ligero aumento en el corrimiento isomérico de las muestras debido a un cambio de valencia de los iones Fe^{3+} a Fe^{2+} , provocado por la sustitución de algunos iones Nd^{3+} por iones Sr^{2+} en la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio. Esto sólo sucede en pequeñas concentraciones de Nd ($x= 0.00, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). A concentraciones mayores que 0.2 comienza a aumentar la presencia de fases secundarias, como SrFeO_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Introducción

En los últimos 50 años, el desarrollo de nuevos materiales ha ido creciendo rápidamente, con grandes avances en las últimas décadas, buscando formas de controlar diferentes propiedades como las mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas, etc. En este aspecto una de las clases principales son los materiales magnéticos, en los que, es necesario descubrir nuevos procesos de manufactura que puedan dar como resultado las propiedades que se requieren en la tecnología moderna, por ejemplo en diferentes tipos de motores, sensores, antenas; así como un gran número de aplicaciones en productos industriales. Así es como surgen nuevos imanes permanentes, con alto potencial magnético, que permiten ser utilizados en temperaturas relativamente altas. Dentro de las clases de materiales magnéticos, las hexaferritas han atraído mucho la atención debido a su potencial uso como imanes permanentes, dispositivos de microondas, medio de grabación magnética y miniaturización de materiales ferromagnéticos, debido a que cada vez es más importante la reducción de dimensiones físicas y optimización de espacios en usos de informática, telefonía celular, etc.

Las ferritas hexagonales son bien conocidas como materiales magnéticos permanentes desde 1950's, cuando fueron fabricados por primera vez [1]. La gran anisotropía magnetocristalina asociada a la estructura tipo magnetoplumbita, característica de estos materiales. Las ferritas juegan un papel predominante en el mercado de los imanes permanentes a causa de su bajo precio por unidad de almacenamiento de energía, lo que permite una competitividad a gran escala de producción, debido a la amplia disponibilidad de los materiales base, óxidos o carbonatos en el caso del método cerámico, su excelente estabilidad química y su alta temperatura de Curie, usualmente entre 700-750 K [2-3]. Aunque se considera un imán con bajo producto de energía (usualmente 30 kJ/m^3), se utiliza en un amplio rango de aplicaciones incluyendo motores eléctricos, bocinas, etc. En particular, se han usado numerosas sustituciones trivalentes para las hexaferritas de estroncio como $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ó $\text{SrA}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ han sido reportadas en la literatura, tales investigaciones incluyen por ejemplo $\text{A} = \text{Cr}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Pb}^{3+}, \text{Co}^{4+}, \text{Ca}^{2+}$ teniendo efecto variable sobre las propiedades magnéticas. Según la literatura consultada la investigación con iones de tierras raras tales como $\text{Nd}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{La}^{3+}$ son menos conocidos [4-5]. Es frecuente que se utilicen iones con radio iónico pequeño para

Algunos investigadores han enfocado sus estudios en la sustitución parcial o total de iones divalentes-tetraivalentes tales como Ni-Ti, Co-Ti, Bi-Co, etc. Las sustituciones pueden ser con Nd tratando de sustituir al Fe^{3+} [14] o Nd^{3+} tratando de sustituir al Sr^{2+} [24]. También se ha reportado el comportamiento en las propiedades magnéticas variando las condiciones de síntesis química como la relación molar, tiempo y temperatura de sinterizado, métodos de síntesis, etc. De esta manera se podrían mejorar características microestructurales como menor tamaño de grano, mayor densidad u homogeneidad química.

Hasta el momento existen en la literatura una serie de reportes, con diferentes sustituciones realizadas en la ferritas de bario y de estroncio, sin embargo, no se ha investigado mucho acerca de las sustituciones que ocurren cuando se sintetiza hexaferrita de estroncio con adición de iones Nd^{3+} o La^{3+} , es decir hay varias contradicciones que indican que Nd^{3+} puede ocupar los sitios de los iones Fe^{3+} , mientras que otros resultados, indican que Nd^{3+} ocupa los sitios Sr^{2+} , otros reportes mencionan que aunque se parta de la fórmula $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ los iones La^{3+} se incorporan en los sitios de Sr^{2+} , o por otro lado, si se parte de la fórmula $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ se reporta que Nd^{3+} ocupa las posiciones de Fe^{3+} [6-27].

De aquí que el objetivo de este trabajo sea investigar el tipo de sustitución que puede suceder, si se parte de dos diferentes fórmulas $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. Este efecto se observará en la estructura cristalina y en las propiedades magnéticas de la hexaferrita de estroncio. Una vez planteado el problema se parten las siguientes hipótesis:

- Nd^{3+} ocupa las posiciones de Sr^{3+} en la hexaferrita de estroncio.
- Nd^{3+} ocupa las posiciones del Fe^{3+} en la hexaferrita de estroncio.
- Ni Fe^{3+} , ni Sr^{2+} son sustituidos por Nd^{3+} , es decir el Nd^{3+} no se incorpora en la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio.

Las muestras se elaboraron en el Laboratorio de Materiales Magnéticos del Instituto de Física usando dos métodos de síntesis química, el método cerámico y el método de Pechini. Las propiedades estructurales y magnéticas se midieron usando diferentes técnicas experimentales como Magnetometría de Muestra Vibrante, Difracción de Rayos X, TGA Magnético, Espectroscopia Mössbauer, Microscopia Electrónica de Barrido. El trabajo experimental se desarrolló en diferentes laboratorios con la asesoría y colaboración del Dr. José Andrés Matutes Aquino en el CIMAV, Chihuahua, y del Dr. Israel Betancourt Reyes en el instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México, D.F. El análisis y la discusión de los resultados se realizó bajo la asesoría de los directores de tesis el Dr. Salvador A. Palomares Sánchez y el Dr. Manuel Mirabal García.

Referencias

- [1] E. Gorter, Philips Res. Rep. 9 (1954) 403.
- [2] E. Riches, Ferrites, Mills, boom Technical Library, London, (1972)59.
- [3] G. Pouillard, M. Alam, M. Trinel-Dufour, P. Perrot. J. Chem. Ress. Symp. 5(1981)136.
- [4] N. Sngita, M. Maekawa, Y. Ohta, K. Okinaka, N. Nagai. J. IEEE, Trans. Magn. 31(6)(1995) 2854.

- [5] F. Kools, A. Morel, P. Tenaud, R. Rossignol, J. Le Breton, J. Teillet. Proceedings del ICF8, Kyoto. (2000).
- [6] A. Belous, O. V'yunov, E. Pashkova, V. Ivanitskii y O. Gavrilenko. J. Phys. Chem. B. 110 (2006)26477.
- [7] L. Lechevallier, J. Le Breton. J. Magn. Magn. Mater. 290(2005) 1237.
- [8] G. Albanese, G. Asti and P. Batti. Nuovo Cimento, LVIII B (1968)467.
- [9] G. Albanese, S. Díaz, F. Leccabue y B.E. Watts. J. Mater. Sci. 35 (2000) 4415.
- [10] J. Bai, X. Liu, T. Xie, F. Wei y Z. Yang. J. Mat. Sci. Eng. B. 68 (2000)182.
- [11] G. Wiesinger, M. Muller, R. Grossinger, M. Pieper, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud, J. Breton y J. Kreisel. Phys. Stat. Sol. 189 (2002)499.
- [12] T. Meaz y C. Koch. Egypt. J. Sol. 26 (2003)197.
- [13] S. Ounnunkad , P. Winotai. J. of Magn. and Magn. Matter. 301 (2006) 292.
- [14] G. Rui-qian, L. Hong-gui, S. Pei-mei, L. Yun-jiao, Z. Zhong-wei, L. Mao-sheng. J. Cent. South Univ. Technol. 8(2001).
- [15] R. Grössinger, M. Küpferling, J. Tellez, G. Wiesinger, M. Müller, G. Hilscher, M. Pieper, J. Wang y I. Harris. IEEE Trans. Magn. 39(2003)2911.
- [16] H. Mocuta, L. Lechevallier, J. Le Breton, J. Wang, I. Harris, J. Alloys. Compd. 364 (2004) 48.
- [17] P. Sharma, A. Verma, R. Sidhub, O. Pandeya. J. Alloys. Compd. 361 (2003)257.
- [18] M. Küpferling, P. Novák, K. Knížek, M. W. Pieper, R. Grössinger, G. Wiesinger y M. Reissner. J. Appl. Phys. 97(2005)10F309-1
- [19] G. Litsardakisa, I. Manolakisa, C. Serletisb, K. Efthimiadisb. J. Magn. Magn. Matter. 316 (2007) 170.
- [20] T. Nga, N. Duong, T. Hien. J. Alloy. Compd. 475 (2009) 55.
- [21] L. Lechevallier, J. Le Breton, A. Morel and P. Tenaud. J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008)175203.
- [22] P. Bercoff, C. Herme, S. Jacobo. J. Magn. Magn. Matter. 321 (2009) 2245.
- [23] C. Herme, S. Jacobo, P. Bercoff, B. Arcondo, Hyp. Interact. 195 (2010)205.
- [24] S. Bindra, A. Singh y K. Singh. J. Ceram. Process. Res. 8(2007) 347.

- [25] A. Singh, S. Bindra, K. Singh, O. Pandey y R. Kotnala, J. Ceram. Process. Res. 11(2010) 241.
- [26] A. Thakur, R. Singh, P. Barman, J. Mat. Chem. Phys. 141 (2013) 562.
- [27] Z. Wang , Z. Zhou , W. Zhang, H. Qian, J. Supercond. Nov. Magn. 26(2013) 3501.

CAPÍTULO 1. Antecedentes

Las ferritas, fueron descubiertas en los años 50's en los laboratorios Philips [1-2], en su mayoría usadas como imanes permanentes son isomorfas con la forma hexagonal de la magnetoplumbita $[\text{Pb}(\text{Fe},\text{Mn},\text{Al},\text{Ti})_{12}\text{O}_{19}]$ llamada también estructura tipo M, con fórmula $\text{M-Fe}_{12}\text{O}_{19}$, donde M puede ser Sr^{2+} , Ba^{2+} o Pb^{2+} , es decir el plomo puede ser reemplazado completamente por bario estroncio divalente, y particularmente reemplazado por otros cationes tales como calcio. Los sitios de los cationes más pequeños pueden ser reemplazados completamente por hierro, como Co, Ti, Zn.

En particular, la ferrita de estroncio cuya fórmula es $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, es conocida también en forma abreviada como SrM, es estudiada debido a que presenta propiedades magnéticas y eléctricas interesantes, además de ser muy resistentes a la corrosión y soportar altas temperaturas en operación, de ahí ha resultado un gran interés por estudiar este tipo de compuestos. La SrM tiene un alto campo de anisotropía magnetocristalina, H_A , alta temperatura de Curie, T_C , relativamente alta magnetización, M_s , alta coercitividad, H_C y remanencia, M_r , así como una excelente estabilidad química. T_C y M_s están determinadas principalmente por la composición química, la cual es afectada por el proceso de ordenamiento catiónico y el orden magnético. La coercitividad está relacionada a la microestructura del material, la remanencia depende en gran manera de la densidad. En este capítulo se revisan algunas de las características de la estructura cristalina y magnética de estos compuestos así como algunos resultados que se han obtenido con algunas sustituciones y la manera como estas sustituciones influye en las propiedades de este compuesto para tener una idea de los resultados que se desean obtener al hacer la síntesis y caracterización magnética y estructural del compuesto [3-22].

1.1 Diagrama de fase SrO-Fe₂O₃

A continuación se presenta el siguiente diagrama de fases, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ con el que podemos obtener información sobre los rangos de temperatura y composición en los cuales existe esta fase [23]. En la figura 1.1 se muestra el diagrama de fase SrO-Fe₂O₃.

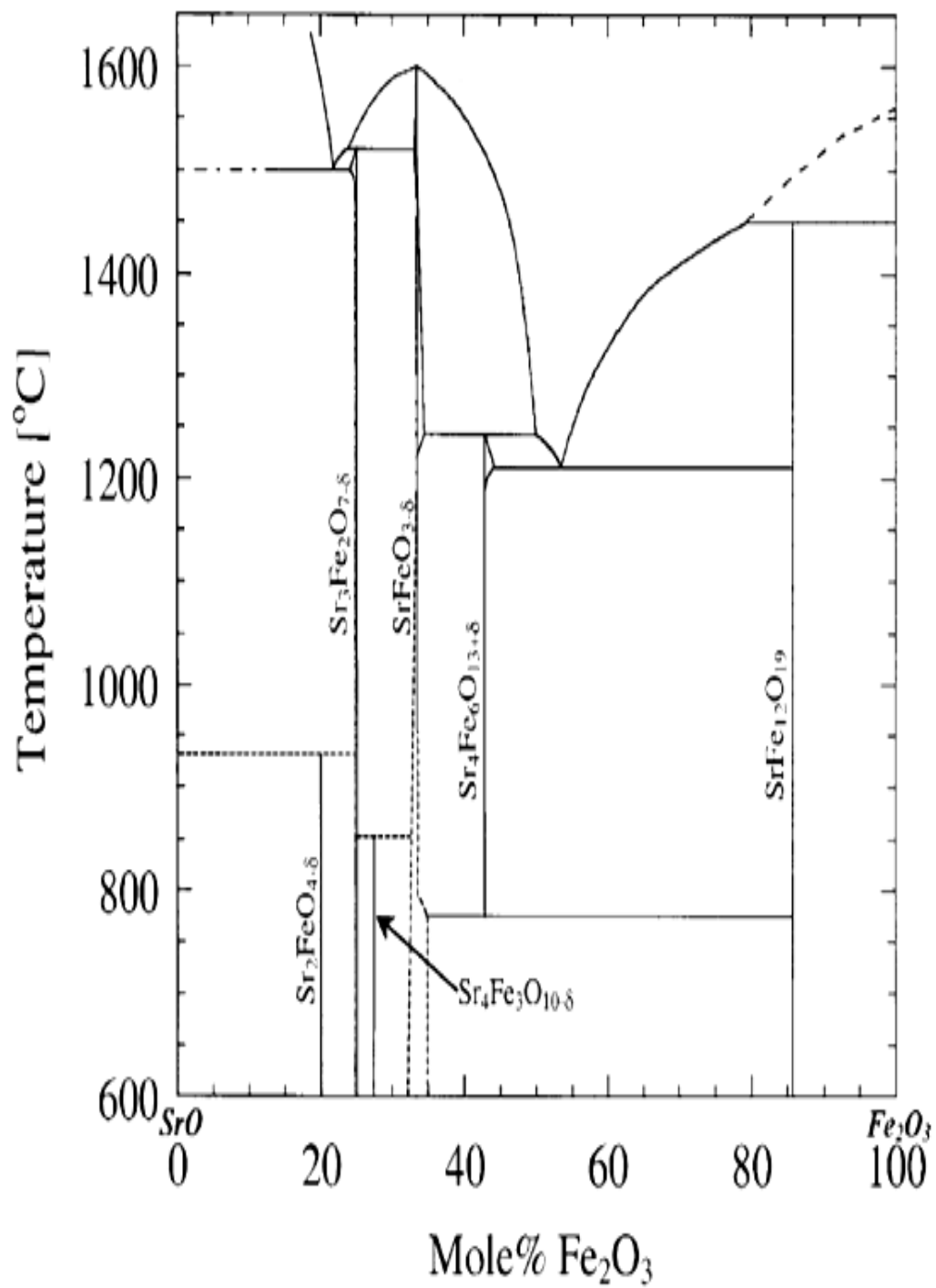


Figura 1.1 Diagrama de fases SrO-Fe₂O₃ de la hexaferrita de estroncio [23].

Aunque este diagrama sirve de referencia para tener una idea de las temperaturas de sinterizado que se pueden usar, es necesario señalar que no existe reporte en la literatura de un diagrama de fases ternario, donde se involucre componentes como Nd_2O_3 o alguna otra tierra rara.

1.2 Estructura cristalina y magnética de la hexaferrita de estroncio

De acuerdo con cálculos de primeros principios realizados a la estructura electrónica de la ferrita de estroncio, la densidad parcial de estados reveló que el despliegue de los parámetros (tripleto t_{2g} y doblete e_g) para los iones Fe^{3+} octaedrales en 2a, 4f₂ y 12k es diferente debido a las diferencias en la distancia Fe-O. Similarmente, se pudo observar separación del campo cristalino de los iones Fe^{3+} tetraedrales en la posición 4f₁ y trigonal bipyramidal Fe^{3+} en 2b. Los cálculos mostraron que $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ es un semiconductor con una brecha de energía de alrededor de 0.6 eV para electrones espín-abajo [24].

La hexaferrita de estroncio posee propiedades magnéticas debido al contenido de hierro en su estructura, ya que el momento magnético del hierro puede orientarse con la aplicación de un campo magnético.

La estructura ferromagnética dada por el Modelo de Gorter [25], se presenta en la figura 1.2, se pueden observar las diferentes posiciones que ocupan los iones de hierro en la estructura cristalina de la SrM, tres sitios paralelos (12k \uparrow , 2a \uparrow , y 2b \uparrow) y dos sitios anti-paralelos (4f₁ \downarrow and 4f₂ \downarrow), los cuales están acoplados por medio de interacciones de super-intercambio, también llamado intercambio indirecto, a través de los iones O^{2-} .

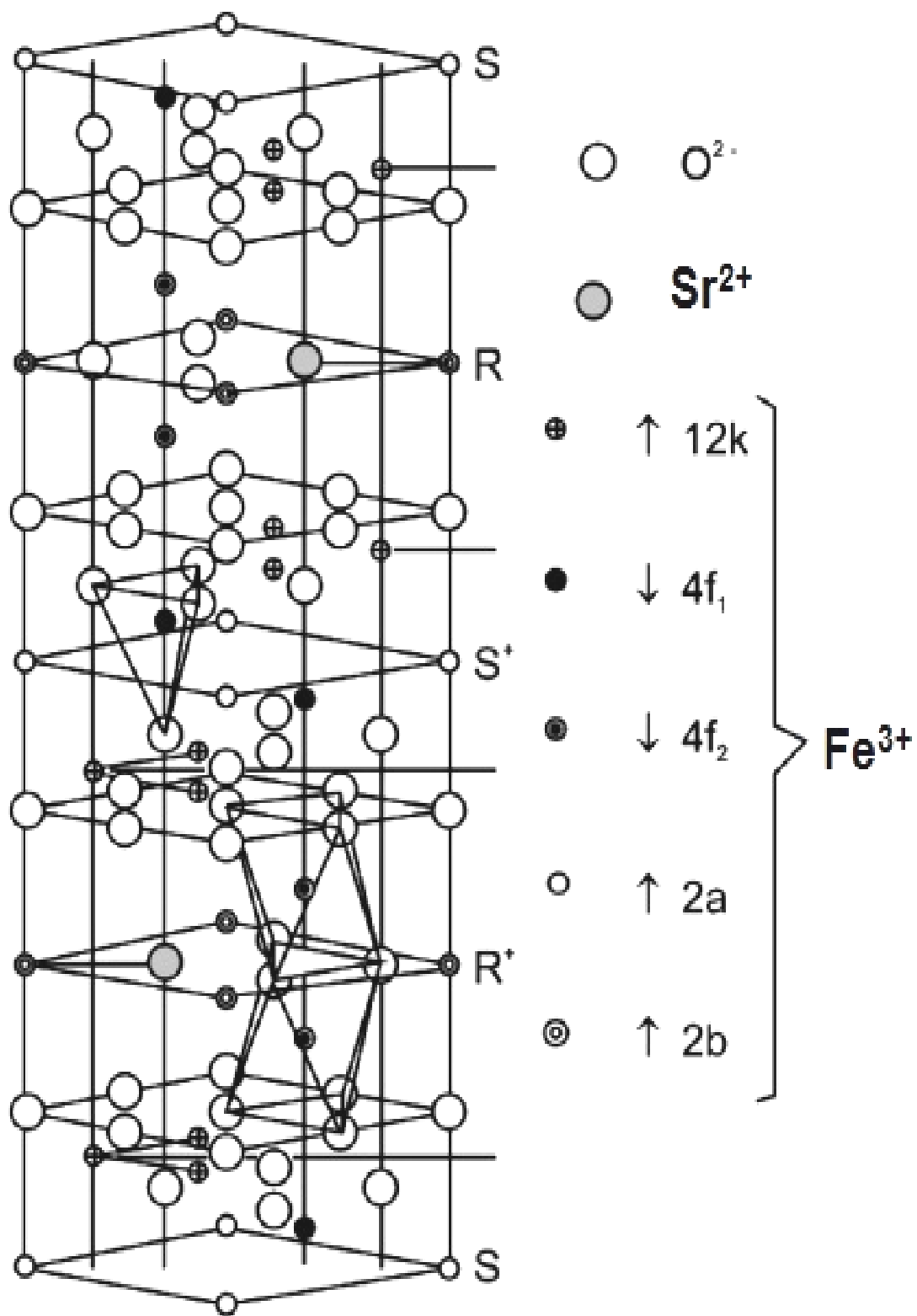


Figura 1.2. Celda unitaria de la hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, y la orientación de los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} en los diferentes sitios [26].

La estructura cristalina contiene 64 iones por celda unitaria, está formada por bloques -S tipo espinela, donde la dirección [111] se convierte en el eje hexagonal c , intercalados con bloques -R que contienen cationes M^{2+} en la posición de un oxígeno. La celda hexagonal tiene un grupo espacial $P6_3/mmc$, parámetros de red, $a=b=5.8844\text{Å}$, $c=23.050\text{Å}$, y ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ [27].

Los iones hierro están coordinados: tetraedralmente (FeO_4), trigonal bipyramidalmente (FeO_5) y octaedralmente (FeO_6) por iones oxígeno.

Los 24 iones de Fe^{3+} están distribuidos sobre cinco diferentes sitios cristalográficos: tres sitios octaedrales (12k, 2a, and 4f2), un sitio tetraedral (4f1) y uno trigonal bipyramidal (2b).

1.3 Antecedentes sobre sustituciones y dopajes en la hexaferrita de estroncio

Debido a que es difícil lograr que una ferrita tipo M cumpla con todos los requisitos necesarios para alguna aplicación determinada, de acuerdo a reportes anteriores, se sabe que las propiedades magnéticas se pueden cambiar usando las condiciones óptimas en la síntesis de estos materiales, o agregando diferentes elementos como impureza. Se han usado varios procesos químicos para preparar hexaferritas puras, dopadas o sustituidas. Estos métodos químicos han mostrado alta pureza de las ferritas, homogeneidad química y buenas propiedades magnéticas. Por otra parte se han hecho también muchos estudios sobre las sustituciones catiónicas. Usualmente muchos cationes o varias combinaciones de cationes se han usado para dopar las hexaferrita. A continuación se resumen algunas de las sustituciones revisadas en el desarrollo de este trabajo.

Aunque parece difícil mejorar las propiedades intrínsecas de las ferritas tipo M, se ha reportado que tienen un alto campo de anisotropía magnetocristalina H_A , existe un reporte en la literatura de $H_A= 40$ KOe en $LaFe_{12}O_{19}$ donde Sr^{2+} es completamente sustituido por La^{3+} , esta fase se forma entre 1380°C - 1420°C [28].

La introducción de Gd o Pr en Fe inhibe el crecimiento de grano, reduciendo el tamaño y controlando la fuerza coercitiva [29]. Corral y col. [30] encontraron que sustitución La-Zn modifica enormemente las propiedades magnéticas de la ferrita de bario. Estas sustituciones condujeron a una microestructura homogénea y a finos tamaños de cristalito comparados con la muestra pura. Wang y col. [31] y Grössinger y col. [32] mostraron que la sustitución con iones de Sm en los polvos de ferrita M da como resultado un incremento de la coercitividad. Además, los iones de tierra rara ligera fueron usados en la sustitución de Sr(Ba) y Fe, respectivamente, tomando en cuenta el radio iónico de los elementos Ba^{2+} o Sr^{2+} reemplazados por iones de tierra rara pueden ser asociadas a un cambio de valencia de un Fe^{3+} a Fe^{2+} por fórmula unitaria [33].

Ya que en algunas sustituciones hay una descompensación de carga debido al uso de iones con diferente carga, algunos autores han reportado que para obtener muestras con la carga compensada se puede usar una combinación simultanea de iones sustituyendo $Ba^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow La^{3+} + Co^{2+}$ o $Sr^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow La^{3+} + Co^{2+}$ [34]. Esto produce un pequeño incremento de la remanencia, lo que puede atribuirse al cobalto sustituyendo los sitios $4f_2$ y mejorando significativamente la coercitividad.

De acuerdo a Lotgering[28], el decrecimiento en el momento magnético en $LaFe_{12}O_{19}$ tiene un valor de $19.2 \mu_B$ comparado con el de la $BaFe_{12}O_{19}$ que es de $20 \mu_B$ es debido al hecho de que la sustitución completa de Ba^{2+} por La^{3+} cambia la valencia de Fe^{3+} a Fe^{2+} . Se ha confirmado mediante medidas magnéticas y estudios de espectroscopia Mössbauer que los iones Fe^{2+} ocupan los sitios 2a en $LaFe_{12}O_{19}$.

Un estudio realizado por Lechevallier y Breton [35] sobre el efecto de la sustitución de La^{3+} , Nd^{3+} y Sm^{3+} en lugar de Sr^{2+} y la sustitución de Co^{2+} o Zn^{2+} en lugar de Fe^{3+} reveló que en el caso de Nd^{3+} o Sm^{3+} , se forman fases secundarias que corresponden a la formación de precipitados de $(Sr, Sm)FeO_{3-\delta}$ y con el incremento de la sustitución, la contribución hiperfina no muestra cambios notables, confirmando con esto que estos iones no entran en la fase tipo M. La sustitución simultanea de La^{3+} y Co^{2+} da como resultado la precipitación de $(Sr, La)FeO_{3-\delta}$ y $CoFe_2O_4$.

Cuando los iones Fe^{3+} son sustituidos por iones trivalentes de radio iónico muy cercano al Fe^{3+} , estadísticamente hay la posibilidad de sustituir los iones Fe^{3+} en todas las posiciones de la celda sin preferencia. Sin embargo, el estudio realizado por Albanese y col. [36] sobre la sustitución de Fe^{3+} ($r=0.64nm$) por Ga^{3+} ($r=0.62nm$) en $SrFe_{12-x}Ga_xO_{19}$ sugiere que la sustitución ocurre sin alguna preferencia excepto para los sitios 2b hasta un cierto valor de x.

El trabajo de Albanese y col. [37] sobre los efectos del Sc^{3+} e In^{3+} sobre los sitios Fe^{3+} en la $PbFe_{12}O_{19}$ reveló que estas sustituciones perturban el orden magnético axial e inducen una estructura magnética angular. Además, sus investigaciones con Mössbauer revelaron que los iones de Sc^{3+} e In^{3+} sustituyen a los iones Fe^{3+} . Los iones Fe^{3+} que están espín abajo tienen preferencia a ser sustituidos. Sin embargo, Bai y col. [38] investigaron la sustitución de La-Zn en $Sr_{1-x}La_xZn_xFe_{12-x}O_{19}$ ($x=0$ a 0.6). Se observó que con el incremento en la sustitución, la magnetización de saturación (M_s) así como la constante de anisotropía magnética (K_1) se incrementa hasta un máximo en $x=0.3$, entonces decrece rápidamente. Ellos sugirieron que los iones Zn^{2+} prefieren sustituir a los iones Fe^{3+} con espín abajo en los sitios $4f_1$ debido a lo cual el número de iones con espín-arriba se incrementa y por lo tanto se observa que la magnetización de saturación (M_s) se incrementa hasta cierto valor de x. En altas concentraciones de x, los iones Zn^{2+} pueden reducir la fuerza de las interacciones de superintercambio debido al carácter diamagnético del ion Zn^{2+} , por lo tanto la M_s decrece rápidamente.

Wiesinger y col. [39] reportaron el efecto de la sustitución de Co en $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0$ a 0.4). Su espectro Mössbauer reveló que la sustitución del Co toma lugar en los sitios $4f_2$ y $2a$. Además se encontró que la incorporación de un elemento más pesado como el La^{3+} en lugar de Sr^{2+} debilita fuertemente la unión, lo cual se refleja por un comportamiento diferente del corrimiento espectral y en una reducción la temperatura de Debye.

El efecto de la sustitución por Cr sobre la $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ se investigó por Ounnunkad y Winota [40]. La magnetización y datos de Mössbauer revelaron que los iones Cr prefieren ocupar los sitios $2a$, $12k$ y $4f_2$. La magnetización de saturación decrece sistemáticamente y la coercitividad se incrementa con la concentración de Cr.

Xiansong Liu y col. [41], realizaron la sustitución de La por Sr en la hexaferrita de estroncio, de acuerdo a la fórmula nominal $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ preparada por el método cerámico, se reportó que cuando la cantidad de sustituyente en la hexaferrita de estroncio es menor que 0.30 , los difractogramas de rayos X muestran la fase tipo M únicamente. Se encontró que la cantidad adecuada de La^{3+} puede incrementar la magnetización de saturación y la coercitividad intrínseca. Con la adición de La^{3+} para la misma temperatura de síntesis, la magnetización de saturación y el campo coercitivo aumenta pero después se reduce gradualmente. De los estudios realizados con espectroscopia Mössbauer se muestra que la sustitución de Sr^{2+} por La^{3+} está asociada a un cambio de valencia de Fe^{3+} a Fe^{2+} en los sitios $2a$ o $4f_2$. La temperatura de Curie decrece linealmente con el incremento de iones La^{3+} sustituyentes.

Como se puede observar en los resultados obtenidos en estos experimentos, la sustitución con algún elemento, ya sea en lugar del Sr o del Fe altera las propiedades de las muestras.

GUO Rui-qian y col. [42] realizaron la síntesis de la hexaferrita de bario de acuerdo con la siguiente fórmula nominal $\text{BaNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0$ - 1.0), se reportó que la magnetización de saturación y de remanencia bajan, pero la coercitividad se incrementa con el incremento de Nd^{3+} , en su discusión se atribuye la disminución en la magnetización de saturación a que conforme se incrementa la cantidad de iones Nd^{3+} , se reemplazan iones Fe^{3+} por Nd^{3+} en diferentes sitios en la estructura cristalina de la hexaferrita de bario, con esto se entiende que los iones Fe^{3+} pueden ser sustituidos por los iones Nd^{3+} en la estructura cristalina de la hexaferrita de bario.

R. Grössinger y col. [43] estudiaron la sustitución del $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ donde $\text{R}=\text{La}$, Sm y Nd , (R representa un ion de tierra rara). Se midió la magnetización y la anisotropía magnetocristalina además de realizar estudios con Mössbauer y resonancia magnética nuclear. Los resultados muestran que la sustitución de Nd y Sm incrementa la coercitividad sin causar un deterioro significativo en la saturación o remanencia de las muestras, mientras que en el caso de la sustitución con La observó solo un pequeño efecto en la coercitividad de la fase hexagonal de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

H. Mocuta y col. [44] prepararon ferritas hexagonales con fórmula $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ con $x=0.00, 0.06, 0.08, 0.11$ y 0.20 por el método de síntesis hidrotérmica. El análisis reveló que, en todas las muestras, la fase principal es la hexaferrita de estroncio SrM, sin embargo, se detectaron también fases secundarias del tipo $(Sr,Nd)FeO_{3-\delta}$. Los estudios de Mössbauer indican que la cantidad de Nd que se incorpora en la estructura tipo M es poco muy baja, por esta razón los parámetros hiperfinos de la fase tipo M no cambian. Esto está de acuerdo con el hecho de que la magnetización de saturación y remanencia permanezcan al menos constantes conforme el contenido de Nd se incrementa. La variación del campo coercitivo se atribuye a cambios microestructurales, en relación con la presencia de Nd contenido en fases secundarias.

Puneet Sharma y col. [45] Describen la sustitución de Nd^{3+} y Sm^{3+} sobre las propiedades magnéticas de imanes anisotrópicos de ferrita de estroncio. La calcinación y sinterización se llevó a cabo entre 1200 y $1300^\circ C$. La coercitividad de las muestras dopadas se incrementó, mientras la remanencia y el producto de energía tendieron a disminuir, con el incremento de Nd_2O_3 y Sm_2O_3 . Este decrecimiento fue debido a la presencia de la fase no-magnética $SrFe_{2.83}$ en las muestras dopadas. El incremento de la coercitividad es atribuido a la reducción en el tamaño de partícula. Ellos reportaron que la adición de Nd y Sm puede aumentar la coercitividad intrínseca sin causar un deterioro significativo en la magnetización y remanencia.

M. Küpferling y col. [46] presentan un estudio de la estructura electrónica de $La_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) usando teoría funcional de la densidad y la aproximación del gradiente generalizando (GGA). El método GGA+U se usó para mejorar la descripción de lo fuertemente correlacionado de los electrones 3d. Estos resultados explican la alta anisotropía magnetocristalina de este compuesto y son congruentes con los resultados experimentales en el que se usó el método de detección del punto singular.

G. Litsardakis y col. [47], estudiaron el efecto de la adición de Gd en hexaferritas de estroncio tipo M en la serie de muestras, $(Sr_{1-x}Gd_x) 5.250Fe_2O_3$ y $Sr_{1-x}Gd_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$, preparadas por el método cerámico, con $x=0.0-0.40$. Todas las muestras presentan como fase principal a la hexaferrita de estroncio. Sin embargo aparecieron fases de impureza en todas las muestras excepto en la muestra $(Sr_{0.95}Gd_{0.05}) 5.250Fe_2O_3$. La formación de fases de impureza es afectada por la estequiometría y por la presencia de Co. En las muestras Sr-Gd, la coercitividad mostró un valor máximo de 3.8 KOe para $x=0.20$, mientras que la magnetización de remanencia no decreció. Ellos afirman que parece ser que el Gd actúa como inhibidor en el crecimiento del tamaño de grano por lo tanto aumenta la coercitividad de las muestras para $x=0.15-0.2$. Esta disminución también es atribuida a la presencia de Co y a las fases secundarias adicionales, las cuales son responsables del decrecimiento en las propiedades magnéticas conforme se incrementa el valor de x. Los resultados muestran el uso tan potencial del Gd al sustituir ferritas hexagonales.

T.T.V. Nga y col. [48], realizaron la síntesis de la ferrita tipo M de acuerdo a la fórmula nominal $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x= 0.00-0.20$) por medio del método sol-gel. Los resultados muestran una alta coercitividad de 7.0 kOe con una magnetización de 66 emu/g a temperatura ambiente a una concentración $x=0.05$. Explican que de acuerdo a Logtering [19] es de esperarse que los iones La^{3+} se incorporen en los sitios Sr^{2+} debido a su compatibilidad en el radio iónico, esto lleva a un cambio de valencia de los iones de Fe^{3+} a Fe^{2+} para conservar la neutralidad en la carga lo que da una posible contribución a la constante de anisotropía magnetocristalina y por lo tanto se incrementa la coercitividad.

L. Lechevallier y col. [49], estudiaron la solubilidad de las tierras raras, en los compuestos con fórmula nominal $\text{Sr}_{1-x}\text{Re}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{Sr}_{1-x}\text{RE}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ donde (donde puede ser Pr^{3+} o Nd^{3+}) preparadas por medio del método cerámico. Los resultados muestran que la solubilidad del ion de tierra rara es mayor en las muestras que contienen cobalto, que en las muestras que no contienen cobalto. Se menciona que la solubilidad de los iones de tierra rara no depende solamente de la naturaleza de la tierra rara sino también depende de la presencia de Co, además que la estructura tipo M no favorece la incorporación de tierras raras pesadas. Solo las tierras raras ligeras se pueden incorporar en estructura, con una solubilidad que está relacionada con la distribución de carga de los electrones 4f y sus alrededores en la estructura cristalina. Los iones de tierra rara están localizados Sr^{2+} , cuyos alrededores favorecen una distribución de carga oblata. Entonces Pr y Nd se pueden incorporar en la estructura, lo cual no sucede con el Sm. Los iones de Co^{2+} modifican los alrededores de los sitios Sr^{2+} , mejorando la introducción de tierra rara con distribución de carga de tipo oblata. La presencia de cobalto incrementa la solubilidad del Pr y Nd en la hexaferrita de estroncio.

P. G. Bercoff y col. [50], investigaron las hexaferritas de estroncio con composición nominal $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ con ($x=0.0-0.4$) por medio del método de combustión. Los tamaños de cristalito fueron de 50 y 70 nm. Los resultados de espectroscopia Mössbauer muestran la presencia de vacancias de Fe principalmente en los sitios $4f_2$, la magnetización de saturación se incrementó de 72 a 76 A/m ($x=0.0-0.2$), mientras que la coercitividad H_c incrementó de 26.4 a 58.7 A/m. La sustitución de Nd-Co en la hexaferrita de estroncio aumenta sus propiedades magnéticas.

Carlos Herme, y col. [51], realizaron un análisis estructural de ferritas de estroncio $\text{SrFe}_x\text{O}_{19}$ (para $x=12,11$ y 10) y para la muestra sustituida $\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{12-y}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{19}$ (para $y = 0.3, 1.3$ y 2.3) preparadas por medio del método de citrato precursor. La sustitución de Nd y Co modifican la magnetización de las muestras e incrementan la coercitividad. El estudio con espectroscopia Mössbauer muestra las diferentes ocupaciones del hierro y la influencia del contenido de Fe^{3+} . Se observa la segregación de hematita en todas las composiciones. Las muestras con menor contenido de Fe^{3+} muestran mejores propiedades magnéticas, sin la segregación de fases secundarias.

También se han realizado estudios sobre el comportamiento eléctrico de la ferrita de estroncio. S. Bindra Narang y col. [52], investigaron sobre el comportamiento dieléctrico de hexaferritas de Sr tipo M con iones de tierra rara preparados por el método cerámico y usando $\text{Re}=\text{La}^{3+}$, Nd^{3+} y Sm^{3+} con $x=0.0$ a 0.3 . La constante dieléctrica se midió en un rango de frecuencias de 0.3 GHz a 3.0 GHz a temperatura ambiente. La constante dieléctrica decrece con el incremento de la frecuencia en todas las series. Afirman que la sustitución de los iones de tierra rara por Sr en la hexaferrita de estroncio, incrementa los valores de la constante dieléctrica, debido a que aumenta la cantidad de iones Fe^{2+} debido a la sustitución de Sr por tierra rara. Mencionan que esto puede ser debido al intercambio de carga electrónica entre $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ resultando un desplazamiento local de carga, que determina la polarización de las ferritas. Para estas ferritas la temperatura de Curie decrece conforme se incrementa el contenido de iones de tierra rara. En otro reporte, S. Bindra y col. [53], mencionan que la magnetización de saturación y remanencia decrecen, debido a la sustitución de iones Fe^{3+} por iones de tierra rara, en este artículo también se asume que los iones de hierro pueden ser sustituidos por los iones Nd^{3+} .

Z. Wang y col., [54], usaron Nd^{3+} , Al^{3+} y Ca^{2+} sustituyendo a Fe^{3+} y Sr^{2+} . En la hexaferrita de estroncio. La sustitución con Nd^{3+} mejora la coercividad de un 10 a 20%. La sustitución con Ca^{2+} es favorable para aumentar la magnetización de saturación debido a la acelerada reacción de Fe_2O_3 and SrCO_3 . Las muestras con Al^{3+} como sustituyente del Fe^{3+} mostraron la saturación de magnetización más baja pero la más alta coercividad. Se logró un tamaño homogéneo de partícula de hasta $1 \mu\text{m}$. La combinación de Nd^{3+} , Ca^{2+} and Al^{3+} lleva a las propiedades magnéticas óptimas de $\sigma_s=52 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y $H_{cj}=412 \text{ kA/m}$.

A. Thakur y col. [55], estudiaron partículas de hexaferrita de estroncio usando el método de Pechini, el análisis de la estructura revela que para lograr una sola fase es necesaria una relación molar $\text{Fe}^{3+}/\text{Sr}^{2+}$ menor que 12. Estudios con IR confirman que los iones Nd^{3+} ocupan los sitios octaedrales. Los resultados de las propiedades eléctricas revelaron que las propiedades eléctricas dependen en gran parte de la frecuencia y del campo aplicado, así como de la concentración de dopante, estas propiedades se investigaron en un rango de 100 a 1000 Hz a temperatura ambiente. Las mediciones magnéticas muestran una considerable mejora en la coercividad causada por la sustitución de Nd^{3+} por Fe^{3+} , mientras que las muestras sin sustituir presentaron valores más altos de la magnetización de saturación. En la Tabla 1.1 se muestra un resumen con algunos de los resultados más importantes obtenidos y que sirvieron como base para la elaboración de este trabajo.

Tabla 1.1 Resumen con algunos de los resultados obtenidos hasta la fecha con diferentes sustituciones catiónicas en las hexaferritas de bario y estroncio.

Tipo de sustitución	Resultados	Referencia
LaFe ₁₂ O ₁₉	Se encontró que la fase pura se formó entre 1380-1420°C, $H_A= 40$ KOe	[28]
Gd o Pr en el lugar de Fe	Se inhibe el crecimiento de grano, reduciendo el tamaño y controlando la fuerza coercitiva.	[29]
La-Zn en la ferrita de bario	Se modifican enormemente las propiedades magnéticas de la ferrita de bario. Estas sustituciones condujeron a una microestructura homogénea y a tamaños finos de cristalito comparados con la muestra pura.	[30]
Sm sustituyendo a Sr o Ba en la ferrita M	Ba ²⁺ o Sr ²⁺ reemplazados por iones de tierra rara pueden ser asociadas con un cambio de valencia de un Fe ³⁺ a Fe ²⁺ por fórmula unitaria	[32]
La ³⁺ sustituyendo a Ba o Sr y Co sustituyendo a Fe, Ba ²⁺ +Fe ³⁺ →La ³⁺ +Co ²⁺ Sr ²⁺ +Fe ³⁺ →La ³⁺ +Co ²⁺	Esto produce un pequeño incremento de la remanencia, lo cual puede atribuirse al cobalto sustituyendo los sitios 4f ₂ y mejorando significativamente la coercitividad.	[34]
LaFe ₁₂ O ₁₉	El decrecimiento en el momento magnético en LaFe ₁₂ O ₁₉ el cual tiene un valor de 19.2 μ_B comparado con el de la Ba Fe ₁₂ O ₁₉ que es de 20 μ_B es debido al hecho de que la sustitución completa de Ba ²⁺ por La ³⁺ cambia la valencia de Fe ³⁺ a Fe ²⁺ . Se confirmó con estudios de la variación en propiedades magnéticas y estudios de espectroscopia Mössbauer que Fe ²⁺ ocupan los sitios 2a en LaFe ₁₂ O ₁₉ .	[28]
La ³⁺ , Nd ³⁺ y Sm ³⁺ sustituyendo a Sr ²⁺ y sustituyendo Co ²⁺ o Zn ²⁺ por Fe ³⁺	Se forman fases secundarias que corresponden a la formación de precipitados de (Sr, Sm)FeO _{3-δ} y con el incremento de la sustitución, la contribución hiperfina no muestra cambios notables, confirmando con esto que estos iones no entran en la fase tipo M. Simultanea sustitución de La ³⁺ y Co ²⁺ da como resultado la precipitación de (Sr,La) FeO _{3-δ} y CoFe ₂ O ₄ .	[35]
SrFe _{12-x} Ga _x O ₁₉	sobre la sustitución de Fe ³⁺ (r=0.64 nm) por Ga ³⁺ (r=0.62 nm) en SrFe _{12-x} Ga _x O ₁₉ sugiere que la sustitución ocurre sin alguna preferencia excepto para los sitios 2b hasta un cierto valor de x.	[36]
Sc ³⁺ e In ³⁺ en lugar de Fe ³⁺ en la PbFe ₁₂ O ₁₉	Reveló que estas sustituciones perturban el orden magnético axial e inducen una estructura magnética angular. Además, sus investigaciones con Mössbauer revelaron que los iones de Sc ³⁺ e In ³⁺ están sustituyendo los iones Fe ³⁺ de espín arriba y de spin abajo con la preferencia sobre la subred spin abajo.	[37]
La-Zn en Sr _{1-x} La _x Zn _x Fe _{12-x} O ₁₉ (x=0 a 0.6).	Ellos observaron que con el incremento en la sustitución, la magnetización de saturación (M_s) así como la constante de anisotropía magnética (K_1) incrementa hasta un máximo en x=0.3, entonces decrece rápidamente. Ellos sugirieron que los iones Zn ²⁺ prefieren sustituir a los iones Fe ³⁺ con spin abajo en los sitios 4f ₁ debido a lo cual el número de iones con spin-arriba incrementa y por lo tanto se observa que la magnetización de saturación (M_s) se incrementa hasta cierto valor de x. En altas concentraciones de x, los iones Zn ²⁺ pueden reducir la fuerza de las interacciones de superintercambio debido al carácter diamagnético del ion Zn ²⁺ , por lo tanto la M_s decrece rápidamente.	[38]
Los iones Co en La _x Sr _{1-x} Co _x Fe _{12-x} O ₁₉ (x=0 a 0.4).	Mössbauer reveló que la sustitución del Co toma lugar en los sitios 4f ₂ y 2a. Además se encontró que la incorporación más pesado como el La ³⁺ en lugar de Sr ²⁺ debilita fuertemente la unión, lo cual se refleja por el comportamiento diferente del corrimiento espectral y en una reducción la temperatura de Debye.	[39]
Sr _{1-x} La _x Fe ₁₂ O ₁₉	Se encontró que la cantidad adecuada de La ³⁺ puede incrementar la magnetización de saturación y la coercitividad intrínseca. Con la adición de La ³⁺ para la misma temperatura de síntesis, la magnetización de saturación y el campo coercitivo aumenta pero después se reduce gradualmente. De los estudios realizados con espectroscopia Mössbauer se muestra que la sustitución Sr ²⁺ por La ³⁺ está asociada con un cambio de valencia de Fe ³⁺ a Fe ²⁺ en los sitios 2a o 4f ₂ . La temperatura de Curie decrece linealmente con el incremento de iones La ³⁺ sustituyentes.	[41]
BaNd _x Fe _{12-x} O ₁₉ (x=0 -1.0),	la magnetización de saturación y de remanencia bajan, pero la coercitividad en cambio aumenta con el incremento de Nd ³⁺ , en su	[42]

	discusión se atribuye la disminución en la magnetización de saturación a que conforme se incrementa la cantidad de iones Nd^{3+} , se reemplazan mas iones Fe^{3+} por Nd^{3+} en la estructura cristalina de la hexaferrita de bario, es decir asumen que los iones de hierro pueden ser sustituidos por los iones Nd en la estructura cristalina de la hexaferrita de bario.	
Se usaron iones de tierra rara (R) en $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Donde el Sr fue sustituido por R=La, Sm y Nd.	Se midió la magnetización y la anisotropía magnetocristalina además de realizar estudios con Mössbauer y resonancia magnética nuclear. Los resultados muestran que la sustitución de Nd y Sm incrementa la coercitividad sin causar un deterioro significativo en la saturación o remanencia de las muestras, mientras que en el caso de la sustitución con La se tiene solo un pequeño efecto en la coercitividad de la fase hexagonal de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.	[43]
$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ con $x=0.00, 0.06, 0.08, 0.11$ y 0.2	El análisis reveló que, en todas las muestras, la fase principal es la hexaferrita de estroncio SrM, sin embargo, se detectaron también fases secundarias del tipo Nd del tipo $(\text{Sr},\text{Nd})\text{FeO}_{3.5}$. Los estudios de Mössbauer indican que el contenido de Nd en la fase tipo M es muy débil, así que los parámetros hiperfinos de la fase tipo M no varían con el contenido de Nd. Esto está de acuerdo con el hecho de que la magnetización de saturación y remanencia permanezcan al menos constantes conforme el contenido de Nd se incrementa. La variación del campo coercitivo está entonces atribuida a cambios microestructurales, en relación con la presencia de Nd contenido en fases secundarias	[44]
Nd^{3+} y Sm^{3+} sustituyendo a Sr en la hexaferrita de estroncio.	La coercitividad de las muestras dopadas incrementó, mientras la remanencia y el producto de energía tendió a disminuir, con el incremento de Nd_2O_3 y Sm_2O_3 . Este decrecimiento fue debido a la presencia de la fase no-magnética $\text{SrFe}_{2.83}$ en las muestras dopadas. El incremento de la coercitividad es atribuido a la reducción en el tamaño de partícula. Ellos concluyen mencionando que la adición de Nd y Sm puede aumentar la coercitividad intrínseca sin causar un deterioro significativo en la magnetización y remanencia.	[45]
$\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$)	Usando teoría funcional de la densidad y generalizando el gradiente de la aproximación (GGA). El método GGA+U se usó para mejorar la descripción de lo fuertemente correlacionado de los electrones 3d. Estos resultados explican la alta anisotropía magnetocristalina de este compuesto y son congruentes con los resultados experimentales usando el método de detección del punto singular.	[46]
Hexaferritas de estroncio con fórmulas $(\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x)_5.25\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ y $\text{Sr}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$.	Se encuentran fases de impureza en todas las muestras excepto en la muestra $(\text{Sr}_{0.95}\text{Gd}_{0.05})_5.25\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. La formación de fases de impureza es afectada por la estequiometría y por la presencia de Co. En las muestras Sr-Gd, la coercitividad mostró un valor máximo de 3.8 kOe para $x=0.20$, mientras que la magnetización de remanencia no decreció. Se reportó que el Gd podría actuar como inhibidor en el crecimiento del tamaño de grano por lo tanto aumenta la coercitividad de las muestras para $x=0.15-0.2$. Esta disminución también es atribuida a la presencia de Co y a las fases secundarias adicionales, las cuales son responsables del decrecimiento en las propiedades magnéticas conforme se incrementan los valores de x. Los resultados muestran el uso tan potencial del Gd al sustituir ferritas hexagonales.	[47]
	T.T.V. Nga, y col. Realizaron la síntesis de la ferrita tipo M de acuerdo a la fórmula nominal $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0-0.2$) por medio del método sol-gel. Los resultados muestran una alta coercitividad de 7.0 kOe con una magnetización de 66 emu/g a temperatura ambiente a una concentración $x=0.05$. Explican que de acuerdo a Logtering [19] los iones La^{3+} se espera que entren en los sitios Sr^{2+} a causa de su compatibilidad en radio esto lleva a un cambio de valencia de los iones Fe de $3+$ a $2+$ para conservar la neutralidad en la carga lo cual da una posible contribución a la constante de anisotropía magnetocristalina y por lo tanto incrementa la coercitividad. Un futuro estudio de Mössbauer será adecuado para derivar información de la ocupación de este sitio, así como el mecanismo para la anisotropía magnetocristalina, lo más interesante para el desarrollo de este trabajo es que en este artículo se concluye con que el Sr^{2+} fue sustituido por La^{3+} a pesar de que en la fórmula nominal los iones La^{3+} aparezcan como sustituyente del Fe^{3+} [48].	[48]
Tierras raras (RE=Pr, Nd) en	Los resultados muestran que la solubilidad del ion de tierra rara es	[49]

los compuestos con formula nominal $Sr_{1-x}Re_xFe_{12}O_{19}$ y $Sr_{1-x}RE_xFe_{12-x}Co_xO_{19}$	mayor en las muestras que contienen cobalto, que en las muestras que no contienen cobalto. Se menciona que la solubilidad de los iones de tierra rara depende no solo de la naturaleza de la tierra rara sino también depende de la presencia de Co, además que la estructura tipo M no favorece la incorporación de tierras raras pesadas. Solo las tierras raras ligeras pueden entrar en la estructura, con una solubilidad que está relacionada con la distribución de carga de los electrones 4f y sus alrededores en la estructura cristalina. Los iones de tierra rara están localizados en los sitios Sr^{2+} , cuyos alrededores favorecen una distribución de carga oblate. Entonces Pr y Nd pueden entrar a la estructura, lo cual no sucede con el Sm. Los iones de Co^{2+} modifican los alrededores de los sitios Sr^{2+} , mejorando la introducción de tierra rara con distribución oblate. La presencia de cobalto incrementa la solubilidad del Pr y Nd en la hexaferrita de estroncio[49].	
Hexaferritas de estroncio con composición nominal $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12(1-x)}Co_xO_{19}$ con ($x=0-0.4$) por medio del método de combustión.	Los tamaños de cristalito fueron de 50 y 70 nm. Los resultados de espectroscopia Mössbauer muestran la presencia de vacancias de Fe principalmente en los sitios $4f_2$, la magnetización de saturación se incrementó de 72 a 76 Am ² /kg ($x=0-0.2$), mientras que la coercitividad H_c incrementó de 26.4 a 58.7 A/m. La sustitución de Nd-Co en la hexaferrita de estroncio aumenta sus propiedades magnéticas.	[50]
Ferritas de estroncio $SrFe_xO_{19}$ (para $x=12,11$ y 10) y para la muestra sustituida $Sr_{0.7}Nd_{0.3}Fe_{12-y}Co_{0.3}O_{19}$ (para $y=0.3,1.3$ y 2.3) preparadas por medio del método de citrato precursor.	La sustitución de Nd y Co modifican la magnetización de las muestras e incrementan la coercitividad. El estudio Mössbauer muestra las diferentes ocupaciones del hierro y la influencia del contenido de Fe^{3+} . Se observa la segregación de hematita en todas las composiciones. Las muestras con menor contenido de Fe^{3+} muestran mejores propiedades magnéticas, sin la segregación de fases secundarias.	[51]
Hexaferritas de Sr tipo M con iones de tierra rara preparados por el método cerámico y usando $Re=La^{3+}, Nd^{3+}$ y Sm^{3+} con $x=0$ a 0.3.	La constante dieléctrica se midió en un rango de frecuencias de 0.3 GHz a 3.0 GHz a temperatura ambiente. La constante dieléctrica decrece con el incremento de la frecuencia en todas las series. Afirman que la sustitución de los iones de tierra rara por Sr en la hexaferrita de estroncio, incrementa los valores de la constante dieléctrica, debido a que aumenta la cantidad de iones Fe^{2+} debido a la sustitución de Sr por tierra rara. Mencionan que esto puede ser debido al intercambio de carga electrónica entre $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$ resultando un desplazamiento local de carga, que determina la polarización de las ferritas. Para estas ferritas la temperatura de Curie decrece conforme se incrementa el contenido de iones de tierra rara la magnetización de saturación y remanencia decrecen, debido a la sustitución de iones Fe^{3+} por iones de tierra rara, en este artículo también se asume que los iones de hierro pueden ser sustituidos por los iones Nd.	[52-53]
Ferrita de estroncio con Nd^{3+}, Al^{3+} y Ca^{2+} sustituyendo a Fe^{3+} y Sr^{2+} .	La sustitución con Nd^{3+} s mejora la coercividad en un 10-20%. La sustitución con Ca^{2+} es favorable para aumentar la magnetización de saturación debido a la acelerada reacción de Fe_2O_3 and $SrCO_3$. Las muestras con Al^{3+} sustituyendo Fe^{3+} mostraron la saturación de magnetización más baja pero la más alta coercividad. Se logró un tamaño homogéneo de partícula de hasta 1 μm . La combinación de Nd^{3+}, Ca^{2+} and Al^{3+} lleva a las propiedades magnéticas optimas de $\sigma_s = 52$ Am ² /kg y $H_c = 412$ kA/m.	[54]
$SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$, ($0 \leq x \leq 1$)	El análisis de la estructura revela que para lograr una sola fase es necesaria una relación molar Fe^{3+}/Sr^{2+} menor que 12. Estudios con IR confirman que Nd^{3+} ocupan los sitios octaédricos. Los resultados de las propiedades eléctricas revelaron que las propiedades eléctricas dependen en gran parte de la frecuencia y del campo aplicado, así como de la concentración de dopante, estas propiedades se investigaron en un rango de 100e1000 Hz a temperatura ambiente. Las mediciones magnéticas muestran una considerable mejora en la coercividad causada por la sustitución de Nd^{3+} por Fe^{3+} , mientras que las muestras sin sustituir presentaron valores más altos de la magnetización de saturación.	[55]

De acuerdo a las referencias mencionadas anteriormente se pueden observar varios aspectos que son de utilidad en el desarrollo de la presente tesis:

Dependiendo de las propiedades que se desean modificar en las hexaferritas de estroncio o bario, se pueden utilizar diferentes cationes o combinaciones de cationes, con el fin de causar que los iones de tierra rara se incorporen en la estructura cristalina tipo M. Con esto, observado que se puede lograr una variación en las propiedades magnéticas de las muestras. Sin embargo, hasta el momento no se ha determinado la sustitución que ocurre cuando se trata de iones Nd o La como elementos sustituyentes en las ferritas de bario o estroncio. En algunos reportes se supone según la fórmula de la que se parte que Nd puede sustituir a Sr^{2+} y se concluye diciendo que Nd^{3+} sustituye a Fe^{3+} . Es por esta razón que el trabajo se enfocará a distinguir entre las propiedades magnéticas y estructurales, que se obtienen suponiendo ambos tipos de sustitución, Nd^{3+} por Sr^{2+} o Nd^{3+} por Fe.

Capítulo 2. Referencias

- [1] J. Went, G. Rathenau, E. Gorter y G. Dosterhout, Philips Tech. Rev. 13(1951)194.
- [2] G. Jonker, H. Wijn y P. Braun, Philips Tech. Rev. 18 (1956)145
- [3] H. Kojima, *Ferromagnetic Materials*, editado por E. Wohlfarth, North-Holland, Amsterdam 3(1982).
- [4] G. Pouillard, M. Alam, M. Trinel-Dufour y P. Perrot, J. Chem. Res. Symp. 5(1981)136.
- [5] G. Thompson y B. Evans, J. Appl. Phys. 73 (1993)6295.
- [6] G. Dionne and J. Fitzgerald, J. Appl. Phys. 70 (1991)6140
- [7] X. Batlle, X. Obradors y J. Rodriguez-Carvajal. J. Appl. Phys. 70 (1991)1614.
- [8] J. Kreisel, H. Vincent, F. Tasset y P. Wolfers. J. Magn. Magn. Mater. 213 (2000) 262.
- [9] J. Smit y H. Wijn. *Ferrites*, editado por M. Marchand, Philips Technical Library, Eindhoven (1961).
- [10] W. Buchner, R. Schliebs, G. Winter y K. Buchel. *Industrial Inorganic Chemistry* (VCH, Weinheim 1989).
- [11] O. Kubo, T. Ido and H. Yokoyama. IEEE Trans. Magn. 18 (1982)1122.
- [12] X. Liu, J. Bai, F. Wei, Z. Yang, A. Morisako y M. Matsumoto. J. Magn. Magn. Mater. 212 (2000)273.
- [13] S. Capraro, J. Chatelon, M. Le Berre, H. Joisten, T. Rouiller, B. Bayard, D. Barbier y J. Rousseau. J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) E1805.
- [14] J. Qiu y M. Gu. J. Alloy Compd. 415 (2006)209.
- [15] A. Tucciarone. J. Magn. Magn. Mater. 20 (1980)111.
- [16] M. Naoe, S. Hasunuma y S. Yamanaka. IEEE Trans. Magn. MAG-17 (1982) 3184.
- [17] H. Kirchmayr. J. Phys. D. Appl. 29 (1996) 2763.
- [18] M. Pardavi-Horvath. J. Magn. Magn. Mater. 215-216 (2000) 171.
- [19] R. Gerber, R. Atkinson y Z. Simsa. J. Magn. Magn. Mater. 175 (2000) 79.
- [20] V. Sankaranarayanan, R. Pant y A. Rastogi. J. Magn. Magn. Mater. 220 (2000) 72.
- [21] P. Hernandez, C. de Francisco, J. Muñoz, J. Iniguez, L. Torres y M. Zazo. J. Magn. Magn. Mater. 157-158 (1996), 123.
- [22] Z. Jin, W. Tang, J. Zhang, H. Lin and Y. Du. J. Magn. Magn. Mater., 182 (1998) 231.
- [23] A. Fossdal, M. Einarsrud, y T. Grande. J. Sol. State Chem. 177 (2004) 2933.
- [24] C. Fang, F. Kools, R. Metselaar, G. de With y R. de Groot. J. Phys. Condens. Matter. 15 (2003)6229.
- [25] E. Gorter, Proc. IEEE. 104B (1957)255.
- [26] A. Tauber, A. Kohn y I. Bandy. J. Appl. Phys. 34, (1963)1265.
- [27] X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodriguez, M. Pernet, M. Font-Altava. J. of Sol. State Chem. 72 (1988) 218.
- [28] F. Lotgering. J. Phys. Chem. Solids. 35 (1974)1633.
- [29] S. Jacobo, W. Fano, y A. Razzitte. J. Phys. B, (2002) 261.

- [30] J. Corral-Huacuz y G. Mendoza-Suárez. *J. Magn. Magn. Mater.* 430(2002)242.
- [31] Y. Du, H. Lu, Y. Zhang y T. Wang. *J. Magn. Magn. Mater.* 793(1983)
- [32] R. Grössinger, C. Blanco, M. Küpferling, M. Müller, y G. Wiesinger. *Physica B.* 202(2003) 327.
- [33] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu, y Y. Du. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 193(2)(2002) 314.
- [34] F. Kools, A. Morel, R. Grössinger, J. Le, P. Tenaud. *J. Magn. Magn. Matter.* 242-245(2002)1270.
- [35] L. Lechevallier and J. Le, *J. Magn. Magn. Mater.* Vol. 290-291 (2005) 1237.
- [36] G. Albanese, G. Asti y P. Batti, *Nuovo Cimento*, LVIII B (1968) 467.
- [37] G. Albanese, S. Diaz, F. Leccabue y B. Watts: *J. Mater. Sci.*, 35 (2000)4415.
- [38] J. Bai, X. Liu, T. Xie, F. Wei and Z. Yang. *Mat. Sci. Eng.*, 68 (2000)182.
- [39] G. Wiesinger, M. Muller, R. Grossinger, M. Pieper, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud, J. Breton y J. Kreisel. *Phys. Stat. Sol.* 189 (2002)499.
- [40] S. Ounnunkad y P. Winotai, *J. Magn. Magn. Mater.* 301(2006)292.
- [41] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu and Y. Du. *J. Magn. Magn. Mater.*, 238(2002)207.
- [42] G. Rui-qian, L. Hong-gui, S. Pei-me, L. Yun-jiao, Z. Zhong-wei, L. Mao-sheng, *J. Cent. South Univ. Technol*, 8(2001)02-0130-05 .
- [43] R. Grössinger, M. Küpferling, J. Tellez Blanco, G. Wiesinger, M. Müller, G. Hilscher, M. Pieper, J. Wang y I. Harris. *EEE Trans. Magn.* 39(2003).
- [44] H. Mocuta, L. Lechevallier, J. Le, J. Wang, I. Harris. *J. Alloy. Compd.* 364 (2004) 48.
- [45] P. Sharma, A. Verma, R. Sidhub, O. Pandeya. *J. Alloy. Compd.* 361 (2003)257.
- [46] M. Kupferling, R. Grossinger, M. Pieper, G. Wiesinger, H. Michor, C. Ritter and F. Kubel. *Phys. Rev. B.* 73 (2006)44408.
- [47] G. Litsardakis, I. Manolakisa, C. Serletisb, K. Efthimiadisb. *J. Magn. Magn. Matter.* 316 (2007) 170.
- [48] T. Nga, N. Duong, T. Hien. *J. Alloy. Compd.* 475 (2009) 55–59.

- [49] L. Lechevallier, J. Le, A. Morel y P Tenaud. *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 175203.
- [50] P. Bercoff, C. Herme, S. Jacobo. *J. Magn. Magn. Matter.* 321 (2009) 2245.
- [51] C. Herme, S. Jacobo, P. Bercoff, B. Arcondo. *Hyp. Interact.* 195(2010) 205.
- [52] S. Bindra, A. Singh y K. Singh. *J. Ceram. Process. Res.* 8(2007)347-351.
- [53] A. Singh, S. Bindra, K. Singh, O. Pandey and R. Kotnala. *J. Ceram. Process. Res.* 11 (2010) 241.
- [54] A. Thakur, R. Singh, P. Barman, *Mater. Chem. and Phys.* 141 (2013) 562.
- [55] Z. Wang , Z. Zhou , W. Zhang, H. Qian, *J. Supercon. Nov. Magn.* 26(2013) 3501.

CAPÍTULO 2. Propiedades Magnéticas

En este capítulo se revisarán algunos conceptos que son necesarios para comprender las propiedades y relaciones fundamentales del magnetismo en sólidos. Fueron los filósofos griegos, quienes en el primer milenio antes de Cristo desarrollaron las primeras ideas acerca de propiedades de un mineral con propiedades magnéticas, la magnetita. Después de numerosos experimentos desarrollados por varios científicos, es que ahora tenemos una mejor explicación de lo que sucede con los materiales magnéticos, aunque sabemos que aún quedan muchas cosas por descubrir[1-2].

2.1 Origen del momento magnético en los materiales

La ferrita de estroncio, SrM, es un material cerámico usado como imán permanente. Las propiedades magnéticas que posee son el resultado de una combinación entre la magnitud, dirección y orientación de los momentos magnéticos existentes en los átomos de Fe que lo conforman, además de la manera como interaccionan y se correlacionan dichos momentos magnéticos.

Los átomos que tienen un momento magnético debido al movimiento de espín o movimiento de los orbitales de los electrones o por ambos, son átomos magnéticos. Los momentos magnéticos de los átomos magnéticos tales como hierro, cobalto y níquel (metales de transición) son causados en su mayoría por el de espín de los electrones. Considerando el modelo de un átomo en el que un electrón se mueve en una órbita circular de radio r con una velocidad angular ω y suponiendo que el electrón hace $\omega/2\pi$ vueltas por segundo, su movimiento produce una corriente de $-e\omega/2\pi$ A donde $-e$ es la carga eléctrica del electrón solamente. El momento magnético producido por el movimiento circular del electrón debe ser

$$M = -\mu_0 \frac{e\omega}{2\pi} (\pi r^2) = -\frac{1}{2}\mu_0 e\omega r^2 \quad (2.1)$$

Ya que el momento angular está dado por

$$P = m\omega r^2 \quad (2.2)$$

Donde m es la masa de un electrón, 2.1 puede escribirse como

$$M = -\frac{\mu_0 e}{2m} P \quad (2.3)$$

El electrón puede moverse en cualquier órbita satisfaciendo la condición que el momento angular de la órbita es un múltiplo entero de \hbar , es decir,

$$P = n \hbar \quad (2.4)$$

Donde \hbar denota la constante de Planck dividida por 2π .

Usando la relación 2.4, 2.3 se convierte en

$$M = -n \frac{\mu_0 \hbar e}{2m} \quad (2.5)$$

Esta ecuación nos dice que el momento magnético del movimiento orbital puede cambiar su valor por la unidad

$$M_B = \frac{\mu_0 \hbar e}{2m} \quad (2.6)$$

que es el momento magnético más pequeño posible y es llamado magnetón de Bohr.

De este hecho se puede inferir que la relación entre el momento magnético y el momento angular para el movimiento de espín son diferentes de

$$M = -\frac{\mu_0 e}{2m} P \quad (2.7)$$

En lugar de esto está dado por

$$M = -\frac{\mu_0 e}{m} P \quad (2.8)$$

Si comparamos 2.7 y 2.8 podemos ver que los factores de proporcionalidad para los movimientos orbital y espín difieren en la relación 1:2. Si escribimos la relación general como

$$M = -g \frac{\mu_0 e}{2m} P \quad (2.9)$$

Se sigue que $g=1$ para movimiento orbital y $g=2$ para spin. El factor g se llama "razón giromagnética" o simplemente "factor g ".

Si usamos valores para $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$, $e/m=1.76 \times 10^{11}$ C/kg, se puede calcular el factor de proporcionalidad y tenemos

$$\nu = g \frac{e\mu_0}{2m} = 1.105 \times 10^5 g \text{ (m/A-sec)} \quad (2.10)$$

Lo cual se refiere a la constante giromagnética. Entonces 2.9 se vuelve

$$M = -\nu P \quad (2.11)$$

Ya que el momento angular de espín cambia por la unidad $\hbar/2$, la unidad del momento magnético de spin es también el Magnetón de Bohr [3].

El momento magnético en un átomo puede ser inducido con la aplicación de un campo magnético, H , o bien, derivarse de dos movimientos inherentes de los electrones: el momento angular orbital, l , y el momento de spin, s .

El momento angular orbital l es que describe la parte angular del movimiento que efectúan los electrones alrededor del núcleo. El momento angular orbital total L , para un átomo, está definido como la suma de los momentos angulares l_i , de todos los i electrones que lo componen:

$$L = \sum_i l_i \quad (2.12)$$

Ya que esta suma resulta cero para una capa llena, existe una contribución, L , en los átomos, sólo cuando se tienen capas incompletas.

El momento de espín, s , corresponde a la rotación de cada electrón sobre su propio eje y también es un momento angular. El momento angular de espín total S se define como la suma de todos los momentos de espín electrónicos, s_i , que conforman al sistema:

$$S = \sum_i s_i \quad (2.13)$$

L y S están acoplados como consecuencia de la interacción espín-órbita y su suma da lugar al momento angular total, J :

$$J = L + S \quad (2.14)$$

Este acoplamiento se conoce como acoplamiento Russel-Saunders [1-2].

Existen varios momentos magnéticos, se pueden definir de la siguiente manera:

$$\mu_l = [l(l + 1)]^{1/2} \mu_B \text{ como el momento magnético del orbital} \quad (2.15)$$

$$\mu_s = 2[s(s + 1)]^{1/2} \mu_B \text{ como el momento magnético del spín} \quad (2.16)$$

$$\mu_j = [j(j + 1)]^{1/2} \mu_B \text{ como el momento magnético angular total} \quad (2.17)$$

Donde l es el número cuántico orbital, s es el número cuántico de espín y j es el numero cuántico angular total.

El momento magnético total $\mu_J = \mu_L + \mu_S$ no resulta colineal con J sino que forma un ángulo con él y también precesa, figura 2.1. Este movimiento de precesión por parte de μ_J alrededor de J suele tener frecuencias lo suficientemente altas como para que sea únicamente su componente, a lo largo del vector J , la componente observable como el momento mangético atómico resultante. [2-3].

$$\mu = \mu_J \cos \theta \quad (2.18)$$

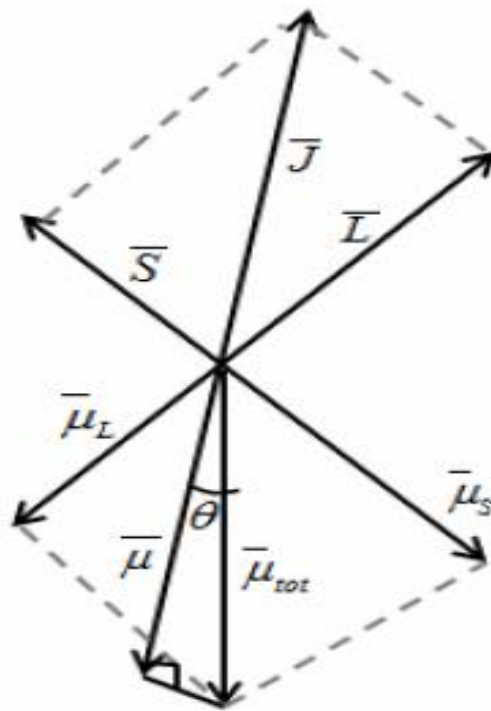


Figura 2.1. Interacción espín-órbita entre los momentos angulares L y S .

Los momentos magnéticos de los electrones en los átomos pueden estar compensados o no compensados, en niveles electrónicos llenos (capas llenas con $\vec{L} = 0$) o como electrones desapareados ($\vec{L} \neq 0$), respectivamente. Cuando se tienen momentos magnéticos compensados entre ellos, resultan materiales diamagnéticos, es decir, materiales cuyos átomos no presentan momento magnético resultante y por lo tanto, no presentan magnetización en ausencia de un campo magnético. Cuando se tienen momentos magnéticos no compensados existen varias posibilidades: que los momentos magnéticos interactúen fuertemente, como sucede con los materiales ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, o que no interactúen, como es el caso de los materiales paramagnéticos. En la Figura 2.2 se presentan diferentes tipos de magnetismo en los materiales.

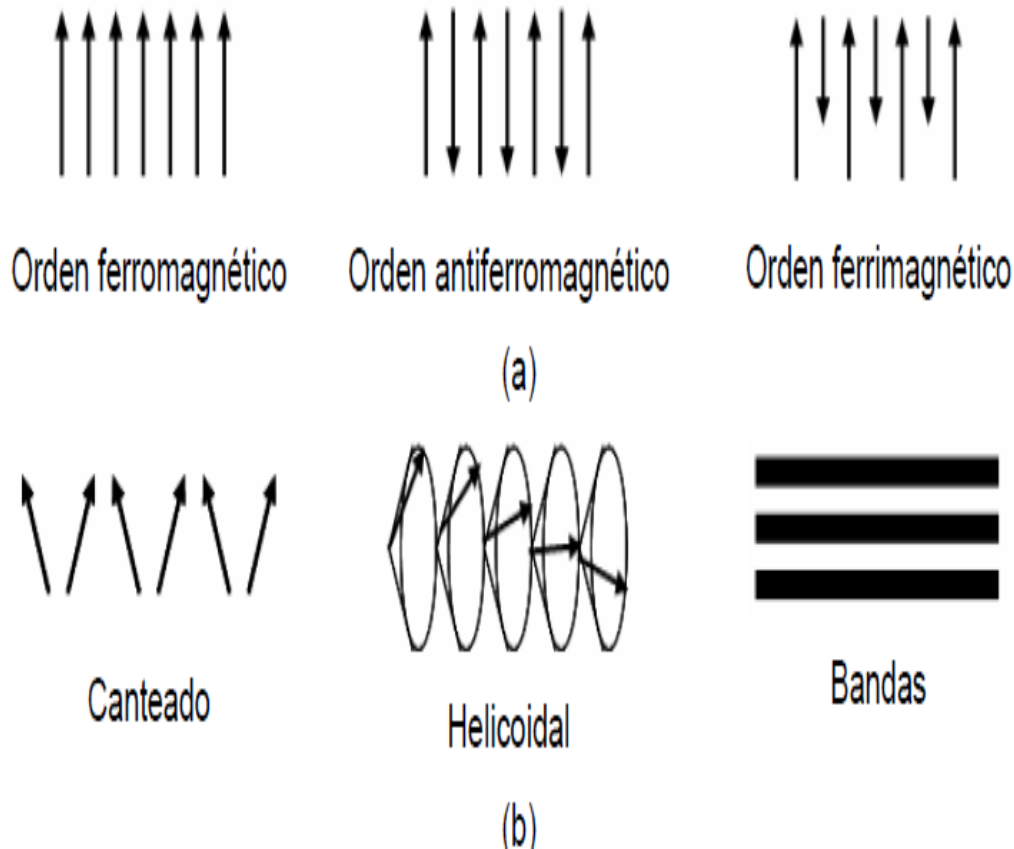


Figura 2.2. a) Representación gráfica de los ordenamientos ferro, antiferro y ferrimagnético. b) Algunos ordenamientos ferromagnéticos complejos [23].

2.3 Interacción de intercambio

Podemos explicar los diferentes comportamientos de los materiales magnéticos gracias a la interacción de intercambio, fenómeno que sucede a escala atómica, fue propuesta por W. Heisenberg, en 1928 [4] y consiste en el hecho de que puedan darse distintas orientaciones entre los momentos magnéticos, e implica una fuerte interacción la cual nombró interacción de intercambio.

Para un sistema sencillo de átomos, A y B , con un electrón cada uno y lo suficientemente cerca como para producirse una interacción electrónica, las funciones de onda correspondientes a cada electrón se pueden expresar en términos de combinaciones lineales de las funciones de onda de los átomos involucrados. Mediante una aproximación conocida como aproximación de Heitler-London se puede expresar la energía del sistema de la siguiente manera:

$$E = E_A + E_B + Q \pm J_{ex} \quad (2.19)$$

Donde E_A y E_B son las energías de los electrones localizados en sus átomos A y B respectivos, Q es la energía de interacción electrostática (dada por la integral de Coulomb) y J_{ex} es la energía de intercambio o integral de intercambio cuando el electrón A se mueve alrededor del núcleo B y el electrón B se mueve alrededor del núcleo A. Estos electrones son indistinguibles excepto por sus espines. Una orientación relativa de espines paralela, da como resultado una J_{ex} mayor que cero (positiva), mientras que un arreglo de espines antiparalelos da como resultado una J_{ex} menor que cero (negativa).

La energía de interacción entre dos átomos, con momentos de spin s_i, s_j e integral de intercambio J_{ex} , se puede escribir como:

$$E_{ex} = -2J_{ex}s_i \cdot s_j = -2J_{ex}s_i s_j \cos\theta \quad (2.20)$$

donde E_{ex} es la energía de intercambio y depende de la orientación relativa de los espines vecinos s_i y s_j . Esta energía de intercambio fue propuesta en 1933, también por Heisenberg [4] y puede verse como una consecuencia del principio de exclusión de Pauli extrapolado a un sistema atómico. En este mismo año, fueron calculadas las integrales de intercambio [5-6], J_{ex} para los metales Fe, Co, Ni, Cr y Mn, como función de las distancias interatómicas (r_{AB}) y el radio de sus orbitales $3d(r_d)$. La representación gráfica de estos resultados se muestra en la Figura 2.3 y se conoce como curva de Bethe-Slater. Esta curva predice de manera cualitativa que el Fe, Ni y Co son ferromagnéticos al obtenerse una $J_{ex} > 0$, mientras que el Mn y Cr son antiferromagnéticos con $J_{ex} < 0$. De acuerdo con esta curva, J_{ex} depende de la distancia interatómica entre átomos vecinos, además se sabe de acuerdo a estudios teóricos que la magnetización de las muestras depende de la energía de intercambio, con esto, podemos tener un indicio de que la disminución en la Magnetización de Saturación de las muestras con un aumento o disminución en las distancias interatómicas. Hecho que está estrechamente relacionado con el desarrollo del trabajo, ya que la incorporación de los iones Nd³⁺ en la estructura cristalina de la hexaferrita de estroncio puede dar como resultado un aumento o una disminución de los parámetros de red.

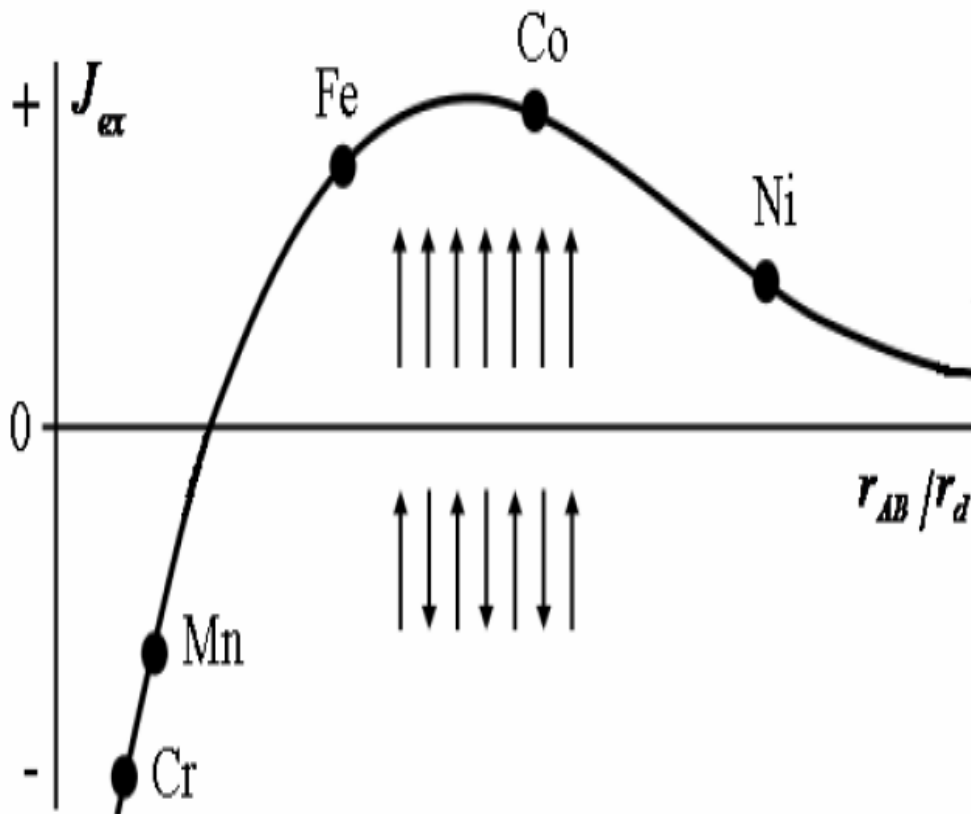


Figura 2.3. Curva de Bethe-Slater de J_{ex} vs. el cociente r_{AB} / r_d , donde r_{AB} es la distancia interatómica y r_d el radio orbital, para algunos metales de transición con orbitales de valencia $3d$ [20].

Una propiedad importante de los materiales magnéticos que describe su comportamiento ante la acción de un campo magnético externo \mathbf{H} es la magnetización \mathbf{M} , definida como el número de momentos magnéticos por unidad de volumen presentes en un material. La magnetización \mathbf{M} representa la contribución a la inducción magnética \mathbf{B} que se produce dentro de un material, debida a la magnetización del mismo. La inducción magnética \mathbf{B} de un material está dada entonces, por la contribución del campo aplicado \mathbf{H} y la magnetización \mathbf{M} en los términos siguientes (S.I.) [4]:

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \tag{2.21}$$

la relación entre \mathbf{M} y \mathbf{H} se puede expresar en la ecuación:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \tag{2.22}$$

lo cual nos indica que la magnetización \mathbf{M} es proporcional al campo externo aplicado \mathbf{H} y la constante de proporcionalidad χ se conoce como susceptibilidad magnética. Esta

constante es un parámetro característico de los materiales magnéticos que refleja la capacidad de magnetización que tiene un material cuando se someten a l efecto de un campo magnético externo \mathbf{H} .

Retomando la Ecuación 2.21 y sustituyendo a \mathbf{M} en términos de χ , la inducción magnética \mathbf{B} que se produce dentro del material, queda como:

$$\mathbf{B} = \mu_o(1 + \chi)\mathbf{H} \quad (2.23)$$

de donde se puede definir:

$$\mu = \mu_o(1 + \chi) \quad (2.24)$$

Utilizando las expresiones 2.23 y 2.24 se puede demostrar que \mathbf{B} y \mathbf{H} son proporcionales entre sí:

$$\mathbf{B} = \mu\mathbf{H} \quad (2.25)$$

la constante de proporcionalidad μ se conoce como permeabilidad magnética del material.

La inducción magnética \mathbf{B} en un material sometido a un campo magnético externo \mathbf{H} , está determinada por la manera en que los dipolos magnéticos inducidos y permanentes interactúan con el campo. Si los momentos magnéticos refuerzan el campo aplicado, se cumple que $\mu > \mu_o$.

La permeabilidad relativa μ_r de un material, está dada por:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o} \quad (2.26)$$

que es una cantidad adimensional relacionada con la susceptibilidad de acuerdo a la relación:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o} = (1 + \chi) \quad (2.27)$$

Para clasificar a los materiales magnéticos y distinguirlos en diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, se utiliza la susceptibilidad magnética χ [7].

Un valor grande de μ_r significa la capacidad de producir una inducción magnética (\mathbf{B}) alta por parte del material.

En particular, la hexaferrita de estroncio es un material ferrimagnético. Para describir el comportamiento magnético de un material ferrimagnético pueden usarse dos subredes ferromagnéticas A y B no compensadas, entremezcladas de forma tal que los momentos

magnéticos en el arreglo final, quedan antiparalelos entre sí, pero esta vez dando una magnetización espontánea diferente de cero por debajo de una temperatura crítica, conocida como temperatura de Curie[7]. Esto puede ser consecuencia de una diferencia en el número de momentos magnéticos por unidad de volumen en las subredes A y B, o una diferencia en magnitud entre los momentos magnéticos de las subredes A y B. Este tipo de materiales suelen considerarse un caso particular de los materiales ferromagnéticos.

La magnetización en un material ferrimagnético está determinada por la magnitud y el signo de las integrales de intercambio entre los momentos magnéticos de las subredes A y B, J_{AA} y J_{BB} , y la correspondiente al arreglo de las subredes entrelazadas J_{AB} . Al igual que para un material antiferromagnético, la integral de intercambio J_{AB} es negativa, pero en este caso, J_{AA} y J_{BB} , son diferentes. Una expresión sencilla para la magnetización de un material ferrimagnético en función de la temperatura puede escribirse como sigue:

$$M_S(T) = |M_A(T) - M_B(T)| \quad (2.28)$$

Esto indica que la dependencia de la magnetización con la temperatura es el resultado de la combinación de los comportamientos magnéticos de las subredes. Es decir, es la diferencia entre las magnetizaciones de las subredes A y B, las cuales presentan una magnetización espontánea por debajo de la temperatura crítica, llamada temperatura de Curie, T_c , donde la magnetización espontánea $M_S(T)$ desaparece. Por encima de T_c el material es paramagnético, donde usualmente los momentos están aleatoriamente distribuidos.

Gracias a cálculos realizados en la aproximación en campo medio se tiene la siguiente expresión que permite relacionar la temperatura de Curie, temperatura crítica en la cual la magnetización se vuelve cero, con la magnetización, mediante la siguiente expresión [6-7].

$$T_c = \frac{2zJ_oS(S+1)}{3k_B} \quad (2.29)$$

Donde z es el número de vecinos más próximos acoplados por la interacción de intercambio, J_o denota el promedio de la interacción de intercambio entre átomos vecinos interactuando, S es el número cuántico = $1/2$ y k_B es la constante de Boltzman. Esta ecuación resulta apropiada para explicar la dependencia de la temperatura de Curie de la interacción de intercambio entre átomos vecinos interactuando.

2.3 Interacción de superintercambio y doble intercambio

La Ecuación (2.20) planteada para la energía de intercambio, E_{ex} , supone interacciones entre electrones en átomos vecinos inmediatos. De hecho, el Hamiltoniano que describe

las interacciones entre pares de electrones que conforman un sistema de n -electrones, predice una fuerte dependencia de la interacción de intercambio entre electrones con la distancia, resultando difíciles de explicar los ordenamientos magnéticos en materiales donde la interacción no se da entre átomos vecinos inmediatos sino sólo de forma indirecta. La ferrita de estroncio es un ejemplo de aquellos materiales que no están conformados únicamente por átomos magnéticos sino que tienen también especies diamagnéticas en su composición. Los óxidos metálicos con ordenamiento magnético pertenecen a este grupo y en ellos ocurren interacciones indirectas entre los momentos magnéticos de cationes separados por aniones O^{2-} . Esta interacción se conoce como interacción de superintercambio y no puede ser descrita por el intercambio de Heisenberg al estar los electrones, cuyos momentos magnéticos interactúan, muy alejados como para ser considerados vecinos inmediatos. El superintercambio entre cationes comunicados por una especie diamagnética como un anión (Figura 2.4), se da mediante la interacción entre los momentos magnéticos de los electrones en los orbitales de los cationes involucrados (en general d o f) y los momentos magnéticos de la especie diamagnética. La fuerza de la interacción de superintercambio depende del traslape orbital y se puede entender considerando que todas las interacciones involucradas cumplen con las exigencias del principio de exclusión de Pauli para que coexistan en un mismo orbital dos electrones, y las reglas de Hund para el acomodo de dichos electrones en los orbitales participantes [8].

Otra interacción indirecta de mucha importancia, y sustancialmente diferente del superintercambio, es el doble intercambio propuesto por primera vez por Zener en 1951 [9]. Esta interacción ha sido utilizada desde entonces para explicar la relación encontrada entre los comportamientos metálico y ferromagnético en óxidos metálicos. La interacción de doble intercambio involucra la excitación de un electrón d de uno de los cationes que participan en la interacción, a un orbital de traslape de la especie diamagnética (que nuevamente, puede ser un anión) y luego la transferencia de un electrón desde este último orbital de traslape de la especie diamagnética, a los orbitales del segundo catión (Figura 2.5).

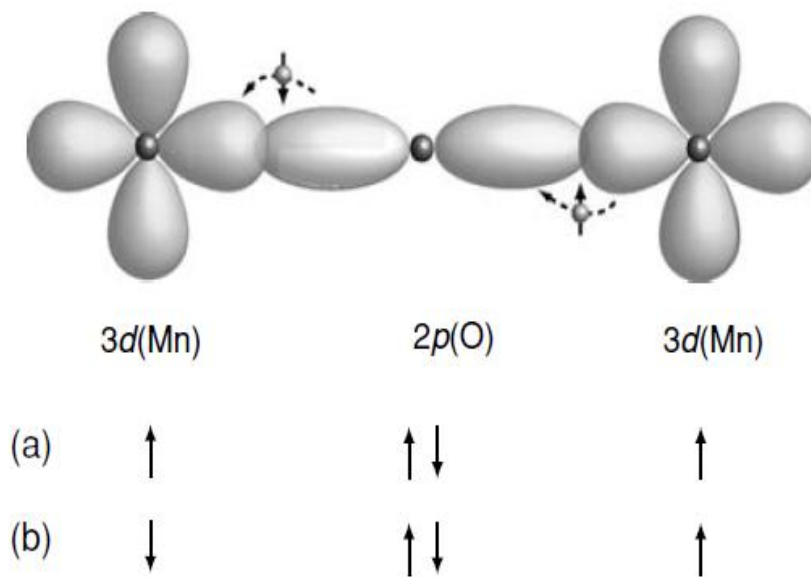


Figura 2.4. Representación esquemática de la interacción de superintercambio en óxidos magnéticos de metales de transición (con orbitales d). Se pueden observar los electrones en orbitales p interactuando con el anión O^{2-} (al centro) [22].

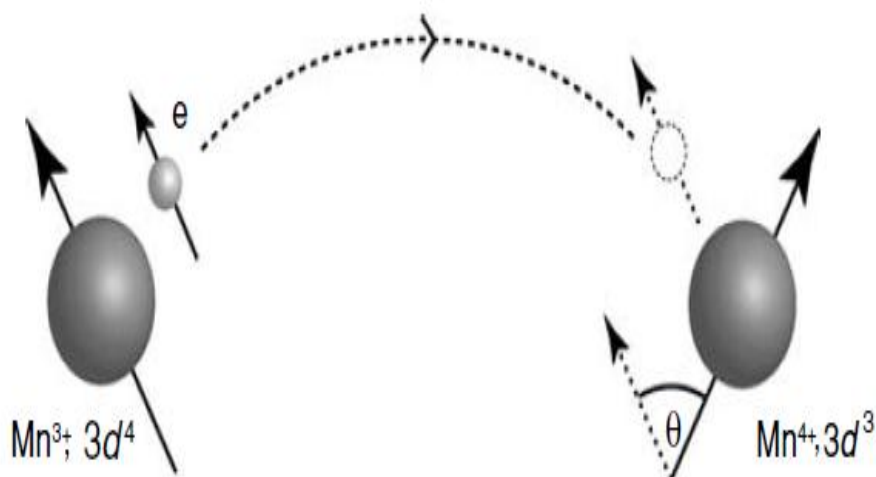


Figura 2.5. Representación esquemática de la interacción de doble intercambio, en el que participan los electrones de orbitales d con valencias mixtas y un anión O^{2-} con sus electrones en orbitales p llenos. M representa cualquier metal con orbitales parcialmente llenos ($\text{M}^{(n-1)+}$) o (M^{n+}), que participan en la interacción[22].

El doble intercambio resulta en una transferencia neta de carga, promovida cuando existe una diferencia entre el número de electrones en los cationes involucrados en la interacción. Una consecuencia importante de esto es que la existencia de valencias mixtas favorece la interacción de doble intercambio. En una interacción de este tipo, $M^{n+} - O^{2-} - M^{(n+1)+}$, la excitación del primer electrón ocurre desde el catión con mayor número de electrones, a la especie diamagnética, y luego de la especie diamagnética al catión con menor número de electrones de manera que al final, las posiciones relativas de los cationes M^{n+} y $M^{(n+1)+}$ se intercambian.

La interacción de doble intercambio depende del traslape orbital y por tanto, del enlace y la simetría orbital. También influye la energía de los orbitales en los que se encuentran los electrones que participan en la interacción, de manera que los efectos adicionales de estabilización o desestabilización energéticas de orbitales, tales como el desdoblamiento por campo cristalino o el efecto Jahn-Teller, intervienen en el doble intercambio. Esta interacción es común en los óxidos que contienen Fe^{3+} y Fe^{2+} , los cuales son d^5 y d^6 respectivamente[10].

2.5 Mecanismos de magnetización e histéresis

En adición a la existencia de un momento magnético a nivel atómico, el magnetismo permanente requiere de un alineamiento macroscópico de los momentos atómicos.

La respuesta de un material magnético ante un campo magnético externo se describe en términos de los cambios que sufren los dominios magnéticos y las paredes de dominio en el material. Cuando se aplica un campo magnético externo a un material ferromagnético, éste incrementa su magnetización en la dirección del campo. La aparición de una componente de la magnetización en la dirección del campo, supone procesos de reordenamiento de la magnetización en el interior del ferromagneto; el modo particular en que esto ocurre se denomina mecanismo o proceso de magnetización [12].

Los cambios en la magnetización pueden ser de dos tipos reversibles e irreversibles, esto dependerá de los mecanismos que se lleven a cabo durante la magnetización. Un cambio reversible de la magnetización, es tal que tras la aplicación y remoción de un campo magnético, H , la magnetización regresa a su valor original, es en este cambio en el cual los vectores de magnetización rotan reversiblemente desde direcciones estables y/o las paredes de dominio se arquean o deforman reversiblemente desde sus posiciones iniciales [12].

Por otro lado un cambio irreversible de la magnetización es aquel en el que la magnetización no regresará a su estado original después de aplicar y remover un campo magnético, es aquí cuando el campo magnético sobrepasa a la energía de anisotropía y

la intensidad de la magnetización se incrementa irreversiblemente. Este ocurre principalmente por el desplazamiento irreversible de las paredes de dominio y/o por la rotación irreversible de los vectores de magnetización. Un sistema de partículas ferromagnéticas que tengan radio inferior que su radio crítico, del orden de los nanómetros o micrones según el material de que se trate, presentan una magnetización uniforme que apunta en una dirección dada de fácil magnetización. Al aplicar un campo magnético inverso, estas partículas monodominio invierten su magnetización de modo irreversible sólo si el campo alcanza un valor crítico. Estos valores de campo crítico se denominan campos de nucleación y dependen de los parámetros intrínsecos del material, así como de la microestructura (forma y tamaño de las partículas). El comportamiento magnético global del sistema será la superposición de las contribuciones magnéticas de cada partícula individual.

En particular el cambio en la magnetización de un material bajo el efecto de un campo externo es una consecuencia de tres mecanismos de magnetización [13-15]: la deformación reversible o elástica de las paredes de dominio, el desplazamiento irreversible de las paredes de dominio y la rotación individual de los espines dentro de cada dominio hasta llegar a la saturación; es decir, todos los momentos magnéticos orientados en la misma dirección del campo aplicado. El valor de la magnetización en esta situación de saturación es un valor límite que se denomina magnetización de saturación y se denota como M_s .

Una gráfica del cambio en la magnetización M de un material contra H desde $M = 0$ hasta $H = H_{max}$ y $M = M_s$, se comporta de acuerdo al esquema mostrado en la siguiente figura 2.6 y se conoce como curva de magnetización inicial:

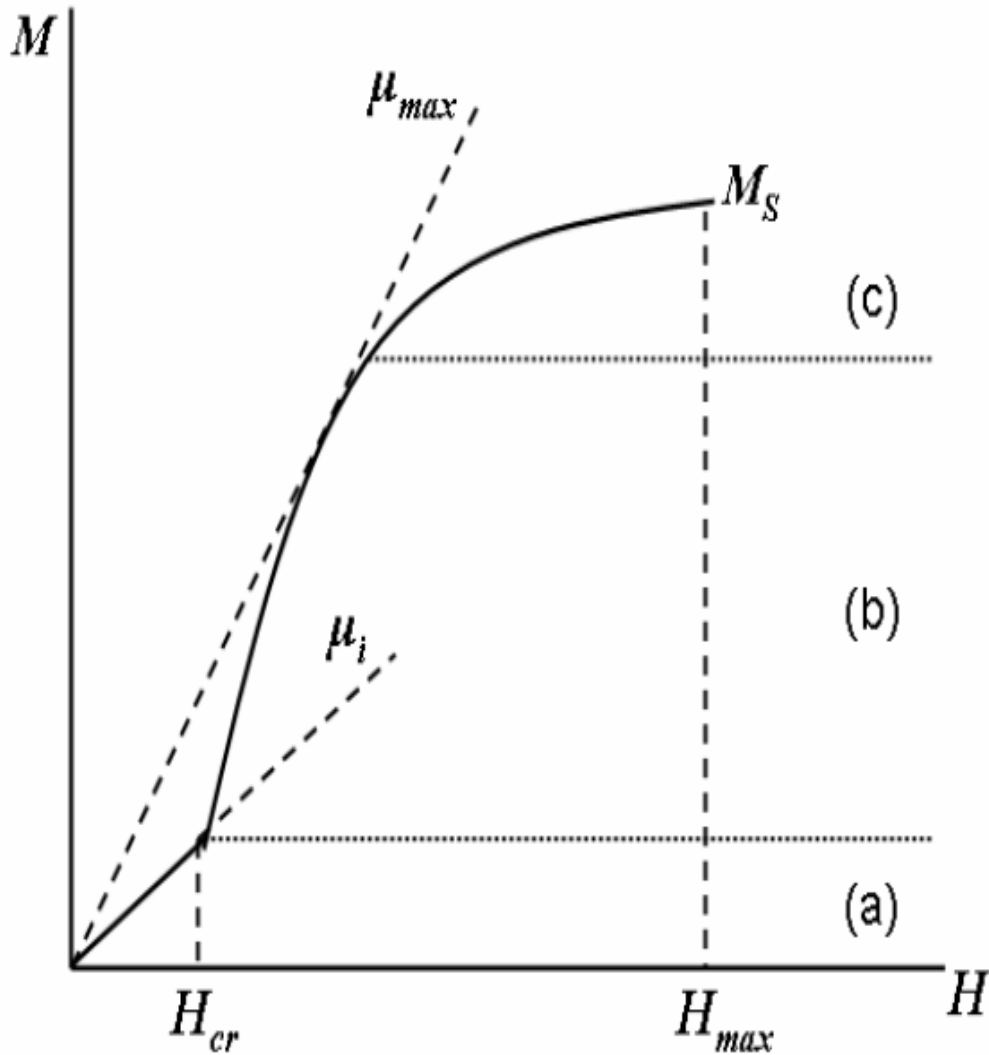


Figura 2.6. Curva de magnetización inicial (magnetización desde $M=0$) donde se señalan la permeabilidad inicial (μ_i), el campo crítico (H_{cr}) y los principales mecanismos de magnetización que ocurren al aplicar un campo externo H : a) deformación reversible de pared, b) desplazamiento irreversible de pared y c) rotación de espines [22].

Para intensidades pequeñas de H (zona (a), Figura 2.6), se da un crecimiento de los dominios magnéticos alineados en la misma dirección que H a expensas del resto de los dominios mediante el proceso de deformación reversible de paredes. La magnetización en ese intervalo se incrementa de forma directamente proporcional a medida que la intensidad H crece. Esta tendencia continúa con el aumento en H hasta llegar a un valor crítico en el cual las paredes deformadas comienzan a ser desancladas y luego desplazadas hacia nuevas posiciones de equilibrio. Al valor crítico del campo necesario para desplazar las paredes de dominio se le llama campo crítico o campo de propagación, H_{cr} .

El desplazamiento de paredes, una vez superado el campo de propagación, tiene como consecuencia un crecimiento significativo de los dominios magnéticos con momentos alineados paralelamente con respecto del campo magnético aplicado, provocando un aumento en su volumen y por tanto, un incremento importante de la magnetización, como puede observarse en el cambio abrupto de la pendiente de la curva en la zona (b) de la figura 2.7. Debido a que las paredes de dominio son afectadas por desviaciones de la periodicidad (ya que representan una contribución adicional a la energía magnetostática (E_D)), el valor H_{cr} depende de los defectos en la muestra ya sean defectos puntuales, dislocaciones, porosidad o presencia de otras fases. La superficie misma de la muestra actúa como sitio de anclaje fijando las paredes de dominio.

Si la intensidad del campo magnético sigue aumentando y las paredes ya se han desplazado al máximo, el último mecanismo de magnetización que actúa en la muestra es la rotación de espines en dirección paralela al campo aplicado (zona (c) de la figura 2.7). Este mecanismo aporta un incremento más lento en la magnetización con respecto al desplazamiento de paredes (el volumen de momentos magnéticos alineados con el campo no crece rápidamente) ya que el campo H debe vencer al campo de anisotropía en este último paso. Una vez que esto sucede, M alcanza un valor constante: la saturación M_s .

Se observan dos principales mecanismos de magnetización en este tipo de curvas: el mecanismo irreversible de desplazamiento de paredes y el proceso reversible de rotación de espines.

Las características tanto de una curva de magnetización inicial como de un ciclo de histéresis, dan información acerca de la estructura magnética del material bajo estudio. La magnetización de saturación M_s es característica del material (su composición química) y parámetros como la magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_c dependen no sólo de la composición, sino también de la microestructura, tamaño de grano y presencia de defectos incluyendo fases secundarias no magnéticas. El área encerrada en una curva de histéresis es la energía disipada al realizar el ciclo de magnetización-desmagnetización sobre el material. Según la forma de ciclos de histéresis, se puede hacer una clasificación de materiales en blandos o duros (Figura 2.7).

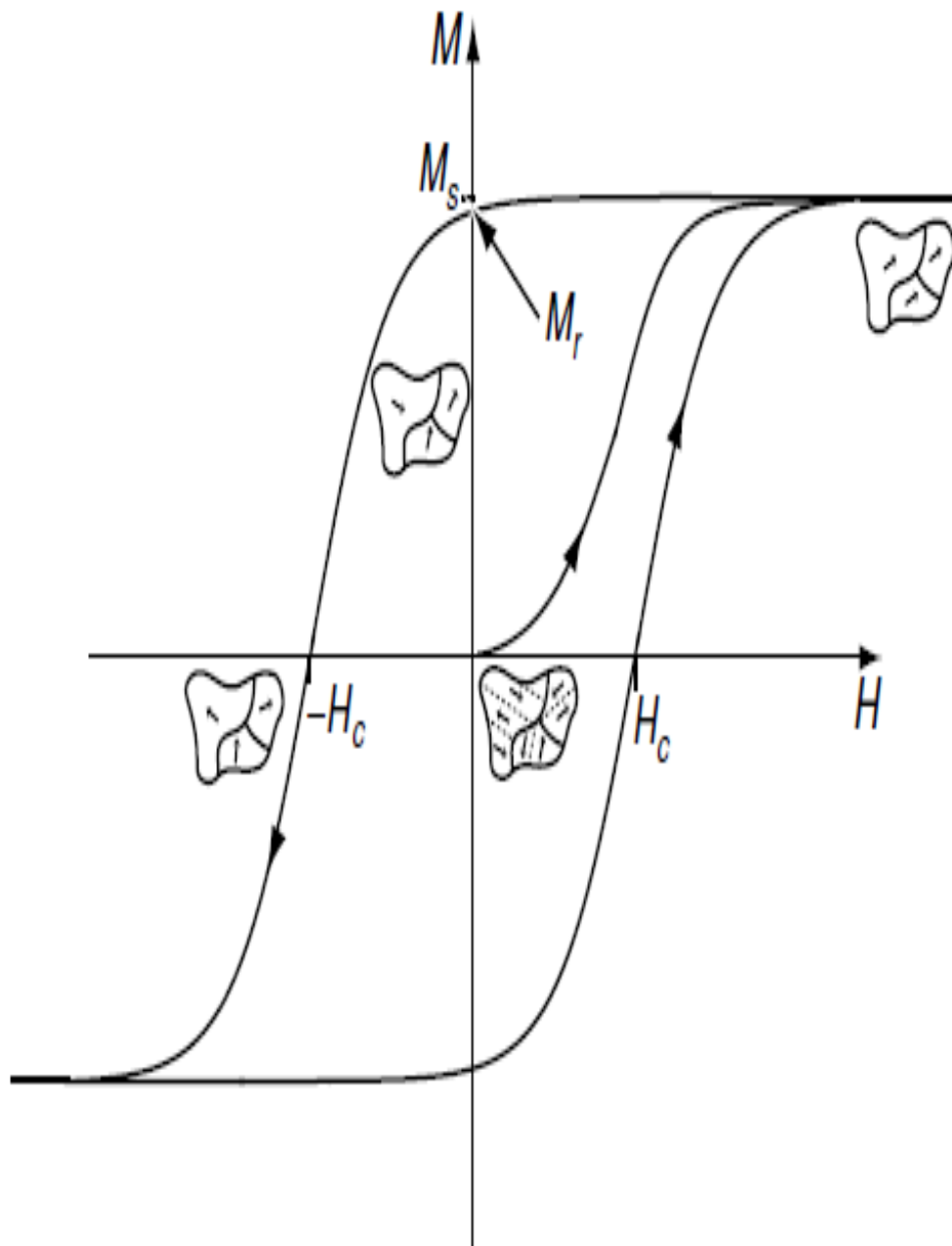


Figura 2.7. Esbozo del ciclo de histéresis de un material ferromagnético [23].

Un material blando presenta una alta permeabilidad, una fuerza coercitiva pequeña ($H_c < 100$ Oe) y pérdidas de energía mínimas en el ciclo, es decir, los ciclos de histéresis de un material blando encierran áreas pequeñas; son fáciles de magnetizar y desmagnetizar. Por su parte un material duro presenta campos coercitivos grandes ($H_c > 1000$ Oe), una magnetización remanente elevada y pérdidas de energía grandes es decir, presentan ciclos de histéresis que encierran áreas grandes y son difíciles de magnetizar y desmagnetizar.

La magnetización remanente M_r de un imán se define como la magnetización que permanece después de la saturación cuando el campo total se reduce a cero. Se sigue que $0 \leq M_r \leq M_s$, mientras que la magnetización dentro a un dominio es igual a M_s . Los mejores imanes permanentes se caracterizan por ciclos cuadrados donde $M_r \approx M_s$, de esta manera las dos definiciones son parcialmente equivalentes. La perpendicularidad puede definirse como M_r/M_s . La cantidad $\mu_0 M_r$ da la máxima densidad de flujo $B = \mu_0 H$ que puede producirse fuera de un imán permanente cerca de su superficie.

2.6 Producto de energía $(BH)_{\max}$

Usando la ecuación 2.9, se puede obtener \mathbf{B} y la graficar B vs H, de esta gráfica se puede obtener el diagrama B-H. El máximo producto de energía $(BH)_{\max}$ es la base para el desarrollo de imanes permanentes con una alta calidad [17]. Esta cantidad está dada por la siguiente ecuación:

$$(BH)_{\max} = \frac{1}{4\mu_0} B_r^2 \quad (2.30)$$

Y representa el área rectangular más grande inscrita en el segundo cuadrante del diagrama B-H. Es posible obtenerlo solamente si el ciclo de histéresis es rectangular y si el campo obedece la siguiente condición:

$$\mu_0 H_c > \frac{1}{2} B_r \quad (2.31)$$

En la figura 2.8 se presenta un esquema representativo de esta cantidad.

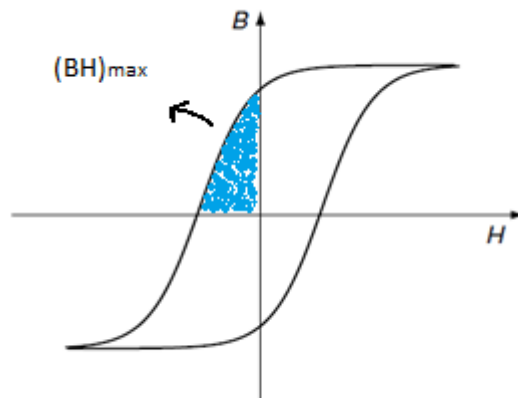


Figura 2.8. Esquema representativo del producto de energía $(BH)_{\max}$.

La coercitividad es una propiedad magnética, que caracteriza la dureza de los materiales magnéticos. La coercitividad se mide por el valor del campo coercitivo, es decir, el campo inverso necesario para lograr que la magnetización sea cero. El origen de la coercitividad en los imanes de tierras raras es la anisotropía magnetocristalina uniaxial [2]. La coercitividad no es una propiedad magnética intrínseca, lo cual significa que el

valor del campo coercitivo así como el proceso de la inversión de la magnetización depende no solo de la composición química, sino que además depende de la microestructura de los materiales.

De la relación H_c/M_r es posible distinguir, por ejemplo, los materiales semiduros que se utilizan como medio de almacenamiento de información para los cuales $H_c < M_r / 2$, a diferencia de los materiales duros que se utilizan como imanes permanentes para los cuales $H_c > M_r / 2$. En contraste, los materiales magnéticos suaves exhiben magnetización temporal en un campo aplicado. Se caracterizan por una completa ausencia de anisotropía y coercitividad como sea posible. El dominio de la coercitividad ha sido la clave para aplicaciones de imanes prácticos. Desde el inicio del uso de imanes permanentes el campo coercitivo se ha incrementado continuamente de varios 10 kA/m hasta 10 MA/m . Como consecuencia de este desarrollo, el volumen requerido de un material usado como imán permanente para ciertas aplicaciones se ha disminuido de manera considerable.

2.7 Modelo Stoner -Wohlfarth

Las partículas de SrM obtenidas, pueden ser tratadas como un ensamble de partículas desordenadas y sin interacción, o como partículas monodominio cuando su tamaño es de $0.9 \mu\text{m}$ o menos, donde el eje de fácil magnetización está en diferente dirección en cada grano, pero la magnetización local en cada partícula es paralela a ese eje fácil. Este sistema se conoce como un sistema de partículas Stoner-Wohlfarth [7-10].

El campo de anisotropía, H_a , es el campo necesario para rotar el vector magnetización hasta una dirección perpendicular al eje fácil en un cristal uniaxial, el cual está dado por:

$$H_a = \frac{2K_1}{M_s} \quad (2.32)$$

donde K_1 es la constante de anisotropía magnetocristalina y M_s es la magnetización de saturación.

El hecho de que un material posea un alto campo de anisotropía, H_a , a temperatura ambiente es una condición necesaria, aunque no suficiente, para ser un buen candidato para imán permanente. Esto se debe a que los materiales con altos campos de anisotropía poseen altos campos coercitivos sólo si la microestructura es la adecuada [6].

2.8 Propiedades de remanencia

Las interacciones magnéticas en un material en particular son de vital importancia porque ellas pueden influir de manera substancial sobre las características magnéticas de ese material. Este efecto de las interacciones magnéticas es un fenómeno complejo y solo se han desarrollado algunas aproximaciones con el fin de lograr entenderlo. Una de ellas es conocida como propiedades de remanencia; consiste en obtener de manera experimental las remanencias magnéticas y con ellas obtener las curvas de remanencia.

Los valores de estas remanencias dependen no solo del campo aplicado, sino también del estado inicial y de la historia seguida por el campo. Desde el punto de vista magnético, estas curvas de remanencia reflejan los cambios magnéticos puramente irreversibles. El análisis de las propiedades de remanencia proporciona información acerca del tipo e intensidad de las interacciones.

Según el sistema de partículas de Stoner-Wohlfarth, una partícula uniaxial (sin campo magnético aplicado) puede ocupar uno de dos estados equivalentes, cuyas magnetizaciones son opuestas en dirección. En este sistema, la dirección de la magnetización es determinada exclusivamente por el eje de anisotropía, mientras que la historia de campo magnético determina cuál de las dos direcciones opuestas es alcanzada. Así pues, podemos deducir que las propiedades magnéticas para un sistema de partículas que no interactúan, el punto de remanencia será una manifestación de la distribución de las orientaciones de sus ejes fácil y de la distribución de las partículas sobre su mínimo de energía[11].

En 1958 Wohlfarth demostró que para un sistema de partículas monodominio uniaxiales y no interactuantes existía una relación simple entre las remanencias $M_d(-H)$ y $M_r(H)$, conocida como la relación de Wohlfarth:

$$M_d(-H) = M_R(H_o) - 2M_r(H) \quad (2.33)$$

Donde $M_d(-H)$ es la remanencia obtenida durante el proceso de desmagnetización, $M_r(H)$ la remanencia durante el proceso de magnetización inicial y $M_R(H_o)$ es la remanencia obtenida después de saturar la muestra con un campo magnético máximo de H_o . Para obtener esta relación Wohlfarth asumió los siguientes aspectos: debe ser un sistema de partículas uniaxiales monodominio, las partículas no interactúan magnéticamente.

Entonces para sistemas en los que es razonablemente conocido que satisfacen completamente el primer aspecto como en el caso de las partículas obtenidas en el desarrollo de esta tesis, una validación experimental de la relación de Wohlfarth puede ser visto como una manera de probar la existencia o carencia de interacciones magnéticas en el sistema. Es decir, una variación de esta relación puede ser vista como una evidencia de la presencia de interacciones en el sistema de partículas.

Una manera grafica de observar estas interacciones son los conocidos gráficos δM [15], los cuales representan la desviación de la relación de Wohlfarth como:

$$\delta M = M_d(-H) - [M_R(H_o) - 2M_r(H)] \quad (2.34)$$

Los gráficos δM se construyen al graficar δM como función de H .

Valores positivos de δM son interpretados como la existencia de interacciones de intercambio de corto alcance entre las partículas que benefician el estado magnetizado del sistema, ya que la dirección de sus momentos magnéticos apunta en la misma dirección del campo aplicado. Por otro lado, valores negativos de δM son interpretados como la existencia de interacciones magnetostática dipolares de largo alcance que promueven el estado desmagnetizado.

Vemos pues que es necesario obtener de manera experimental las remanencias $M_d(-H)$, $M_r(H)$ y $M_R(H_0)$.

Para obtener el valor de M_d se utiliza las curvas de magnetización remanente isotérmica (MRI) que se describe a continuación. Partiendo del estado desmagnetizado, ya sea por desmagnetización ac o desmagnetización térmica, se aplica y elimina un campo magnético positivo de valor H , y durante el proceso, se obtienen los valores de la magnetización. Este proceso se repite un determinado número de veces y con un determinado espacio entre cada una de ellas, hasta alcanzar la saturación en un campo H_0 . La remanencia adquirida por el sistema en este proceso es $M_r(H)$.

El proceso de desmagnetización de corriente directa (DCD) es el utilizado para obtener la remanencia $M_d(H)$ y consiste en partir de un sistema en el estado de saturación magnética positiva, tras la aplicación de un campo magnético positivo suficientemente grande, H_0 . Luego se reduce la magnitud del campo hasta $H=0$. Después se invierte la dirección del campo magnético y se aplica el campo de nuevo hasta alcanzar el valor de $-H$, y es aquí donde se obtiene $M_d(H)$. Al igual que en el caso de las curvas MRI, el proceso se repite hasta alcanzar el campo máximo negativo aplicado de $-H_0$ [17-19].

2.9 Mecanismos de coercitividad

2.9.1 Mecanismos de coercitividad controlados por nucleación

Los campos de nucleación dependen del modo particular en que se inicia la reversión de la magnetización. En general se puede considerar que la inversión de la magnetización se puede llevar a cabo por uno, o varios, de los siguientes procesos: rotación homogénea, rotación inhomogénea (curling o buckling), movimiento y/o anclaje de las paredes de dominio y nucleación de dominio inversos.

El movimiento de paredes de dominio ocurre cuando el campo magnético aplicado proporciona la energía necesaria para mover las paredes de dominio fuera de su estado de equilibrio.

Así, se puede considerar que el efecto del campo es equivalente a una presión sobre la pared que tenderá a desplazarla de tal forma que se incremente el volumen de los dominios cuya dirección de magnetización es más próxima a la del campo aplicado. A

medida que se incrementa el campo la pared se desplaza reversiblemente hasta un punto crítico, para el cual tiene lugar un desplazamiento irreversible. Dicho desplazamiento se denomina salto de Barkhausen.

En un cristal perfecto cualquier campo externo, por pequeño que sea, hace que la pared se desplace libremente. Sin embargo, en un material real existen defectos en la red cristalina que dificultan el movimiento de las paredes y esto da lugar al anclaje de las paredes de dominio. Estos defectos pueden ser de muchos tipos: inclusiones, bordes de grano, dislocaciones, vacantes a nivel atómico, tensiones, etc. Este fenómeno puede dar lugar a tres diferentes situaciones: que la pared se mueve rígidamente, que la pared se curva en la dirección perpendicular a la magnetización o que la pared se distorsiona completamente.

Por último la nucleación de dominios inversos consiste en la creación de dominios magnéticos, dentro o en la frontera del material, cuya magnetización esta en dirección opuesta a la magnetización original del dominio. Este mecanismo se da en las regiones cercanas a las imperfecciones del material, donde existe una inestabilidad al aplicar el campo inverso [12]. Después de que se da la nucleación del dominio, el movimiento de las paredes es el mecanismo que dirige el proceso de magnetización (Figura 2.9).

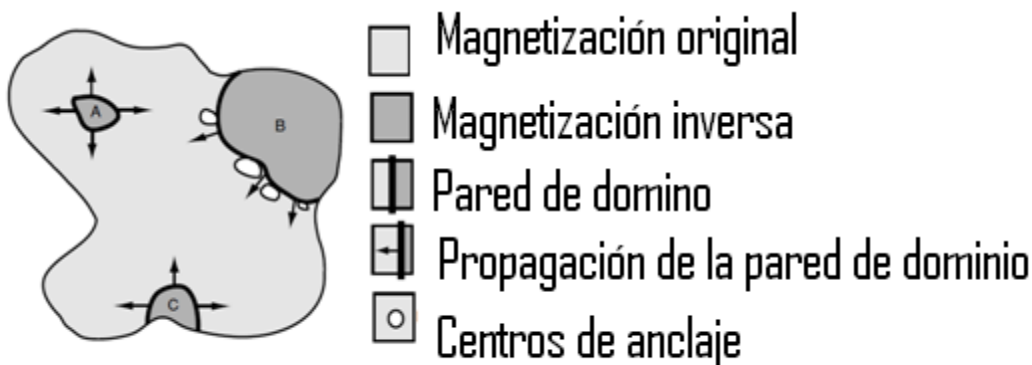


Figura 2.9. Dominio magnético cuya magnetización original (gris claro) se invierte por nucleación a), así como por movimiento y/o anclaje de paredes b) [22].

Una expresión que se obtuvo mediante varios experimentos y nos permite aproximar el valor de la coercitividad con el campo de nucleación es la siguiente:

$$H_c = H_N^{\min} \alpha_K - N_{eff} M_s \quad (2.35)$$

Donde H_N^{\min} denota el mínimo campo de nucleación y α_K, N_{eff} , representan el efecto de granos acoplados magnéticamente y la contribución de campos dispersos desmagnetizantes en las esquinas y bordes de los granos poliédricos, respectivamente. Estos parámetros están íntimamente asociados a la microestructura, dando por lo tanto una contribución significativa al valor de H_c . Adicionalmente, el campo mínimo de nucleación puede ser determinado como sigue:

$$H_N^{\min} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} \alpha_\Psi^{\min} \quad (2.36)$$

Donde α_Ψ^{\min} es también un parámetro microestructural asociado al efecto perjudicial de granos desalineados sobre el campo coercitivo ideal $H_c = H_N^{\min}$. Por la condición de mínimo campo de nucleación $\alpha_\Psi^{\min} = 0.50$. Para el cálculo de H_N^{\min} , los parámetros $K_1, \mu_0 M_s$ se determinaron por medio de la ley de aproximación a la saturación para cristales uniaxiales, la cual se determinó por medio del ajuste de la parte de altos campos en la curva M-H de acuerdo a [2].

$$\mu_0 M(H) = \mu_0 M_s - \frac{4K_1^2}{15\mu_0 M_s} \frac{1}{H^2} \quad (2.37)$$

Referencias

- [1] K. Buschow y F.de Boer, Physics of Magnetism and magnetic materials, Kluwer Academic Publishers (2004) 3.
- [2] H. Kronmuller, F. Manfred, Micromagnetism and Microstructure of Ferromagnetic Solids. Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [3] S. Chikazumi, Physics of Magnetism Krieger Publishing Company Malabar, Florida(1992).
- [4] W. Heisenberg, Z. Physik 49(1928)619.
- [5] H. Bethe, D. Handb. Phys., 24 (1933) 525.
- [6] R. Skomski y J. Coey, Permanent magnetism, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia (1999).
- [7] B. Cullity, C. Graham, Introduction to Magnetic Materials, Adisson

Wesley, E.U., New Jersey (2009).

- [8] J. Coey Magnetism and magnetic materials, United States of America by Cambridge University Press, New York (2010).
- [9] R. Valenzuela, Magnetic Ceramics, Cambridge University Press, Inglaterra Cambridge, 1994.
- [10] C. Zener, Phys. Rev., 82, 403 (1951).
- [11] R. Cohen Applications of Mössbauer Spectroscopy Volumen I (1980).
- [12] G. Bertotti, Hysteresis in Magnetism: For physicists, materials scientists, and engineers, Academic Press, 1998.
- [13] L. Néel, Cahiers de Phys. **25**, 1(1944),.
- [14] A. Globus, C. K. Acad. Sci., 255, 1709(1962),
- [15] A. Globus, Physics, 86-88B(1977)943.
- [16] Henkel, O. Phys. Status Solidi **7**(1964)919.
- [17] G. Bertotti y V. Basso, *J. Appl. Phys.* 73(1993) 5827.
- [18] V. Basso, G. Bertotti, A. Infortuna, and M. Pasquale, *IEEE Trans. Magn.* 31(1995)4000.
- [19] V. Basso, G. Bertotti, *IEEE Trans. Magn.* 30(1994) 64.

Capítulo 3. Técnicas experimentales

El desarrollo de materiales magnéticos que puedan ser usados como imanes permanentes, requiere controlar varias variables como por ejemplo, un tamaño de grano fino, una alta magnetización así como un alto campo coercitivo. Un tamaño de grano fino puede conseguirse modificando los procedimientos de síntesis; mientras que una magnetización alta se puede lograr con iones dopantes o sustituyentes adecuados. Las propiedades extrínsecas del producto final son fuertemente dependientes del procedimiento de síntesis. Existen diversos métodos de síntesis, todos ellos con ventajas y desventajas, en el este trabajo se utilizaron dos, el método de reacción en estado sólido y el método de Pechini. El primero es muy conocido por su sencillez y economía, debido a esto, es el más usado a nivel industrial, el segundo es menos conocido, por este motivo resultan de gran interés los resultados obtenidos en este trabajo [1-14]. A continuación se describen brevemente las técnicas de síntesis que fueron usadas.

3.1 Métodos de síntesis

3.1.1 Reacción en estado sólido

El método cerámico es el método más simple dentro de la producción de materiales cerámicos. El método convencional de mezclado de polvos es bien conocido y ampliamente utilizado. Este método consiste básicamente en mezclar polvos de los elementos deseados, los cuales pueden ser óxidos, carbonatos u otros compuestos adecuados. Esta operación se realiza en un molino planetario de bolas como se muestra en la Figura 3.1. El proceso tiene varias funciones, mezclar los polvos lo más uniformemente posible; para ello, la molienda se realiza en un medio líquido. Además de promover un mezclado adecuado, durante la molienda, los carbonatos de metales alcalinos pasan a una fase amorfa; si se utiliza un molino de bolas de alta energía, incluso, puede promoverse el inicio de la reacción. Una vez obtenida la mezcla, ésta se calcina a una temperatura adecuada, que depende del compuesto sintetizado. El tratamiento térmico se realizó por varias horas. En este trabajo las temperaturas de presinterizado se hicieron a 900°C. Finalmente, los polvos cristalinos son molidos nuevamente para reducir y homogeneizar el tamaño de partícula para su posterior conformación y sinterizado. Las pastillas y polvos que se obtuvieron en este trabajo fueron calcinadas a temperaturas de entre 1200°C y 1300°C. Es muy importante hacer énfasis en que el método es sencillo, ya que no utiliza equipo sofisticado o reactivos caros o inestables. Por otro lado, este método requiere de temperaturas elevadas para poder obtener la cristalización de la fase deseada, produciéndose fases intermedias en la mayoría de los casos, las que son indeseables, ya que afectan las propiedades de la fase primaria. Adicionalmente, el tamaño de partícula de estos polvos es muy grande ($\sim 1\mu\text{m}$ a $2\mu\text{m}$), este tamaño grande de partícula es el resultado de las altas temperaturas

aplicadas durante la cristalización, ya que se suministra suficiente energía para que cristalice la fase pero, al mismo tiempo, se permite que las partículas se sintericen parcialmente. Por ello se requiere una segunda etapa de molienda después de la cristalización, y comúnmente esta segunda etapa no es suficiente para reducir a un tamaño adecuado las partículas, es por ello que se obtienen muestras sinterizadas con baja densidad [15].



Figura 3.1 Molino planetario de bolas.

3.1.2 Método de Pechini

En la síntesis de materiales cerámicos, uno de los métodos químicos que ha ganado popularidad es el denominado método de Pechini. El proceso implica la formación de una resina polimérica a partir de un ácido orgánico y un alcohol polifuncional (el ácido cítrico y el etilen-glicol son dos reactivos muy usados). La solución precursora debe someterse a un tratamiento térmico para evaporar el líquido y promover la formación de la resina. Posteriormente, una vez obtenida esta resina, se muele y calcina a diferentes temperaturas para obtener la muestra cristalina. Este método tiene una ventaja muy importante, que es la reducción en la temperatura de síntesis y la disminución en el tamaño de partícula de los polvos sintetizados. Pueden utilizarse nitratos, sulfatos, acetatos u otras sales, siempre y cuando sean solubles en agua, en el Apéndice A se describe esta técnica con más detalles [13-14].

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de fases cristalinas, en la ciencia de materiales [16-17]. Una propiedad fundamental de toda onda, y en particular de las ondas electromagnéticas, es la difracción. Este fenómeno tiene su mayor importancia cuando la longitud de onda de la radiación, es del mismo orden que las dimensiones del obstáculo o rendija difractora. Así, la radiación adecuada para el estudio de la periodicidad atómica de los sólidos, debe tener una longitud de onda del orden del espaciado atómico típico, esto es, una longitud de algunos angstroms (10^{-10} m). Esta parte del espectro electromagnético es conocida como rayos X.

Cuando se estudia un material conformado por muchos átomos, aparece la superposición de los haces dispersados por diferentes átomos; la coherencia de esta superposición se da cuando una familia de planos equidistantes cumple con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

La Ley de Bragg nos permite usar la difracción de rayos X para hacer un análisis cualitativo y cuantitativo de la estructura cristalina de una muestra y mediante un refinamiento estructural. Además este tipo de refinamiento nos permite refinar los parámetros de la estructura cristalina, este proceso de refinamiento se conoce como Método de Rietveld, mediante el cual es posible hacer un análisis cuantitativo de fases y refinar parámetros de red, posiciones atómicas, densidad de rayos X, porcentaje de ocupación atómica, etc. También es posible determinar, en forma aproximada, el tamaño de cristalito a partir de los patrones de difracción.

En este trabajo se utilizó la técnica de difracción de polvos para obtener el patrón de difracción de rayos X de las muestras, lo que nos permite identificar de manera rápida las fases presentes en las muestras. El refinamiento se llevó a cabo utilizando el programa MAUD, aunque existen otros programas de acceso libre.

Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Bruker y como radiación la línea K_{α} del cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) [18].

3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) tiene un cátodo que emite un haz de electrones, que es atraído por un ánodo y condensado por lentes magnéticas; y luego enfocado finamente sobre la muestra por la lente magnética objetivo [19].

3.2.3 Magnetometría vibracional

El magnetómetro de muestra vibrante es un instrumento que nos permite medir con una gran precisión el momento magnético de muestras de pequeñas dimensiones. Su principal ventaja es que, pese a que la muestra es imanada en campo continuo, se obtiene una señal alterna proporcional a su momento magnético. La señal alterna se consigue haciendo vibrar la muestra con una determinada frecuencia y amplitud, método que da nombre a este magnetómetro. La muestra se sujeta en el extremo de una varilla y se sitúa en el espacio que hay entre las piezas polares de un electroimán y entre cuatro

bobinas detectoras. El otro extremo de la varilla-portamuestras está unido a un motor que hace vibrar linealmente la muestra, imanada por el campo del electroimán. La variación espacial del momento magnético de la muestra induce un voltaje en las bobinas detectoras, proporcional a la frecuencia y amplitud de oscilación, y por supuesto al propio momento magnético que se desea medir. Figura 3.3.



Figura 3.2. Magnetómetro de muestra vibrante.

En este trabajo se utilizó un magnetómetro LDJ Electronics modelo 9600 con $H_{\text{máx}} = 15$ kOe. Todas las mediciones se realizaron con las muestras en forma de pastilla [20].

3.2.4 Análisis Termogavimétrico Magnético

La temperatura de Curie se determinó mediante un Análisis Termogavimétrico Magnético (ATGM) en una termobalanza, TA Instruments hasta 850 K. La muestra se coloca dentro de la termobalanza, afuera de la termobalanza se coloca un imán que ejerce una fuerza

de atracción sobre la muestra, cuando se calienta gradualmente, hay una temperatura en la que la muestra se vuelve paramagnética y por lo tanto se pierde la atracción que ejercía el imán sobre ella, en este momento hay un registro de pérdida de masa de manera abrupta, que es muy evidente, el promedio de la temperatura donde ocurre este cambio de masa es la temperatura de Curie, T_c , de la muestra.

3.2.5 Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer, es una técnica que se basa en la emisión y la absorción resonante de rayos gamma en sólidos [21]. Es una técnica muy sensible a las interacciones electrón-núcleo. La técnica consiste en exponer una muestra sólida en este caso en polvo a la radiación gamma, emitida por una fuente de en este caso ^{57}Co y un detector que mide la intensidad de la radiación del rayo transmitido a través de la muestra. Los átomos de la fuente que emite los rayos gamma deben ser del mismo isótopo que los átomos en la muestra que los absorbe Figura 3.4. De acuerdo con el efecto Mössbauer una fracción significativa (dada por el factor Lamb-Mössbauer) de los rayos gamma emitidos no perderá energía para retroceder y por lo tanto tendrá aproximadamente la energía correcta para ser absorbida por los átomos blanco, las únicas diferencias son atribuibles al ambiente químico del blanco, que es lo que se desea observar. El Efecto Mössbauer es un fenómeno nuclear y encuentra una amplia aplicación como espectroscopia en la Física del Estado Sólido, el Magnetismo, la Metalurgia, la Química, la Geología, etc.

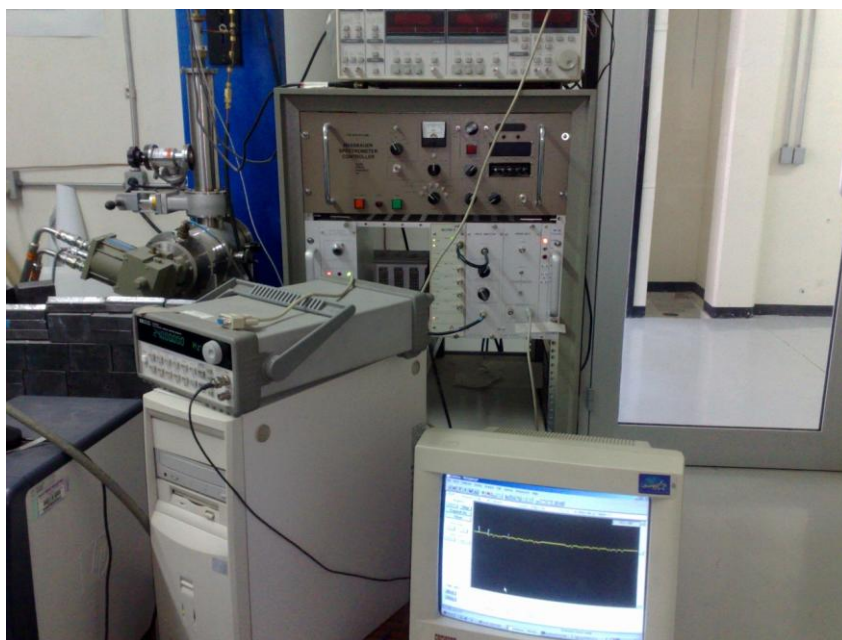


Figura 3.3 Espectrometro Mössbauer.

El isótopo más utilizado es el ^{57}Fe ; su uso intensivo se debe a sus características nucleares altamente favorables, pero especialmente a que el hierro es el metal más utilizado por el hombre en forma de aleaciones y productos químicos, participando en múltiples procesos biológicos y minerales. Una aplicación típica de la espectroscopia Mössbauer es el análisis del estado de oxidación del Fe en sus diferentes posiciones en

una red cristalográfica. En ciertas estructuras cristalinas una posición de la red puede ser ocupada por hierro férrico y hierro ferroso en distintas posiciones [21-22].

Referencias

- [1] R. Arendt, J. Solid State Chem. 8 (1973) 339.
- [2] W. Zhong, W. Ding, N. Zhang, J. Hong, Q. Yan and Y. Du, J. Magn. Magn. Mater. 168 (1997) 196.
- [3] T. Gonzalez-Carreao, M. Morales and C. Serna: Mater. Lett. 43 (2000) 97.
- [4] Z. Tang, S. Nafis, C. Sorensen and G. Hadjipanayis: IEEE Trans. Magn., MAG-25 (1989)4236.
- [5] K. Haneda, C. Miyakawa and H. Kojima, J. Am. Ceram. Soc. 57 (1974) 354.
- [6] W. Roos, J. Am. Ceram. Soc., 63 (1980) 601.
- [7] M. Wang and Z. Shih, J. Crystal Growth, 114 (1991) 435
- [8] L. Rezlescu, E. Rezlescu, P. Popa and N. Rezelescu, J. Magn. Magn. Mater. 193 (1999) 288.
- [9] O. Kubo, T. Ido and M. Yokoyama: IEEE Trans. Magn. MAG-18 (1982) 1122.
- [10] F. Licci and T. Besagni, IEEE Trans. Magn. Vol. MAG- 20 (1985), p.1639
- [11] P. Xu, X. Han and M. Wang: J. Phys. Chem. C Vol. 111 (2007), p. 5866
- [12] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*. Ed. Cambridge University Press. (1994).
- [13] Nanomaterials: Synthesis Properties and Applications, H. Fecht, A. Edelstein and R. Cammarata, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, (1996) 89.
- [14] M. Thompson, G. Wiseman, Ceram. Int. 15(1989) 281.
- [15] Ceramic processing and sintering, N.M. Rahaman, Marcel Dekker, Inc. 270 Madison avenue, New York, New York. Segunda Edición.
- [16] B. D.Cullity. *Elements of X-Ray Difraccction*. Adison-Wesley. (1978).
- [17] G. Will. *Powder Diffraction*. Ed. Springer. (2006)41.
- [18] S. Palomares-Sánchez, S. Díaz-Castañón, S. Ponce-Castañeda, M. Mirabal -García, M. Leccabue, B. Watts, Mater. Lett. 59 (2005) 591.
- [19] H. Exner, *Scanning Electron Microscopy*. ASM Handbook 9(1986).
- [20] Physics of magnetism and magnetic materials, K.H.J. Bushow and F.R. De Boer, KLUWER academic publishers, New York, EUA, (2003).
- [21] G. Wertheim, Mössbauer Effect Principles and Applications. Academic Press, New York and London (1964).
- [22] P. Bercoff, C. Herme, S. Jacobo, J. Magn. Magn. Matter. 321(2009) 2245-2250.

Capítulo 4. Resultados y Discusión

Con el fin de lograr el objetivo de la tesis se sintetizaron dos tipos de composiciones, la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ además se preparó la muestra $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ que representa nuestro material de referencia. La primera parte del desarrollo de la tesis consistió en encontrar fases puras en ambos tipos de fórmulas nominales, esto fue con el fin de comparar los resultados de las propiedades intrínsecas entre los dos tipos de fórmulas. En este capítulo se presentan los resultados de la síntesis de las muestras así como de su caracterización magnética. La manera en que se presentan los resultados es la manera como se fueron desarrollando los distintos grupos de muestras, para lograr el objetivo final de la tesis.

4.1 Propiedades estructurales de las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) sintetizadas a 1200°C y 1300°C .

4.1.1 Resultados de la caracterización de la estructura cristalina $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$

Se prepararon muestras con fórmula nominal con $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) por medio del método cerámico convencional, también conocido como método de reacción en estado sólido, en este caso se supone que Nd ocupará las posiciones del Fe en la estructura cristalina de la SrM, la temperatura de presinterizado fue de 800°C y con una temperatura de síntesis de 1200°C . Las temperaturas se determinaron de acuerdo a reportes de la literatura donde se utiliza el método cerámico [1-2].

En la Figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos X de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. Señalando la fase secundaria SrFeO_3 con el símbolo ∇ .

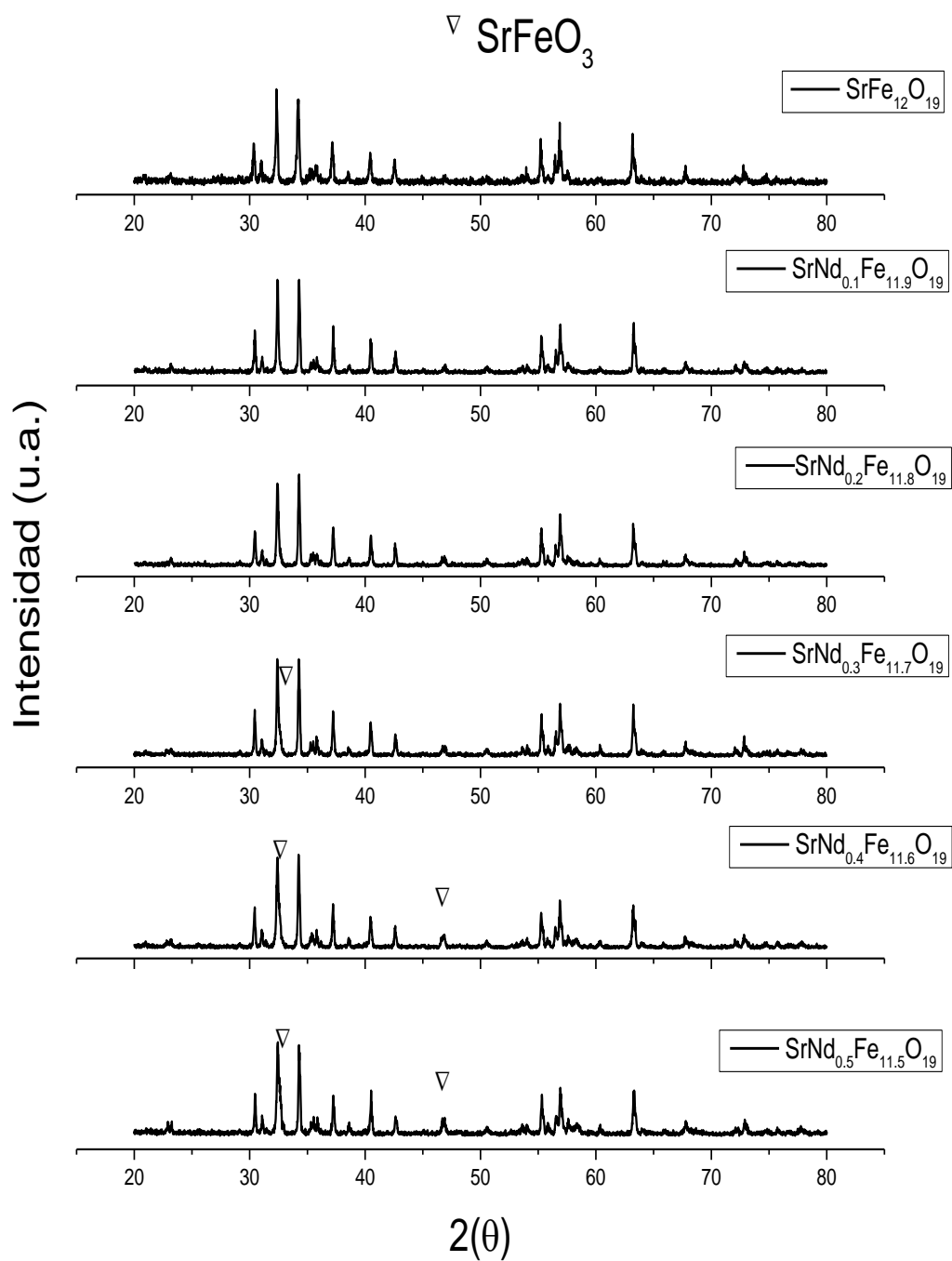


Figura 4.1 Patrones de difracción de la serie de muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ presintetizadas a una temperatura de 800°C durante 1 hora, sintetizadas a una temperatura de 1200°C durante 1 hora. El símbolo ∇ se usa para representar la posición de los picos que corresponden a la fase SrFeO_3 .

La estructura cristalina de cada una de las muestras se refinó usando el método de Refinamiento Rietveld [3] mediante un software gratuito [4], este programa permitió encontrar la cantidad y tipo de fases presentes, y determinar los parámetros de red de manera más precisa en función de la composición química, así como la densidad de rayos X. Para realizar el refinamiento tomando como modelo la celda hexagonal con grupo espacial $P6_3/m\ m\ c$, $a=b=5.8844\text{\AA}$, $c=23.050\text{\AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$ de acuerdo con la ficha 202518-ICSD [5-6].

En la Figura 4.1 se pueden observar que, para la serie completa, el pico principal corresponde a la fase hexagonal que está presente en todos los patrones. En particular, en $x=0$ y 0.1 , no aparecen picos extras relacionados con fases secundarias indicando con esto la formación de una solución sólida para esta concentración de Nd. Conforme se incrementa x (>0.2) aparece la presencia de picos adicionales en $2\theta = 46.7^\circ$, 58.0° son consistentes con la precipitación de la fase secundaria SrFeO_3 , la cual exhibe un incremento en la fracción en volumen con el incremento del contenido de Nd, de 4.8% a un máximo de 13.5% en $x=0.5$, de acuerdo a el análisis Rietveld. Esta fase es antiferromagnética con una temperatura de Neel de 134 K [7], se observa que el contenido de esta fase se incrementa conforme se incrementa el contenido de óxido de neodimio. El incremento de esta fase se debe al exceso de Sr debido a la estequiometría planteada desde el inicio de la síntesis, esto se puede explicar debido a que al ser Sr sustituido por Nd en la estructura cristalina de la SrM, hay sobrante de Sr que reacciona con Fe y forma la fase SrFeO_3 esto también se ha reportado en [8-9]. También hay una descompensación de la carga debido a que los iones Sr^{2+} con valencia están siendo sustituidos por Nd^{3+} . La presencia de la fase de SrFeO_3 se incrementa conforme se incrementa el contenido de Nd_2O_3 , en la Figura 4.1 se puede observar que la intensidad relativa del pico (107) se incrementa con el incremento de Nd_2O_3 . Esto también se puede notar en la gráfica donde se realizó el refinamiento Rietveld, sobre todo para la muestra $\text{SrNd}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$.

En las Figuras 4.2 a la 4.6 se muestra el resultado del Refinamiento Rietveld de la estructura cristalina de todas las muestras preparadas con la fórmula nominal $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con composiciones $x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$. Se puede observar en la gráfica de cada refinamiento, las diferentes fases que se encontraron en cada muestra, con las reflexiones correspondientes a cada plano cristalográfico que se muestran con pequeñas líneas rojas debajo de cada patrón de difracción, las gráficas en color azul corresponden a los datos experimentales y la gráficas negras al modelo que se utilizó para refinar las muestras.

De la figura 4.2 a la 4.6 se puede observar la presencia de la fase SrFeO_3 que al refinar la estructura no desapareció. Esto puede ser debido a que hubo un exceso de Sr_2O_3 que se quedó sin reaccionar. Cabe mencionar que esta fase tiene su pico principal en (007)

el cual se traslapa con un pico principal de la SrM y por lo tanto es difícil detectar su presencia, pero gracias al refinamiento fue posible detectarlo. Con el fin de saber si todo el óxido de neodimio reaccionó, se incluyeron también en el refinamiento las fases FeNdO_3 , Nd_2O_3 y no se detectaron fases de este tipo por medio de este refinamiento, por lo que se concluye que todo el Nd se incorporó en la celda cristalina de la SrM. Características estructurales similares se han reportado para ferritas equivalentes [9-10].

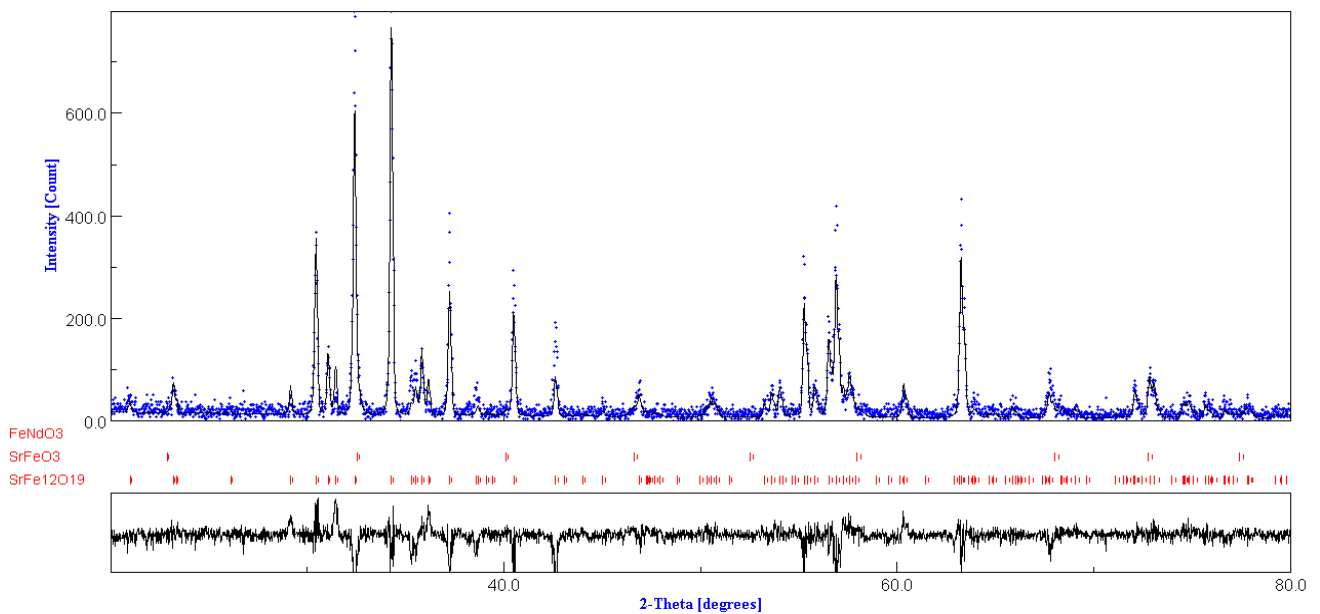


Figura 4.2 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$.

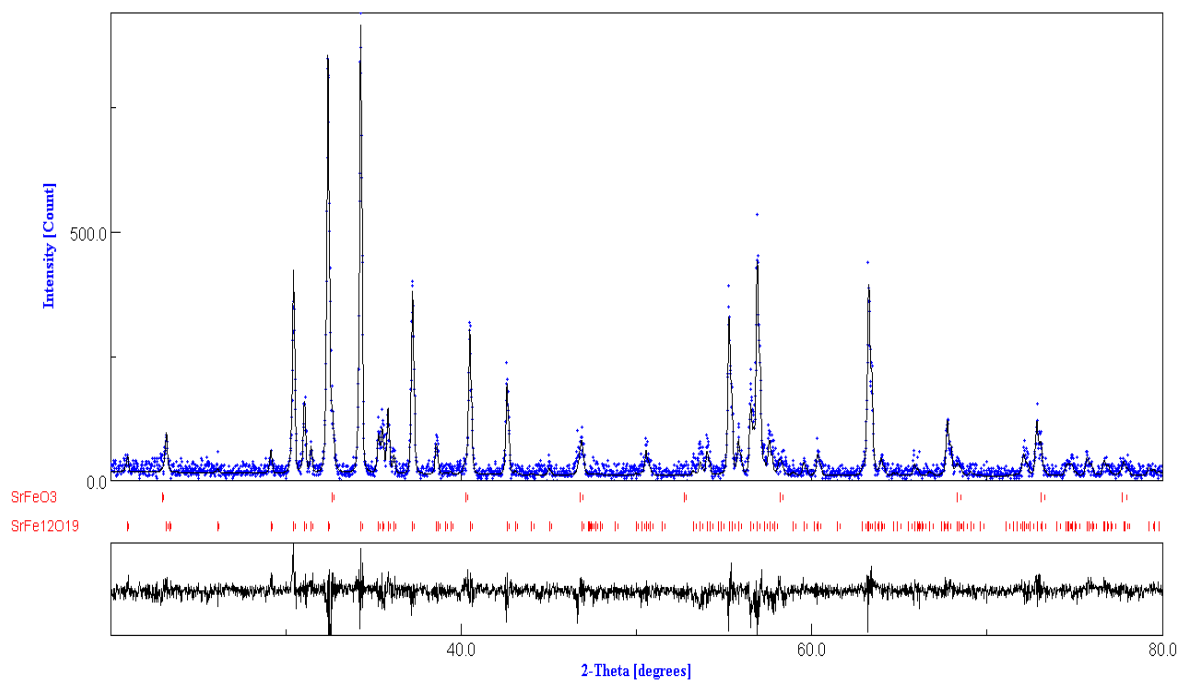


Figura 4.3 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$.

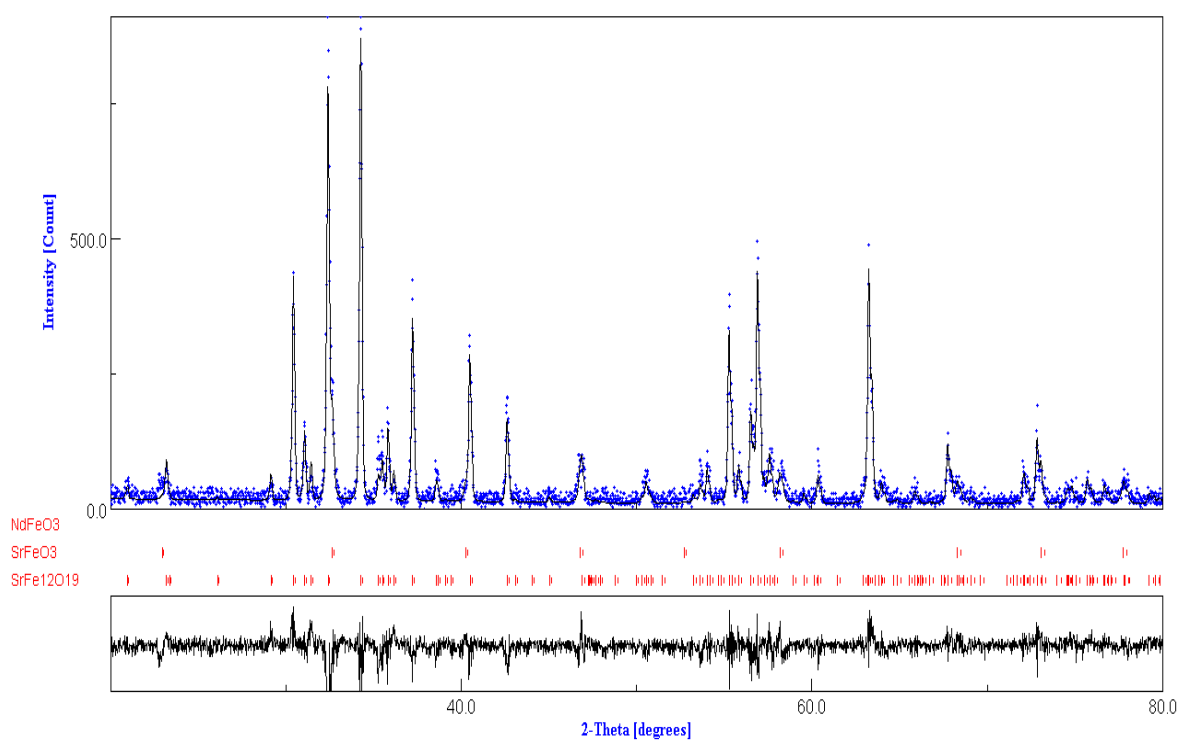


Figura 4.4 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{SrNd}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{O}_{19}$.

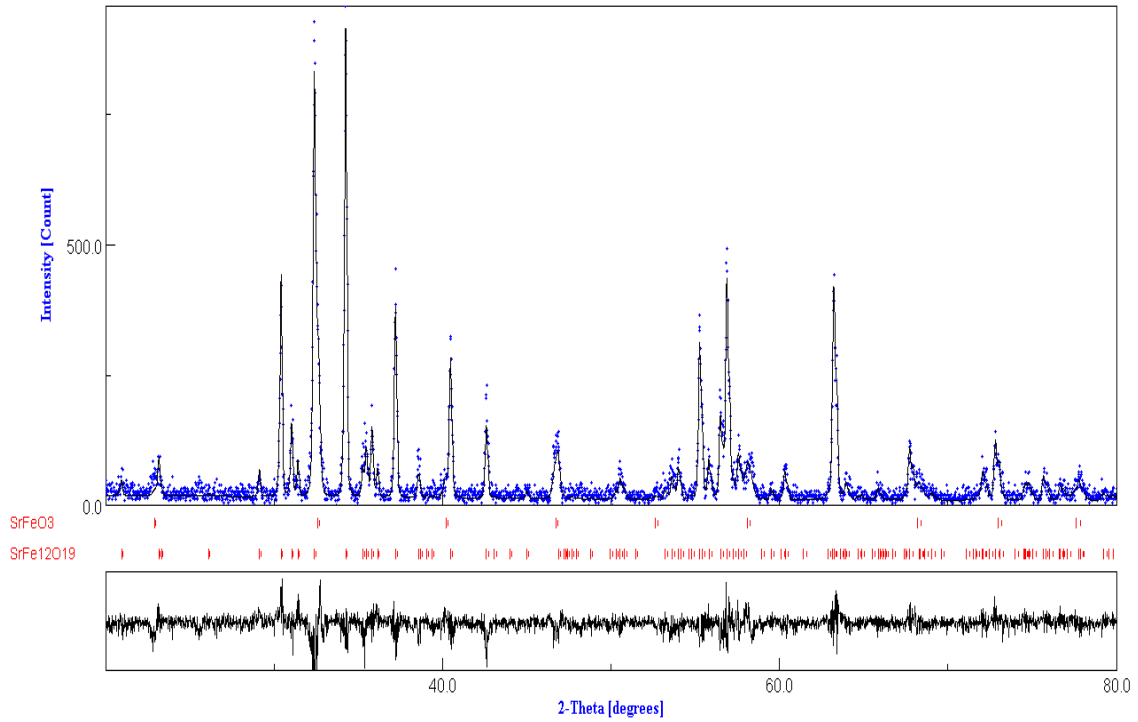


Figura 4.5 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra SrNd_{0.4} Fe_{11.6}O₁₉.

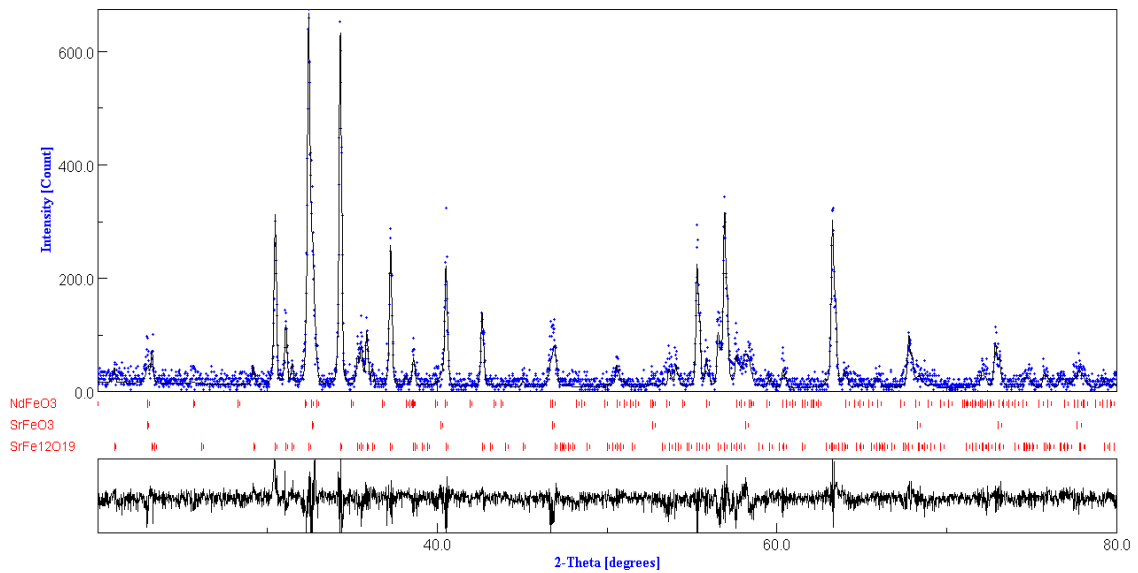


Figura 4.6 Gráfico del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra SrNd_{0.5} Fe_{11.5}O₁₉.

En la Tabla 4.2 se presenta un resumen de la cantidad de fases que se obtuvieron de acuerdo al análisis Rietveld para toda la serie.

Tabla 4.2. Distribución de fases de la serie de hexaferritas $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, que incluye: fracción en volumen (%), identificación de fases, parámetros de red a , c , y densidad de Rayos X ρ_{RX} en g/cm^3 , de acuerdo al análisis de Rietveld.

X	Muestra	% Fases presentes y Parámetros de la bondad del ajuste.	Densidad de Rayos X ρ_{XRD} (g/cm^3)	a(Å)	c(Å)
0	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	100% Sig.=2.38, $R_{\text{exp}}=16.69$	$\rho_{XRD}=5.37\text{g/cm}^3$	5.881	23.05
0.1	$\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$	($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 100%, $\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$ Sig.=2.28, $R_{\text{exp}}=17.23$	$\rho_{XRD}=5.36\text{ g/cm}^3$	5.883	23.071
0.2	$\text{SrNd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$	($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 95.16%, (SrFeO_3) 4.83% $\rho_{XRD}=5.36\text{ g/cm}^3$ Sig.=2.22, $R_{\text{exp}}=15.82$	$\rho_{XRD}=5.36\text{ g/cm}^3$	5.883	23.071
0.3	$\text{SrNd}_{0.3}\text{Fe}_{11.7}\text{O}_{19}$	($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 92.35%, (SrFeO_3) 4.83% Sig.= 2.23, $R_{\text{exp}}=15.49$	$\rho_{XRD}=5.36\text{ g/cm}^3$	5.882	23.068
0.4	$\text{SrNd}_{0.4}\text{Fe}_{11.6}\text{O}_{19}$	($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 89.57%, (SrFeO_3) 10.42% Sig.= 2.31 $R_{\text{exp}}=15.02$	$\rho_{XRD}=5.36\text{ g/cm}^3$	5.883	23.068
0.5	$\text{SrNd}_{0.5}\text{Fe}_{11.5}\text{O}_{19}$	($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 86.46%, (SrFeO_3) 13.53% Sig. = 2.36 $R_{\text{exp}}=17.07$	$\rho_{XRD}=5.37\text{ g/cm}^3$	5.881	23.065

4.1.2 Resultados de la caracterización de la estructura cristalina de las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

Ahora se discutirán los resultados obtenidos en la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. En este caso se supone que el Nd ocupará las posiciones del Sr. Las muestras se prepararon en condiciones similares a las muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. En la Figura 4.7 se muestran los patrones de difracción de rayos X de estas muestras, se puede observar que, bajo las mismas condiciones de síntesis aparece un mayor número de fases secundarias como NdFeO_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, algunos autores han reportado que la presencia de estas fases tiene un efecto negativo sobre las propiedades magnéticas de estos compuestos por lo cual deben ser evitadas, para obtener mejores propiedades, ya que la presencia de fases no magnéticas deteriora las propiedades magnéticas de las muestras[11], para obtener imanes permanentes de calidad se requiere una mayor magnetización de saturación, remanencia y campo coercitivo. Aunque el objetivo de la tesis no era mejorar la saturación o remanencia, si era necesario tener fases puras en ambos casos, por lo que se hicieron experimentos sintetizando más muestras con una mayor temperatura de síntesis, con el fin de lograr eliminar estas fases, ya que de acuerdo a reportes anteriores la fase Fe_2O_3 , puede eliminarse al incrementarse la temperatura de síntesis, debido a que se pueden difundir los elementos con mayor rapidez [13].

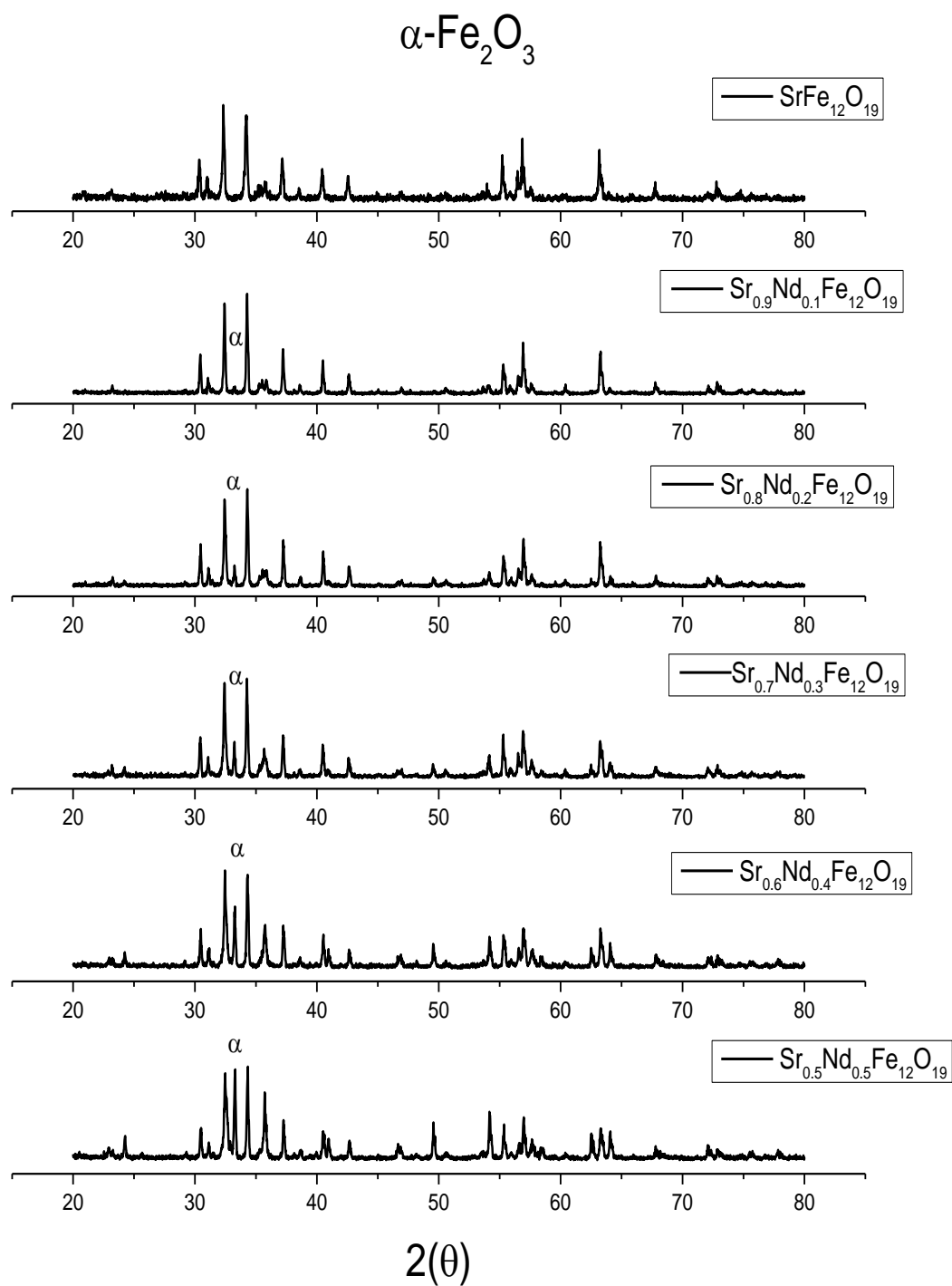


Figura 4.7 Patrones de difracción de la serie de muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ presinterizadas a una temperatura de 800°C sintetizadas a una temperatura de 1200°C . Se señala la fase secundaria $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como α .

Se observa que aunque las muestras fueron sintetizadas a la misma temperatura, se obtiene la fase hexagonal más rápidamente en el caso de la fórmula $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Fe}_{19}$ que en el caso de $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ esto está de acuerdo con lo reportado previamente en [12] donde se reporta que con una deficiencia de hierro la fase hexagonal se formó más rápidamente, entonces puede ser que un cambio en la estequiometría afecta la rapidez con que se logra la formación de la fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. En las Figuras 4.8 a la 4.12 se observan las gráficas que corresponden a cada uno de los refinamientos de Rietveld, donde es posible observar que para $x > 0.2$ hay una gran cantidad de fases secundarias, estas fases son Fe_2O_3 , SrFeO_3 , NdFeO_3 .

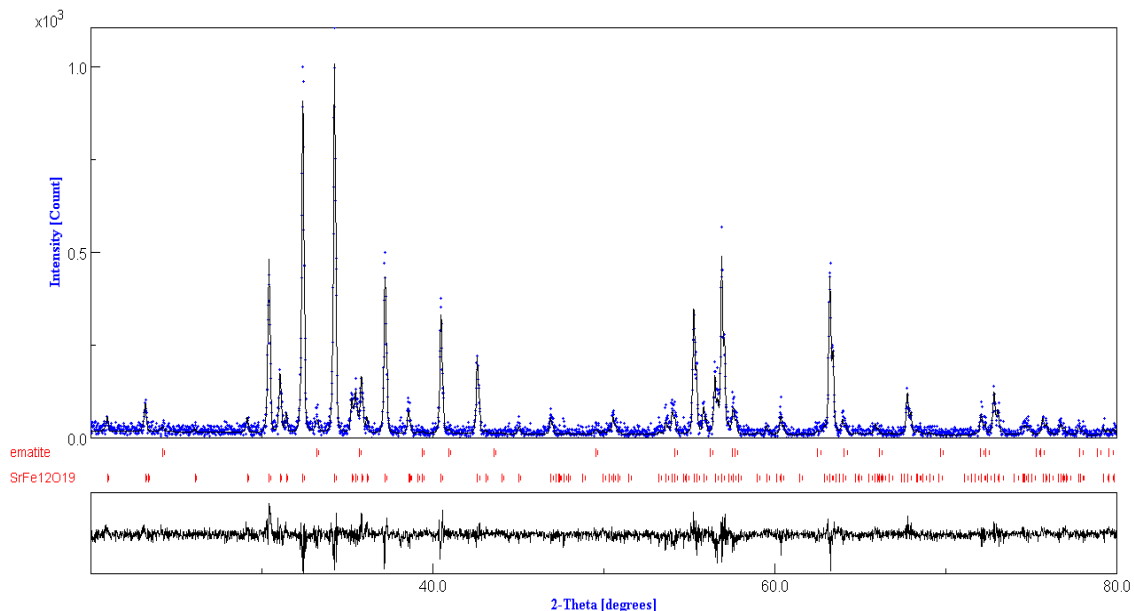


Figura 4.8 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

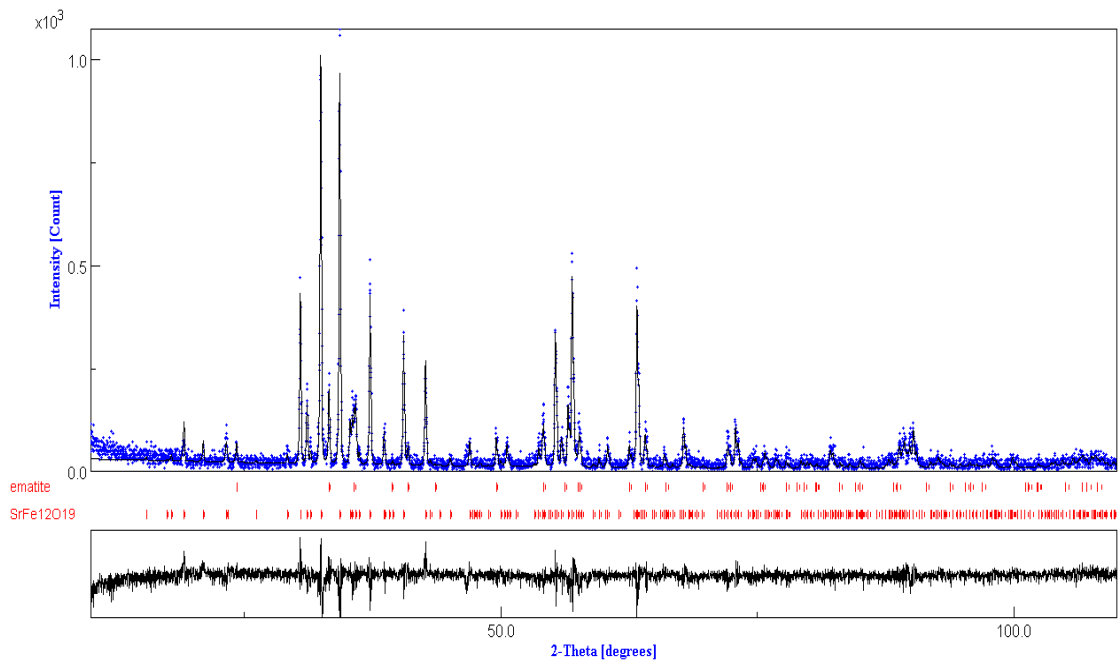


Figura 4.9 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

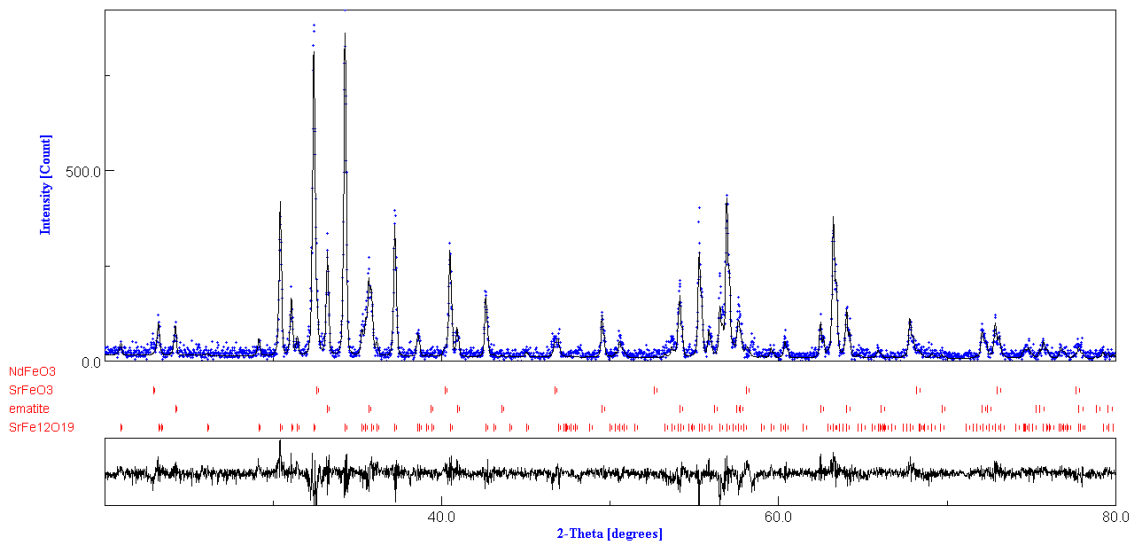


Figura 4.10 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.7}\text{Nd}_{0.3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

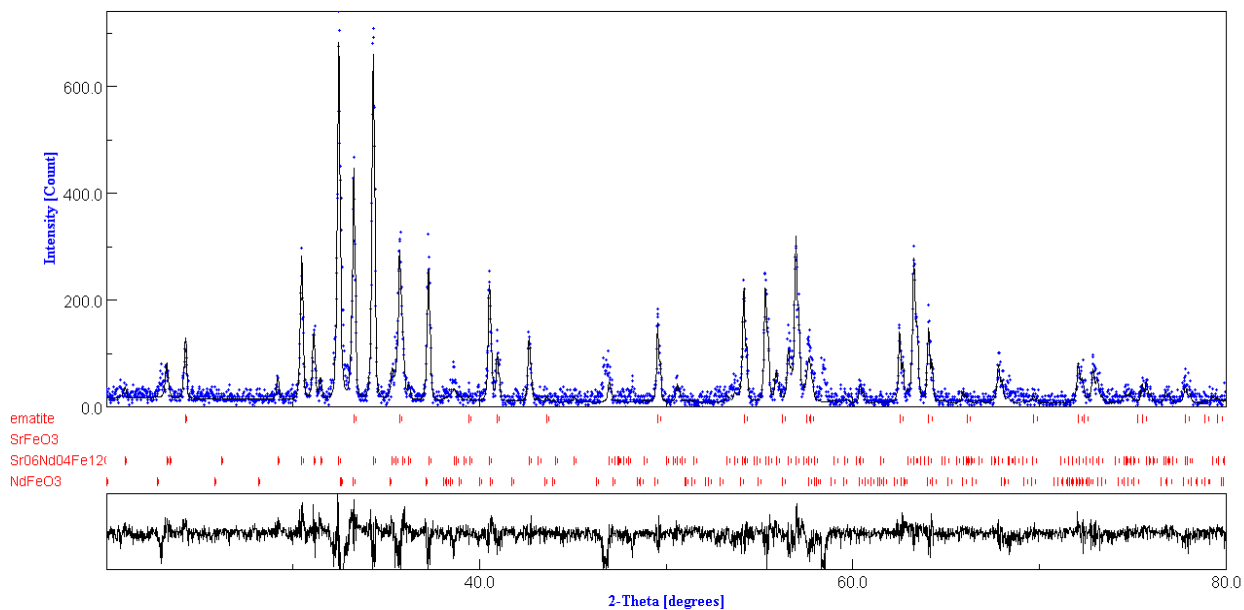


Figura 4.11 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.6}\text{Nd}_{0.4}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

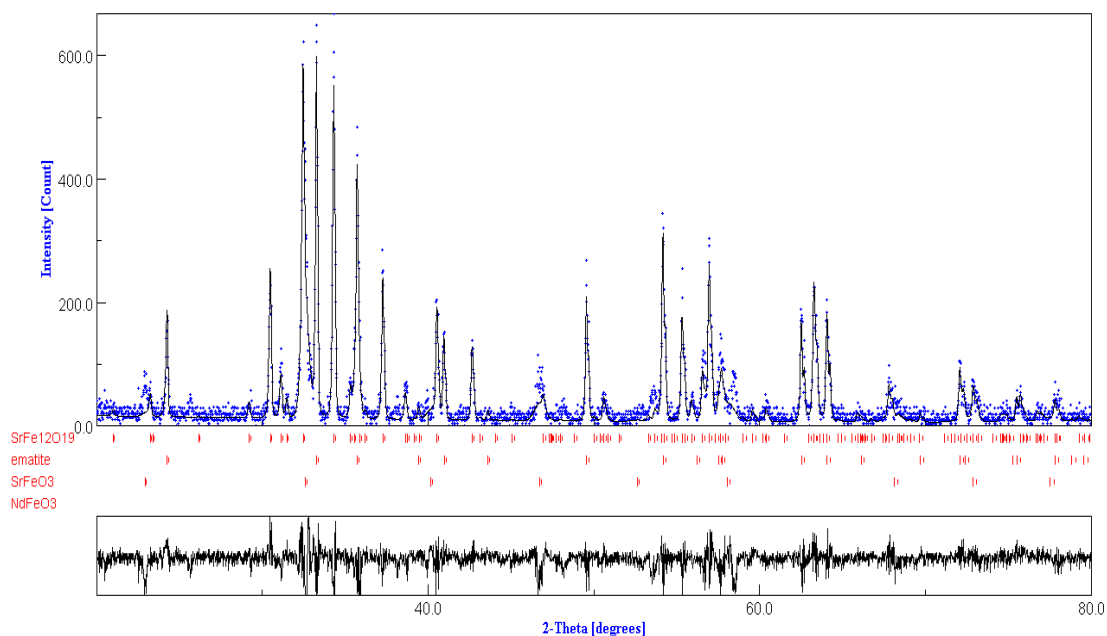


Figura 4.12 Gráfica del ajuste, por medio del refinamiento de Rietveld, de la muestra $\text{Sr}_{0.5}\text{Nd}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos del refinamiento de Rietveld de la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Tabla 4.3. Distribución de fases para la serie de hexaferritas $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$, incluyendo: fracción en volumen (%), identificación de fases, parámetros de red a , c , y densidad de Rayos X ρ_{XRD} en g/cm^3 , de acuerdo al análisis de Rietveld.

x	Muestra	%Fases presentes	Densidad de Rayos X (g/cm^3)
0	$SrFe_{12}O_{19}$	($SrFe_{12}O_{19}$) 100%, 5.373	5.37
0.1	$Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{12}O_{19}$	($Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{12}O_{19}$) 96.03%, α - Fe_2O_3 3.96%	5.39 5.26
0.2	$Sr_{0.8}Nd_{0.2}Fe_{12}O_{19}$	($Sr_{0.8}Nd_{0.2}Fe_{12}O_{19}$), 90.51%, α - Fe_2O_3 9.48%,	5.15 5.26
0.3	$Sr_{0.7}Nd_{0.3}Fe_{12}O_{19}$	($Sr_{0.7}Nd_{0.3}Fe_{12}O_{19}$)82.11%, ($SrFeO_3$) 4.93%, α - Fe_2O_3 13.08%,	5.18 5.46, 5.26
0.4	$Sr_{0.6}Nd_{0.4}Fe_{12}O_{19}$	($Sr_{0.6}Nd_{0.4}Fe_{12}O_{19}$),73.98, ($NdFeO_3$) 0.36%, α - Fe_2O_3 , 21.49%,	5.48 7.02 5.26
0.5	$Sr_{0.5}Nd_{0.5}Fe_{12}O_{19}$	($Sr_{0.5}Nd_{0.5}Fe_{12}O_{19}$),53.69%, ($NdFeO_3$) 1.75%, ($SrFeO_3$) 10.77%, , α - Fe_2O_3 34.19%,	5.23 6.97, 5.38 5.26

La temperatura de síntesis fue de 1300°C y en la figura 4.13 se muestran las graficas de los difractogramas obtenidos de esta sinterización estos resultados se analizaron mediante el programa MAUD[4] y se puede observar que bajo esta temperatura de síntesis aparece mayor cantidad de fase pura, pero aún quedan fases secundarias para $x > 0.2$.

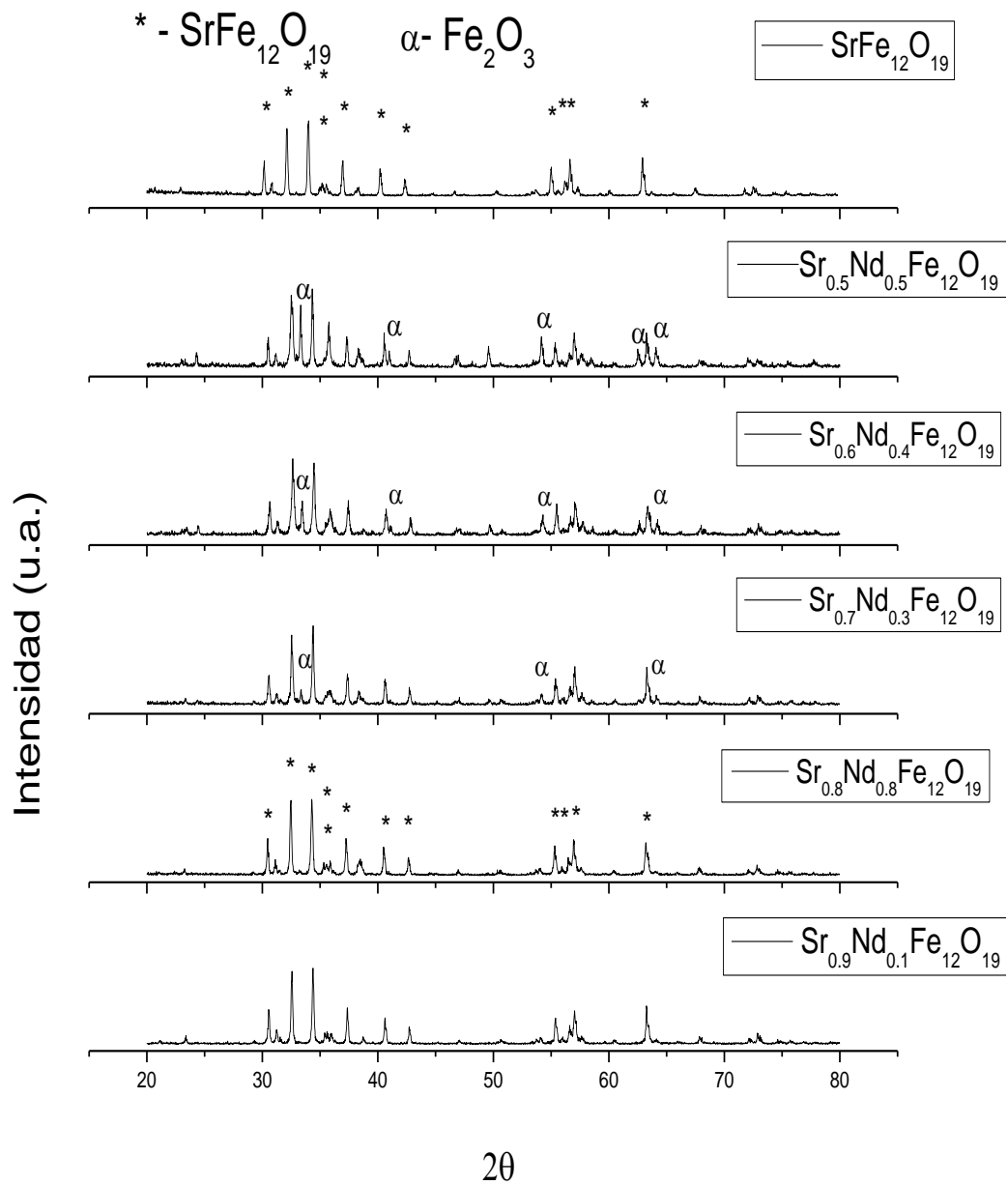


Figura 4.13 Patrones de difracción de la serie de muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ presintetizadas a una temperatura de 800°C sintetizadas a una temperatura de 1300°C .

Se representa con * los picos que corresponden a la fase SrM y con α los que corresponden a la fase α -Fe₂O₃.

Hasta este momento los resultados muestran que aunque las muestras fueron sintetizadas a la misma temperatura, se puede obtener una mayor cantidad de fase hexagonal en el caso de la formula SrNd_xFe_{12-x}O₁₉ que en el caso Sr_{1-x}Nd_xFe₁₂O₁₉, donde aparece una mayor cantidad de α -Fe₂O₃ debido a que los cambios en la estequiometria o la adición de algún elemento sustituyente afectan la formación de la fase pura [13]. Para determinar una temperatura de síntesis adecuada, en la que hubiera fases puras para ambos tipos de formulas se calcinó una sola composición a diferentes temperaturas, esta composición fue x=0.1 en ambos tipos de fórmulas a continuación se presentan los resultados obtenidos.

4.2 Propiedades estructurales de las muestras Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe₁₂O₁₉ y SrNd_{0.1}Fe_{11.9}O₁₉ sintetizada a diferentes temperaturas.

4.2.1 Resultados de la estructura cristalina

Con la finalidad de ver el efecto de la temperatura de síntesis sobre las muestras con óxido de neodimio, se escogieron dos composiciones y se hizo un análisis de la evolución del proceso de calcinación, las composiciones fueron: Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe₁₂O₁₉ y SrNd_{0.1}Fe_{11.9}O₁₉, la temperatura de presinterizado fue de 800°C por 1 h y se usaron diferentes temperaturas de sinterizado 1200°C, 1225°C, 1250°C, 1275°C, 1300°C y 1325°C. En las Figuras 4.14 y 4.15 se presentan los patrones de difracción de rayos X. Se puede observar en la Figura 4.14 que con el incremento de la temperatura disminuye la presencia de Fe₂O₃.

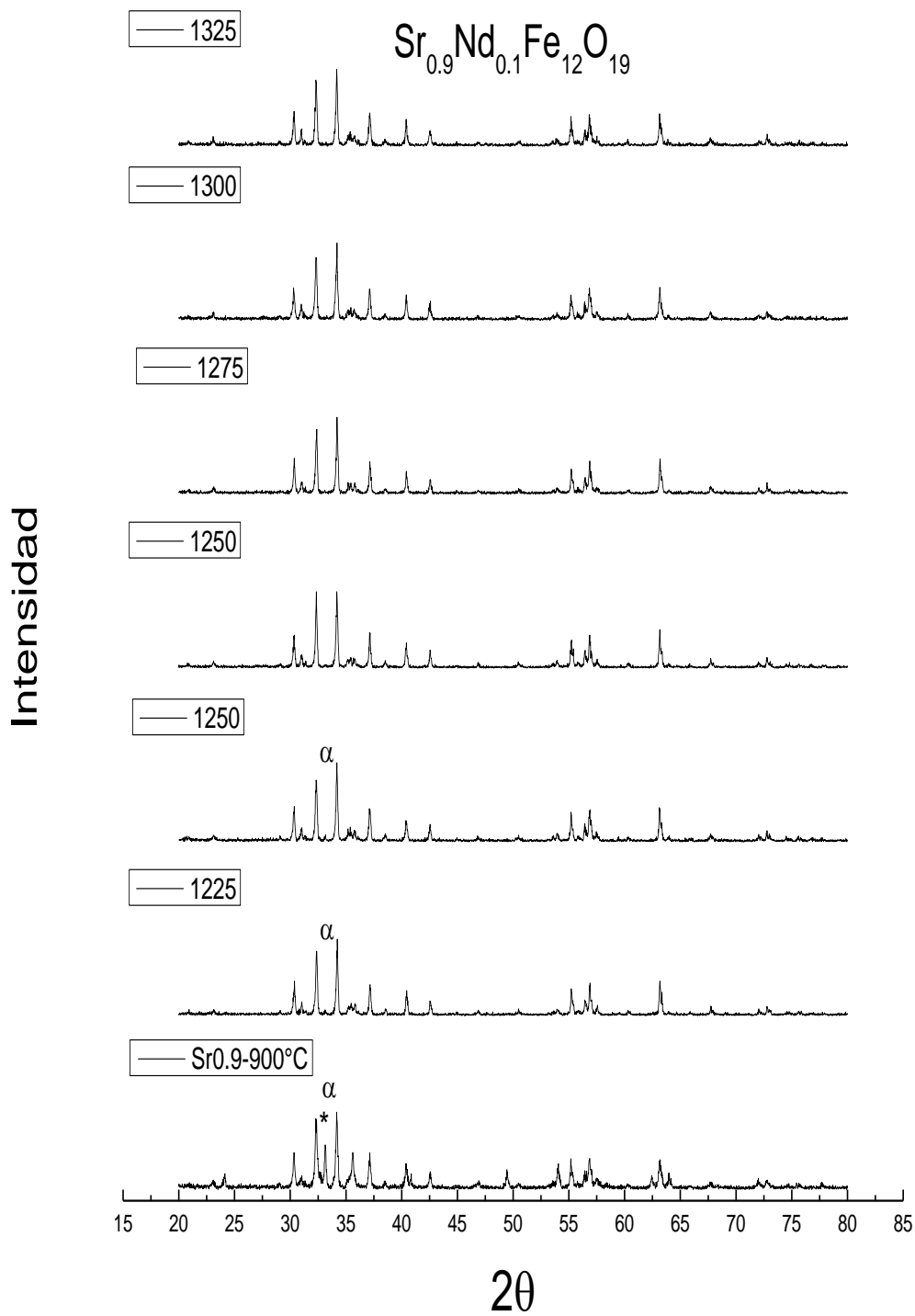


Figura 4.14 Patrones de difracción de la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ presinterizada a 800°C sintetizada a diferentes temperaturas: 900°C , 1200°C , 1225°C , 1250°C , 1275°C y 1300°C .

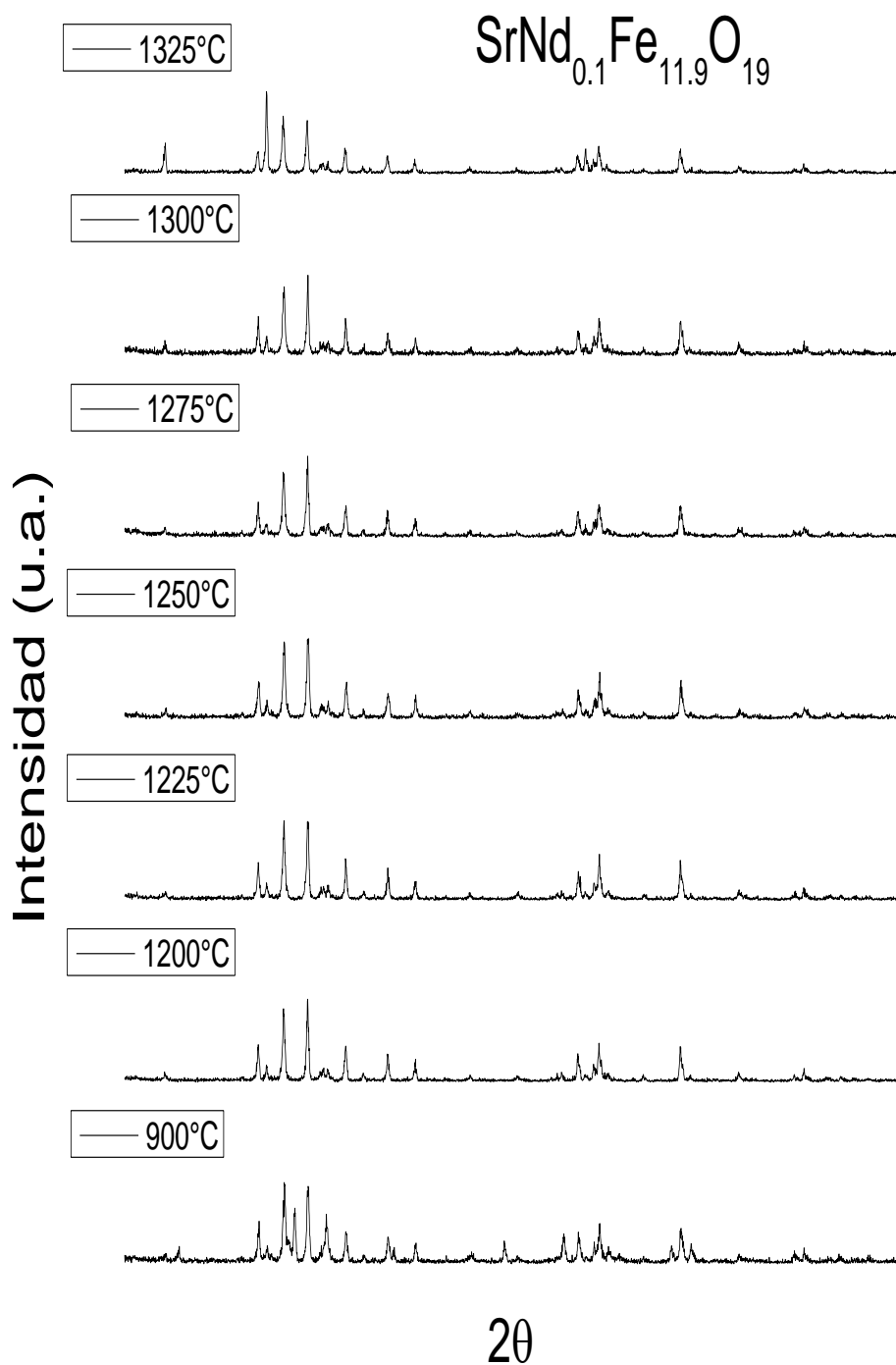


Figura 4.15 Patrones de difracción de la muestra $\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$ presinterizada a 800°C sintetizada a diferentes temperaturas: 900°C, 1200°C, 1225°C, 1250°C, 1275°C y 1300°C.

En las figuras 4.16 y 4.17 se muestran los cambios en los parámetros de red en las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Los resultados muestran que, en el caso de la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hay una mayor variación en los parámetros de red con el incremento de la temperatura de síntesis, mientras que en el caso $\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$ estos cambios son menores, esto se debe a que la estequiometría de las muestras es diferente, y la formación de la fase depende estrechamente de esto.

De los resultados del Refinamiento Rietveld se encontró que en la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ los parámetros de red cambian significativamente dependiendo de la temperatura de síntesis, mientras que en la muestra $\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$ no hay cambios significativos, debido a que la fase ya se formó. Estos resultados se presentan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados obtenidos de parámetros de red, densidad de rayos X y porcentaje de fases presentes en la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizada a diferentes temperaturas.

Temperatura de síntesis (°C)	% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	% α - Fe_2O_3	% SrFeO_3	a(Å)	c(Å)	ρ_{rx} (g/cm ³)
900	66.75	29.85	3.38	5.8804	23.0426	5.8400
1200	97.1	2.89		5.8813	23.0325	5.3794
1225	97.66	2.33		5.8841	23.0434	5.3718
1250	98.81	1.18		5.8807	23.0265	5.3820
1300	100			5.8803	23.0371	5.3803
1325	100			5.8878	23.0341	5.2470

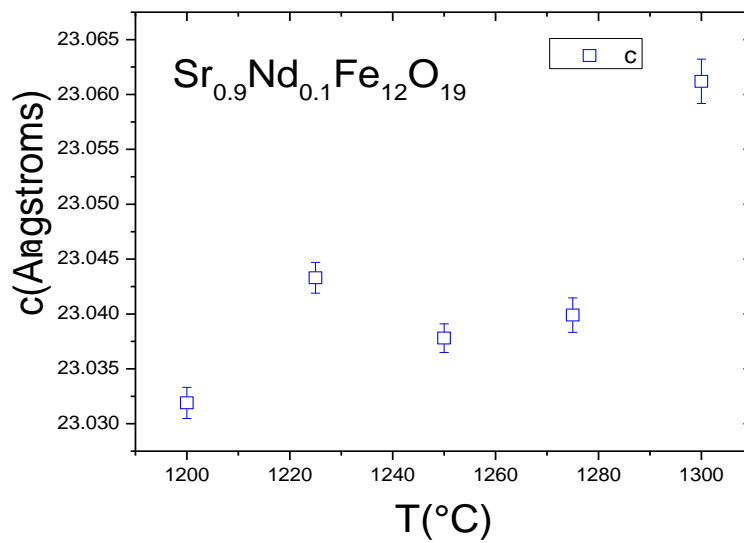
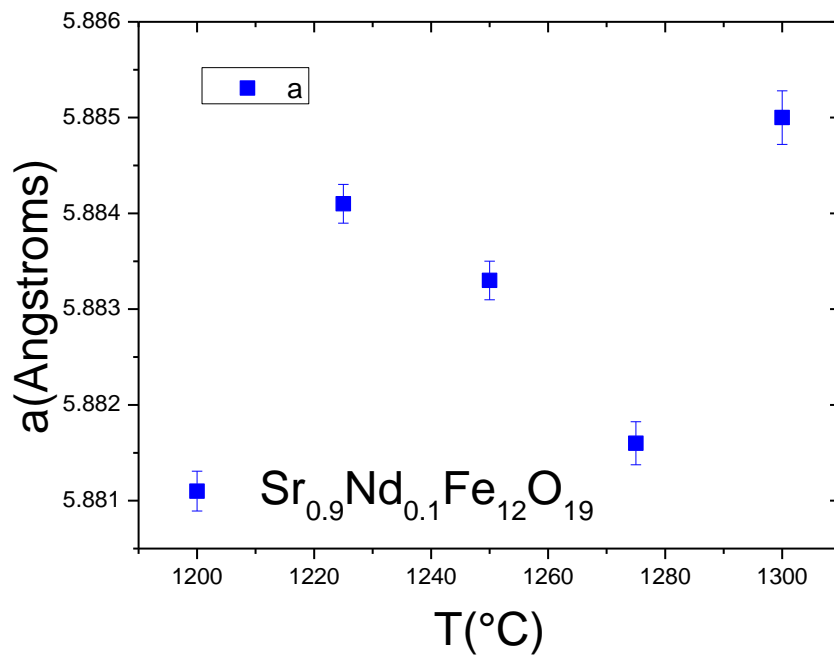


Figura 4.16 Parámetros de red, a y c , de la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ en función de la temperatura de síntesis.

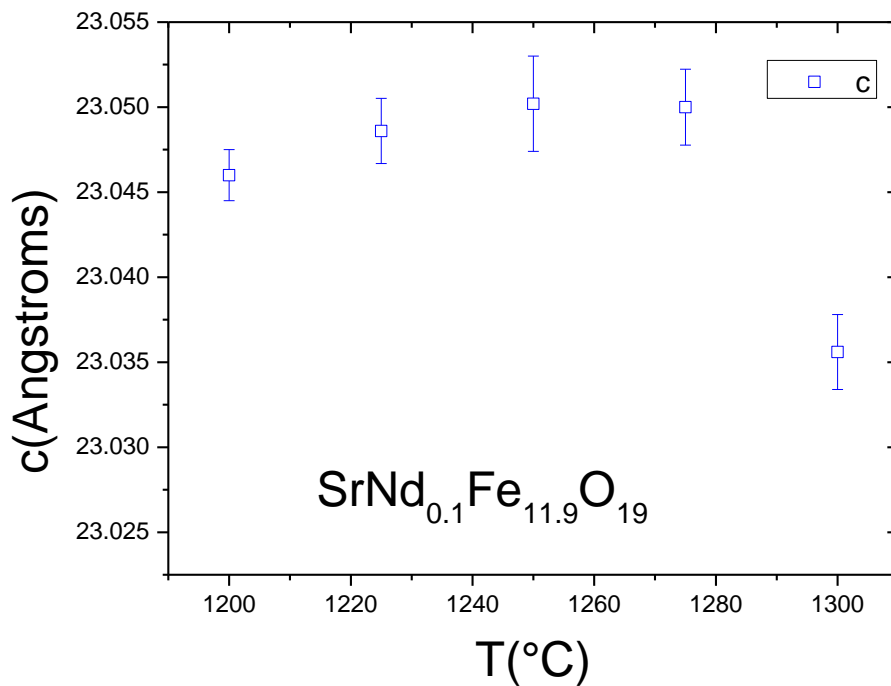
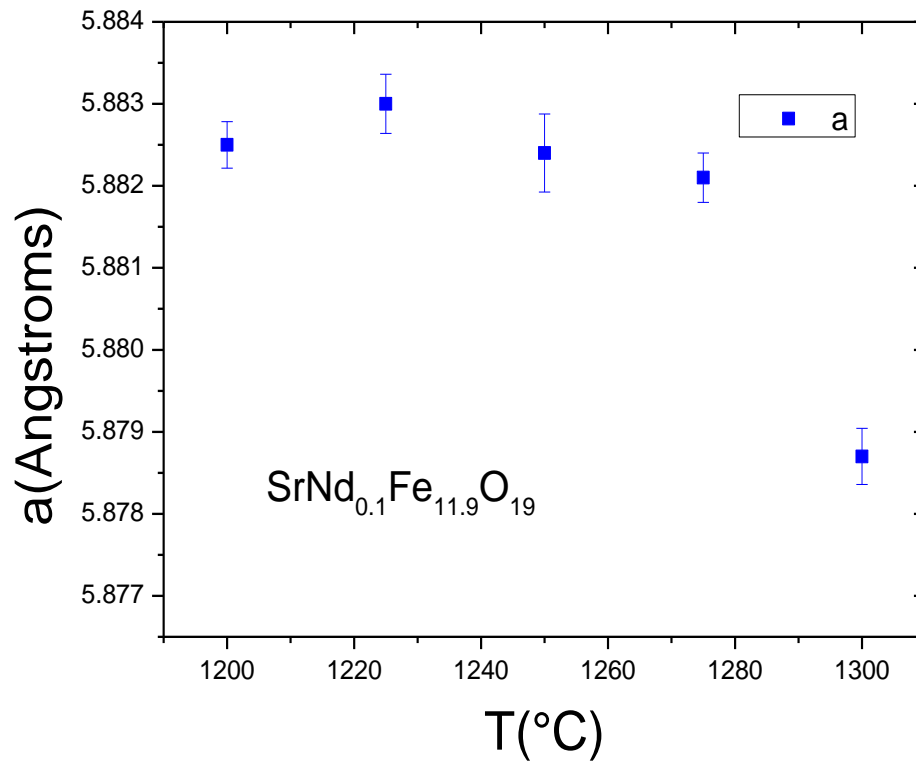


Figura 4.17 Parámetros de red a y c de la muestra $\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$ en función de la temperatura de síntesis.

Esto puede explicar que en el caso de la sustitución $\text{SrFe}_{11.9}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_{19}$ la incorporación del Nd en la estructura cristalina de la SrM ya ocurrió desde el primer calcinado, por lo tanto los parámetros ya tomaron su tamaño máximo; en cambio en la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ la temperatura de síntesis sigue cambiando el tamaño de los parámetros de red, esto puede ser debido a que siguen ocurriendo procesos de difusión dentro de la estructura. Con esto se demuestra que la fase hexagonal se forma a menor temperatura de síntesis si se usa la fórmula $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ que si se usa la formula $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, la que requiere de una mayor temperatura de síntesis.

Debido a que a mayores concentraciones de Nd_2O_3 se incrementaba el contenido de fases secundarias se procedió a buscar un intervalo de valores de x en los cuales el contenido de fases secundarias fuera el mínimo o cero.

Propiedades magnéticas de la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizada a diferentes temperaturas.

De la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ se investigó también la influencia de la temperatura de síntesis sobre los valores de la coercitividad, H_c magnetización de remanencia, M_r y magnetización de saturación, M_s . Este estudio se realizó con el fin de determinar el efecto de las fases secundarias en los ciclos de histéresis y en las propiedades que se obtienen de estos ciclos. Los ciclos de histéresis se presentan en la Figura 4.18. Como se puede ver las curvas de magnetización están influenciadas por la presencia simultánea de dos fases magnéticas [21-22], además, se puede observar un incremento en la magnetización de saturación conforme se incrementa el contenido de la fase hexagonal $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, al incrementar la temperatura de síntesis, y por el contrario una disminución en el campo coercitivo debido al incremento en el crecimiento de grano. Por lo tanto los cambios producidos en la evolución de ciclos de histéresis pueden ser atribuidos principalmente a los cambios en el contenido de fase hexagonal y la $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ presente en las muestras y a cambios en el tamaño de grano de las muestras [24].

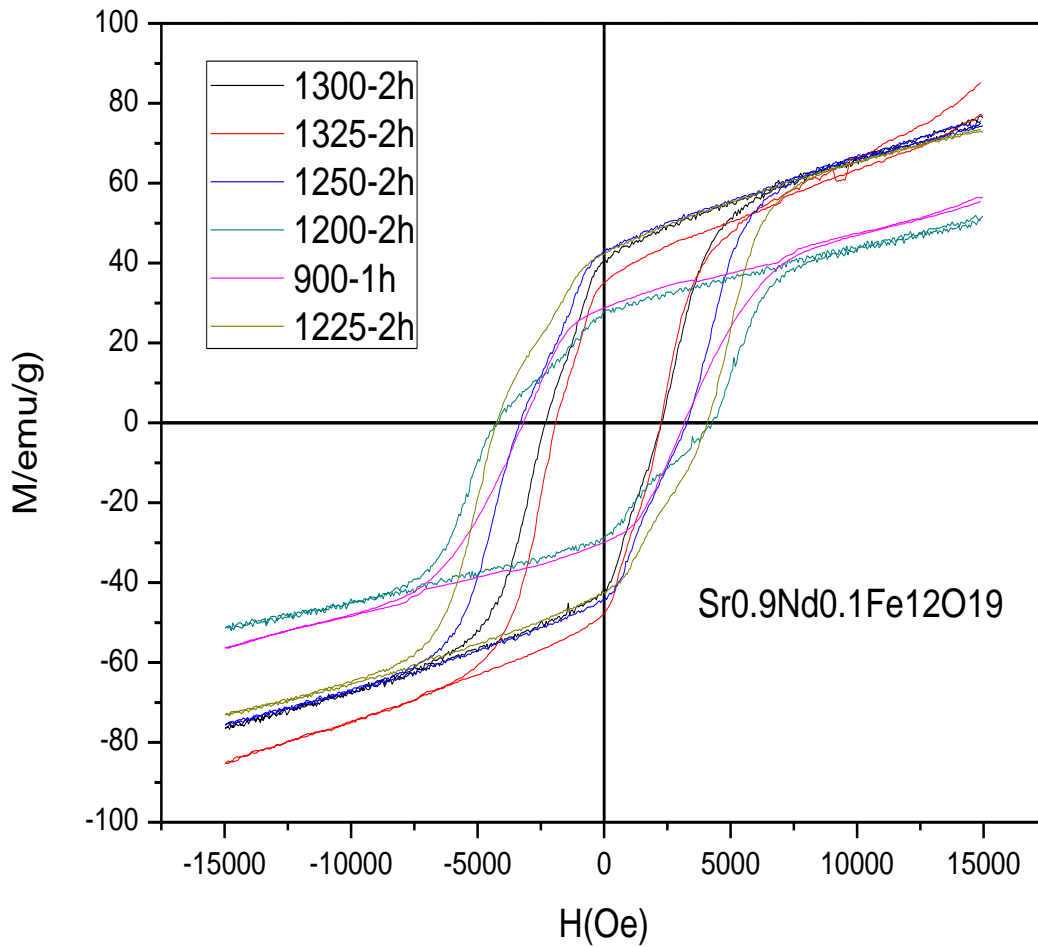


Figura 4. 18 Ciclos de histéresis de las muestra con formula nominal $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizadas a diferentes temperaturas y presintetizadas a 800°C .

En las figura 19 se observa que para $T > 1225^{\circ}\text{C}$ la coercitividad de las muestras comienza a disminuir. Esto es congruente con reportes previos donde se menciona que una alta temperatura de síntesis no es adecuada para lograr partículas finas con una alta coercitividad porque el alineamiento magnético es más difícil debido a un crecimiento de partícula [23].

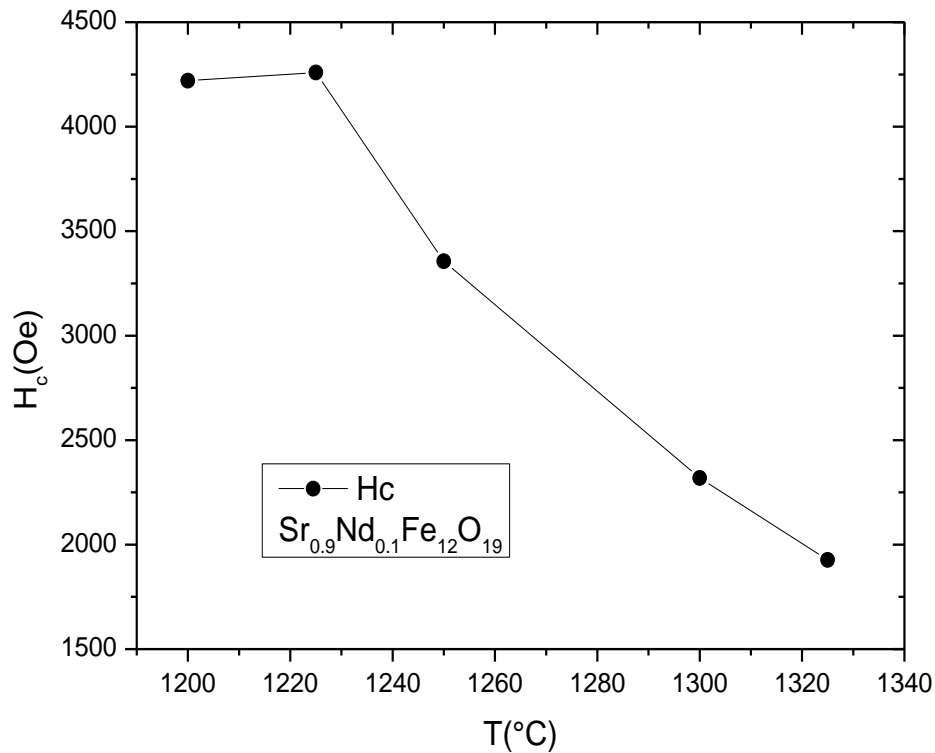


Figura 4.19 Influencia de la temperatura de síntesis sobre el campo coercitivo en la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

La magnetización de remanencia por su parte comienza a aumentar conforme se incrementa la temperatura de síntesis, esto se debe a que a mayor temperatura de síntesis aumenta la densidad de las muestras debido a que se incrementa la cantidad de fase hexagonal.

La magnetización de saturación M_s , es una propiedad intrínseca y como se puede observar en la figura 4.20 los valores de M_s son más altos para una mayor temperatura de síntesis alcanzando un máximo en $T \cong 1275$ esto es debido a que a esta temperatura se ha formado una mayor cantidad de fase SrM hexagonal, también se puede observar que después de esta temperatura la magnetización de saturación comienza a permanecer constante.

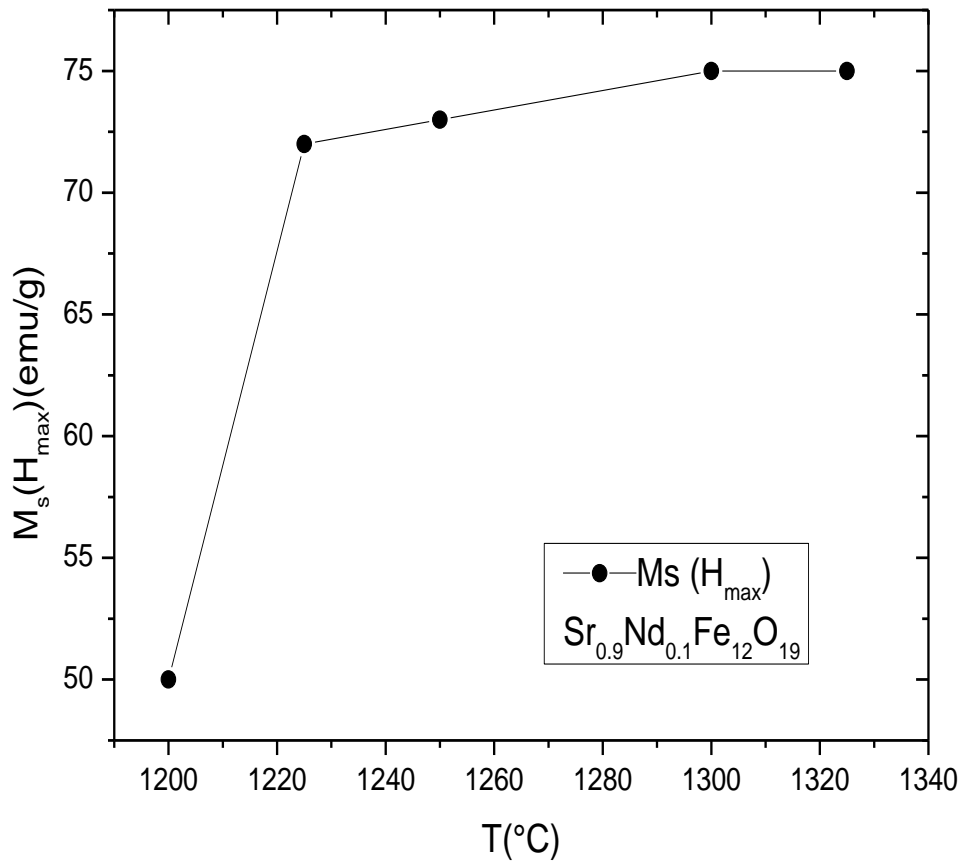


Figura 4.20 Influencia de la temperatura de síntesis sobre la magnetización en el campo máximo de la muestra $Sr_{0.9}Nd_{0.1}Fe_{12}O_{19}$.

En la Figura 4.21 se observa la susceptibilidad total dM/dH para las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Las muestras presentan dos picos anchos entre los 5392 Oe y 7730 Oe con la posición del máximo tendiendo a correrse a menores campos 2533 Oe al incrementar la temperatura de síntesis. Los picos corresponden a la presencia de hemetita y la fase hexagonal. La susceptibilidad es típica de partículas interactuando por intercambio con sus primeros vecinos, tal como lo reportó Beercoff y col. [25-26].

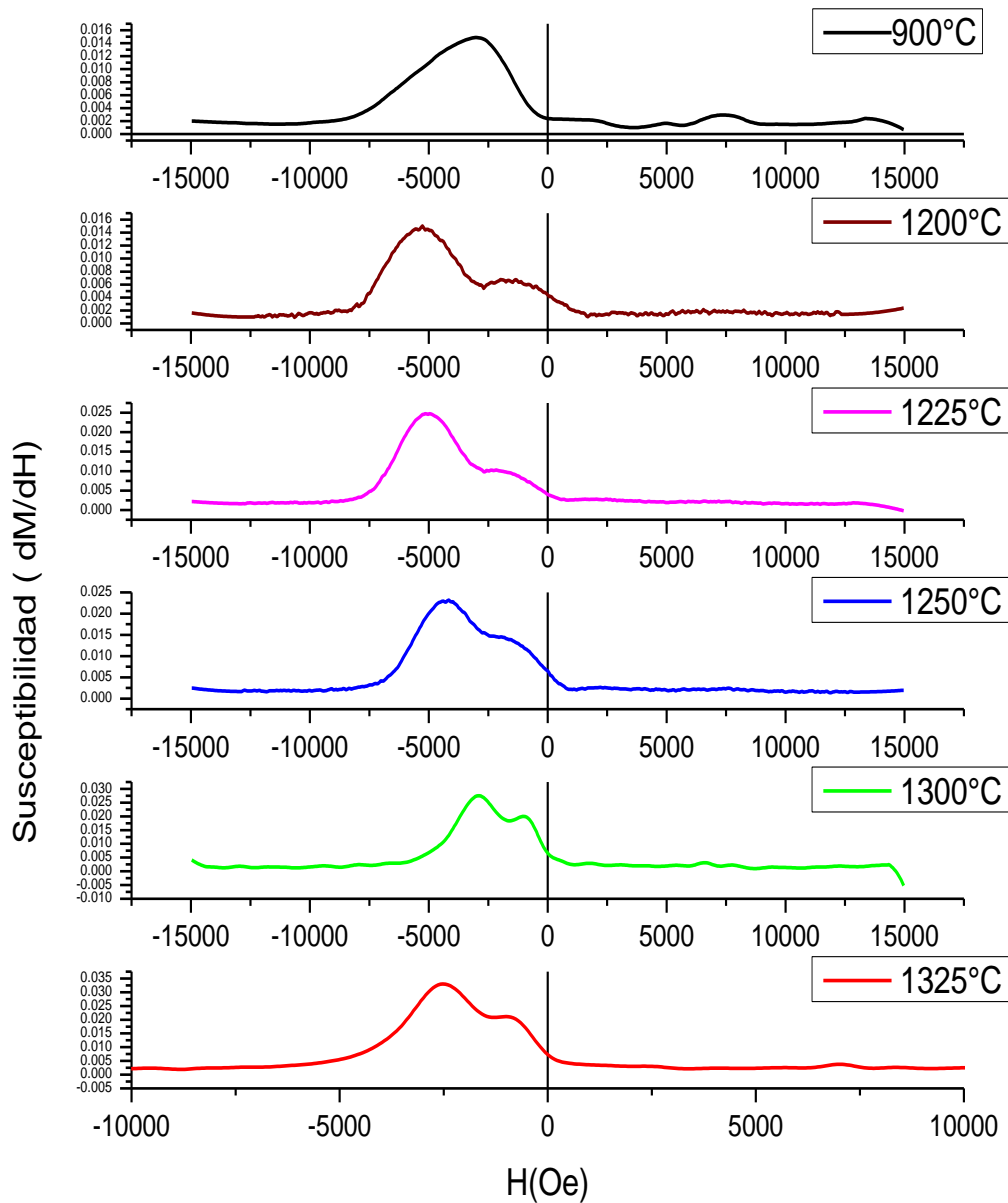


Figura 4.21 Susceptibilidad magnética total de la muestra $\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizada a diferentes temperaturas.

Como se puede ver en los resultados de la susceptibilidad magnética a pesar de que se incrementó la temperatura de sinterizado hasta 1325°C no se pudieron eliminar las fases secundarias, fue por esta razón que en el desarrollo del trabajo se aumentó la temperatura de presinterizado a 900 y 1000 °C. En el método de reacción en estado sólido el calcinado inicial que se conoce como presinterizado es un tratamiento donde

ocurre la nucleación de la fase que se desea formar por esto la importancia de una temperatura adecuada para este proceso [27].

Continuando con el objetivo de la tesis, debido a que una mayor cantidad de Nd aumentaba el contenido de fases secundarias, se procedió en seguida a realizar muestras con menor contenido de Nd, y a medir las propiedades magnéticas intrínsecas de estas muestras como lo son: el momento magnético, la temperatura de Curie y la constante de anisotropía magnetocristalina y propiedades estructurales como la densidad de rayos X y los parámetros de red. Para poder observar diferencias en los dos tipos de series, que se deban a un cambio en la composición química de las muestras debido a que en un tipo de muestras se sustituye Nd por Sr y en el otro se sustituye Nd por Fe y no a cambios en la microestructura, los resultados se muestran a continuación.

4.3 Propiedades estructurales y magnéticas de la muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ con ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) sintetizadas $1300^{\circ}C$.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de ambas series. Las cantidades de x fueron $x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$. Este tipo de muestras se preparó con una temperatura de presinterizado entre $900^{\circ}C$ y $1000^{\circ}C$ para poder lograr fases puras en ambos tipos de sustitución.

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X finales, obtenidos después de sintetizar las muestras a diferentes temperaturas y determinar temperatura de síntesis adecuada para obtener la mayor cantidad de fase pura para ambas series.

Las condiciones bajo las cuales se obtuvieron estas muestras fueron: una temperatura de presinterizado de $900^{\circ}C$ y una temperatura de sinterizado de $1300^{\circ}C$ durante 1 y 2 horas.

4.4.1 Resultados de la caracterización de la estructura cristalina de las muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ con ($x=0.0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) sintetizadas $1300^{\circ}C$.

Los patrones de difracción de las muestras $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ y $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ se muestran en las figuras 4.22 y 4.23. Los patrones de difracción revelan que, en todos los patrones, los picos principales corresponden a la fase hexagonal. En estas figuras se observan algunos picos de fases secundarias. Cuando la cantidad x es menor que 0.15 los patrones muestran que las muestras son ferrita hexagonal. Para cuando la cantidad x es mayor que 0.15, existen algunas trazas de $\alpha-Fe_2O_3$ en el caso de las muestras $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ y $SrFeO_3$ en el caso de $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$, el porcentaje de estas fases se incrementa con el incremento de óxido de neodimio. Los resultados muestran que bajo estas condiciones de síntesis la cantidad adecuada para obtener fases puras en ambos tipos de compuestos es $x < 0.15$.

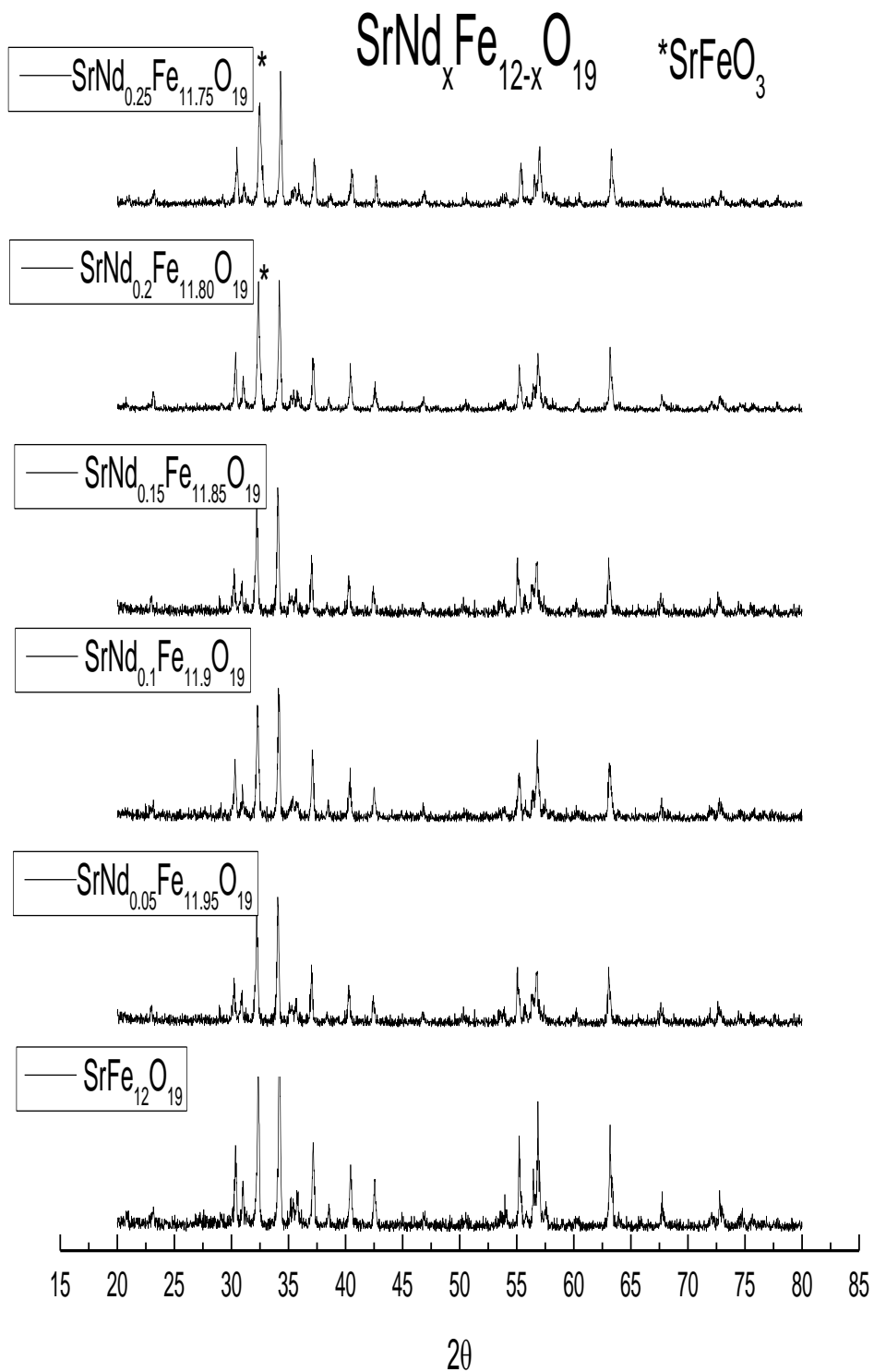


Figura 4.22 Patrones de difracción de Rayos X de las muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

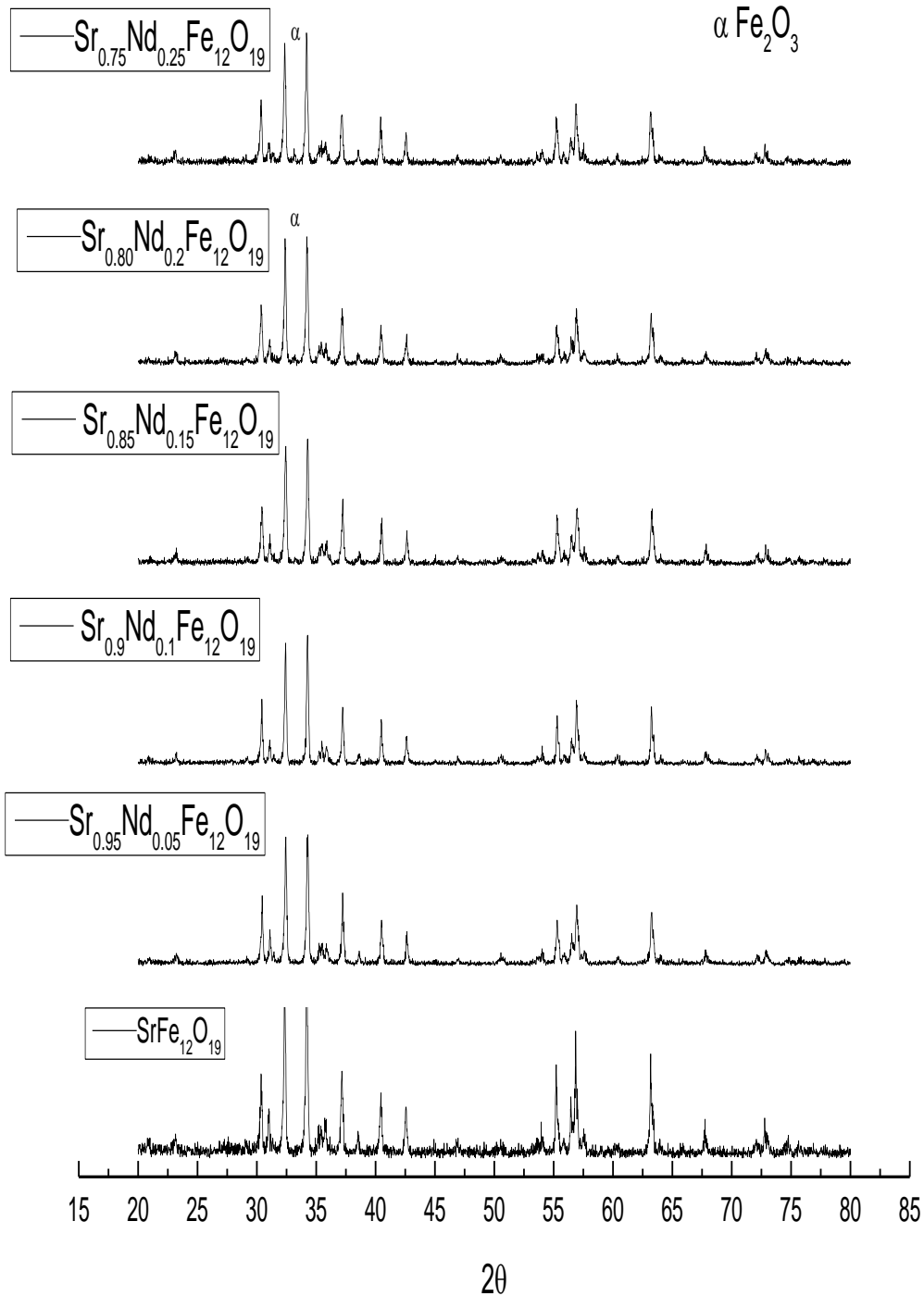
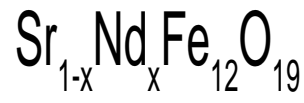


Figura 4.23 Patrones de difracción de Rayos X de las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Por otro lado en la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ cuando $x > 0.15$ se puede observar un pico que corresponde a la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ incluso aunque la temperatura de síntesis sea de 1300°C . Esto puede indicar que bajo estas condiciones de síntesis la cantidad de Nd^{3+} no debe ser mayor que $x=0.15$, si se requieren muestras puras, es decir una sola fase.

La estructura de estas muestras se refinó y en las Tablas 4.5 y 4.6 se muestran los parámetros de red, tamaño de cristalito y % de fases presentes en cada composición.

En la tabla 4.5 se muestran los valores obtenidos para los parámetros de red en función del contenido de Nd en la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Se puede observar que a y c decrecen continuamente con la cantidad de Nd^{3+} en ambas series. Este decrecimiento trae como consecuencia una disminución en el volumen de la celda unitaria y un aumento en la densidad de rayos X.

En la Tabla 6 se muestran los valores obtenidos para los parámetros de red en función del contenido de Nd en la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$. De estos resultados se puede concluir que aumenta debido a que el Nd tiene una mayor peso atómico y densidad que el Sr. El peso atómico del Nd es de 144.2 y la densidad es de 7.01 g/cm^3 y del Sr es de 87.6 y la densidad es de 2.54 g/cm^3 [15-16]. Debido a que el Sr está siendo sustituido por el Nd en ambos casos la densidad aumenta, estos resultados solo son aproximados debido a que en esta parte del trabajo debido a que no se están considerando fases puras y la densidad aparente no considera los efectos de la porosidad.

El aumento en la densidad de rayos X es más notable en la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ que en las muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ donde la densidad de rayos X se mantiene aproximadamente constante, esto lo podemos observar en la Figura 4.24.

Tabla 4.5. Variación de los parámetros de red a y c , tamaño de cristalito y % de fases presentes en función del contenido de Nd para las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Muestra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	σ_{RX} (g/cm^3)	Tamaño de cristalito (Å)	% Fases	Parámetros de la bondad del ajuste Rietveld
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8890	23.0791	3.9190	5.08	1360	100 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$R_{\text{exp}}=21.25$ Sig=2.37
$\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8828	23.0421	3.9168	5.11	1532	100 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$R_{\text{exp}}=16.53$ Sig=2.1850
$\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8748	23.0031	3.9155	5.15	2811	100 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Sig=2.40
$\text{Sr}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8740	23.0006	3.9156	5.17	1552	100 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Sig=2.3496 $R_{\text{exp}}=17.33$
$\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8789	23.0159	3.9150	5.17	1457	98 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 2.0 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sig=2.2176 $R_{\text{exp}}=16.87$
$\text{Sr}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8822	23.0353	3.9161	5.31	1931	96 $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ 4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Sig=2.1575 $R_{\text{exp}}=18.28$

Tabla 4.6. Variación de los parámetros de red a y c , tamaño de cristalito y % de fases presentes en función del contenido de Nd para las muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

Muestra	$a(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	c/a	σ_{RX} (g/cm^3)	Tamaño de cristalito (Å)	% Fases	Parámetros de la bondad del ajuste de Rietveld
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	5.8890	23.079	3.9190	5.08	1360	100% $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$R_{\text{exp}}=21.25$ $\text{Sig}=2.37$
$\text{SrNd}_{0.05}\text{Fe}_{11.95}\text{O}_{19}$	5.8813	23.040	3.9176	5.10	1210		$R_{\text{exp}}=18.43$ $\text{Sig}=2.24$
$\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{O}_{19}$	5.887	23.075	3.9196	5.09	1775		$R_{\text{exp}}=21.1$ $\text{Sig}=2.19$
$\text{SrNd}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{O}_{19}$	5.895	23.110	3.9202	5.06	2068		$R_{\text{exp}}=21.063$ $\text{Sig}=2.40$
$\text{SrNd}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{O}_{19}$	5.880	23.031	3.9168	5.11	1296	3% SrFeO_3	$R_{\text{exp}}=16.84$ $\text{Sig}=2.21$
$\text{SrNd}_{0.25}\text{Fe}_{11.75}\text{O}_{19}$	5.868	22.975	3.9153	5.14	1175	5% SrFeO_3	$R_{\text{exp}}=17.81$ $\text{Sig}=2.49$

La densidad de rayos X se calculó por medio del refinamiento de Rietveld, la fórmula usada es la siguiente:

$$D_x = \frac{ZM}{N_A V_{\text{cel}}} \quad (1)$$

Donde Z es el número de moléculas por celda unitaria, M es el peso molecular, N_A es el número de Avogadro y V_{cel} es el volumen de la celda unitaria.

El comportamiento de la densidad de rayos X se puede explicar a partir de la ecuación anterior, se puede deducir que una disminución en el volumen de la celda unitaria provocará un incremento en la densidad de rayos X, la disminución en el volumen de la celda unitaria al ocurrir la sustitución de Sr^{2+} con un radio iónico de 1.32 Å por Nd con un radio iónico de 1.08 Å [15]. Esto es usual que ocurra cuando el átomo sustituyente tiene un radio iónico menor que el del átomo sustituido. Otro factor que interviene en esta ecuación es el peso molecular de los compuestos, de éste se puede observar que como el Nd se está incorporando en los sitios del Sr y tiene un peso molecular mayor que el Sr la densidad de rayos X es proporcional al peso molecular, por lo tanto se incrementa. En la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ hay una disminución en los parámetros de red al

igual que en el caso anterior sin embargo en la densidad de rayos x no hay una variación regular por lo tanto aunque en este caso Nd sustituye a Sr, en este caso el Nd también se incorpora en los lugares del Sr, sólo que en este caso no hay una variación homogénea debido a que no la cantidad de Nd que se introduce aumenta gradualmente, porque en la formula $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ hay un exceso de Sr que queda fuera de la estructura debido a que el Nd se incorpora en los sitios del Sr , este exceso de Sr que queda sin reaccionar forma la fase secundaria SrFeO_3 , como se observa en los resultados de rayos X esta fase se incrementa con el incremento de Nd_2O_3 por lo que se demuestra que más Sr están siendo sustituidos por Nd en la estructura cristalina de la SrM y más Sr queda para formar una mayor cantidad de fase secundaria.

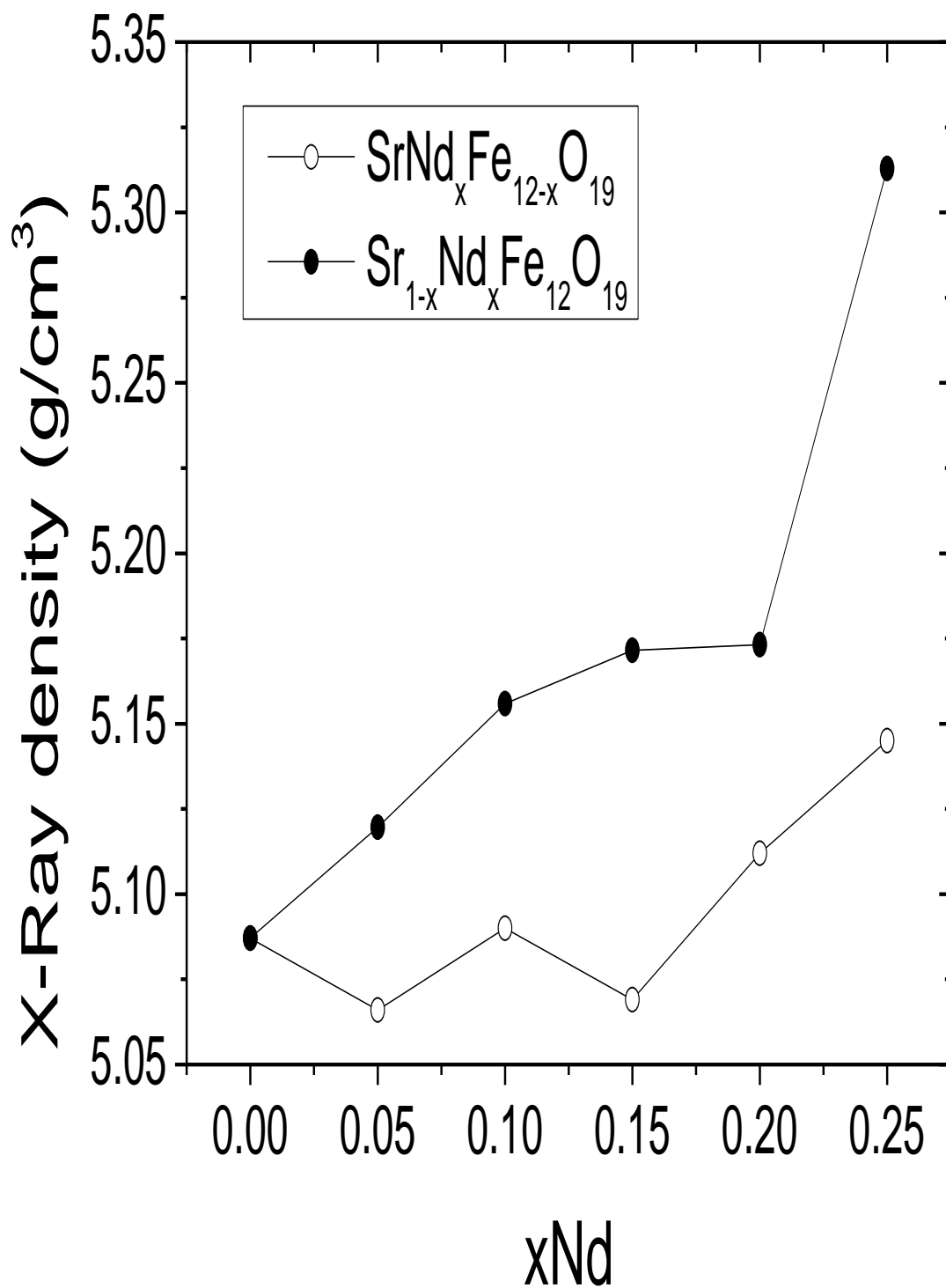


Figura 4.24 Densidad de rayos X en función del contenido de óxido de neodimio x , $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

El incremento en la densidad de rayos X con el aumento en el contenido de Nd puede ser atribuido también a el peso atómico y a la densidad del Nd^{3+} ($144.2, 7.01 \text{ g/cm}^3$) para Nd^{3+} , los cuales son más altos que los del Sr^{2+} ($87.6, 2.54 \text{ g/cm}^3$)[15]. El reemplazo de los iones Sr^{2+} por Nd^{3+} en la estructura hexagonal lleva a una variación en las distancias interatómicas y la densidad.

Para corroborar estos resultados se presenta una parte de los difractogramas de Rayos X que corresponde al pico principal de la fase hexagonal, donde se puede observar que a medida que aumenta la cantidad de Nd agregada, este pico se recorre e incrementa su intensidad.

Como se observa en la figura 4.25, los resultados de difracción de rayos X muestran en la serie Sr_{1-x} un corrimiento a la derecha, más notable que en el caso de la serie Fe_{12-x} , donde el corrimiento no es sólo hacia la derecha sino hacia la izquierda, también es más notable en la serie Sr_{1-x} , un aumento en la intensidad de los picos conforme se incrementa con el incremento de óxido de neodimio, esto se puede explicar con la base de que la intensidad de cada pico depende de los átomos, de los índices de Miller de cada plano y de la posición de cada átomo en la estructura cristalina y del factor de estructura atómico de cada átomo, por lo tanto el crecimiento en la intensidad es debido a la presencia de Nd en los lugares de Sr en ambas series. De aquí se puede concluir que las muestras en las que ocurre una mayor sustitución son las muestras de la serie Sr_{1-x} .

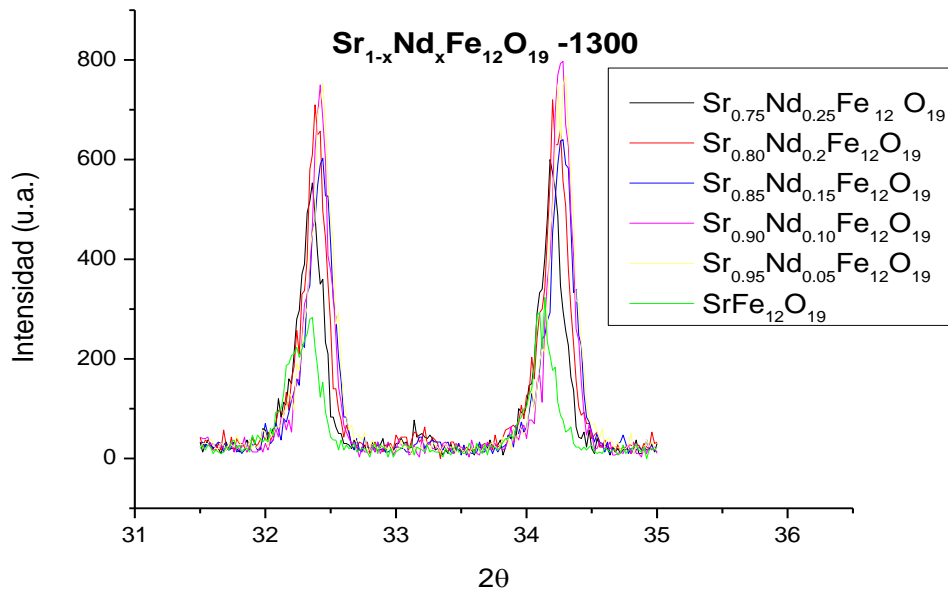
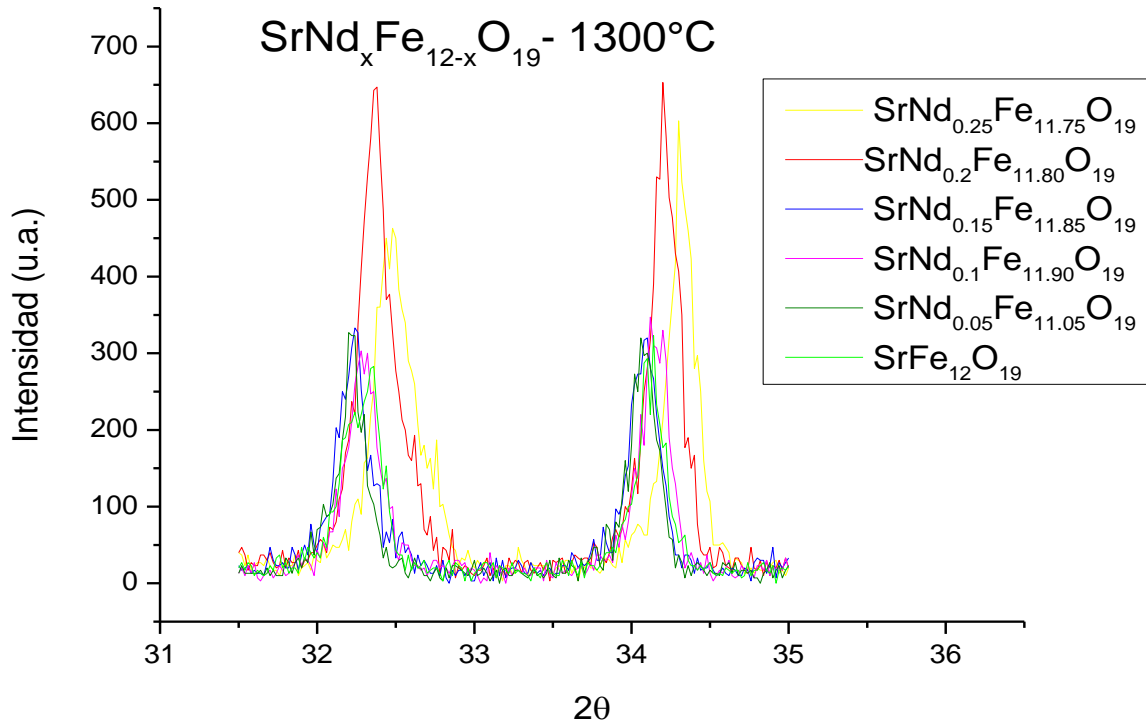


Figura 4.25 Comparación de los picos principales obtenidos mediante difracción de rayos X de la fase SrFe₁₂O₁₉ (fase pura) con los picos principales de las muestras preparadas con diferentes composiciones de óxido de neodimio, a) muestras del tipo Sr_{1-x}Nd_xFe₁₂O₁₉ b) muestras del tipo SrNd_xFe_{12-x}O₁₉, c) todas las muestras.

Estos picos se superpusieron para todas las composiciones para observar posibles diferencias entre las muestras puras y las muestras con Nd en ambas series; y se puede observar que tienen una mayor intensidad los picos rojos correspondientes a la serie Sr_{1-x} que los azules que corresponden a la serie Fe_{12-x} , y para algunas composiciones no hay diferencias. En general se puede decir que los picos se recorren a la derecha, lo que está de acuerdo con una disminución en los parámetros de red en ambas series. El aumento en la intensidad se puede deber a diferentes factores, pero principalmente al factor de estructura atómica, ya que de acuerdo a la ecuación que describe la intensidad de cada pico en el patrón de difracción se tiene que:

$$I = F^2 p \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] e^{-2M} \quad (2)$$

Donde F es el factor de estructura atómica p es el factor de multiplicidad, el término en paréntesis es el factor de polarización de Lorentz y e^{-2M} es el factor de temperatura, dado que el factor de estructura atómica depende de la posición de los átomos como lo indica la siguiente ecuación:

$$F = \sum_i f_i e^{2\pi i(hu_i + kv_i + lw_i)} \quad (3)$$

Donde f es el factor de dispersión atómica u, v, w son las posiciones en la celda unitaria de cada tomo, h, k, l son los índices de Miller de cada reflexión. La suma es sobre todos los átomos en la celda unitaria.

El factor de estructura aumenta con el incremento en el número atómico de cada átomo y dado que el número atómico del Nd es mayor que el del Sr, se concluye que la sustitución que está ocurriendo es la misma para ambas series.

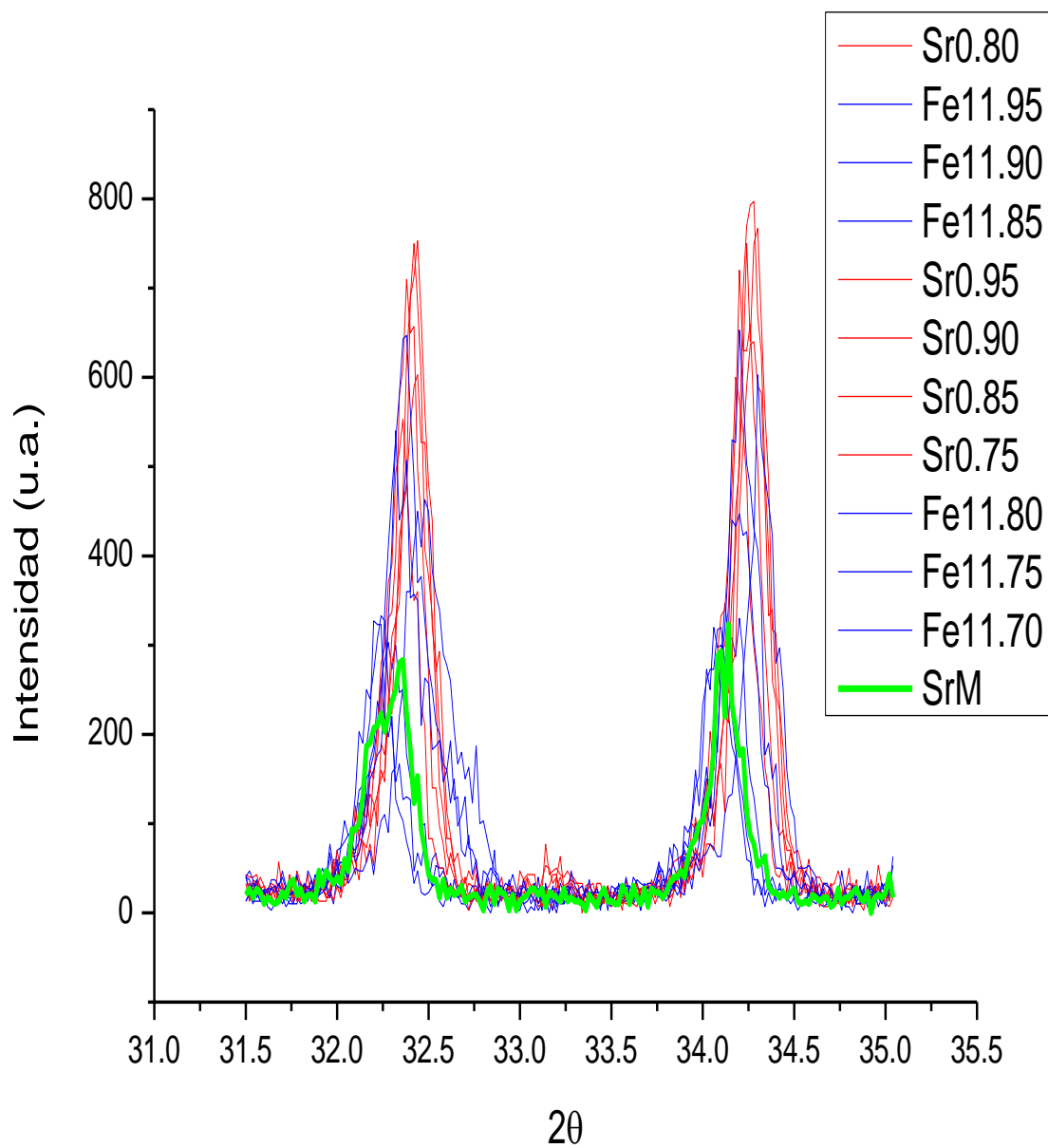


Figura 4.26 Comparación de los picos principales de la muestra $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ obtenidos por medio del programa find it y maud, como se explicó anteriormente con las muestras con composición real $\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{SrNd}_{0.05}\text{Fe}_{11.95}\text{O}_{19}$ reales.

Se puede observar en la Figura 4.26 mayor intensidad en las gráficas azules que corresponden a la serie Sr_{1-x} .

Con el fin de comparar los resultados obtenidos experimentalmente con el modelo dado por Obradors y col., se realizó la simulación del patrón de difracción de la serie $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ con ayuda de los programas MAUD y Find it. Se compararon las muestras preparadas experimentalmente con las simuladas. Los resultados de esta comparación se muestran en las figuras 4.27 a la 4.31 donde se puede observar que los picos que corresponden a la serie Sr_{1-x} en $x=0.8$ son similares, esto puede ser porque a esta composición la sustitución que ocurre es la misma, $Sr_{0.8}Nd_{0.2}Fe_{12}O_{19}$ en ambas series.

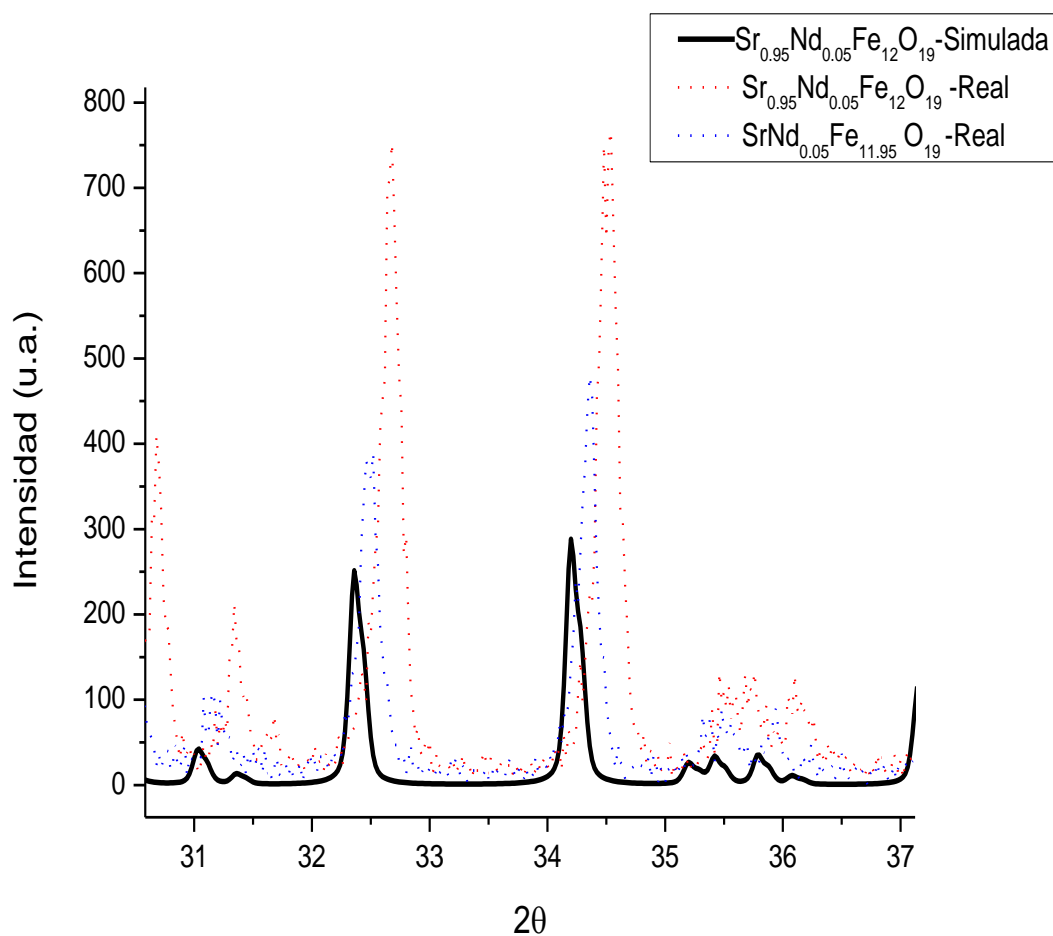


Figura 4.27 Comparación de la muestra $Sr_{0.95}$ simulada con la $Sr_{0.95}$ y $Fe_{11.95}$ reales.

Ambas se recorren a la derecha lo que significa que si hay una disminución de los tamaños de los parámetros de red. Y en ambos casos ocurre lo mismo.

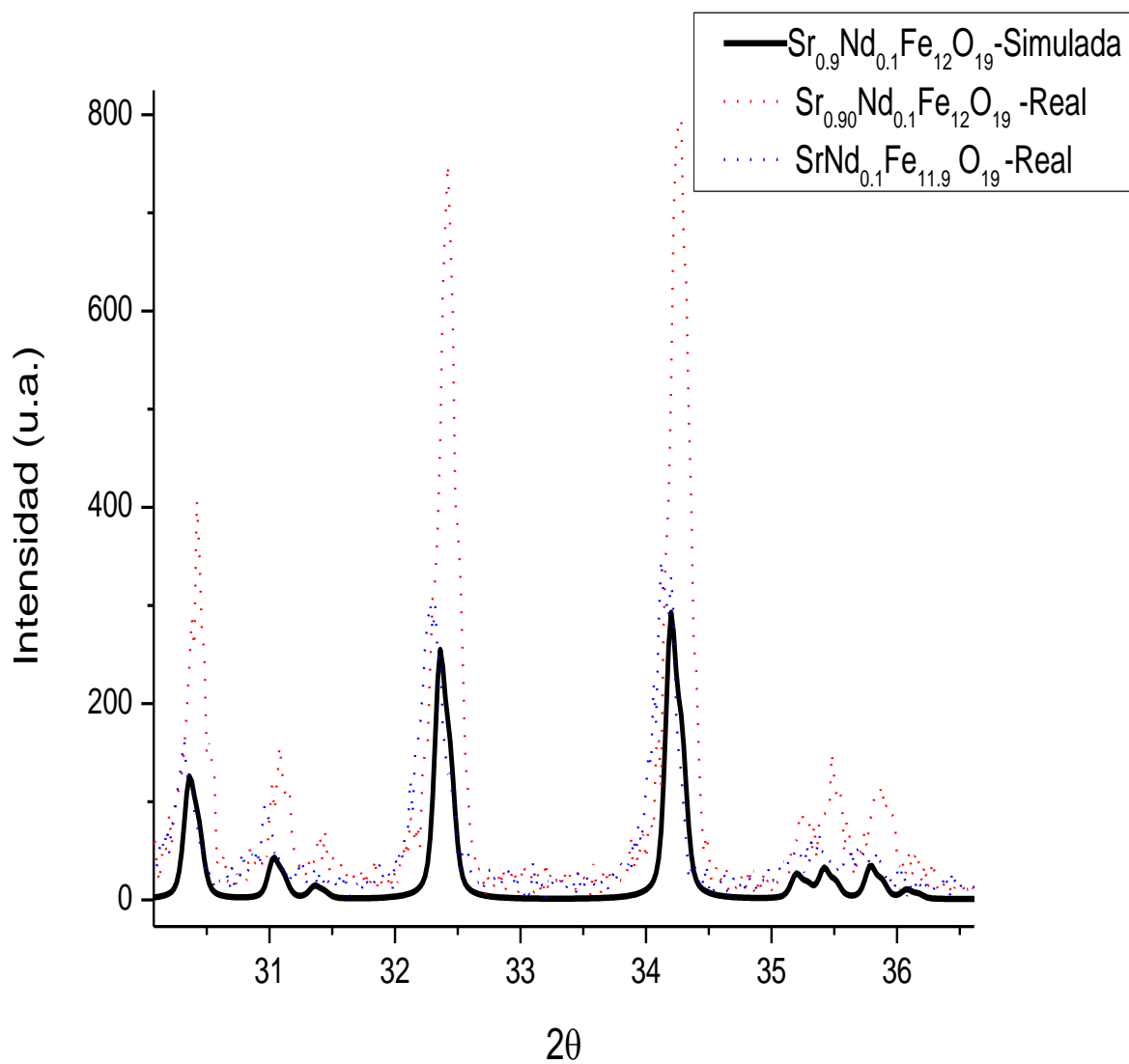


Figura 4.28 Comparación de la muestra Sr_{0.90} simulada con la Sr_{0.90} y Fe_{11.90} reales.

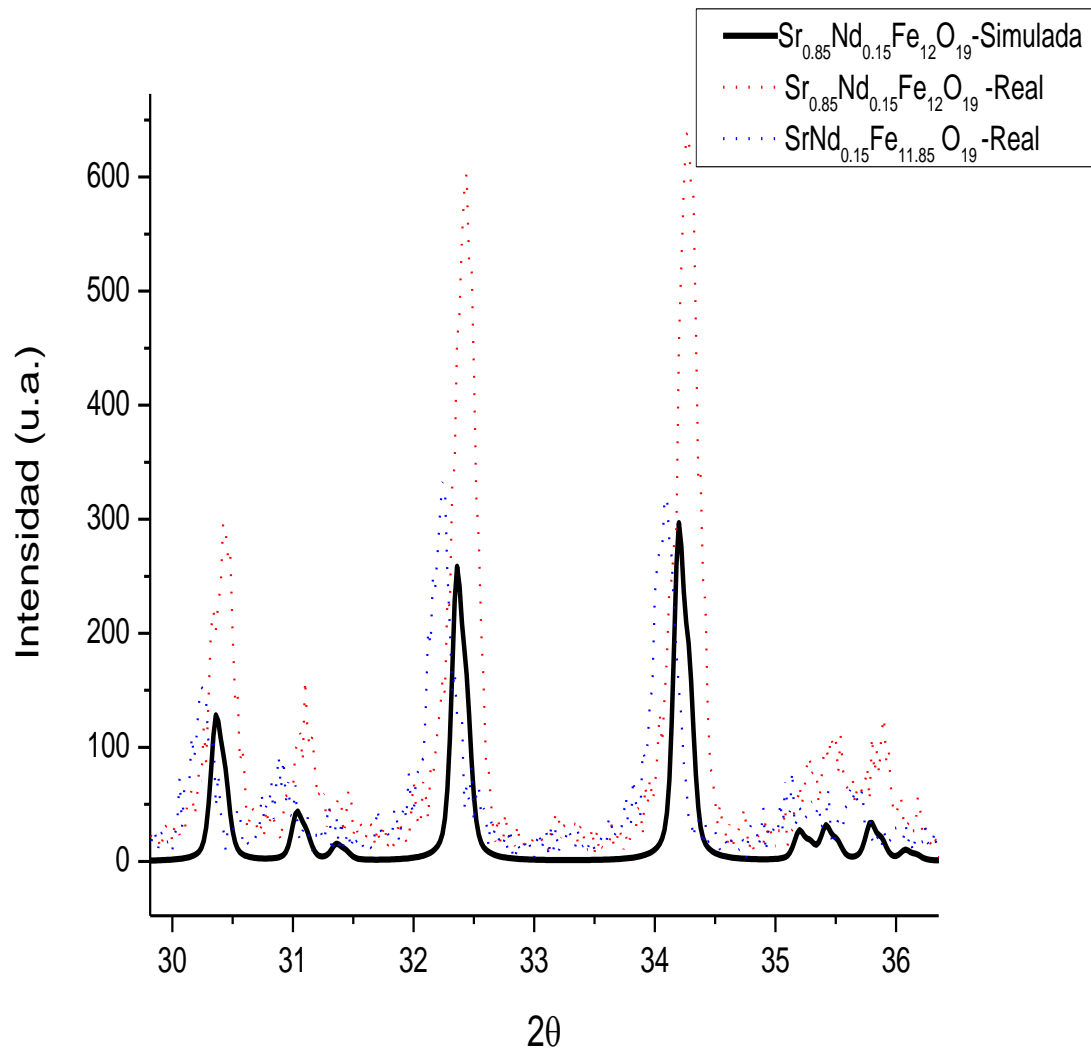


Figura 4.29 Comparación de la muestra $\text{Sr}_{0.85}$ simulada con la $\text{Sr}_{0.85}$ y $\text{Fe}_{11.85}$ reales.

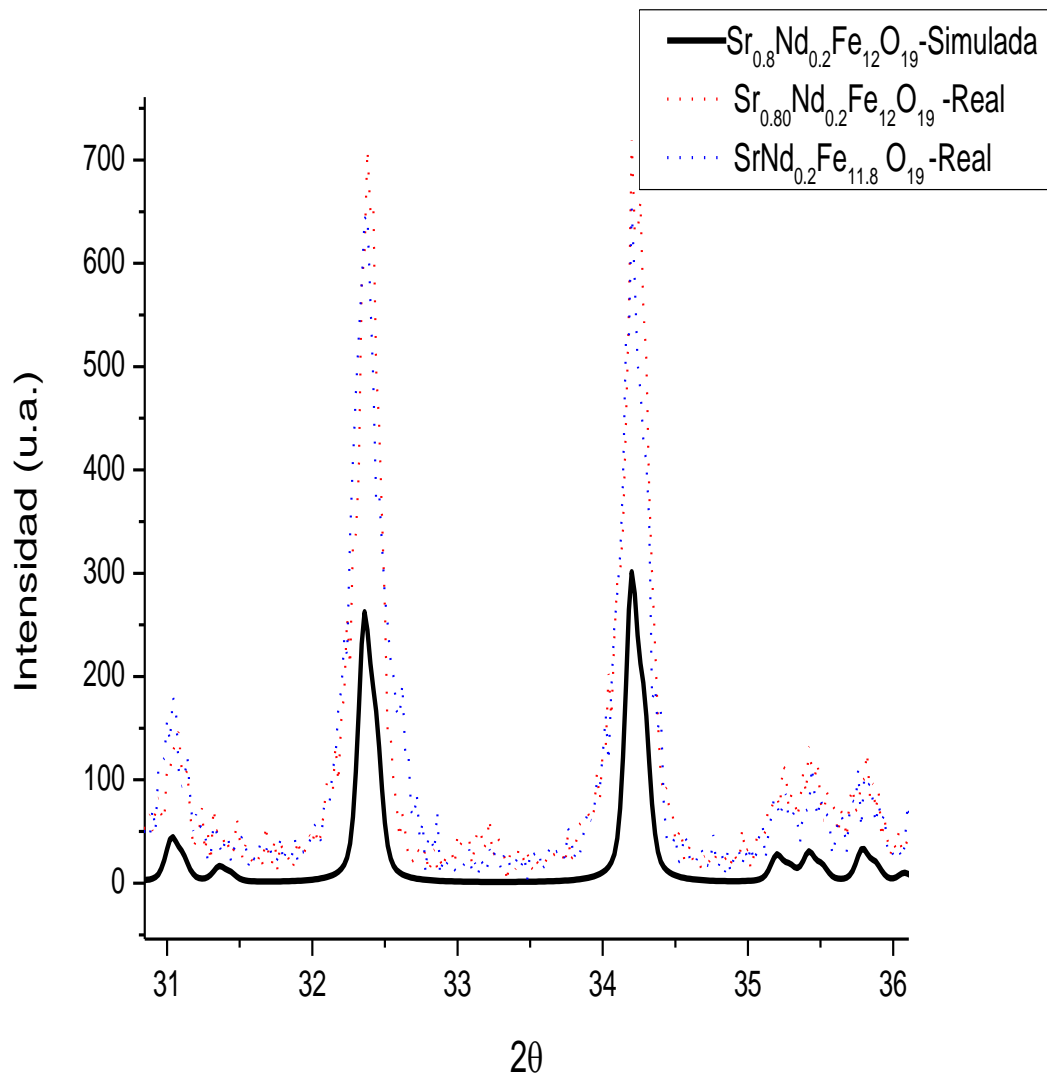


Figura 4.30 Comparación de la muestra $\text{Sr}_{0.8}$ simulada con la $\text{Sr}_{0.8}$ y $\text{Fe}_{11.80}$ reales.

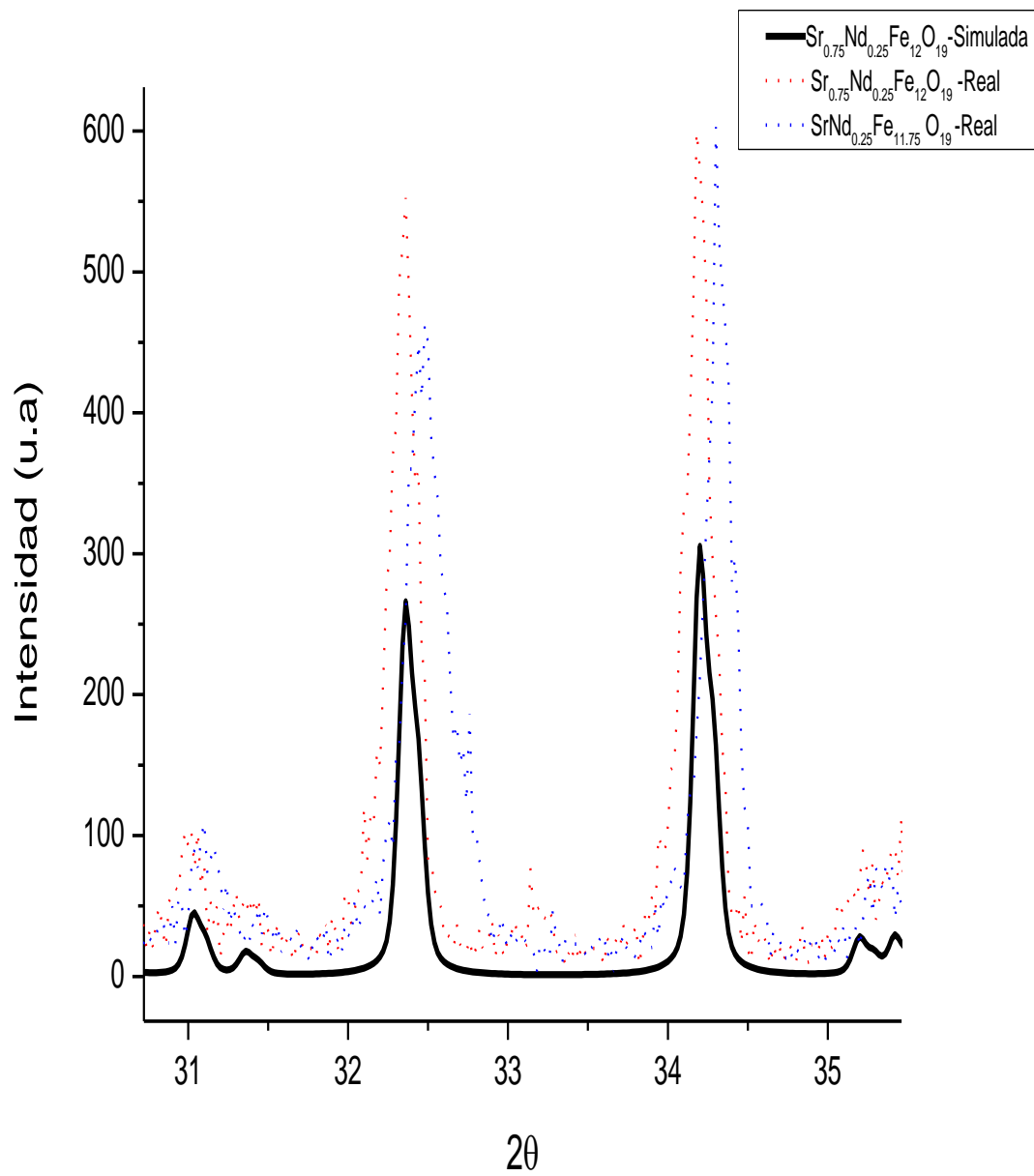
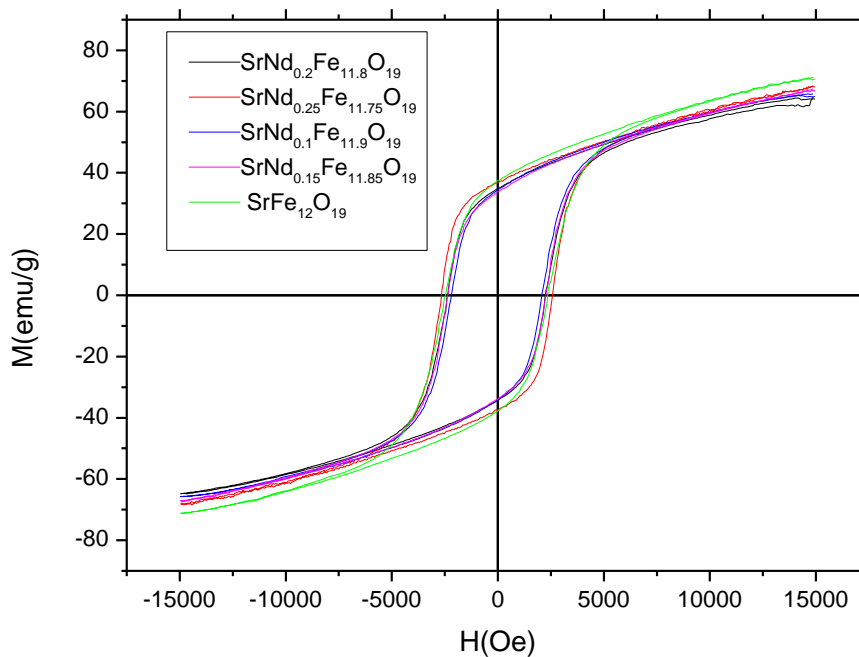


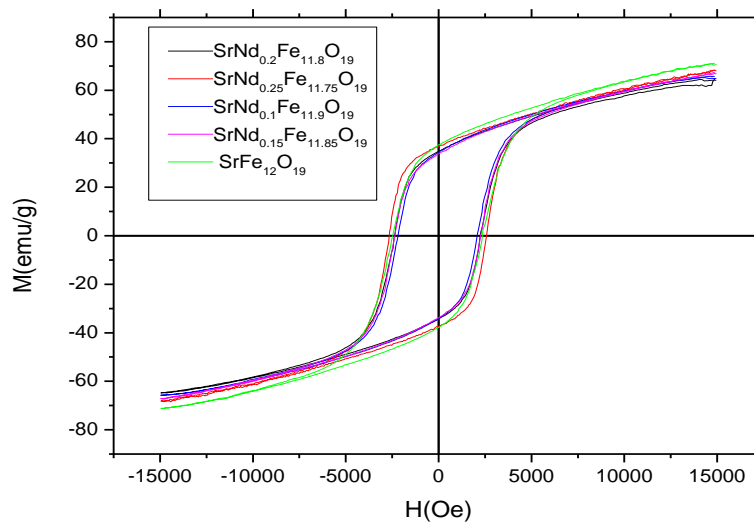
Figura 4.31 Comparación de la muestra $\text{Sr}_{0.75}$ simulada con la $\text{Sr}_{0.75}$ y $\text{Fe}_{11.75}$ reales.

4.4.2 Propiedades magnéticas de las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con ($x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) sintetizadas 1300°C .

Se obtuvo la curva de histéresis para cada una de las muestras sintetizadas a 1300°C durante 1h. En la Figura 4.32a y 4.32b se muestran las curvas de histéresis en ambas series.



a)



b)

Figura 4.32 Magnetización en función del campo aplicado de las muestras sintetizadas 1300°C , a) serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ y b) serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

Los lazos de histéresis muestran un comportamiento similar al de la fase hexagonal pura SrFe₁₂O₁₉, se puede ver en las figuras 4.32a y 4.32b un incremento del campo coercitivo y una disminución en la magnetización y remanencia de las muestras. El incremento en el campo coercitivo se puede deber a cambios en el tamaño de grano en las muestras y a parámetros microestructurales [23].

Debido a que las muestras no se saturaron a 15kOe y suponiendo que las muestras cumplen con el modelo Stoner-Wolhfarth, usado de manera ideal, la magnetización de saturación M_s se calculó por medio de un modelo llamado ley de aproximación a la saturación, abreviado como LAS[28-30]. Se usa la siguiente ecuación

$$M(H) = M_s \left(1 + \frac{A}{H} + \frac{B}{H^2} + \frac{C}{H^3} \right) + \chi_p H \quad (4)$$

Donde $H = H_o - H_a$, H_o es el campo aplicado y H_a es el campo desmagnetizante. El parámetro A está relacionado a vacancias, distorciones de la red. El término A/H se puede despreciar a valores altos del campo[31]. Como se puede ver en la figura 4.29, la dependencia de $M(H)$ sobre H es lineal a altos campos, es por esto que los términos B/H^2 y C/H^3 de la ecuación 1 se pueden ignorar. De aquí, que M_s and χ_p se pueden obtener usando un método de aproximación lineal por mínimos cuadrados usando los 35 últimos datos en la curva de histéresis.

Los términos B/H^2 y C/H^3 están relacionados con la anisotropía magnetocristalina. Para partículas monodominio orientadas aleatoriamente sin interacciones magnéticas entre ellas, B y C pueden expresarse de la siguiente manera [32].

$$B = -\frac{1}{15} H_a^2 \quad (5)$$

$$C = -\frac{2}{105} H_a^3 \quad (6)$$

Donde H_a es el campo de anisotropía. Para ferritas uniaxiales los términos A/H and χ_p en la ecuación 1 pueden ser despreciados en el rango de entre 8 y 20 kOe. Entonces el campo de anisotropía puede obtenerse mediante la siguiente ecuación.

$$H_a = \frac{2K_1}{M_s} \quad (7)$$

Donde solo se considera la constante de anisotropía de primer orden.

De esta manera se obtuvieron la magnetización de saturación M_s , y la constante de anisotropía, en la figura 4.33 se puede observar un ejemplo del cálculo que se realizó para cada una de las muestras.

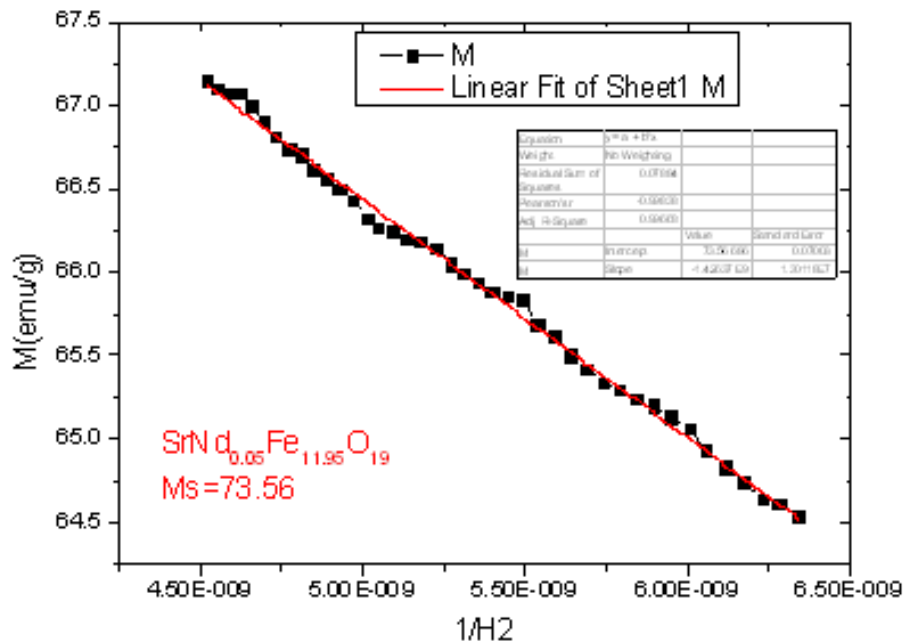


Figura 4.33 Ajuste según el modelo de la Ley de aproximación a la saturación [28-30].

La magnetización de saturación de las muestras es un parámetro intrínseco por lo cual depende en gran manera de la composición de las muestras y en la figura 4.34 podemos observar que en el caso de la sustitución $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ la disminución es constante, en cambio en el caso de la sustitución $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ hay una disminución y luego un incremento.

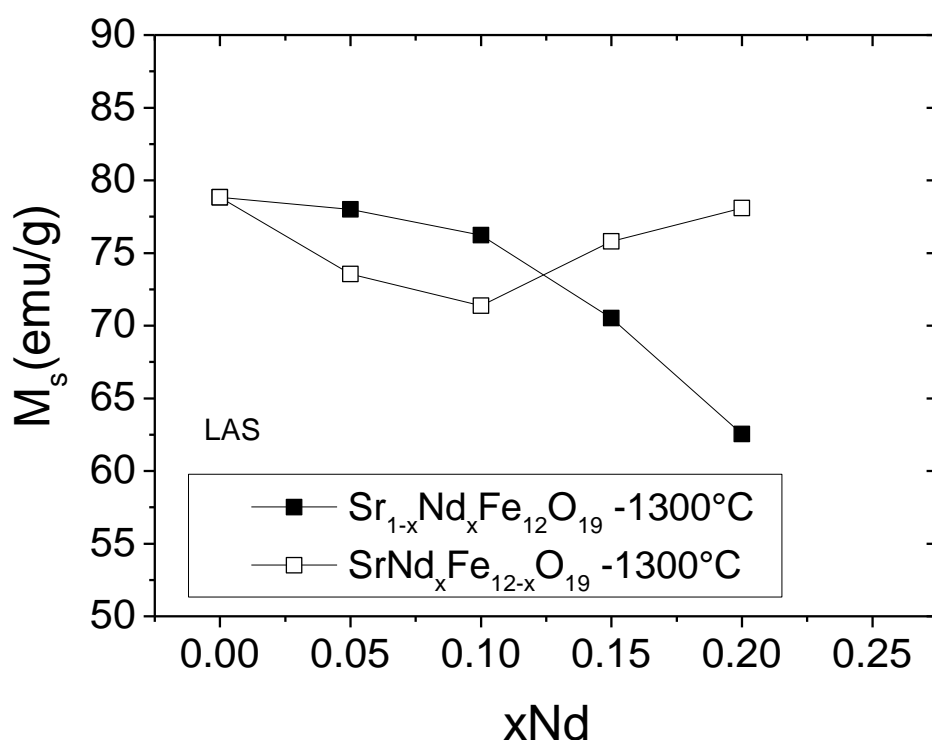


Figura 4.34 Variación de la magnetización de saturación en función del contenido de óxido de neodimio de ambas series.

El decrecimiento en la M_s es debido a que los iones Fe^{3+} (estado $3d_5$ alto espín) se transforman en iones Fe^{2+} (estado $3d_6$ bajo espín) por la sustitución de Nd^{3+} en lugar de Sr^{2+} , y como resultado natural del compuesto para neutralizar la carga, como se indicó en previos reportes la sustitución de La^{3+} for Ba^{2+} or Sr^{2+} en las ferritas tipo M está asociada a un cambio de valencia de Fe^{3+} a Fe^{2+} en los sitios $2a$ o $4f_2$ en el caso de la ferrita de lantano LaM ($\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$) [33] donde se reportó que los iones Fe^{2+} deben estar en los sitios $2a$ [34], esto da lugar a un debilitamiento de las interacciones de intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ (dilución magnética) y doble intercambio $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{2+}$ las cuales son frecuentes en óxidos conteniendo metales con doble valencia[34] y a una disminución del campo magnético interno del material. También se ha reportado que estos iones Fe^{2+} provocan un desarreglo del estado colineal al no colineal y por lo tanto causan una estructura canteda [34]. A este desarreglo se le conoce como "Spin canted" (anti) ferromagnetismo, es una condición especial en la que los momentos antiparalelos son deflectados del plano antiferromagnético, dando como resultado un magnetismo neto más débil. Es importante mencionar que la magnetización de las muestras tiende a bajar debido a que los iones Fe^{3+} tienen una magnetización mayor ($5\mu_B$) que los iones Fe^{2+} ($4\mu_B$) [19].

Sin embargo es importante mencionar que el decrecimiento en M_s fue máximo cuando la composición fue de $x=0.25$, por lo cual este decrecimiento puede deberse también a la presencia de las fases no magnéticas a altas concentraciones de Nd, como SrFeO_3 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [33]. Esto también se corroboró cuando se agregó Nd con ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) la coercitividad de las muestras se incrementa notablemente a pesar de que no se obtuvieron fases puras, de aquí se concluye que las fases secundarias actúan como inhibidoras en el crecimiento de grano, lo cual ya se había obtenido en reportes previos [23].

La constante de anisotropía, K , calculada de acuerdo con el modelo Stoner Wolfarth, es un parámetro intrínseco de las muestras y como se puede observar en la figura 4.35 hay un ligero aumento en $x=0.05$ en la serie con fórmula $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, seguido de una disminución hasta $x=0.25$, en cambio en la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$, no se observa una variación homogénea, esto es debido a que la estequiometría de las muestras no está bien definida.

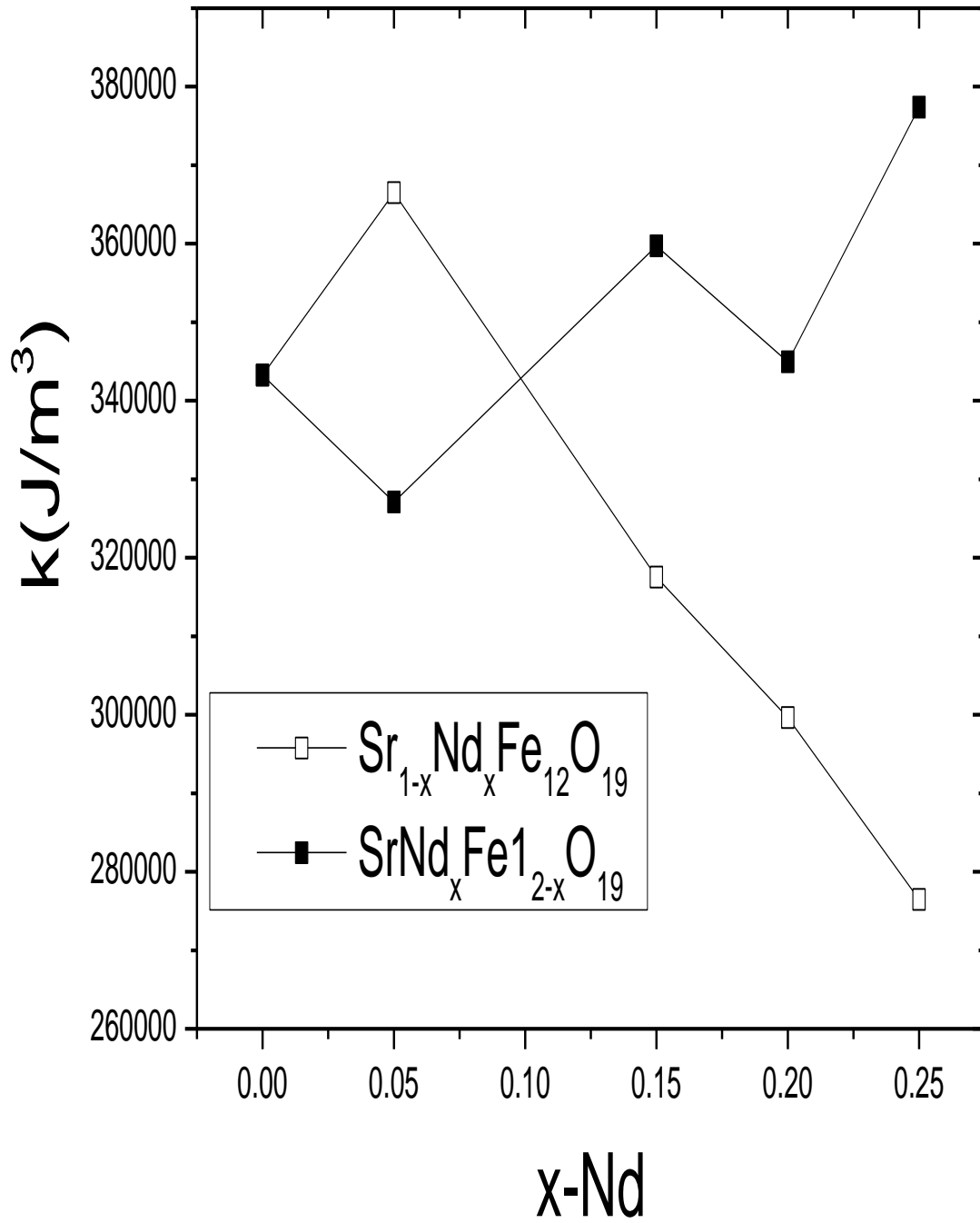


Figura 4.35 Constante de anisotropía magnetocristalina, K , calculada usando el Modelo de Stoner-Wolfarth.

En las Tablas 7 y 8 se muestra un resumen de las propiedades magnéticas de las muestras.

Tabla 4.7. Resumen de los resultados obtenidos de la caracterización magnética: Magnetización de saturación M_s , Magnetización de remanencia M_r , campo coercitivo H_c y temperatura de Curie para la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$

$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$				
Composición nominal	M_s(LAS) [emu/g]	M_r[emu/g]	H_c(Oe)	T_c (°C)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	78.84	37.63	2469.23	457.023
$\text{Sr}_{0.95}\text{Nd}_{0.05}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	77.99	36.90	2753.84	455.41
$\text{Sr}_{0.9}\text{Nd}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	76.22	39.56	2861.53	450.73
$\text{Sr}_{0.85}\text{Nd}_{0.15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	70.52	35.72	2523.07	449.04
$\text{Sr}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	62.53	31.17	2661.53	446.04
$\text{Sr}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	60.18	32.66	2561.53	443.9

Tabla 4.8. Resumen de los resultados obtenidos de la caracterización magnética: Magnetización de saturación M_s , Magnetización de remanencia M_r , campo coercitivo H_c y temperatura de Curie para la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

$\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$				
Composición Nominal	M_s(LAS) [emu/g]	M_r[emu/g]	H_c(Oe)	T_c(°C)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	78.84	37.63	2469.23	457
$\text{SrNd}_{0.05}\text{Fe}_{11.95}\text{O}_{19}$	73.56	46.15	1961.53	455
$\text{SrNd}_{0.1}\text{Fe}_{11.90}\text{O}_{19}$	71.36	34.51	2207.69	455
$\text{SrNd}_{0.15}\text{Fe}_{11.85}\text{O}_{19}$	75.8	33.83	2376.92	455
$\text{SrNd}_{0.2}\text{Fe}_{11.80}\text{O}_{19}$	78.08	35.02	2369.23	455
$\text{SrNd}_{0.25}\text{Fe}_{11.75}\text{O}_{19}$	67.93	37.25	2630.76	454

Se sabe que la estructura magnética de las ferritas hexagonales está gobernada por interacciones de superintercambio a través de los iones oxígeno y es colineal cuando los iones hierro no son reemplazados por iones diamagnéticos[39]. En el caso de agregar Nd, puede ser posible que la estructura se desvíe de ese arreglo colineal, a causa del que el Nd tiene un momento magnético que interviene con los átomos de Fe más próximos al Sr, por lo tanto puede haber un decremento de la temperatura de Curie, que es otro parámetro intrínseco de las muestras, esta temperatura depende de la energía de intercambio, que es provocada por la presencia de diferentes tipos de átomos y su arreglo en la estructura cristalina[19]. Un modelo de Hamiltoniano que es usado ampliamente para describir la interacción de momentos locales y la dependencia de la temperatura de la magnetización se basa en la interacción que propuso Heisenberg:

$$H = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{S}_i \cdot \hat{S}_j \quad (8)$$

De donde se puede obtener la siguiente expresión para la temperatura de Curie

$$T_c = \frac{2zJ_0S(S+1)}{3k_B} \quad (9)$$

Donde:

z es el número de vecinos más próximos acoplados por la interacción de intercambio.

J_0 denota el promedio de la interacción de intercambio entre átomos vecinos interactuando.

S es el número cuántico = $1/2$.

k_B es la constante de Boltzman

La interacción de intercambio determina la orientación de los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} con un momento magnético de $5 \mu_B$. La presencia de una estructura canteda puede ser provocada por dos razones: el Nd^{3+} tiene un momento magnético de $3 \mu_B$ y al estar ocupando las posiciones del Sr^{2+} en la estructura cristalina, interacciona de manera indirecta con las uniones Fe-O-Fe, que se encuentran cercanas al sitio del Sr^{2+} ; de tal manera que los iones Fe se desvían de su arreglo colineal. Además, se sabe de acuerdo con reportes anteriores, que la sustitución de un ion divalente Ba^{2+} o Sr^{2+} por uno trivalente como La^{3+} está asociada con un cambio de valencia de un Fe^{3+} por fórmula unitaria a un Fe^{2+} este cambio de valencia puede reducir la fuerza de esta interacción debido a la presencia de mas iones Fe^{2+} . Por lo tanto, puede ocurrir una desviación del arreglo colineal a un arreglo no colineal [23]. Esto es lo que se conoce como una estructura canteda de espines y es coherente con un decrecimiento en la T_c , con el incremento de iones Nd^{3+} sustituyendo a iones Sr^{2+} , lo que a su vez provoca que más iones Fe^{3+} cambien a Fe^{2+} con el fin de conservar la neutralidad en la carga del compuesto. En la figura 4.36 se puede observar que en la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ disminuye regularmente con el incremento en el contenido de Nd mientras que en la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ no se observa una variación constante.

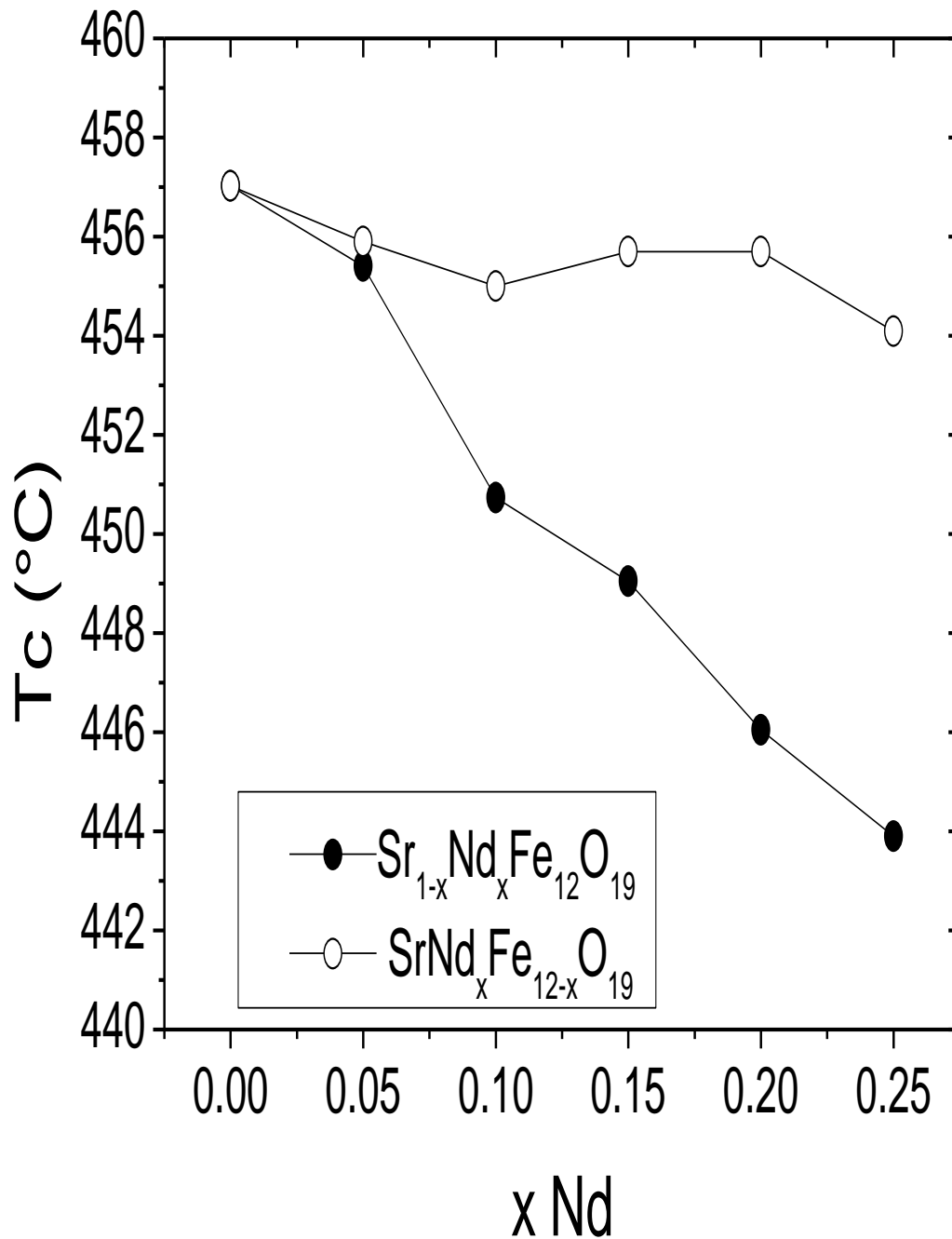


Figure 4.36 Variación de la temperatura Curie en función del contenido de óxido de neodimio de las dos series.

Las propiedades magnéticas de las ferritas hexagonales se han investigado por diversos métodos. Esto es porque el reemplazo de alguno de los iones Fe por cationes de otros metales permite la creación de diferentes tipos de ordenamiento magnético de un arreglo

axial colineal a una estructura magnética desordenada canteda mientras que se mantiene la misma estructura cristalina [36]. Tales investigaciones son de gran interés para lograr una mejor explicación de la naturaleza del orden magnético y para obtener materiales magnéticos con propiedades que sean reproducibles.

4.4.3 Resultados de la caracterización por espectroscopia Mössbauer de las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con $(x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)$ sintetizadas a 1250°C y 1300°C .

Para estudiar el posible reemplazo de los iones Fe^{3+} por los iones Nd^{3+} como lo sugiere la formula nominal $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ o el reemplazo de Sr^{2+} por Nd^{3+} como lo sugiere la formula $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ se llevó a cabo también una investigación mediante espectroscopia Mössbauer [35] para los dos tipos de series. Los resultados de la caracterización por medio de espectroscopia Mössbauer se muestran en las figuras 4.38 y 4.39. Los espectros se midieron a temperatura ambiente, los resultados de cada medición se recolectaron durante una semana. Los espectros son el resultado de la superposición de una serie de sextetos de Zeeman que corresponden a los diferentes ambientes que rodean a cada uno de los iones Fe^{3+} presentes en la muestra. Con esta investigación es posible identificar cinco subredes que caracterizan las ferritas hexagonales [36]. Se pueden distinguir tres tipos de configuraciones: 2a, 12k, y 4f₂ octaedrales, 4f₁ tetraedrales, y 2b trigonal bipiramidal.

Otros parámetros que nos permiten observar lo que sucede alrededor del núcleo de Fe son el corrimiento isomérico, el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico y magnético y el campo hiperfino, con frecuencia pueden ser usados para identificar un compuesto particular. En la figura 4.37 podemos observar un esquema representativo de la manera como se obtienen estos parámetros.

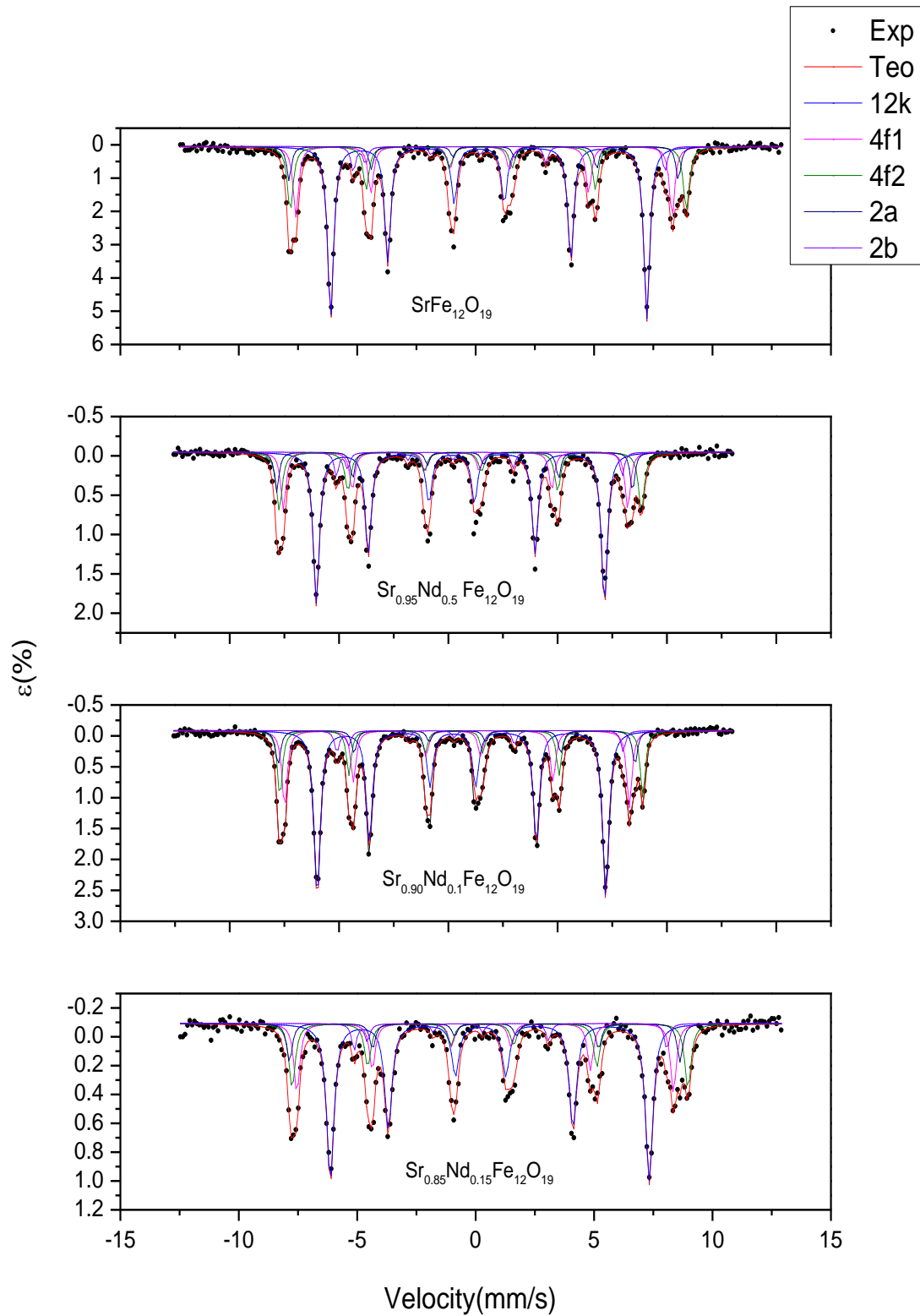


Figura 4.37 Espectro Mössbauer de las muestras $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

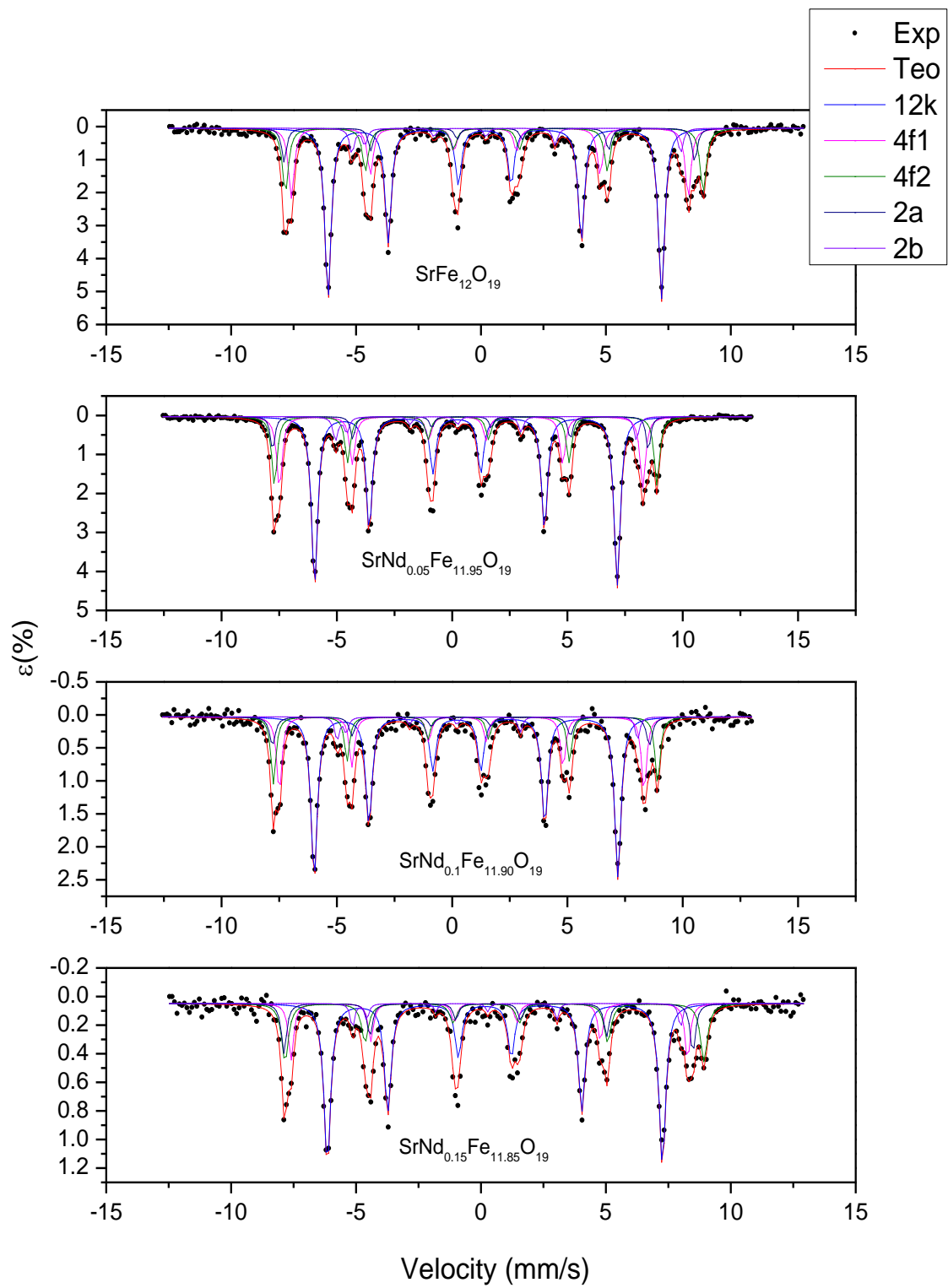


Figura 4.38 Espectro Mössbauer de las muestras $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

En las Tablas 4.9 y 4.10 se muestra un resumen con los parámetros hiperfinos obtenidos a partir de la espectroscopía Mössbauer para los dos tipos de series.

Tabla 4.9 Parámetros hiperfinos obtenidos a partir de la espectroscopía Mössbauer de la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

$\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	X	12k	4f1	2a	4f2	2b
$H_{\text{eff}}(\text{T})$	0	41.49	49.36	51.08	51.97	40.90
	0.05	40.95	48.95	50.57	51.48	40.63
	0.1	41.02	49.00	50.71	51.58	40.68
	0.15	41.84	49.42	51.23	51.93	41.03
$\Delta E_Q(\text{mm/s})$	0	0.3997	0.1811	-0.0117	0.3163	2.2549
	0.05	0.3978	0.1619	-0.0432	0.3438	2.2358
	0.1	0.3955	0.1700	-0.0407	0.3375	2.2137
	0.15	0.3878	0.1607	-0.0345	0.3250	2.2211
$\delta_{\text{IS}}(\text{mm/s})$	0	0.3527	0.2623	0.3438	0.3756	0.2861
	0.05	0.3528	0.2515	0.3105	0.3772	0.2985
	0.1	0.4051	0.3112	0.3957	0.4287	0.3436
	0.15	0.4041	0.3206	0.4020	0.4440	0.3617

Tabla 4.10 Parámetros hiperfinos obtenidos a partir de la espectroscopía Mössbauer para la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

$\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$	X	12k	4f1	2a	4f2	2b
H_{eff} (T)	0	41.49	49.36	51.08	51.97	40.90
	0.05	40.78	48.96	50.63	51.54	40.55
	0.1	40.92	49.15	50.79	51.77	40.55
	0.15	41.68	49.33	50.86	52.11	40.82
ΔE_Q (mm/s)	0	0.3997	0.1811	-0.0117	0.3163	2.2549
	0.05	0.3924	0.1570	-0.0466	0.3156	2.2580
	0.1	0.3977	0.1806	-0.0118	0.3146	2.3474
	0.15	0.4018	0.1455	-0.0058	0.3263	2.1915
δ_{IS} (mm/s)	0	0.3527	0.2623	0.3438	0.3756	0.2861
	0.05	0.4004	0.3107	0.3854	0.4274	0.3378
	0.1	0.4038	0.3231	0.3875	0.4222	0.3533
	0.15	0.3555	0.2614	0.2954	0.3776	0.3268

4.4.3.1 Ocupación de los iones Fe

La intensidad de cada sexteto es directamente proporcional al número de átomos de hierro en cada sitio [40], entonces se puede dar un estimado del porcentaje de ocupación en cada sitio. En las figuras 4.40 y 4.41 se muestran los valores de la ocupación de los sitios en ambas series.

La ocupación de los iones Fe^{3+} es un parámetro que nos permitió decidir sobre el tipo de sustitución que estaba ocurriendo, la ocupación no disminuye en ningún caso por lo tanto no hay evidencia de que los iones Fe^{3+} estén siendo sustituidos por iones Nd^{3+} . Esto nos indica que Nd^{3+} sustituye a Sr^{2+} en ambas series, entonces, a pesar de que se parta de fórmulas nominales diferentes. Según lo habían mencionado varios autores [15-41] la disminución en la magnetización de saturación al agregar iones Nd a la estructura

cristalina $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se debe a que se sustituyen Fe^{3+} por Nd^{3+} , esto se explicaba con base en que el momento magnético del Nd es menor que el del Fe y al ser reemplazado Fe por Nd provoca una disminución de la magnetización de las muestras sin embargo, con este estudio se puede comprobar que la disminución en la magnetización de saturación M_s no es debida a la sustitución de Fe por Nd ya que la ocupación de los iones Fe no baja. .

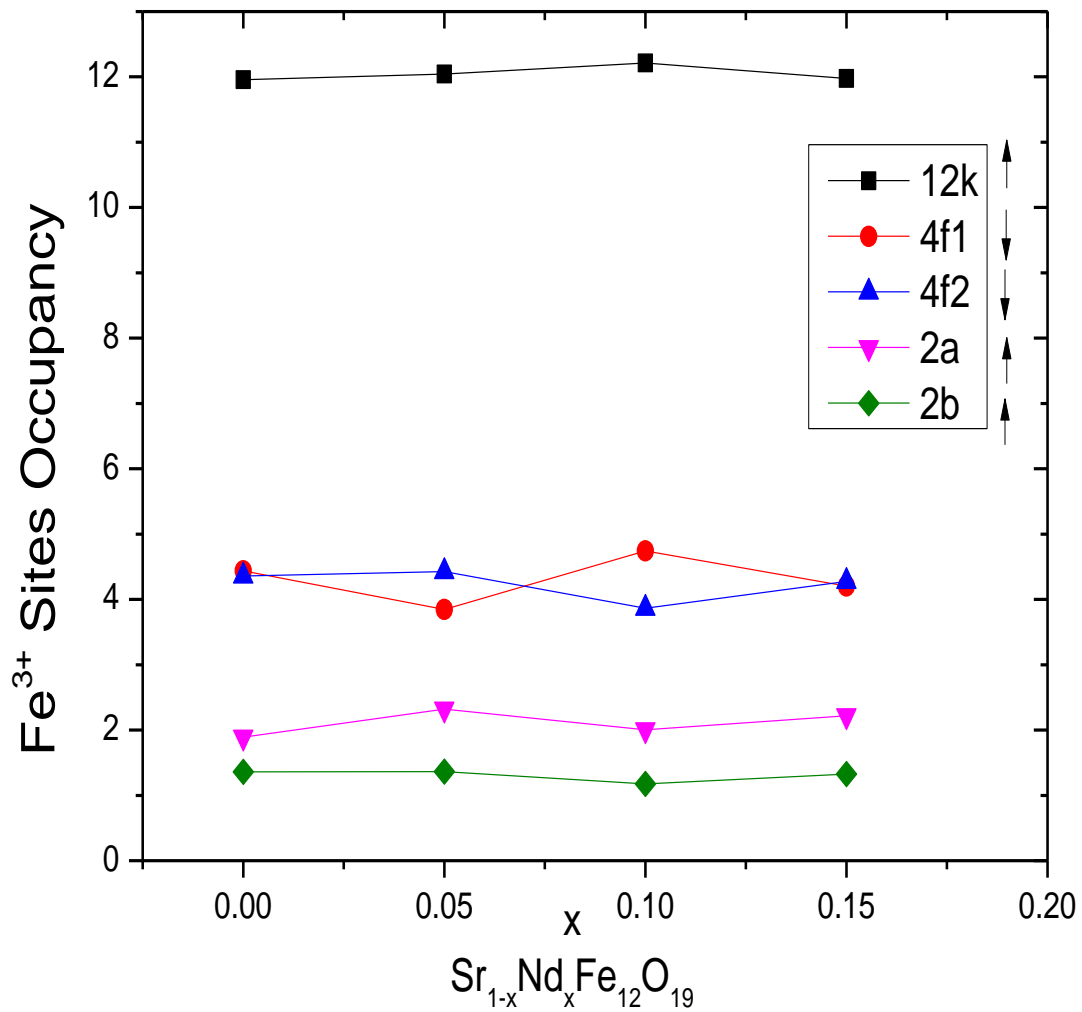


Figura 4.39 Ocupación de los iones Fe^{3+} de los cinco sitios de la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

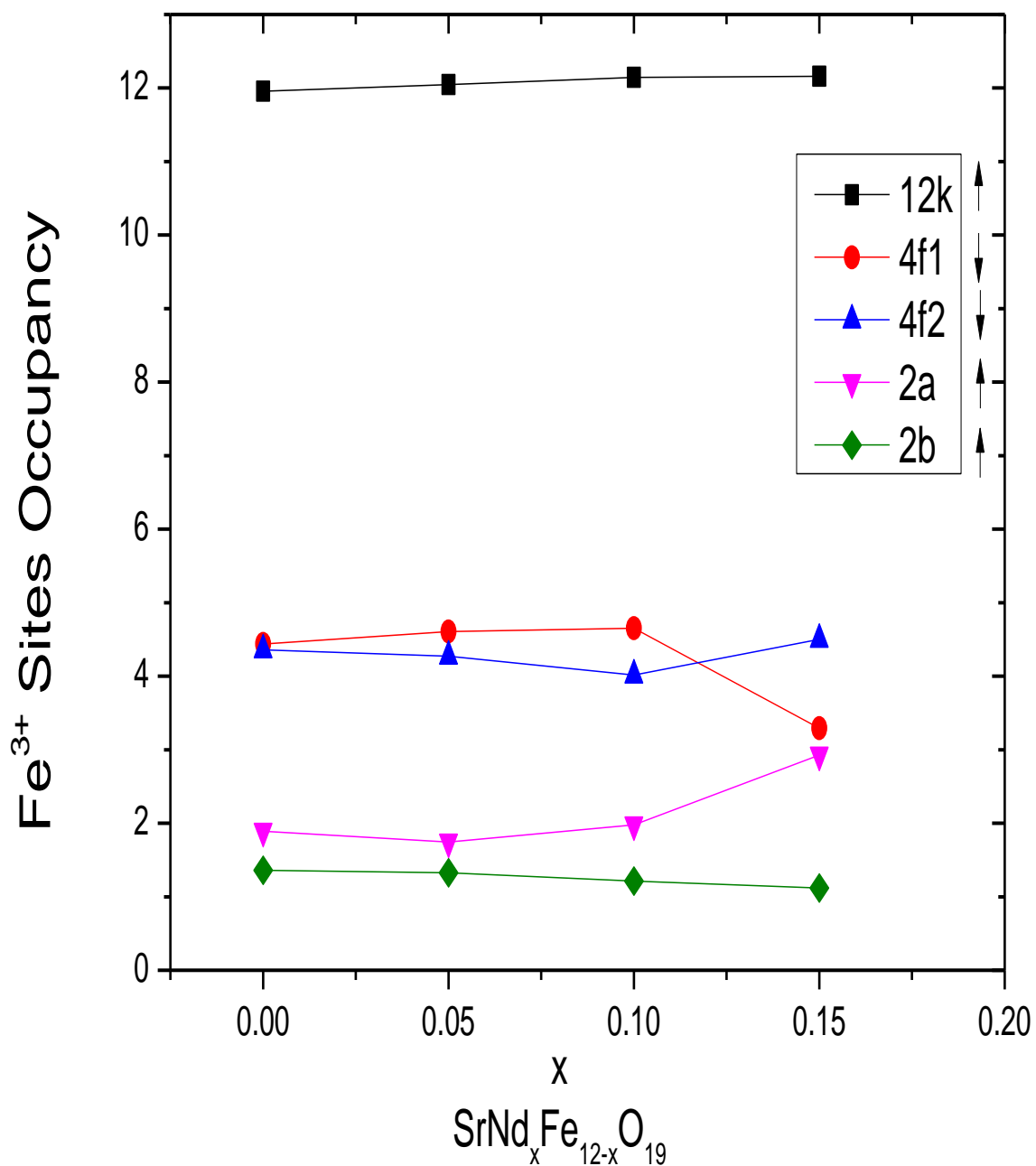


Figura 4. 40 Ocupación de los iones Fe^{3+} de los cinco sitios de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

En las Figuras 4.41 y 4.42 se muestran los resultados obtenidos del corrimiento isomérico conforme se incrementa el contenido de Nd, se puede observar un aumento en el corrimiento isomérico que es provocado por una disminución en la densidad de carga

electrónica alrededor de todos los sitios de hierro para todas las muestras, esta disminución en la densidad de carga se debe a un traslape en los orbitales. Esto se puede interpretar como un aumento en el grado de covalencia de las muestras [42-43].

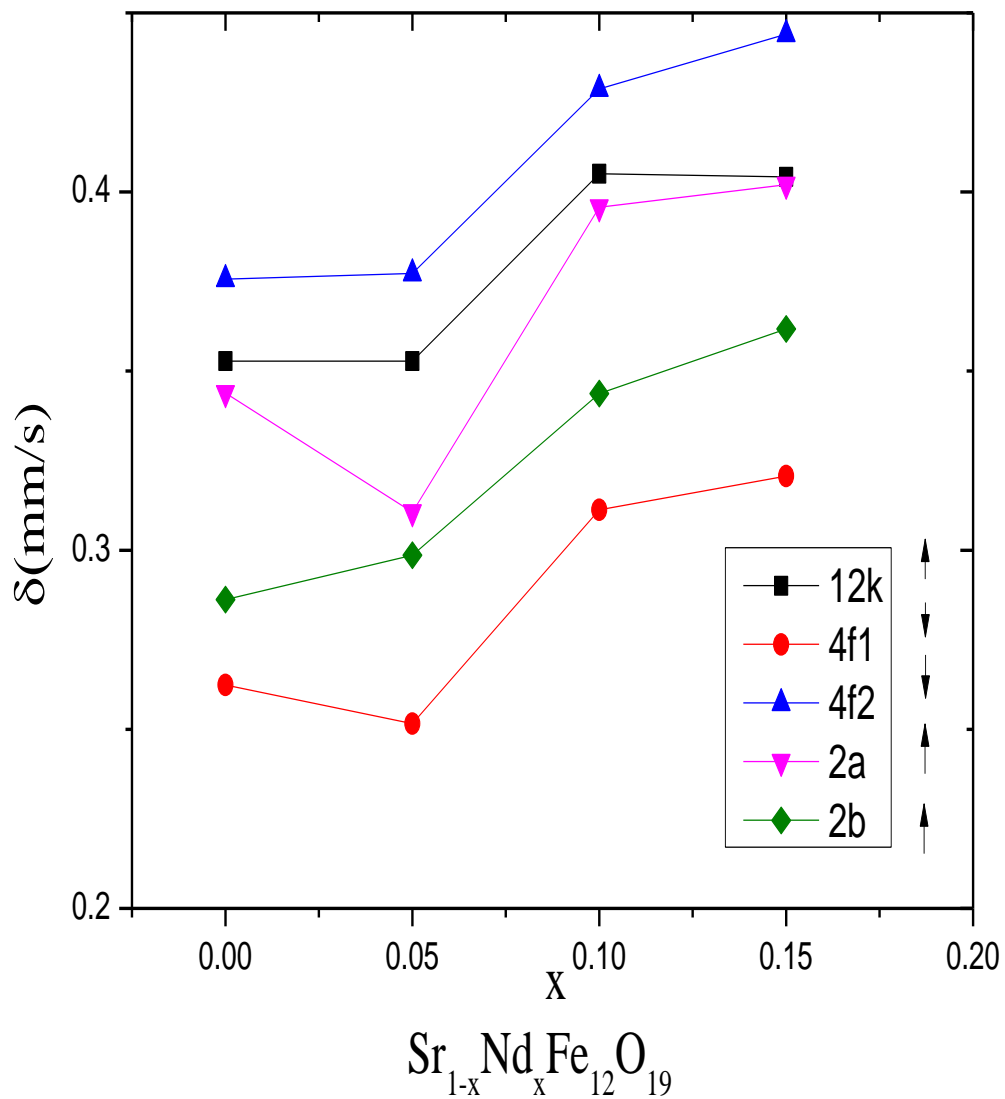


Figura 4.41 Corrimiento isomérico en función del contenido de óxido de neodimio de la serie $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$.

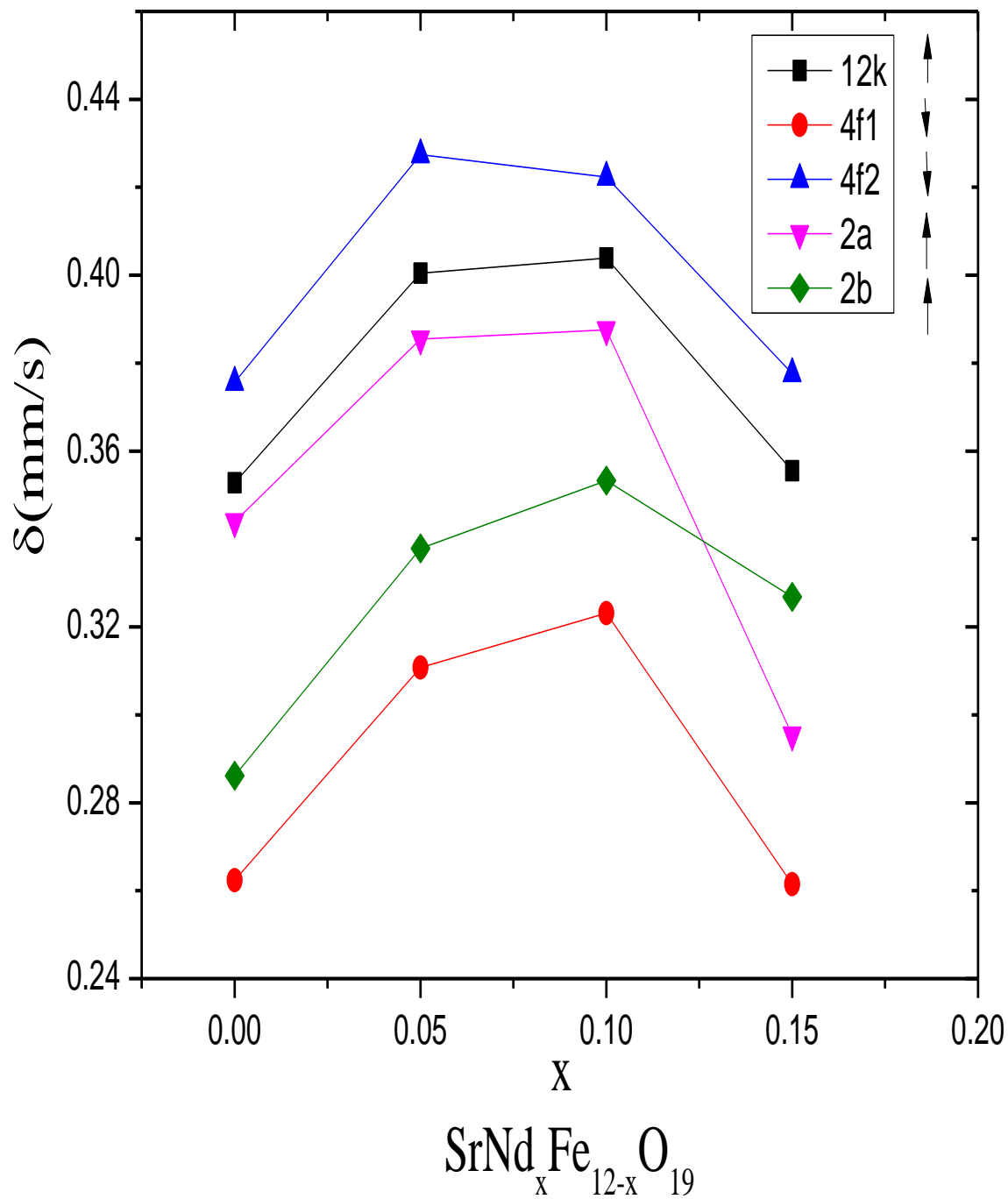


Figura 4.42 Corrimiento isomérico en función del contenido de óxido de neodimio de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

El aumento en el grado de covalencia nos indica que las muestras aumentan su grado de conductividad, lo cual está de acuerdo con reportes previos [15-16]. Esto confirma que algunos iones Fe^{3+} cambian de valencia a iones Fe^{2+} y debido a este cambio de valencia aumenta el mecanismo conocido como *hopping* [2] por lo cual aumenta la conductividad eléctrica. Con esto podemos demostrar que la magnetización de saturación, M_s , baja debido a que Sr está siendo reemplazado por Nd, por lo tanto hay cambio de valencia de Fe^{3+} a Fe^{2+} debido a la presencia de Nd^{3+} cerca de los lugares donde ocurre la sustitución, lo cual provoca la estructura canteda y por lo tanto la temperatura de Curie también baja, en ambas series, solo que en diferente proporción.

4.4.3.3 La interacción cuadrupolar eléctrica y magnética

La interacción cuadrupolar, ΔQ , proviene del hecho de que la distribución de la carga eléctrica del núcleo no es perfectamente esférica, y las fuerzas electrostáticas entre los ligandos que rodean al núcleo y la parte no esférica de la carga nuclear tienden a orientar el eje del núcleo en la dirección de los ligandos, produciéndose un desdoblamiento de los niveles energéticos del núcleo en $(2I+1)$ subniveles, donde I es el espín nuclear. A partir de los valores del desdoblamiento cuadrupolar se obtiene información sobre la estructura electrónica, propiedades de enlace, de la simetría y del número de coordinación nuclear. Esta interacción no presenta variaciones importantes con la sustitución de Nd por Sr en ninguna de las dos series, excepto en la posición 2b del Fe donde se observa una ligera disminución, esto está de acuerdo a reportes anteriores ya que al ser sustituido Sr por Nd, el sitio 2b es el más cercano a la posición del Sr por lo tanto puede haber una variación de ΔQ , esto se muestra en las Figuras 4.44 y 4.45.

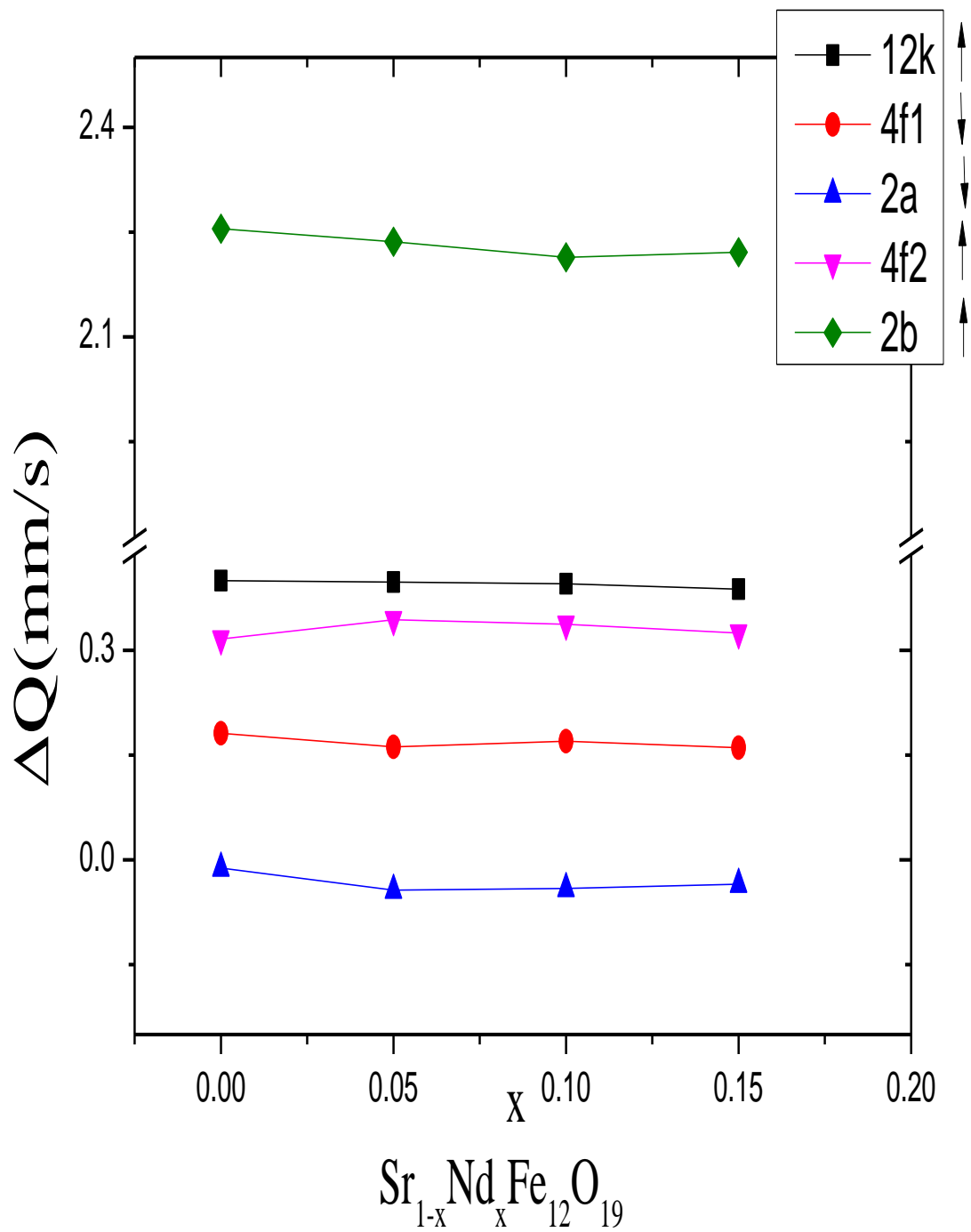


Figura 4.43 Desdoblamiento cuadrupolar, ΔQ , en función del contenido de Nd en la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

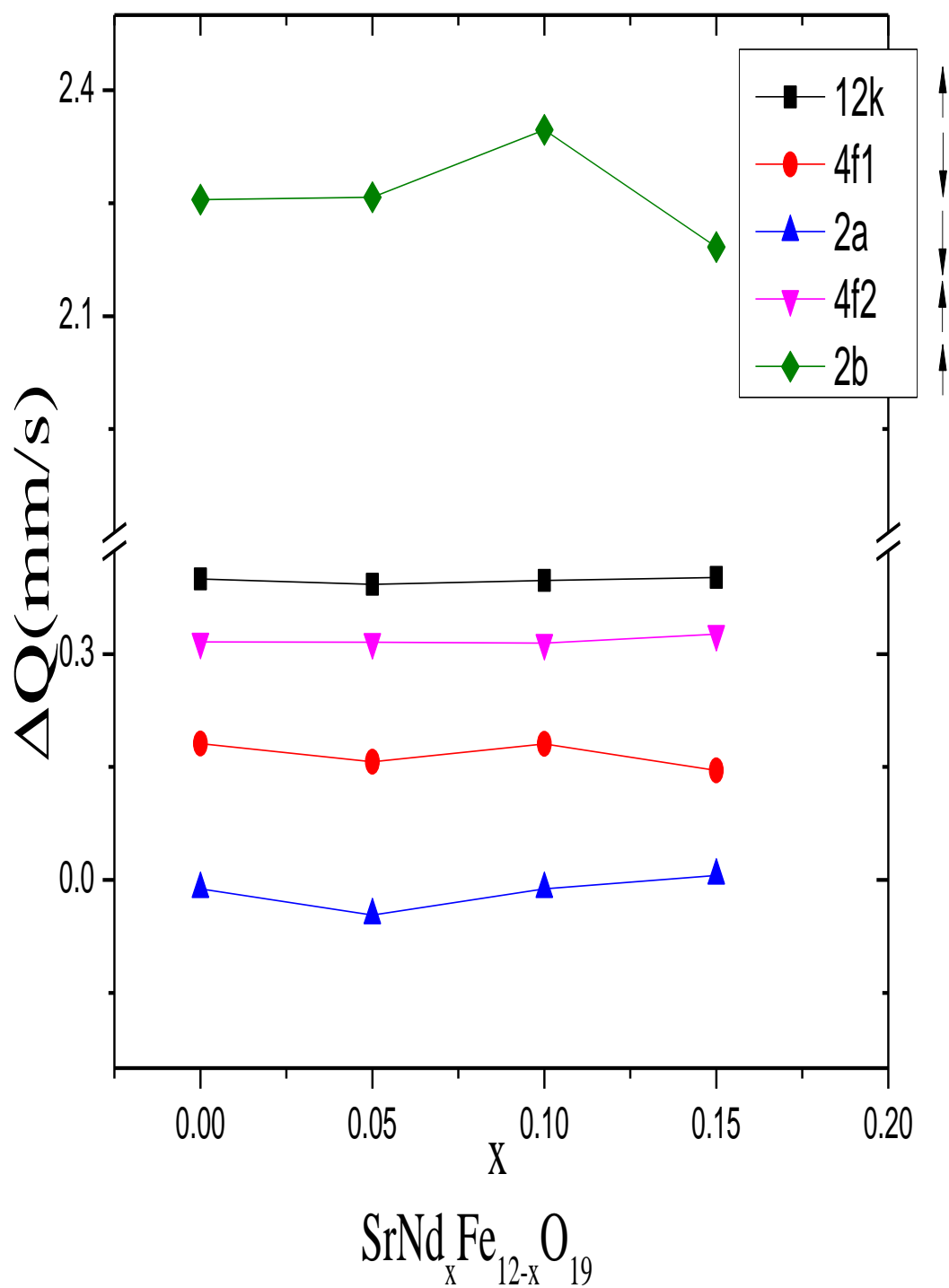


Figura 4.44 Desdoblamiento Cuadrupolar, ΔQ , en función del contenido de Nd en la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

4.3.3.4 Campo hiperfino H_n

El campo efectivo H_{eff} depende de dos componentes: H_{int} Campos magnéticos y átomos diferentes al Fe. Y (Campo hiperfino) H_n producido por propios electrones del Fe. H_n depende a su vez de tres componentes: H_D Interacción dipolar del núcleo con los espines del propio átomo Mössbauer H_L Campo producido por la interacción dipolar con el momento magnético electrónico orbital del átomo Mössbauer y H_s Interacción con la densidad de spin en el núcleo interacción de contacto de Fermi. El campo efectivo, B_{eff} , que determina el espectro Mössbauer observado es la resultante de todas las componentes anteriores. En un ferromagneto la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos atómicos provoca un fenómeno cooperativo de alineamiento de los espines. En ausencia de un campo externo y a $T \ll T_c$, el campo efectivo es exactamente igual al campo magnético hiperfino que se acaba de describir. En este trabajo se midieron muestra ferrimagnéticas, las muestras consistirían de muchos dominios magnéticos, cada uno magnetizado con la dirección del eje fácil. En el caso del Fe metálico los ejes fáciles coinciden con las direcciones de los ejes del cubo, de manera que en una muestra policristalina desmagnetizada todas las direcciones de fácil magnetización deben estar igualmente representadas, es decir, las intensidades de las seis líneas estarían en la razón 3:2:1:1:2:3. Como se puede observar en las figuras 4.46 y 4.47 el campo hiperfino presenta una pequeña variación con el aumento de Nd^{3+} en ambas series disminuye y luego vuelve a su valor original para $x=0.15$.

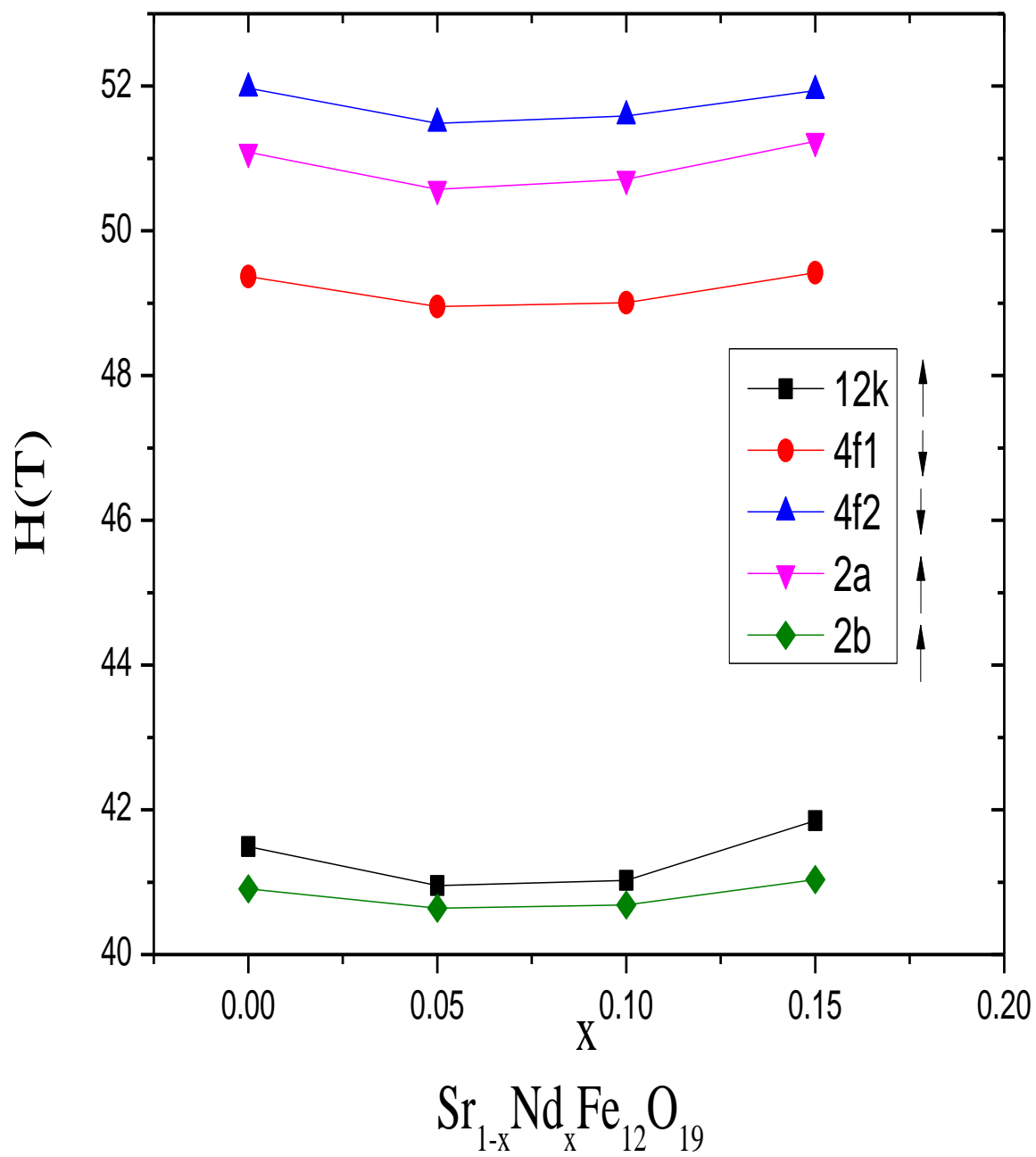


Figura 4.45 Campo Hiperfino, H , en función del contenido de óxido de neodimio en la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

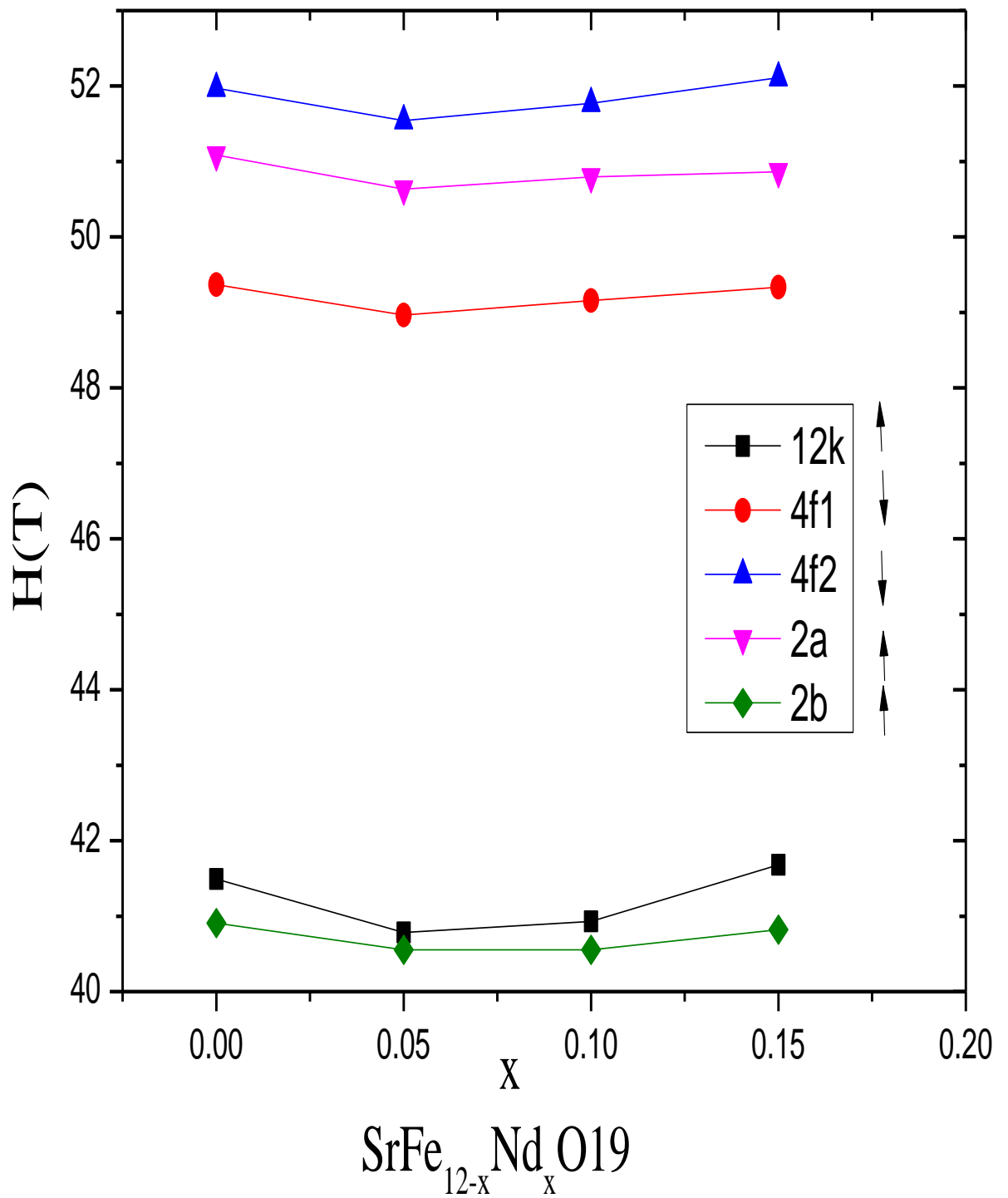


Figura 4.46 Campo Hiperfino, H , en función del contenido de óxido de neodimio $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.

Esta disminución y aumento es debida a la presencia de Nd en los sitios cercanos a Sr en la estructura cristalina de la ferrita de estroncio y es congruente con la disminución en la magnetización de saturación que se obtuvo mediante las mediciones de magnetometría de muestra vibrante.

Referencias

- [1] P. Sharma, A. Verma, R. Sidhu, O. Pandey, *J. of Alloy. Compd.* 361(2003) 257.
- [2] R. Valenzuela. *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press (1994).
- [3] G. Will. *Powder Diffraction*. Springer, X-Ray diffraction, A Practical Approach, C. Suryanarayana and M. Grant Norton, Plenum Press, New York (1998).
- [4] M. Ferrari, L. Lutterotti, *J. Appl. Phys.*, 76(1994) 7246.
- [5] X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodriguez, M. Pernet, F. Altaba, *J. Solid State Chem.* (1988) 72 218 224,
- [6] K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka K, Morikawa H. y Marumo F. , *J. Solid State Chem.* 87 (1990)186.
- [7] L. Néel, *Cahiers de Phys.* 25, 1(1944).
- [8] J. Wang, C.Ponton, I.Harris, *J. Magn. Magn. Mater.* 298(2006)122.
- [9] J.Mathi, R. Jagadish, R. Rao, R. Asokamani, *Phys. Rev. B* 43, 13274 (1991)
- [10] Y. Zhao, P. Zhou, *J. Magn. Magn. Mater.* 381, 214 (2004).
- [11] J. Wang, C. Ponton, I. Harris, *J. Magn. Magn. Matter.* 234(2001) 233.
- [12] C. Herme, S. Jacobo, P. Bercoff, B. Arcondo, *Hyp. Interact.* 195(2010)205.
- [13] L. Lechevallier, J. Le Breton, A. Morel and P. Tenaud, *J. Phys.: Condens. Matter.* 20 (2008) 175203.
- [14] K. Mallick, P. Shepherd, R. Green, *J. Magn. Magn. Matter.* 312(2007) 418.
- [15] S. Bindra, A. Singh, y K. Singh, *J. of Ceram. Process. Res.* 8(2007)347.
- [16] Anterpreet Sihgh, S. Bindra Narang, Kulwant Singh, O.P. Pandey y R.K. Kotnala, *J. Ceram. Process. Res.* 11(2010)241.
- [17] G. Litsardakis et. al, R. Grössinger, M. Küpferling, J.C. Tellez Blanco, G. Wiesinger, M. Mülleer, G. Hilscher, M.W. Pieper, J. F. Wang, I.R. Harris, *IEEE Trans. Magn.* 39(2003).
- [18] J. Wang, C. Ponton, I. Harris, *J. Magn. Magn. Matter.* 2344(2001) 233-240.

- [19] Permanent magnetism, R. Skomski, J. Coey, Institute of Physics Publishing, Bristol y Philadelphia(1999).
- [20] J. Wang, C. Ponton, I. Harris, J. Magn. Magn. Matter. 234(2001)233.
- [21] P. Bercoff, C. Herme, S. Jacobo, J. Magn. Magn. Matter. 321(2009)2245.
- [22] M. Hessien, M. Rashad, K. El-Barawy, J. Magn. Magn. Matter. 320(2008) 336.
- [23] X. Liu, W. Zhong, S. Yang, Z. Yu, B. Gu, Y. Du, J. Magn. Magn. Matter. 238(2002) 207.
- [24] P. Veverka, K. Knizek, E. Pollert, J. Bohacek, S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, J. Magn. Magn. Matter. 309(2007) 106-112.
- [25] P. Bercoff, H. Bertorello, J. Mag. Mag. Mat. 205(1999) 261,
- [26] P. Bercoff, M.Oliva, H. Bertorello, J. Mag. Mag. Mat. 269(2004)122.
- [27] A. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Willey and Sons, EUA, 1990.
- [28] B. Cullity, C. Graham, Introduction to Magnetic Materials, Adisson Wesley, E.U., New Jersey (2009).
- [29] R. Grossinger, J. Magn. Magn. Mater 28(1982)137.
- [30] V. Mulay, A. Sinha, India, J. Pure Appl. Phys. 8 (1970) 412.
- [31] L. Neel, J. Phys. ,Francia 9(1984)148.
- [32] Z. Li, C. Ong, Z. Yang, F. Wei, X. Zhou, J. Zhao, A. Morris, Phys. Rev. B 62 (2000) 6530.
- [33] F. Lotgering, J. Phys. Chem. Solids 35 (1974) 1633.
- [34] Magnetism and Magnetic Materials, J. M. D. Coey, United States of America by Cambridge University Press, New York (2010).
- [35] J. Wang, J. Magn. Magn. Matter. 234(2001)233-240.

- [36] S. Bashkirov, A. Liberman, and V. Sinyavskil, Magnetic Microstructure of Ferrites In, Izd. Kazan. Univ., Kazan(1978).
- [37] G. Wertheim, Mössbauer Effect, Principles and Applications. Academic Press, New York and London (1964).
- [38] S. Bashkirov, A. Liberman, y E. Groshev, Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Fiz. 56, 124(1992).
- [39] Sh. Bashkirov, A. B. Liberman, L. D. Zaripova, A. A. Valiullin Phys. Solid State 4(1997)39.
- [40] P. Bercoff, C. Herme, S. Jacono, J. Magn. Magn. Matter. 321(2009) 2245-2250
- [41] G. Rui-quian, L. Hong-gui, S. Pei-mei, L. Yun-Jiao, Z. Zhong-wei, L. Mao- Sheng, J. Cent. South Univ. Technol. 8(2001).
- [42] Solid State Physics, Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, United States of America (1979).
- [43] F. Gao, D. Li and S. Zhang, J. Phys.: Condens. Matter. 15(2003)5079.

Capítulo 5. Conclusiones

- De los resultados obtenidos con el refinamiento de Rietveld se muestra que hay una disminución en el volumen de la celda unitaria ya que la densidad de rayos X se incrementó al ocurrir la sustitución de Sr^{2+} con un radio iónico de 1.32 Å por Nd con un radio iónico de 1.08 Å.
- El aumento en la densidad de rayos X se debe también a un incremento en el peso molecular de las muestras, a causa de que el Nd^{3+} tiene un mayor peso molecular que el Sr^{2+} . En la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ hay una disminución en los parámetros de red al igual que en el caso anterior sin embargo en la densidad de rayos X no hay una variación regular.
- Comparando los resultados obtenidos con difracción de rayos X experimentalmente con los patrones de difracción simulados para la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ se puede observar que hay una mayor similitud con los patrones experimentales de la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, que con los simulados de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$.
- En ambas fórmulas la T_c , M_s y K disminuyen con el incremento de óxido de neodimio, aunque la variación se da de manera diferente en las dos series.
- La variación en la T_c , M_s y K es más regular en la serie con fórmula $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, lo cual puede ser porque los iones Nd se incorporan en la estructura cristalina sin que haya un sobrante de iones Sr que formen fases secundarias.
- En el caso de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ el Nd se incorpora en las posiciones del Sr, lo cual provoca que haya un exceso de iones Sr que forman la fase SrFeO_3 ; y es debido a la presencia de esta fase que la variación de los parámetros intrínsecos no es regular, además de que no se puede saber de manera exacta que cantidad de Nd se está incorporando en la estructura cristalina, ya que la estequiometría de la que se parte es otra.
- La serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ necesitó menores temperaturas de calcinado para formarse que la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, donde la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ desaparece calcinando por encima de los 1300 °C, esto puede indicar que para lograr una mejor solubilidad de los iones Nd en la estructura cristalina, se requieren mayores temperaturas que en el caso de que use la estequiometría $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ donde hay una deficiencia de Fe.
- En ambas series ocurre un aumento en el grado de covalencia, debido a que los iones Fe^{3+} cambian a Fe^{2+} debido a que en ambas series hay una descompensación de carga provocada por la sustitución de iones Sr por Nd.

Perspectivas

- Se propone para un trabajo posterior analizar las propiedades eléctricas de la serie $\text{SrNd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ y compararlas con reportes previos que existen de la serie $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, para comparar las constantes dieléctricas, y comprobar que la conductividad eléctrica aumenta.
- Se propone realizar la siguiente fórmula $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Nd}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ y hacer un análisis de la formación de la fase con el incremento de la temperatura, con el fin de corroborar si la fase pura se puede obtener a menores temperaturas de síntesis.
- Se propone para un trabajo posterior hacer un análisis completo de la microestructura de las muestras para determinar la manera en que afecta en ambos casos a las propiedades magnéticas extrínsecas.

A continuación se presentan una serie de resultados que se obtuvieron durante el desarrollo de la tesis, como análisis de la morfología y tamaño de los granos en las muestras, y el método de síntesis de Pechini.

Apéndice A.

Síntesis y caracterización de partículas finas de hexaferrita de estroncio preparadas por la técnica de Pechini

En este apéndice se explica un estudio que se realizó por medio de un método químico que no ha sido muy investigado hasta la fecha, pero que ha tomado popularidad para la síntesis de una amplia variedad de composiciones, este método químico es denominado método de Pechini; por medio de este método podemos obtener partículas más finas y más homogéneas, que por el método cerámico convencional.

Por muchos años el estudio de los polvos de la hexaferrita de estroncio ha sido de continuo interés. Con una muy estrecha distribución de tamaños los hace prometedores para ser aplicados a la industria, como ya se ha dicho, esto gracias a su alta coercitividad y por su magnetización de saturación moderada.

El objetivo de este trabajo es, obtener nanopartículas de hexaferrita de estroncio por medio de la técnica de Pechini, caracterizarlas estructuralmente y magnéticamente, comparando los resultados obtenidos con los resultados de artículos ya existentes. Los resultados de este apartado se encuentran en la tesis que desarrolló la alumna Rosa Isela Gaspar Flores para obtener el grado de Licenciada en Física [1-2].

En este capítulo se presenta un conjunto de resultados y análisis de las medidas obtenidas en el desarrollo de este trabajo, primero se presentan los resultados de la caracterización de la estructura cristalina y en seguida los resultados obtenidos de la caracterización magnética de las muestras.

RESULTADOS

1. Estructura cristalina y porcentaje de fases obtenidas.

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción de la estructura cristalina para cada una de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas. Los difractogramas de rayos X muestran la evolución de la composición de las fases con el incremento en la temperatura de calcinado. Estos resultados deben ser tomados en cuenta para futuras síntesis de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Se puede observar que la fase principal corresponde a la hexaferrita de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, aunque se obtuvo una pequeña cantidad de hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En las muestras sintetizadas a temperaturas mayor que 800°C . Se puede observar que a 400°C la fase que prevalece es $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, maghemita, esta fase se vuelve inestable por encima de 400°C y se convierte en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como se puede observar en el patrón de difracción de la muestra calcinada a 600°C . A partir de 800°C se obtiene la fase hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ con algunas impurezas.

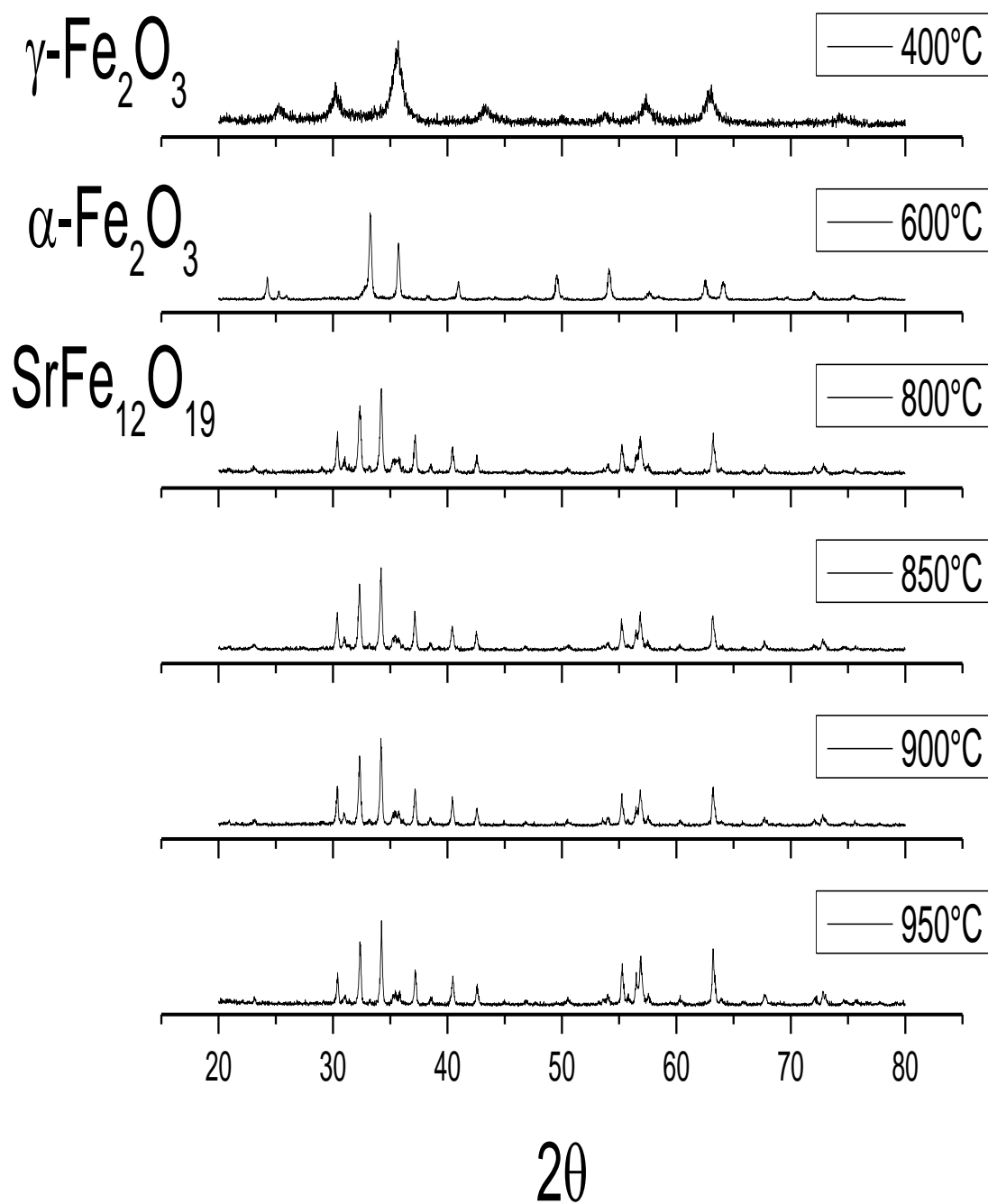


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de hexaferrita de estroncio sintetizada por el método de Pechini calcinada a diferentes temperaturas.

En las figuras 2, 3, 4, 5, 6 Y 7 se muestran las gráficas obtenidas con el refinamiento Rietveld [3], para cada una de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas, el cual se realizó con el programa MAUD [4]. Para el ajuste de la estructura cristalina se tomó como modelo la fase reportada por Obrador [5], usando los siguientes parámetros: $a=5.8844\text{\AA}$, $b=5.8844\text{\AA}$, $c=23.050\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$.

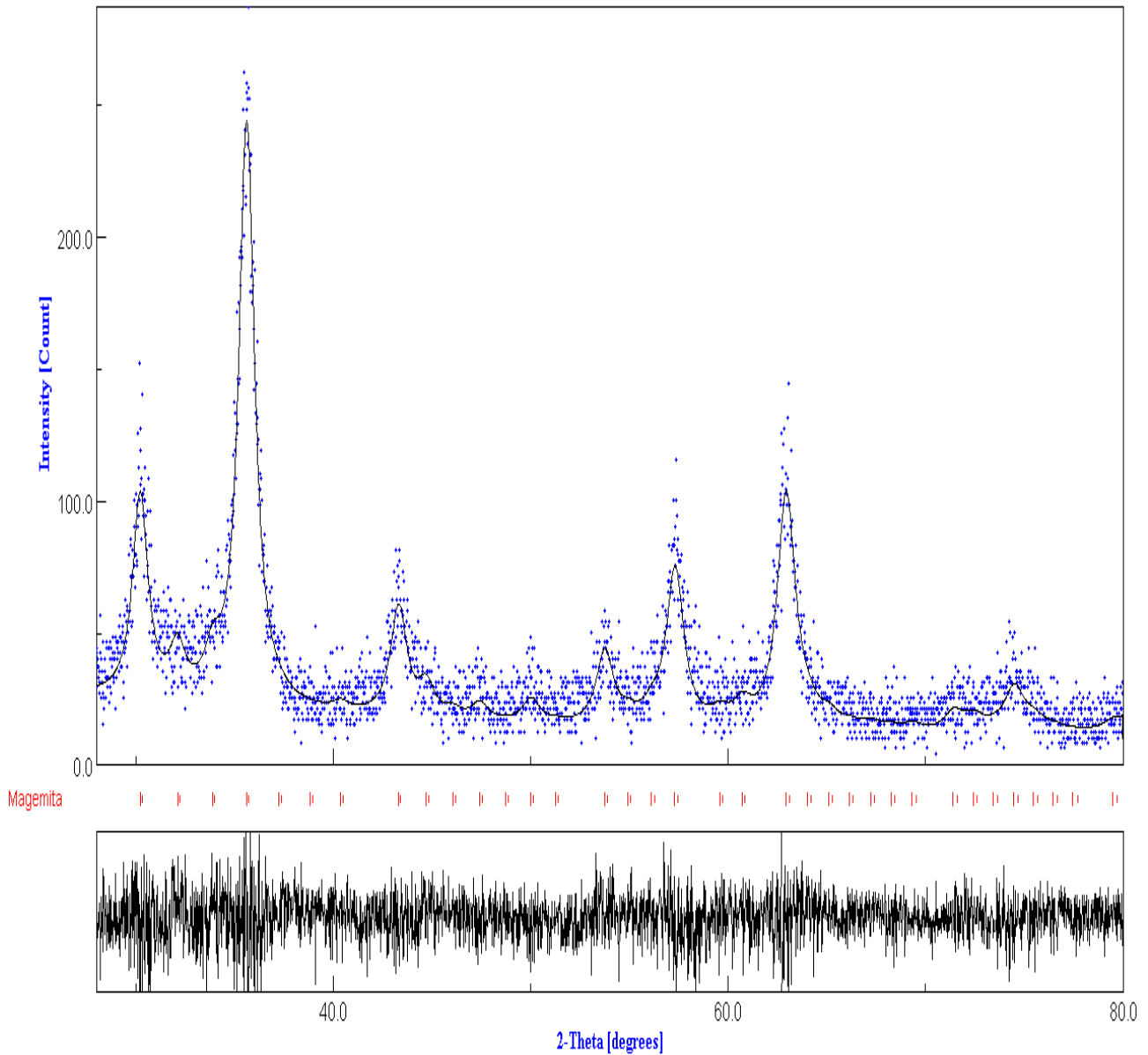


Figura 2. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada a 400°C por 4 hrs.

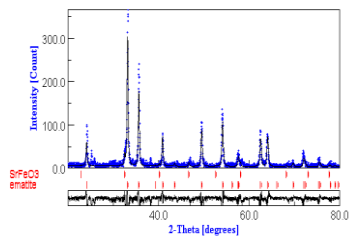


Figura 3. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada a 600°C.

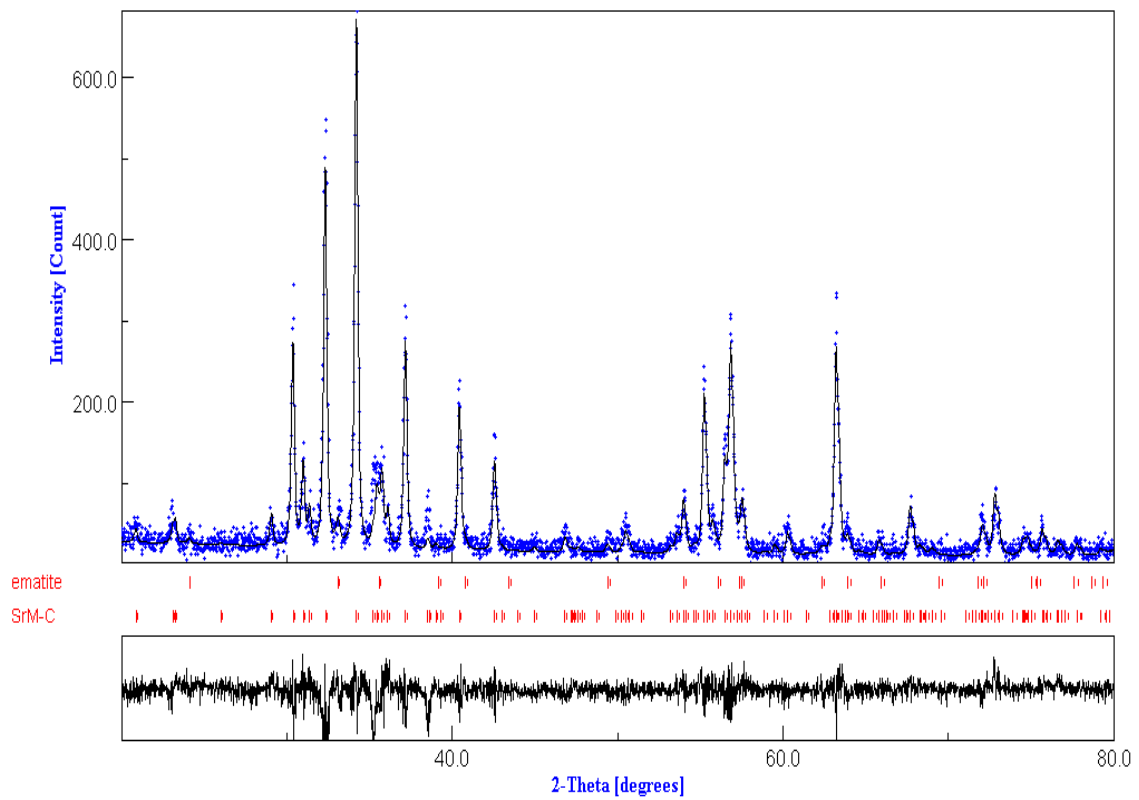


Figura 4. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada a 800°C por 5 hrs.

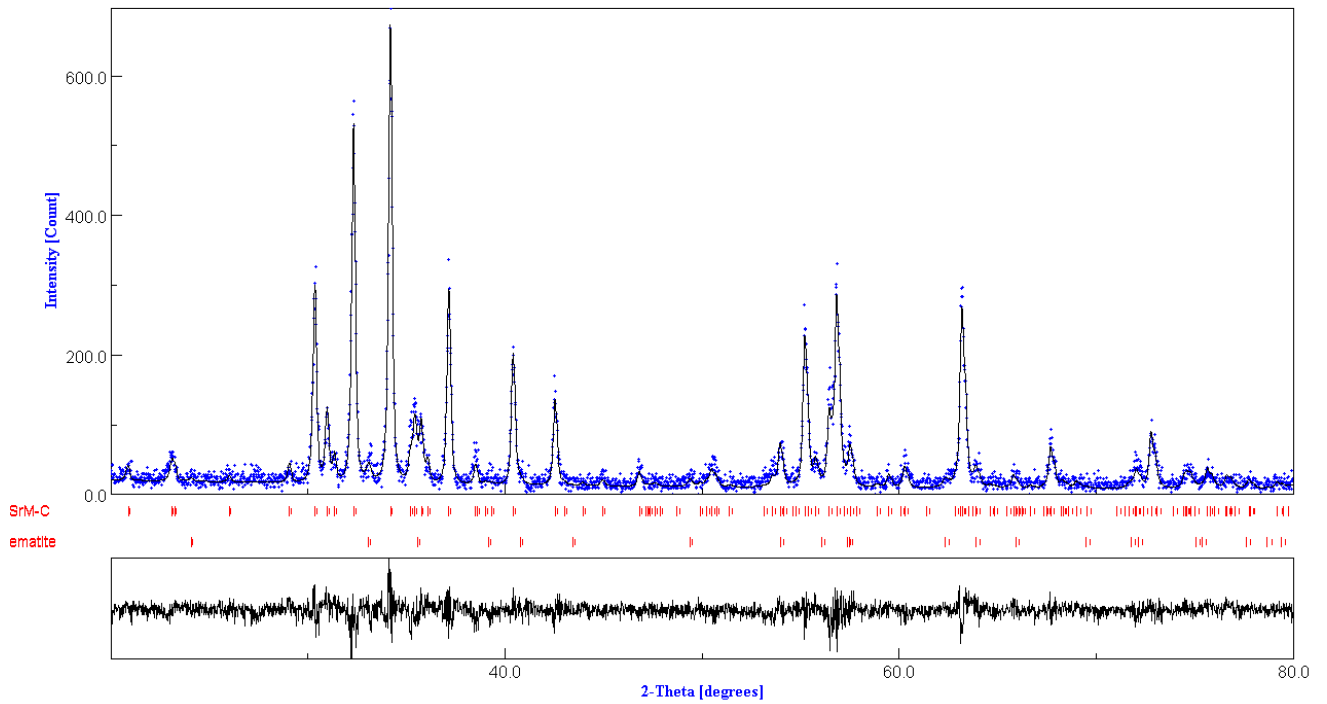


Figura 5. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada a 850°C por 5 hrs.

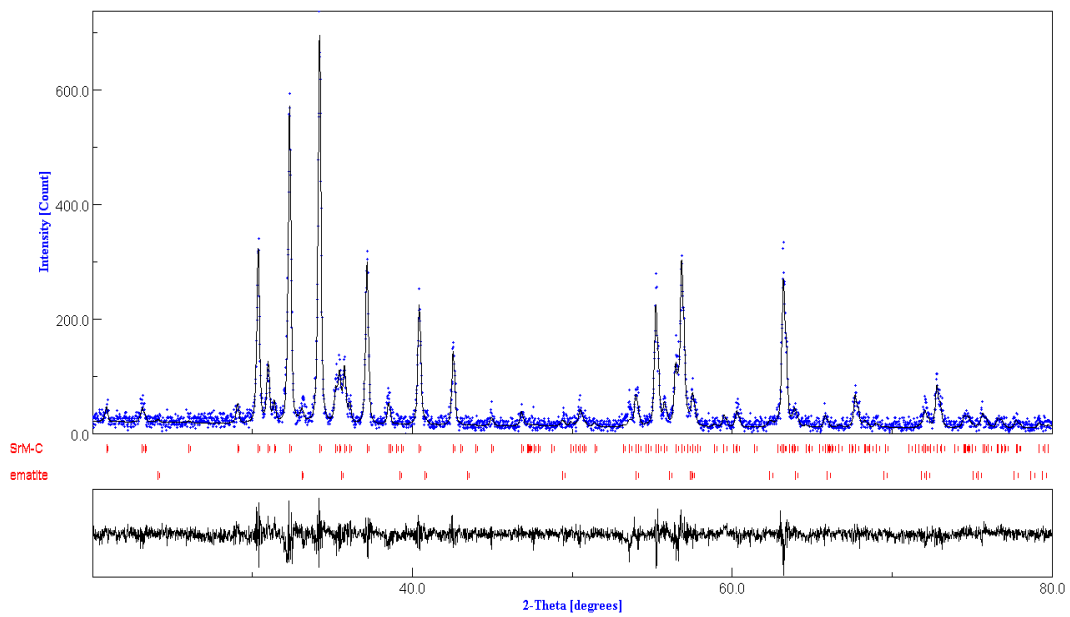


Figura 6. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada a 900°C por 5 hrs.

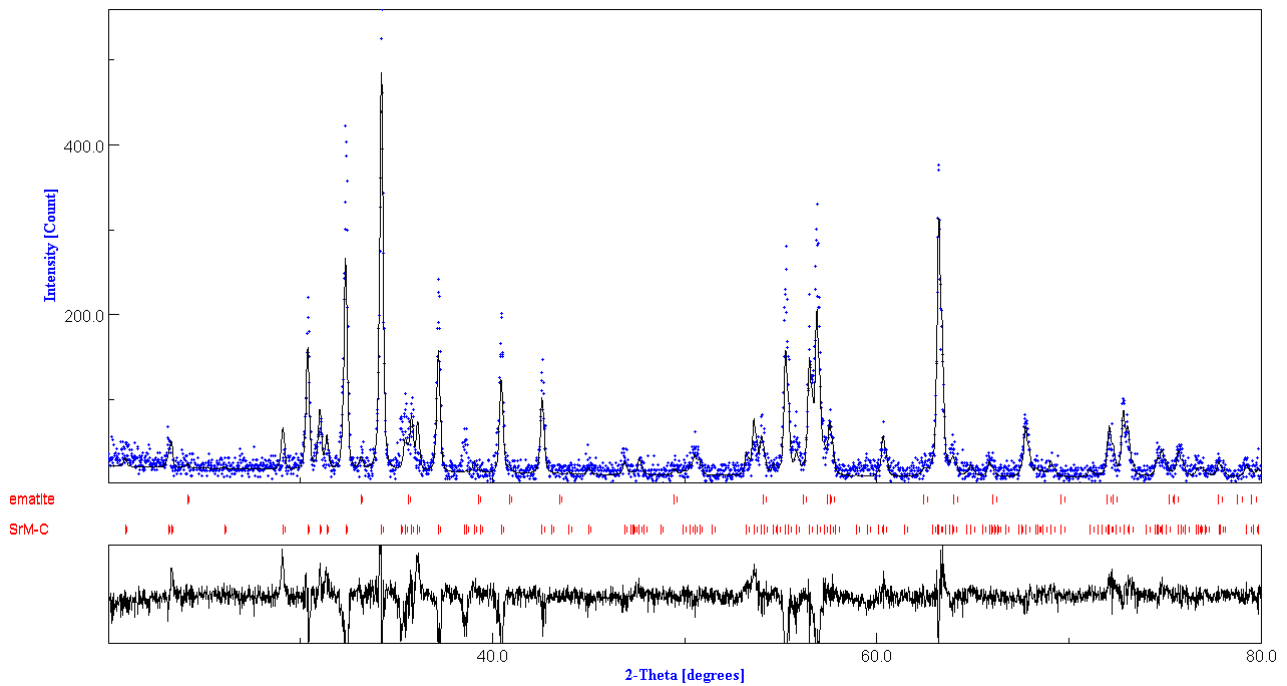


Figura 7. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada a 950°C por 5 hrs.

En la tabla 1 y 2 se muestra el resumen de los parámetros obtenidos del Refinamiento Rietveld.

Tabla 1. Resultados de la composición de fases.

Temperatura (°C)	a (Å)	c (Å)	Volumen de la Celda unitaria (Å ³)
800	5.99	22.56	701.008
850	5.87	23.06	690.307
900	5.88	23.05	690.470
950	5.88	23.07	690.683

Tabla 2. Parámetros de bondad del ajuste Rietveld, porcentaje de fases presentes y tamaño de cristalito en función de las diferentes temperaturas de síntesis.

SrFe₁₂O₁₉	400 °C 4h	600°C 5h	800°C 5h	850°C 5h	900°C 5h	950°C 5h
Sig.	1.58	1.54	1.74	1.77	1.67	2.08
Rw.	26.70	43.66	25.67	29.09	27.25	3.973
Rexp.	16.43	28.22	15.52	16.34	16.31	17.41
Tamaño de cristalito (nm)	11.54	63.9	95	110	139	140
Cantidad de fases	γ -Fe ₂ O ₃ 100 %	SrFeO ₃ 3% α -Fe ₂ O ₃ 97%	SrFe ₁₂ O ₁₉ 97.1% α -Fe ₂ O ₃ 2.9 %	SrFe ₁₂ O ₁₉ 97.1% α -Fe ₂ O ₃ 2.6 %	SrFe ₁₂ O ₁₉ 97.51% α -Fe ₂ O ₃ 2.49%	SrFe ₁₂ O ₁₉ 96.28% α -Fe ₂ O ₃ 3.72%

En la figura 8 se puede observar la formación de la fase SrFe₁₂O₁₉ usando una temperatura de calcinado por encima de 800°C se muestra que el contenido de esta fase es mayor al 95% y se mantiene aproximadamente constante hasta una temperatura de 900°C a 950°C. Por otro lado el tamaño de cristalito se incrementa conforme se incrementa la temperatura de calcinado, sin embargo el contenido de fase no aumenta. De esta figura se puede decir que el rango de temperaturas más adecuadas para obtener un tamaño de cristalito pequeño sin afectar la formación de la fase hexagonal es aproximadamente el siguiente intervalo 600°C < T < 800°C. Para un trabajo futuro se propone calcinar por tiempos más cortos en este rango de temperaturas.

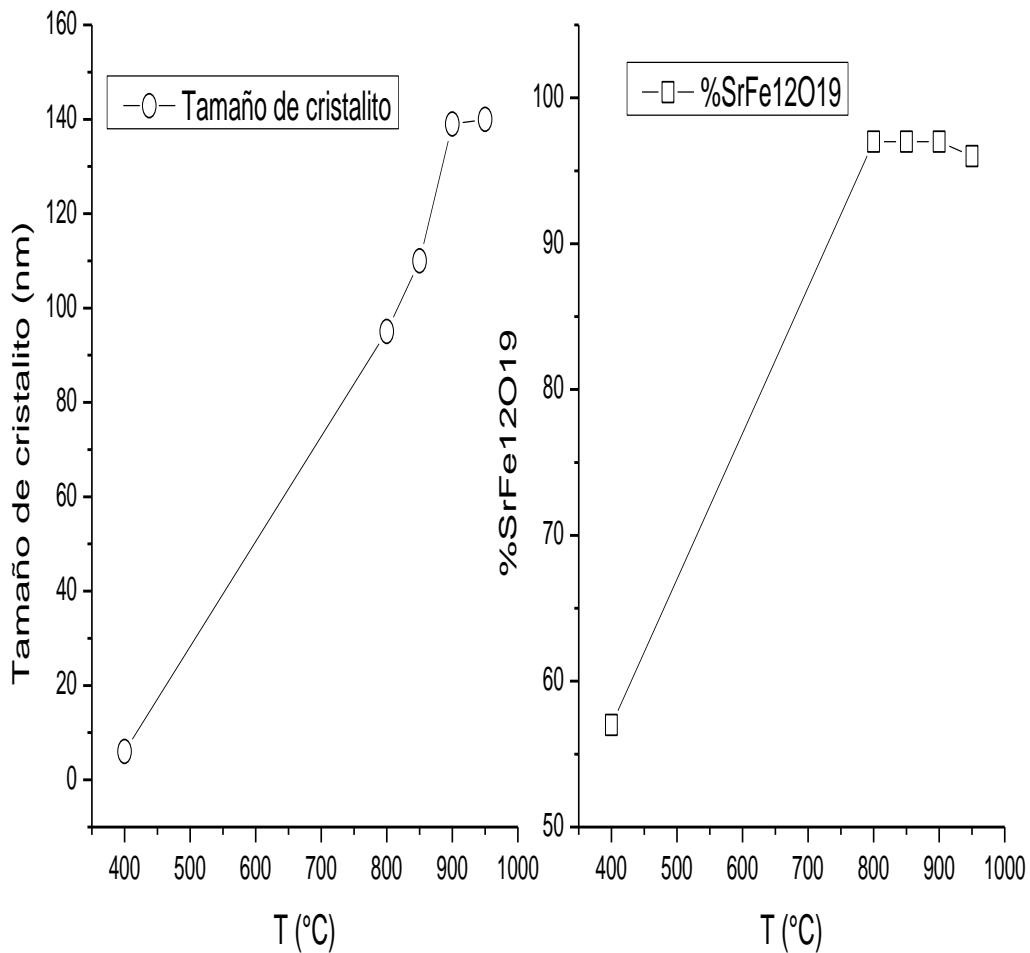


Figura 8. Variación del tamaño de cristalito y el porcentaje de fase % SrFe₁₂O₁₉ conforme se incrementa la temperatura de síntesis de las muestras.

2. Resultados de la caracterización magnética

La función de un magnetómetro es medir la magnetización intrínseca o inducida de un material, mediante la aplicación de un campo magnético externo. Una técnica muy común para medir esta magnetización es mediante un magnetómetro de gradiente alternante, o un magnetómetro de muestra vibrante, en este caso, como se indicó en el capítulo de técnicas experimentales, se usó un magnetómetro de gradiente alternando, la técnica consiste en someter a la muestra a un campo magnético, con el cual la muestra se magnetiza y podemos obtener la variación de la magnetización mediante ciclos de histéresis. Las mediciones de las curvas de histéresis se realizaron a temperatura ambiente con un campo máximo de 12000 Oe, las curvas de histéresis fueron normalizadas. En la tabla 3 se muestra un resumen con la magnetización de

remanencia normalizada, el porcentaje de fases presentes, así como el campo coercitivo de las diferentes muestras.

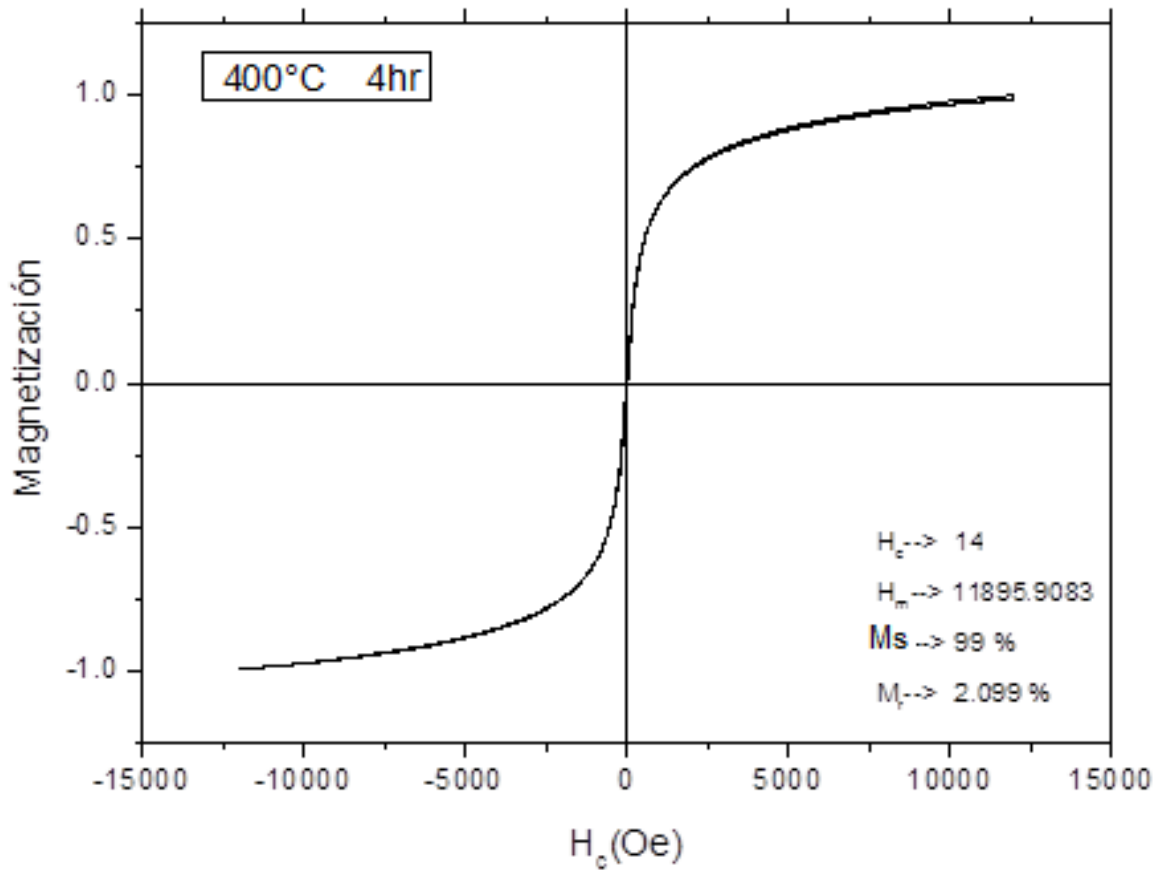


Figura 9. Ciclo de histéresis de la muestra calcinada a 400°C

Tabla 3. Resumen de propiedades magnéticas obtenidas en las muestras calcinadas a diferentes temperaturas

Temperatura (C°)	Contenido de fases	M_r (%)	H_c(Oe)
400	γ -Fe ₂ O ₃ 100 %	2	14
600	SrFeO ₃ 3% α -Fe ₂ O ₃ 97%	10	85
800	SrFe ₁₂ O ₁₉ 97.1% α -Fe ₂ O ₃ 2.9 %	61	5882
850	α -Fe ₂ O ₃ 2.6 % SrFe ₁₂ O ₁₉ 96 %	60.5	5882
900	SrFe ₁₂ O ₁₉ 97.51% α -Fe ₂ O ₃ 2.49%	62	5994

A continuación se presentan las gráficas que se obtuvieron para los ciclos de histéresis de las muestras sintetizadas a 400°C, 600°C, 800C, 850°C y 900°C. En las figuras 10 a la 14.

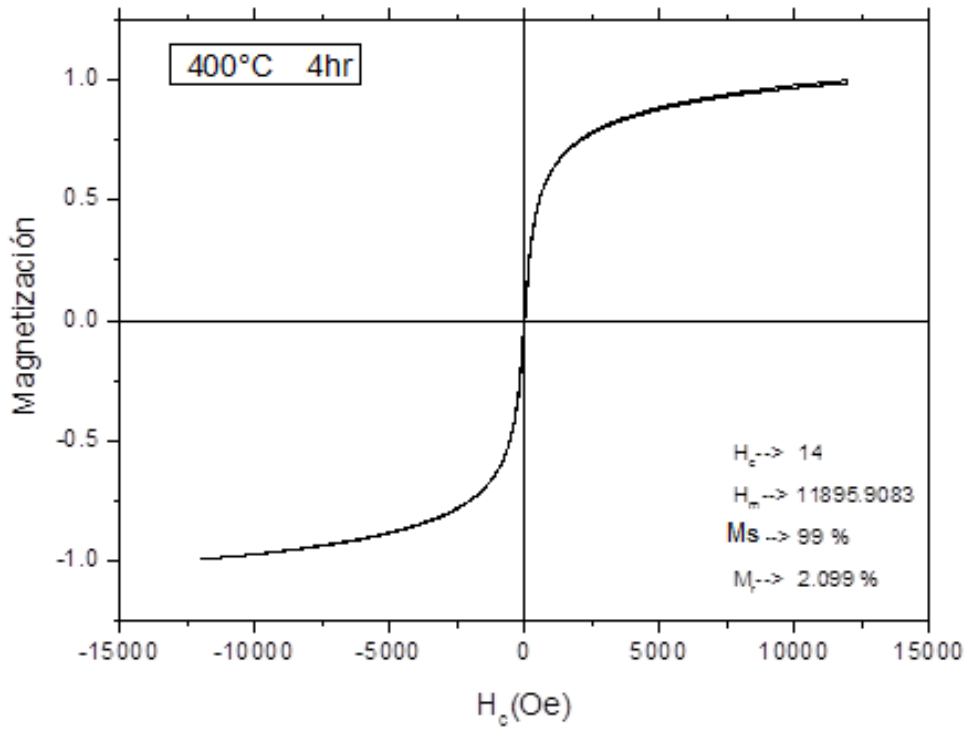
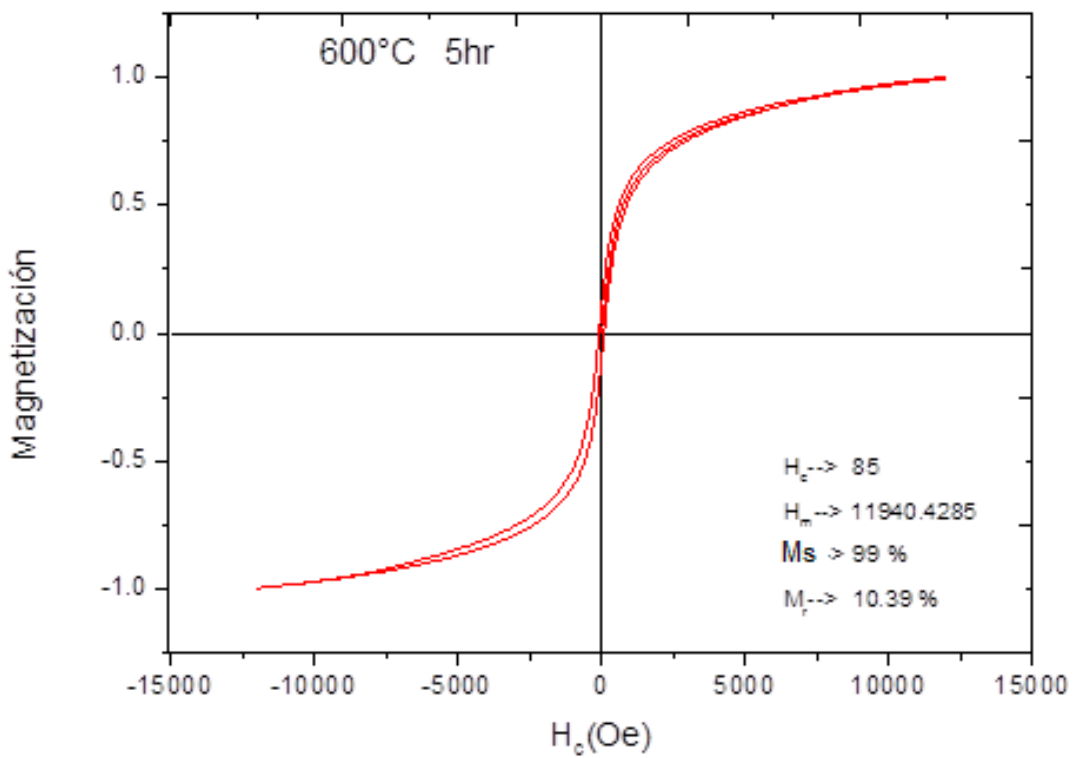


Figura 10. Ciclo de histéresis de la muestra calcinada a 400°C que corresponde a la fase γ -Fe₂O₃.



11. Ciclo de histéresis de la muestra calcinada a 600°C

Figura

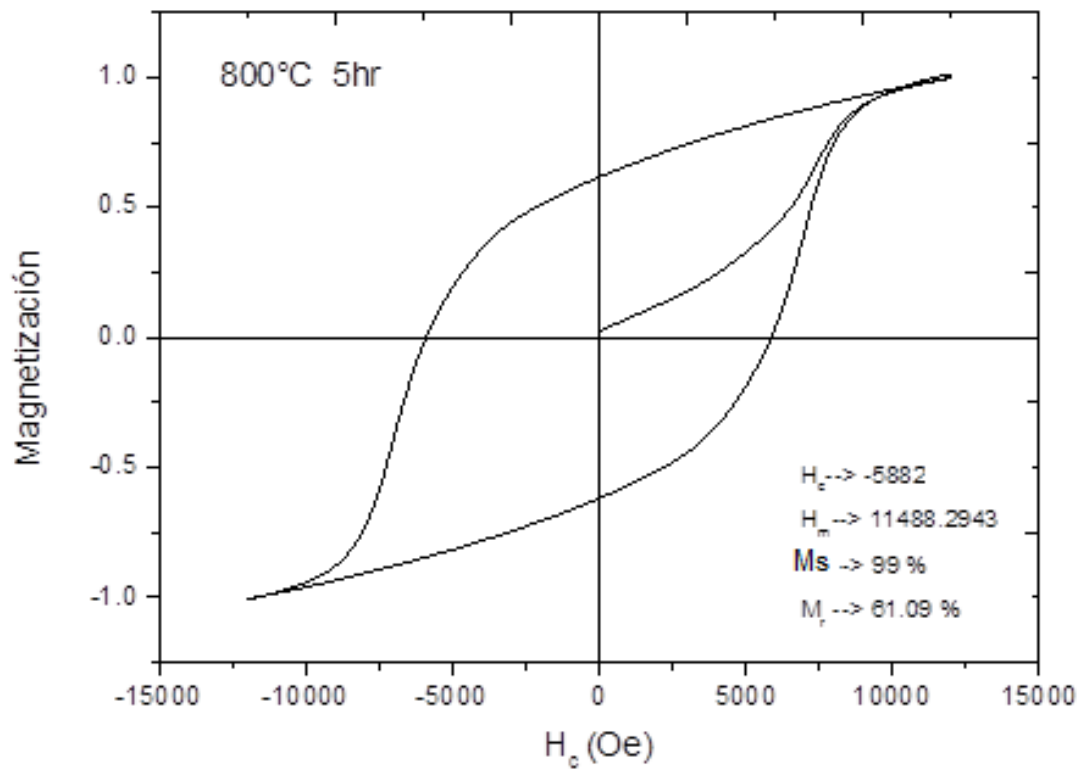


Figura 12. Ciclo de histéresis de la muestra calcinada a 800°C

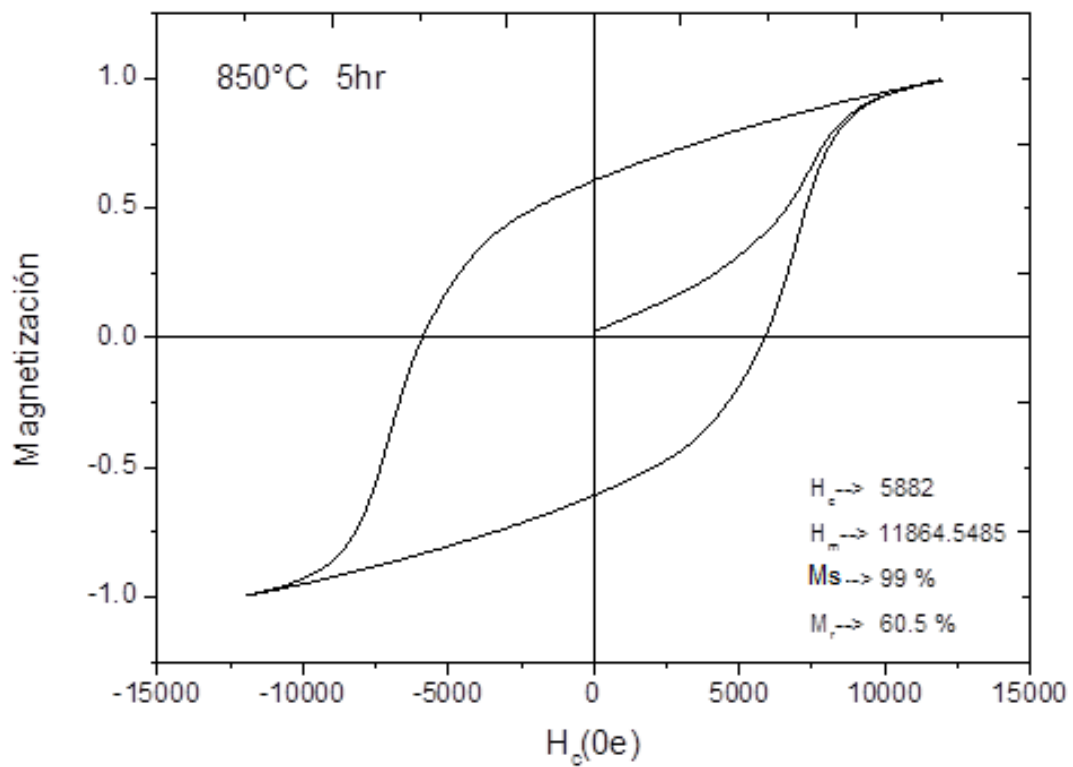


Figura 13. Ciclo de histéresis de la muestra calcinada a 850°C

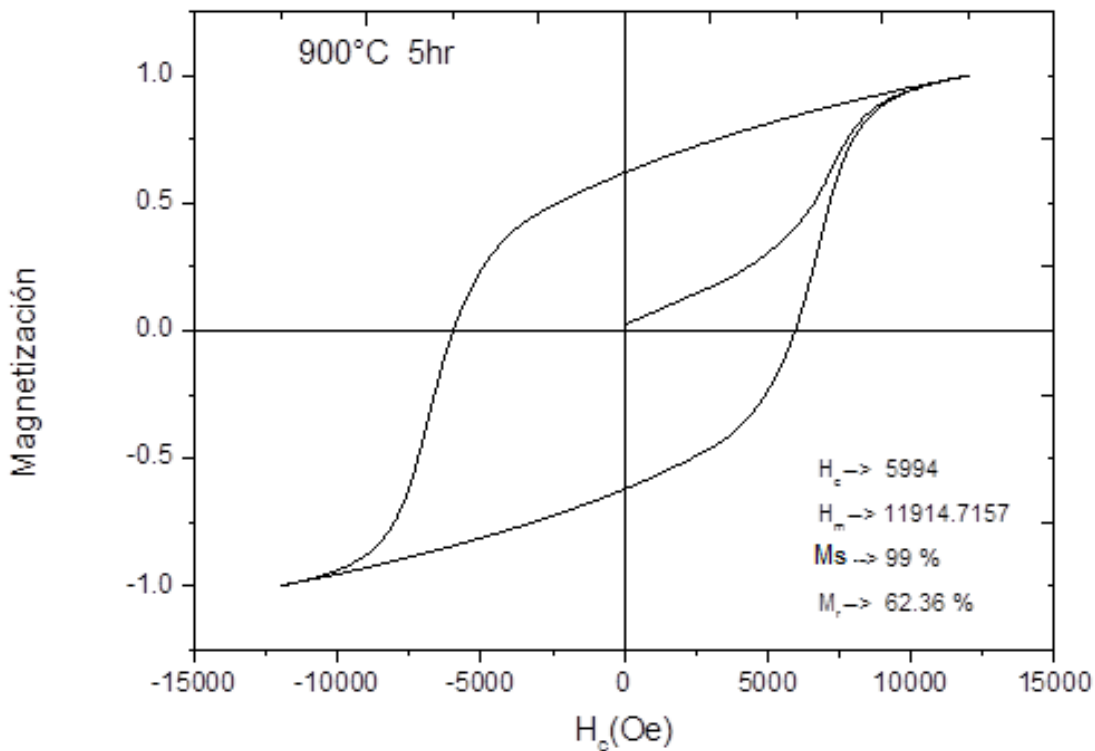


Figura 14. Ciclo de histéresis de la muestra calcinada a 900°C

Podemos observar que en la muestra calcinada a 400°C se obtiene una curva de histéresis con una coercitividad de 14 Oe. Esto puede ser debido a que el campo coercitivo es muy sensible al tamaño de partícula y en este caso tenemos un tamaño de partícula de 6 nm, esto está de acuerdo con el comportamiento de un material probablemente superparamagnético presente a esta temperatura de síntesis, cabe mencionar que los reportes previos mencionan la presencia de magemita $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a esta temperatura de síntesis [1]. La magnetización de remanencia de esta muestra es del 2%. En la muestra calcinada a 600 °C se observa el comportamiento de un material magnéticamente suave, con una coercitividad de 84 Oe a esta temperatura aún no se ha obtenido la fase hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, la magnetización de remanencia de esta muestra es del 10%.

A diferencia de estos comportamientos en las figuras 12, 13 y 14 podemos observar ciclos de histéresis que corresponden a una fase magnéticamente dura que corresponde a la fase hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, en este caso las coercitividads son las siguientes 800°C, $H_c=5882\text{Oe}$, 850°C, $H_c=5882\text{Oe}$, 900°C= 5994Oe. En estas muestras se obtiene una remanencia mayor al 60%. El valor de la remanencia permanece aproximadamente constante por encima de una temperatura de calcinado de 800°C.

Cuando se aplica un campo magnético externo a un material ferromagnético, éste incrementa su magnetización en la dirección del campo. La aparición de una componente de la magnetización en la dirección del campo, supone procesos de reordenamiento de la magnetización en el interior del ferromagneto; el modo particular en que esto ocurre se denomina mecanismo o proceso de magnetización. Un sistema de partículas ferromagnéticas que tengan radio inferior que su radio crítico R_c , del orden de los nanómetros o micrones según el material de que se trate, presentan una magnetización uniforme que apunta en una dada dirección de fácil magnetización. Al aplicar un campo magnético inverso, estas partículas monodominio invierten su magnetización de modo irreversible sólo si el campo alcanza un valor crítico. Estos valores de campo crítico se denominan campos de nucleación y dependen de los parámetros intrínsecos del material, así como de la microestructura (forma y tamaño de las partículas). El comportamiento magnético global del sistema será la superposición de las contribuciones magnéticas de cada partícula individual.

Los campos de nucleación dependen del modo particular en que se inicia la reversión de la magnetización. En general se puede considerar que la inversión de la magnetización se puede llevar a cabo por uno, o varios, de los siguientes procesos: *rotación homogénea, rotación inhomogénea, movimiento y/o anclaje de las paredes de dominio y nucleación de dominio inversos.*

Existen dos métodos principales usados para distinguir entre los mecanismos de nucleación y anclaje de paredes de dominio. El primero consiste en investigar la microestructura y monitorear la propagación de las paredes. El segundo consiste en distinguir el proceso de magnetización utilizando la curva inicial de la magnetización (curva virgen), ya que la curva virgen es muy diferente en cada uno de estos procesos en los imanes permanentes. La figura 15 muestra esquemáticamente las formas en que se comporta la curva inicial para los procesos de magnetización controlados por nucleación y movimiento de paredes de dominio (a) y por el proceso de anclaje de paredes (b). De acuerdo con los ciclos de histéresis obtenidos en las muestras calcinadas a temperaturas de 800°C, 850°C y 900°C se puede observar un comportamiento parecido al inciso b) que corresponde a un mecanismo de inversión de la magnetización debido al anclaje de paredes de dominio [6].

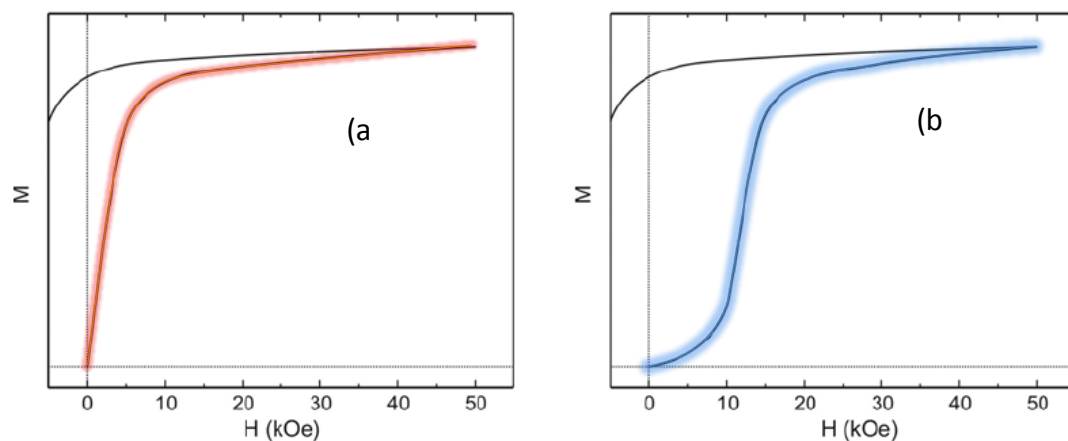


Figura 15. Curvas virgen para el proceso de a) nucleación y movimiento de paredes de dominio, b) anclaje de paredes de dominio [16].

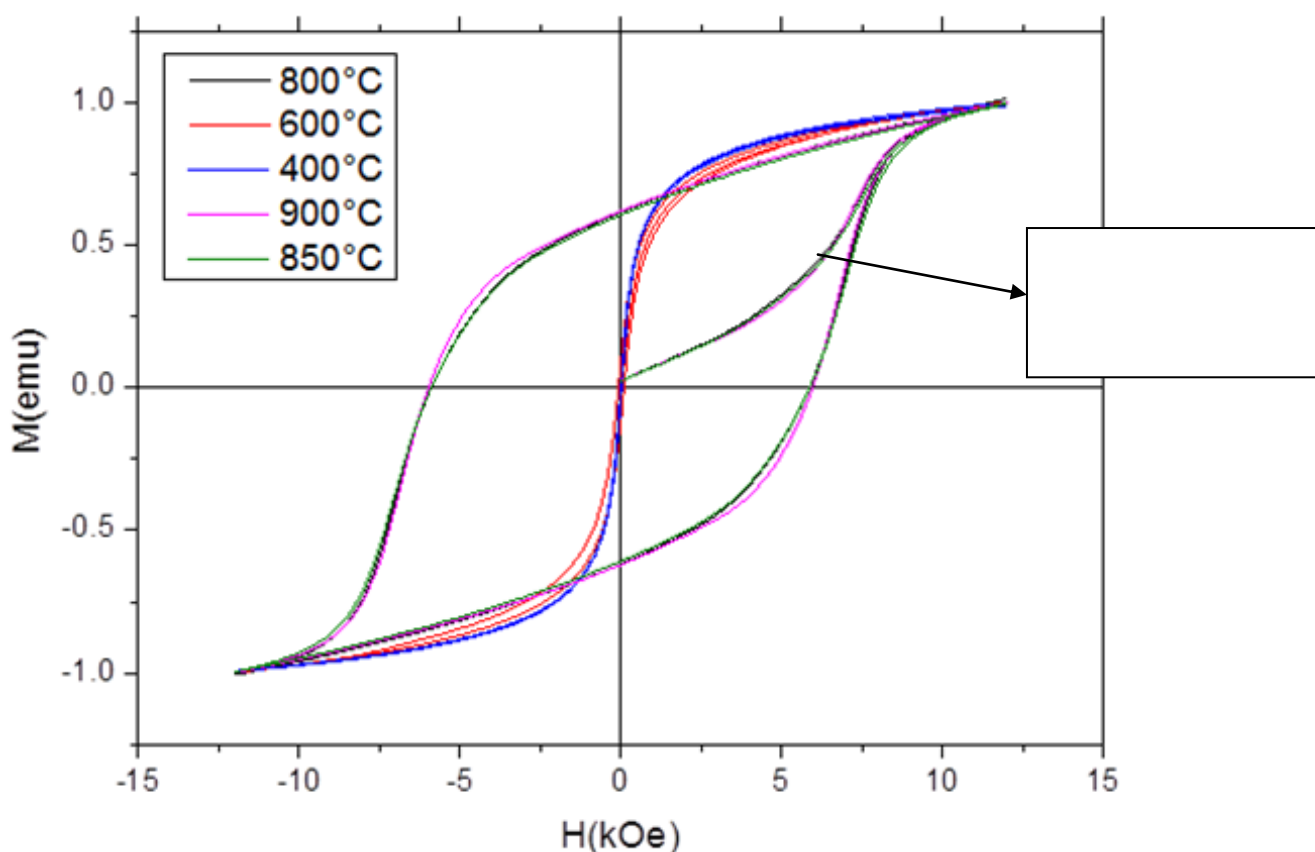


Figura 16. Ciclo de histéresis de todas las muestras calcinadas a diferentes temperaturas.

El tamaño de partícula es importante para lograr una alta coercitividad H_c . Mediante el control del tamaño de partículas podemos obtener valores de coercitividad mayores cuando el tamaño de partícula es pequeño, es decir, por debajo de un límite que

depende de cada material que se considera el límite donde las partículas tienen un comportamiento monodominio, donde el proceso de magnetización se lleva a cabo mediante la rotación de spín. De aquí la importancia en el control del tamaño del crecimiento de los cristalitas para obtener hexaferritas con propiedades determinadas [7].

El efecto de la temperatura de calcinado de las muestras sobre las propiedades magnéticas (M_r , H_c) se muestra en la figura 17. Se puede observar que M_r incrementa rápidamente con el incremento en la temperatura de síntesis hasta permanecer aproximadamente constante a temperaturas mayores a 800°C. El campo coercitivo incrementa de 600°C a 800°C, a temperaturas mayores de 800°C, se mantiene aproximadamente constante hasta 950°C esto es debido al incremento de la fase magnéticamente dura $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ lo cual es congruente con los resultados obtenidos con difracción de rayos X. Podemos observar de los resultados del Refinamiento Rietveld que el tamaño de cristalito no provocó una disminución del campo coercitivo en este rango de temperaturas, por lo tanto las partículas se encuentran dentro de la región monodominio. Región en la cual los procesos de magnetización se dan mediante una rotación coherente de spines. La figura 18 nos ayuda a explicar la relación entre el tamaño de partícula y el campo coercitivo.

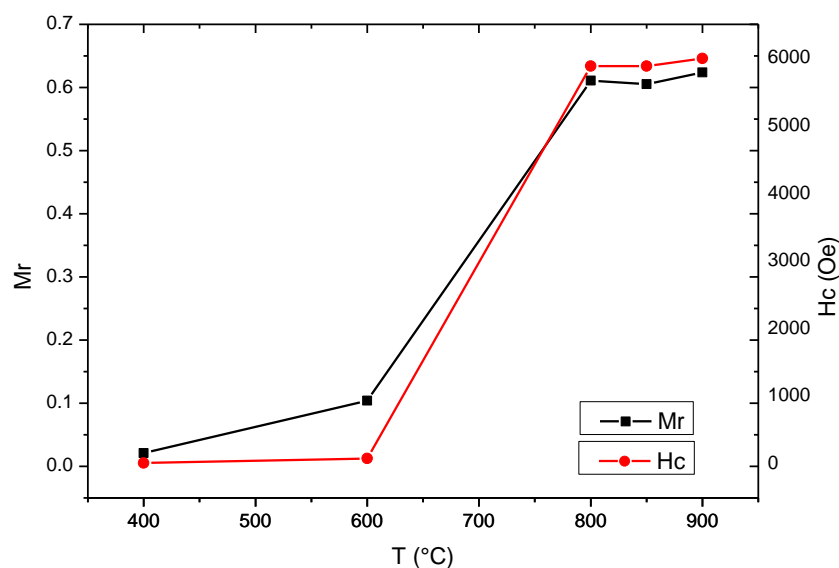


Figura 17. Efecto de la temperatura de calcinado sobre la coercitividad y la magnetización de remanencia de las muestras.

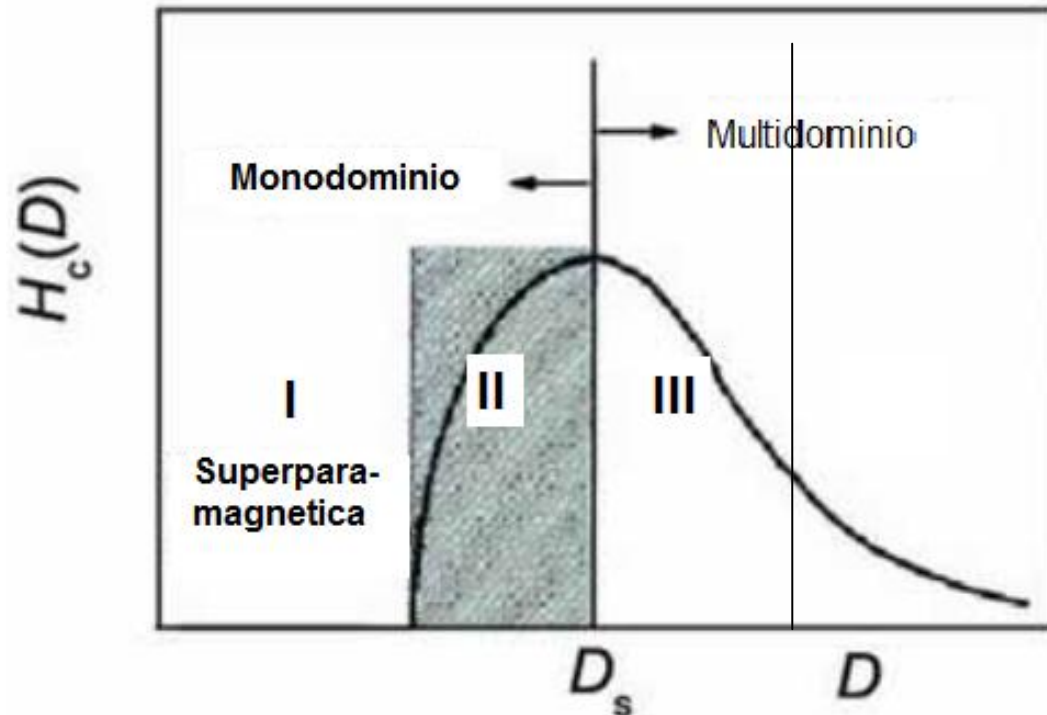


Figura 18. La curva se divide en las diferentes regiones que se describen a continuación[6]:

En la región de $D > D_s$, la energía favorece la formación de paredes de dominio. La inversión de la magnetización ocurre entonces a través de **nucleación y movimiento de estas paredes**.

Una partícula mono dominio se presenta cuando $D \leq D_s$, lo cual resulta en la **rotación coherente de spines** de todas las partículas al contrario que el movimiento de paredes de dominio

La curva se divide en las diferentes regiones que se describen a continuación:

Región I: En tamaños pequeños de grano, $D \cong 2-3$ nm, dependiendo del material de que se trate, el proceso de magnetización toma lugar por procesos de rotación activados térmicamente. Los granos corresponden a partículas superparamagnéticas.

Región II: La inversión de la magnetización por un proceso de rotación homogénea en granos hasta un diámetro de ≈ 10 nm dependiendo de cada material.

Región III: Inversión de la magnetización por procesos de rotación inhomogénea (curling process) con un decrecimiento del campo coercitivo con el incremento del tamaño de grano.

Región IV: Inversión de la magnetización por desplazamiento de paredes de dominio en granos multidominio.

En el caso de la hexaferrita de estroncio $D_s =$ tamaño crítico de partícula monodominio = menos de 940 nm. En este trabajo se obtuvieron tamaños de cristalito de hasta 140nm por lo tanto podemos concluir que las partículas calcinadas a 800°C, 850°C , 900°C y 950°C se encuentran en la región monodominio, región II de la figura 18.

Mientras que las partículas calcinadas a 400°C se encuentran en la región I de la figura 18, obteniéndose un comportamiento superparamagnético para este compuesto, cuya coercitividad no es completamente cero debido a que las partículas no se encuentran aisladas, sino que interactúan con sus vecinos y su interacción da como resultado una pequeña coercitividad y remanencia [8]. La muestra calcinada a 600°C corresponde a una fase magnéticamente suave.

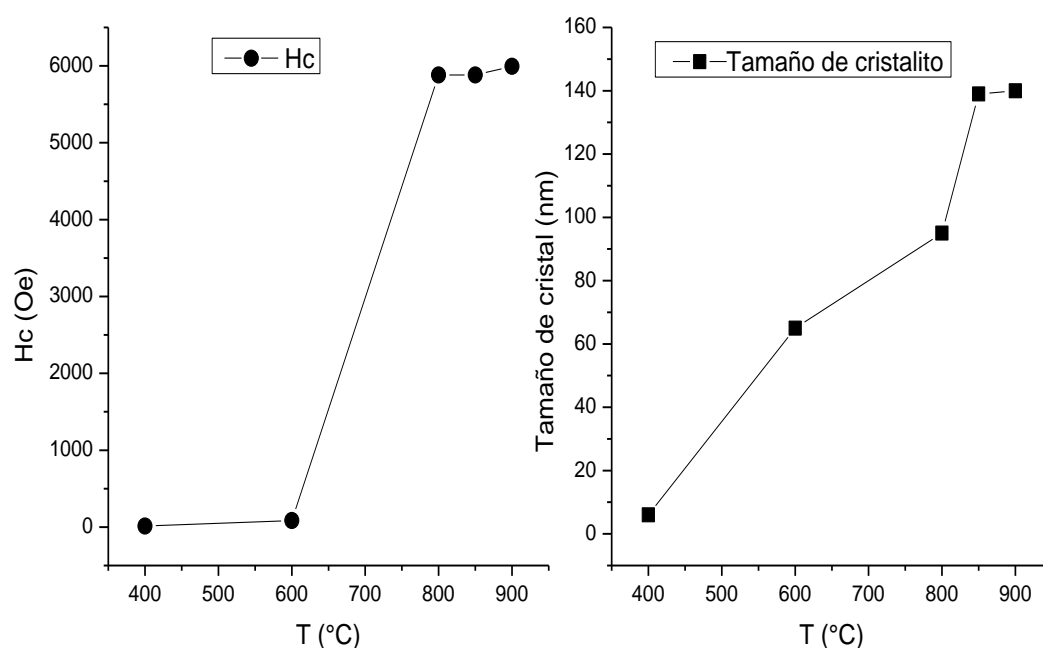


Figura 19. Efecto de la temperatura de calcinado sobre la coercitividad H_c y el tamaño de cristalito de las muestras.

En la figura 19 se puede observar un abrupto cambio en la coercitividad por encima de una temperatura de calcinado de 600°C, el cual puede ser debido al decrecimiento de las partículas superparamagnéticas y al incremento de las partículas monodominio de hexaferrita de estroncio. Lo cual es congruente con los resultados de rayos X obtenidos a temperaturas por encima de 800°C. En esta figura también se puede observar el incremento en el tamaño de cristalito por encima de 600°C, sin embargo este incremento no provoca que la coercitividad disminuya por lo tanto en todo el rango de temperaturas de calcinado las partículas se encuentran en la región II de la curva mostrada en la figura 18.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos de la realización del este trabajo se pueden inferir las siguientes conclusiones:

- El método de Pechini es eficaz para la síntesis de Hexaferrita de estroncio. Con el aumento de la temperatura la fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se incrementa de acuerdo a la intensidad de los difractogramas y al Refinamiento Rietveld.
- El Refinamiento Rietveld mostró una buena correlación entre los resultados difractogramas experimentales y los refinados. La difracción de rayos X indica la formación de 98 % de fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ a 900°C por 5 h con un tamaño de cristalito de 95 nm.
- De acuerdo con el Refinamiento Rietveld la estructura cristalina de las muestras fue hexagonal con $a=b=5.8844 \text{ \AA}$ y $c= 23.050 \text{ \AA}$, con un tamaño de cristalito entre 95nm y 140nm.
- El comportamiento de la magnetización con el campo magnético aplicado a temperatura ambiente, mostró que se posee un comportamiento magnético característico probablemente de un material superparamagnético a temperaturas de 400°C, un material magnéticamente suave a 600°C y un material con comportamiento ferrimagnético, que corresponde al incremento de la fase hexagonal magnéticamente dura, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ para las muestras sintetizadas a temperaturas de 800 a 900°C.
- De acuerdo al Refinamiento Rietveld con el aumento en la temperatura de síntesis incrementa el tamaño de cristalito.
- La coercitividad de las muestras no disminuyó con el incremento en la temperatura de síntesis, por lo cual se concluye que las partículas que se obtuvieron son monodominio.

Referencias

- [1] P. Veveka, K. Knizek, E. Pollert, J. Bohacek, S. Vasseur, E. Duguet, J. Portier, J. Magn. Magn. Matter. 309(2007) 106-112.
- [2] Tesis Síntesis y caracterización estructura y magnética de la hexaferrita de bario con óxido de lantano y óxido de neodimio. Teresita Pérez Juache Facultad de Ciencias, UASLP, San Luis Potosí, México (2008).
- [3] G. Will. *Powder Diffraction*. Ed. Springer. (2006)41., X-Ray diffraction, A Practical Approach, C. Suryanarayana and M. Grant Norton, Plenum Press, New York (1998).
- [4] M. Ferrari, L. Lutterotti, J. Appl. Phys., 76,7246(1994).
- [5] X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodriguez, M. Pernet, M.;Font-Altava, M. J. Solid State Chem. (1988) 72 218 224.
- [6] G. Bertotti, Hysteresis in Magnetism: For Physicists, materials scientists, and engineers, Academic Press, 1998.
- [7] N. Rezlescu, C. Doroftei, E. Rezlescu, P.D. Popa, J. Alloy. Compd. 451(2008) 492-496
- [8] J. L. Dormann, Rev. Phys. Appl. 16, 275(1981).

Apéndice B. Publicaciones y congresos

PUBLICACIONES

T. J. Pérez-Juache, I. Betancourt, S.A. Palomares-Sánchez, M. Mirabal -García, J. A. Matutes -Aquino, A.L. Guerrero-Serrano. J. Supercond. Nov. Magn. 24 (2011) 2325-2329.

A.L. Guerrero -Serrano, T.J. Pérez -Juache , M. Mirabal-García, J. A. Matutes-Aquino, S.A. Palomares-Sánchez. J. Supercond. Nov. Magn. 24(2011) 2312.

T. J. Pérez Juache, I. Betancourt, S.A. Palomares-Sánchez, Rev. Sup. Vac. 23(S) 132-135,

CONGRESOS

XIII Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect, LACAME 2012, Medellín, Noviembre 2012." Structural and Mössbauer Analysis $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ and $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ " ¹T. J. Pérez-Juache, ²S. A. Palomares-Sánchez, ³M. Mirabal- García, ⁴J. A. Matutes-Aquino, ⁵I. Betancourt

9th Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology 6th Annual Meeting of DINANO-SMF, Mayo 20-23 2012, San Luis Potosí, S. L.P. "Structural and Magnetic Study of Nd³⁺ Doped Strontium Hexaferrites $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ and $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ " ¹T. J. Pérez-Juache, ²S. A. Palomares-Sánchez, ³M. Mirabal- García, ⁴I. Betancourt, ⁵J. A. Matutes-Aquino

Sociedad Mexicana de Física, Reunión anual división de materia condensada, 23-27 abril de 2012, Morelia-Michoacán. "Crystal structure and magnetic study of Nd³⁺ doped strontium hexaferrites $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ and $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ " ¹T. J. Pérez Juache, ¹ S.A. Palomares-Sánchez, ²M. Mirabal-García, ³I. Betancourt, ⁴J.A. Matutes -Aquino

Cuarto taller Chile-México sobre el Magnetismo, Nanociencia y sus aplicaciones, Unidad de seminarios, Ignacio Chávez de la Universidad Nacional Autónoma de México del 8 al 21 de marzo de 2012. "A comparison of magnetic properties of strontium hexaferrites $Sr_{1-x}Nd_xFe_{12}O_{19}$ and $SrNd_xFe_{12-x}O_{19}$ "

VII Encuentro Participación de la mujer en la ciencia 26-28 Mayo 2010, CIO León Gto. "Efecto de la adición de Nd³⁺ sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas de la hexaferrita de estroncio"

1er Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, BUAP. Presentación oral. Del 16 al 21 de Febrero 2010. Puebla, Pue. "Propiedades magnéticas y estructurales de la hexaferrita de estroncio con óxido de neodimio".

29th Annual Meeting, International Conference on surfaces Materials and Vacuum 2009. "Síntesis y caracterización estructural y magnética de la hexaferrita de barrio tipo M dopada con Nd₂O₃" y "Determinación de la fracción de lantano perdida durante la obtención de la hexaferrita de lantano preparada mediante el método cerámico".

T.Pérez-Juache, S.A. Palomares-Sánchez, J. Lidia Maldonado, M. Mirabal-García, A. Encinas Oropesa, G. G. López Rocha, I. Betancourt, **XVIII International Materials Research Congress 2009. Cancun, México, Agosto 2009. "Effects of the addition of Nd³⁺ on the structure and magnetic properties of strontium hexaferrites".**

TESIS:

Rosa Isela Gaspar Flores, Síntesis de nanopartículas de hexaferrita de estroncio, Rosa Isela Gaspar Flores, (2012) San Luis Potosí, S.L.P.