



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Propiedades magneto-eléctricas de hexaferritas
de Sr-M obtenidas por métodos químicos”**

Tesis que presenta

Fabiola Jacqueline Santos López

Para obtener el grado de

Maestro(a) en Nanociencias y Materiales

Director de Tesis:

Dr. Sergio Díaz Castañón

San Luis Potosí, S.L.P., Agosto de 2021



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Propiedades magneto-eléctricas de hexaferritas de Sr-M obtenidas por métodos químicos**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Fabiola Jacqueline Santos López** y aprobada el **día de mes de año** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Sergio Díaz Castañón
Director de la tesis

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Jorge Roberto Oliva Uc
Miembro del Comité Tutorial



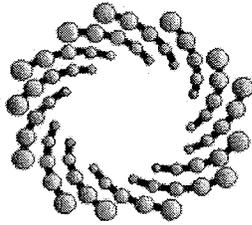
Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Magnetismo de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Sergio Díaz Castañón.

Se agradece al Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN), IPICYT, por facilitar el uso de sus instalaciones. Gracias a la M. C. Beatriz Adriana Rivera Escoto y la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado por su apoyo en las caracterizaciones realizadas.

Al proyecto de infraestructura INFRA-2017-01-282193 “¿Multiferroelectricidad en la ferrita M? Un estudio necesario”, por el financiamiento para la adquisición del equipo para mediciones ferroeléctricas, instalado en el IPICYT.

Y finalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de estudios otorgada No.1006975



IPICYT

Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 072 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 20 días del mes de agosto del año 2021, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Horacio Flores Zúñiga	Presidente	IPICYT
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc	Secretario	IPICYT
Dr. Sergio Díaz Castañón	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Fabiola Jacqueline Santos López

sobre la Tesis intitulada:

Propiedades magneto-eléctricas de hexaferritas de Sr-M obtenidas por métodos químicos

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Sergio Díaz Castañón

El Jurado, después de deliberar, determinó

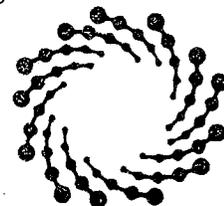
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 11:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 20 días del mes de agosto de 2021.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



IPICYT

SECRETARÍA ACADÉMICA
INSTITUTO POTOSINO DE
INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA
Y TECNOLÓGICA, A.C.

Agradecimientos

A la vida, que pese a la situación que se enfrenta hoy en día, puedo permitirme tener y disfrutar a mi familia.

A mis padres, que me han apoyado en cada meta y decisión, e igualmente se han esforzado para brindarme educación y mejores oportunidades.

A Enrique, por ser un gran apoyo emocional así como el mejor ejemplo, por resolver mis dudas, y orientarme en este camino que decidí seguir.

A Monserrath y Kevin, por darme tantas alegrías, son mi constante motivación.

A José Ramón, este avance en mi vida no fue fácil, gracias por brindarme tu apoyo en todo lo que te fue posible e incluso más.

A mi comité tutorial, conformado por el Dr. Horacio Flores Zuñiga y al Dr. Jorge Oliva Uc, por haber compartido sus conocimientos y experiencias para la conformación de este trabajo de tesis.

A mi director de tesis, Dr. Sergio Díaz Castañón, en primer lugar por aceptarme en su grupo de trabajo y permitirme realizar esta investigación. Agradezco la atención, la paciencia, y los conocimientos transmitidos.

ÍNDICE

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Resumen	viii
Abstract	ix
Introducción	1
Justificación	3
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
Capítulo 1. Fundamentos de Magnetismo	5
1.1 Conceptos Básicos	6
1.2 Clasificación de los Materiales Magnéticos	11
1.3 Curvas de Magnetización y ciclos de histéresis.	16
Capítulo 2. Propiedades Eléctricas	21
2.1 Polarización y campo de desplazamiento	24
2.2 Curvas de histéresis en ferroeléctricos	27
2.3 Tipos de ciclos de histéresis de ferroeléctricos	28
Capítulo 3. Hexaferritas tipo M	33
3.1 Propiedades magnetocristalinas	36
3.2 Ferritas multiferroicas	40
3.2.1 Estado del arte	42
Capítulo 4. Síntesis y técnicas de caracterización utilizadas	51
4.1 Síntesis de las muestras	51
4.2 Técnicas de caracterización	53
4.2.1 Difracción de rayos X	53
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido	54
4.2.3 Caracterización magnética	56
4.2.4 Caracterización eléctrica	58

Capítulo 5. Resultados y discusión	61
5.1 Difracción de Rayos X	61
5.2 Propiedades magnéticas	66
5.3 Microscopía electrónica de barrido	69
5.3.2 Análisis EDS	72
5.4 Medición de propiedades eléctricas	73
Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas	79
6.1 Conclusiones	79
6.2 Perspectivas	80
Referencias	81

Resumen

Propiedades magneto-eléctricas de hexaferritas de Sr-M obtenidas por métodos químicos

Palabras clave: Hexaferrita, Multiferroelectricidad, ferroeléctrico, ferromagnético, coprecipitación.

Las ferritas tipo M actualmente preponderan en el mercado de los imanes permanentes, debido a su bajo costo de manufactura y propiedades magnéticas. Además se han aplicado en el campo de la electrónica. Sin embargo, en años recientes se ha realizado el estudio del comportamiento multiferroico en estos materiales, sin obtener resultados claros en cuanto a la hexaferrita de estroncio. A fin de dilucidar la coexistencia de las propiedades magnéticas y eléctricas en hexaferritas de estroncio (SrM), se realizó la síntesis efectiva de estas por medio del método de coprecipitación química. Esta metodología permitió obtener partículas de tamaños mucho menores a la micra, y una morfología de plaqueta hexagonal en la mayoría de las partículas. Los resultados de la caracterización magnética muestran que la magnetización de saturación (M_s) alcanza un valor máximo de 67.92 emu/g, 70.81 emu/g, y 71.31 emu/g para la estequiometría SrM 1/12, SrM 1/11 y SrM 1/10.8 a 1005°C, respectivamente. Mientras que la coercitividad a 920°C es de 5845, 5850 y 5890 Oe para SrM 1/12, SrM 1/11 y SrM 1/10.8 respectivamente. Finalmente, la caracterización de las propiedades eléctricas indica un comportamiento ferroeléctrico a bajos campos de polarización (800V), con ciclos de histéresis del tipo asimétrico.

Abstract

Type M ferrites currently dominate the permanent magnet market due to their low manufacturing cost and magnetic properties. They have also been applied in the field of electronics. However, in recent years the study of multiferroic behavior in these materials has been carried out, without obtaining clear results regarding strontium hexaferrite. To elucidate the coexistence of the magnetic and electrical properties in strontium hexaferrite (SrM), the effective synthesis of these was carried out through the chemical coprecipitation method. This methodology allowed obtaining particles of sizes much smaller than the micron, and a hexagonal platelet morphology in most of the particles. The results of the magnetic characterization show that the saturation magnetization (M_S) reaches a maximum value of 67.92 emu/g, 70.81 emu/g, and 71.31 emu/g for the stoichiometry SrM 1/12, SrM 1/11, and SrM 1 /10.8 to 1005°C, respectively. While the coercivity at 920°C is 5845, 5850, and 5890 Oe for SrM 1/12, SrM 1/11, and SrM 1/10.8 respectively. Finally, the characterization of the electrical properties indicates a ferroelectric behavior at low polarization fields (800V), with hysteresis cycles of the asymmetric type.

Introducción

Las ferritas conforman una familia de óxidos compuestos principalmente por magnetita o hematita, y acompañadas de un componente metálico [1, 2]. Se dividen en diferentes tipos de acuerdo a su composición química y estructura cristalina, entre las que se encuentran las ferritas tipo Y($\text{Me}_9\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), W($\text{Me}_3\text{Fe}_{19}\text{O}_{27}$), X($\text{Me}_4\text{Fe}_{28}\text{O}_{45}$), Z($\text{Me}_5\text{Fe}_{24}\text{O}_{48}$) y M($\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$) (donde Me es un ion divalente) [1], de las cuales solamente la tipo M es magnéticamente dura, lo que conduce a que esta familia (conocida como ferritas hexagonales o también como hexaferritas) que incluye ferritas de Ba, Sr, y Pb, sea la más estudiada, pues su aplicación principal es como imán permanente [2]. El 85 % de la producción mundial de imanes permanentes corresponde a ferritas tipo M [3].

La Tabla 1 nos ofrece una comparación de las propiedades de los materiales que hoy se comercializan como imanes permanentes, éste es un mercado en continuo crecimiento que totalizó un volumen de ventas de 19,000 millones de dólares en 2019 [2]. La columna correspondiente al costo relativo demuestra claramente el por qué ocupan un lugar preponderante en el mercado.

Vale destacar que el empleo de estos materiales se ha extendido además al área del registro magnético de información y almacenamiento de datos (ver Figura 1), que registró ventas en 2019 por 627,000 millones de dólares, donde las ferritas ocupan un lugar destacado [4-6].



Figura 1. Disco duro Samsung HD753LJ abierto. [6]

Tabla 1. Principales características de los materiales más comercializados actualmente como imanes permanentes.[7]

Materiales		Br (kGauss)	iHc (kOe)	(BH)max (MGOe)	Tc (°C)	Tmáx. trabajo (°C)	Índice costo relativo (%)
AlNiCo	Stanford ANCA-V	12.5	0.64	5.5	860	540	30
	Stanford ANCA-VII	13.5	0.74	7.5	860	540	30
	Stanford ANSA-V	10.8	0.60	3.8	860	540	20
	Stanford ANSA-VIII	7.0	1.90	5.0	860	540	25
Cerámicos (ferritas M)	UGIMAG FXD I	2.20	3.25	1.1	450	300	3
	UGIMAG FXD 5	3.95	2.45	3.6	450	300	5
	UGIMAG FXD 10	4.2	3.05	4.2	450	300	7
	UGIMAG FXD IID	4.4	4.52	4.6	450	300	8
	HF1 (flexible)	2.2	2.4	1.1	---	100	2
	HF4 (flexible)	2.65	3.3	1.7	---	100	2
Sm-Co	VACOMAX 225 HR	11.0	18.0	28.0	820	300	100
	VACOMAX 300HR	12.0	26.0	35.0	820	400	100
		9.4	30.0	22.0	720	250	100
	UGIMAX-RECOMA 22	4.5	11.0	6.0	720	120	50
	VAC B6 (bonded)	5.5	11.0	8.0	720	120	50
	VAC B8 (bonded)	8.0	11.0	12.0	720	120	50
Nd-Fe-B	VACODYM 745HR	14.4	15.0	50.0	310	70	65
	VACODYM 633HR	13.5	18.0	44.0	310	110	65
	VACODYM 655HR	12.8	23.0	40.0	310	150	65
		13.7	13.0	45.0	310	150	60
	UGIMAX45M2	11.8	31.0	34.0	310	190	60
	VACODYM677HR	9.1	9.8	16.0	350	120	50
	MAGNAQUENCH P-B+ (bonded)	8.0	13.3	12.5	350	120	50
	MAGNAQUENCH P-O (bonded)	6.0	13.73	7.5	310	120	50
	NeosidPN18 (bonded)						

Nota. B_r: inducción remanente; iH_c: campo coercitivo intrínseco; (BH)_{max}: producto de máxima energía magnética; T_c: temperatura de Curie.

Las hexaferritas tipo M además de sus propiedades magnéticas, destacan por una alta estabilidad química y bajo costo de manufactura [2]. Estos materiales han sido estudiados desde su descubrimiento en 1950, debido a sus propiedades magnéticas, cristalinas, y el impacto que han tenido en el desarrollo tecnológico, a través del perfeccionamiento de diversos dispositivos electrónicos [4,5].

Existen diferentes métodos para obtener dichas ferritas, principalmente por método cerámico [8-11], aunque también se han aplicado métodos químicos como coprecipitación [12-14], sol-gel [15-17], método precursor polímero [18-20], así como el ensayo de las deposiciones de ferritas en láminas delgadas [21-23].

Estos métodos permiten modificar las características de las hexaferritas, como resultado de cambios inducidos en sus propiedades. Entre los métodos citados destaca el de coprecipitación química, dado que se pueden lograr partículas con una distribución de tamaño submicrónica y homogénea, las cuales son de utilidad al realizar estudios de propiedades eléctricas y magnéticas.

Justificación

Mediante el acoplamiento del orden magnético y ferroeléctrico en una sola fase es posible inducir o producir un cambio en la magnetización por efecto de un campo eléctrico o magnético, así como producir un cambio en la polarización eléctrica. En este sentido, los materiales que presentan este fenómeno se dice que son multiferroicos, y tienen un amplio rango de aplicaciones tales como elementos de memoria, transductores y nuevos sensores funcionales, lo que ha incentivado la investigación y el desarrollo de los materiales multiferroicos. A pesar de que se han realizado distintas investigaciones sobre ferritas tipo M, no han aparecido resultados concluyentes sobre propiedades eléctricas notables. Este trabajo pretende contribuir a dilucidar la existencia de multi ferroelectricidad en ferritas de estroncio tipo M.

Objetivo general

Realizar un estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas en ferritas de estroncio tipo M, sintetizadas por coprecipitación química, con el fin de optimizar las condiciones de síntesis para evaluar la coexistencia de propiedades magnéticas y propiedades eléctricas.

Objetivos específicos

- A. Sintetizar polvos submicrónicos de hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ mediante coprecipitación química con parámetros magnéticos comparables al óptimo reportado en la literatura.
- B. Monitorear el efecto de las temperaturas de tratamiento térmico en las propiedades magneto-estructurales de este compuesto, que permitan sugerir los candidatos para la evaluación de propiedades eléctricas.
- C. Evaluar la conjunción de las propiedades magnéticas y eléctricas del compuesto Sr-M obtenido, en aras de determinar la existencia de multiferroelectricidad.

Capítulo 1. Fundamentos de Magnetismo

La historia del Magnetismo comienza hace aproximadamente 2500 años, al descubrirse un mineral con propiedades que le permitía atraer piezas de hierro sin explicación aparente. Este extraño mineral ahora es conocido como magnetita (Fe_3O_4) y se encontraba en la antigüedad en los depósitos más abundantes ubicados en la isla griega Magnesia, de donde toma su origen la palabra Magnet (imán por su traducción al español) [24]. Los griegos notaron además que si tocaban o frotaban una pieza de hierro con magnetita, esta última transfería sus propiedades a la pieza. Más tarde, en 1600 William Gilbert en su libro "*On the Magnet*", mostró los primeros resultados de experimentos que involucraban fenómenos magnéticos, donde despejó muchas supersticiones que habían nublado el tema, e incluso se aventuró a señalar la existencia del campo magnético de la Tierra [24]. Posteriormente, en el siglo XVII el francés Charles Coulomb a través de estudios cuantitativos de fenómenos magnéticos estableció la ley de la inversa del cuadrado, la cual establece que la fuerza de atracción entre dos objetos magnetizados es directamente proporcional al producto de sus campos individuales e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre ellos [25]. Tiempo después, Carl Friedrich Gauss abordó el tema haciendo las primeras investigaciones teóricas sobre la naturaleza del magnetismo de la Tierra [26]. No fue hasta 1820 que Hans Christian Oersted descubre la relación entre la corriente eléctrica y el campo magnético, es decir que el paso de una corriente eléctrica genera un campo magnético alrededor del conductor, esto permitió la fabricación de los primeros electroimanes en 1825 [24].

En la actualidad, el estudio del Magnetismo involucra el análisis de las fuerzas magnéticas creadas entre partículas, así como su efecto en el comportamiento magnético de un material.

1.1 Conceptos Básicos

Sabemos de forma empírica que los imanes pueden repelerse o atraerse, dependiendo de la forma en la que los coloquemos, y el origen de esto tiene lugar en las fuerzas que se producen en regiones ubicadas en los extremos de las piezas que reciben el nombre de polos. Para comprender mejor este concepto, podemos considerar un experimento que se ha realizado por mucho tiempo, en el que se rocían limaduras o polvo de hierro en una tarjeta de papel, la cual se coloca sobre tres imanes.

Lo que sucede en esta prueba es que cada partícula de hierro se magnetiza y actúa como una pequeña aguja de brújula, con su eje largo paralelo a las líneas de fuerza (que se verán con profundidad más adelante), lo que nos permite ubicar ciertas regiones representadas por N y S, que significa polo norte y polo sur respectivamente, como se observa en la Figura 2. Nótese que en la región donde se enfrentan polos de un mismo tipo, no hay limaduras. Esto comprueba de forma empírica el concepto de que polos iguales se repelen y polos diferentes se atraen.

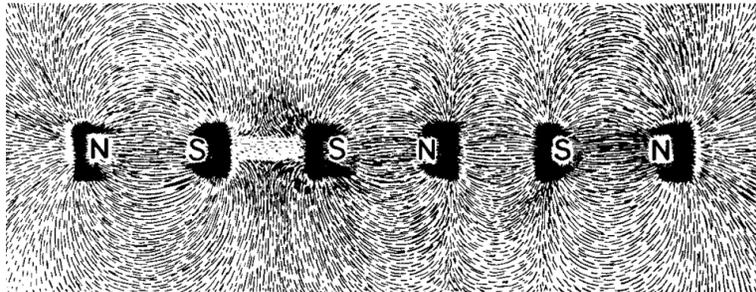


Figura 2. Líneas de fuerza magnética correspondiente a 3 imanes de barra, reveladas empleando limaduras de hierro [24].

Ahora conocemos que los imanes tienen fuerzas de atracción y repulsión que se originan en regiones llamadas polos, y a su vez estas se encuentran en los extremos del imán donde el campo magnético externo es más fuerte. Es de interés mencionar que si un imán se corta en dos partes, aparecerán nuevos polos en las superficies cortadas y como resultado tendremos dos imanes, es decir no existe el monopolo magnético [24].

En 1785 Charles Coulomb estableció una ley que gobierna las fuerzas entre polos, y determina que la fuerza F entre dos polos es proporcional al producto de la fuerza de sus polos p_1 y p_2 , e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia d entre ellos:

$$F = k \frac{p_1 p_2}{d^2} \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde k es una constante de proporcionalidad.

De esta forma podemos entender el concepto de dipolo magnético, el cual está conformado por dos polos magnéticos, y es un elemento puntual que produce un campo magnético dipolar, lo cual es observable a través de las líneas de campo que se muestran en la Figura 3 [27].

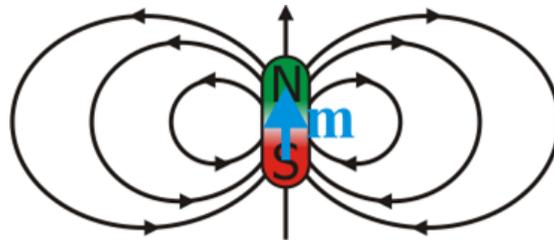


Figura 3. Representación gráfica de un dipolo magnético.

Un ejemplo de esto lo podemos encontrar en el caso de una partícula elemental como el electrón, tenemos la formación de un dipolo magnético debido al espín, como se muestra en la Figura 4.

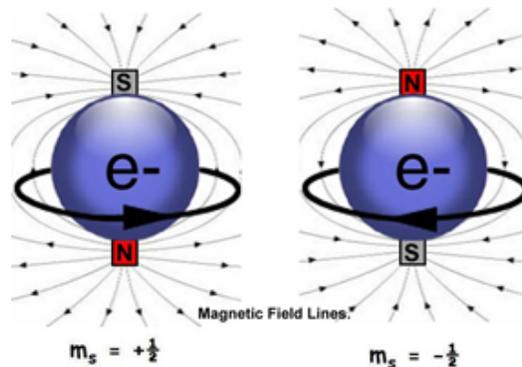


Figura 4. Representación gráfica del espín de un electrón.

Las partículas poseen un momento magnético propio, proporcional a su momento angular (el espín), así lo consideramos como una propiedad característica de cada partícula, como su carga o su masa, y no está asociado a una corriente eléctrica [27]. Hoy en día sabemos que el magnetismo surge a partir del movimiento orbital y de espín en los electrones de los átomos, estos movimientos imparten independientemente un momento magnético a cada electrón, lo que hace que cada uno de ellos se comporte como un pequeño imán. Entonces, puede haber dos orígenes para la creación del momento magnético, teniendo en primer lugar a las partículas con su propio momento angular, en específico los espines de los electrones, y en segundo una corriente eléctrica inducida [2].

Observando la Figura 5, se considera entonces un imán con polos de fuerza p , cada uno con un signo $+$ y $-$, correspondientes al polo Norte y Sur respectivamente, los cuales se encuentran en cada extremo y están separados por una distancia l .

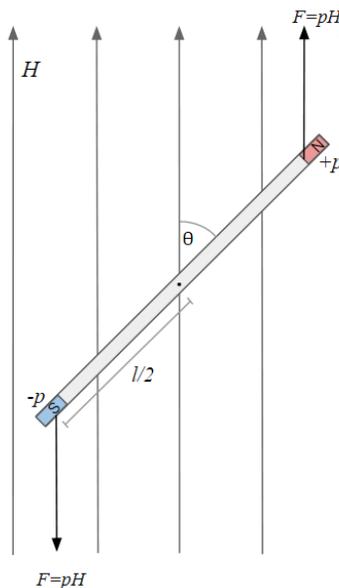


Figura 5. Barra magnética en un campo uniforme.

Al aplicar un campo magnético externo (H) actuará un torque sobre las dos cargas que tiende a girar el imán de forma paralela al campo aplicado. El momento de este torque está representado por:

$$(p H \text{ sen } \theta) \left(\frac{l}{2}\right) + (p H \text{ sen } \theta) \left(\frac{l}{2}\right) = (p H l \text{ sen } \theta) \quad \text{Ec. 1.2}$$

Y cuando $H = 1 \text{ Oe}$ y $\theta = 90^\circ$, el momento está dado por:

$$\mu = p l \quad \text{Ec. 1.3}$$

Donde μ es el momento magnético del imán [24], y se define por la fuerza de rotación que experimenta en un campo magnético de fuerza unitaria, que actúa perpendicularmente a su eje magnético [28].

Como ya vimos, un polo magnético crea un campo a su alrededor, y éste a su vez produce una fuerza en un segundo polo cercano, esta fuerza es directamente proporcional al producto de la fuerza del polo y la intensidad del campo H :

$$F = k p H \quad \text{Ec. 1.4}$$

donde k es una constante de proporcionalidad [24].

De esta forma podemos describir la intensidad de campo magnético como la fuerza ejercida por un campo (ya sea interno o externo), en otras palabras se refiere a que tan débil o fuerte es, y está determinada por el número de líneas de fuerza por unidad de área. Fue Michael Faraday quien representó un campo magnético mediante líneas de fuerza [24], tal como vimos en la Figura 2.

Las unidades del campo magnético son Oe en el sistema cgs, pero también se puede expresar en Gauss, mientras que en el sistema internacional se expresa en Teslas o kA/m .

Una vez mencionado el origen del momento magnético, podemos conceptualizar la intensidad de magnetización. Si consideramos dos imanes de barra con el mismo tamaño y forma, cada uno con la misma fuerza de polo p y la misma distancia interpolar l , al colocarlos como en la Figura 6, los polos se suman y el momento magnético es el doble de cada imán individual. Entonces, el momento magnético total termina siendo la suma de los momentos magnéticos individuales.

De esta forma hemos duplicado el volumen y a su vez el momento.

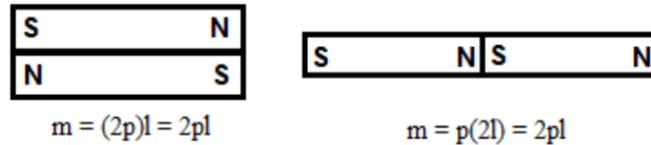


Figura 6. Combinación de imanes de barra.

El momento magnético por unidad de volumen no ha cambiado y por lo tanto, es una cantidad que describe el grado de magnetización de los imanes y es a lo que se le llama intensidad de magnetización o simplemente magnetización y se escribe como:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad \text{Ec. 1.5}$$

en donde V es el volumen, y μ la sumatoria de los momentos magnéticos [24]. La unidad del momento magnético μ es erg/oersted y de la magnetización M es erg/oersted cm^3 , pero también puede escribirse su equivalencia como emu/cm^3 (A/m^3 en S.I), donde emu significa electromagnetic unit of magnetic moment [29].

También se suele representar la magnetización en unidades de masa en lugar de volumen, para esto tenemos el término de magnetización específica σ definido por

$$\sigma = \frac{\mu}{m} = \frac{\mu}{V\rho} = \frac{M}{\rho} \quad (\text{emu} / \text{g}) \quad \text{Ec. 1.6}$$

donde m es la masa y ρ la densidad [24].

Una forma de medir la facilidad con la que un material es magnetizado por un campo magnético aplicado H , es mediante la susceptibilidad magnética, que es la relación entre la magnetización en el material y el campo al cual está sujeto [30].

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \left(\frac{\text{emu}}{\text{Oe cm}^3} \right) \quad \text{Ec. 1.7}$$

Como M es el momento magnético por unidad de volumen, χ también se refiere a la unidad de volumen y entonces se denomina susceptibilidad volumétrica (χ_v) [24].

1.2 Clasificación de los Materiales Magnéticos

Se han observado cinco tipos de magnetismo y son clasificados por el comportamiento de los materiales en respuesta a un campo magnético. Estos son diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo y antiferromagnetismo [24].

La principal propiedad de interés en el caso de sustancias débilmente magnéticas, como lo son las dia, para y antiferromagnéticas, es su susceptibilidad, y como vimos anteriormente corresponde a una medida cuantitativa del grado en que un material puede magnetizarse en relación con un campo magnético aplicado [24].

Hablando en términos de susceptibilidad, tenemos dos tipos de comportamientos, lineal y no lineal. Para el primer grupo tenemos los materiales diamagnéticos y paramagnéticos. En el caso de los diamagnéticos, se presentan valores negativos de susceptibilidad, tal y como se aprecia en la Figura 7.

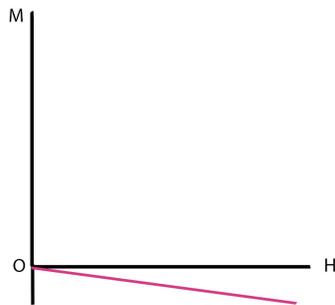


Figura 7. Representación gráfica del comportamiento diamagnético.

Por otro lado, el paramagnetismo corresponde a materiales que se ven atraídos débilmente a campos magnéticos, se tienen susceptibilidades positivas que cambian con la temperatura como se muestra en la Figura 8 [31].

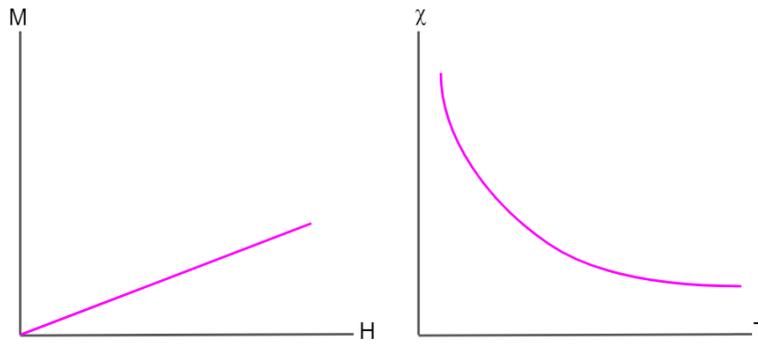


Figura 8. Representación gráfica M vs. H y χ vs. T del comportamiento paramagnético.

Además, muestran susceptibilidad magnética de acuerdo con las leyes de Curie o Curie-Weiss. La ley de Curie se escribe como

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad \text{Ec. 1.8}$$

donde C es la constante de Curie por gramo. La ley de Curie es solo un caso especial de una ley más general, la de Curie-Weiss, representada por

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Ec. 1.9}$$

aquí θ es una constante de temperatura, e igual a cero para aquellas sustancias que obedecen a la ley de Curie [24].

Como se mencionó al inicio de esta sección, tenemos también comportamientos no lineales que además obedecen al fenómeno de histéresis, el cual se comentará más adelante, dichos comportamientos son el ferromagnético y ferrimagnético.

Un material ferromagnético tiene dipolos magnéticos atómicos permanentes que se orientan espontáneamente en paralelo entre sí, y mantienen la orientación en ausencia de un campo externo. Dentro de este tipo de materiales, hay una alineación espontánea de átomos en grandes grupos debido a un tipo de interacción, un efecto mecánico cuántico conocido como interacción de intercambio [32]. En el caso de este tipo de materiales, las propiedades

magnéticas son el resultado del momento magnético asociado con el espín de los electrones en una capa atómica externa, específicamente, la tercera capa d, los cuales se denominan electrones de magnetización.

Debido a que el principio de exclusión de Pauli nos dice que dos electrones en un átomo nunca deben tener exactamente el mismo estado [32,33], podría considerarse una fuerza de repulsión para los espines que están en la misma dirección, y de esta forma el alineamiento para lograr la magnetización se vería detenido o con un efecto opuesto. En cambio, otros electrones con espines en la dirección opuesta, que son en específico los que se encuentran en la cuarta capa s, interactúan a corta distancia con los electrones de magnetización, y esta interacción es atractiva [32]. Debido al efecto atractivo de sus espines opuestos, estos electrones de la capa s influyen en los electrones de magnetización de varios átomos de hierro y los alinean entre sí.

Otra característica importante es la temperatura de Curie, aquella para la que cualquier material ferromagnético “pierde” su comportamiento magnético y se vuelve paramagnético, así mismo su susceptibilidad sigue la ley de Curie-Weiss, con un valor de θ aproximadamente igual a T_C .

Consideremos que un ferromagnético en estado desmagnetizado se divide en varias regiones llamadas dominios que se encuentran en el material, dentro de los cuales se cumple que todos los dipolos debidos a los espines desapareados se encuentran alineados en la misma dirección.

En la Figura 9 se muestra una fila de átomos orientados en una dirección que tiende a la derecha para el dominio 1, también observamos una pared de dominio, la cual se marca con una línea punteada. Las paredes de dominio son interfaces entre regiones en las que la magnetización espontánea tiene diferentes direcciones, en ellas ocurre el proceso de inversión de la magnetización entre un dominio y otro [24].

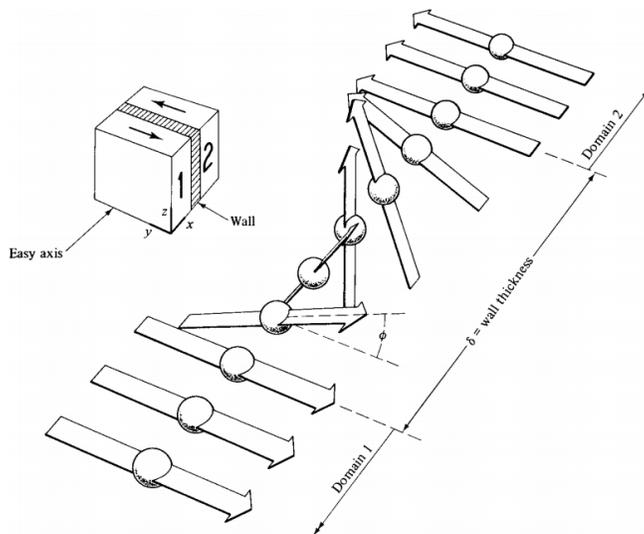


Figura 9. Estructura de una pared de dominio de 180° [24].

El cambio en la orientación del momento magnético ocurre de átomo a átomo, que se va propagando a través de la pared del dominio y no de manera abrupta. Esto se evidencia en la misma figura en la zona de la pared, en donde al aplicar el campo magnético el momento magnético de cada dominio intentará orientarse con el campo, éste es un proceso que ocurre a través de la propagación y movimiento de las paredes de dominio.

Entonces, podemos decir que un material ferromagnético es aquel que al aplicar un campo magnético, todos los momentos magnéticos se alinean en la misma dirección, como se ve en la Figura 10 a).

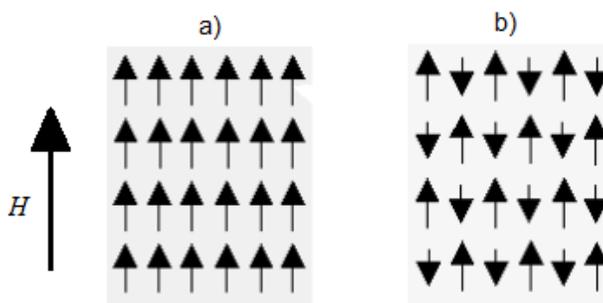


Figura 10. Momentos magnéticos de un material a) ferromagnético y b) ferrimagnético en presencia de un campo externo.

En la Figura 10 b) se representa el caso de un material ferrimagnético. En este tipo de material se produce el ordenamiento magnético de los momentos magnéticos alineados en la misma dirección pero no en el mismo sentido, esto conlleva a que algunos se anulan entre sí, mientras que otros prevalecen [24]. Es un comportamiento magnético de materiales, especialmente de las ferritas, en el que se magnetizan de forma análoga en presencia de un campo, como los ferromagnéticos pero en menor magnitud. También exhiben una magnetización espontánea sustancial a temperatura ambiente, y su magnetización espontánea desaparece por encima de cierta temperatura crítica T_C , también llamada temperatura de Curie, y luego se vuelven paramagnéticos [24]. Y al igual como sucede entre para- y antiferromagnéticos, sólo pueden distinguirse ferro- y ferrimagnéticos si las mediciones se extienden sobre un rango de temperatura.

Finalmente tenemos el antiferromagnetismo, el cual se produce cuando al aplicar un campo magnético externo, el ordenamiento de los momentos magnéticos se produce en la misma dirección pero en sentidos opuestos, por ejemplo en pares como se observa en la Figura 11.

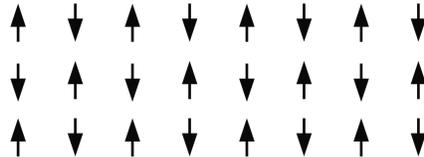


Figura 11. Momentos magnéticos de un antiferromagnético en presencia de un campo aplicado.

Los momentos magnéticos se ordenan anti-paralelamente a sus vecinos, por lo que estos se anulan entre sí en caso de tener la misma magnitud o reducirse si son diferentes. Si el valor absoluto de los momentos magnéticos apareados es el mismo, se cancelan y si son diferentes se reducen [24]. Este acoplamiento antiparalelo espontáneo se interrumpe por el calentamiento y desaparece por completo por encima de una determinada temperatura, denominada temperatura Néel (T_N), característica de cada material antiferromagnético [34]. Una vez que se sobrepasa esta temperatura se convierten en paramagnéticos.

Como señalamos, se suele dividir los tipos de magnetismo en cinco categorías: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo [24]. En la Figura 12, vemos los comportamientos magnéticos en función de la susceptibilidad o magnetización específica en función de la temperatura.

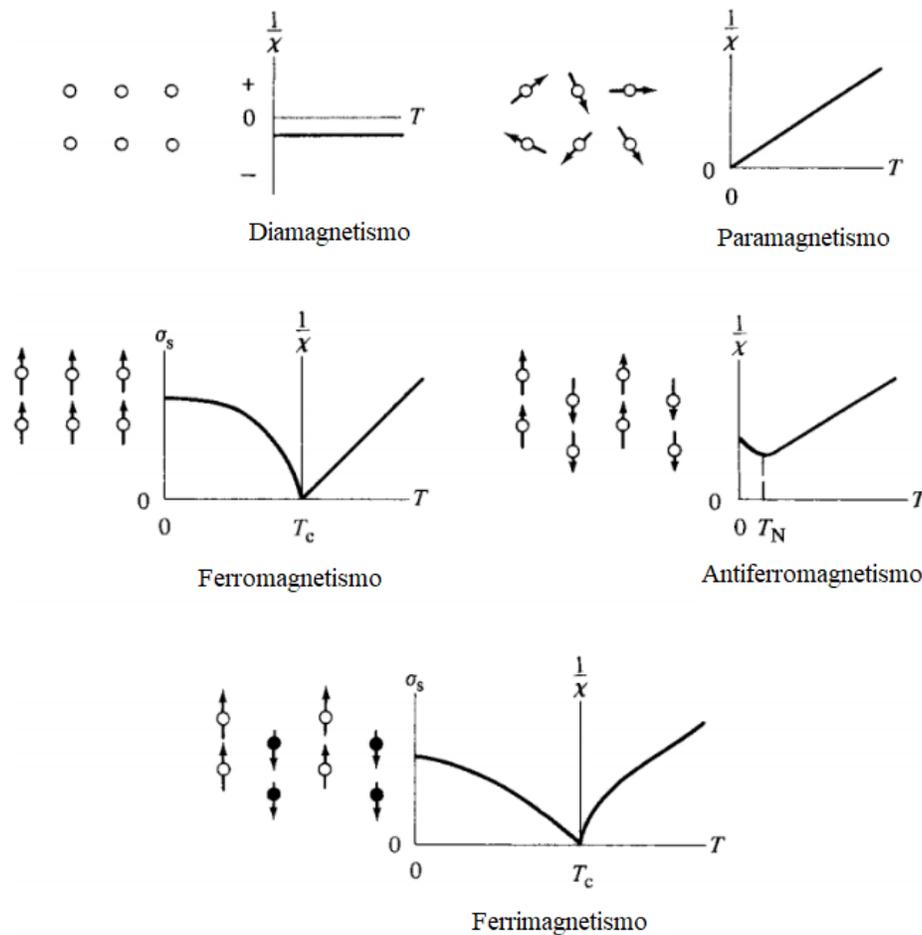


Figura 12. Dependencia de la magnetización con la temperatura para los materiales magnéticos según su tipo [24].

1.3 Curvas de magnetización y ciclos de histéresis.

Para poder entender las curvas de magnetización es necesario comprender cómo se realiza el proceso de magnetización para poder analizar los comportamientos representados en los gráficos. El proceso de magnetización consiste en convertir

la muestra de un estado de múltiples dominios a uno en el que es un dominio único.

En la Figura 13 a) se ha aplicado un campo magnético H , lo que hace que el dominio superior crezca a expensas del inferior por el movimiento hacia la derecha de la pared del dominio, los dos dominios se magnetizan espontáneamente en direcciones opuestas, de modo que la magnetización neta de esta parte del cristal es cero. La línea discontinua encierra una parte de un cristal en la que hay partes de dos dominios; el límite que los separa se llama pared de dominio. En el caso b) la pared se ha movido directamente fuera de la región considerada debido a que el dominio superior es dominante. Finalmente, en c) y d) al aplicar campos más altos el dominio continúa creciendo hasta que la magnetización gira en paralelismo con el campo aplicado y el material se satura. Durante todo este proceso no ha habido cambios en la magnitud de la magnetización de ninguna región, sólo en la dirección de magnetización [24].

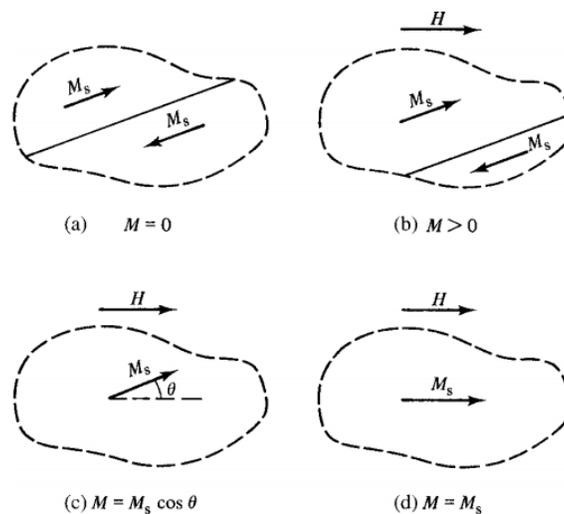


Figura 13. El proceso de magnetización en un ferromagnético [Capítulo 4, 24].

Existen representaciones gráficas de la relación B-H de los materiales, es decir, la densidad de flujo magnético o inducción B obtenido para determinados valores de campo magnético H , en estas se obtienen diversas curvas que representan el comportamiento magnético de los mismos.

La inducción magnética mide el efecto que produce un campo magnético en un punto, sobre un determinado material, y además representa la cantidad de líneas de campo magnético por unidad de superficie, por lo que también se nombra densidad de flujo magnético. En la Figura 14, vemos que el campo aplicado H , actuando de izquierda a derecha, magnetiza el material. Si la intensidad de magnetización es M , entonces cada centímetro cuadrado de la superficie de la cavidad tiene una fuerza de polo y de él salen líneas de magnetización.

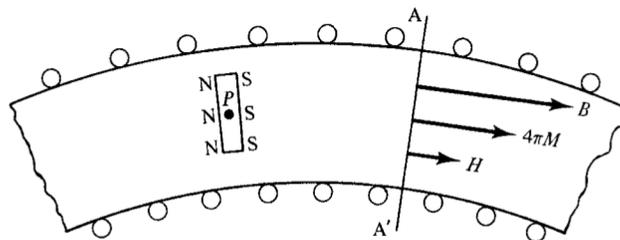


Figura 14. Cavidad transversal en una porción de un anillo de Rowland [Capítulo 4, 24].

De esta forma tenemos

$$B = H + 4\pi M \quad \text{Ec. 1.10}$$

La curva B-H se usa para describir el comportamiento no lineal de magnetización que obtiene un material ferromagnético en respuesta a un campo magnético aplicado. Precisamente la gran diferencia entre los materiales ferro- y ferrimagnéticos es la facilidad con la que se pueden magnetizar [24].

El fenómeno de histéresis es distintivo de los materiales ferro y ferrimagnéticos. Nos muestra la relación entre la densidad de flujo magnético B o magnetización M y el campo magnético aplicado, tal y como se aprecia en la Figura 15.

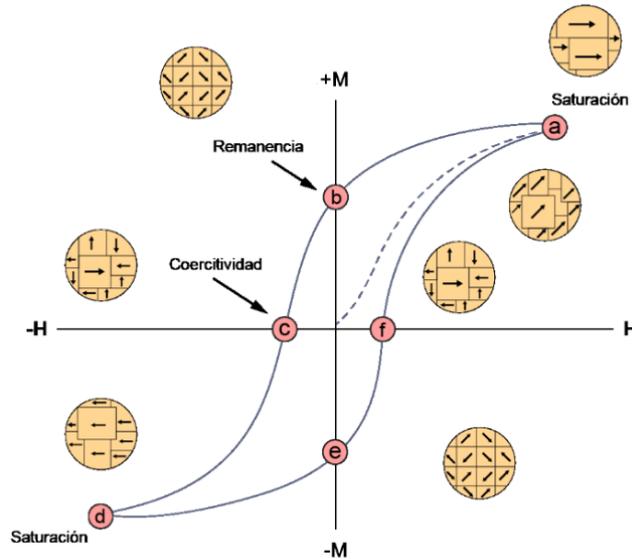


Figura 15. Ciclo de histéresis ferromagnético.

Al aplicar el campo, tanto la inducción como la magnetización aumentan, en el caso de esta última, alcanza la saturación (M_s) que es lo que se ve en la Figura 5 del origen hacia a), aunque M es constante después de que se alcanza la saturación, B continúa aumentando con H , porque como se ve en la ecuación 1.10 la inducción tiene una dependencia lineal con H , por lo que jamás satura. De igual forma en los mismos puntos observamos el proceso de magnetización de los dominios, en el origen se muestran orientados de forma aleatoria, para posteriormente en su camino a a) comenzar a orientarse en la dirección del campo, y finalmente en a) están totalmente orientados. Ahora, si H se reduce a cero después de alcanzar la saturación hasta el punto b), B o M disminuyen hasta la remanencia, retentividad o inducción residual, que es B_r o M_r (según se trate), aquí los dominios comienzan a perder su ordenamiento. Si luego se invierte el campo aplicado, B o M disminuyen a cero en c), valor de campo que se denomina campo coercitivo $-iH_c$ ($-bH_c$ para B), aquí los dominios estarán orientados de forma aleatoria. Si el campo inverso aumenta más, la saturación en la dirección inversa se alcanzará en $-M_s$, tal como se ve en d). Si posteriormente el campo se reduce a cero y se aplica en la dirección original, la curva seguirá hasta e) que es la remanencia negativa, y posteriormente H_c pero del lado positivo del campo

aplicado, volviendo nuevamente a f), hasta aquí los dominios se comportan como en los primeros cuadrantes descritos, pero esta vez de forma inversa, terminando el ciclo en a). El lazo trazado se conoce como ciclo de histéresis principal, cuando ambas puntas representan saturación, y es simétrico con respecto al origen como un punto de inversión, es decir, si la mitad derecha del lazo gira 180° sobre el eje H, será la imagen especular de la mitad izquierda [24, 35]. Además del origen a a) se encuentra un fenómeno característico de un material que nunca ha sido magnetizado antes, lo que se denomina como curva virgen o curva de magnetización inicial.

La magnetización de saturación disminuye con el aumento de la temperatura, debido a que la energía térmica puede revertir más y más espines, reduciendo así la fuerza de alineación en aquellos espines que aún están alineados, dando como resultado una ruptura cada vez más rápida de la alineación, que culmina en un desorden casi completo en el punto Curie [24].

También, por medio de los ciclos de histéresis podemos diferenciar en los materiales ferromagnéticos dos tipos de comportamientos. La principal diferencia entre ellos como se ilustra en la Figura 16 vendrá dada por una elevada coercitividad (materiales duros), y por el contrario una muy baja coercitividad (materiales blandos).

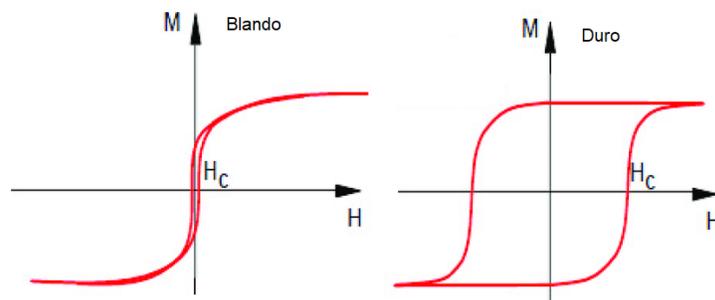


Figura 16. Ciclo de histéresis de materiales con comportamiento magnético blando y duro.

Capítulo 2. Propiedades eléctricas

El estudio de las propiedades eléctricas comienza con la electrostática y la fuerza electrostática. Charles - Augustin Coulomb postuló en 1785 la ley que lleva su nombre y que nos describe la fuerza electrostática de atracción/repulsión de partículas u objetos cargados [36,37]. De acuerdo a las fuerzas de Coulomb, si tenemos dos cargas eléctricas similares, tanto positivas como negativas, se repelen entre sí a lo largo de una línea recta entre sus centros como observamos en la Figura 17, en caso contrario si hay dos cargas diferentes, una positiva y otra negativa, se atraen a lo largo de una línea recta que une sus centros, como se muestra en la Figura 18.

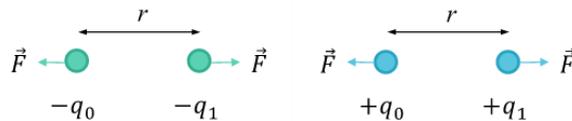


Figura 17. Comportamiento de cargas con el mismo signo [38].

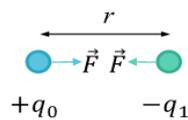


Figura 18. Comportamiento de cargas con diferente signo [38].

Haciendo una analogía al igual que en las propiedades magnéticas, el dipolo eléctrico consta de dos cargas iguales pero de signos diferentes, q_+ y q_- , separadas por una distancia d , como se muestra en la Figura 19. Las cargas colocadas cerca experimentan una fuerza como resultado del dipolo eléctrico. La fuerza neta es la suma vectorial de las fuerzas ejercidas por las dos cargas, como se muestra para dos posiciones diferentes. Debido a que la fuerza disminuye con

respecto al radio $1/r^2$ del vector, la dirección de la fuerza cambia con la distancia y el ángulo θ , formado entre la línea que une el centro del dipolo y la carga de prueba, representada por q_{test} [38-40].

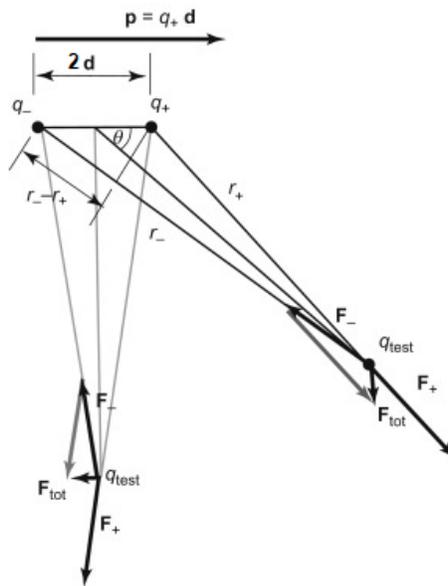


Figura 19. Origen de las fuerzas eléctricas cerca de un dipolo eléctrico determinado en dos ubicaciones diferentes [39].

El momento dipolar eléctrico p , de una distribución de cargas se define como el vector, que comienza desde el centro de las cargas negativas hacia el centro de las cargas positivas. Entonces, es

$$p = q_+ d \quad \text{Ec. 1.11}$$

donde q es el valor absoluto de la carga positiva o negativa y r es la distancia entre los dos centros [40]. Esta definición de dipolo eléctrico puede ser bastante similar a la de un polo magnético, sin embargo como vimos anteriormente un polo magnético no se puede separar, es decir, no existe un monopolo magnético. Por el contrario, si es posible encontrar monopolos eléctricos [40].

Por otro lado, el campo eléctrico es una propiedad eléctrica asociada con cada punto en el espacio cuando la carga está presente en cualquier forma, tal y como se muestra en la Figura 20.

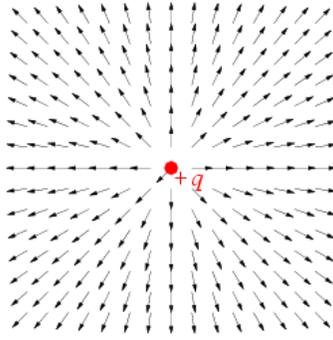


Figura 20. Representación gráfica de la carga asociada al campo eléctrico [41].

Para una carga puntual q (es decir, un monopolo eléctrico) en cualquier posición, el campo eléctrico en un punto r se define en el sistema cgs como [41]:

$$E(r) = q \frac{r - r'}{|r - r'|^3} \quad \text{Ec. 1.12}$$

La magnitud y la dirección del campo eléctrico se expresan por el valor de E , y se le llama intensidad del campo eléctrico, fuerza del campo eléctrico o simplemente el campo eléctrico. El conocimiento del valor del campo eléctrico en un punto, sin ningún conocimiento específico de lo que produjo el campo, es todo lo que se necesita para determinar qué sucederá con las cargas eléctricas cercanas a ese punto en particular, pues en lugar de considerar la fuerza eléctrica como una interacción directa de dos cargas eléctricas a una distancia entre sí, una carga se considera la fuente de un campo eléctrico que se extiende hacia afuera en el espacio circundante, como se observa en la Figura 21 y la fuerza ejercida sobre una segunda carga en este espacio, se considera una interacción directa entre el campo eléctrico y la segunda carga [37, 42].

Según la ley de Coulomb, la fuerza de un campo eléctrico E en cualquier punto puede definirse como la fuerza eléctrica, o de Coulomb, F ejercida por unidad de carga eléctrica positiva q en ese punto, o simplemente:

$$E = \frac{F}{q} \quad \text{Ec. 1.13}$$

Tenemos dos fórmulas de campo eléctrico escritas aquí, debido a que la ecuación 1.12 es en función de la posición, mientras que la 1.13 en función de la fuerza ejercida por la carga.

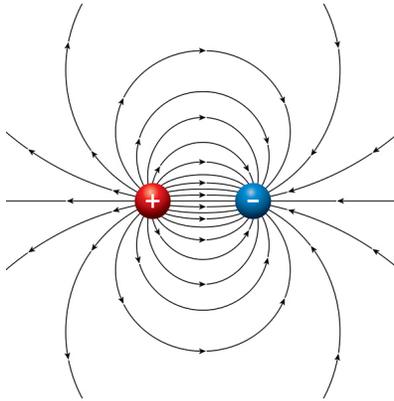


Figura 21. Líneas de fuerza de un campo eléctrico [41].

Una de las diferencias entre el campo magnético y eléctrico es el origen de su fuerza, en el primer caso se trata de cargas en movimiento y en el otro de cargas en reposo. Sabiendo esto, podemos entender que en el caso donde las cargas pueden ser libres de moverse bajo la influencia de un campo eléctrico, se trata de un material conductor, y por otro lado, cuando las cargas eléctricas no tienen esta facilidad de movimiento, es decir están en reposo, se trata de un material aislante o dieléctrico. Dentro de este último existe un comportamiento conocido como polarización que es muy similar a la magnetización en su análogo magnético, y que veremos a continuación.

2.1 Polarización y campo de desplazamiento

La polarización explica el comportamiento eléctrico de los materiales y permite su clasificación, por ejemplo para los dieléctricos o aislantes ocurre un ligero desplazamiento relativo de la carga eléctrica positiva y negativa en direcciones opuestas al inducir un campo eléctrico externo. La polarización ocurre cuando un campo eléctrico distorsiona la nube negativa de electrones alrededor de núcleos atómicos positivos en una dirección opuesta al campo. Esta ligera separación de

carga hace que un lado del átomo sea algo positivo y el lado opuesto algo negativo [43,44].

Una de las medidas de polarización es el momento dipolar eléctrico, que como vimos en una sección anterior, es igual a la distancia entre los centros de carga positiva y negativa ligeramente desplazados multiplicada por la cantidad de una de las cargas. Cuantitativamente, la polarización está representada por la cantidad de momento dipolar p por unidad de volumen V de un material polarizado:

$$P = \frac{p}{V} \quad \text{Ec. 1.14}$$

Como ya se mencionó anteriormente los términos usados en ferromagnetismo son análogos a los que se usan en la ferroelectricidad, por ejemplo la magnetización con la polarización, los correspondientes dipolo y los momentos. Hasta este punto se habló brevemente del fenómeno de polarización en materiales dieléctricos, y dentro de esta categoría tenemos un comportamiento llamado ferroeléctrico, el cual corresponde a materiales que pueden conservar una polarización inducida aunque se haya retirado el campo, y al igual que los ferromagnéticos estos presentan histéresis, pero en este caso corresponde a una relación no lineal entre el campo eléctrico E y la polarización P . La histéresis ferroeléctrica está relacionada al campo de desplazamiento eléctrico.

El desplazamiento eléctrico en un material está asociado únicamente con la presencia de cargas eléctricas libres separadas [37].

Para ayudarnos a entender el campo de desplazamiento, podemos observar el caso de un material neutro, en el que tenemos cargas positivas y negativas ordenadas aleatoriamente como en la Figura 22 a), posteriormente en b) se aplica un campo eléctrico y las cargas tienden a alinearse con respecto a la dirección del campo, así se forma un dipolo, y finalmente en c) dentro de ese dipolo se forma otro campo, el cual corresponde al campo de desplazamiento eléctrico, generado como su nombre lo dice por el desplazamiento de las cargas.

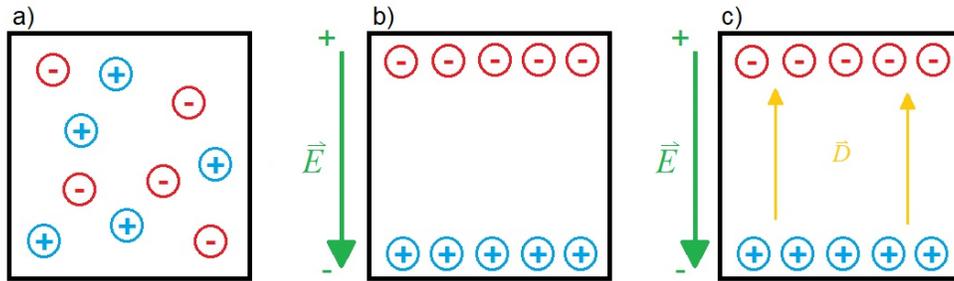


Figura 22. Representación gráfica del campo de desplazamiento eléctrico.

Otro ejemplo es entre dos placas de metal paralelas tal y como se observa en la Figura 23 a), las que se conectan a un positivo y a un negativo de la misma batería, dichas placas son cargadas en la misma cantidad y como resultado se genera un campo eléctrico. Posteriormente, en b) se insertan placas de menor tamaño, de un material conductor y están en contacto, las cargas en estas placas se desplazan ligeramente o se polarizan, es decir las cargas negativas se trasladan hacia la placa positiva, y las cargas positivas muy ligeramente hacia la negativa. Si después se separan las placas como en c) las placas conservarían las cargas correspondientes, si estas placas de prueba se retiran d), y se coloca un galvanómetro entre estas, se registrará una corriente, indicando que las placas de prueba se cargan por efecto de las primeras.

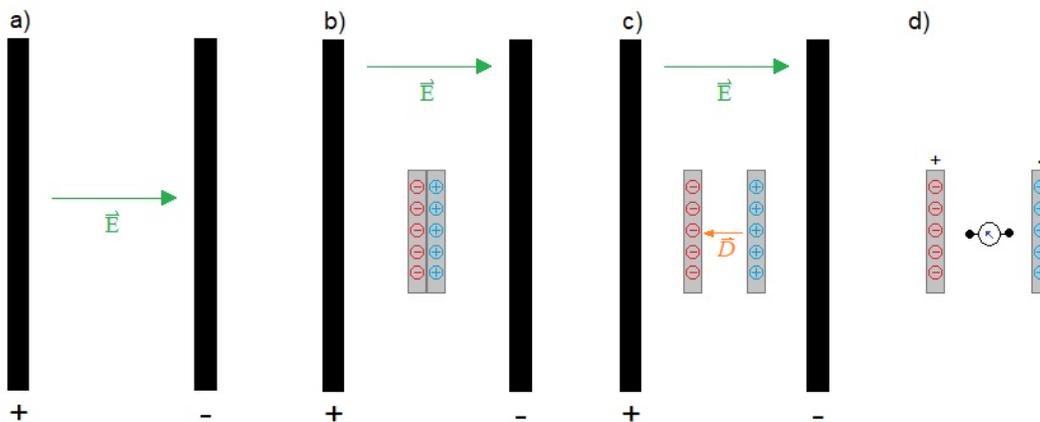


Figura 23. Carga por inducción de placas conductoras.

De esta manera se pueden cargar dos placas que inicialmente tenían una carga nula o neutra, a este proceso se le conoce como carga por inducción eléctrica o por desplazamiento de carga.

Como podemos observar el campo de desplazamiento va en dirección opuesta al campo externo, por lo que el valor promedio total del campo se ve disminuido. Entonces dicho valor (E), tiene una componente (P) que depende de las cargas de polarización ligadas y una componente D , que corresponde al desplazamiento eléctrico, y que a su vez depende de las cargas libres separadas en las placas. La relación entre estas variables en el sistema internacional (SI) es:

$$D = \epsilon_0 E + P \quad \text{Ec. 1.15}$$

donde ϵ_0 es la permitividad en el vacío (constante). Y sus unidades son $E =$ Voltio/m (V/m), $P =$ Coulomb (C) /m² y $D =$ C/m².

2.2 Curvas de histéresis en ferroeléctricos

Los ferroeléctricos tienen propiedades características que incluye la polarización eléctrica espontánea, inversión de polarización y desaparición de la polarización por encima de una temperatura de transición de fase ferroeléctrica T_c [45].

Un ferroeléctrico es un sistema aislante en los que no hay una relación lineal entre la polarización y el campo eléctrico. Al igual que en los ferromagnéticos, cada material ferroeléctrico tiene un ciclo de histéresis que es único. La Figura 24 nos muestra un ciclo de histéresis ferroeléctrico típico, a través del cual se pueden determinar los parámetros característicos, tales como polarización de saturación (P_s), polarización remanente (P_r) y campo coercitivo eléctrico (E_c).

Al igual que su análogo en el magnetismo, inicialmente los dominios se encuentran ubicados de forma aleatoria, de modo que su polarización neta es cero, como se observa en la Figura 24 en el origen.

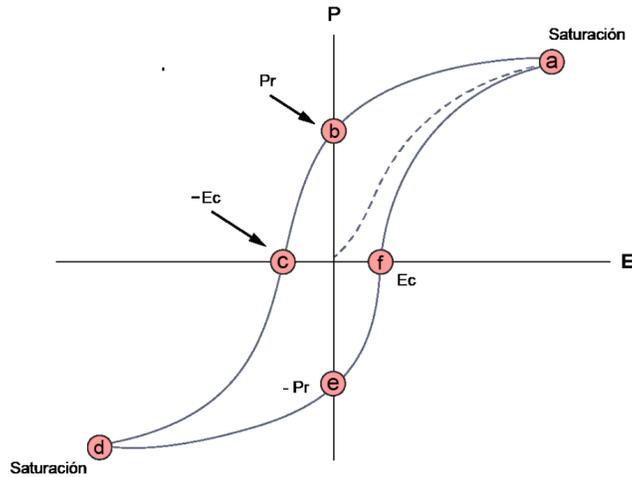


Figura 24. Ciclo de histéresis ferroeléctrico

Posteriormente se aplica un campo hasta que se alcanza una saturación (P_s) en a), hasta este punto los dipolos dentro de los dominios se han alineado por completo en la dirección del campo eléctrico. Al igual que ocurre en los lazos ferromagnéticos E comienza a disminuir hasta hacerse 0 en b), donde llegamos a la polarización remanente (P_r). Para poder llegar a una polarización igual a cero, se necesita aplicar un campo eléctrico en dirección negativa. Cuando se logra llegar a la polarización igual a cero, en el punto c) alcanzamos un campo que se denomina campo coercitivo eléctrico (o coercitividad eléctrica) y se representa con $-E_c$. Al aumentar la intensidad del campo, se observa una reordenación similar de la polarización en la parte del campo negativo en d) ($-P_s$). Finalmente al aumentar el campo nuevamente en dirección positiva, pasaremos por e) que corresponde a $-P_r$, y llegando a f), que ahora corresponde a E_c , para posteriormente cerrar el lazo en a).

2.3 Tipos de ciclos de histéresis de ferroeléctricos

En el caso de un sistema ferroeléctrico ideal el ciclo de histéresis debe ser simétrico, es decir los valores de campo coercitivo E_c y polarización remanente P_r , deben ser iguales, tanto en el eje positivo como en el negativo. Sin embargo la forma del lazo de histéresis depende de diversos factores, tales como los detalles

microestructurales, por ejemplo la cristalinidad, y los diferentes defectos, también como el grosor de las muestras, la composición del material, el tratamiento térmico, los esfuerzos mecánicos, y de igual forma pueden influir las condiciones de medición [45].

En general, se pueden dividir los ciclos de histéresis en 4 tipos que son: clásicos, dobles, asimétricos y delgados. Jin L. en su artículo *Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures* [45], describe los diferentes tipos de lazos P - E.

En primer lugar, una ejemplificación de un caso clásico sería el que se empleó en la Figura 24, pues en él la polarización muestra una variación drástica cuando el campo eléctrico externo está en las proximidades del campo coercitivo, lo que demuestra que la mayoría de los dominios están invertidos por el campo externo aplicado con una fuerza de campo coercitivo. Como se mencionó anteriormente, los parámetros microestructurales tienen una gran influencia. Incluso para un mismo material los lazos difieren grandemente si se trata de un mono- o un policristal. Esto se atribuye principalmente al efecto de sujeción de los dominios con respecto a los límites de grano [45, 46].

En la Figura 25, se muestran los diferentes ciclos de histéresis P – E para la perovskita BaTiO₃ (BT), en el caso (a) que corresponde a un monocristal, tenemos una curva que hasta cierto punto es cuadrada. Mientras que para las cerámicas policristalinas con tamaños de grano superiores a las micras (b) el ciclo está inclinado en cierto grado, y posteriormente en (c) que corresponde una cerámica con granos pequeños (por debajo de la micra), obtenemos un ciclo más delgado, aunque casi con la misma inclinación que en la cerámica.

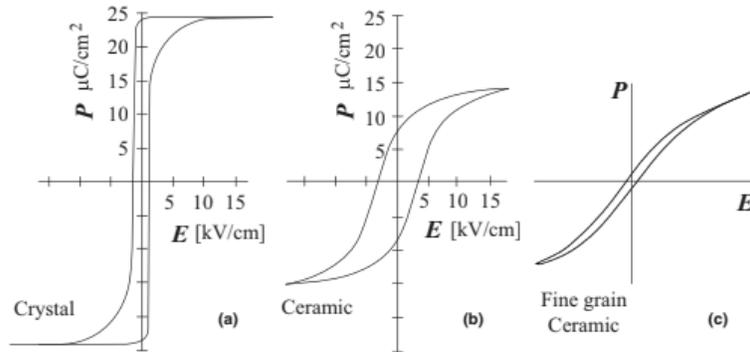


Figura 25. Curva de histéresis de perovskita de BaTiO_3 en a) monocristal, b) cerámico (policristalino) con granos gruesos y c) cerámico (policristalino) de granos pequeños [45].

Estos resultados sugieren que para el monocristal el cambio en la polarización es mucho más fácil que en la cerámica policristalina debido a la ausencia de límite de grano. Al tener una E_c más baja pero una P_r más alta en el monocristal, se puede encontrar que además de la fuerte característica anisotrópica, pueden influir en estas variables otros efectos, como la fase, el tamaño de grano y la densidad [45].

Otra clasificación de ciclos de histéresis son los dobles y se dan en materiales antiferroeléctricos, estos exhiben campos coercitivos bajos, así como una polarización de saturación alta, la cual se origina en la transición de fase antiferroeléctrico - ferroeléctrico que es inducida por el campo, esto se refiere a la realineación de dipolos antiparalelos bajo un campo eléctrico externo [45]. En este caso se presenta como se muestra en la Figura 26 (a), donde dos polarizaciones opuestas se colocan en dos redes cristalinas cercanas. Debido a esta característica, la polarización neta de los antiferroeléctricos es cero en su estado virgen.

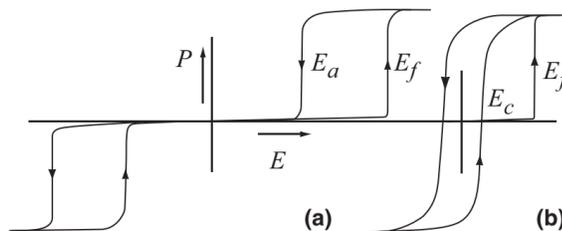


Figura 26. Esquema que muestra los lazos de histéresis P-E para (a) muestra antiferroeléctrica típica y (b) ferroelectricidad metaestable reforzada en el campo de una muestra inicialmente antiferroeléctrica [45].

En el caso (b) tenemos un material antiferroeléctrico, con la diferencia de que su fase antiferroeléctrica inicial (estado virgen) es un estado metaestable, aquí una vez que se aplica un campo eléctrico lo suficientemente alto, se induce una fase ferroeléctrica estable en el primer ciclo de campo, que mantendrá y exhibirá un lazo ferroeléctrico típico en el siguiente campo cíclico. Sin embargo éste no regresa a su estado inicial de forma independiente. A través del calentamiento se genera una inversión a una forma no ferroeléctrica y un enfriamiento restablecen de nuevo la fase antiferroeléctrica metaestable.

Como observamos en estas clasificaciones, ambas mantienen una simetría con el punto de origen, sin embargo como se mencionó anteriormente también hay ciclos de histéresis asimétricos. En la Figura 27, se muestra un ciclo de histéresis perteneciente a los ferroeléctricos duros que tiene la característica de ser asimétrico.

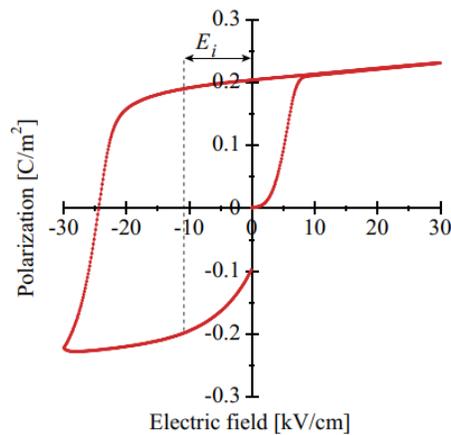


Figura 27. Ilustración esquemática de un lazo de histéresis P-E asimétrico en una muestra ferroeléctrica dura [45].

Aquí observamos que tanto E_c^- como E_c^+ se desplazan hacia la izquierda (aunque en un caso diferente podría ser a la derecha) con respecto al eje horizontal, esto puede atribuirse a la existencia de un campo de sesgo interno, que se define por:

$$E_{int} = \frac{E_c^+ - E_c^-}{2} \tag{Ec. 1.16}$$

Este cambio se debe a defectos o agrupaciones de defectos por anclaje en las paredes de los dominios, esto quiere decir que se favorece energéticamente que una pared de dominio se encuentre sobre alguna imperfección, entonces cuando las paredes de dominio se mueven a través de regiones con una gran densidad de defectos, las partículas pequeñas ejercen una fuerza para evitar el movimiento de las paredes, a esta fuerza es lo que se conoce como fuerza de anclaje o pinning [45].

Y finalmente tenemos los ciclos de histéresis delgados, los cuales se dan en ferroeléctricos relajados. Hasta ahora se ha determinado que el fenómeno de histéresis se da por el movimiento de la pared del dominio, sin embargo mediante rayos X se sugiere que puede influir una estructura de fase pseudo cúbica de ferroeléctricos relajantes, microdominios o nano regiones polares (PNR) en lugar de los dominios macroscópicos [46]. Y esto se debe a que al ser mucho más pequeños los microdominios responden al campo externo mucho más rápido que los dominios macroscópicos y dan como resultado un lazo delgado (Figura 28). Se puede revelar la existencia de microdominios determinando en la curva P-E una forma no lineal con respecto al campo, a diferencia de los microdominios que producen histéresis.

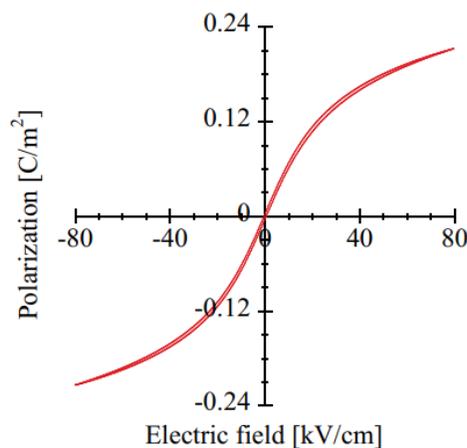


Figura 28. Ilustración esquemática de un ciclo de histéresis P – E para relajantes ferroeléctricos [45].

Capítulo 3. Hexaferritas tipo M

Como se ha mencionado anteriormente se han estudiado y aplicado durante más de 50 años y se consideran materiales bien conocidos con aplicaciones que van desde imanes permanentes hasta grabaciones magnéticas y dispositivos de microondas [47,48]. Recordemos que se pueden clasificar en diferentes tipos de acuerdo a su estructura y se dividen como: espinela y granate, ambos con estructura cristalina cúbica, con composición química $\text{MeFe}_{12}\text{O}_4$ (Me = ion divalente) y $\text{MeFe}_5\text{O}_{12}$ (Me = ion trivalente) respectivamente; las ortoferritas que tienen una estructura ortorrómbica y una composición MeFe_5O_3 (Me = ion trivalente); finalmente están las hexaferritas que como su nombre lo indica tienen una estructura hexagonal, y sus composiciones varían, en la Tabla 2, se muestra la clasificación de estas [49,50,57].

Tabla 2. Clasificación de las hexaferritas de acuerdo a su composición química [2].

Clasificación de Hexaferritas	Letra designada	Fórmula química	Apilamiento
	M	$\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$	RSR*S*
	X	$\text{MeFe}_{28}\text{O}_{46}$	RSR*S*S*
	Y	$\text{Me}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	TSTSTS
	Z	$\text{Me}_5\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	RSTSR*S*T*S*
	W	$\text{Me}_3\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$	RSSR*S*S*
	U	$\text{Me}_6\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$	RSR*S*T*S*
	Me = ion divalente (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+})		El asterisco (*) indica una rotación de 180° alrededor del eje c.

Aunque todas comparten una estructura hexagonal, cada una de ellas tiene un ordenamiento cristalino diferente. Este tipo de estructuras están compuestas por tres bloques diferentes: S [$\text{Me}_2(\text{Fe}_4\text{O}_8)$], R [$(\text{Me}(\text{Fe}_6\text{O}_{11}))$], y T [$\text{Me}_2(\text{Fe}_8\text{O}_{14})$], donde Me es un ion divalente, y como se observa igualmente en la Tabla 2, todas tienen apilamientos diferentes [51].

De esta clasificación solamente la tipo M es magnéticamente dura, esta familia de hexaferritas tipo M comprende ferritas de bario (Ba), estroncio (Sr), y plomo (Pb), siendo el objetivo de esta tesis enfocarse en la hexaferrita de estroncio (SrM).

En el compuesto M tenemos una estructura hexagonal, un ion Ba^{2+} puede ser reemplazado parcial o completamente por Sr^{2+} , Pb^{2+} y una combinación de, por ejemplo, $(\text{Ag}^{1+} + \text{La}^{3+})$ o $(\text{Na}^{1+} + \text{La}^{3+})$, sin cambiar su estructura cristalina. Igualmente se pueden realizar sustituciones de iones Fe^{3+} y O^{2-} en el compuesto. Sin embargo, para poder hacerlo se debe mantener la neutralidad eléctrica y tener radios iónicos similares a los iones originales [52,56].

En la Figura 29, del lado izquierdo se muestra la estructura cristalina de una hexaferrita de estroncio, los átomos de oxígeno están empaquetados con los iones Sr y Fe en los sitios intersticiales. Hay diez capas de átomos de oxígeno a lo largo del eje c y los átomos de hierro están colocados en cinco sitios cristalográficamente diferentes. Como vimos en la Tabla 2, las hexaferritas están compuestas de bloques S y R, en un apilamiento RSR^*S^* , donde el asterisco (*) indica una rotación de 180° alrededor del eje c. El bloque S está compuesto por Fe_6O_8 y en conjunto con S^* son espinelas con 2 capas de oxígeno y seis iones Fe^{3+} . Cuatro de estos iones Fe^{3+} están en los sitios octaédricos en la posición de Wyckoff (2a) con sus espines alineados paralelos entre sí. Los dos iones Fe^{3+} restantes están en sitios tetraédricos ($4f_1$) y tienen sus espines antiparalelos a los que están en los sitios octaédricos [53, 54 - 56].

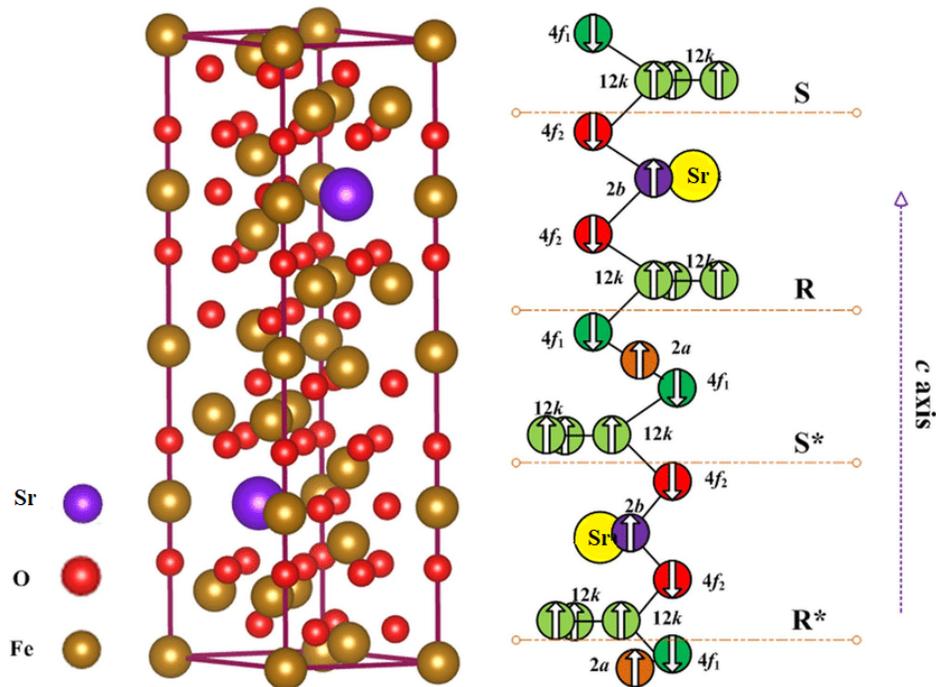


Figura 29. Representación gráfica de la estructura cristalina de hexaferrita de estroncio [54].

Por otro lado, los bloques R y R* compuestos por SrFe₆O₁₁ consisten en tres capas de oxígeno con uno de los aniones de oxígeno reemplazado por un ion de Sr. Cada bloque R contiene seis iones Fe³⁺, de los cuales cinco se encuentran en sitios octaédricos, tres tienen espín hacia arriba (12k) y dos hacia abajo (4f₂), el restante se encuentra en (2b) [54]. Para observar mejor esto, se muestra la Figura 29, del lado derecho, donde se marcan las posiciones de Wyckoff.

En cuanto a los parámetros estructurales, el tipo de red es P y pertenece al grupo espacial $P6_3/mmc$ con número 194. Los parámetros de red son $a = b = 5.88 \text{ \AA}$, $c = 23.05 \text{ \AA}$, mientras que $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$, con un volumen de celda unitaria de 691.20 \AA^3 . Mientras que la densidad cristalográfica corresponde a 5.10 g/cm^3 .

3.1 Propiedades magnetocristalinas

Como se mencionó en capítulos anteriores, las hexaferritas están formadas por al menos un ion metálico divalente (generalmente Ba^{2+} o Sr^{2+}), el cual origina una ligera perturbación en la red cristalina debido a las diferencias de tamaño con los otros átomos presentes, y es responsable de la anisotropía magnetocristalina en las hexaferritas [2]. Este tipo de materiales tiene un eje preferencial de magnetización a lo largo del eje c , por lo que los cristales sueltos en un campo aplicado se alinearán con el eje c paralelo al campo. Las propiedades magnéticas son diferentes si se miden en la dirección de alineación: M satura en un campo aplicado más bajo y H_C es más grande si los campos se aplican paralelos al eje c , en comparación con si se aplica un campo perpendicular a este eje "fácil" [2, 56]. Sin embargo, hay otros factores que influyen en las propiedades magnéticas tales como el tamaño y forma de partícula, además de los parámetros de síntesis [57]. En la Tabla 3 se muestran las propiedades magnéticas de las hexaferritas, resaltando con color amarillo la $SrFe_{12}O_{19}$ que es de nuestro interés.

Tabla 3. Parámetros magnéticos a temperatura ambiente para ferritas M [57]. Notas: *Ferritas obtenidas vía cerámica, ** ferritas obtenidas por coprecipitación.

Parámetro	$BaFe_{12}O_{19}$	$SrFe_{12}O_{19}$	$PbFe_{12}O_{19}$
M_S (emu/cm ³)	380	380	320
σ_S (emu/g)	70.7 ± 4	74.3 ± 4	54 ± 2
T_C (°C)	462 ± 10	469.15 ± 10	452
iH_C (kOe)	3.0 - 4.5* 6.4**	3.0 - 4.5* 5.0 - 6.0**	3.8* 6.0**

En el año 1957, E. W. Gorter realizó una investigación sobre la magnetización de saturación de algunos óxidos ferromagnéticos con estructura hexagonal, donde describió por primera vez la estructura magnética de la hexaferrita de bario [58, 59]. En este mismo trabajo propuso un modelo que indica que los momentos magnéticos de los iones de hierro se orientan paralelamente al eje c de la

estructura hexagonal, pero con distintos sentidos según la subred en que se encuentren (ver Figura 29). Con este arreglo de los dominios magnéticos para los sitios del Fe^{3+} dentro de la estructura cristalina se puede calcular el valor teórico de la magnetización de saturación (M_s) a una temperatura dada:

$$\sigma_s (T) = 6 \sigma_{\text{Fe}^{3+}} (12k) - 2 \sigma_{\text{Fe}^{3+}} (f1) - 2 \sigma_{\text{Fe}^{3+}} (f2) - \sigma_{\text{Fe}^{3+}} (2a) + \sigma_{\text{Fe}^{3+}} (2b) \quad \text{Ec. 1.16}$$

Donde Fe^{3+} es el valor estándar del momento magnético de un ion de Fe^{3+} , que a una $T = 0\text{K}$ es de $5 \mu_B$ (magnetón de Bohr). Por lo que si sustituimos en la Ec. 1.16, la magnetización por fórmula unidad para la hexaferrita M obtendremos $20 \mu_B$ a 0K .

La principal temática de interés que se debe a su potencial aplicación como imán permanente, es incrementar la coercitividad por lo que desde su descubrimiento se han desarrollado investigaciones con el fin de mejorar sus propiedades magnéticas y reducir los costos de producción. Debido a estas investigaciones se evidenció que al reducir el tamaño de partícula se mejora la coercitividad [57, 60 - 62].

Este comportamiento no es exclusivo de las ferritas, en la Figura 30 se observa el comportamiento de distintos materiales, aquí notamos que conforme se reduce el tamaño de partícula, se encuentra típicamente un aumento en la coercitividad, hasta alcanzar un máximo y finalmente tiende a cero [24].

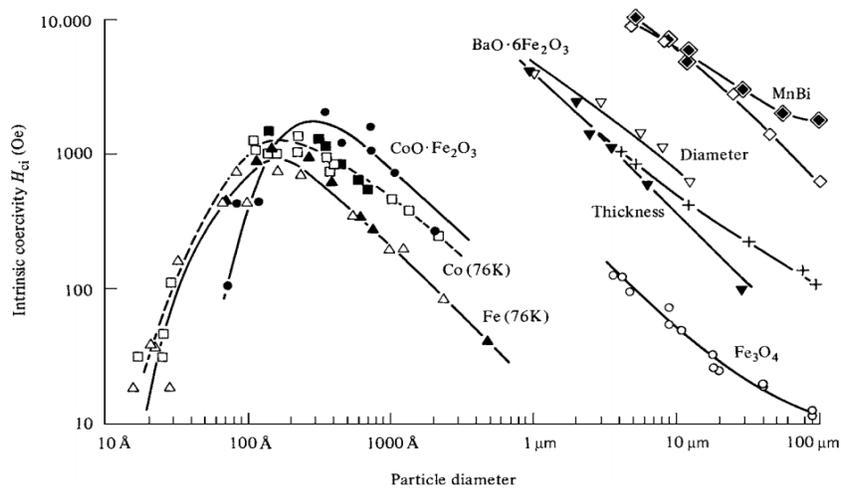


Figura 30. Variación de la coercitividad con el tamaño de partícula, para partículas con anisotropía magnética [Capítulo 11, 24].

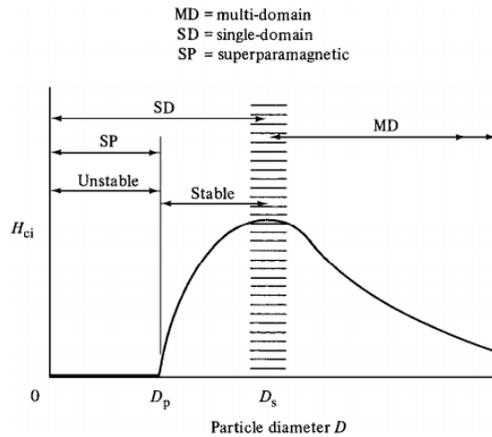


Figura 31. Variación de la coercitividad con el diámetro de partícula [Capítulo 11, 24].

La Figura 31 muestra la relación de la variación de la coercitividad con el diámetro de partícula D . Comenzando con los tamaños grandes, están definidas las regiones multidominio, en donde la magnetización cambia por el movimiento de la pared de dominio y monodominio, que por debajo de un diámetro crítico D_s , las partículas se convierten en monodominios, y en este rango de tamaño la coercitividad alcanza un máximo, las partículas de tamaño D_s y menores cambian su magnetización por rotación de espín. Si se continúa disminuyendo el tamaño de partícula por debajo de D_s , la coercitividad disminuirá también. Entonces, por debajo de un diámetro crítico D_p , la coercitividad es cero, a estas partículas se les denomina superparamagnéticas [24].

Es por esto que se comienzan a ensayar diferentes métodos de síntesis con la finalidad de reducir los tamaños de partículas, obtener homogeneidad y reducir costos de producción [56, 60-63]. De estas investigaciones podemos destacar el trabajo de Haneda y colaboradores, donde obtiene hexaferritas de bario mediante coprecipitación química con un tamaño de partícula promedio de 200 nm, magnetización de saturación de 67.8 emu/g y coercitividad intrínseca de 6 KOe [56], resultados que son contrastantes con el método cerámico que permite obtener tamaños de partícula de entre 1 a 10 μm y una coercitividad intrínseca aproximada de 4.5 KOe. Más adelante se tomará como guía para la elaboración de las muestras en este trabajo.

Igualmente se practicaron métodos como sol-gel, hidrotermal, y autocombustión, por mencionar algunos [64 - 66]. Es así como Jin-Ho Choy y colaboradores aplicaron la síntesis sol-gel en hexaferritas de estroncio, obteniendo como resultado una coercitividad máxima de 6.5 KOe con un tamaño de partícula de 50 nm [64], por lo que también es un trabajo destacable.

Posteriormente, Robert C. Pullar puso a disposición en su artículo titulado "*Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics*" [2] un compendio más amplio de las metodologías experimentales disponibles en la actualidad.

Por otro lado, se han practicado sustituciones usando tierras raras trivalentes, tales como el La^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} y el Nd^{3+} . Mientras que para perfeccionamiento del rendimiento magnético se realiza dopaje iónico, con cationes divalentes, algunos de los que se han practicado son el Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y otros tetravalentes como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ir^{4+} , Ru^{4+} [13, 65 - 70].

En la actualidad se sigue sumando el interés en estos materiales, pues se continúa buscando la optimización de las propiedades magnéticas de este material, en conjunto con la reducción de costos de producción. Además se ha

abierto un nuevo camino al estudiar la existencia de propiedades eléctricas notables, puesto que la coexistencia de estas propiedades en una sola fase puede tener un impacto en diversas aplicaciones, mencionando como ejemplo los sensores.

3.2 Ferritas multiferroicas

El término multiferroico, que fue acuñado por Schmid en 1994 [71], hace referencia a materiales monofásicos que posean al menos más de una de las propiedades ferroicas primarias: ferromagnetismo, ferroelectricidad y ferroelasticidad (Figura 32). Hablando en específico de materiales donde coexisten las propiedades eléctricas y magnéticas, los órdenes están acoplados y es posible modular la propiedades eléctricas por aplicación de campos magnéticos y viceversa [72]. De igual formas se les llama también multiferroicos magnetoeléctricos. Este acoplamiento magnetoeléctrico podría permitir diseñar materiales con propiedades electrónicas novedosas.

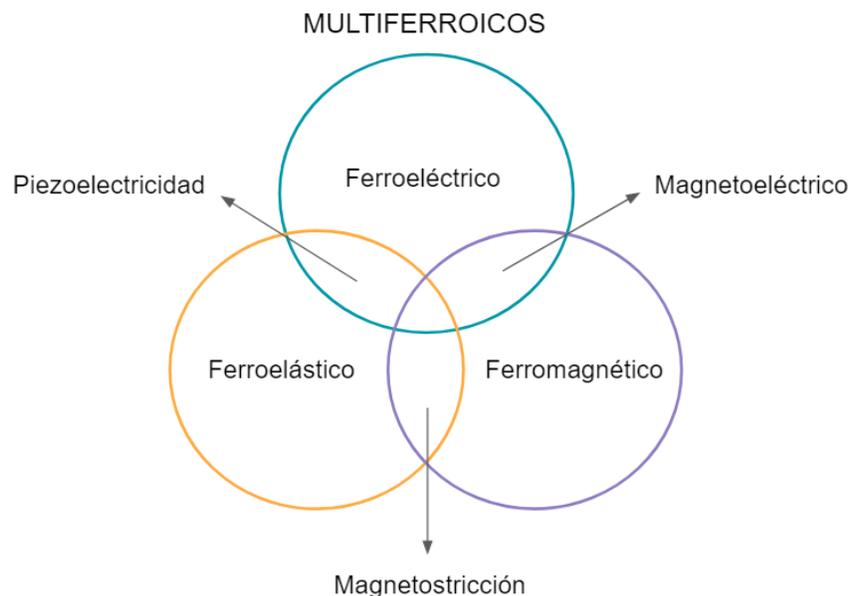


Figura 32. Combinación de órdenes ferroicos que da origen a la multiferroelectricidad.

Los intentos de combinar en un sistema propiedades ferromagnéticas y ferroeléctricas comenzaron en la década de 1960 [73, 74]. El primer material multiferroico que se pudo reportar es la boracita de níquel-yodo ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$), conocida como sal de Rochelle que a pesar de tener valores muy bajos de propiedades magnetoeléctricas, permitió evidenciar la existencia del fenómeno [75]. Los materiales magnetoeléctricos son escasos, debido a que sus fundamentos individuales son contradictorios, los ferroeléctricos tienen la capa d vacía de manera que el movimiento de iones inducen una polarización eléctrica neta, y por otro lado los ferromagnéticos tienden a ser metales con capas d parcialmente llenas [76]. Debido a esto siguen encontrándose muy pocos magnetoeléctricos, sin embargo el mejor material magnetoeléctrico conocido es la ferrita de bismuto (BiFeO_3) [77] que por exhibir un ferromagnetismo muy débil su aplicación se ve limitada en forma de polvos. Se ha demostrado sin embargo ferromagnetismo notable en láminas delgadas de este material utilizando substratos específicos [78].

Además de los fundamentos contradictorios, la temperatura de operación también juega en contra, pues los multiferroicos que tienen temperaturas de trabajo cercanas al ambiente, presentan un ferromagnetismo débil, como es el caso del BiFeO_3 , y por el contrario, aquellos que exhiben alto ferromagnetismo tienen un comportamiento ferroeléctrico bajo [76]. Entonces, a temperatura ambiente los magnetoeléctricos más destacados son BiFeO_3 que se mencionó anteriormente y BiMnO_3 [77]. En estos materiales el comportamiento magnético es adjudicado a los iones Mn^{3+} y Fe^{3+} , mientras que la ferroeléctricidad se justifica por la capa parcialmente llena 6s del ion Bi el cual interactúa directamente con los electrones de los oxígenos a su alrededor [79]. Para poder solucionar la problemática de tener un bajo ferromagnetismo se han practicado dopajes, hablando en específico de la investigación Aghamkar P. y colaboradores utilizan como dopantes iones Ba^{2+} y Co^{2+} , sin embargo la magnetización de saturación fue de 0.463 emu/g, lo cual reduce su aplicación [79].

Posteriormente se realizaron sustituciones de tierras raras, desafortunadamente estos átomos de sustitución requieren un proceso de purificación muy caro y aún así podrían presentarse contaminantes [80].

Entonces, todas estas problemáticas en este tipo de sistemas hicieron que se desarrollara un interés en investigar la existencia de multiferroelectricidad en las ferritas tipo M, dado sus excelentes propiedades magnéticas y a las características cristalinas que apuntan a una posible existencia de ferroelectricidad, sumado a su elevada temperatura de Curie ($\sim 450^\circ\text{C}$) [2, 56]. A esto se agrega el hecho de tener un eje único de cristalinidad, con una orientación preferencial en el eje c, lo que le proporciona estabilidad química y estructural. Como se verá en la siguiente sección, una de las subunidades cristalinas de las hexaferritas M tienen una forma similar a la perovskita, que está presente en BiFeO_3 [79], y cabe mencionar que los materiales multiferroicos más prometedores tienen esta estructura (BaTiO_3 o $(\text{PbZr})\text{TiO}_3$ (PZT)).

Más adelante se mencionan algunas de las investigaciones que se han realizado sobre multiferroismo en hexaferritas, destacando las realizadas por G. Tan, pionero en este tema.

3.2.1 Estado del arte

Siendo las ferritas tipo M un material cerámico magnéticamente duro, ¿Qué pasaría si este mismo material tuviera propiedades eléctricas notables, con las que pudiéramos controlar las propiedades magnéticas y viceversa?.

Durante los últimos 65 años este tipo de ferritas se destacaron por sus propiedades magnéticas sin considerar la existencia de propiedades eléctricas. Sin embargo, Guolong Tan y colaboradores en 2013 [82 - 85], abrieron un nuevo campo de investigación al estudiar las propiedades magnéticas y eléctricas de ferritas tipo M de bario y plomo preparadas mediante el método cerámico, y

estroncio obtenida por método precursor polímero [82]. En ambos trabajos se especula con la coexistencia de las propiedades eléctricas y magnéticas notables en una sola fase, lo que hizo que se renovara el interés en estos materiales.

Haciendo énfasis en la investigación de SrM que sintetiza, se pueden hacer varias observaciones. Las mediciones eléctricas (Figura 33. a)) muestran que la polarización remanente (P_r) tiene un fuerte aumento con el campo eléctrico externo para los primeros cinco ciclos de histéresis, alcanzando un valor máximo de aproximadamente $15 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ a un campo eléctrico coercitivo (E_C) 14.6 kV/m , mientras que la polarización máxima (P_S) tiene un valor de $28.60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Mientras que el ciclo de histéresis magnética (Figura 33. b)) dio como resultado una magnetización remanente y coercitividad (H_C) de 34 emu/g y 4180 Oe , respectivamente, lo que los llevó a concluir que $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ es un compuesto monofásico multiferroico.

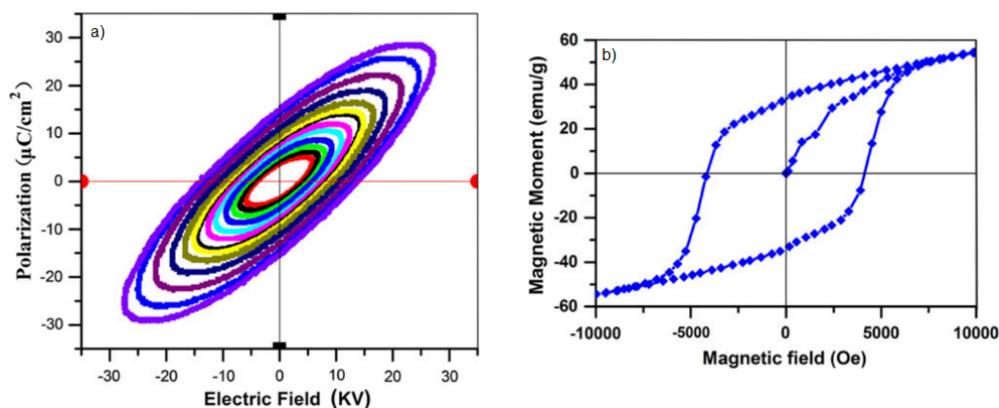


Figura 33. a) Lazos de histéresis ferroeléctrico y b) de histéresis magnética de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1000°C . [82]

Estos resultados tan contrastantes con lo que se había investigado anteriormente deja en duda el origen de la polarización.

Tratando de dar una explicación Guolong Tan se auxilia de lo que sucede en los materiales ferroeléctricos, la mayoría de los cuales tienen una estructura tipo perovskita que se caracteriza por un pequeño catión A en el centro de un octaedro

formado por aniones de oxígeno, mientras que el catión grande B se ubica en las esquinas de la celda unitaria (Figura 34). La polarización en estos materiales ocurre a partir de una distorsión del enlace O-A-O [87]. G. Tan encontró una similitud entre el sitio octaédrico en la perovskita y el sitio octaédrico en la hexaferrita de bario [83] (Figura 35. a)). Y es esta similitud la que propone como responsable del origen de un momento dipolar eléctrico.

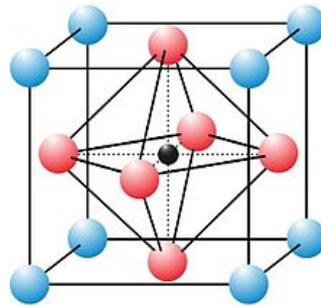


Figura 34. Estructura cristalina tipo perovskita con fórmula química ABO_3 (A = círculo negro, B = círculos azules, O = círculos rojos)

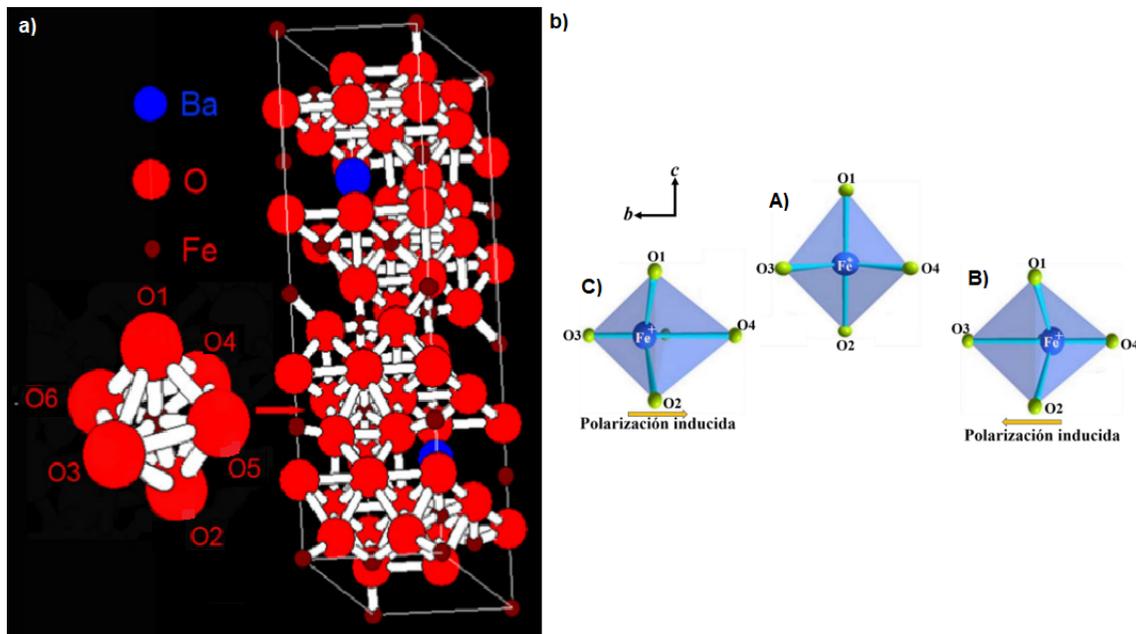


Figura 35. a) Estructura cristalina de la ferrita de bario. [83], b) A) Sitio octaédrico normal ocupado por un átomo de Fe, B) Y C) distorsión del enlace O-Fe-O que forma un ángulo abierto. Eje a saliendo del papel [88].

Apoyándonos en la Figura 35. b) G. Tan propone que en presencia de una alta temperatura con atmósfera de oxígeno, el catión central de Fe^{2+} se desplaza a lo largo del eje b, ya sea hacia la izquierda o derecha, mientras que los aniones del oxígeno en la posición O1 y O2 se desplazan a lo largo del eje a (que sale del plano de la hoja) en direcciones opuestas. Estos desplazamientos provocan que el enlace entre O1-Fe-O2 no sea de 180° , sino que formará un ángulo abierto, lo que a su vez va a generar un momento dipolar eléctrico, que dará origen a la polarización.

Retomando lo explicado por Guolong Tan, y lo mencionado en el párrafo anterior, podemos entender su interés en encontrar multiferroísmo en ferritas tipo M. A pesar de ser de los pioneros en investigar este tema, se encuentran varias inconsistencias en sus trabajos; en cuanto a las mediciones magnéticas, presentan lazos de histéresis incompletos, es decir, mencionan valores para magnetización de saturación, sin embargo el ciclo continúa, sin que sea observable (Figura 33. b)), esto puede deberse a que el equipo utilizado no es capaz de aplicar campos más altos, pero no se hace esta aclaración. Por otro lado, mencionan que tienen muestras sinterizadas a diferentes temperaturas, y sólo muestran los gráficos y valores de una sola muestra. Finalmente, no mencionan que equipo es el que utilizan para realizar mediciones eléctricas, hacen referencia a un equipo casero, pero no profundizan más en el tema, lo que limita los resultados obtenidos en este estudio.

Por otra parte en 2015, V. G. Kostishina , L. V. Panina, y colaboradores desarrollaron su investigación sobre síntesis y propiedades multiferroicas de ferrita de estroncio tipo M [89]. En este estudio se observó por primera vez a temperatura ambiente las fuertes propiedades multiferroicas de las muestras preparadas mediante vía cerámica. Obteniendo una magnetización remanente y una coercitividad igual a 37–39 emu/g y 3700-4000 Oe, respectivamente (Figura 36. a)). En el caso de las propiedades eléctricas, se obtuvo una polarización máxima

de $43.0 - 45.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, una polarización remanente igual a $22.5 - 24.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ con un campo coercitivo $E_C = 210 - 216 \text{ kV}/\text{m}$, (Figura 36. b)).

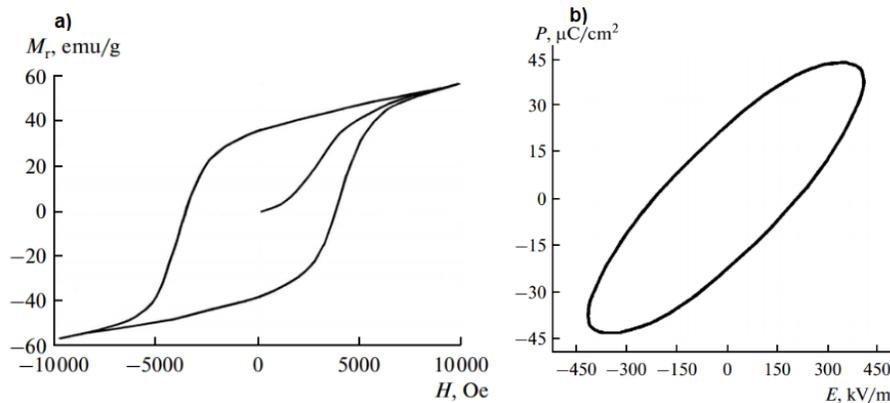


Figura 36. a) Lazo de histéresis magnética en las muestras cerámicas de ferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y b) medición de histéresis ferroeléctrica de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. [89]

A. V. Trukhanov, L. V. Panina y colaboradores, realizaron posteriormente un análisis de las propiedades multiferroicas en hexaferritas de bario sustituidas con Al de tipo M [90]. Donde obtienen una nueva clase de multiferroicos basados en hexaferritas de bario sustituidas. Al utilizar diferentes concentraciones, determinaron que la cantidad de aluminio más adecuada en la ferrita corresponde a $0,1 \leq x \leq 1,2$, de esta forma se mantienen las propiedades ferromagnéticas prometedoras para su aplicación a temperatura ambiente. Las muestras compactadas obtenidas de soluciones sólidas se sometieron a un tratamiento térmico a 1200°C durante 6h y luego (después de una molienda intermedia) durante 0,5 h; las muestras se compactaron de nuevo y se sinterizaron a 1200°C durante 3 h. Al sinterizar, las muestras se enfriaron lentamente a una velocidad de $\sim 100^\circ\text{C}/\text{h}$. En los lazos de histéresis de polarización eléctrica medidos a temperatura ambiente (Figura 37), se alcanzó un campo eléctrico máximo de 110 kV/m. En este campo, la polarización remanente de la muestra con $x = 0,9$ fue de $5,8 \text{ mC}/\text{cm}^2$.

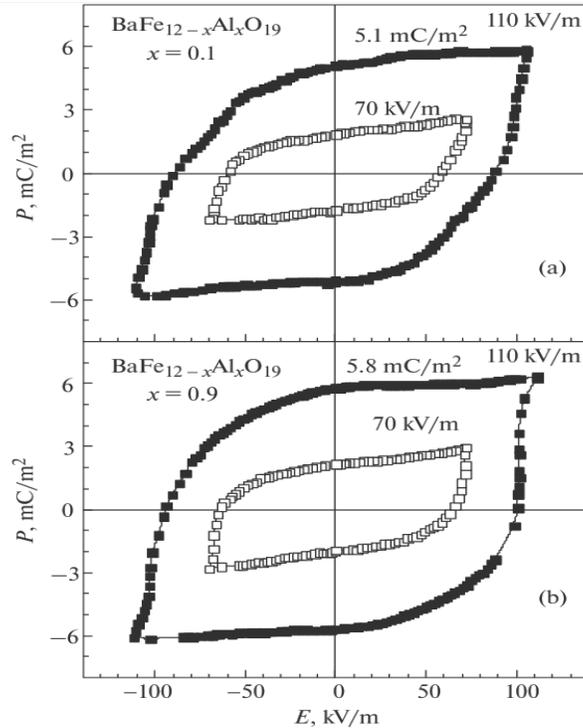


Figura 37. Dependencias de campo de la polarización dieléctrica medida a campos eléctricos máximos de 70 y 110 kV/m a temperatura ambiente (300 K) de las hexaferritas $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ con $x =$ (a) 0.1 y (b) 0.9. [90]

Otro de los trabajos de Trukhanov en conjunto con Turchenko, estudia la correlación de la sustitución diamagnética en soluciones sólidas $\text{BaFe}_{11.9}\text{Dm}_{0.1}\text{O}_{19}$ ($\text{Dm} = \text{In, Al, Ga y Sc}$). En este caso aluden que la sustitución de hierro por iones diamagnéticos influye en los valores de momentos magnéticos en sub-redes de hierro, además de basarse en el planteamiento mencionado anteriormente sobre las distorsiones de octaedros de oxígeno [91]. La sustitución parcial de las ferritas se realizó por el método en estado sólido, se mezclaron óxidos y carbonatos con una relación de diseño y se sintetizaron a 1200 °C (6h) y luego se recocieron a 1300 °C (6h). Después de la síntesis, todas las muestras se han enfriado lentamente (100 °C/h).

La polarización máxima (P_s), la polarización remanente (P_r) y el campo eléctrico coercitivo (E_c) obtenidos del lazo de histéresis ferroeléctrico para la ferrita sustituida con indio fueron aproximadamente 4.51 mC/m², 3.6 mC/m² y 74 kV/m, respectivamente. En consecuencia, para la hexaferrita sustituida con Al, estos

valores son 6.3 mC/m^2 , 5.8 mC/m^2 y 101 kV/m , y para escandio son 3.2 mC/m^2 , 3.09 mC/m^2 y 92.5 kV/m , respectivamente (Figura 38).

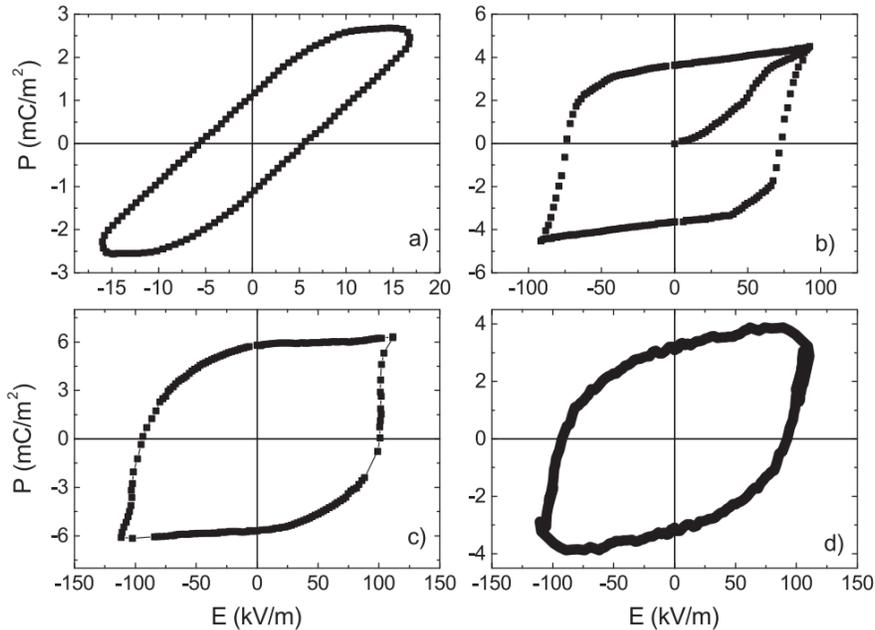


Figura 38. Gráficos de campo-polarización espontánea de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (a) puro y soluciones sólidas $\text{BaFe}_{11.9}\text{Dm}_{0.1}\text{O}_{19}$ (Dm = In - (b), Al - (c) y Sc - (d)) a temperatura ambiente.[90]

Al tener una polarización remanente se evidencian sus propiedades ferroeléctricas. Además, la investigación de las estructuras cristalinas y magnéticas de ferritas de bario parcialmente sustituidas se realizó por el método de difracción de neutrones. Debido a esta caracterización, se encontró que los alrededores de oxígeno de los iones de hierro tienen distorsiones en las celdas unitarias, con lo que también se corroboró el planteamiento realizado en los trabajos de G. Tan y L. Panina.

Es por estos antecedentes que en el grupo de trabajo se han realizado investigaciones previas relacionadas con este tema. En 2018, Bianca I. Estrada Rivera, como parte de su trabajo de tesis [92], realizó un estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de las ferritas tipo M de bario, plomo y estroncio, obtenidas por coprecipitación, obteniendo como resultado

valores de M_s comparables con la literatura, por otro lado, hace mención a que el campo coercitivo se ve influenciado por las variaciones en la distribución de tamaño de partícula y morfología. La caracterización eléctrica reveló un comportamiento multiferroico en las hexaferritas de bario y plomo.

En el caso de la ferrita de estroncio, obtiene una magnetización remanente de 35 emu/g y una coercitividad magnética de 6160 Oe (Figura 39. a)). Sin mostrar resultados que le permitan avalar la ferroelectricidad al realizar la caracterización eléctrica (Figura 39. b)).

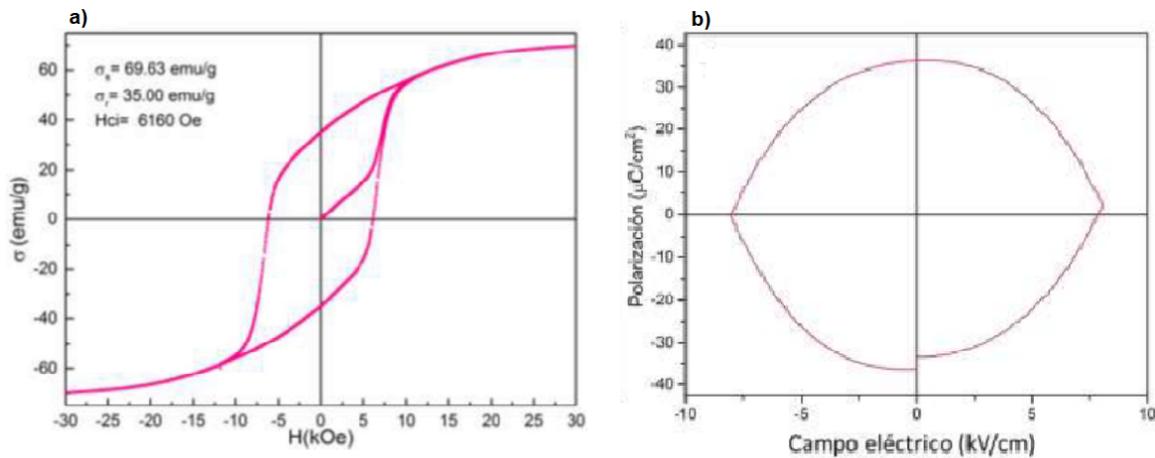


Figura 39. a) Ciclo de histéresis magnético y b) lazo de histéresis ferroeléctrico de SrFe₁₂O₁₉ [92].

Posteriormente, Luis A. Ascencio de la Cruz, en 2020, desarrolló su tesis “Multiferroelectricidad en ferritas M obtenidas por la vía cerámica” [88], trabajando precisamente ferritas de bario y estroncio, donde encontró valores esperados de propiedades magnéticas para muestras sintetizadas por la vía cerámica, es decir con una similitud a lo reportado en la literatura [2]. De igual forma, evidenció el carácter multiferroico de la muestra BaM, y finalmente, SrM mostró un comportamiento dieléctrico, por lo que no pudo clasificarlo como material multiferroico. En el caso específico de SrM, obtuvo H_c de 3490 Oe, una magnetización remanente de 36.10 emu/g, y una magnetización de saturación de 75.40 emu/g (ver Figura 40).

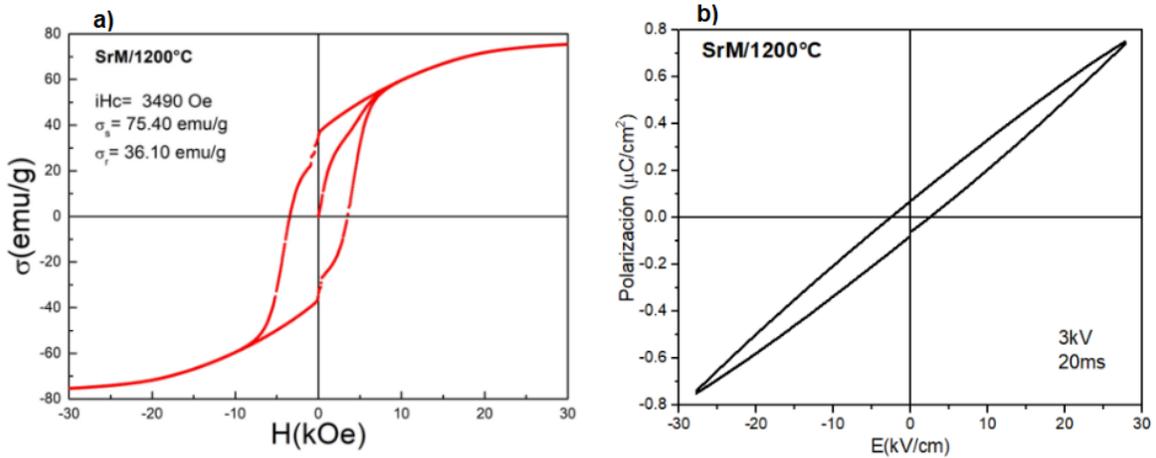


Figura 40. a) Lazo de histéresis magnético y b) ciclo de histéresis ferroeléctrico de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1200°C . [88]

Por consecuencia, tomando en cuenta los trabajos mencionados, se deja en duda la existencia de multiferroismo, y esto nos lleva a profundizar en la síntesis de Sr-M de manera tal que podamos descartar o no la existencia de propiedades eléctricas.

Capítulo 4. Síntesis y técnicas de caracterización utilizadas

4.1 Síntesis de las muestras

La síntesis de las muestras se realizó por el método de coprecipitación química. Esta técnica implica la precipitación de metal en forma de hidróxido, cloruro o nitratos como precursores con la ayuda de una disolución básica [93, 22]. La liberación controlada de aniones y cationes ayuda a regular la cinética de nucleación y crecimiento de partículas, lo que ayuda obtener directamente nanomateriales homogéneos a través de diversas reacciones químicas en la solución [94,95]. Estas reacciones implican la formación de procesos simultáneos de nucleación, crecimiento, engrosamiento y/o aglomeración [95]. También se pueden lograr materiales de alta pureza y libres de tensiones, por lo que no es necesario aplicar molienda y es posible usar temperaturas de tratamiento menores en comparación con el método cerámico [56].

Debido a que se pueden obtener partículas nanométricas, es posible lograr campos coercitivos del orden de los 6 KOe. Este valor es bastante cercano al máximo posible 6700 Oe calculado mediante el modelo Stoner Wolfhart por Haneda [56]. Con esto podemos decir que las propiedades magnéticas de las hexaferritas obtenidas por este método son superiores a las preparadas por el método cerámico (véase la Tabla 3).

Para sintetizar las muestras se tomó como guía lo propuesto por Haneda y colaboradores [56]. Se preparó una solución básica de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (NaCO_3) con un grado de pureza $\geq 98\%$ y $\geq 99\%$ respectivamente, disueltos en 400 mL de agua desionizada, con una agitación de 200 - 220 rpm por un tiempo de 10 - 15 minutos (Figura 41 a)) y posteriormente otra solución de cloruro de hierro hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de

estroncio hexahidratado ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ambos de la firma Sigma Aldrich con un grado de pureza $\geq 99\%$ disueltos en 200 mL agua desionizada con una agitación de 300 - 350 rpm por aproximadamente 20 minutos (Figura 41 b)).

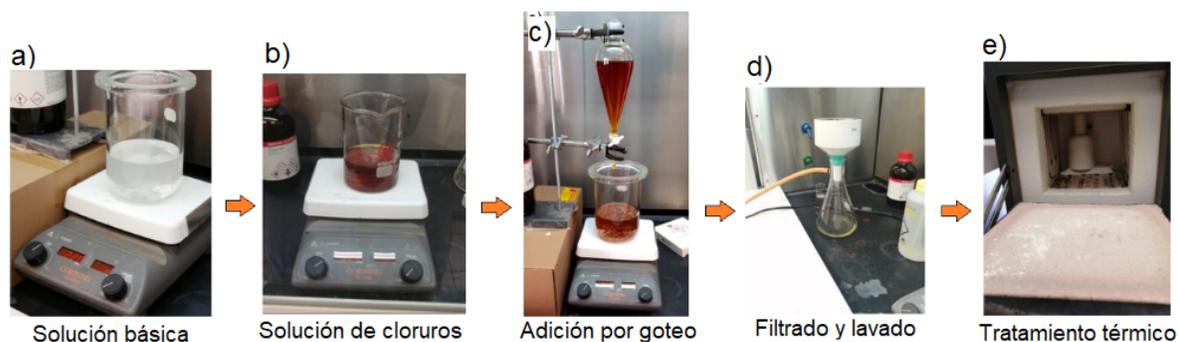


Figura 41. Representación fotográfica de la síntesis de las muestras SrM.

Una vez que ambas mezclas están homogéneas, se realiza una adición por goteo de la solución de cloruros en la solución básica (Figura 41. c)). El goteo debe ser lento y constante, se mantiene en agitación (200-220 rpm) hasta que la mezcla de ambas soluciones queda homogénea. La solución obtenida tiene un pH cercano a 14, y lo reportado por Haneda indica que un pH tan elevado no es óptimo para la síntesis de hexaferritas, por lo que se deben realizar sucesivos filtrados y lavados (Figura 41. d)) con el objetivo de reducir el pH a 7-8. Posteriormente, el precipitado se secó a una temperatura aproximada de 60 °C.

A los polvos obtenidos, se les aplicó un tratamiento térmico (Figura 41. e)) que consistió en dos etapas, en la primer etapa se llevan los polvos de 0°C a 300°C con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, al alcanzar los 300°C se deja una hora a esta temperatura, para posteriormente ir a la segunda etapa en la que los polvos van desde los 300°C hasta una temperatura final, con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto, manteniendo la temperatura final por dos horas. Como temperaturas finales se ocuparon: 830°C, 880°C, 920°C, 980°C, y 1005°C.

4.2 Técnicas de caracterización

En este capítulo se describen brevemente las técnicas de caracterización que fueron empleadas para la realización de este trabajo de tesis. Las cuales son difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido en conjunto con análisis EDS, magnetometría vibracional, y la caracterización de propiedades eléctricas.

4.2.1 Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhelm Conrad Röntgen, y al principio fueron aplicados en el campo de la medicina [96]. Posteriormente en 1912, el físico alemán Max Laue reportó en una de sus investigaciones la dispersión de rayos X por cristales que producían una pulverización de manchas en una placa fotográfica, a pesar de descubrir este fenómeno de difracción, no pudo explicar los patrones [97]. No fue hasta 1913 que William Henry Bragg en conjunto con su hijo William Lawrence contribuyeron a las bases de la cristalografía cuando este último formuló la ley de reflexión de los rayos X de una longitud de onda determinada cuando inciden en una superficie cristalina, que es conocida como ley de Bragg, para esto modificó un espectrómetro de Kirchhoff emplazando un cristal en la posición del prisma para estudiar el fenómeno [96-98]. Este artefacto modificado fue el primer difractómetro equipado con un detector en posición variable, que permitía determinar la posición de los átomos en varias clases de cristales. Cabe destacar que gracias a estos descubrimientos y aportaciones recibieron el Premio Nobel de Física en 1915 [97].

La técnica de difracción de rayos X proporciona información sobre estructuras, fases, orientaciones preferenciales de los cristales (textura), así como los parámetros estructurales, como el tamaño medio de grano, la cristalinidad, la deformación y los defectos del cristal [98]. En la Figura 42 podemos observar la representación gráfica del funcionamiento de un difractómetro. Como observamos los rayos X son producidos mediante la aceleración de electrones desde un cátodo

hacia un blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje, que en la imagen toda esta parte se nombra como tubo de rayos X. Posteriormente electrones acelerados chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores ocupen los lugares vacantes, emitiendo así, fotones de rayos X, que finalmente serán detectados. Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre esos dos niveles, también son llamados radiación característica. Lo que se obtiene como resultado de este análisis son difractogramas, que como ya se mencionó son característicos de cada elemento o compuesto.

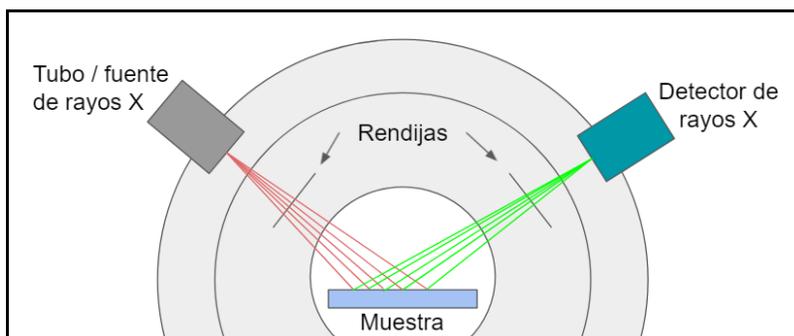


Figura 42. Representación de un difractómetro con geometría Bragg-Brentano.

Los difractogramas que se presentan en esta investigación fueron obtenidos a temperatura ambiente mediante un Difractómetro de Rayos X marca Rigaku SmartLab, que posee el LINAN, con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda correspondiente a 1.54056 \AA . Como preparación previa para este análisis las muestras fueron molidas usando un mortero de ágata.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos usados para el análisis de la morfología de la microestructura y las caracterizaciones de la composición química [99]. Este instrumento se encuentra compuesto por un emisor de electrones, una columna y diferentes lentes electromagnéticas, como se

observa en la Figura 43. La función del emisor es generar un haz de electrones incidentes (mediante un filamento) con una aceleración entre 200 V y 30 keV, los cuales viajan a través de la columna (vacío de 10^{-4} Pa) [99, 100].

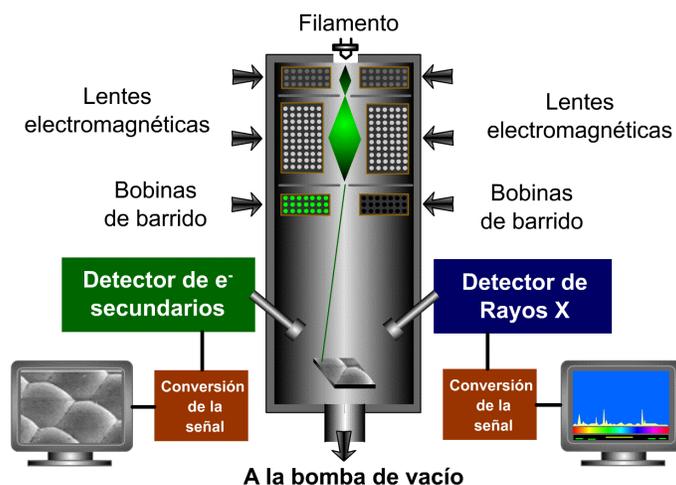


Figura 43. Esquema del sistema que conforma un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Cuando los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales, que pueden ser electrones secundarios, retrodispersados y/o rayos X, los cuales son capturados por diferentes tipos de detectores, y cada uno brinda información distinta. Los electrones secundarios (SE) brindan información mediante imágenes sobre la morfología superficial de la muestra, y son en específico los que se usan en esta investigación. Los retrodispersados (BSE) generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial, y finalmente los rayos X conforman la Espectrometría de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), que detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra [99,100]. De igual forma se realizó este análisis semicuantitativo con la finalidad de obtener la composición química de los polvos bajo estudio.

En esta investigación se realizaron mediciones en un microscopio electrónico de barrido dual beam FEI- Helios Nanolab 600, que posee el LINAN. El cual ofrece una resolución nominal de 0.9 nm. Este equipo trabaja en alto vacío, y cuenta con un sistema de doble haz (Dual Beam): un haz de electrones que es generado a partir del cristal de tungsteno y un haz de iones que son generados a partir de galio.

Dado que nuestras muestras son ferromagnéticas debimos diluir los polvos en alcohol isopropílico. Para preparar esta solución se toma una muy poca cantidad de polvo y se transfiere a un vial, donde se agrega el alcohol isopropílico, posteriormente esta solución se sonica en baño ultrasónico por 5 minutos con la finalidad de dispersar las partículas. Como característica la solución debe quedar translúcida, de lo contrario se debe repetir el proceso. Posteriormente con ayuda de un capilar se añade de una a dos gotas en una rejilla, que es el porta muestras, la cual se coloca sobre papel filtro para absorber el exceso. Finalmente se montan y fijan para ser colocadas en el equipo.

4.2.3 Caracterización magnética

Como se mencionó anteriormente, el ciclo de histéresis ferromagnético, proporciona las principales características de un material magnético. Una de las técnicas más usadas para obtener el lazo de histéresis es la magnetometría de muestra vibrante (VSM). Este instrumento se acredita a S. Foner y a veces se le denomina magnetómetro de Foner. Se basa en el cambio de flujo en una bobina cuando una muestra magnetizada vibra cerca de ella [24].

Como podemos observar en la Figura 44, la muestra se une al extremo de una varilla no magnética, mientras que el otro extremo se fija a un cono de altavoz o algún otro tipo de vibrador mecánico, el cual tiene un movimiento vertical a una frecuencia constante.

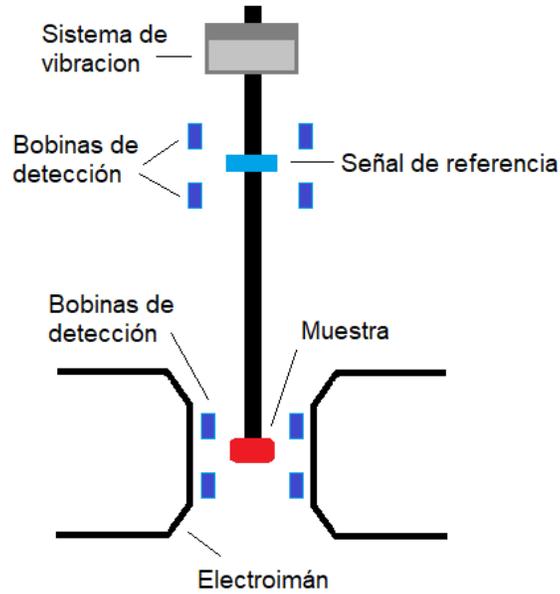


Figura 44. Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

Al iniciar la medición, la muestra se pone a vibrar y se aplica un campo magnético H constante con el electroimán el que cambia la magnetización de la muestra. El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una *fem* en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético [24]. Este voltaje se amplifica, mediante un amplificador de bloqueo que es sensible sólo a las señales en la frecuencia de vibración. El amplificador de bloqueo debe estar provisto de una señal de referencia a la frecuencia de vibración. De igual forma es necesario que el aparato haya sido calibrado previamente con un patrón de momento magnético conocido [24].

En la actualidad el sistema propuesto por S. Foner ha sido incorporado a sistemas de medición multipropósito más generales como es el caso del Physical Properties Measurements System (PPMS). En dicho sistema se pueden medir el calor específico, la susceptibilidad, transporte eléctrico y térmico (como el efecto Hall y Seebeck), por ejemplo, así como las mediciones magnéticas que se obtendrían comúnmente de un VSM.

Para la medición de las propiedades magnéticas de este trabajo se utilizó el PPMS

modelo DinaCool de la firma Quantum Design, que posee el LINAN. El cual puede generar un campo magnético de 9 Teslas y realizar análisis con un rango de temperatura de 1.2 - 1000 K. Las mediciones implicadas en este estudio se realizaron todas a temperatura ambiente a muestras en forma de polvos.

4.2.4 Caracterización eléctrica

Al igual que su análogo magnético, la ferroelectricidad se puede evaluar mediante un ciclo de histéresis ferroeléctrico. Al ser objetivo de esta investigación dilucidar la coexistencia de las propiedades magnéticas y eléctricas, se ha realizado la medición de estas últimas mediante el circuito de Sawyer - Tower.

Esta técnica consiste en aplicar un potencial a la muestra que se encuentra en forma de pastilla, para después medir la carga que fluye desde y hacia los electrodos conectados al ferroeléctrico en cuestión [101]. En la Figura 45 se muestra un esquema general del circuito Sawyer-Tower.

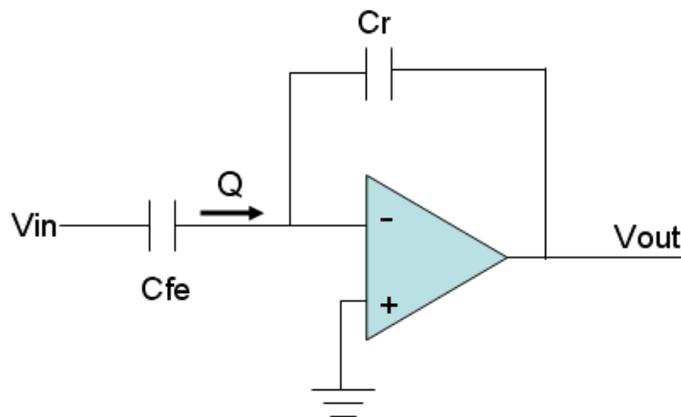


Figura 45. Esquema de circuito Sawyer-Tower para medir propiedades ferroeléctricas [101].

En el esquema C_{fe} es el capacitor ferroeléctrico a estudiar, mientras que C_r es un capacitor de retroalimentación de valor conocido (es decir de referencia), V_{in} es el potencial aplicado a la muestra y V_{out} es el potencial de salida. Tanto C_{fe} como C_r se encuentran conectados a tierra virtual (nodo o unión que se mantiene a un

potencial de referencia constante) pues ambas entradas del circuito se mantienen siempre al mismo potencial. Como consecuencia de esto Cfe recibe completamente el potencial Vin y la carga viajando a través del capacitor estudiado sólo puede fluir a través de Cr debido a la elevada impedancia de entrada del circuito, por lo que el potencial de salida es proporcional a la carga de Cr pues

$$V_{out} = \frac{Q}{C_r} \quad \text{Ec. 1.17}$$

por consiguiente la polarización es obtenida dividiendo Q entre el área de las placas de Cfe [101, 102].

Es importante mencionar que la existencia de capacitores y de la muestra, que presenta resistividad, pueden generar corrientes indeseables que afectan directamente la forma del lazo de histéresis, que típicamente hace que se observe un redondeo de los extremos [103, 104]. Aunque en la actualidad se han desarrollado equipos de medición con mejoras que permiten eliminar este tipo de ruido, obteniendo únicamente la señal del ferroeléctrico analizado y a su vez obtener un lazo de histéresis verdadero.

Esta caracterización comprende la realización de la medición en una muestra sólida, de ahí que debimos sintetizar pastillas de los polvos bajo estudio. Para ello se utilizó un molde con un diámetro de 13 mm en el que se colocaron los polvos sintetizados previamente, para posteriormente aplicar una presión de 5 toneladas/cm².

La fotografía de las pastillas sintetizadas hasta 1100°C aparecen en la Figura 46. En todos los casos, la densidad obtenida fue superior a 4.5 g/cm³.

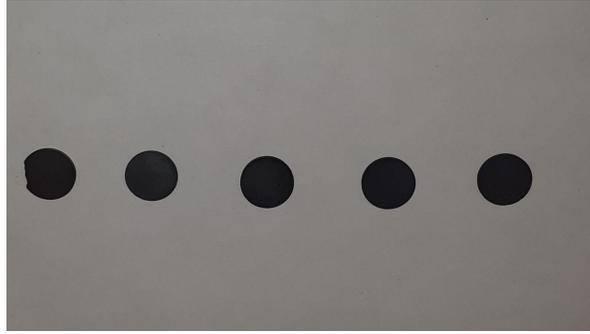


Figura 46. Pastillas obtenidas después del tratamiento térmico

Para favorecer los contactos entre los electrodos y la muestra, se aplicó una capa delgada de plata. Las mediciones se realizaron en un equipo Multiferoic II/500 de la firma Radiant Technologies capaz de aplicar un voltaje máximo de 10 kV.



Figura 47. Fotografía del portamuestras a la izquierda, y a la derecha una fotografía del equipo de medición.

Capítulo 5. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados así como la discusión de los mismos, se hablará del análisis estructural y morfológico, así como de las mediciones de propiedades magnéticas y eléctricas.

5.1 Difracción de Rayos X

Se realizó el análisis de difracción de rayos X a las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas de tratamiento.

En todos los difractogramas existe una correspondencia uniforme con los datos reportados de la carta cristalográfica con número 00-033-1340 perteneciente a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtenida de la base del International Center of Diffraction Data (ICDD) [105].

Se comenzó con la caracterización de la composición estequiométrica con relación 1:12 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ o $\text{SrO}\cdot 6(\text{Fe}_2\text{O}_3)$), que se denominó SrM 1/12. En la Figura 48 tenemos en primer lugar el difractograma correspondiente a SrM 1/12 tratada a 880°C y lo primero que salta a la vista son los picos notables de óxido férrico, que están representados por el asterisco.

Estos picos son notables también en las temperaturas 920°C , 980°C , y 1005°C , que se muestran en las Figuras 49, 50 y 51 respectivamente. Sin embargo, se puede notar una reducción de esta fase con el aumento de temperatura.

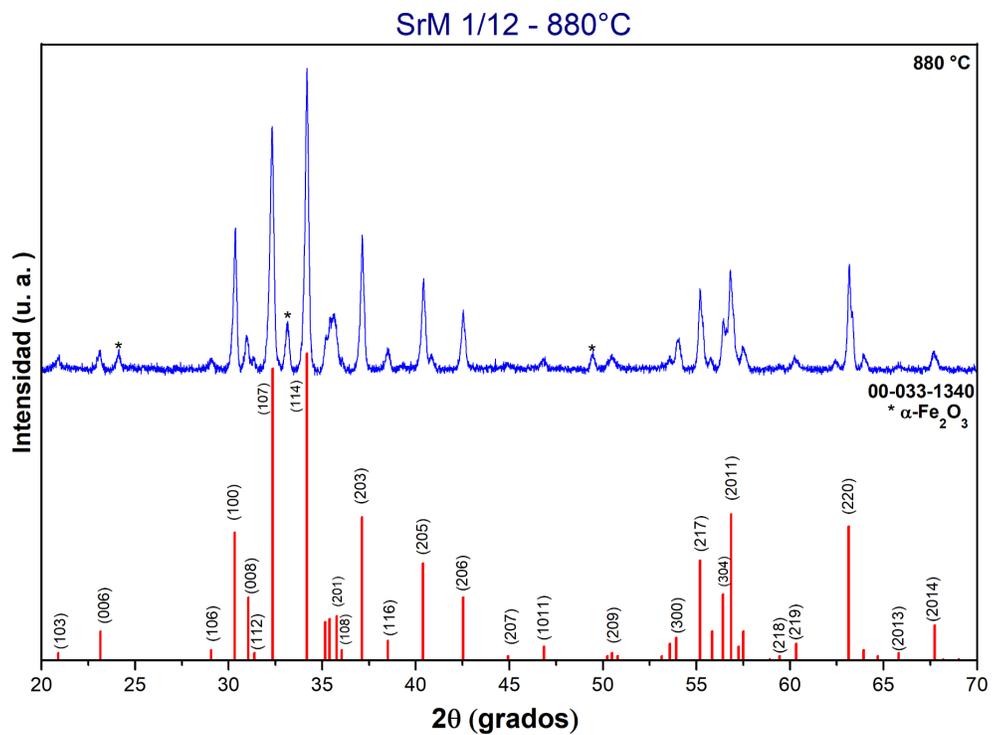


Figura 48. Difractograma de la muestra SrM 1/12 tratada térmicamente a 880°C.

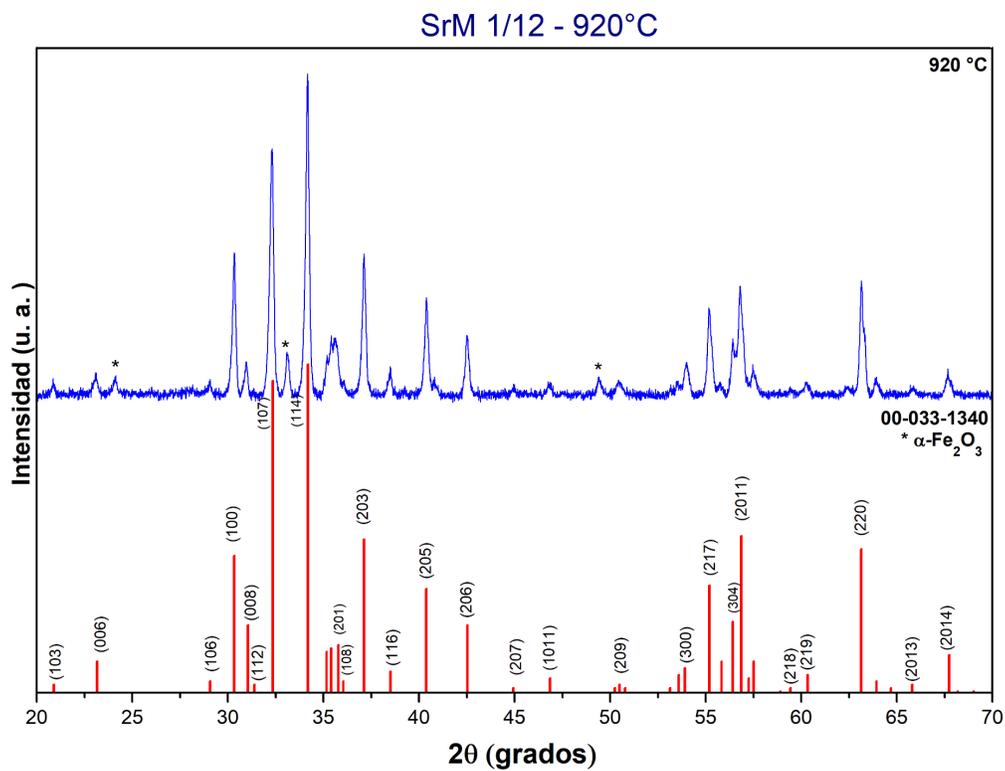


Figura 49. Difractograma de la muestra SrM 1/12 tratada térmicamente a 920°C.

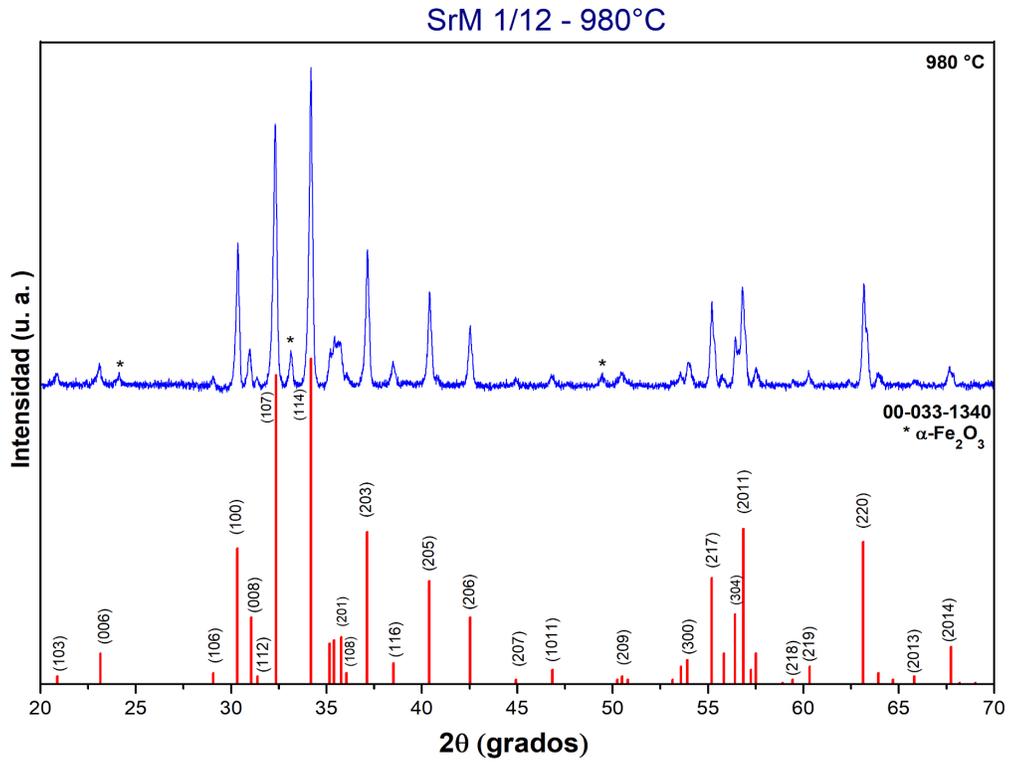


Figura 50. Difractograma de la muestra SrM 1/12 tratada térmicamente a 980°C.

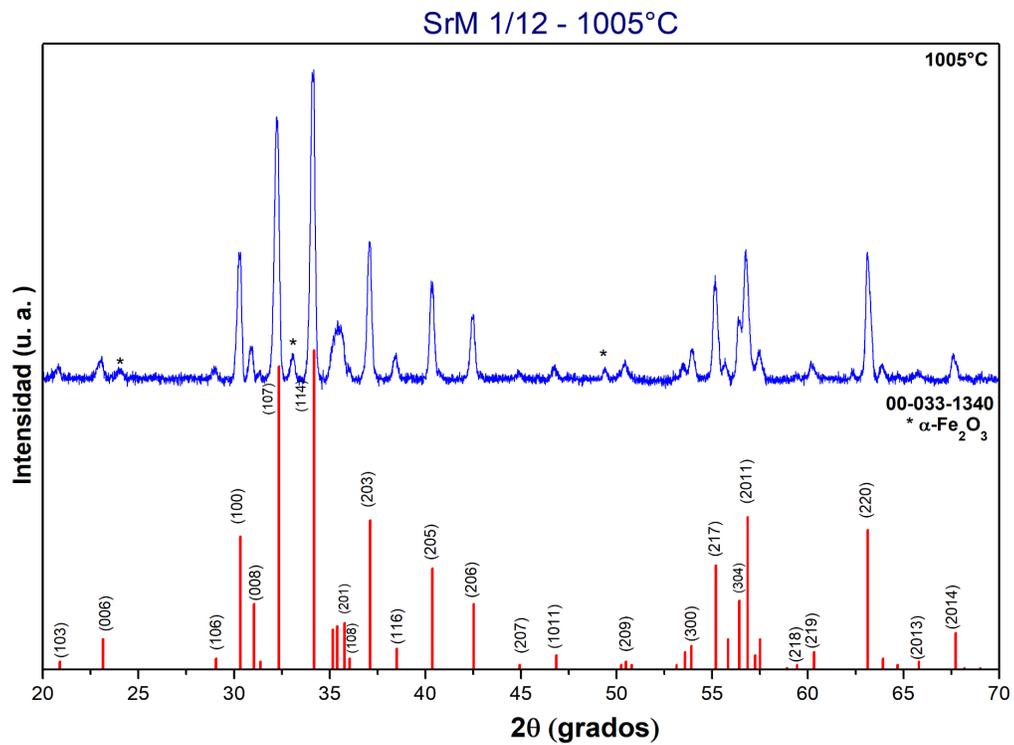


Figura 51. Difractograma de la muestra SrM 1/12 tratada térmicamente a 1005°C.

Teniendo esto en cuenta podemos establecer que el incremento de la temperatura favorece la cinética de la reacción hacia el producto final que se está buscando (Sr-M), sin embargo véase cómo aún a la temperatura de 1005 °C continúan presentes remanentes de Fe_2O_3 . Buscando disminuir esta cantidad decidimos alejarnos ligeramente de la estequiometría y prepararlo en relación Sr/Fe 1:11, en lugar de 1:12.

Entonces se realizó la síntesis de las muestras SrM con relación estequiométrica 1:11 ($\text{SrFe}_{11}\text{O}_{17.5}$ o $\text{SrO} \cdot 5.5(\text{Fe}_2\text{O}_3)$) que se denota como SrM 1/11.

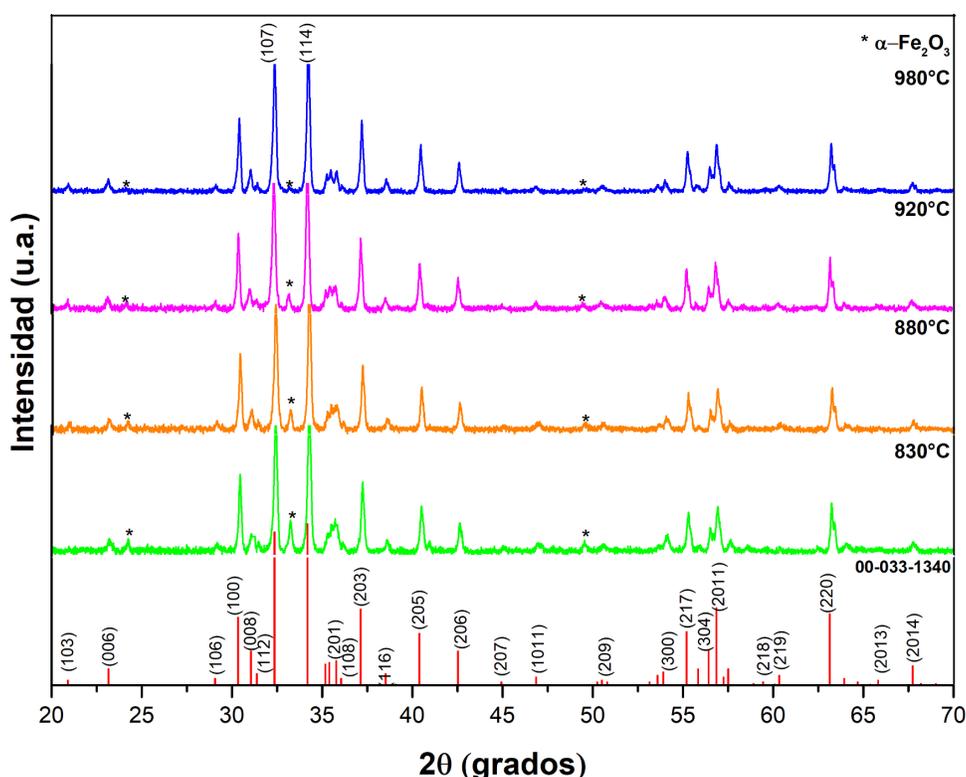


Figura 52. Difractogramas de la muestra SrM 1/11 a las diferentes temperaturas de tratamiento.

En la Figura 52 se muestran los diferentes difractogramas obtenidos para la muestra SrM 1/11 a las diferentes temperaturas de tratamiento. En este caso podemos observar que existe el mismo patrón respecto a la fase de óxido férrico. Si bien es cierto que el pico correspondiente a Fe_2O_3 para $T = 980^\circ\text{C}$ ha disminuido en comparación con la muestra preparada con estequiometría 1:12,

aún está presente. Es por esto que se decide alejar un poco más de la estequiometría original a una relación 1:10.8.

De esta forma se sintetizaron muestras de SrM con relación estequiométrica 1:10.8 ($\text{SrFe}_{10.8}\text{O}_{17.2}$ o $\text{SrO}\cdot 5.4(\text{Fe}_2\text{O}_3)$), con las mismas temperaturas de tratamiento, y fueron denotadas como SrM 1/10.8.

En la Figura 53 se muestran los diferentes difractogramas obtenidos para la muestra SrM 1/10.8, y nuevamente podemos observar que existe el mismo patrón respecto a la fase de óxido férrico. Los picos pertenecientes a esta fase que se representan mediante un asterisco, disminuyen su intensidad conforme aumenta la temperatura de tratamiento, en estas muestras a partir de 980°C apenas se percibe el pico de mayor intensidad, y en 1005°C ya no hay rastro de la fase de férrico.

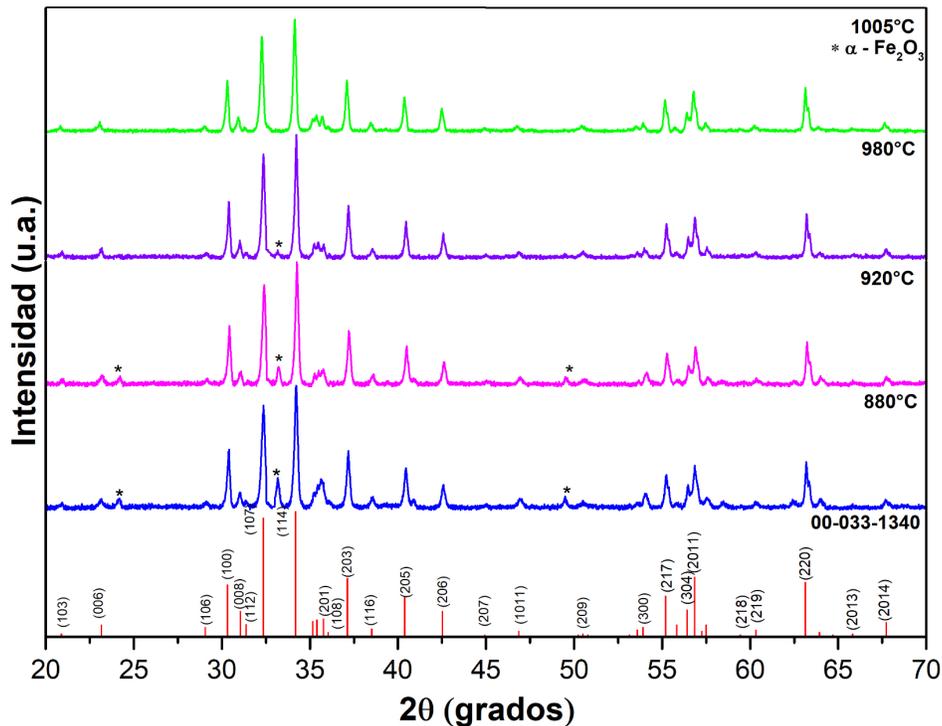


Figura 53. Difractogramas de la muestra SrM 1/10.8 a las diferentes temperaturas de tratamiento.

Con estos resultados podemos concluir que además de la temperatura de tratamiento, la disminución de la estequiometría tiene un efecto positivo en la

reducción de la fase de óxido férrico, lo cual quiere decir que ambos factores favorecen la cinética de reacción de la misma.

5.2 Propiedades magnéticas

En esta sección se presentan las medidas realizadas a las muestras SrM 1/12, SrM 1/11 y SrM 1/10.8, todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. De igual forma el análisis de las propiedades magnéticas se presenta dando seguimiento al monitoreo del comportamiento de las ferritas frente a la temperatura de tratamiento térmico, en donde como tendencia disminuye o no existe presencia de fase espúreas en las temperaturas 980°C y 1005°C. Se incluye en la Figura 54 el lazo de histéresis de la muestra SrM 1/11 tratada térmicamente a 1005°C, el cual es representativo de todas las muestras sintetizadas.

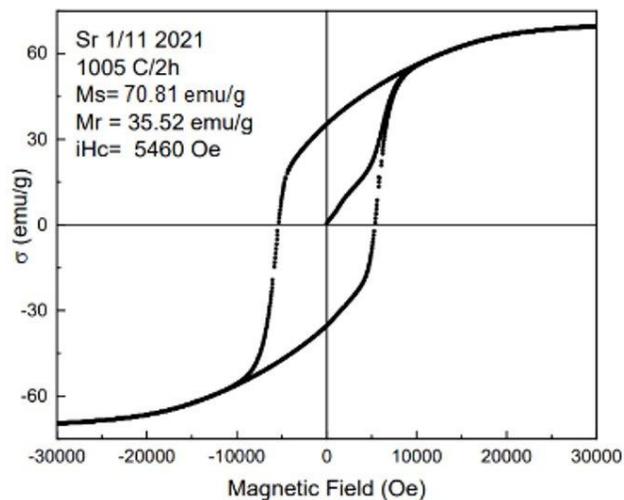


Figura 54. Lazo de histéresis de la muestra SrM 1/11 a 1005°C

Lo que podemos comentar sobre este lazo es que corresponde a un compuesto de partículas nanométricas, debido a la elevada coercitividad y magnetización de saturación, que son comparables con los mejores valores reportados [56]. Igualmente la curva virgen es la típica que corresponde un proceso de magnetización a través de un efecto de anclaje de paredes de dominio. En este proceso las paredes de los dominios magnéticos se encuentran ancladas, por lo

que los dominios no pueden moverse libremente, y les cuesta orientarse en dirección del campo aplicado, si fuera un poco más en pendiente o con la curva prominente hacia arriba, sería característica de partículas más grandes, y perteneciente al mecanismo de nucleación [24].

Las Figuras 55 a), b) y c) nos permiten apreciar los valores de M_s e iH_c , para las muestras SrM 1/12, SrM 1/11 y SrM 1/10.8 respectivamente, a las diferentes temperaturas de tratamiento. En estas gráficas podemos observar que en los tres casos, al aumentar la temperatura aumenta la magnetización de saturación, lo cual es resultado del grado de avance de la cinética de reacción con la temperatura de tratamiento.

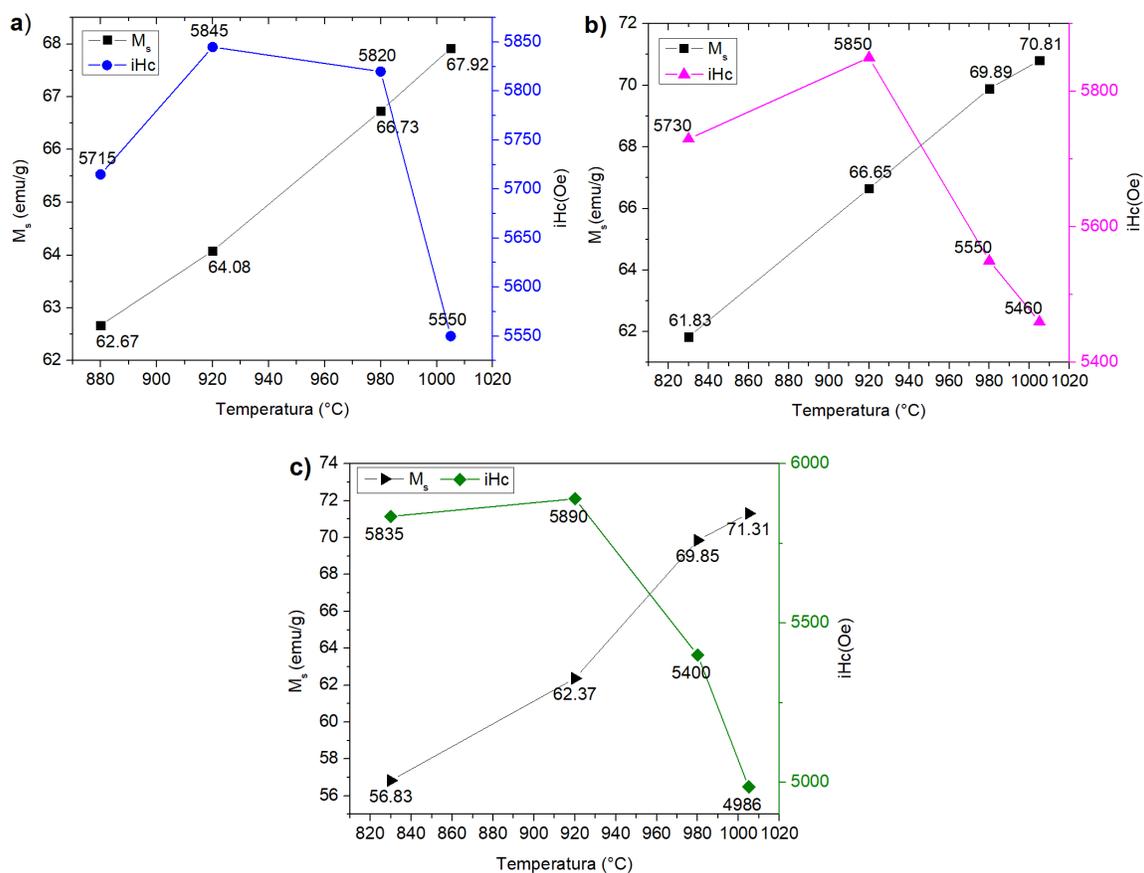


Figura 55. Gráfico comparativo de valores de M_s e iH_c vs temperatura de tratamiento para las muestras a) SrM 1/12, b) SrM 1/11, y c) SrM 1/10.8.

Si bien recordamos lo observado en la difracción de rayos X, a las primeras temperaturas de sinterización, es decir de 830°C - 920°C en algunos casos, estaba presente la fase de óxido férrico, que al no ser magnética incide negativamente en los valores de magnetización, es por eso que conforme se va eliminando esta fase se nota un aumento en M_s . Igualmente para las tres estequiometrías a partir de 920°C los valores de coercitividad, como es esperado disminuyen por efecto del crecimiento de partículas.

Es importante aclarar que estos valores de coercitividad, a pesar de notarse una disminución abrupta, siguen siendo notablemente altos, y lo que se mostrará en la siguiente sección respecto a las micrográficas se corresponde con estos resultados.

5.3 Microscopía electrónica de barrido

La morfología y distribución del tamaño de partícula tienen un impacto en las propiedades magnéticas, tal y como se mencionó anteriormente. Las micrografías que se mostrarán a continuación están en correspondencia con los valores de coercitividad, y muestran la morfología, así como el aumento del tamaño de partícula.

En estas micrografías se observa que algunas de las partículas exhiben la morfología de plaquetas, típica de la estructura hexagonal de estos materiales. En primer lugar, tenemos la micrografía correspondiente a la muestra SrM 1/12 sinterizada a 980°C en la Figura 56 a), mientras que en b) está la distribución de tamaño, donde se nota que el tamaño de partícula está entre 80 - 120 nm.

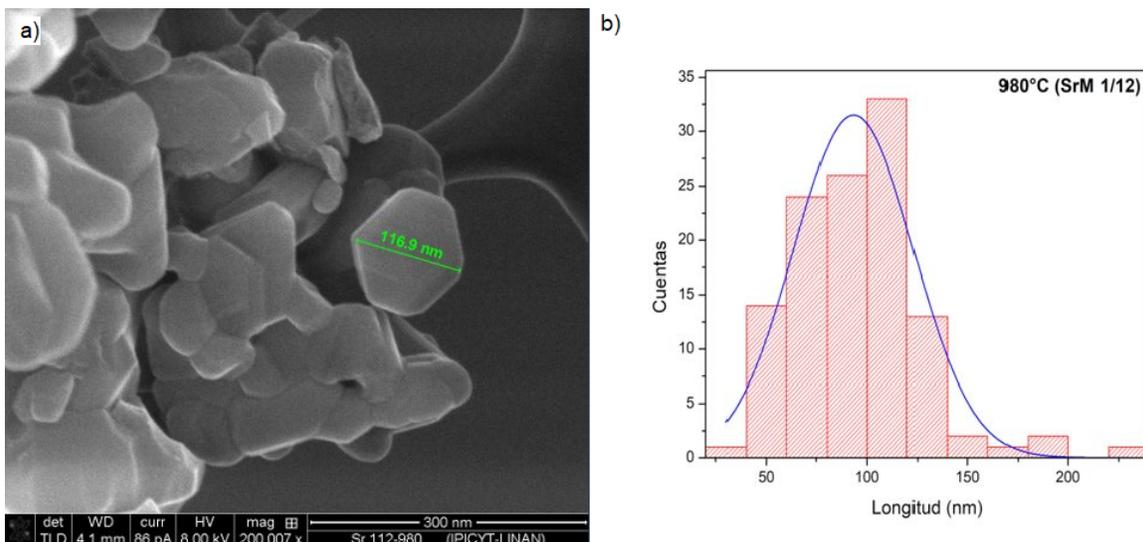


Figura 56. a) Micrografía obtenida por SEM y b) distribución del tamaño de partícula de los polvos SrM 1/12 sinterizados a 980°C.

En las Figuras 57 a) y 58 a) tenemos las micrografías de las muestras SrM 1/11 sinterizadas a 920°C y 980°C respectivamente, nuevamente algunas de las partículas tienen esta morfología de plaqueta. En el caso de las Figuras 57 b) y 58 b) se encuentra la distribución de tamaño para las muestras anteriormente

mencionadas, notamos que en 920°C el tamaño de partícula está entre 50-100 nm, y en 980°C entre 70-120 nm.

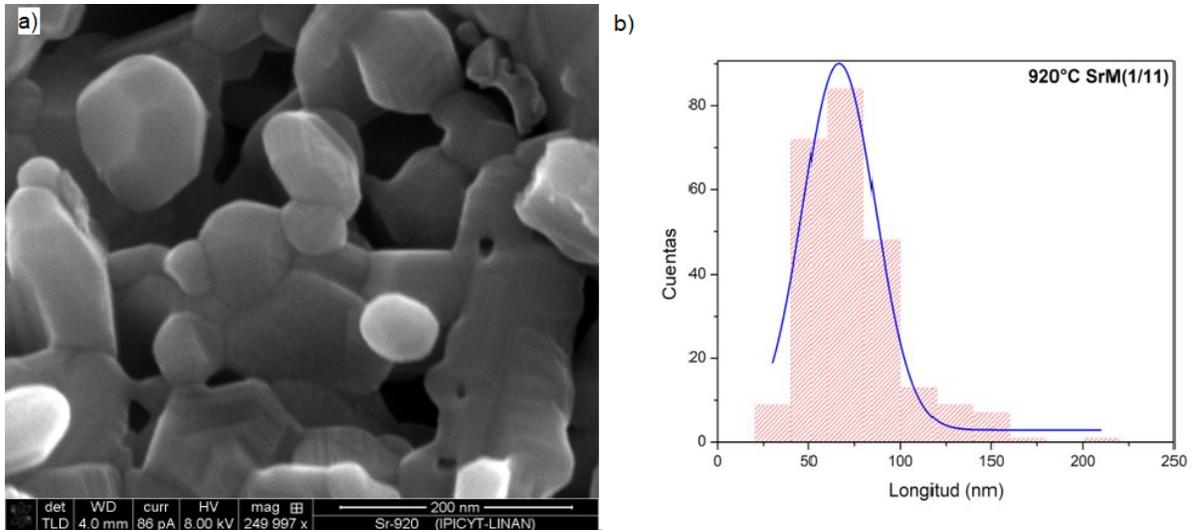


Figura 57. a) Micrografía obtenida por SEM y b) distribución del tamaño de partícula de los polvos SrM 1/11 sinterizados a 920°C.

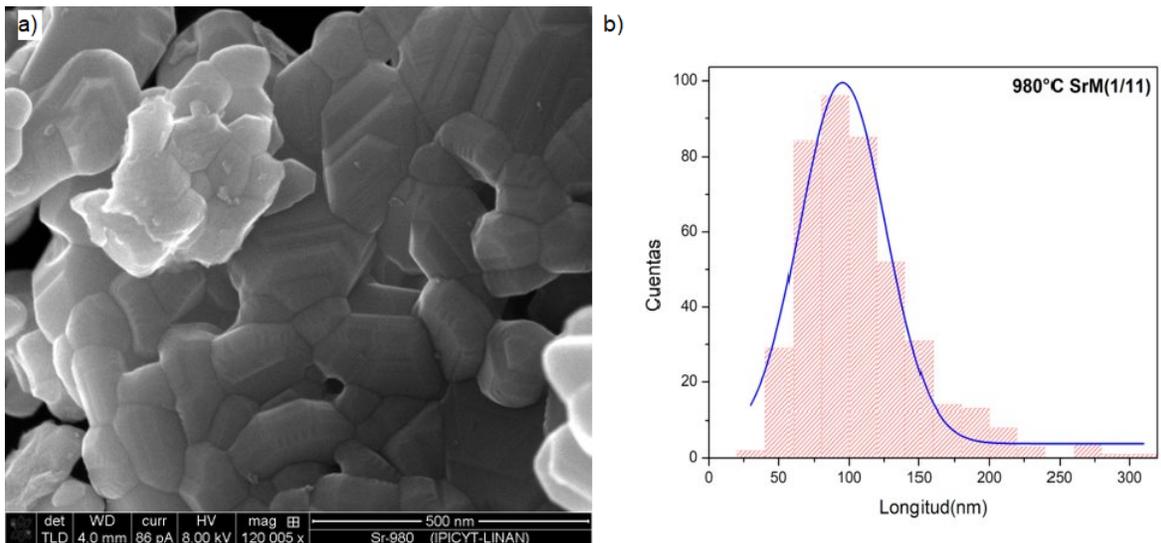


Figura 58. a) Micrografía obtenida por SEM y b) distribución del tamaño de partícula de los polvos SrM 1/11 sinterizados a 980°C.

Posteriormente, en las Figuras 59 a) y 60 a) tenemos las micrografías correspondientes a las muestras SrM 1/10.8 a 980°C y 1005°C respectivamente. De igual forma que algunas de las partículas tienen morfología de plaqueta. En el caso de las distribuciones de tamaño, mostradas en las Figuras 59 b) y 60 b) ,

tenemos que para 980 °C tamaños de partícula entre 80-125 nm, mientras que para 1005 °C está entre 140-170 nm.

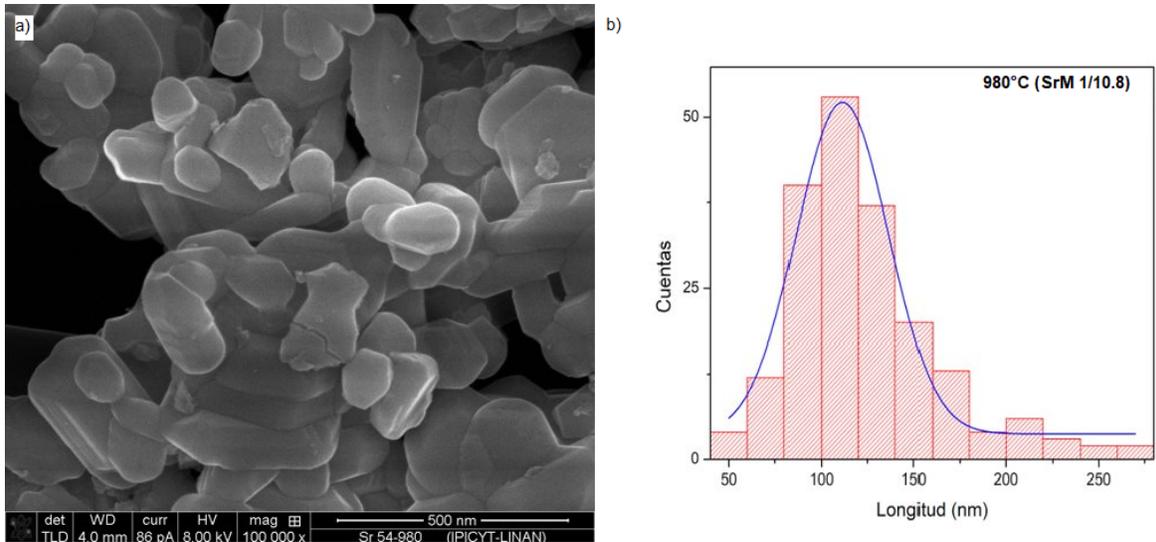


Figura 59. a) Micrografía obtenida por SEM y b) distribución del tamaño de partícula de los polvos SrM 1/10.8 sinterizados a 980°C.

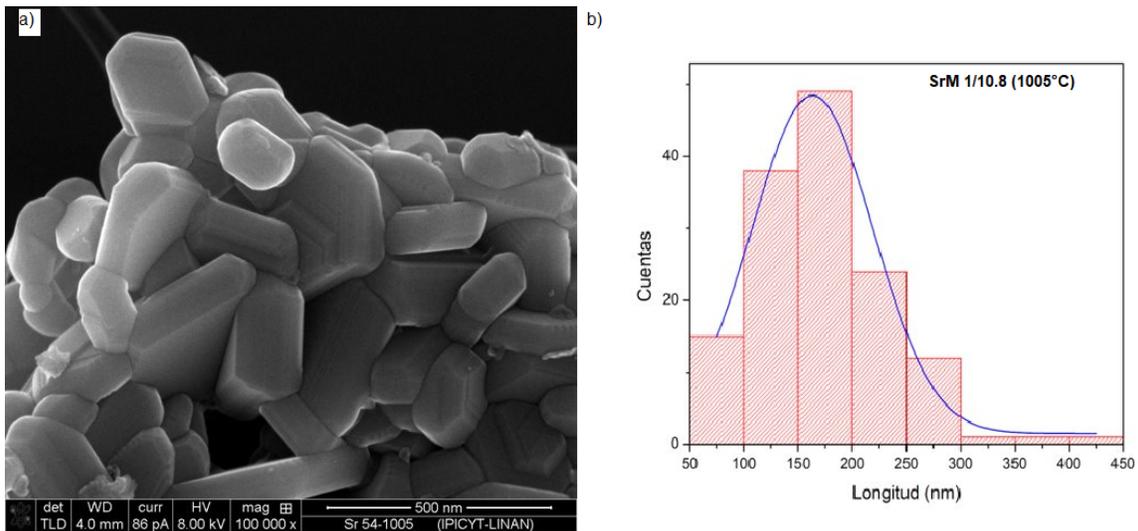


Figura 60. a) Micrografía obtenida por SEM y b) distribución del tamaño de partícula de los polvos SrM 1/10.8 sinterizados a 1005°C.

Con estos resultados observados en las micrografías y en la distribución de tamaño, se señala que evidentemente las partículas aumentan su tamaño conforme aumenta la temperatura de tratamiento (comportamiento ya sugerido del análisis de las propiedades magnéticas), y que también las micrografías muestran

algunas partículas con morfología de plaqueta hexagonal que es característica de estos compuestos.

5.3.2 Análisis EDS

Como sabemos el análisis EDS también determina de forma semicuantitativa los valores de concentración atómica y en peso de cada elemento en el compuesto. En la Figura 61 se observa un espectro EDS que corresponde a la muestra SrM 1/10.8 sinterizada a 1005°C, y que es representativo de todas las muestras. Como se evidencia en el espectro, tenemos presentes los elementos Fe, O, y Sr, que son correspondientes a la hexaferrita de estroncio.

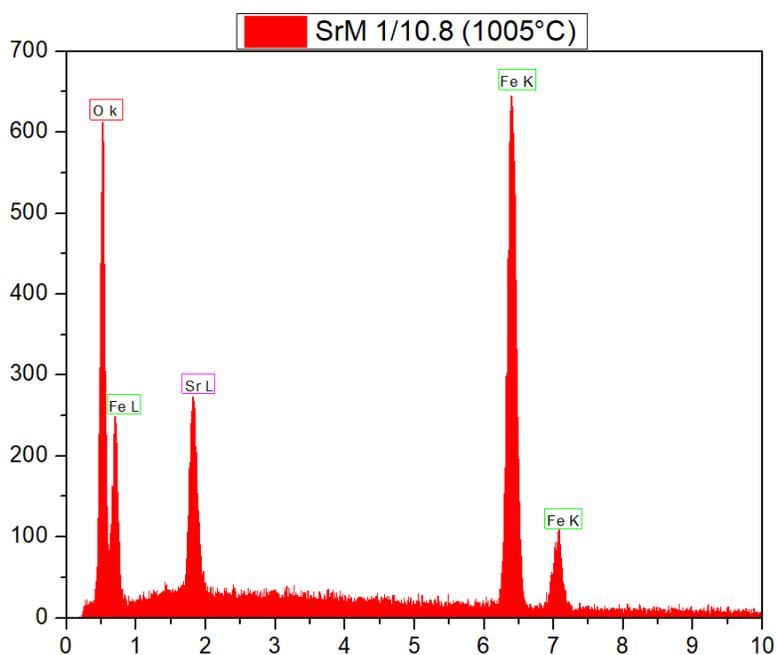


Figura 61. Espectro obtenido del análisis EDS de la muestra SrM 1/10.8 tratada térmicamente a 1005°C.

En la Tabla 4 se muestra el análisis de los datos obtenidos mediante EDS, en la que se encuentran los porcentajes en peso, y los porcentajes teóricos calculados, así como el % de error para cada elemento. Estos datos nos indican que la composición está bastante cercana a lo esperado.

Tabla 4. Análisis de los datos obtenidos mediante EDS.

SrM 1/12 980°C				SrM 1/10.8 1005°C			
Elemento	%wt (EDS)	%wt (Teórico)	%Error	Elemento	%wt (EDS)	%wt (Teórico)	%Error
Sr	8.0	8.3	4	Sr	8.9	8.8	1
Fe	62.2	63.1	1	Fe	62.0	60.6	2
O	29.8	28.6	4	O	29.1	30.6	5
SrM 1/11 1005°C							
Elemento	%wt (EDS)	%wt (Teórico)	%Error				
Sr	8.8	8.7	1				
Fe	61.0	61.1	1				
O	30.2	30.2	0				

5.4 Medición de propiedades eléctricas

Debido a los resultados obtenidos en las caracterizaciones anteriores y que ya fueron discutidos, se decidió realizar la caracterización eléctrica en las muestras SrM 1/10.8 a 980°C, SrM 1/10.8 a 1005°C, SrM 1/11 a 980°C, y SrM 1/11 a 1005°C. Se hizo una variación en el voltaje aplicado en cada sistema, los valores utilizados fueron 100V, 200V, 300V, 400V y 800V.

En primer lugar en la Figura 64 se presentan los resultados correspondientes a la SrM con relación estequiométrica 1/10.8. Lo más resaltante es que tanto en esta estequiometría como en las siguientes presentadas, tenemos un comportamiento asimétrico, el cual fue mencionado en la sección 2.3. Este tipo de ciclos se da en ferroeléctricos duros y se observa que tanto E_c^- como E_c^+ se desplazan ligeramente hacia la izquierda con respecto al eje horizontal, esto puede atribuirse a la existencia de un campo de sesgo interno [45, 82].

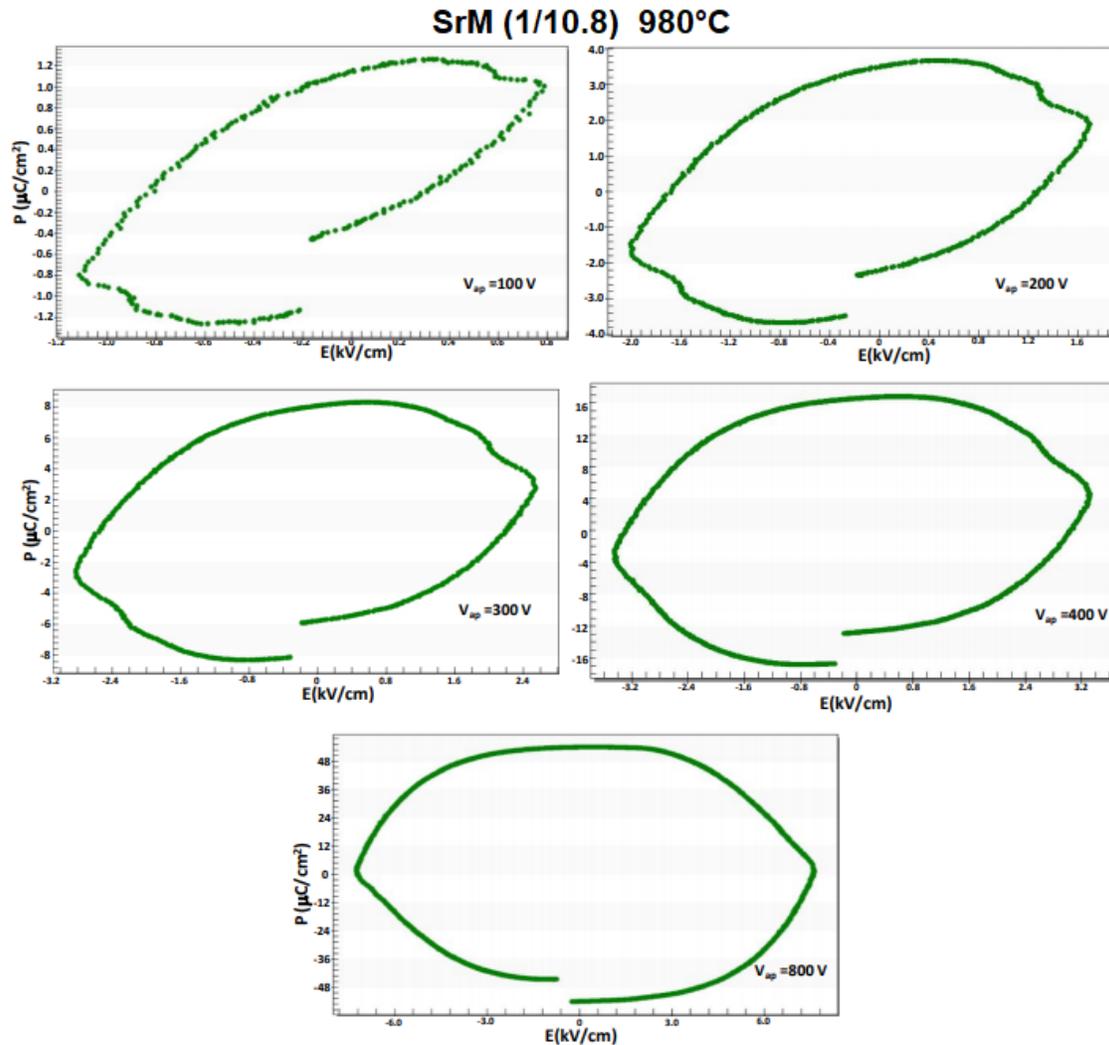


Figura 64. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de SrM (1/10.8) tratada térmicamente a 980°C obtenidos variando el voltaje aplicado.

Otro factor importante que se sugiere es el efecto de pinning (anclaje), el cual consiste en que las paredes de los dominios se encuentren ancladas sobre defectos o agrupaciones de defectos, entonces cuando las paredes de dominio se mueven a través de regiones con una gran densidad de defectos, las partículas pequeñas ejercen una fuerza para evitar el movimiento de las paredes, impidiendo el ordenamiento de los momentos dipolares, lo cual resultaría en la presencia de inconsistencias en el ciclo de histéresis ferroeléctrico.

De igual forma en las Figuras 64, 65, 66, 67, notamos que conforme se aumenta el voltaje aplicado se pierde la inclinación inicial, esto puede deberse a diferentes contribuciones, por ejemplo el tamaño y forma de partícula, defectos, frecuencia, y la que mencionan como más importante, los efectos de la resistividad [45]. En la Tabla 5 se muestran los valores de resistividad para las hexaferritas.

Tabla 5. Valores de resistividad para las hexaferritas tipo M [106].

Hexaferrita	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$)
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	$(1-2) \cdot 10^{10}$
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$(8-9) \cdot 10^9$
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	$(5-9) \cdot 10^6$

Como se muestra en esta tabla el valor de resistividad más alto es el de la hexaferrita de estroncio. De acuerdo al artículo de Jin Li [45], y Haixue Yan [107], esto podría conducir a que el ciclo presente inconsistencias, y también que conforme se vaya aumentando el voltaje se pierda la inclinación inicial, lo cual resultaría en un ciclo de histéresis similar al de un resistor lineal (más ovalado, como los que se muestran para 800V) [45].

Por último se sugiere que el incremento en la temperatura de sinterización tiene un efecto positivo en la polarización. Por ejemplo, en la estequiometría (1/10.8) a 980°C se tiene una Pr aproximada de 1.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (100V) mientras que para 1005°C es aproximada a 5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$.

SrM (5,4) 1005°C

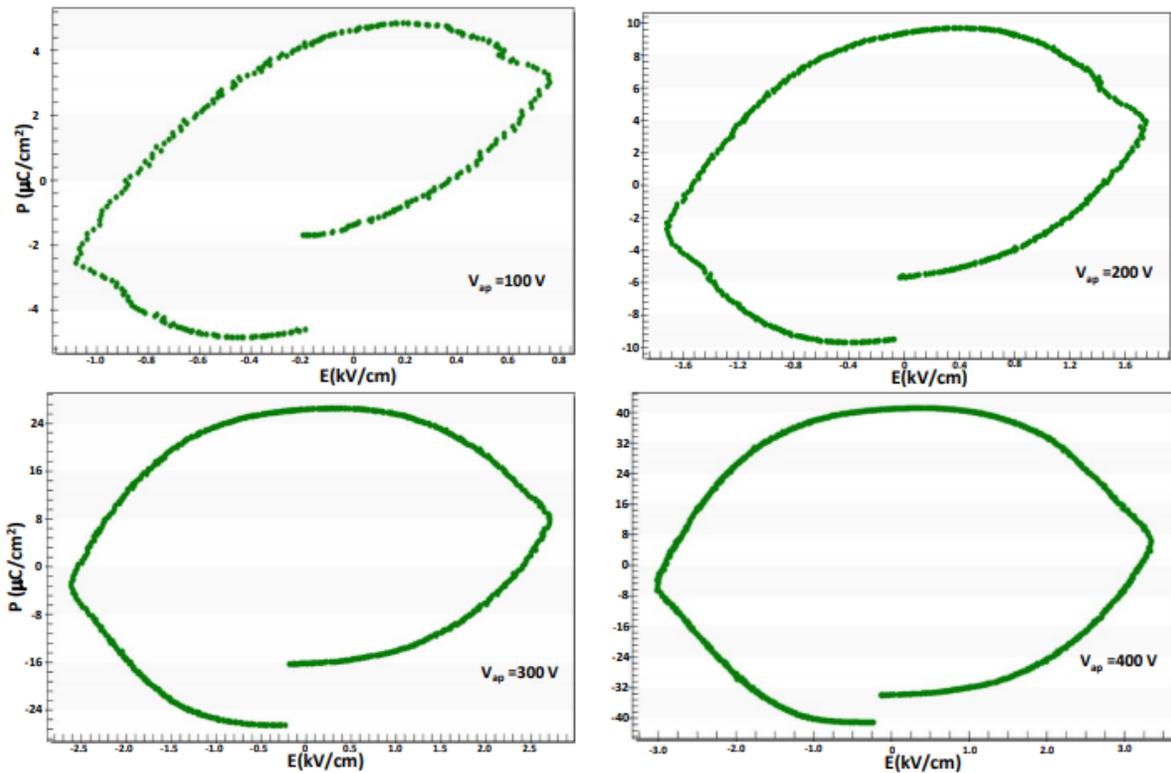


Figura 65. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de SrM (1/10.8) tratada térmicamente a 1005°C obtenidos variando el voltaje aplicado.

En el caso de la estequiometría (1/11) sinterizada a 980°C con un voltaje aplicado de 100V se tiene una P_r aproximada de $0.42 \mu\text{C/cm}^2$, y a 1005°C es aproximada a $0.9 \mu\text{C/cm}^2$ por lo que se repite el mismo patrón.

SrM (1/11) 980°C

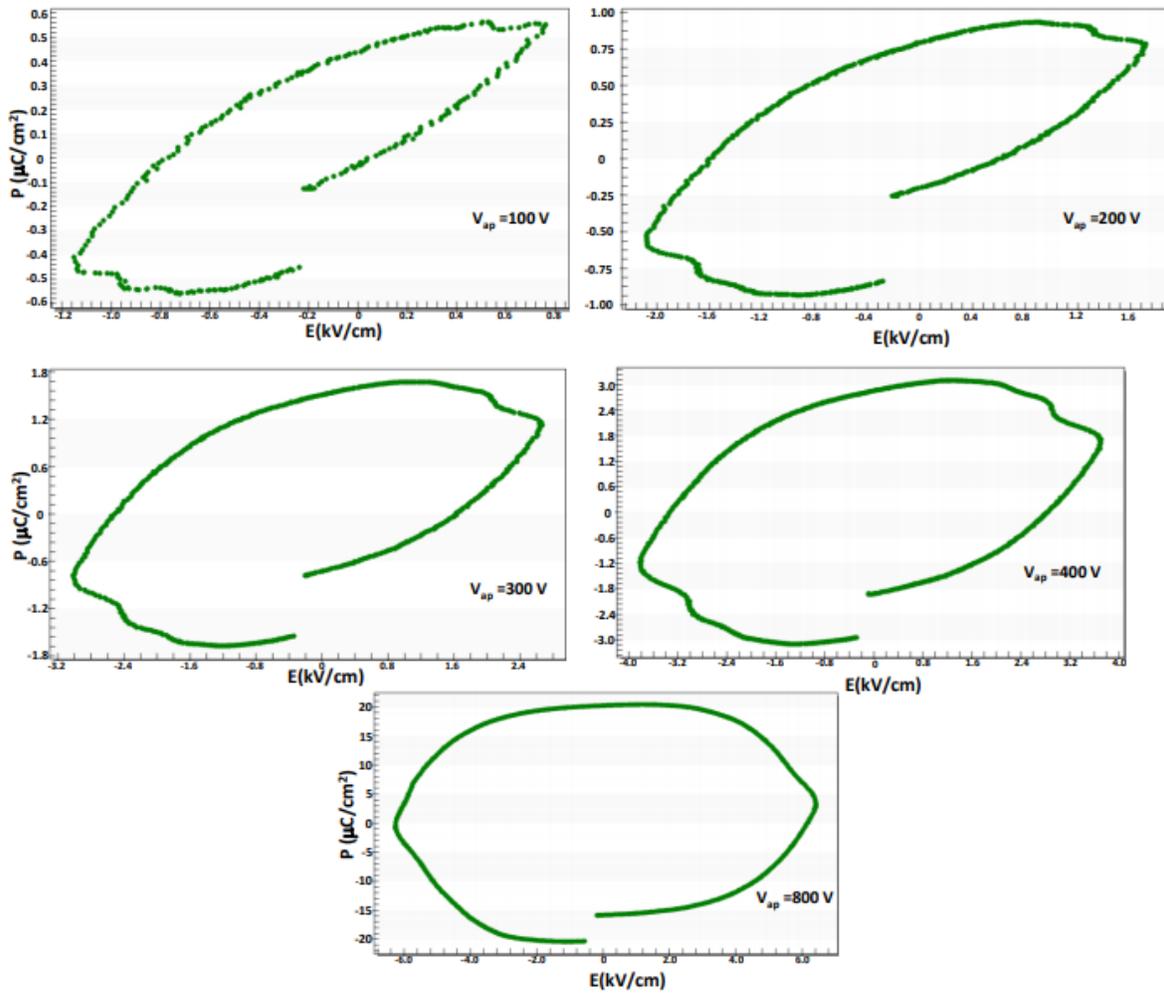


Figura 66. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de SrM (1/11) tratada térmicamente a 980°C obtenidos variando el voltaje aplicado.

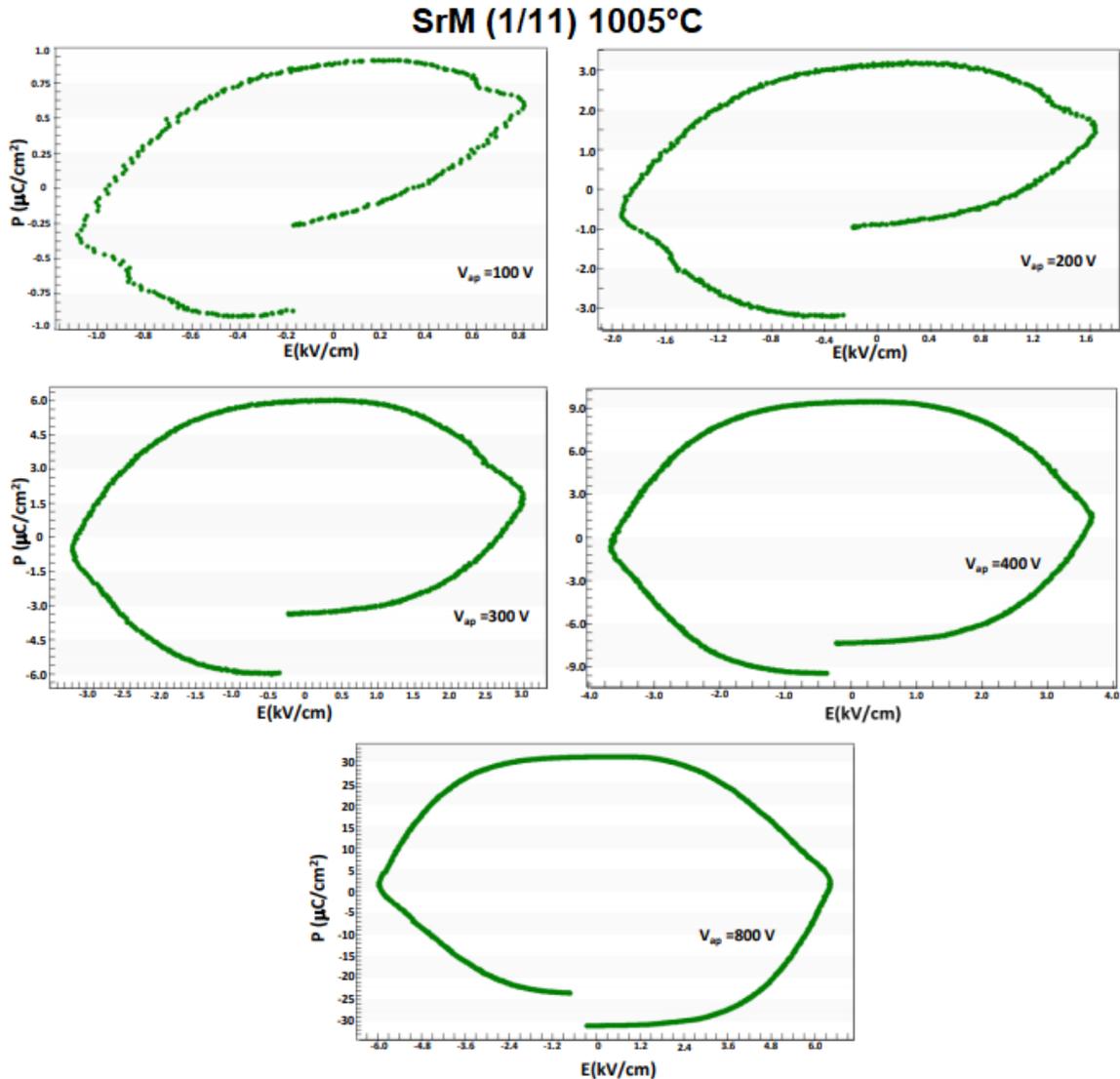


Figura 67. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de SrM (1/11) tratada térmicamente a 1005°C obtenidos variando el voltaje aplicado.

En resumen podemos decir que los resultados de la caracterización eléctrica sugieren un comportamiento ferroeléctrico para bajos campos de polarización con ciclos de histéresis asimétricos, que puede deberse a diferentes contribuciones, tales como resistividad, efecto de pinning, y temperatura de sinterización. Es de destacar que es la primera vez que se evidencia un comportamiento ferroeléctrico en estos materiales a temperaturas de síntesis inferiores a lo reportado, sin complejidades adicionales como tratamientos en atmósfera de oxígeno.

Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas

6.1 Conclusiones

En este estudio se ha realizado el análisis de las propiedades cristalográficas, morfológicas, magnéticas y eléctricas de la hexaferrita de estroncio con el propósito de dilucidar la existencia de multiferroísmo en estos materiales. Con los resultados obtenidos se ha llegado a lo siguiente:

1. Se logró realizar la síntesis por coprecipitación química de la hexaferrita de estroncio.
2. Fue posible obtener muestras con la fase cristalográfica deseada ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) sin remanentes de fases espúreas: Esto fue posible mediante el ajuste de la estequiometría de partida y un riguroso estudio de la evolución de las propiedades con el incremento de las temperaturas de síntesis.
3. El tamaño de partícula como es esperado aumenta con el incremento de temperatura, en general se encuentra entre 50 y 170 nm. De acuerdo a lo observado en las micrografías obtenidas por SEM, algunas de las partículas en las distintas temperaturas y relaciones estequiométricas presentan una morfología de plaqueta hexagonal.
4. En cuanto a las propiedades magnéticas, la magnetización de saturación (M_s) alcanza un valor máximo de 67.92 emu/g, 70.81 emu/g, y 71.31 emu/g para la estequiometría SrM 1/12, SrM 1/11 y SrM 1/10.8 a 1005°C, respectivamente. Por otro lado, la coercitividad alcanza su máximo a la temperatura de 920°C, valor a partir del cual comienza a disminuir, manteniendo, no obstante valores superiores a 5 KOe. Resalta el hecho de que nuestros mejores valores de M_s e iH_c resultan comparables con lo

reportado en la literatura. Lo anterior es evidencia de la calidad de las síntesis realizadas.

5. La caracterización de propiedades eléctricas sugiere un comportamiento ferroeléctrico para bajos campos de polarización (menores a 800V) con ciclos de histéresis asimétricos. Es la primera ocasión en que se evidencia este comportamiento a temperaturas de síntesis inferior a 1200°C sin que haya sido necesario el empleo de tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno.

6.2 Perspectivas

Estos resultados ameritan la continuación de estudios en esta misma línea lo que nos hace proponer los siguientes derroteros:

1. Evaluar la realización de un estudio por XPS que permita evaluar el grado de vacancias de oxígeno que se generan utilizando el método de coprecipitación.
2. Evaluar otros métodos como la Descomposición de precursores Metal-orgánicos que emplean bajas temperaturas de síntesis en aras de evidenciar propiedades multiferroicas en estos compuestos.
3. Evaluar si el empleo de una atmósfera de oxígeno durante los tratamientos térmicos permite reducir aún más la temperatura a la cual se evidencia la multiferroelectricidad en estos compuestos.

Referencias

1. Adelsköld, V. (1938). X-Ray Studies on Magneto-Plumbite, $Pb_{0.6} Fe_2O_3$, and other Substances resembling "Beta-Alumina", $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$. *Almqvist & Wiksell*.
2. Pullar, R. C. (2012). Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7), 1191-1334.
3. IMA: Magnet factory and magnetic applications. (2018). Imanes y aplicaciones magnéticas. <https://www.imamagnets.com>. Recurso web.
4. Goto, Y., Higashimoto, M., and Takahashi, K. (1973). Preparation and Characterization of Polycrystalline $SrFe_{18}O_{27}$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 12(6), 945.
5. Ahmad, M., Aen, F., Islam, M. U., Niazi, S. B., and Rana, M. U. (2011). Structural, physical, magnetic and electrical properties of La-substituted W-type hexagonal ferrites. *Ceramics International*, 37(8), 3691-3696.
6. Lisa Zyga. (2009). What Comes After Hard Drives?. https://phys.org/news/2009-10-hard_1.html. Recurso web.
7. Master Magnetics, Inc. The Magnet Source. (s.f). *Magnets: Permanent magnet materials* (s. n). <https://www.magnetsource.com>
8. Joshi, R., Singh, C., Kaur, D., Zaki, H., Bindra Narang, S., Jotania, R., Ghimire, M. S. (2017). Structural and magnetic properties of $Co^{2+} - W^{4+}$ ions doped M-type Ba-Sr hexaferrites synthesized by a ceramic method. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 909–914.
9. Wang, X., Li, L., Su, S., and Yue, Z. (2004). Electromagnetic properties of low-temperature-sintered $Ba_3Co_{2-x}Zn_xFe_{24}O_{41}$ ferrites prepared by solid state reaction method. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 280(1), 10-13.

10. Singh, J., Singh, C., Kaur, D., Narang, S. B., Jotania, R., and Joshi, R. (2017). Investigation on structural and microwave absorption property of Co^{2+} and Y^{3+} substituted M-type Ba-Sr hexagonal ferrites prepared by a ceramic method. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 792-798.
11. Singh, C., Narang, S. B., Hudhara, I. S., Bai, Y., and Tabatabaei, F. (2008). Static magnetic properties of Co and Ru substituted Ba–Sr ferrite. *Materials Research Bulletin*, 43(1), 176-184.
12. Mallick, K. K., Shepherd, P., and Green, R. J. (2007). Dielectric properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(4), 2045-2052.
13. Alam, R. S., Moradi, M., Rostami, M., Nikmanesh, H., Moayedi, R., and Bai, Y. (2015). Structural, magnetic and microwave absorption properties of doped Ba-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 381, 1-9.
14. Janasi, S. R., Emura, M., Landgraf, F. J. G., & Rodrigues, D. (2002). The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 238(2-3), 168-172.
15. Han, M., Ou, Y., Chen, W., & Deng, L. (2009). Magnetic properties of Ba-M-type hexagonal ferrites prepared by the sol–gel method with and without polyethylene glycol added. *Journal of alloys and compounds*, 474(1-2), 185-189.
16. Liu, X., Zhong, W., Yang, S., Yu, Z., Gu, B., & Du, Y. (2002). Structure and magnetic properties of La^{3+} -substituted strontium hexaferrite particles prepared by sol–gel method. *physica status solidi (a)*, 193(2), 314-319.
17. Shirsath, S. E., Wang, D., Jadhav, S. S., Mane, M. L., & Li, S. (2018). Ferrites obtained by sol-gel method. In *Handbook of sol-gel science and technology* (pp. 695-735). Springer Cham.
18. Kostishyn, V. G., Panina, L. V., Kozhitov, L. V., Timofeev, A. V., & Kovalev, A. N. (2015). Synthesis and multiferroic properties of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 645, 297-300.
19. Fujii, T., Harano, A., Nakanishi, M., & Takada, J. (2001). Low-temperature growth of c-axis-oriented Y-type hexagonal ferrite thin films by the

- polymeric precursor method. *Journal of Materials Research*, 16(9), 2471-2474.
20. Kostishyn, V. G., Timofeev, A. V., & Chitanov, D. N. (2015). Obtaining of nanostructured powders of barium and strontium hexaferrite by the polymer precursor method.
 21. Johnson, S. D., Schwer, D., Park, D. S., Park, Y. S., & Gorzkowski, E. P. (2017). Deposition efficiency of barium hexaferrite by aerosol deposition. *Surface and Coatings Technology*, 332, 542-549.
 22. Glass, H., & Stearns, F. (1977). Growth of hexagonal ferrite films by liquid phase epitaxy. *IEEE Transactions on Magnetics*, 13(5), 1241-1243.
 23. Nie, Y., Harward, I., Balin, K., Beaubien, A., & Celinski, Z. (2010). Preparation and characterization of barium hexagonal ferrite thin films on a Pt template. *Journal of Applied Physics*, 107(7), 073903.
 24. Cullity, B. D., & Graham, C. D. (2011). *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons.
 25. Gale Research. (2000). History of Magnetism. *DISCovering Science*. Reproduced in Discovering Collection. Farmington Hills, Mich.: Gale Group. Recurso web
 26. Santander, M. (2006). Las contribuciones de Gauss a la Física: Un panorama.
 27. Coey, J. M. (2010). Magnetism and Magnetic Materials [online]. Cambridge: Cambridge University Press.
 28. Johannes, M. D., & Mazin, I. I. (2009). Microscopic origin of magnetism and magnetic interactions in ferropnictides. *Physical Review B*, 79(22), 220510.
 29. Stephen Blundell. (2005). Appendix A of Magnetism in Condensed Matter, by Oxford University Press 2001. © S J Blundell 2005.
 30. M. A. Escobar y M. Alatorre. (2005). Medición de susceptibilidad Magnética de Materiales. *Laboratorio de propiedades magnéticas de materiales, Centro Nacional de Metrología, CENAM*.

31. Abrahams, E., & Keffer, F. (2019). Paramagnetism. AccessScience. Retrieved March 1, 2021, from <https://doi.org/10.1036/1097-8542.487500>. Recurso web.
32. Kashy, E., Suckling, E., Robinson, F., Bertsch S. and Brebis B. (2019). Magnetism. *University of Oxford*.
33. Ulises Organista Mateos. (2016). Simetría de funciones y Principio de exclusión de Pauli. *Química. Universidad Nacional Autónoma de México*.
34. Buschow, Kurt Heinz Jürgen, and Frank R. Boer. (2003). Physics of magnetism and magnetic materials. *New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers*, Vol. 7.
35. *Hysteresis Loop*. (s. f.). NDT Resource Center. Physics. *Education resources*. Recurso web.
36. McAllister, W. (s. f.). *Electric force (article) | Electrostatics. K. Academy*.
37. Serway, R. A., y Jewett, J. W. (2016). Física: electricidad y magnetismo. *Cengage Learning*.
38. Kip, A. H. (1969), Fundamentals of Electricity and Magnetism (2nd edition). *McGraw-Hill*.
39. Joseph Feher. (2017) 1.4 - Chemical Foundations of Physiology I: Chemical Energy and Intermolecular Forces, Editor(s): Joseph Feher, Quantitative Human Physiology (Second Edition), *Academic Press*, 2017, Pages 46-58.
40. G.C. Psarras. (2018) 2 - Fundamentals of Dielectric Theories, Editor(s): Zhi-Min Dang, In *Plastics Design Library, Dielectric Polymer Materials for High-Density Energy Storage, William Andrew Publishing*, 2018, Pages 11-57.
41. Griffiths, D. J. (1998). Introduction to Electrodynamics, 3rd ed. *Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall*.
42. Resta R., Vanderbilt D. (2007) Theory of Polarization: A Modern Approach. In: Physics of Ferroelectrics. *Topics in Applied Physics*. Vol 105. Springer, Berlin, Heidelberg.

43. Hetherington, M. (2009). Putting Polarization in Perspective. *British Journal of Political Science*, 39(2), 413-448.
44. V. Fridkin and S. Ducharme. (2014) *Ferroelectricity at the Nanoscale, NanoScience and Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.*
45. Jin, L.; Li, F.; Zhang, S. (2014) Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures. *Journal of the American Ceramic Society* Fridkin, V. M., & Ducharme, S.. *Ferroelectricity at the nanoscale. Physics-Uspekhi*, 57(6), 597.
46. Setter, N., Damjanovic, D., Eng, L., Fox, G., Gevorgian, S., Hong, S., ... & Streiffer, S. (2006). Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications. *Journal of applied physics*, 100(5), 051606.
47. Ouyang, J. (Ed.). (2019). *Nanostructures in Ferroelectric Films for Energy Applications: Domains, Grains, Interfaces and Engineering Methods. Elsevier.*
48. Sugimoto, M. (1999). The past, present, and future of ferrites. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(2), 269-280.
49. Smit, J., & Wijn, H. P. J. (1954). Physical properties of ferrites. In *Advances in Electronics and Electron Physics* (Vol. 6, pp. 69-136). Academic Press.
50. Mahmood, S. H., Zaqasaw, M. D., Mohsen, O. E., Awadallah, A., Bsoul, I., Awawdeh, M., & Mohaidat, Q. I. (2016). Modification of the magnetic properties of Co²Y hexaferrites by divalent and trivalent metal substitutions. In *Solid State Phenomena* (Vol. 241, pp. 93-125). Trans Tech Publications Ltd.
51. Kojima, H. (1982). *Chapter 5 Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. Handbook of Ferromagnetic Materials*, 305–391.
52. Soria, G. D., Jenus, P., Marco, J. F., Mandziak, A., Sanchez-Arenillas, M., Moutinho, F., ... & de la Figuera, J. (2019). Strontium hexaferrite platelets: a comprehensive soft X-ray absorption and Mössbauer spectroscopy study. *Scientific reports*, 9(1), 1-13.

53. S.M, Hussein. (2016). Preparation of Nano barium ferrite and measurement of its electrical properties at (x-band) region using waveguide. Thesis. Republic of Iraq, Ministry of Higher Education & Scientific Research, University of Diyala, Department of Physics.
54. Wu, Chuanjian & Yu, Zhong & Sun, Ke & Nie, Jinlan & Guo, Rongdi & Liu, Hai & Jiang, Xiaona & Lan, Zhongwen. (2016). Calculation of exchange integrals and Curie temperature for La-substituted barium hexaferrites. *Scientific Reports*. 6. 36200. 10.1038/srep36200.
55. Huang, C. C., Jiang, A. H., Hung, Y. H., Liou, C. H., Wang, Y. C., Lee, C. P., ... & Cheng, C. H. (2018). Influence of CaCO₃ and SiO₂ additives on magnetic properties of M-type Sr ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 451, 288-294.
56. Haneda, K., Miyakawa, C., & Kojima, H. (1974). *Preparation of High-Coercivity BaFe₁₂O₁₉*. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(8), 354–357.
57. Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J. (1987) *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances*. Vol. 3, 1. ed., Ed.: North-Holland Publ. Co: Amsterdam.
58. Gorter, E. W. (1957). Saturation magnetization of some ferrimagnetic oxides with hexagonal crystal structures. *Proceedings of the IEE-Part B: Radio and Electronic Engineering*, 104(5S), 255-260.
59. Tauber, A., Kohn, J. A., & Savage, R. O. (1963). Single-Crystal Ferroxdure, BaFe_{12-2x}³⁺ Ir_x⁴⁺ Zn_x²⁺ O₁₉, with Strong Planar Anisotropy. *Journal of Applied Physics*, 34(4), 1265-1267.
60. Bertaut, E. F., Deschamps, A., Pauthenet, R., & Pickart, S. (1959). Substitution dans les hexaferrites de l'ion Fe³⁺ par Al³⁺, Ga³⁺, Cr³⁺. *Journal de Physique et le Radium*, 20(2-3), 404-408.
61. Rutil, R. J., & Barham, D. (1974). Occurrence of Strontium–Iron Oxide SrFe₁₂O₁₉ in the Fe₂O₃–Na₂O–SrSO₄ System. *Canadian Journal of Chemistry*, 52(18), 3235-3246.

62. Shirk, B. T., & Buessem, W. R. (1969). Temperature dependence of M_s and K_1 of $BaFe_{12}O_{19}$ and $SrFe_{12}O_{19}$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 40(3), 1294-1296.
63. Mita, M. (1963). Ferromagnetic Resonance in a Spherically Shaped Single Crystal $BaFe_{12}O_{19}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 18(1), 155-156.
64. Jin-Ho, C., Yang-Su, H., & Seung-Wan, S. (1994). Preparation and magnetic properties of ultrafine $SrFe_{12}O_{19}$ particles derived from a metal citrate complex. *Materials letters*, 19(5-6), 257-262.
65. Zhong, W., Ding, W., Zhang, N., Hong, J., Yan, Q., & Du, Y. (1997). Key step in synthesis of ultrafine $BaFe_{12}O_{19}$ by sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 168(1-2), 196-202.
66. Díaz-Castañón, S., Sánchez LI, J. L., Estevez-Rams, E., Leccabue, F., & Watts, B. E. (1998). Magneto-structural properties of $PbFe_{12}O_{19}$ hexaferrite powders prepared by decomposition of hydroxide-carbonate and metal-organic precipitates. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 185(2), 194-198.
67. Soman, V. V., Nanoti, V. M., & Kulkarni, D. K. (2013). Dielectric and magnetic properties of Mg–Ti substituted barium hexaferrite. *Ceramics International*, 39(5), 5713-5723.
68. Lei, C., Tang, S., & Du, Y. (2016). Synthesis of aligned La^{3+} -substituted Sr-ferrites via molten salt assisted sintering and their magnetic properties. *Ceramics International*, 42(14), 15511-15516.
69. Sharma, P., Verma, A., Sidhu, R. K., & Pandey, O. P. (2003). Influence of Nd^{3+} and Sm^{3+} substitution on the magnetic properties of strontium ferrite sintered magnets. *Journal of alloys and compounds*, 361(1-2), 257-264.
70. Loidl, A., von Loehneysen, H., & Kalvius, G. M. (2008). Multiferroics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(43), 430301.
71. Schmid, H. (1994). Multi-ferroic magnetoelectrics. *Ferroelectrics*, 162(1), 317-338.

72. Khomskii, D. I. (2006). *Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306(1), 1–8.
73. Khomskii, D. I. (2006). Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 306(1), 1-8.
74. Venevtsev, Y. N., & Gagulin, V. V. (1994). Search, design and investigation of seignettomagnetic oxides. *Ferroelectrics*, 162(1), 23-31.
75. Spaldin, N. A. (2017). Multiferroics: Past, present, and future. *MRS bulletin*, 42(5), 385-390.
76. Andrew, J. S., Starr, J. D., & Budi, M. A. (2014). Prospects for nanostructured multiferroic composite materials. *Scripta Materialia*, 74, 38-43.
77. Heron, J. T., Bosse, J. L., He, Q., Gao, Y., Trassin, M., Ye, L., ... & Ramesh, R. (2014). Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field. *Nature*, 516(7531), 370-373.
78. Díaz-Castañón, S., García-Zaldívar, O., Faloh-Gandarilla, J., Watts, B. E., Calderón-Piñar, F., Hernández-Landaverde, M. A., & Espinoza-Beltran, F. J. (2014). Synthesis of powders and thin films of bismuth ferrite from solution: a magneto-electric study. *Applied Physics A*, 117(3), 1283-1288.
79. Agarwal, A., Aghamkar, P., & Lal, B. (2017). Structural and multiferroic properties of barium substituted bismuth ferrite nanocrystallites prepared by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 426, 800-805.
80. Pahuja, P., Kotnala, R. K., & Tandon, R. P. (2014). Effect of rare earth substitution on properties of barium strontium titanate ceramic and its multiferroic composite with nickel cobalt ferrite. *Journal of alloys and compounds*, 617, 140-148.
81. Ashiq, M. N., Qureshi, R. B., Malana, M. A., & Ehsan, M. F. (2014). Synthesis, structural, magnetic and dielectric properties of zirconium copper doped M-type calcium strontium hexaferrites. *Journal of alloys and compounds*, 617, 437-443.

82. Tan, G., & Chen, X. (2013). Synthesis, structures, and multiferroic properties of strontium hexaferrite ceramics. *Journal of electronic materials*, 42(5), 906-911.
83. Tan, G. L., & Li, W. (2015). Ferroelectricity and Ferromagnetism of M-Type Lead Hexaferrite. *Journal of the American Ceramic Society*, 98(6), 1812-1817.
84. Tan, G., & Chen, X. (2013). Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 327, 87-90.
85. Tan, G. L., & Wang, M. (2011). Multiferroic $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ ceramics. *Journal of electroceramics*, 26(1-4), 170.
86. Yuhuan, X. (1991). Ferroelectric materials and their applications.
87. Ye, Z. G. (Ed.). (2008). *Handbook of advanced dielectric, piezoelectric and ferroelectric materials: Synthesis, properties and applications*. Elsevier.
88. Luis Angel Ascencio de la Cruz. (2020). Multiferroelectricidad en ferritas M obtenidas por la vía cerámica. Tesis de Maestría. *Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica*.
89. Kostishin, V. G., Panina, L. V., Kozhitov, L. V., Timofeev, A. V., Zuzin, A. K., & Kovalev, A. N. (2015). Synthesis and multiferroic properties of M-type hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite ceramic. *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 9(6), 1152-1155.
90. Trukhanov, A. V., Trukhanov, S. V., Kostishin, V. G., Panina, L. V., Salem, M. M., Kazakevich, I. S., ... & Krivchenya, D. A. (2017). Multiferroic properties and structural features of M-type Al-substituted barium hexaferrites. *Physics of the Solid State*, 59(4), 737-745.
91. Turchenko, V., Trukhanov, A., Trukhanov, S., Balasoiu, M., & Lupu, N. (2019). Correlation of crystalline and magnetic structures of barium ferrites with dual ferroic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 477, 9-16.

92. Bianca Iris Estrada Rivera. (2018). Multiferroelectricidad en ferritas M. Tesis de Maestría, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.
93. Shan Liu, Chang Ma, Ming-Guo Ma, Feng Xu. (2019) 12 - Magnetic Nanocomposite Adsorbents, Editor(s): George Z. Kyzas, Athanasios C. Mitropoulos, In Micro and Nano Technologies, Composite Nanoadsorbents, *Elsevier*, Pages 295-316.
94. Dufour, J.; Negro, C.; Latorre, R.; López-Mateos, F. Formoso, A. (1995). Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. *Revista de Metalurgia*, 31 (2), 111-119
95. Taimur Athar. (2015). Chapter 17 - Smart precursors for smart nanoparticles, Editor(s): Waqar Ahmed, Mark J. Jackson, In Micro and Nano Technologies, Emerging Nanotechnologies for Manufacturing (Second Edition), *William Andrew Publishing*, Pages 444-538
96. Aparicio Ceja, M., & Carbajal Arizaga, G. (2015). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencias Y Nanotecnología*, 3(2).
97. Sella, A. (2013). The Braggs' spectrometer. Chemistry World. *Royal Society of Chemistry*.
98. Bunaciu, A. A. (2015). Udriștioiu, E. g.; Aboul-Enein, H.Y. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, 289-299.
99. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In *Scanning microscopy for nanotechnology* (pp. 1-40). Springer, New York, NY.
100. Labrada Delgado, G., & Peña Maldonado, A. I. (s. f.). *Microscopios Electrónicos de Barrido(SEM)*. Microscopios Electrónicos de Barrido (SEM). Recuperado 30 de mayo de 2021, de http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html.
101. Guillén-Rodríguez, J. & Zapata-Torres, M. & Márquez-Herrera, A. & Zapata-Navarro, A.. (2009). Desarrollo de un sistema para obtener ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos utilizando un potencióstato. *Superficies y vacío*. 22. 1-5.

102. Sawyer, C. B., & Tower, C. H. (1930). Rochelle salt as a dielectric. *Physical review*, 35(3), 269.
103. del Carmen Rivero, D., Portelles-Rodríguez, J., Rivero-Balceiro, A., Duc-Bac, T., Díaz-Castro, M., Siqueiros-Betrones, J., ... & Benavidez-Benítez, J. I. (2014). Automated Installation for Measuring the Characteristics of the Hysteresis Loop Ferroelectric Materials. *Revista Cubana de Física*, 31(1E), 47-49.
104. Roetschi, H. (1962). New type of loop tracer for ferroelectrics. *Journal of Scientific Instruments*, 39(4), 152.
105. Carta Cristalográfica 00-033-1340, International Center of Diffraction Data (ICDD).
106. Kostishyn, V. G., Panina, L. V., Timofeev, A. V., Kozhitov, L. V., Kovalev, A. N., & Zyuzin, A. K. (2016). Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 400, 327-332.
107. Yan, H., Inam, F., Viola, G., Ning, H., Zhang, H., Jiang, Q., & Reece, M. J. (2011). The contribution of electrical conductivity, dielectric permittivity and domain switching in ferroelectric hysteresis loops. *Journal of Advanced Dielectrics*, 1(01), 107-118.