



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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

“Multiferroelectricidad en ferritas M”

Tesis que presenta
Estrada Rivera Bianca Iris

Para obtener el grado de
Maestro(a) en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:
Dr. Sergio Díaz Castañón

San Luis Potosí, S.L.P., Julio de 2018



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Multiferroelectricidad en ferritas M**” presentada para obtener el Grado de Maestro(a) en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Estrada Rivera Bianca Iris** y aprobada el **21 de junio de 2018** 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/Codirectores de la tesis

Dr. Armando Encinas Oropesa

Miembro del Comité Tutorial

Dr. Horacio Flores Zúñiga

Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

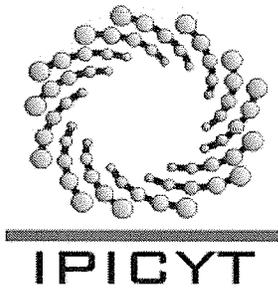
Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Magnetismo de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Sergio Díaz Castañón.

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

Al proyecto infraestructura 282193-2017 por el financiamiento para la adquisición del equipo para mediciones ferroeléctricas, instalado en IPICYT.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) unidad Querétaro por facilitar el equipo para realizar las mediciones ferroeléctricas iniciales. Destacando el apoyo del auxiliar Rivelino Flores Farías por su apoyo en el manejo del equipo.

Finalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de estudios otorgada No. 610959.



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 033 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 11 días del mes de julio del año 2018, se reunió a las 17:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Armando Encinas Oropesa
Dr. Horacio Flores Zúñiga
Dr. Sergio Díaz Castañón

Presidente
Secretario
Sinodal

IPICYT
IPICYT
IPICYT

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

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Bianca Iris Estrada Rivera

sobre la Tesis intitulada:

Multiferroelectricidad en ferritas M

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Sergio Díaz Castañón

El Jurado, después de deliberar, determinó

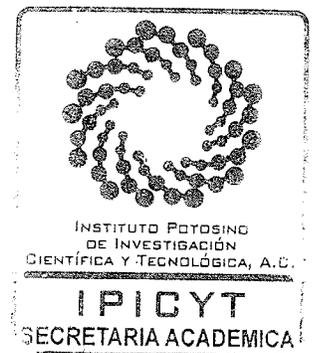
APROBARLA

Dándose por terminado el acto a las 18:00 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 11 días del mes de julio de 2018.

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Secretario Académico



A mi familia por ser el pilar fundamental de lo que soy.

Agradecimientos

A mis padres por todas sus enseñanzas y hacer de mí una mujer fuerte y capaz de tomar cualquier reto por venir. A mis hermanos por sus llamadas y chistes que siempre me ayudaban a no extrañarlos tanto.

A mis amigos en Tijuana que nunca se olvidaron de mandarme un mensaje y echarme porras para seguir dando lo mejor de mí y siempre darse un tiempo para tomar una cerveza en mis vacaciones por Tijuana.

A mis compañeros de posgrado con los que tuve momentos muy gratos. Especialmente a Fernanda, Roque, Kevin (con toda su amargura), Olga, Elia y Misael. Gracias a aquellos que se dieron el tiempo de ir a mi boda hasta Tijuana.

Muy en especial a Elia por prestarme a su familia y siempre invitarme a compartir con ellos, solo puedo decir gracias por escucharme y apoyarme. A Misael por ser el primero de la generación en decirme hola, por todas las aventuras, consejos y noches de videojuegos.

A mis profesores que a lo largo de esta etapa me brindaron su apoyo, orientación y amistad. Al Dr. Armando Encinas por haber tomado mi llamada aquel viernes por la noche para que se me diera la oportunidad de entrar al posgrado, por todos sus consejos y regaños.

A mi asesor el Dr. Sergio Díaz Castañón por la oportunidad de desarrollar este trabajo de tesis. Gracias por su dedicación y por siempre buscar que yo aprendiera más, por sus consejos y siempre ser una mano amiga en la incertidumbre de esta travesía llamada maestría.

Finalmente a mi esposo por su apoyo incondicional por su compañía en todos los momentos de desvelo, por darme fuerzas cuando creí ya no poder más, por cuidarme siempre hasta de mí misma. Gracias por ser mi mejor amigo, mi cómplice y sobre todo por amarme.

Contenido

CONSTANCIA DE APROBACIÓN DE LA TESIS.....	II
CRÉDITOS INSTITUCIONALES	III
ACTA DE EXAMEN.....	IV
AGRADECIMIENTOS.....	VI
RESUMEN	IX
ABSTRACT	X
INTRODUCCIÓN	1
JUSTIFICACIÓN.....	4
OBJETIVOS	4
<i>General</i>	4
<i>Específicos</i>	4
1. MAGNETISMO; DEFINICIONES BÁSICAS	5
1.1 MOMENTO MAGNÉTICO	6
1.2 MAGNETISMO EN MATERIALES	8
1.2.1 <i>Clasificación de los materiales magnéticos</i>	9
1.2.2 <i>Dominios magnéticos</i>	11
1.3 CURVAS DE HISTÉRESIS.....	12
2 HEXAFERRITAS TIPO M	17
2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA	17
2.2 PROPIEDADES MAGNETOCRISTALINAS	20
2.3 FERRITAS MULTIFERROICAS	24
3 PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE INTERÉS EN HEXAFERRITAS M.....	28
3.1 DIFERENCIA ENTRE CAMPO MAGNÉTICO Y ELÉCTRICO.....	29
3.1.1 <i>Dipolo eléctrico</i>	30
3.2 POLARIZACIÓN Y CAMPO DE DESPLAZAMIENTO ELÉCTRICO.....	32
3.3 CURVAS DE HISTÉRESIS EN FERROELÉCTRICOS	36
3.4 ESTADO DEL ARTE DE FERRITAS MULTIFERROICAS	43
4 TÉCNICAS EXPERIMENTALES	48
4.1 MÉTODO CERÁMICO	48

4.2	COPRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	49
5	CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE HEXAFERRITAS M	52
5.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	52
5.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	53
5.3	MAGNETOMETRÍA VIBRACIONAL	55
5.4	MEDICIONES ELÉCTRICAS	57
6	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	59
6.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA Y DE COMPOSICIÓN	59
6.1.1	<i>Difractogramas de polvos de ferritas M</i>	<i>59</i>
6.1.2	<i>Micrografías SEM</i>	<i>63</i>
6.1.3	<i>Caracterización de composición (EDS)</i>	<i>67</i>
6.2	CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA Y ELÉCTRICA	70
6.2.1	<i>Propiedades magnéticas</i>	<i>70</i>
6.2.2	<i>Propiedades eléctricas.....</i>	<i>74</i>
7	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	80
7.1	CONCLUSIONES	80
7.2	PERSPECTIVAS	80
	REFERENCIAS	82

Resumen

Ferritas Multiferroicas

Palabras clave. Hexaferrita M, Magnetoeléctrico, Ferromagnético, Ferroeléctrico

Con la finalidad de esclarecer la existencia de propiedades magnéticas y eléctricas en ferritas tipo M se realizó la síntesis apropiada de estos materiales, que se caracterizan por una estructura cristalina hexagonal con la fórmula química $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ donde Me representa a los átomos de Ba^{2+} , Pb^{2+} y Sr^{2+} . La metodología implementada para la síntesis de las tres ferritas hexagonales fue la de coprecipitación química, a partir de esta metodología se estudiaron las condiciones óptimas de temperatura para obtener las mejores propiedades tanto magnéticas como eléctricas. Los resultados mostraron que a temperaturas de tratamiento térmico dentro del rango de 960 a 1100 °C es que se obtienen partículas del orden submicrónico con propiedades magnéticas equiparables a lo reportado en la literatura. Las ferritas de Ba-M, Pb-M y Sr-M exhibieron una magnetización de saturación máxima de 71, 64 y 69.6 emu/g respectivamente, además de un campo coercitivo máximo de 5.2, 6.1 y 2.5 kOe para cada ferrita. Del estudio de las propiedades eléctricas los resultados preliminares revelaron la existencia de multiferroelectricidad en este tipo de materiales a excepción de la ferrita de Sr-M.

Abstract

Multiferroic ferrites

Keywords. M Hexaferrite, Magnetoelectric, Ferromagnetic, Ferroelectric

In order to clarify the existence of magnetic and electrical properties in M type ferrites the appropriate synthesis of these materials was carried out. These materials are characterized by a hexagonal crystalline structure with chemical formula $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Me are divalent atoms of Ba^{2+} , Pb^{2+} and Sr^{2+}). The three M type ferrites were prepared by chemical coprecipitation method. Based on this methodology, the optimum temperature conditions were studied to obtain the best magnetic and electrical properties. The results showed that by applying a thermal treatment of 960 to 1100 °C we obtained submicron particles with magnetic properties according to those reported in literature. Ba-M, Pb-M and Sr-M ferrites exhibited a maximum saturation magnetization of 71, 64 and 69.6 emu/g and a maximum coercive field of 5.2, 6.1 and 2.5 kOe respectively. Through the study of electrical properties, the preliminary results revealed the existence of multiferroelectricity in M type ferrites except for Sr-M ferrite.

Introducción

Uno de los materiales que marcaron la revolución electrónica desde mediados del siglo XX son las ferritas, que se caracterizan por estar formadas por óxidos metálicos donde el hierro es el principal constituyente. No obstante éstas ya eran conocidas desde la antigüedad.¹

Fue L. Néel quien en 1952 publica un trabajo donde por primera vez se relacionan tanto los principios químicos como físicos de las ferritas para clasificarlas magnéticamente como ferrimagnéticas.² Este hecho impulsó la aplicación de este tipo de materiales como núcleos magnéticos para el almacenamiento de información en computadoras, después en el periodo de 1960 -1990 el desarrollo de este material lo posicionó como líder en el mercado de imanes permanentes, llegando a representar en la actualidad aproximadamente el 85%.^{1, 3}

De manera tal que las ferritas son hoy en día una de las sustancias ferrimagnéticas más importantes. De acuerdo a su estructura cristalina se les clasifica como espinelas, garnet, ortorrómbicas y hexagonales, siendo estas últimas las de principal interés para efectos del presente proyecto. Las ferritas hexagonales o mejor conocidas como tipo M, tienen la fórmula molecular $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$, donde Me puede ser bario (Ba), estroncio (Sr) o plomo (Pb).

A pesar de que su descubrimiento y desarrollo comenzó hace aproximadamente 60 años la investigación en torno a las ferritas tipo M no ha disminuido (Figura 1) esto es consecuencia de la continua exigencia en mejorar la tecnología, integrando la miniaturización y la multifuncionalidad a los productos que se ofrecen en el mercado.

En este marco de la multifuncionalidad se encuentra la multiferroelectricidad, que implica la existencia de propiedades tanto magnéticas como eléctricas en un mismo material. A pesar de que las hexaferritas tienen bien establecidas sus propiedades magnéticas y la mayoría de las publicaciones se centran en el dopaje o modificación

de la estructura de las hexaferritas, para mejorar la relación costo/eficiencia en producción, existe una pequeña porción que se enfoca en alcanzar la multiferroelectricidad en hexaferritas M.

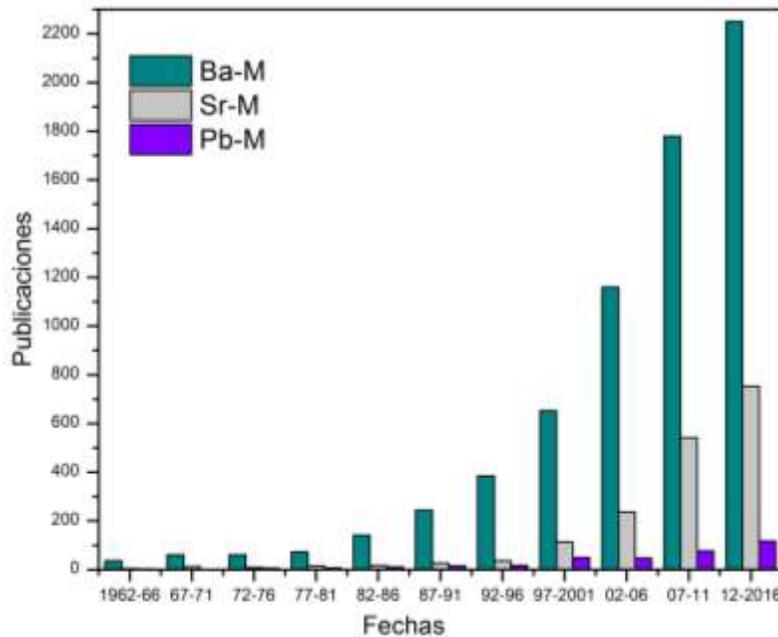


Figura 1. Comportamiento de las publicaciones en los últimos 55 años para ferritas de bario (Ba), estroncio (Sr) y plomo (Pb).^{4, 5}

Ha sido de especial interés la multiferroelectricidad en ferritas M debido a diversos factores, pero destaca que hasta el momento no se conocen materiales de este tipo que compartan una temperatura de Curie, tanto magnética como eléctrica, por encima de la temperatura ambiente (20 - 23 °C), mientras que las ferritas M exhiben una temperatura de Curie por encima de dicho parámetro (~450 °C).^{6, 7} Recordemos que la temperatura es un factor que llega a ser determinante, cuando del desarrollo de dispositivos tecnológicos se trata.

Sin embargo, hasta hace algunos años los resultados reportados eran poco concluyentes o de poco impacto para clasificar a las hexaferritas como un multiferroico. Las investigaciones publicadas por Guo-Long Tan y colaboradores^{8,9-10} le han dado un giro en este sentido, ya que han sugerido no sólo la multiferroelectricidad en ferritas M, sino que además se han reportado resultados

por encima del promedio incluso para otros materiales con un buen acoplamiento entre las propiedades magnéticas y eléctricas. Estos resultados han despertado el interés de la comunidad científica, que en no pocos casos ha puesto en duda la veracidad de dichos reportes.

Con este planteamiento el presente trabajo de investigación pretende aproximarse a la problemática de multiferroelectricidad en ferritas M, para ello la vía de síntesis que se implementará será la coprecipitación química, que por sus características puede favorecer el acoplamiento magnetoeléctrico al lograr partículas con una distribución de tamaño pequeña y homogéneas.

En el primer capítulo se abordan las definiciones básicas del magnetismo, los tipos de materiales magnéticos y las curvas de histéresis características de ferromagnéticos, con las que se permite su caracterización. El segundo capítulo está enfocado completamente al estudio de las hexaferritas desde su estructura cristalina y propiedades magnéticas hasta sus características como multiferroico. El tercer capítulo profundiza en las propiedades eléctricas, que son importantes de analizar durante la parte experimental del presente proyecto y además complementa la justificación del proyecto al hacer un análisis de los resultados hasta hoy reportados para las hexaferritas como multiferroicos. El cuarto y quinto capítulo exponen las particularidades de los métodos utilizados para la preparación de las muestras bajo estudio y refleja además las técnicas utilizadas para su caracterización. En el capítulo seis se presentan los resultados del análisis estructural, magnético y eléctrico de las ferritas de Ba-M, Pb-M y Sr-M. Finalmente se presentan las conclusiones generales del trabajo, las recomendaciones y las referencias bibliográficas. En el caso de propiedades magnéticas las ecuaciones y magnitudes se expresan en el Sistema Gaussiano, al ser éste el más utilizado en la literatura especializada sobre el tema. En cuanto a las propiedades eléctricas se utiliza el sistema internacional. En los capítulos 1 y 3 se incluyen tablas con las correspondientes unidades.

Justificación

La multiferroelectricidad es una propiedad de los materiales que puede ser de gran impacto para el desarrollo tecnológico, la sola idea de llegar a desarrollar materiales en los que se pueda controlar la polarización por efecto de un campo magnético o, la magnetización por efecto de corrientes, representaría un cambio trascendente para la industria de sensores y en la metodología para el grabado magnético de información.¹¹ La investigación y el desarrollo de este tipo de materiales ha venido en aumento desde hace 15, como ya se ha mencionado las investigaciones de Guo-Long Tan y colaboradores han renovado el interés de la comunidad científica.^{8 - 10} Es por ello que trabajos como este que contribuyen a esclarecer la existencia de multiferroelectricidad en ferritas M son de suma importancia y extraordinaria actualidad.

Objetivos

General

Realizar un estudio de las propiedades magnéticas y eléctricas de ferritas hexagonales tipo M, sintetizadas por coprecipitación química, que aporte información acerca de la existencia de multiferroelectricidad en estos sistemas.

Específicos

- a) Sintetizar por coprecipitación química ferritas de Ba-M, Pb-M y Sr-M con propiedades magnéticas análogas a los estándares reportados en la literatura.⁶
- b) Monitorear el efecto de la temperatura de tratamiento térmico en la formación de la estructura cristalina característica de las ferritas M.
- c) Realizar la caracterización estructural, magnética y eléctrica de los polvos obtenidos.
- d) Evaluar y comparar los resultados con lo reportado en la literatura.

Capítulo I

Magnetismo: definiciones

Hace aproximadamente 2500 años el hombre se dio cuenta de que la magnetita (Fe_3O_4) tenía la capacidad de atraer a otros metales como el hierro, cobalto o el níquel y ciertas aleaciones de estos metales, es entonces que nace el magnetismo, que aunque era un concepto incierto funcionaba muy bien para describir el comportamiento de la magnetita.^{12, 13} Fueron los marineros de la época medieval los que por primera vez descubrieron que la magnetita al estar flotando en agua apuntaba con muy buena precisión hacia el norte y el sur y, lo mismo ocurría con una aguja de hierro, previamente frotada con magnetita. Aquí nacen las primeras brújulas y se le da el nombre de imán a la piedra de magnetita.¹³

Aun así estos fenómenos eran considerados misteriosos e incluso tenían un toque mágico para la gente de la época, llegaron a usarlos con fines médicos e incluso se llegó a comentar que un imán podía predecir si una esposa era fiel. Más allá de ese lado supersticioso hubo quien trató de buscar una explicación con un sentido lógico, como Pierre M Aricourt, un caballero francés que se enlistó en las cruzadas en el año de 1269, durante este tiempo escribió una carta donde se dedicó a describir las propiedades del hierro magnetizado e incluso hizo alusión a la existencia de polos magnéticos.¹⁴

Después de esto pasaron tres siglos hasta que William Gilbert (1540-1603), un físico a la orden de la reina Isabel, realizó una serie de experimentos con imanes de hierro cuyo trabajo culminó con su publicación *On the magnet* en 1600. Estableció la naturaleza del campo magnético de la tierra y algunos otros postulados que lo llevaron a ser reconocido como el padre del magnetismo.^{13, 14}

Muchos años más pasaron antes de que se hiciera otro avance de impacto en esta área de la ciencia, por mencionar alguno, se encuentra el de Hans Christian Oersted (1775 – 1851) quien descubrió que una corriente eléctrica puede generar un campo magnético y que dio pie al desarrollo de los actuales electroimanes.¹³

Hoy en día el magnetismo es una disciplina que se encarga de describir los fenómenos que rigen las fuerzas magnéticas que se producen por el movimiento de partículas cargadas. La manifestación más conocida del magnetismo es la fuerza de atracción o repulsión que actúa entre los materiales magnéticos. No obstante, en toda la materia se observan efectos más sutiles del magnetismo. Estos efectos han proporcionado claves importantes para entender la estructura atómica de la materia.¹³

1.1 Momento magnético

Uno de los fenómenos más curiosos en los imanes es que al acercar un par, éstos se pueden atraer o repeler. En términos conceptuales los encargados de generar este fenómeno físico son los polos magnéticos, cuya existencia siempre se da en pares y se les puede distinguir como norte y sur.

El comportamiento de los polos magnéticos fue descrito en 1785 por Charles Coulomb, de acuerdo a la ecuación 1-1, donde la fuerza F entre dos polos es proporcional al producto de la fuerza P de cada polo e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia d entre ellos,

$$F = \frac{KP_1P_2}{d^2} \quad 1-1$$

Siendo K una constante de proporcionalidad.¹³

La razón por la que los polos pueden atraerse o ser repelidos es el campo magnético que se encuentra inherente a cada polo magnético. Matemáticamente la fuerza con la que este fenómeno ocurre está plasmado en la ecuación 1-2,

$$F = KPH \quad 1-2$$

Donde H es la intensidad del campo magnético, que representa el grado de fuerza con la que se puede influenciar al polo cercano. Una forma muy ilustrativa de entender el efecto del campo magnético son las líneas de campo. Tal como se observa en la Figura 2.a) las líneas de campo avanzan de polo norte a sur, haciendo

que estos polos desiguales se atraigan entre sí. Como puede observarse en la Figura 2.b) polos iguales se repelen. En general las líneas de campo convergen donde la fuerza magnética es mayor y se separan en los puntos donde ésta es más débil.

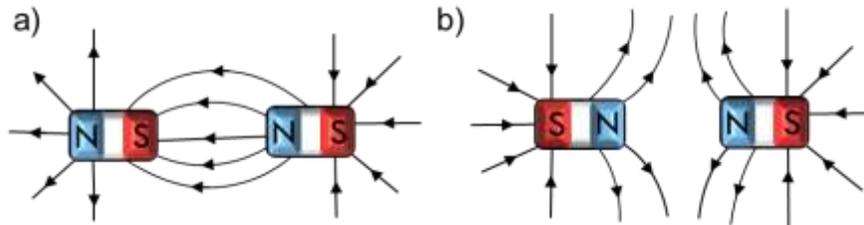


Figura 2. Intensidad de campo magnético presentado mediante las líneas de campo.

Cabe destacar que los polos magnéticos representan más un concepto matemático que la realidad física, ya que éstos no pueden separarse para su medición y no están localizados en un punto, lo que significa que la distancia entre polos es indeterminada. Sin embargo aunque P y d son cantidades inciertas el producto resultante de éstos es el llamado momento magnético, el cual si se puede determinar con precisión.¹³

En términos simples el momento magnético se puede definir usando los polos antes mencionados. Supongamos que se tienen dos cargas magnéticas de magnitud P , separadas a una distancia l . Este par de polos se encuentra sometido a un campo magnético H , lo que sucede entonces es que un torque actúa sobre este par de cargas, de tal manera que provoca un giro del par magnético en dirección paralela al campo, tal como se representa en la Figura 3.

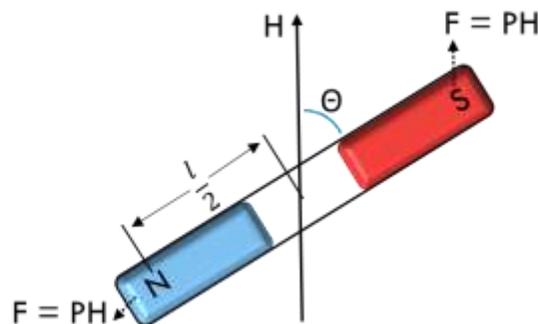


Figura 3. Par magnético sometido a un campo magnético H .

El momento o torque provocado por el campo es,

$$(PH \sen \theta) \left(\frac{l}{2}\right) + PH \sen \theta) \left(\frac{l}{2}\right) = PHl \sen \theta$$

Cuando H llega a ser el valor máximo, entonces $\theta = 90^\circ$ y el momento magnético queda expresado tal como se muestra en la ecuación 1-3.

$$m = Pl \quad 1-3$$

Tanto el momento magnético como el campo magnético pueden ser considerados como vectores con una magnitud y dirección. La dirección del momento magnético apunta del polo sur al polo norte del imán.

Como el producto en 1-3 no es físicamente medible lo que se hace es obtener la intensidad magnética o magnetización, que está conformada por la suma de los momentos magnéticos por unidad de volumen.¹³ El grado en el que los momentos magnéticos de un material se orientan con el campo magnético depende de la naturaleza de cada material y esto es lo que permite clasificarlos y analizarlos de acuerdo a su comportamiento magnético.

1.2 Magnetismo en materiales

Una de las maneras más simples de determinar la naturaleza magnética de un material es estudiar su comportamiento ante un campo magnético, para después clasificarlos de acuerdo a su respuesta. Matemáticamente la expresión 1-4 describe los efectos que sufre el material durante el experimento antes mencionado.

$$B = H + 4\pi M \quad 1-4$$

Donde H es el campo magnético externo aplicado, M es la magnetización del material, que se refiere a la cantidad de momentos dipolares magnéticos que son magnetizados por H . A su vez B es la magnetización total o resultante ($H + 4\pi M$) y

se le conoce como inducción magnética. En esta expresión B , H y M son vectores paralelos, por lo que la ecuación 1-4 se escribe normalmente en forma escalar.

Las unidades que le corresponden a cada magnitud dependen del sistema métrico seleccionado ya sea el SI (sistema internacional) o bien el cgs (sistema cegesimal) usado por convención para mediciones magnéticas por su simplicidad.

Tabla 1. Unidades magnéticas usadas de acuerdo a cada sistema.^{6, 13}

Magnitud	cgs	Factor/ conversión	SI
H	Oersted (Oe)	$10^3/4\pi$	Ampere/metro (A/m)
M	emu/cm ³	10^3	A/m
B	Gauss (G)	10^{-4}	Tesla (T)

A pesar de que la magnetización M se expresa en emu/cm³ en la mayoría de los casos es conveniente referirse a esta magnitud por unidad de masa, ya que esta es independiente a los cambios de temperatura, cuando se expresa de dicha manera se le llama magnetización específica y se representa con la letra griega *sigma* (σ) dando lugar a la ecuación 1-5.

$$\sigma = \frac{M}{\rho}, \left[\frac{emu}{g} \right] \quad 1-5$$

1.2.1 Clasificación de los materiales magnéticos

Las propiedades magnéticas de un material no solo se caracterizan por la magnitud de M , sino que es incluso más determinante la variación de M con respecto a H . La relación matemática de estas dos magnitudes se denomina susceptibilidad magnética (χ), que indica el grado de sensibilidad a la magnetización de un material.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad 1-6$$

De esta relación es que se pueden clasificar a los materiales magnéticos en 3 grupos; paramagnéticos, Figura 4.a), donde existe una dependencia lineal del momento magnético con respecto al campo H dando como resultado una χ con pendiente positiva. Sin embargo al retirar el campo magnético, la magnetización desaparece. Algunos ejemplos de materiales paramagnéticos son el magnesio, aluminio, titanio y wolframio. También hay materiales compuestos donde se busca inducir una respuesta magnética para generar dispositivos de carga.^{13, 15}

Por otro lado están los diamagnéticos donde también existe una dependencia lineal pero χ tiene una pendiente negativa de manera que, como se observa en la Figura 4.b), a nivel molecular el momento magnético del material se alinea en sentido opuesto al campo aplicado.¹³ Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos son: el agua, bismuto metálico, hidrógeno, helio y los demás gases nobles, el cloruro de sodio, cobre, oro, silicio, germanio, grafito, bronce y el azufre.¹⁶

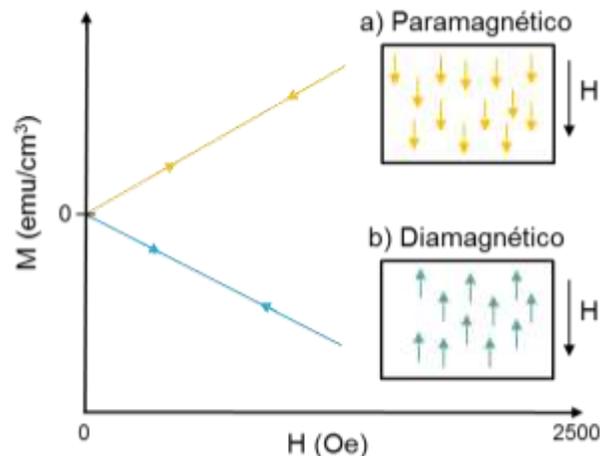


Figura 4. Curva de magnetización típica para a) paramagnéticos y b) diamagnéticos.

Finalmente están los ferromagnéticos cuya característica principal es que presentan magnetismo incluso en ausencia del campo aplicado, por lo que las curvas de magnetización, mejor conocidas como curvas de histéresis, no conservan la linealidad con respecto al campo aplicado.

1.2.2 Dominios magnéticos

La naturaleza de los ferromagnéticos se explica por la teoría de dominios del físico francés Pierre Ernest Weiss, quien sugirió que dentro de un material existen regiones de volumen dentro de los cuales todos los momentos magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección. La dirección de alineación varía de dominio a dominio de manera aleatoria, aunque ciertos ejes cristalográficos pueden ser preferidos.

La existencia de los dominios está justificada en una cuestión matemática – cuántica, ya que el alineamiento de los espines magnéticos tiende a producir energías elevadas, los dominios surgen como una respuesta para disminuir la energía magnética total del sistema. Entre cada dominio existe una pared de dominio que, tal como se muestra en la Figura 5 delimitan cada segmento con diferente orientación magnética.¹³

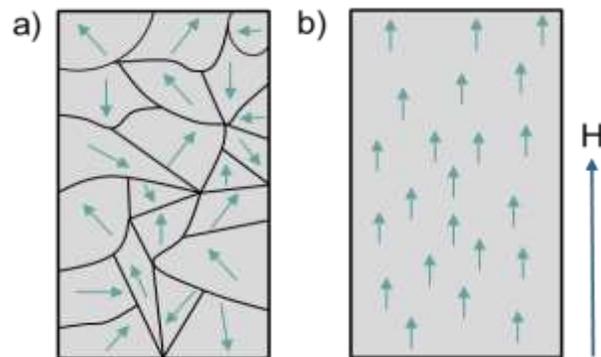


Figura 5. Distribución de dominios magnéticos en ferromagnéticos, la línea sólida en negro es la pared de cada dominio.

Cuando hay ausencia de un campo magnético cada dominio tiene sus momentos magnéticos alineados en la misma dirección, pero distinta de la de las regiones adyacentes, de tal forma que la magnetización neta es cero, similar a lo que se esquematiza en la Figura 5.a), una vez aplicado un campo externo H todos los momentos magnéticos se alinean en la dirección de fácil magnetización, tal como sucede en la Figura 5.b).¹³

Es importante destacar que las paredes del dominio son un volumen de transición, en el que los dominios giran desde la orientación inicial hasta la orientación del dominio situado del otro lado de la pared (pared no entendida como simple "separación", sino como zona de transición de los dipolos magnéticos) o hasta la orientación impuesta por un campo externo, tal como ocurre en la transición de la Figura 5.

1.3 Curvas de histéresis

Para los ferromagnéticos la magnetización (M) varía con el campo magnético aplicado (H) de manera que alcanza una M máxima y después decae de manera no lineal, tal como se presenta en la Figura 6.

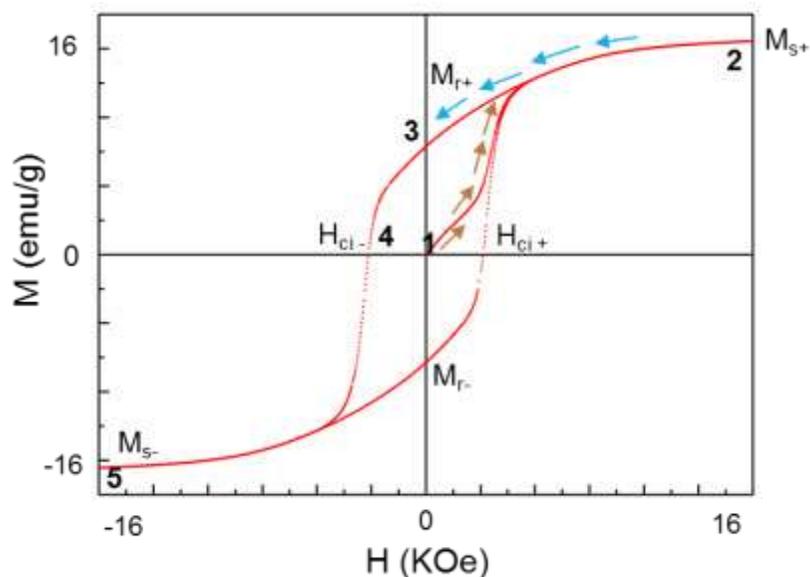


Figura 6. Curva de magnetización donde se presenta la histéresis magnética.

En principio se tiene un material que se encuentra en un estado desmagnetizado, donde $M=0$ (1). Una vez que se aplica el campo hay un aumento en la magnetización del material, siempre en el sentido del campo (2).

El segmento de curva que está en el primer cuadrante y que sigue la trayectoria de (1) hasta (2) se conoce como curva virgen, su importancia reside en la

comprensión de los procesos de magnetización que ocurren a nivel molecular en este tipo de materiales. En otras palabras, la curva virgen está estrechamente relacionada con los procesos de magnetización del material que habla sobre como este se magnetiza, es una característica inherente a cada material.^{13, 17}

Ahora bien continuando la trayectoria de la magnetización, hay un punto en (2) donde se alcanza un valor máximo o incluso constante que se conoce como magnetización de saturación M_s , y corresponde al punto en el que todos los momentos magnéticos se encuentran en su máxima alineación posible.

Al retirar el campo se esperaría que la magnetización tuviera un comportamiento similar a un paramagnético, regresando de (2) a (1), pero lo que sucede es que M vuelve por valores mayores a los correspondientes al proceso de magnetización de (2) a (3), esto es lo que se conoce como histéresis y es un fenómeno que implica el reordenamiento de los dominios magnéticos del material, es como si el material tuviese memoria de haber sido sometido a campos superiores. Una vez que se llega al punto (3), donde $H = 0$ el material conserva una magnetización efectiva, que se conoce como magnetización remanente M_r , parámetro que muestra la capacidad de almacenaje de magnetización de este material.

Cuando el sentido del campo se invierte se obtiene la llamada curva de desmagnetización, que va de (3) a (4). En este punto se encuentra la intensidad de campo H que se necesita para anular la magnetización M , también conocido como campo coercitivo intrínseco o coercitividad intrínseca H_{ci} . Este es uno de los parámetros más importantes en el desarrollo de materiales magnéticos ya que representa la resistencia del material a ser desmagnetizado. Finalmente si la dirección del campo H continúa se alcanza una M_s negativa y los valores análogos para la magnetización remanente negativa y la coercitividad intrínseca positiva.

En términos de dominios magnéticos lo primero que ocurre cuando el campo magnético H es aplicado es un efecto en las paredes del dominio, puede existir un

movimiento de las paredes del dominio o bien una rotación. En el primero de los casos el movimiento de la pared ocurre en las regiones donde los momentos magnéticos están orientados en una dirección de fácil magnetización, la forma en que los dominios van cambiando de tamaño es desigual y discontinua. Una forma muy efectiva de constatar este fenómeno es mediante el efecto Barkhausen, método que proporcionó la primera evidencia experimental de la existencia de los dominios magnéticos y sobre el cual continúa publicándose.^{13, 18}

Cuando el crecimiento del dominio termina, ocurre la rotación del dominio que implica el cambio del momento magnético hacia la dirección de fácil magnetización o en la que se está aplicando el campo magnético H , tal como se esquematiza en la Figura 7. Como ya se mencionó en párrafos pasados 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.

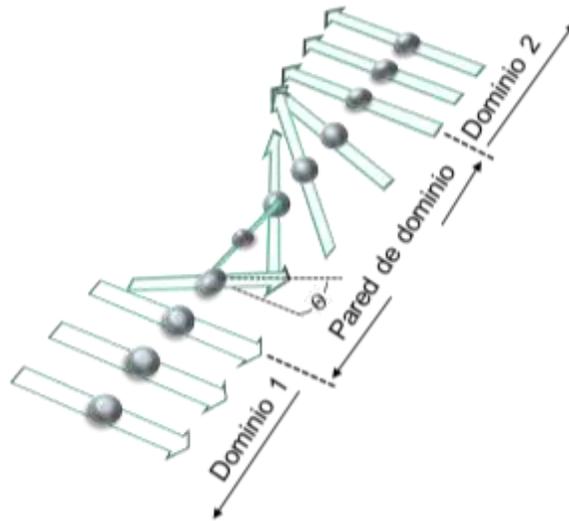


Figura 7. Rotación de 180° en la pared del dominio.

En la Figura 8 se presenta el comportamiento de una curva virgen de acuerdo al movimiento de pared y a la rotación. Debido a que la rotación es un proceso que necesita considerablemente más energía que el crecimiento o movimiento de pared, la pendiente de la curva M vs H decrece, implicando un gasto de energía muy alto para alcanzar la saturación M_s . La saturación se alcanza cuando los momentos

magnéticos están más o menos orientados tal como se representó en la Figura 5.b. Una vez que se invierte el campo magnético lo que sucede es que se pierde magnetización por la tendencia de los dominios a rotar a un estado de menor energía.

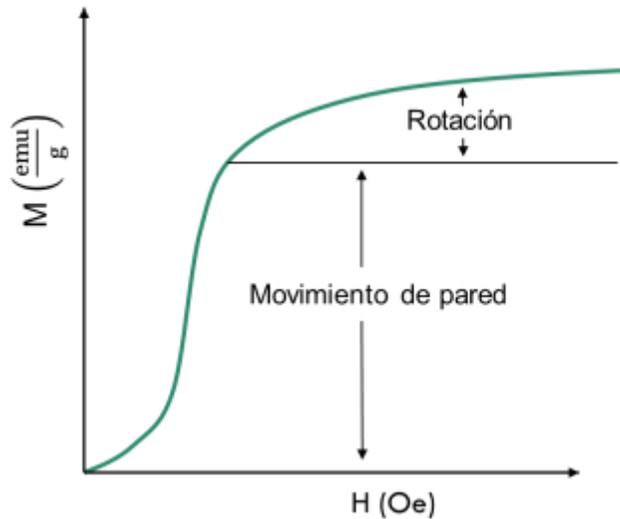


Figura 8. Efecto del campo magnético en los procesos de magnetización que se ve reflejado en la curva virgen.

De acuerdo al comportamiento de los momentos magnéticos y los dominios es que los ferromagnéticos pueden subdividirse en tres grupos: ferro, antiferro y ferrimagnéticos.

En los antiferromagnéticos una vez que es aplicado el campo H la mitad de los momentos magnéticos cambian en sentido inverso (por pares, por ejemplo, o una subred frente a otra), tal como se aprecia en la Figura 9.a. A su vez los ferromagnéticos mantienen una orientación preferencial, que puede o no estar en dirección al campo aplicado, tal como se muestra en la Figura 9.b.

En el caso de los ferrimagnéticos, Figura 9.c, se produce un ordenamiento de los momentos magnéticos de modo que todos están alineados en la misma dirección pero no en el mismo sentido, algunos se anulan entre sí. Sin embargo estos

momentos magnéticos que se pueden anular están distribuidos aleatoriamente y no consiguen anular por completo la magnetización espontánea.

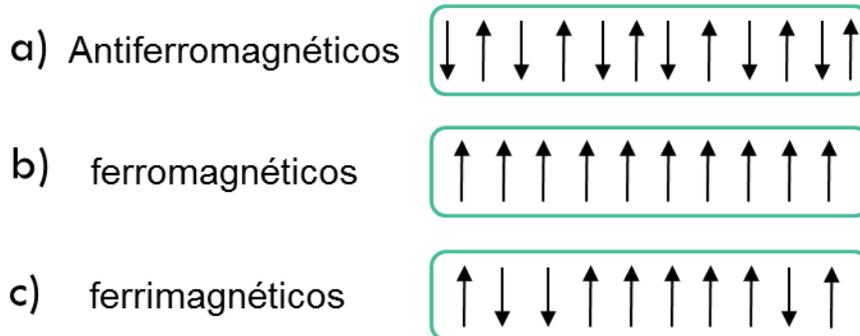


Figura 9. Orientación de los momentos magnéticos en dependencia del tipo de ferromagnético del que se trate.

En función del ciclo de histéresis, los materiales ferromagnéticos se diferencian entre blandos y duros. Los materiales blandos se magnetizan y desmagnetizan con facilidad, mientras que los materiales duros son aquellos que, una vez magnetizados, se comportan como imanes permanentes, es decir, presentan altos valores de M_r , H_{ci} .

Un imán permanente proporciona un campo magnético al exterior, al igual que una bobina por la que circula corriente. Gracias a ello, se emplean en la construcción de motores eléctricos y generadores de corriente continua. Las aplicaciones electrónicas incluyen imanes para auriculares, altavoces, almacenamiento de información, entre otras.^{6, 13,}

En el presente proyecto son de particular interés las hexaferritas M, que se caracterizan por ser magnéticamente duras y ferrimagnéticas. Sus características están íntimamente ligadas a su estructura tanto química como cristalina, por lo que en el capítulo que prosigue se hace un análisis detallado de este tipo de materiales.

Capítulo II

Hexaferritas tipo M

El término ferrita es particularmente utilizado para definir óxidos complejos que estén conformados en su mayoría por hierro, como la hematita (Fe_2O_3) o magnetita (Fe_3O_4). Como ya se mencionó en la introducción, las ferritas se sintetizan por primera vez en la década de 1950 y desde entonces han sido estudiadas y producidas.^{19, 20, 21, 22} Tienen una gran variedad de aplicaciones como componentes en microondas, aislantes, antenas miniaturizadas, en almacenamiento de información mediante grabación magnética, incluso en la generación de energía mediante motores eléctricos transformando el movimiento mecánico en energía.²³ Su aplicación distintiva es en la producción de imanes permanentes, que se pueden encontrar en un sinnúmero de aplicaciones.^{22, 7}

2.1 Estructura cristalina

De acuerdo a la estructura cristalina los óxidos ferrimagnéticos o ferritas, están divididas principalmente en cuatro grandes grupos: espinela, garnet, ortorrómbicos y hexaferritas. Las del primer grupo son las más comunes y presentan una estructura fcc (cúbica centrada en las caras), con ocho unidades fórmula por cada celda unitaria.²⁴ La fórmula química que las representa es MFe_2O_4 , donde M representa un átomo divalente como el Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} y el Cu^{2+} ; el ejemplo que más destaca de estos materiales es la magnetita, entre las aplicaciones que destacan de las ferritas espinela se encuentran las de ferrofluidos, catálisis, almacenaje de alta densidad y dispositivos de alta frecuencia.^{24, 25, 26}

Por otro lado la estructura garnet se define como la más compleja de las cuatro ferritas, ya que posee 160 átomos por celda unitaria, tiene una simetría cúbica muy similar a la de la espinela.²⁷ La fórmula estequiométrica de este tipo de ferritas es $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, donde R puede ser un átomo trivalente de la familia de las tierras raras, tales como el Y^{3+} , Gd^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Pm^{3+} , etc. En contraste con las ferritas

tipo espinela estas tienen una mejor estabilidad química, por lo que su rango de aplicación está en el campo de la tecnología de comunicación y electrónica.²⁸

De la misma manera que las ferritas garnet las ortorrómbicas contienen tierras raras en su estructura, con la diferencia de que tienen una estructura cristalina tipo perovskita ortorrómbica, la fórmula química que se les asocia es $RFeO_3$, siendo R el elemento de la familia de las tierras raras. Son ampliamente utilizadas como sensores, dispositivos magneto – ópticos, en fotocatalisis y algunas investigaciones actuales se han enfocado en su aplicación para celdas de combustible y en el censado ambiental.^{29, 30}

En el caso de la hexaferrita, como su nombre lo indica, cristaliza en forma hexagonal y ya que dicha forma de las ferritas es la de principal interés para efectos del presente proyecto el resto del capítulo hará referencia únicamente a la estructura cristalina de estas.

Las hexaferritas tienen una estructura cristalina similar a la magnetoplumbita y cumplen con la fórmula molecular $MeFe_{12}O_{19}$, donde Me suelen ser átomos divalentes como el bario (Ba^{+2}), plomo (Pb^{+2}) y estroncio (Sr^{+2}).³¹ Este tipo de ferrita existe únicamente de forma sintética, fue descubierta en 1950 por Philips laboratories cuya intención era obtener materiales de campo coercitivo alto, ya que solo existían ferritas espinela y eran fácilmente desmagnetizables. Años más tarde se formularon otras 6 estructuras hexagonales, fácilmente diferenciables entre si y que se resumen en la Tabla 2. Para describir el apilamiento de estas estructuras existen tres bloques básicos el S ($(Me^{2+}Fe_6O_8)^{2+}$), R ($[(Me) Fe_6O_{11}]^{2-}$) y T ($[(Me)_2 Fe_8O_{14}]^{2-}$).⁷

Tabla 2. Ferritas hexagonales según el ordenamiento cristalino, Me equivale al átomo divalente.^{7, 11}

Nombre de la ferrita	Fórmula molecular
M	MeFe ₁₂ O ₁₉
Z	Me ₅ Fe ₂₄ O ₄₁
Y	Me ₄ Fe ₁₂ O ₂₂
W	Me ₃ Fe ₁₆ O ₂₇
X	Me ₄ Fe ₂₈ O ₄₆
U	Me ₆ Fe ₃₆ O ₆₀

A pesar de las formulaciones desarrolladas la ferrita M sigue siendo la de mayor interés y la que destaca en cuanto a investigaciones reportadas. Como ya se mencionó presenta una simetría hexagonal perteneciendo al grupo espacial P6₃/mmc. La celda unitaria que le corresponde es la que se reproduce en la Figura 10, cuenta con dos unidades MeFe₁₂O₁₉ por celda unitaria lo que quiere decir que cada celda se compone de un total de 38 iones de O²⁻, 2 cationes Me²⁺, y 24 iones de Fe³⁺.

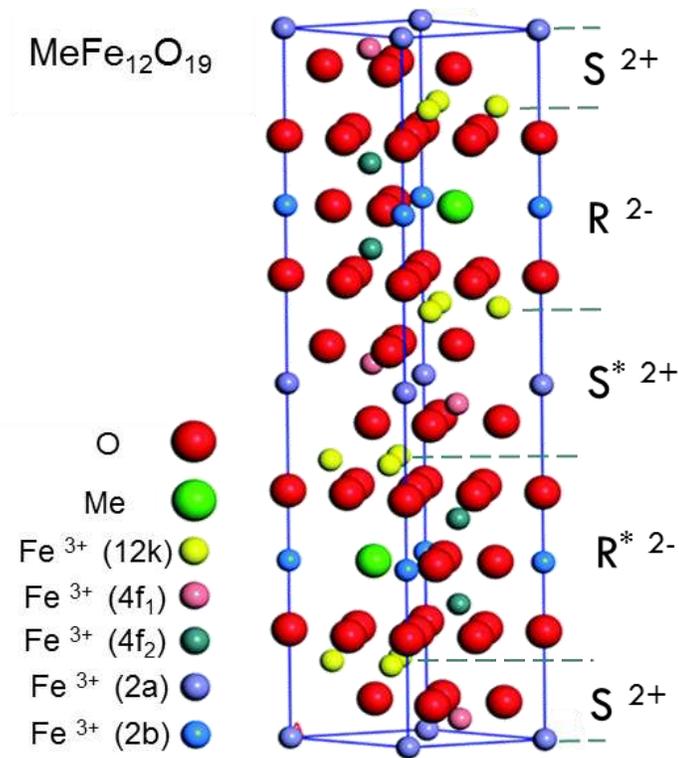


Figura 10. Celda unitaria de las hexaferritas con estructura tipo M.¹¹

El apilamiento se describe con los bloques $S R^* S^* R$, donde el asterisco (*) indica que la subunidad tiene un giro de 180° alrededor del eje c. El bloque S es una espinela que tiene tres sitios octaedrales y un sitio pentagonal. Por otro lado el bloque S contiene dos sitios tetraedrales y cuatro octaedrales. Los átomos de Fe se encuentran en 5 sitios de los cuales $2a$, $12k$ y $4f_2$ son octaédricos, $4f_1$ tetraédricos y $2b$ hexaedros (tipo bipiramidal trigonal). Los iones metálicos Me^{2+} sustituyen a un ion O^{2-} cada cinco capas, lo que es posible gracias a la similitud entre sus radios iónicos.^{6, 32} A continuación en la Tabla 3 se resumen los parámetros cristalográficos reportados para ferritas M.

Tabla 3. Parámetros de red y densidad de ferritas M.⁶

Compuesto	Parámetros de red (Å)			Densidad (g/cm ³)
	a	c	c/a	
BaFe₁₂O₁₉	5.89	23.20	3.94	5.29
	5.892	23.198	3.937	5.29
SrFe₁₂O₁₉	5.876	23.08	3.928	5.11
	5.885	23.047	3.916	5.10
PbFe₁₂O₁₉	5.880	23.02	3.915	5.69
	5.894	23.09	3.917	5.64

2.2 Propiedades magnetocristalinas

Las propiedades magnéticas de las ferritas dependen en gran medida de la estructura cristalina, las hay tanto blandas como duras pero únicamente las tipo M entran dentro de esta última clasificación. Tienen orientación ferrimagnética de los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} a lo largo del eje c. Además de tener alta temperatura de Curie, coercitividad, una excelente estabilidad química y resistividad eléctrica considerable.^{6, 32} Otros factores que afectan las propiedades magnéticas de las hexaferritas son el tamaño de grano (entre más pequeño más favorecida se

ve la coercitividad), la anisotropía y la densidad del material.³³ A continuación en la Tabla 4 se resumen algunos de los parámetros magnéticos reportados para este tipo de materiales.

Tabla 4. Parámetros magnéticos a temperatura ambiente para ferritas M.⁶

	BaFe₁₂O₁₉	SrFe₁₂O₁₉	PbFe₁₂O₁₉
M _s (emu/cm ³)	380	380	320
σ _s (emu/g)	70.7 ± 4	74.3	56
T _c (°C)	462 ± 10	469.15 ± 10	452
H _A (kOe)	17	--	13.75
H _{ci} (kOe)	3.0 – 4.5 * 6.4**	3.0 – 4.5* 6.5**	3.8* 6.0**

* Ferritas obtenidas vía cerámica, ** ferritas obtenidas por coprecipitación

Ahora bien, el modelo de Gorter contempla un arreglo colineal de los dominios magnéticos para los sitios del Fe³⁺ dentro de la estructura cristalina y con ello se puede calcular el valor teórico de la magnetización de saturación (σ_s)^{6, 13} de acuerdo a,

$$\sigma_s (T) = 6 \sigma_{\text{Fe}^{3+}(12k)} - 2 \sigma_{\text{Fe}^{3+}(f1)} - 2 \sigma_{\text{Fe}^{3+}(f2)} + \sigma_{\text{Fe}^{3+}(2a)} + \sigma_{\text{Fe}^{3+}(2b)} \quad 2-1$$

Donde σ_{Fe³⁺} es el valor estándar del momento magnético de un ion de Fe³⁺, que a una temperatura de 0K es de 5 μ_B (magnetómetros de Bohr). Entonces la expresión 2-1 se convierte en;

$$\sigma_s (0K) = 5 \{6 - 2 - 2 + 1 + 1\} = 20 \mu_B \quad 2-2$$

De este modo la magnetización por formula unidad corresponde a 20 μ_B.^{13, 34} Un cálculo riguroso de la σ_s implicaría considerar los parámetros de intercambio iónico de cada sub-red.

Una de las primeras temáticas de interés en las ferritas M fue mejorar sus propiedades magnéticas y reducir los costos de producción. El rendimiento de las propiedades magnéticas se fundamenta en obtener tamaños de partícula reducidos y de manera homogénea, típicamente conforme disminuye el tamaño de partícula aumenta la coercitividad hasta alcanzar un máximo y luego disminuir.

Este no es un comportamiento exclusivo de las ferritas, tal como se observa en la Figura 11 para distintos materiales, conforme disminuye el tamaño de partícula hay un aumento en la coercitividad que luego decae al alcanzar cierto tamaño de partícula. Este comportamiento es inherente a la naturaleza de cada material ya que como se puede ver para los depósitos de $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ de la Figura 11 no hay una dependencia de parámetros como el grosor o el diámetro del depósito, que aunque si marcan una diferencia en los valores de la coercitividad no cambian el comportamiento antes descrito.¹³

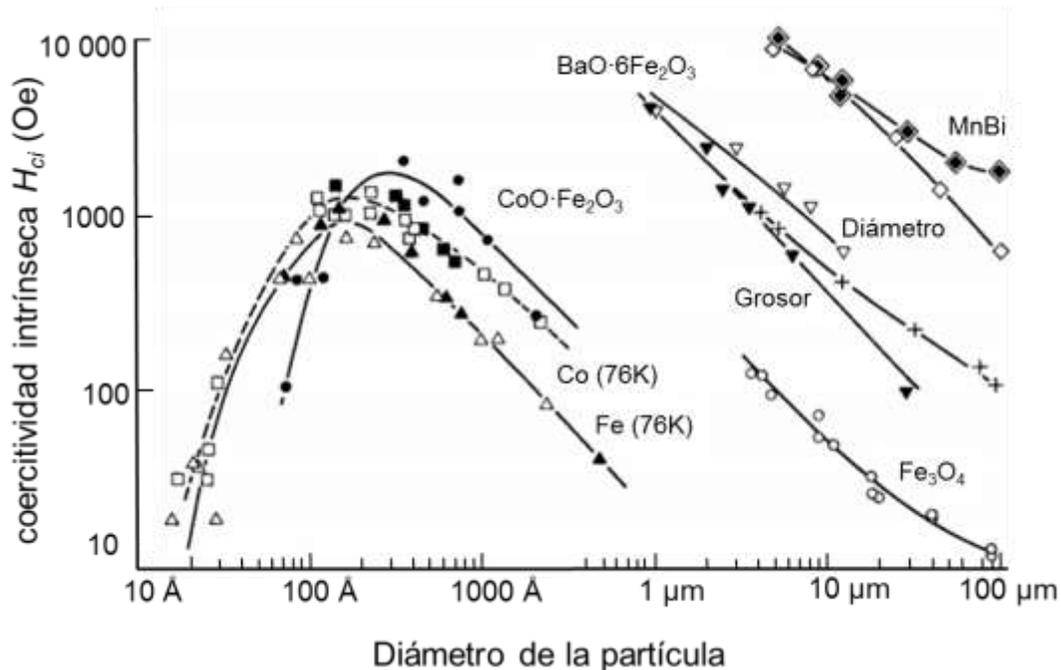


Figura 11. Variación de la coercitividad con el tamaño de partícula, para partículas con anisotropía magnética.¹³

Es así como se comienzan a generar reportes con diferentes metodologías para la síntesis de hexaferritas, en los que el objetivo principal era obtener tamaños de partícula reducidos y con una distribución homogénea. Un ejemplo es el trabajo realizado por Haneda y colaboradores, donde se aplica la metodología de coprecipitación química para obtener ferritas de bario con un tamaño de partícula promedio de 200 nm, magnetización de saturación de 67.8 emu/g y coercitividad intrínseca de 6 KOe.³⁵ En contraste 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, los resultados de Haneda y colaboradores son de gran impacto.³⁶

Por otro lado Jin-Ho Choy y colaboradores aplicaron la síntesis sol-gel en ferritas de Sr, con resultados igualmente destacables. En este caso la coercitividad máxima obtenida fue de 6.5 KOe con un tamaño de partícula de 50 nm.³⁷ Una visión más amplia de las metodologías disponibles en la actualidad puede obtenerse de la publicación de Robert C. Pullar.¹¹

Otro abordaje en esta temática del perfeccionamiento del rendimiento magnético en las hexaferritas es el dopaje iónico, entre los cationes divalentes más usados se encuentran el Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y otros tetravalentes como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ir^{4+} , Ru^{4+} .^{38, 39} Así mismo se han realizado investigaciones usando tierras raras trivalentes como sustituyentes tales como el La^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} y el Nd^{3+} .^{40, 41}

Se han realizado investigaciones donde el dopaje se hace con más de un ion, en la investigación de R. Grössinger y colaboradores la ferrita se modificó con iones de La^{3+} y Co^{2+} resultando en una composición $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ (donde x se varió en porcentajes de 0 a 0.4, en incrementos de 0.1), con una coercitividad máxima de 5 KOe para un 2% del porcentaje de dopaje.⁴²

Algunas de las conclusiones más importantes del trabajo de R. Grössinger y colaboradores son que al tener átomos con un radio iónico más pequeño que el de Fe^{3+} se garantiza un dopaje selectivo en las posiciones que ocupa el estroncio sin

modificar los antes mencionados $20 \mu_B$ asociados al Fe^{3+} . Sin embargo, al aumentar el porcentaje de dopaje hay un aumento en el tamaño de grano que afecta negativamente la temperatura de Curie y la magnetización de saturación.⁴²

Otra de las conclusiones más importantes es, que para alcanzar las condiciones ideales sin modificar la estructura de la ferrita y evitar la formación de otras fases, el porcentaje de dopado tiene un límite. Muchos otros reportes concuerdan en los resultados obtenidos, ya que en el desarrollo de sus investigaciones obtienen comportamientos similares a los R. Grössinger y colaboradores.

Por mencionar algunos ejemplos está la investigación de H. Yamamoto y colaboradores que desarrollaron un sistema de Ba-Nd-Co con una coercitividad máxima de 5.99 KOe para un dopaje del 5%. Igualmente S. Bindra-Narang y colaboradores doparon ferritas de Sr y Ba con Co^{+2} y Zr^{4+} , con los valores máximos de coercitividad de 2.5kOe con un dopaje del 5%, cuyos valores coinciden en una investigación hecha por el mismo equipo de trabajo usando Ru^{4+} en lugar de Zr^{4+} donde la coercitividad máxima alcanzada fue de 2.28 kOe.^{43, 44, 45}

Este sigue siendo un tema de actualidad en el que se sigue buscando la optimización de las propiedades magnéticas en pro de las necesidades tecnológicas y de los costos de producción. También existen otras vertientes de interés en investigación de las ferritas que están enfocadas a explorar otras propiedades como las eléctricas o mecánicas, que en conjunto con las magnéticas pueden resultar en aplicaciones muy amplias y de alto beneficio.

2.3 Ferritas multiferroicas

Una de las condiciones para que un material con orden ferroico sea considerado como multiferroico es que coexista al menos un orden ferroico más entre sus propiedades,^{46, 47} lo que significa que puede existir una combinación entre una magnetización espontánea, que puede ser reorientada por un campo magnético

aplicado, una polarización espontánea, que puede ser reorientada por un campo eléctrico aplicado, o una deformación espontánea, que puede ser reorientada por un esfuerzo aplicado.⁴⁸

Por su parte los multiferroicos “magnetoeléctricos” son aquellos que presentan ferromagnetismo y ferroelectricidad en un mismo sistema. El primer material ferromagnético – ferroeléctrico descubierto fue una boracita de níquel – yodo, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$.¹² Cuyo descubrimiento fue valioso únicamente para demostrar la teoría de los multiferroicos, ya que por sus propiedades poco destacables, su aplicación es prácticamente nula. Aún en la actualidad se encuentran muy pocos materiales multiferroicos magnetoeléctricos, en especial cuando se trata de aquellos en monofase, pero sin duda alguna el mejor material magnetoeléctrico conocido es el BiFeO_3 .^{10, 49} Aunque el ferromagnetismo que exhibe es muy débil lo que limita su aplicación.

Este tipo de materiales han atraído la atención en la comunidad científica por las aplicaciones tan amplias y de alto impacto que podrían tener, por ejemplo la codificación de información en memorias donde la información podría grabarse de forma eléctrica y ser leída magnéticamente. Se aprovecharía la capacidad de las memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (FeRAM) y almacenamiento de información magnética, evitándose los problemas asociados con la lectura de las FeRAM (grandes campos magnéticos locales necesarios para la escritura).⁵⁰ Desafortunadamente aún hace falta investigación en esta área que permita el desarrollo de materiales capaces de desempeñar dichas actividades.

Una de las problemáticas que más aqueja el desarrollo de materiales multiferroicos es el acoplamiento magnetoeléctrico, esto debido a que las bases de cada fenómeno de manera independiente llegan a ser contradictorios o incluso excluyentes entre sí. Por lo general los materiales ferroeléctricos son eléctricamente aislantes, como los metales de transición, que además tienen la particularidad de

tener su capa d vacía de manera que el movimiento de iones inducen una polarización eléctrica neta, mientras que la mayoría de los materiales ferromagnéticos tienden a ser metales con capas d parcialmente llenas.^{12, 49}

Algunos compuestos magnetoeléctricos como el BiMnO_3 o el BiFeO_3 contienen iones magnéticos como el Mn^{3+} y el Fe^{3+} , cuyo comportamiento ferroeléctrico se justifica por la presencia del ion Bi el cual tiene parcialmente llena la capa 6s interactuando directamente con los electrones de los oxígenos a su alrededor.⁵¹ Sin embargo, cada orden ferroico está asociado a distintos iones y el acoplamiento entre ellos sigue siendo débil.

Entre las soluciones propuestas para mejorar el acoplamiento magnetoeléctrico se encuentra el dopaje con distintos átomos, que por una parte mejoren las propiedades magnéticas del BiFeO_3 , pero sin perder las propiedades eléctricas. En aras de cubrir estas expectativas Aghamkar P. y colaboradores sintetizaron una ferrita de bismuto donde los átomos dopantes fueron Ba^{2+} y Co^{2+} , desafortunadamente la magnetización de saturación fue apenas de 0.463 emu/g, reduciendo su aplicación a solo sensores magnéticos.⁴⁷

También se ha aplicado la sustitución con tierras raras como Dy^{3+} , Gd^{3+} y el Sm^{3+} , tal como el trabajo de R.P. Tandon y colaboradores donde se hace el dopaje en titanatos de Ba^{2+} y Sr^{2+} .⁵² Desafortunadamente estos átomos de sustitución conllevan un proceso de purificación muy caro y en el caso de algunos iones puede ser contaminante.⁵³

Existe otra variedad de trabajos donde se ha dopado con átomos de Ba^{2+} , en los que se ha llegado a varias conclusiones en común. Por un lado la energía de activación del sistema aumenta conforme aumenta la cantidad del dopante, lo que se traduce en un aumento en la magnetización de hasta 18 veces, como es el caso de El-Desoky y colaboradores.⁵⁴ Igualmente la ferroelectricidad aumenta por un efecto de giro de spin, atribuido a la presencia del Ba^{2+} , tal como lo demuestran A.

Chaudhuri y colaboradores en sus recientes publicaciones.^{55, 56} Así mismo se han probado rutas de síntesis, más complejas como la de Chang y colaboradores donde se propone la deposición de películas delgadas de BiFeO_3 sobre un sustrato de Pb, evitando pérdidas electrónicas por la presencia de dopantes como el Ca, Sr y Ba.^{57, 58}

Sin embargo en todas estas investigaciones siempre se llega a presentar el problema del acoplamiento magnetoeléctrico, que en la mayoría de los trabajos es atribuido a un problema de estructura cristalina. En concreto la ferrita de bismuto tiene el problema llamado “vacancias de oxígeno”, lo que significa que por las temperaturas de tratamiento térmico hay una fuga de átomos de oxígeno que induce a una reducción de los átomos de Fe^{3+} a Fe^{2+} .^{57, 59} Al haber deficiencia de átomos O^{2-} no hay electrones para promover la ferroelectricidad y al disminuir la cantidad de Fe^{2+} disponible, no hay ferromagnetismo.

Estas deficiencias en este tipo de sistemas han hecho que la comunidad científica tenga interés en la existencia de multiferroelectricidad en las ferritas tipo M. Principalmente por sus excelentes propiedades magnéticas y por las características cristalinas que apuntan a una existencia de ferroelectricidad en estas, además de una alta temperatura de Curie T_c ($\sim 450^\circ\text{C}$).^{6, 51} En referencia a la cristalinidad es importante destacar que las ferritas tienen un eje único de cristalinidad, con una orientación preferencial en el eje c, lo que le proporciona estabilidad química y estructural en comparación a su homólogo BiFeO_3 . Además una de las subunidades cristalinas de las hexaferritas M tienen una forma similar a la perovskita, que está presente en BiFeO_3 .^{8, 60}

Todos estos conceptos y las características que afectan a la ferroelectricidad son descritos en el capítulo que a continuación se presenta. Así como una descripción de algunos de los trabajos que están incursionando en esta área y que llevan a plantear la problemática del presente trabajo de investigación.

Capítulo III

Propiedades eléctricas de interés en ferritas

Muchos de los conceptos que describen el ferromagnetismo son análogos a los que se utilizan en la ferroelectricidad, algo interesante es que la investigación de estos fenómenos, tanto magnético como eléctrico, se llevó a cabo con no muchos años de diferencia entre ellos. En 1917 A. M. Nicholson, J.A. Auderson y W.G Cady notaron anomalías en el comportamiento dieléctrico de la sal de Rochelle, observaron una variación en el comportamiento del material en función del campo eléctrico aplicado. ⁶¹

Este descubrimiento en la sal de Rochelle marco el camino hacia el planteamiento de histéresis ferroeléctrica como una característica propia de ciertos materiales. El primer intento sistemático para compilar una lista de ferroeléctricos fue llevado a cabo por Jona y Shirane, que incluyen 76 materiales ferroeléctricos conocidos hasta 1941. ⁶¹ Algunos años más tarde J. Valasek describió a detalle las propiedades de la sal de Rochelle, como el primer ferroeléctrico, en una serie de publicaciones en donde hace la analogía entre las propiedades dieléctricas y ferromagnéticas. ⁶²

Hoy en día los ferroeléctricos son utilizados en una variedad de aplicaciones que van desde las más simples como encendedores de gas hasta las más complejas como transductores, capacitores, para la conversión de calor en energía eléctrica mediante condensadores y dispositivos de almacenamiento de información aunque no comparten la importancia comercial y técnica de sus análogos magnéticos.

Formalmente hablando un material ferroeléctrico es aquel que experimenta una transición de fase, de una fase de alta temperatura que se comporta como dieléctrico hacia una fase de baja temperatura que posee una polarización espontánea cuya dirección se modifica por la acción de un campo aplicado. ¹²

Para lograr entender esta definición a continuación se hace un desglose de cada uno de los segmentos que la componen, comenzando por la naturaleza del campo

aplicado hasta llegar a la polarización y lo que esto implica en términos de las ferritas multiferroicas.

3.1 Diferencia entre campo magnético y eléctrico

Todos por curiosidad hemos frotado un globo en nuestro cabello para ver como este es mágicamente levantado por el globo. Este proceso se denomina electrificación por frotamiento y para describir la alteración en el cabello se dice que ha sido cargado o que ha adquirido carga eléctrica.

Recordemos que toda la materia está compuesta por átomos, que a su vez están formados por electrones, protones y neutrones, conocidos como cargas eléctricas. En este experimento lo que sucede es un proceso de separación de cargas donde el cabello pierde electrones, con carga negativa, y el globo los adquiere. La razón por la que el cabello se levanta con el movimiento del globo es porque hay un desequilibrio de cargas, de manera que el globo está cargado negativamente y el cabello positivamente.

Aquí la pregunta interesante es ¿Cómo las cargas del globo y del cabello pueden interactuar y mejor aún como identifica la primer carga la presencia de una segunda?, científicamente debe existir un efecto desde la carga que se aproxima a la que se mantiene fija y después debe actuar con alguna fuerza para generar el movimiento de las cargas, el termino que describe estos procesos es el campo eléctrico.

En términos matemáticos la fuerza F_q con la que actúa una carga eléctrica sobre otra, puede referirse como el producto de la magnitud de la carga q y una cantidad que es independiente de q pero dependiente de los valores de todas las demás cargas o bien el campo eléctrico E , generando la ecuación 3-1

$$F_q = qE \quad 3-1$$

Donde,

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{q_i \check{R}}{4\pi\epsilon_0 R_i^2} \quad 3-2$$

Siendo ϵ_0 la permitividad eléctrica del vacío, q_i las cargas que interactúan, R_i los vectores posición y \check{R} el vector unitario. Las ecuaciones 3-1 y 3-2 surgen a partir de la ley de Coulomb que contempla el efecto entre dos cargas puntuales o fijas.

A partir de la definición del campo eléctrico se puede decir que la primera diferencia entre el campo magnético y eléctrico es la naturaleza de su fuerza, en el primer caso se trata de cargas en movimiento y en el otro de cargas en reposo.

Igualmente en referencia a lo expuesto en la sección 1.1 sobre las líneas de campo magnético que avanzan de negativo a positivo, las líneas de campo eléctrico son abiertas, por lo que pueden moverse en distintas direcciones. Además el campo eléctrico es conservativo y el magnético no, es decir el campo eléctrico depende de un equilibrio termodinámico.

Por otro lado ambos campos tienen algunas semejanzas como el hecho de que ambos son inversamente proporcionales al cuadrado de la distancia, son vectoriales y son fuerzas que actúan a distancia. Finalmente así como el campo magnético se puede describir en términos del momento magnético, el campo eléctrico se puede definir en términos de un dipolo eléctrico.⁶²

3.1.1 Dipolo eléctrico

Así como en magnetismo existe atracción y repulsión entre polos magnéticos, las cargas eléctricas también presentan estos fenómenos. Cuando existe una atracción entre cargas se dice que se forma un dipolo eléctrico. En otras palabras el dipolo eléctrico se define como un par de cargas puntuales que tienen la misma magnitud

pero son de signo contrario, separadas por una distancia d , tal como se esquematiza en la Figura 12.

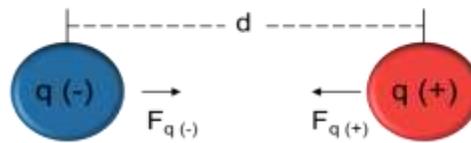


Figura 12. Esquematización del dipolo eléctrico donde F_q es la fuerza de cada polo, que en este caso resulta ser de atracción.

Esta definición llega a ser muy similar a la de un polo magnético, tratado en la sección 1.1, sin embargo hay que tener presente que un polo magnético no se puede separar, es decir, no existe un monopolo magnético. Por el contrario si es posible encontrar monopolos eléctricos, tal como se aprecia en la Figura 13.a donde también se esquematizan las fuerzas de atracción (Figura 13.b) y de repulsión (Figura 13.c).

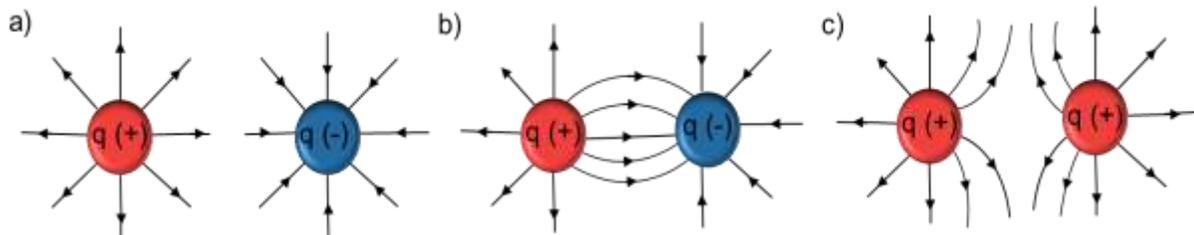


Figura 13. Representación de la interacción entre cargas eléctricas en a) se tienen dos monopolos con cargas positiva y negativa respectivamente, una vez que se acercan lo suficiente las cargas b) se genera la atracción. Por el contrario si se acercan dos cargas del mismo signo aparece la repulsión c).

Cuando un dipolo eléctrico es sometido a un campo eléctrico \vec{E} se produce un momento dipolar \vec{P} , que se refiere a la redistribución de cargas por efecto del torque proveniente del campo \vec{E} y que se expresa de acuerdo a la ecuación 3-3,

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N q_i R_i \quad 3-3$$

Tal que la dirección del momento dipolar resultante apunta siempre desde la carga positiva hacia la negativa.

Ahora bien, cuando se trata del comportamiento de las cargas eléctricas dentro de un material pueden darse dos situaciones, por un lado las cargas pueden ser libres de moverse bajo la influencia de un campo eléctrico, donde se dice que el material es conductor. Un ejemplo común de este comportamiento son los metales, en los cuales las cargas libres son los electrones.

La otra situación contempla un estado en el que las cargas eléctricas no tienen esta facilidad de movimiento, un claro ejemplo de esto son los materiales aislantes o dieléctricos. En este caso existe un comportamiento conocido como polarización que es muy similar a la magnetización en su análogo magnético.

3.2 Polarización y campo de desplazamiento eléctrico

Cuando se trata de dieléctricos sus propiedades eléctricas son equivalentes a una configuración de dipolos eléctricos. Cuantitativamente la polarización se define como el momento dipolar por unidad de volumen, de manera que el momento dipolar total dp , en un pequeño volumen $d\tau$ centrado en r será,

$$dp = p(r)d\tau \quad 3-4$$

Por lo que en términos de un volumen V de un material la polarización se define como,

$$P_{total} = \int_V p(r)d\tau \quad 3-5$$

Es de esperar que exista una relación matemática entre P y E , pero por ahora simplemente se le considerará una descripción del material y se procederá a plantear las consecuencias cualitativas de su existencia. En este sentido se puede afirmar que las moléculas tienen un momento dipolar que tiende a cero si no hay presencia de un campo E . Sin embargo y como ya se mencionó en el apartado

anterior, al introducir un material a un campo E la fuerza que se le asocia a este (ecuación 3-1) provoca que las cargas positivas se orienten en dirección al campo y las negativas en sentido contrario, generando un nuevo estado de equilibrio con un momento dipolar no nulo. A este proceso se le conoce como polarización y cuando ocurre en una molécula se reconoce como que tiene un momento dipolar inducido y que se ha polarizado.⁶³

También existen moléculas que ya tienen distribuciones de carga positiva y negativa separadas, se les conoce como polares y se dice que mantienen un momento dipolar permanente, aunque el momento monopolar sigue siendo cero. Un ejemplo de esto es la molécula de agua (H_2O), donde la carga negativa se agrupa en el oxígeno dejando al hidrógeno con la carga positiva. En ausencia de un campo E estos momentos dipolares permanentes estarán, por lo general, orientados al azar, de manera que el momento dipolar total de todas las moléculas que forman ese volumen seguirá siendo cero. Cuando se aplique un campo E ocurrirá la polarización en dirección al campo E aplicado.

Así como ocurre en magnetismo, existen moléculas que pueden mantener su momento dipolar permanente orientado al campo aunque este ya se haya retirado. Son los llamados ferroeléctricos y se dice que están polarizados permanentemente. Al no tener un comportamiento lineal con respecto al campo E aplicado es de esperarse que presenten una curva de histéresis característica que, tal como se presenta en el siguiente apartado, está íntimamente relacionada con el desplazamiento eléctrico.

Para entender el campo de desplazamiento eléctrico se puede citar el ejemplo expuesto en el libro *Electricity and Magnetism* de Oleg D. Jefimenko⁶⁴, en el que dos placas de metal en un soporte aislante se colocan separadas (Figura 14.a)) de manera que se cargan al conectar en cada placa los terminales opuestos de una batería. Entonces otras dos placas de prueba, similares a las primeras, pero sin ninguna separación, son insertadas en el espacio entre las placas grandes (Figura

14.a)) para luego ser separadas (Figura 14.c)). Si estas placas de prueba se retiran y se mide la corriente en un galvanómetro, este registrará un impulso de corriente, indicando que las placas de prueba se cargan por efecto de las primeras.

Así se pueden cargar dos placas conductoras originalmente descargadas, inicialmente en contacto entre sí, simplemente separándolas en el espacio entre dos placas previamente cargadas. Este proceso de carga se denomina carga de inducción eléctrica, o carga por desplazamiento de carga. La región del espacio donde este proceso de carga se lleva a cabo se llama campo de inducción eléctrica o campo de desplazamiento denotado como D , que también es un vector.

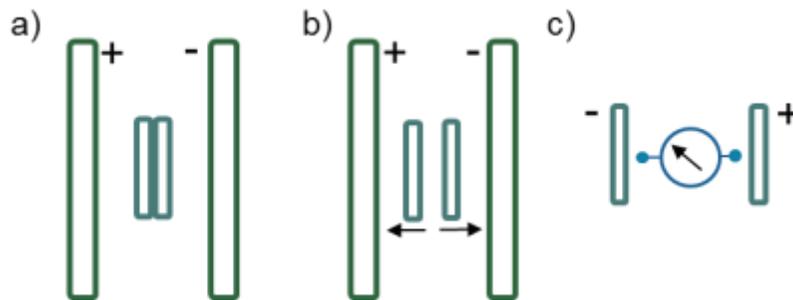


Figura 14. Carga por inducción de dos placas conductoras de prueba.

Otra serie de experimentos en los que se modifica el tamaño de las placas de prueba muestran que el campo de desplazamiento está íntimamente relacionado con el campo eléctrico, a medida que todas las placas se insertan en el mismo punto y están orientadas para adquirir la mayor carga de inducción, la densidad de carga superficial inducida tiende a

$$\sigma_i = \frac{\text{carga inducida en la placa de prueba}}{\text{area superficial ocupada por la carga}} \quad 3-6$$

Es lo mismo para todas las placas por lo tanto, la densidad de carga superficial inducida se puede usar como la medida de la magnitud del campo de desplazamiento. Ahora bien, cuando se hace una medición simultanea del campo

eléctrico E y del campo de desplazamiento se ha demostrado que los vectores E y D están enlazados por la ecuación

$$D = \epsilon_0 E \quad 3-7$$

Siendo ϵ_0 la permitividad del vacío, constante física que describe cómo un campo eléctrico afecta y es afectado por un medio.

Si ahora relacionamos este comportamiento de un conductor con lo antes mencionado para dieléctricos, es necesario considerar que estos materiales se polarizan y que tendrán una contribución a la densidad de carga superficial inducida por lo que la ecuación 3-7 en términos de polarización quedará como,

$$D = \epsilon_0 E + P \quad 3-8$$

Igualmente las unidades se pueden definir en el sistema métrico internacional SI o en el gaussiano, pero en términos de electricidad es mucho más práctico utilizar el SI. La Tabla 5 es un resumen de las unidades utilizadas para estas magnitudes.

Tabla 5. Unidades de medición para las magnitudes eléctricas.

Magnitud	SI
E	Voltio/m (V/m)
P	Coulomb (C) /m ²
D	C/m ²

En conclusión y como ya se ha mencionado a lo largo de este capítulo el campo de desplazamiento encuentra su análogo magnético en la inducción magnética, el campo eléctrico en el campo magnético y la polarización en la magnetización del material. ⁶² Además de que estos son los parámetros de mayor interés para determinar si una ferrita es o no multiferroica, para ello es necesario obtener la curva de histéresis ferroeléctrica.

3.3 Curvas de histéresis en ferroeléctricos

Pareciera que los temas que se hablaron en las secciones 1.2.2 y 1.3 son exclusivas de los materiales magnéticos, sin embargo esto no es así. De manera general es correcto afirmar que los materiales que se distinguen por exhibir algún orden ferroico tendrán la característica común de presentar estructuras de dominio y curva de histéresis. La corriente principal de la investigación ferroeléctrica es estudiar los dominios y su respuesta con respecto a los factores de impacto externo, como la temperatura, el campo eléctrico, el estrés, las fuerzas químicas entre otros.^{61, 65}

Cada material ferroeléctrico tiene un ciclo de histéresis que es único, como una huella dactilar, es por ello que es la herramienta más aceptada para describir a los materiales ferroeléctricos. La Figura 15 nos muestra un ciclo de histéresis ferroeléctrico típico, a través del cual se pueden determinar los parámetros característicos, tales como polarización espontánea (P_s), polarización remanente (P_r) y campo coercitivo (E_c).

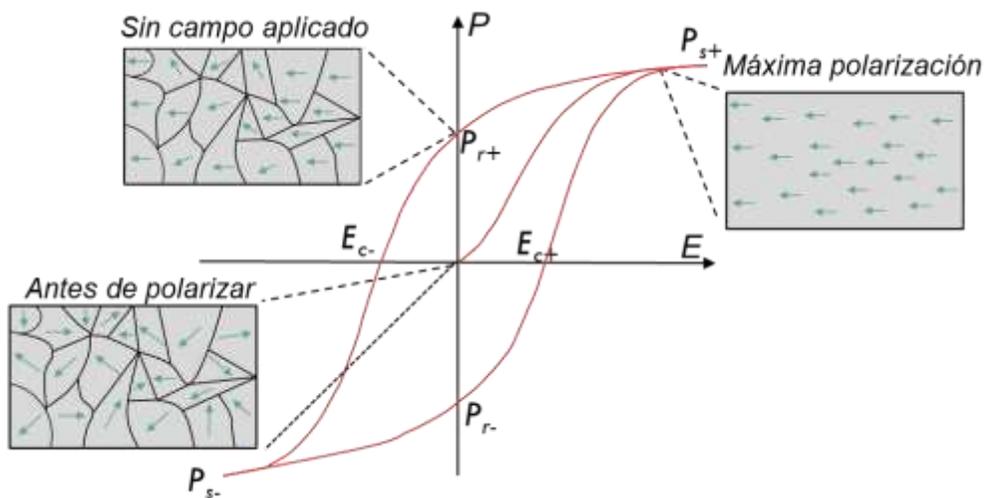


Figura 15. Curva de histéresis típica en ferroeléctricos.

Como es de esperar el ferroeléctrico se encuentra dividido en muchos dominios, de manera que antes de ser polarizado cada dominio tiene un dipolo eléctrico

independiente a los de los dominios vecinos pero con una polarización macroscópica neta de cero. Cuando el campo externo excede el E_c , entonces se alcanza un punto de máxima polarización P_s y en términos macroscópicos el material pasa a ser polar.

Cuando la intensidad del campo eléctrico comienza a disminuir, algunos dominios retrocederán, pero cuando el campo sea cero la polarización de la red será distinta de cero, lo que lleva a la polarización remanente P_r . Para obtener una polarización cero, se necesita un campo eléctrico con dirección opuesta. Dicha intensidad de campo se denomina campo coercitivo (o coercitividad). Si se invierte la intensidad del campo, se observa una reorganización similar de la polarización en la parte del campo negativo.

Para un sistema ferroeléctrico ideal, las curvas de histéresis deben ser simétricas. De tal forma que el campo coercitivo E_c y la polarización remanente P_r , tanto en el sentido positivo como el negativo, deben ser iguales. Sin embargo la forma de las curvas puede verse afectada por muchos factores, como el grosor de las muestras, la composición del material, el tratamiento térmico, la presencia de defectos, los esfuerzos mecánicos, las condiciones de medición, etc.^{65, 66}

Para comprender la información que proporcionan las curvas de histéresis se pueden distinguir cuatro tipos de curvas, de acuerdo con sus características morfológicas. Primeramente está el ciclo de histéresis clásico, tiene la forma de la curva presentada en la Figura 15, en el que la polarización muestra una variación drástica cuando el campo eléctrico externo se acerca al valor de E_c , que demuestra que la mayoría de los dominios se invierten o cambian por el campo externo aplicado con una fuerza de campo coercitivo. Estrictamente hablando, la forma de la curva P-E cerca del E_c no es absolutamente perpendicular al eje horizontal, esto se atribuye a que las paredes de dominio aún continúan en movimiento y no solo existe la rotación de dominios, estos fenómenos en la pared de dominio están influenciados por el tamaño de partícula y la cristalinidad del material. Para

ejemplificar lo anterior se presenta la Figura 16, donde se presentan las curvas de histéresis para la perovskita de BaTiO_3 en forma de monocristal y policristal.

Lo primero que se nota en las curvas de histéresis de la perovskita es una transición desde una curva cuadrada a una alargada conforme aumenta el tamaño de grano. Otra diferencia es la polarización P_s , en el caso de los cerámicos conforme aumenta el tamaño es más difícil alcanzar la saturación y la pendiente de la curva aumenta, esto se atribuye a que al tener granos más grandes los límites de grano contribuyen energéticamente a que existan más dominios y que en términos de energía se requiera más para polarizar el material. Por otro lado en el monocristal los dominios son prácticamente nulos y alcanzar la saturación es muy fácil, por lo que a campos muy bajos la pendiente aumenta rápidamente.⁶⁷

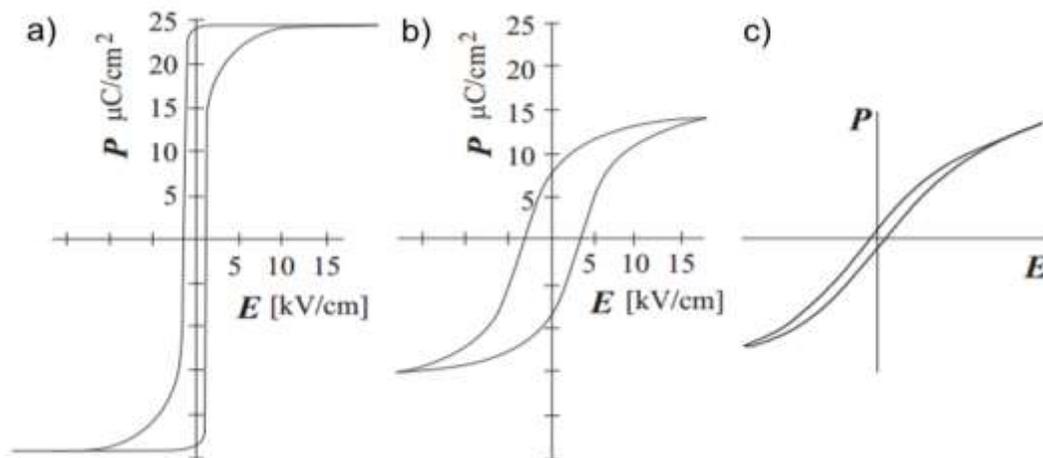


Figura 16. Curva de histéresis de perovskita de BaTiO_3 en a) monocristal, b) cerámico con granos gruesos y c) cerámico de granos finos.⁶⁵

Otro ciclo de histéresis es el de los antiferroeléctricos, cuyo arreglo en cuanto a la distribución de los dipolos eléctricos se muestra en la Figura 17.a. Recordemos que esta organización de los dipolos le infiere una polarización neta macroscópica de cero pero si se aplica un campo eléctrico lo suficientemente alto se puede inducir a una polarización macroscópica, con lo que se produce una transición de fase de antiferroeléctrico a ferroeléctrico. En tal caso las polarizaciones inducidas vuelven a cero a través de otra transición de fase ferroeléctrico a antiferroeléctrico después de

eliminar el campo eléctrico externo. Son precisamente estas características lo que determina la forma de las curvas de histéresis de estos materiales, mejor conocido como ciclo de histéresis doble.

La Figura 17.b muestra un ciclo de histéresis doble antiferroeléctrico típico. Se puede ver que antes de aplicar el campo eléctrico, la polarización neta macroscópica es cero. Al aumentar el campo a un valor crítico (E_f), se induce la transición de fase, seguido de un rápido aumento de la polarización, correspondiente a la polarización de la fase ferroeléctrica. Como la fase ferroeléctrica inducida es metaestable, se produce una transición de fase de ferroeléctrica a antiferroeléctrica con una disminución de campo eléctrico, acercándose al valor de E_a . Este tipo de curvas se presentan solo cuando la energía libre de la fase antiferroeléctrica es ligeramente menor que la de la fase ferroeléctrica.

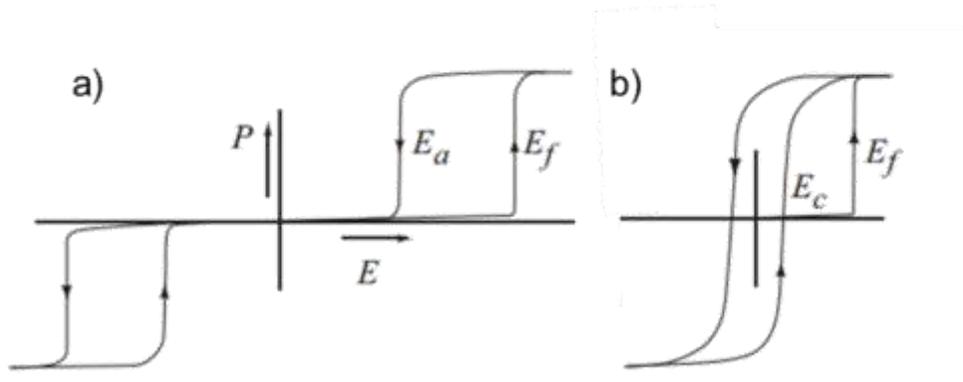


Figura 17. Curvas de histéresis típica de a) un antiferroeléctrico y b) de la ferroelectricidad con un cambio de fase de anti a ferroeléctrico una vez superado el campo E_f .

Otro tipo de histéresis antiferroeléctrica es en el que el material ya tiene un estado metaestable. Una vez que se le aplica un campo eléctrico lo suficientemente alto, se induce la fase ferroeléctrica estable apreciable en el primer cuadrante de la Figura 17.c, que se mantendrá y exhibirá un típico lazo ferroeléctrico en el siguiente campo cíclico.

En los dos tipos anteriores de bucles de histéresis, la característica común es que ambos muestran una forma simétrica con respecto al punto de origen. Sin embargo, en los ferroeléctricos duros los ciclos de histéresis siempre tienen la característica de ser asimétricos, como se ilustra en la Figura 18. Se puede ver que tanto el campo E_c^- como el E_c^+ se desplazan un cierto grado hacia la derecha o hacia la izquierda con respecto al eje horizontal. Normalmente, este cambio se atribuye a la existencia de un campo de polarización interno que se define como,

$$E_{int} = (E_c^+ - E_c^-)/2 \quad 3-9$$

Este cambio está asociado a las imperfecciones como dislocaciones, vacancias, defectos e impurezas que provocan el anclaje o *pinning* de las paredes de dominio. Lo que significa que energéticamente se favorece que una pared de dominio se encuentre sobre un defecto, entonces cuando las paredes del dominio se mueven a través de regiones con una gran densidad de defectos las partículas pequeñas actúan para evitar el movimiento de las paredes al ejercer una presión de fijación que contrarresta la fuerza motriz de empuje, experimentando un movimiento con una amortiguación extrema conocido como anclaje o efecto *pinning*.^{68, 69}

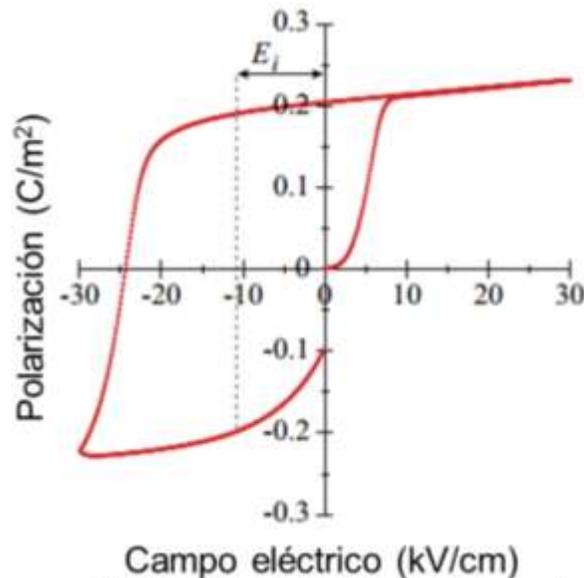


Figura 18. Esquematización de una curva de histéresis asimétrica donde el desplazamiento a la izquierda es resultante del campo de polarización interno.

Una forma muy efectiva de generar una polarización macroscópica neta en este tipo de materiales es variar la amplitud del campo aplicado y entonces las curvas de histéresis pasaran de una forma asimétrica a simétrica con una intensidad de campo eléctrico superior a E_c . La evolución de esta transición se ilustra en la Figura 19.

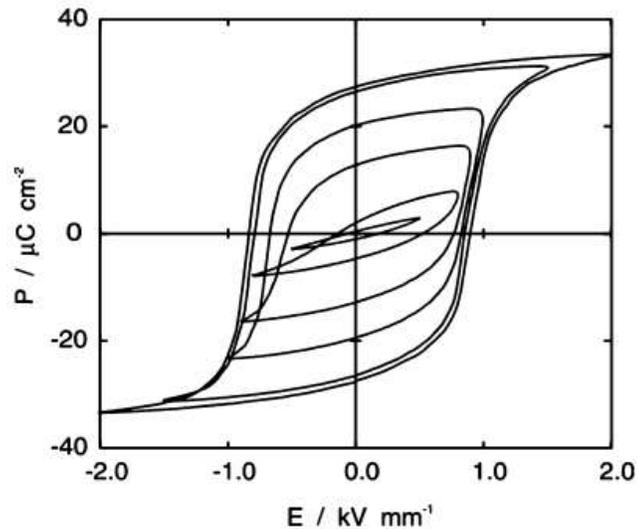


Figura 19. Curva de histéresis obtenida a partir del incremento de la amplitud del campo eléctrico aplicado. Hay una transición de adentro hacia fuera donde la curva pasa de un estado asimétrico a uno con simetría.⁶⁵

El cuarto tipo de curva de histéresis es el delgado, cuyo comportamiento se presenta en la Figura 20. Recordemos que el fenómeno de histéresis está íntimamente relacionado con la cristalinidad y la existencia de los dominios, con los movimientos de pared y de rotación, existe un tipo particular de cristales desordenados en los que existe la presencia de microdominios mejor conocidos como nanoregiones polares (pNr) en las que la polarización, debido a su tamaño característico mucho más pequeño, responde al campo mucho más rápido que los dominios de mayor tamaño lo que da como resultado la curva de histéresis delgada.^{70, 71} La pendiente de la curva, que se relaciona con la constante dieléctrica, disminuye a medida que aumenta el campo eléctrico. Esto pasa debido a que los microdominios son conmutados por el campo externo y dan como resultado una alta respuesta dieléctrica, que se refleja por la pendiente pronunciada, mientras que en los extremos de campo alto, las polarizaciones macroscópicas se inducen y alinean

a lo largo de la dirección del campo. Sin embargo, sin la contribución del movimiento de la pared del dominio, la pendiente se aproxima a su valor saturado.

Desde la curva de P vs E , se puede calcular el área de integración entre el eje de polarización y la curva, que está relacionada con la energía almacenada, siendo mucho más alta que la de los ferroeléctricos normales.

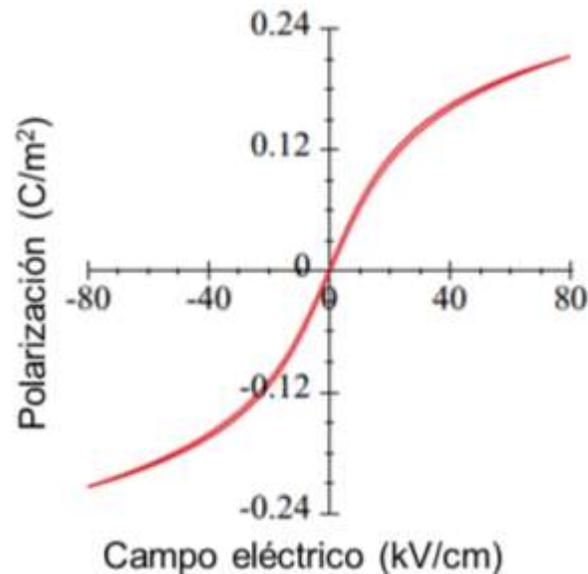


Figura 20. Curva de histéresis para un relajador ferroeléctrico típico.

Los ferroeléctricos que presentan este comportamiento son conocidos como ferroeléctricos relajadores. Este comportamiento no es del todo comprendido por la comunidad científica por lo que se pueden encontrar diversos estudios que tienen el objetivo de explicar el origen del comportamiento relajador en los materiales ferroeléctricos. Se plantea que para estos materiales en el estado paraeléctrico se evidencia la aparición de pequeñas regiones polares de tamaño nanométrico, a la denominada temperatura de Burns (B_T), y que la dinámica de estas nanoregiones influye en el comportamiento dieléctrico del sistema.^{71, 72}

Con los cuatro tipos de curvas de histéresis ferroeléctricos expuestos es importante aclarar que así como sucede en ferromagnéticos, los ferroeléctricos también se ven afectados por el tamaño de partícula, es decir el comportamiento

del tamaño de partícula que se muestra en la Figura 16 es también perceptible en los otros tres tipos de curvas presentados.

Ahora que se tiene en cuenta que los vectores de campo de desplazamiento, campo eléctrico y polarización son los parámetros de mayor interés para determinar si una ferrita es o no multiferroica, es prudente analizar los ya tan mencionados trabajos donde se exhibe la existencia de multiferroelectricidad en ferritas M.

3.4 Estado del arte de ferritas multiferroicas

Cuando se trata de desarrollar multiferroicos lo ideal es obtener un material monofásico que simultáneamente pueda exhibir altas polarizaciones magnéticas y eléctricas a temperatura ambiente pero, como ya se referenció en capítulos anteriores, esta es una tarea bastante complicada.

Algunos artículos atribuyen el comportamiento ferroeléctrico de las hexaferrita a que tienen una estructura cristalina similar a la de perovskita.^{60, 73, 74} Como ya vimos, dentro de la estructura cristalina de las hexaferritas M existen nueve capas de iones oxígeno distribuidas de manera tal que entre estas se pueden distinguir 2 sitios trigonal bipiramidales, 2 tetraédricos y 10 octaédricos, siendo en estos últimos donde se encuentra la similitud con las perovskitas.¹¹ En este caso el sitio octaédrico FeO_6 tiene la peculiaridad de estar distorsionado, con una distribución tal como la que se muestra en la Figura 21. Normalmente en este tipo de sitios el catión Fe^{2+} se encuentra en el centro rodeado por los aniones de oxígeno de manera que un plano de cuatro átomos cortan el átomo central y los otros dos se encuentran en el plano perpendicular al antes descrito (tal como sucede en la Figura 21.a).⁶⁰

Debajo de la temperatura eléctrica de Curie el catión se desplaza a lo largo del eje b, y los aniones de oxígeno perpendiculares a este se desplazan a lo largo del eje a en direcciones opuestas. Entonces el enlace entre O2, O4 y el Fe ya no forma un ángulo de 180° , sino que forma un ángulo abierto como el de la Figura 21.b) que

puede inducir a la polarización espontánea. Guolong Tang y colaboradores han estimado que este desplazamiento del enlace Fe-O es de aproximadamente un 5% de la longitud total del enlace.^{73, 75}

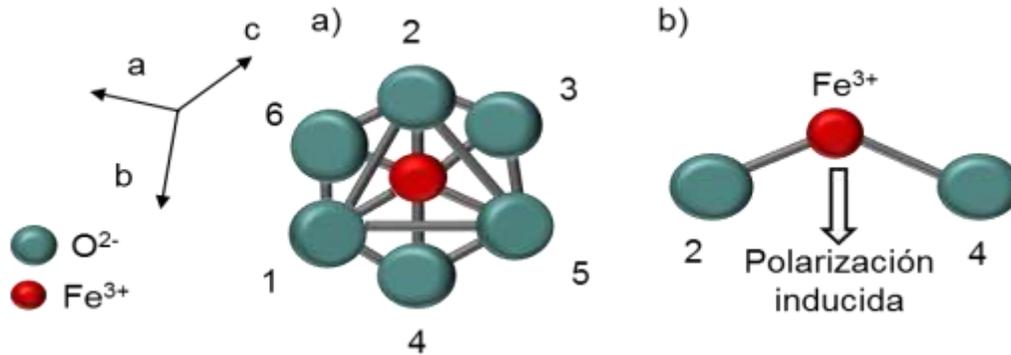


Figura 21. Ilustración del proceso de polarización en la ferrita donde para un sitio a) octaédrico normal no hay polarización resultante, pero b) para el sitio distorsionado si hay un polarización neta.

Sin embargo en la práctica obtener una estructura sin deficiencias de oxígeno no es tan fácil, por lo que las ferritas se ven limitadas por este carácter químico – estructural. Esta deficiencia de oxígeno de la que se habla, o vacancias de oxígeno están asociadas a las temperaturas de tratamiento tan altas por las que se hace pasar a las ferritas para su obtención.⁹ Otro efecto de la temperatura y las vacancias de oxígeno es la reducción de los iones de Fe^{3+} a Fe^{2+} que como bien lo reportan Hussain y colaboradores los iones Fe^{2+} tienen afinidad por los sitios octaédricos de la hexaferrita lo que disminuye la polarización resultante.³²

Para abordar esta problemática Guolong Tang y colaboradores han desarrollado un método de síntesis a base de precursores poliméricos, que consiste en 6 tratamientos térmicos, donde primeramente se generan pellets del material que después son tratados térmicamente a 450 °C durante 1 h, luego se muelen y vuelven a sinterizar a la misma temperatura por el mismo tiempo, esto con la finalidad de remover completamente los componentes orgánicos. Una vez eliminados los solventes orgánicos se procede a obtener la hexaferrita M mediante

otro tratamiento térmico aplicado en rangos de temperatura de 1000 a 1300 °C durante 1 h.^{8, 9, 10}

Finalmente las hexaferritas se someten en tres ocasiones a un tratamiento térmico a 700 °C durante 3 h, cada uno en atmósfera de O₂, esto para remover las ya mencionadas vacancias de oxígeno y promover la oxidación del Fe²⁺, formado como efecto del tratamiento térmico a altas temperaturas.

Específicamente los materiales de partida que utilizan Guolong T. y colaboradores son acetatos con la formula (Me (CH₃COO)₂·3H₂O) donde Me puede ser Ba²⁺, Sr²⁺ o Pb²⁺ y acetil cetona férrico (C₁₅H₂₁FeO₆). Los resultados dependiendo del metal de sustitución utilizado se desglosan a continuación en la Figura 22.

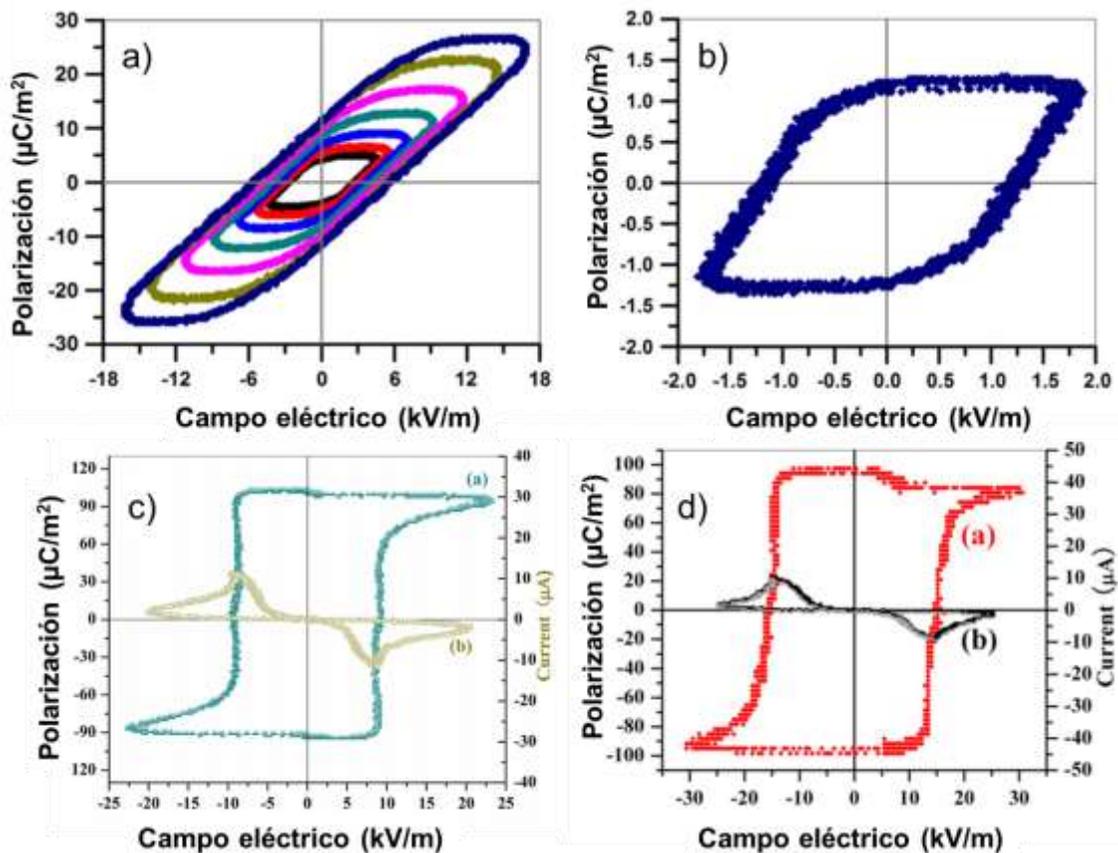


Figura 22. Resultados obtenidos por Guolong Tan y colaboradores aplicando la metodología con precursores poliméricos y tratamiento térmico de 7 etapas para a)

BaFe₁₂O₁₉ tratado a 1200 °C, b) BaFe₁₂O₁₉ tratado a 1300 °C, c) SrFe₁₂O₁₉ tratado a 1150 °C y d) Pb Fe₁₂O₁₉ tratado a 1000 °C.^{8, 9, 10}

Como puede observarse en las 3 ferritas M se obtienen curvas de histéresis ferroeléctrica del tipo clásico. En el caso de la ferrita de Ba, Figura 22.a) y b), primeramente se aplicó un tratamiento térmico a 1200 °C durante 1 h pero la densificación que se obtuvo fue muy baja. Después de que la cerámica de BaFe₁₂O₁₉ se sinterizó a 1300 °C durante 1 h, el tamaño de grano y la densificación que se alcanzó en este trabajo fue de 5.23 g/cm³, lo que representa un 96.7% del valor teórico reportado. Sin embargo una mayor densificación no es del todo positiva, si se tiene en cuenta el aumento del tamaño de partícula conforme aumenta la temperatura.¹⁰

En este sentido Guolong y colaboradores obtuvieron una polarización remanente de 11.8 y 1.6 μC/cm² para 1200 y 1300 °C respectivamente. Además de un campo coercitivo de 5.8 y 1.25 kV/m para 1200 y 1300 °C respectivamente. Por lo que se puede concluir de este trabajo para ferritas de Ba que la ferroelectricidad se redujo con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico debido al aumento en el tamaño de partícula de la hexaferrita.¹⁰

Las investigaciones correspondientes a la ferrita de estroncio, Figura 22.c), mostraron resultados muy similares a los de Ba. Aunque en este caso prácticamente se alcanzó la polarización de saturación, hecho que queda evidenciado al no haber un cambio en el cuadrante que corresponde al campo eléctrico aplicado de 10 a 25 kV/cm. El valor de polarización remanente fue de 103 μC/cm² unas 8 veces más que el valor reportado (15 μC/cm²) sin tratamiento de O₂.^{9, 73} Finalmente la ferrita de plomo fue la que alcanzó el valor más alto de polarización remanente, con un valor estimado de 104 μC/cm², que es casi 5 veces mayor a los 21 μC/cm² antes reportados para este material sin el tratamiento en atmósfera de oxígeno.^{8, 76}

Lo interesante y cuestionable de los trabajos de Guolong y colaboradores son el número de tratamientos térmicos que llega a ser exagerado y que cae en contradicción con lo reportado en la literatura y el efecto que esto tiene en las propiedades magnéticas, que a decir verdad no son exploradas a detalle en esta serie de artículos presentados por Guolong y colaboradores y que es una de las expectativas a cubrir en el presente proyecto.

Capítulo IV

Técnicas experimentales

Las investigaciones que se han hecho en torno a las hexaferritas tipo M han generado un gran número de métodos de preparación que incluyen métodos como sol-gel ^{77, 78}, síntesis hidrotérmica ⁷⁹, el método de coprecipitación química, el cerámico ⁸⁰, etc. Para la preparación de las muestras en el presente proyecto se utilizó la vía de coprecipitación química, dado por las propiedades magnéticas que se pueden obtener de las ferritas M.

Para justificar ampliamente la ruta de síntesis seleccionada a continuación se describe la vía implementada y se hace una comparación con el método más utilizado.

4.1 Método cerámico

A nivel industrial el método más utilizado para la obtención de imanes permanentes compuestos de ferritas M es el cerámico. ^{81, 82} En la Figura 23 se esquematizan los pasos generales para este tipo de síntesis, primeramente se mezclan las materias primas (por lo regular óxidos de hierro con carbonatos y óxidos del metal que sustituya a la ferrita), posteriormente se hace un mezclado y molienda más finos en un molino planetario de bolas. En la segunda etapa se hace un precocido en un rango de temperatura entre 900 y 1300 °C, valores entre los que la materia prima reacciona completamente para formar la hexaferrita M. En aras de alcanzar la homogeneidad en las ferritas y obtener partículas de un tamaño promedio de 1 μm , se aplica otra molienda.

Después de todo este proceso ya solo queda obtener la pieza, es aquí donde ocurre la llamada conformación y, puede ser de forma isotrópica, donde el polvo simplemente se seca por pulverización y se comprime en seco para obtener la forma requerida o, de forma anisotrópica donde el conformado puede ser en seco o en húmedo, lo especial es que se aplica un campo magnético externo durante el

conformado. Finalmente las piezas formadas se sinterizan nuevamente entre 1100 y 1400 °C para producir un material cerámico denso.



Figura 23. Esquematización de la síntesis vía cerámica.

En este tipo de síntesis el problema es la temperatura de tratamiento térmico, toma tiempos prolongados lo que resulta en tamaños de partícula del orden de las micras, resultando en una coercitividad inferior a la que se obtiene por coprecipitación química según vimos en la Tabla 4. La temperatura tiene un impacto importante en la generación de vacancias de oxígeno que están íntimamente relacionadas con las propiedades ferroeléctricas.⁹

4.2 Coprecipitación química

Este método consiste en lograr la reacción de estado sólido del compuesto deseado a través de la reacción de distintas especies precursoras, para ello se realiza una mezcla con los iniciadores, que pueden ser cloruros o nitratos tanto de hierro como del metal que se posicionará en la estructura M en una disolución acuosa de hidróxido de sodio o de carbonato sódico. Como se ha referenciado este método de síntesis a bajas temperaturas de tratamiento térmico fue aplicado por primera vez por Haneda y colaboradores.³⁵

La principal ventaja de este método comparado al cerámico, es que se pueden generar partículas de tamaño reducido, del orden de 0.1 μm . Por lo que se pueden

obtener campos coercitivos del orden de los 6 KOe, cuyo valor es muy cercano al límite teórico predicho por Stoner Wohlfarth.³⁵ Además este método permite obtener materiales de alta pureza y libres de tensiones, de tal forma que no es necesario aplicar molienda y es posible obtener la conformación conveniente de las partículas a temperaturas de tratamiento relativamente bajas.⁸² En conclusión las propiedades magnéticas de las ferritas obtenidas por este método son superiores a las ferritas preparadas por el método cerámico convencional.

La vía utilizada para el presente proyecto es la propuesta por Haneda y colaboradores, para preparar la solución precursora se utilizaron nitratos tanto de hierro (Fe) como del metal $Me = Ba, Sr$ o Pb de la firma Sigma Aldrich con un grado de pureza *ACS Reagent* $\geq 99\%$. Éstos fueron disueltos en 200 ml de agua desionizada con una relación estequiometría 1:11. Además se preparó una solución básica de hidróxido de sodio (NaOH) con carbonato de sodio (Na_2CO_3) disueltos en 400 ml de agua desionizada, ambos de la firma Sigma Aldrich con un grado de pureza *Reagent* $\geq 98\%$ y *BioXtra* $\geq 99\%$ respectivamente.

Tal como se describe en la Figura 24, la solución básica se colocó en agitación para después añadir paulatinamente (gota a gota) la solución precursora. Una vez que toda la solución precursora se ha añadido y se ha mezclado con la solución básica se forma un precipitado, producto de la formación de los óxidos del Fe y el metal empleado. El precipitado con un pH aproximado de 14, que de acuerdo a lo reportado por el equipo de colaboración de Haneda, no es ideal para la formación de las ferritas, fue filtrado y lavado con agua desionizada en repetidas ocasiones hasta lograr reducir el pH a 6.5. El precipitado finalmente se secó a una temperatura aproximada de 60 °C para ser tratado térmicamente en una mufla de la marca Thermo Scientific tipo FB13000. La rampa de temperatura fue de dos escalones uno a 300 °C y el segundo en el que a diferentes cantidades del mismo precipitado se aplicaron rangos de temperatura desde 700 °C hasta 1100 °C por 2 horas, esto con la finalidad de monitorear la formación de las ferritas M.

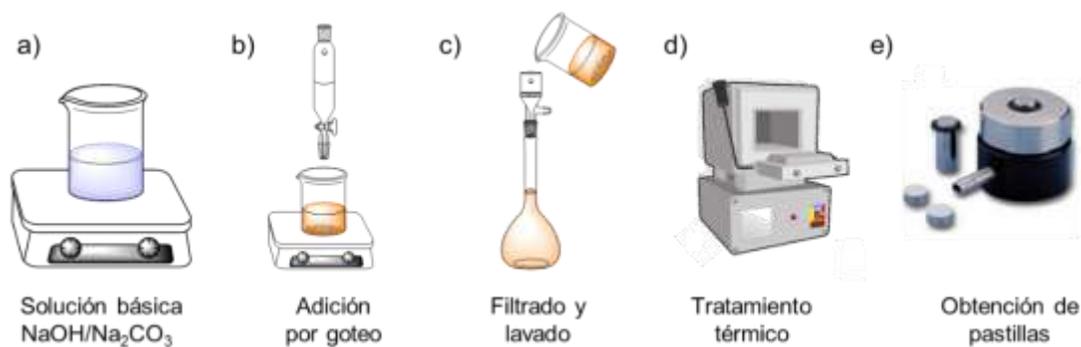


Figura 24. Esquema de la metodología utilizada para la síntesis de las ferritas de Ba-M, Pb-M y Sr-M.

Como se verá en el capítulo posterior para las mediciones eléctricas es necesario tener conformados del tipo pastillas, por lo que a esta síntesis se le agregó un paso extra. Se agregaron 500 mg del material a un molde, tal como el de la Figura 24.e) de la marca Specac de 13 mm de diámetro. Una vez sellado el molde se le aplicó una presión de 5 toneladas/cm², el conformado fue nuevamente tratado en la mufla en un rango de temperatura de 960 a 1100 °C, esto con la finalidad de ver el efecto de la temperatura en las propiedades de las pastillas.

Capítulo V

Caracterización de ferritas M

5.1 Difracción de rayos X

Esta técnica de análisis estructural se desarrolló en 1912, cuando se establece por primera vez de manera precisa la naturaleza de los rayos X y a la par se explica el fenómeno de difracción en cristales. En esencia la difracción de rayos X (DRX) consiste en iluminar un arreglo de cristalitas de modo que un número sustancial se encuentre en la orientación correcta para difractar.

La información que se obtiene como producto de la interacción entre los rayos X y los cristales es un difractograma y de este se puede obtener información bastante amplia; desde la determinación de composición, porcentaje de cristalinidad, tamaño de cristal hasta el monitoreo de transición de fase y reacciones en estado sólido, casi en tiempo real al registrar los patrones de difracción de rayos X en función del tiempo, la presión y / o la temperatura.

Los difractómetros usados a nivel laboratorio para la implementación de esta técnica consisten de un tubo sellado de rayos X con un objetivo de cobre, molibdeno u otro metal y de un detector de la señal difractada, ambos colocados de manera tal que se cumpla la ley de Bragg que rige este tipo de experimentos. Con la finalidad de explotar capacidades específicas de esta técnica se han desarrollado diferentes configuraciones para los difractómetros que van desde la cámara simple Debye-Scherrer hasta la de Bragg-Brentano, siendo esta última la de mayor implementación por su amplio rango de análisis en cuanto a la naturaleza de los analitos. La configuración de este último se presenta en la Figura 25.

Los difractogramas del presente proyecto se obtuvieron a temperatura ambiente empleando un difractómetro BRUKER modelo axs D8 advance, con una fuente de Cu de longitud de onda correspondiente a 1.54056 Å. Para el análisis los polvos fueron finamente molidos utilizando un mortero de ágata.

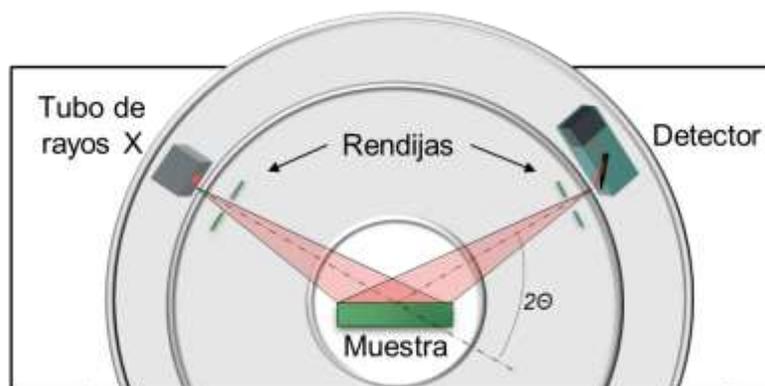


Figura 25. Geometría Bragg-Brentano de un difractómetro típicamente utilizado en centros de investigación.

5.2 Microscopia electrónica de barrido

Una interacción de vital importancia para el análisis microestructural es la de los electrones con la materia, esto por su capacidad para generar imágenes de alta resolución que serían imposibles mediante un sistema óptico. En este caso el microscopio electrónico de barrido, SEM por sus siglas en inglés, es capaz de producir imágenes con una resolución de hasta 1 nm, revelando detalles de superficie o características topográficas, morfología, distribución de fase, diferencias de composición, estructura cristalina y la presencia de defectos eléctricos.⁸³

Al ser una técnica que se basa en la manipulación de electrones, el equipo consiste en su mayoría de electroimanes que se encargan de focalizar la fuente de electrones en el área de análisis deseada, tal como se muestra en la Figura 26.

Una vez que los electrones provenientes del cañón interactúan con la muestra se desata una serie de mecanismos que hacen necesario incluir más de un detector y que proporcionan información variada de la muestra. Primeramente puede ocurrir una interacción inelástica donde hay transferencia de energía del haz de electrones a la muestra que es capaz de expulsar uno o varios electrones cercanos al núcleo

de la muestra, estos electrones son de muy baja energía (por debajo de 5eV) y se encuentran muy cercanos a la superficie (5 a 50nm de profundidad) por lo que proporcionan valiosa información topográfica de la muestra.

Por otro lado, los electrones retrodispersados que son reflejados fuera de la muestra cuando el haz de electrones incide con mayor energía sobre ella de manera elástica, se utilizan para obtener información sobre la composición química de la muestra mediante contraste por número atómico (Z), en las que las fases con mayor Z aparecen más brillantes que las fases con Z inferiores.⁸³

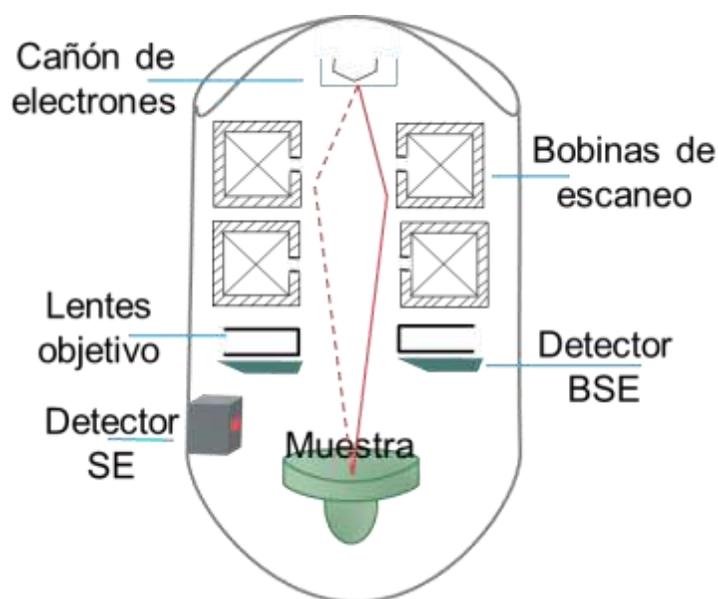


Figura 26. Esquema del sistema que conforma un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Con el objetivo de obtener un relieve claro de los polvos sintetizados se realizaron mediciones en un microscopio electrónico de Barrido dual beam FEI-Helios Nanolab 600. Las micrografías obtenidas fueron de alta resolución, donde la preparación de las muestras fue mediante el montaje de pedazos del material sobre cinta de carbono, en algunos casos fue necesario añadir un tratamiento de oro ya que la magnetización propia del material distorsionaba la imagen y el relieve obtenido era muy pobre.

5.3 Magnetometría vibracional

Cuando se trata de realizar mediciones magnéticas y de obtener ciclos de histéresis la técnica usada por excelencia es la magnetometría de muestra vibrante (VSM), el principio del funcionamiento de dicha técnica se desarrolló en 1959 por S. Foner.⁸⁴ En principio lo que se mide es el momento magnético de una muestra deseada a partir de la inducción magnética, esto en una muestra que se encuentra vibrando mientras se le aplica un campo magnético uniforme.

Con el paso de los años el sistema propuesto por S. Foner se ha modificado y hoy en día existen equipos como el PPMS (por sus siglas en inglés), donde se pueden realizar multitareas, tales como medición del calor específico, la susceptibilidad, transporte eléctrico y térmico (como el efecto Hall y Seebeck), y las mediciones magnéticas propias de un VSM.

En la Figura 27 se presenta un esquema general de un PPMS funcionando en la modalidad de VSM. En principio la muestra está sujeta a uno de los extremos de una varilla que se encuentra inmersa en la región de aplicación del campo magnético y el otro extremo de la varilla esta fija al sistema de vibración mecánica, que tiene un movimiento vertical a una frecuencia constante.

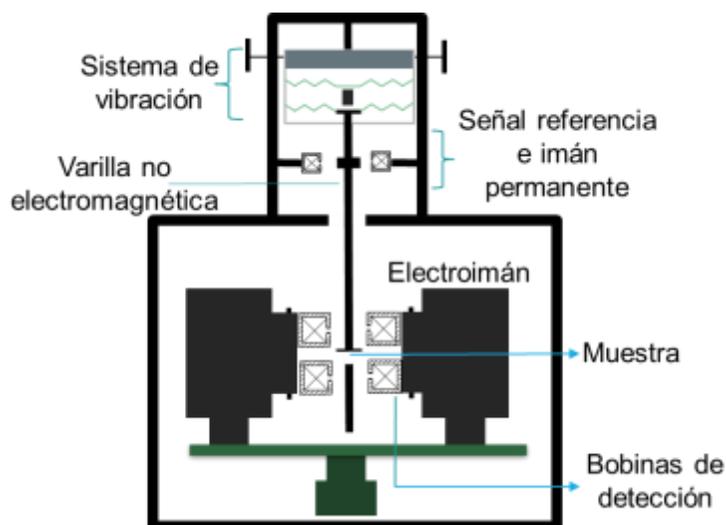


Figura 27. Esquema básico de un magnetómetro de muestra vibrante (PPMS).

Una vez iniciada la prueba la muestra se pone a vibrar y se aplica un campo magnético H constante que cambia la magnetización de la muestra. El cambio de flujo induce un voltaje alternante en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. Este voltaje se amplifica, generalmente con un amplificador de bloqueo (Lock – In), que es sensible solo a las señales en la frecuencia de vibración asegurando que la señal será proporcional a la magnetización inducida en la muestra por el campo H producido por el electroimán. El amplificador de bloqueo debe estar provisto de una señal de referencia a la frecuencia de vibración, que puede provenir de un sensor óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema de accionamiento. El aparato está calibrado con una muestra de momento magnético conocido, se monta sobre el mismo eje de la muestra y puede ser un imán permanente o una bobina alimentada con corriente constante, el circuito electrónico que corresponde al VSM se presenta en la Figura 28.

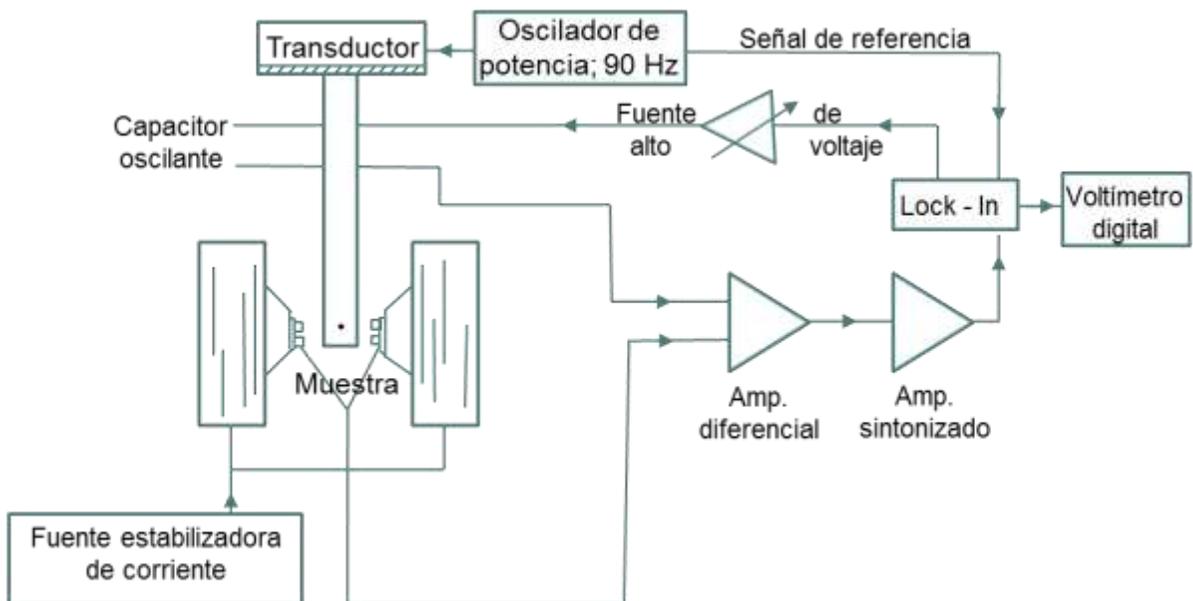


Figura 28. Circuito electrónico de un VSM.

El VSM es muy versátil y sensible. Además puede usarse tanto para sustancias magnéticamente duras como blandas. El equipo utilizado para las mediciones magnéticas que se presentan en este trabajo corresponde a un Quantum Design,

Inc. modelo P525, capaz de aplicar campo magnéticos de 9 Tesla y hacer análisis con temperatura en un rango de 1.2 K –a 400 K.

5.4 Mediciones eléctricas

Un parámetro típico para la deducción de la ferroelectricidad en materiales son las curvas de histéresis eléctricas, donde se representa el cambio de polarización contra el campo aplicado. Para obtener este tipo de curvas se utiliza el circuito de Sawyer y Tower, cuyo desarrollo se da en 1929 a partir del descubrimiento de la ferroelectricidad.⁸⁵

En principio esta técnica consiste en aplicar un potencial a la muestra que se encuentra en forma de oblea o pastilla, para después medir la carga que fluye desde y hacia los electrodos del ferroeléctrico en cuestión. En la Figura 29 se muestra de manera muy general la conformación del circuito Sawyer-Tower.

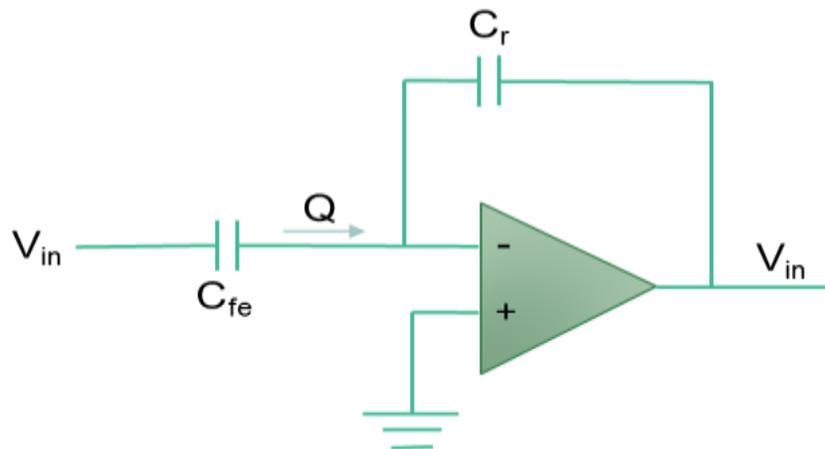


Figura 29. Circuito de Sawyer – Tower para medir propiedades ferroeléctricas.⁸⁶

En esta figura C_{fe} es el capacitor, cuyo dieléctrico es el ferroeléctrico a estudiar, C_r es un capacitor de retroalimentación de valor conocido, 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, pues ambas entradas del circuito operacional se mantienen siempre al mismo potencial, como consecuencia de esto C_{fe} recibe

completamente el potencial V_{in} de manera que por efectos de impedancia el potencial de salida será proporcional a la carga eléctrica almacenada Q entre la capacitancia del capacitor de referencia (Q/C_r), entonces la polarización es obtenida a partir del razonamiento matemático planteado en el capítulo 3.

En los materiales ferroeléctricos, además de la corriente ferroeléctrica existen otras corrientes indeseables, las cuales producen una deformación de los lazos de histéresis, provocadas por la existencia de una capacitancia lineal (C) y una resistividad (ρ) en la muestra del material, lo que provoca entre otros el efecto de que el extremo del lazo de histéresis sea redondeado.^{87, 88} A través del tiempo se han realizado varias modificaciones y se ha perfeccionado el circuito S-T y para obtener el lazo de histéresis verdadero, compensado de estas corrientes no ferroeléctricas. Incluso se han desarrollado equipos que permiten la medición de piezoelectricidad sin la necesidad de hacer un cambio de equipo o de algún aditamento especial.

Para el análisis de los materiales sintetizados a las obleas preparadas de acuerdo a lo expuesto en la sección 4.2, se les agregó una capa delgada de plata, en ambos extremos. Las mediciones que aquí se presentan fueron realizadas tanto en el Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav) unidad Querétaro, como en nuestro laboratorio, empleando en ambos casos un equipo Multiferroic II/500 de alto voltaje de la firma Radiant Technologies aplicando voltajes entre 500 - 4000 V.

Capítulo VI

Resultados y discusión

A continuación se presentan los resultados y la correspondiente discusión de los mismos, donde primeramente se hablará del análisis estructural, resultado del método de síntesis implementado para seguir con las propiedades magnéticas de las hexaferritas M sintetizadas. Finalmente se presentan resultados preliminares de las mediciones de histéresis eléctrica realizadas a las pastillas de cada ferrita.

6.1 Caracterización estructural, morfológica y de composición

6.1.1 Difractogramas de polvos de ferritas M

Como hemos mencionado resulta de vital importancia que las muestras a estudiar se sometan a un riguroso análisis morfológico y estructural que permita asegurar la presencia mayoritaria de las fases a estudiar en las muestras sintetizadas. Por dicha razón se realizaron tratamientos térmicos a diversas temperaturas para a través del criterio mencionado seleccionar las condiciones con las que se tratarían térmicamente las muestras a ser sometidas a mediciones magnéticas y eléctricas.

Cabe aclarar que todos los difractogramas que en esta sección se presentan fueron realizados a partir de los polvos luego del proceso de coprecipitación química y el tratamiento térmico correspondiente. Primeramente en la Figura 30 se presentan los difractogramas de las ferritas de bario tratadas térmicamente en un rango de temperatura de 750 a 1000 °C. En primera instancia todos los difractogramas confirman la formación de la estructura cristalina magnetoplumbita con simetría hexagonal, que comienza a formarse desde una temperatura muy baja (~750 °C) y claramente existe una evolución de la estructura cristalina magnetoplumbita al aumentar la intensidad de difracción conforme aumenta la temperatura de tratamiento, esto sin la presencia significativa de fases remanentes o contaminantes.

Además los picos se van definiendo en términos de resolución, sinónimo de que hay un aumento en la cristalinidad de las ferritas. Sin embargo cuando la temperatura es de 960 °C se nota una pérdida en la definición de los picos y en la intensidad de la señal lo que significa que a altas temperaturas se pierde la cristalinidad del material, este fenómeno se nota mayormente en los picos principales (1 0 7) y (1 1 4) ubicados entre 30 y 35 °, así como en los más pequeños indexados como (0 0 10) y (1 0 9) ubicados entre 35 y 40 °.

En todos los difractogramas existe una correspondencia uniforme con los datos reportados de la carta cristalográfica con número 00-039-143 tomada de la base del *International Center of Diffraction Data (ICDD)* encargado de recopilar difractogramas de distintas estructuras cristalinas.⁸⁹

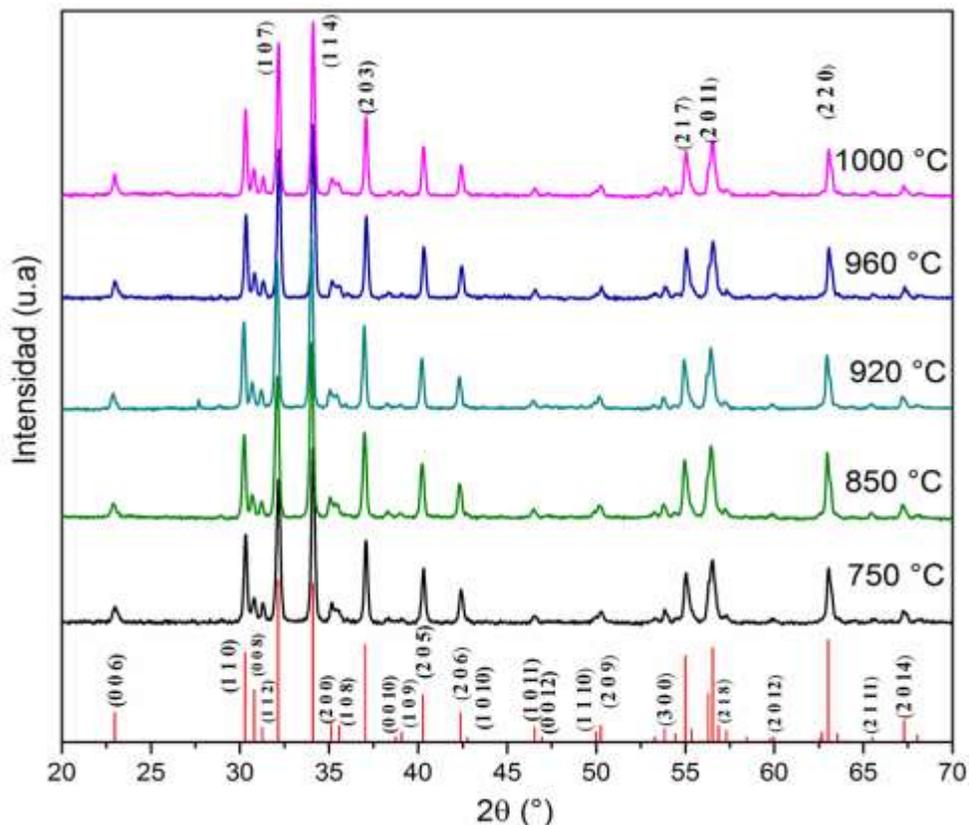


Figura 30. Difractogramas de polvos coprecipitados de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, carta cristalográfica de referencia 00-039-143. *fase Fe_2O_3 .⁸⁹

Igualmente en la Figura 31 se exhiben los difractogramas de los polvos de ferrita de Pb-M tratados térmicamente en un rango de temperaturas de 750 a 1000 °C. Como en el caso de la ferrita de Ba-M la magnetoplumbita comienza a formarse desde los 750 °C pero en este caso se observa la presencia de señales asociadas a óxido férrico (Fe_2O_3) que se inhiben conforme aumenta la temperatura hasta prácticamente desaparecer a 920 °C, esta mezcla de fases está asociada a los procesos de nucleación del material que son más lentos que en la ferrita de Ba-M. Otro fenómeno que se evidencia a los 1000 °C es la reaparición de la fase de óxido férrico que ocurre debido a que el plomo tiende a evaporarse alrededor de los 980 °C, también se aprecia una disminución en la intensidad y la reducción del ancho medio de los picos lo que indica que el tamaño de cristal aumenta a medida que se incrementa la temperatura.⁹⁰

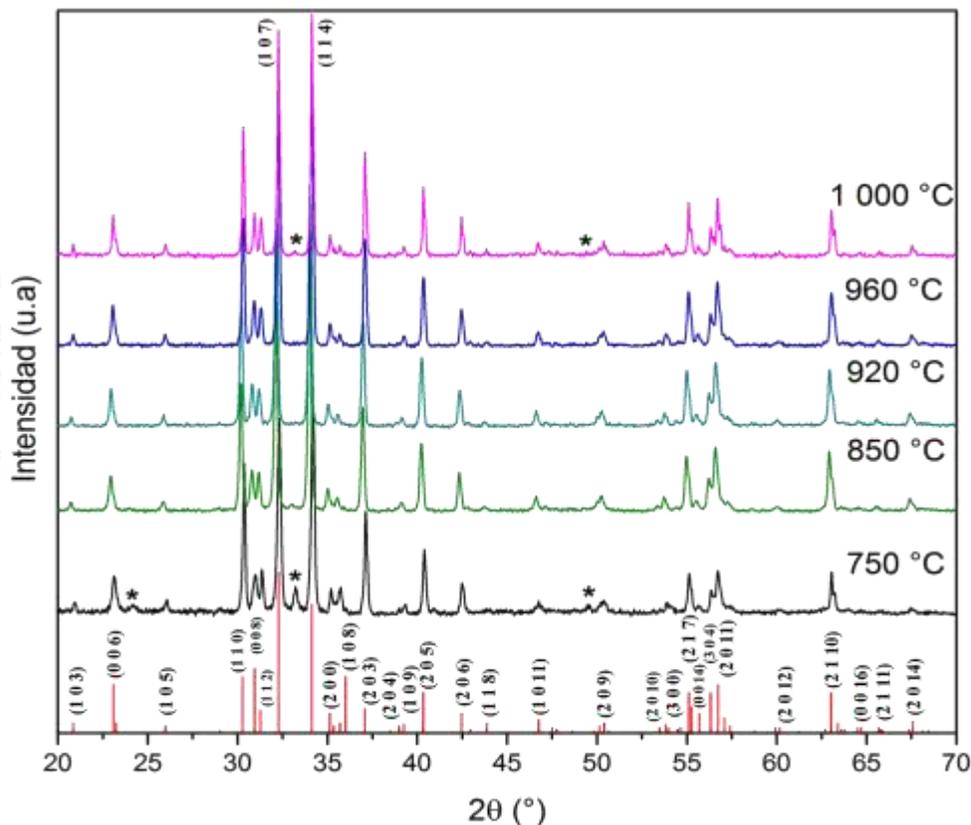


Figura 31. Difractogramas de polvos coprecipitados de $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$, carta cristalográfica de referencia 00-041-1373. *fase Fe_2O_3 .⁹¹

Más allá de la fase de Fe_2O_3 encontrada, los difractogramas de la Figura 31 exhiben una correspondencia uniforme con los datos reportados acorde a la carta cristalográfica con número 00-041-1373 encontrada en el *ICDD*.⁹¹

Finalmente en la Figura 32 se observan los difractogramas para los polvos de ferritas de Sr-M tratadas térmicamente en un rango de temperatura de 850 a 1000 °C. Igualmente los difractogramas de la Figura 32 presentan una buena correspondencia uniforme con los datos reportados acorde a la carta cristalográfica con número 00-033-1340 encontrada en el *ICDD*.⁹²

La evolución esperada de la estructura cristalina magnetoplumbita comienza a darse desde los 850 °C sin embargo la presencia de remanentes asociados al óxido férrico son significativos lo que hace pensar que el proceso de formación de esta estructura es lento comparándolo a los dos sistemas anteriores. No es sino hasta los 920 °C que se forma adecuadamente la estructura cristalina hexagonal.

La otra cuestión de importancia que se nota en los difractogramas de la Figura 32 es que al aumentar la temperatura a 960 °C se aprecia una clara pérdida de la cristalinidad y un aumento del tamaño de cristal, ya que los picos sufren un angostamiento, lo que se nota especialmente en los picos (2 0 1) y (1 0 8) ubicados a la altura de 35 °, es decir las mejores condiciones estructurales para la ferrita Sr-M se obtienen a los 920°C.

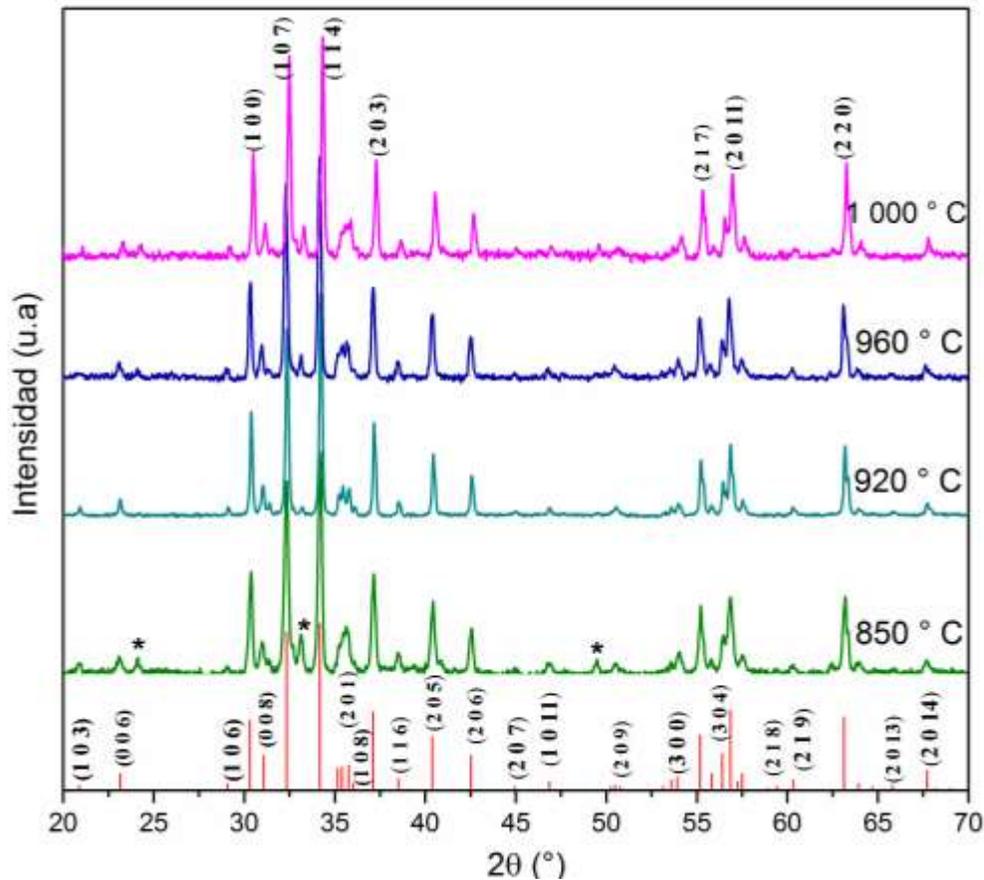


Figura 32. Difractogramas de polvos coprecipitados de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, carta cristalográfica de referencia 00-033-1340. *fase Fe_2O_3 .⁹²

6.1.2 Micrografías SEM

La morfología de las muestras, distribución y tamaño de partículas constituyen un factor importante que está íntimamente relacionado con las propiedades magnético -eléctricas de los compuestos, por lo que a continuación se mostraron los análisis de las micrografías SEM para aquellas muestras que evidenciaron mejores resultados estructurales de acuerdo a lo visto en el epígrafe anterior.

En la Figura 33 se presentan las micrografías para el sistema de Ba-M, tomadas con electrones secundarios para Figura 33.a) y retrodispersados para la Figura 33.b) así mismo las magnificaciones corresponden a 50000X y 100000X respectivamente.

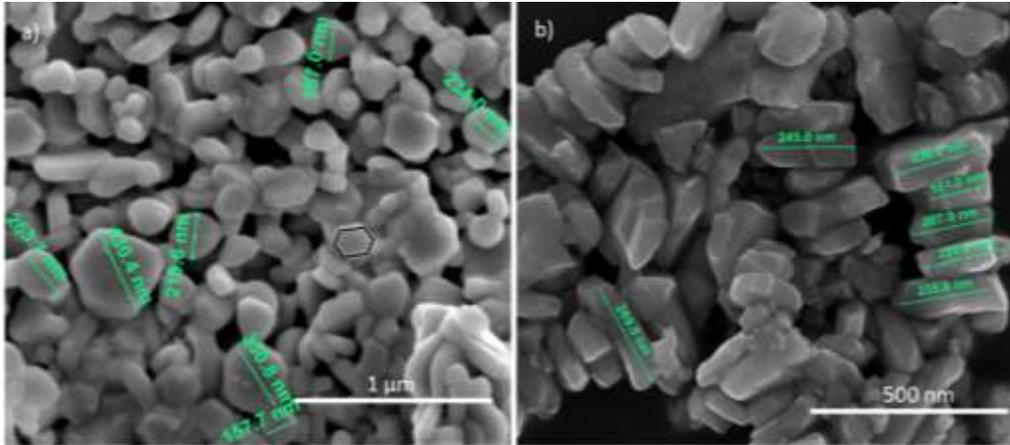


Figura 33. Micrográficas SEM de polvos coprecipitados de Ba-M tratadas térmicamente a a) 920 y b) 960 °C.

En general se pueden observar partículas del orden nanométrico. En la Figura 33.a) se nota una distribución de partículas parcialmente homogénea que presenta una forma de plaquetas hexagonales, como la enmarcada en la misma micrografía, es de notar que las plaquetas no presentan una orientación preferencial de crecimiento.

Por otro lado cuando se aumenta la temperatura de tratamiento a 960 °C (Figura 33.b)) las plaquetas hexagonales mantienen una estructura dentro del orden nanométrico pero hay una pérdida en la forma de las plaquetas hexagonales de manera que es difícil distinguir alguna arista dentro de las propias plaquetas. Este comportamiento era de esperarse dada la variación de la intensidad de los picos principales en los correspondientes difractogramas.

Análogamente, en la Figura 34 se presentan las micrográficas tomadas para las hexaferritas de Pb-M. Con la finalidad de comparar ambas muestras la medición se realizó con electrones secundarios y a una magnificación de 15000X. Las características superficiales que se observan en ambos materiales son muy similares a las apreciadas en las ferritas de Ba-M, tal como se enmarca en la micrografía de la Figura 34.a) las plaquetas hexagonales se vuelven a formar, lo

que habla de una buena formación del material en concordancia a lo reportado en la literatura.^{6, 11}

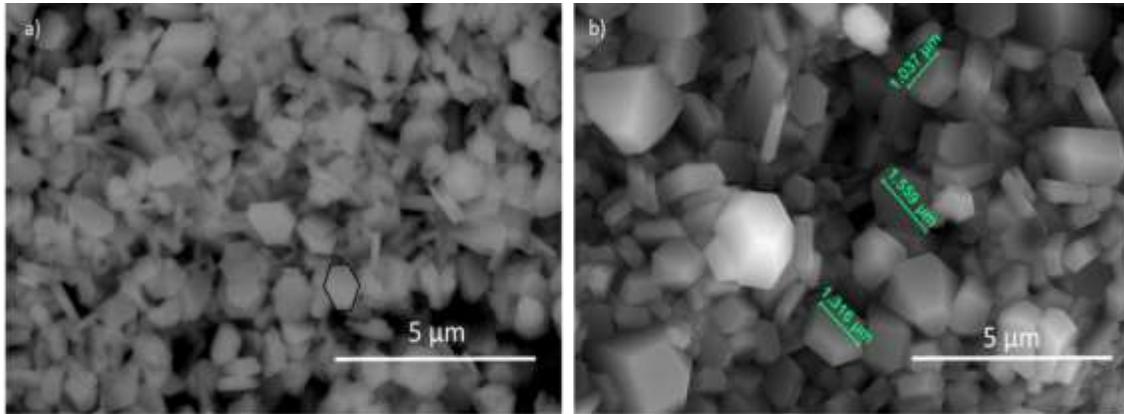


Figura 34. Micrografías obtenidas por SEM de polvos coprecipitados de Pb-M tratadas térmicamente a a) 960 y b) 1000 °C.

Otro fenómeno que se observa y que también está reportado en la literatura^{6, 13}, es que conforme aumenta la temperatura del tratamiento térmico el tamaño de partícula aumenta, efecto que queda en evidencia al comparar ambas micrografías de la Figura 34 tomadas bajo las mismas condiciones. En la Figura 34.a) los tamaños de partícula llegan a ser del orden nanométrico mientras que para la Figura 34.b) las partículas están en el orden de las micras.

Examinando las muestras tratadas térmicamente a 960 °C (Figura 34.b)) se pueden distinguir dos regiones en las que el tamaño de partícula varía del orden nano al submicrónico, con la finalidad de analizar este comportamiento se hizo un mapeo de la muestra analizando estas zonas. En la Figura 35 se exhiben los resultados obtenidos. Ambas micrografías se obtuvieron con electrones retrodispersados a una magnificación de 15000X.

Por un lado en la Figura 35.a) se observan partículas de unos cuantos nanómetros, pero en la Figura 35.b) las partículas tienen un tamaño que casi alcanza el orden de las micras. Esta homogeneidad tan pobre en los tamaños de partícula puede estar relacionada en parte con la nucleación lenta del plomo que se

evidencia en los difractogramas de la Figura 31 y también con el inicio de la evaporación de dicho elemento.

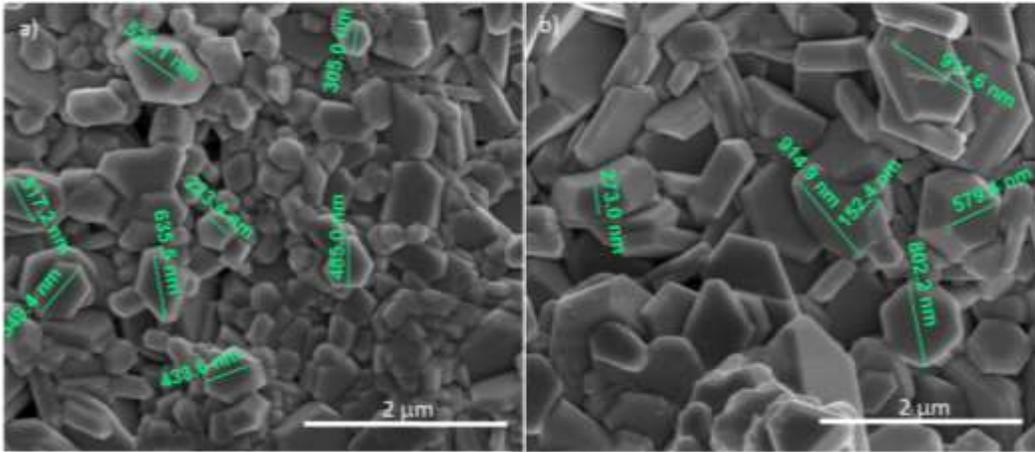


Figura 35. Micrografías obtenidas por SEM de polvos coprecipitados de Pb-M tratados térmicamente a 960 °C.

Por ultimo en la Figura 36 se presentan las micrografías correspondientes a las ferritas de Sr-M tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, obtenidas con electrones retrodispersados a magnificaciones de 10000X y 50000X respectivamente. En ambas micrografías nuevamente se observan las plaquetas hexagonales características de las ferritas con una estructura tipo magnetoplumbita.

Analizando las micrografías se observa un comportamiento similar al de las ferritas de Pb-M, donde conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico hay un aumento del tamaño de partícula que no sigue una tendencia lineal. En el caso de 920 °C (Figura 36.a)) las plaquetas presentan homogeneidad con respecto a los tamaños y están dentro de la escala nanométrica, pero cuando se aumenta la temperatura hasta 1000°C (Figura 36.b)) el resultado son partículas del orden de las micras en las que la tan mencionada homogeneidad se mantiene, aunque en este caso no fue posible obtener imágenes frontales de las plaquetas hexagonales completas si hay evidencia de su formación, que en la Figura 36.b) se resaltan con flechas. Estructuralmente esta información indica que la formación de las ferritas de Sr-M se ve favorecida bajo tratamientos térmicos de 920 °C.

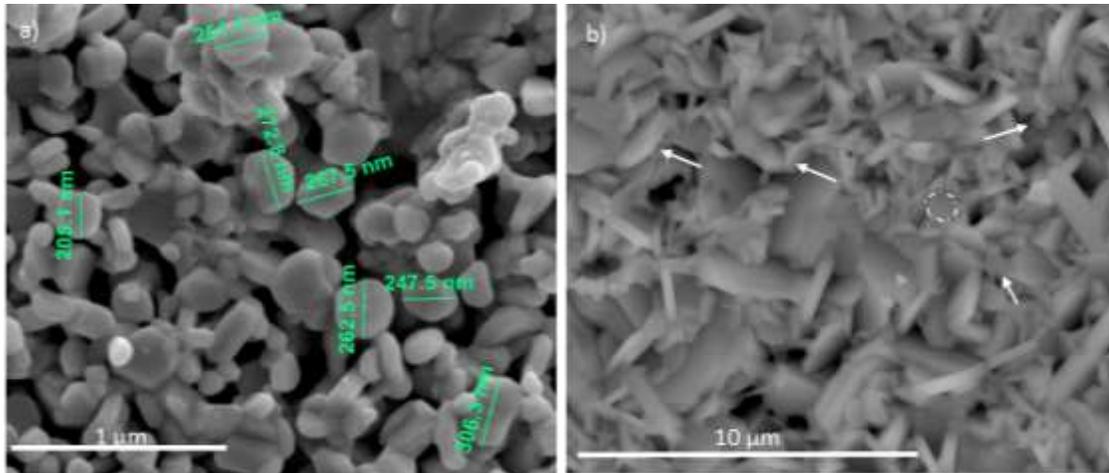


Figura 36. Micrografías SEM de polvos coprecipitados de Sr-M tratadas térmicamente a a) 920 y b) 1000 °C.

6.1.3 Caracterización de composición (EDS)

A partir del bombardeo de electrones mediante SEM se producen rayos X característicos de la muestra a partir de lo cual es posible identificar los elementos presentes en el material analizado, esta modalidad se conoce como espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). En el presente estudio se realizó EDS a las pastillas conformadas tal como se explicó en el capítulo de técnicas experimentales.

En la Figura 37 se muestran los espectros EDS de las pastillas de hexaferritas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas, como puede observarse independientemente del tratamiento térmico aplicado existe la presencia de Al en cada ferrita, esto se debe a que para el tratamiento térmico se agregó una capa de alúmina en polvo entre la pastilla y el crisol para preservar la forma de la pastilla. Estos resultados muestran que en ninguna de las hexaferritas existe la presencia de impurezas ya que claramente solo se distinguen los elementos esperados como lo son Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} y O^{2-} respectivamente.

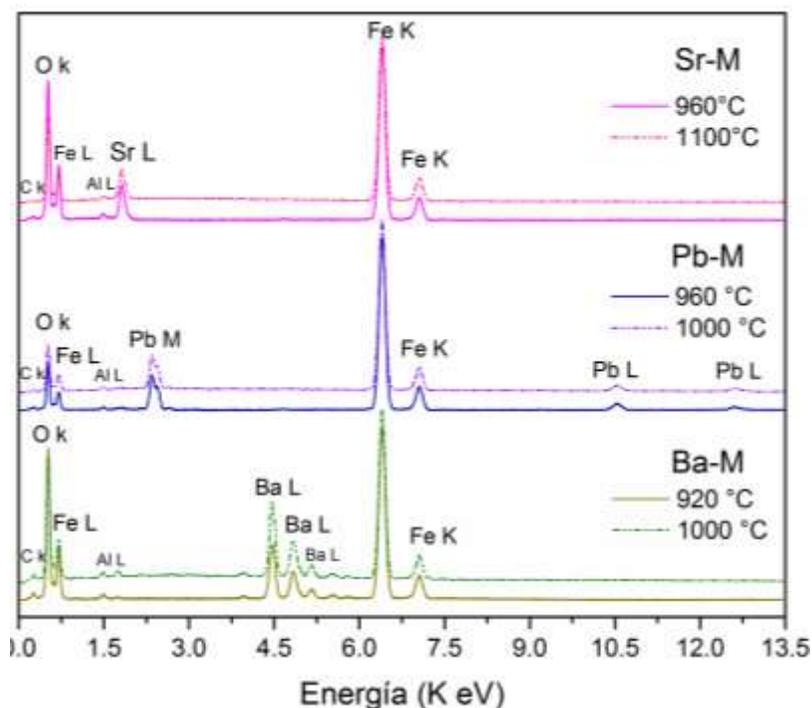


Figura 37. Espectros EDS para pastillas de hexaferritas tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

El análisis EDS también determina de forma semicuantitativa los valores de concentración atómica de cada elemento en el compuesto. Para verificar los valores porcentuales de las concentraciones de cada elemento en el compuesto se determinó dicho valor teóricamente, la Tabla 6 es un resumen de los valores obtenidos teóricamente y mediante EDS, también se incluye el porcentaje de error entre los porcentajes máxicos obtenidos. Cabe aclarar que para obtener los datos semicuantitativos a partir de EDS se hizo la medición en 4 zonas diferentes dentro de la muestra para después obtener la parte estadística de estos datos.

Tabla 6. Análisis de los datos obtenidos mediante EDS.

Elemento	BaFe ₁₂ O ₁₉					
	% EDS		% Teórico		% Error	
Temperatura (°C)	920	1000	920	1000	920	1000
Ba	14	14.2	12.4		14	14.6
O	27.7	25	27		7.1	7
Fe	54.9	54.9	60.3		8.9	8.9
	PbFe ₁₂ O ₁₉					
Temperatura (°C)	960	1000	960	1000	960	1000
Pb	13.6	13.3	17.5		20.2	24
O	25.2	27.7	25.7		2.1	6
Fe	54	60	56.7		4.2	7.6
	SrFe ₁₂ O ₁₉					
Temperatura (°C)	920	1100	920	1100	920	1100
Sr	7.8	7.1	8.3		5.7	13.5
O	29.7	26.5	28.6		3.8	7.6
Fe	58.5	61.6	63.1		7.3	2.5

Los datos obtenidos dejan ver que las mejores propiedades de composición se obtienen a bajas temperaturas de tratamiento térmico ya que conforme aumenta la temperatura hay un aumento en el porcentaje de error entre los datos medidos y los teóricos. Específicamente hablando de los átomos de Ba, Pb, Sr hay dos factores a considerar, recordemos que en principio la estabilidad del plomo ante los tratamientos térmicos es determinante lo que puede afectar la certeza de la medición. Por otro lado como se observa en la Figura 37, las señales espectrales de la capa L del Pb quedan incompletas al aparecer únicamente dos de las tres líneas características, igualmente para el Ba en el que algunas señales no se hacen visibles durante el análisis. Esta ausencia de señales en el espectro EDS está relacionada con la energía proporcionada durante la medición, que no es suficiente para obtener dichas señales.⁸³

6.2 Caracterización magnética y eléctrica

En esta sección se presentan las medidas realizadas a las hexaferritas sintetizadas, todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Es importante destacar que lo que compete a mediciones eléctricas únicamente se presenta una evaluación preliminar de las propiedades.

6.2.1 Propiedades magnéticas

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 la Figura 38 se presentan los resultados de estas mediciones magnéticas para la hexaferrita de bario. Véase como desde los 750°C se obtiene una magnetización de saturación alta, aproximadamente de 67 emu/g lo que comparado a los datos presentados en la Tabla 4 es un valor muy competitivo (Figura 38.a)). Acorde a los resultados de la caracterización morfológica y estructural estos valores tan buenos de σ_s eran de esperarse, igualmente conforme se aumenta la temperatura σ_s aumenta hasta alcanzar un valor máximo aproximado de 71 emu/g.

En el caso del campo coercitivo los valores arrancan desde 3.9 kOe y van en aumento conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico hasta alcanzar un máximo de 5.2 kOe a los 920°C de temperatura, el posterior decaimiento a los 1000 °C hasta los 4 kOe puede atribuirse a la pérdida de cristalinidad y la alteración de las aristas en las plaquetas hexagonales evidenciado en las micrográficas del análisis SEM (Figura 33). Aun así este decaimiento no es tan abrupto ya que en unidades corresponde a solo una diferencia de 400 Oe con respecto al tratamiento dado a 960 °C y de 1 kOe con respecto a 1000 °C.

En la Figura 38.b) se muestra el lazo de histéresis magnética que corresponde a la muestra con el valor de campo coercitivo más alto. Nótese que la curva virgen

corresponde a un comportamiento de materiales con tamaño de partícula del orden nanométrico en donde la forma de la curva sugiere que primero hay un movimiento de las paredes del dominio que cesa alrededor de los 5 kOe, punto de la curva donde se presenta un cambio en la pendiente de la curva, que da paso a la rotación de los dominios lo que siempre implica un gasto energético mayor y que se refleja en la pronunciada pendiente de la curva después de los 5 kOe hasta alcanzar la saturación. El alto valor de campo coercitivo obtenido también es congruente con la apreciación de partículas del orden nanométrico predichas por el comportamiento de la curva virgen.

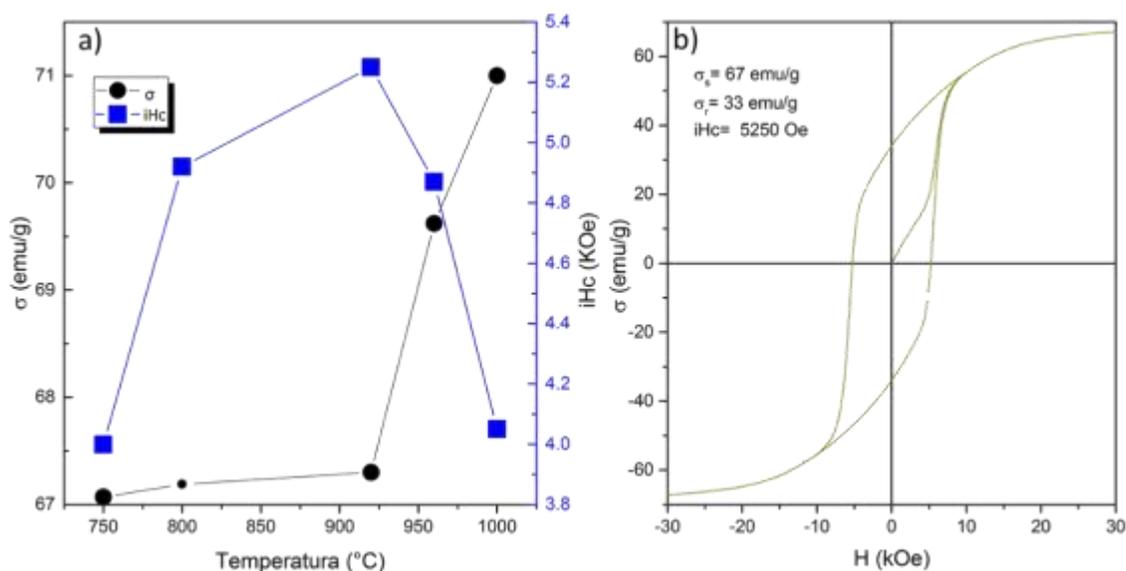


Figura 38. a) Variación de la magnetización y del campo coercitivo en función de la temperatura de tratamiento térmico para polvos coprecipitados de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, b) Curva representativa de hexaferrita de bario tratada térmicamente a 920 $^{\circ}\text{C}$.

Por su parte el análisis magnético correspondiente a la hexaferrita de plomo se presenta en la Figura 39. Con respecto al efecto de la temperatura en las propiedades magnéticas la Figura 39.a) deja ver un comportamiento distinto al antes descrito, donde los valores de magnetización de saturación despegan desde 54.3 emu/g y alcanzan un máximo de 66 emu/g a los 960 $^{\circ}\text{C}$ (siendo este un valor notable de M_s para Pb-M), el decaimiento que le sigue es atribuido a la volatilidad del plomo. Dado que también los resultados de composición y los difractogramas muestran un

decaimiento en las propiedades morfológicas y estructurales no es de extrañar una pérdida en un valor tan importante como la magnetización de saturación. Pasando al comportamiento del campo coercitivo este comienza en 2.6 kOe y va en aumento hasta alcanzar un máximo de 3.2 kOe cuando la temperatura corresponde a 850°C para después decaer nuevamente como consecuencia del aumento en el tamaño de partícula.

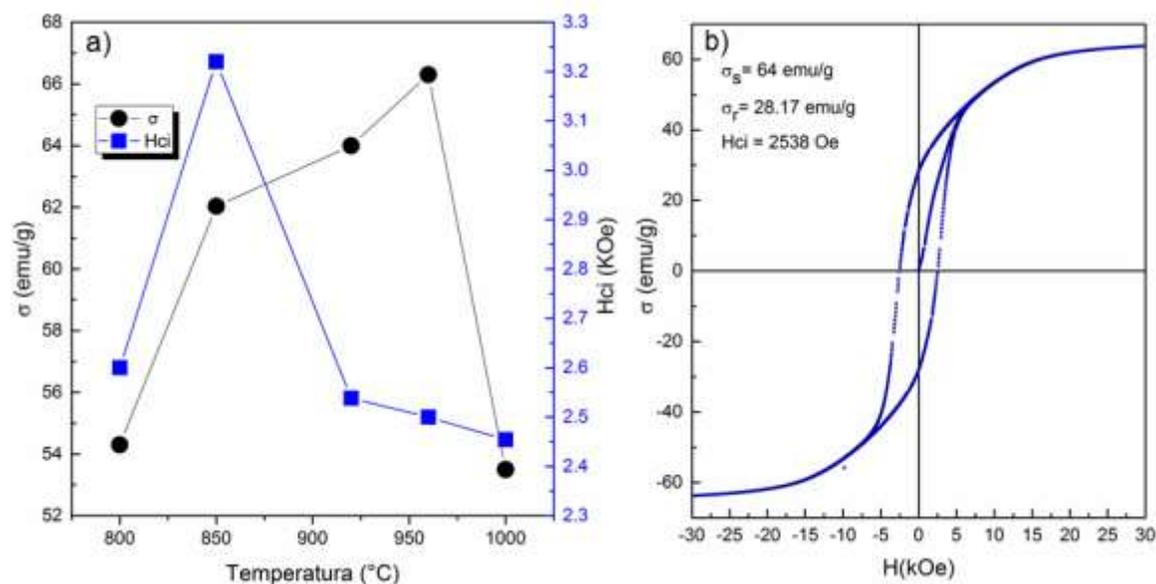


Figura 39. a) Variación de la magnetización y del campo coercitivo en función de la temperatura de tratamiento térmico para polvos coprecipitados de $PbFe_{12}O_{19}$, b) Curva representativa de hexaferrita de plomo tratada térmicamente a 920 °C.

Igualmente en la Figura 39.b) se muestra el lazo de histéresis magnética de la ferrita de plomo que corresponde a la muestra con las mejores propiedades estructurales y morfológicas. Aquí la curva virgen deja ver un comportamiento propio de partículas del orden submicrónico donde la pendiente de la curva se vuelve pronunciada y continua, esto debido al gasto energético tan grande que implica la rotación de los dominios existentes.

Como se observó durante el análisis de los difractogramas para la serie de tratamientos térmicos en la hexaferrita de estroncio únicamente la muestra tratada a 920 °C reveló una buena correspondencia con la carta cristalográfica de referencia

además de que la presencia de la fase remanente correspondiente a óxido férrico fue insignificante. Por esta razón en la Figura 40 solo se presenta el análisis magnético asociado a esta muestra. Cabe destacar que fue la ferrita que manifestó las mejores propiedades magnéticas con una magnetización de saturación máxima de 69.63 emu/g y un campo coercitivo máximo de 6.16 kOe, que también es de los valores más altos reportados en la literatura.

La curva virgen asociada a la ferrita Sr-M de la Figura 40 también corresponde a un comportamiento de materiales con tamaño de partícula del orden nanométrico en donde la extensión esta curva es mayor en referencia a lo aquí reportado para Ba-M lo que se asocia a una mayor homogeneidad en la distribución de estos tamaños de partícula.

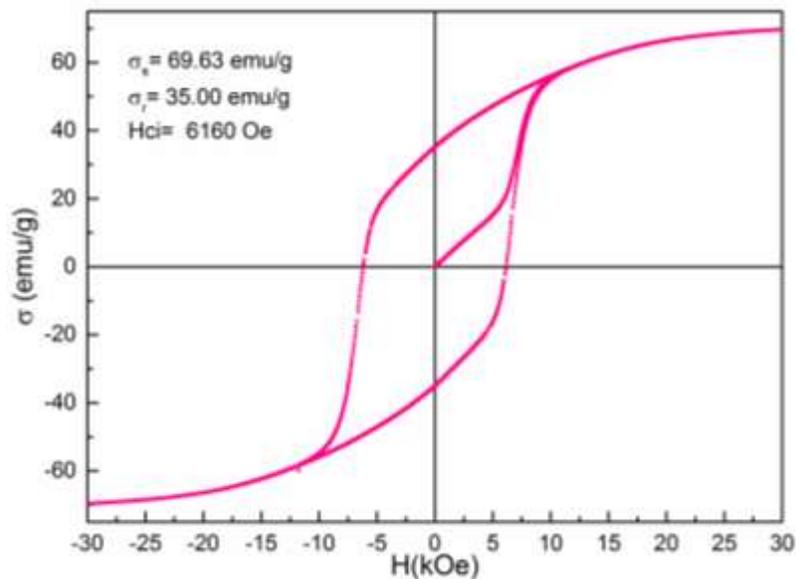


Figura 40. Curva representativa de hexaferrita de Sr-M tratada térmicamente a 920 °C.

Mediante todos estos resultados se determinó que el mejor régimen de propiedades magnéticas se obtiene en un rango de tratamiento térmico de entre 920 a 1000 °C, con lo que se sinterizaron las pastillas requeridas para la medición de las propiedades eléctricas.

6.2.2 Propiedades eléctricas

Para lograr obtener un estudio preliminar de las propiedades eléctricas de las ferritas primero se presentan las consideraciones realizadas para la correspondiente medición. Una de las problemáticas que más afecta la forma de las curvas de histéresis es la preparación de las obleas para la medición, ya que de presentarse defectos superficiales estos pueden impedir que los electrodos hagan un buen contacto generando pérdidas dieléctricas en el material, además de que estas deben presentar una densificación apropiada para soportar los voltajes que se hacen pasar a través de las muestras.

Recordemos que del proceso de coprecipitación química se obtienen directamente polvos por lo que para las mediciones eléctricas estos fueron compactados y tratados térmicamente por segunda vez a temperaturas dadas por los resultados del estudio de caracterización estructural y de morfología. Los valores de temperatura que de aquí en adelante se mencionan corresponden a los de este segundo tratamiento térmico (sinterizado).

La Tabla 7 resume la densificación obtenida para las pastillas que se seleccionaron a partir de los resultados obtenidos durante las mediciones magnéticas, así mismo se incluyen la resistividad reportada en la literatura para cada una de las hexaferritas.

De las pastillas preparadas únicamente aquellas denotadas con un * fueron utilizadas para las mediciones eléctricas ya que en el resto de los casos las densificaciones eran muy pobres.

Tabla 7. Densificación de las pastillas de hexaferritas sinterizadas a diferentes temperaturas.

Ferrita	Temperatura de sinterizado (°C)	Densidad (g/cm ³)	Resistividad (Ω·cm) ⁶⁰
BaFe₁₂O₁₉	920	3.9	(1–2)·10 ¹⁰
	1100*	4.2	
PbFe₁₂O₁₉	960*	4.6	(5–9)·10 ⁶
	1000	4.1	
SrFe₁₂O₁₉	920	2.9	(8–9)·10 ⁹
	1100*	5.1	

Las pastillas sinterizadas a 920 °C presentaban defectos notables a consecuencia del prensado no óptimo, como los que se ejemplifican en la Figura 41. En el caso del plomo (Figura 41.b)) existe el fenómeno de volatilidad presentado en los correspondientes difractogramas por lo que se pierde densificación a los 1000°C. Para mejorar las condiciones de prensado al resto de las pastillas se les añadieron gotas de alcohol isopropílico, antes del prensado y una ligera capa de alúmina en polvo debajo de la pastilla durante el sinterizado. En cuanto a la pobre densificación de la pastilla de estroncio se asocia a un problema de conformación en la pastilla que no pudo evitarse con las medidas antes mencionadas.



Figura 41. Defectos destacados con las flechas en las pastillas de a) Ba-M sinterizada a 920 °C y b) Pb-M, la primer pastilla es el material sin el segundo tratamiento térmico y las que siguen corresponden a tratamientos de 920 y 960 °C respectivamente. Nótese la evidente densificación conforme se aumenta la temperatura de sinterizado.

Dados los antecedentes existentes en las mediciones ferroeléctricas de las hexaferritas se realizó un estudio del efecto del voltaje aplicado en cada sistema. Primeramente en la Figura 42 se presentan los resultados correspondientes a las ferritas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ en donde la frecuencia del voltaje aplicado se mantuvo fija en 40 Hz para todas las mediciones. Lo primero a destacar es que se obtiene un comportamiento ferroeléctrico en la hexaferrita de Ba-M, la forma de la curva sugiere que se trata de un lazo de histéresis clásico en el que existe un efecto de pinning, dado que se observa que la curva no es completamente simétrica este comportamiento puede estar asociado a las vacancias de oxígeno de las que Guo-Long y colaboradores hablan en sus investigaciones.

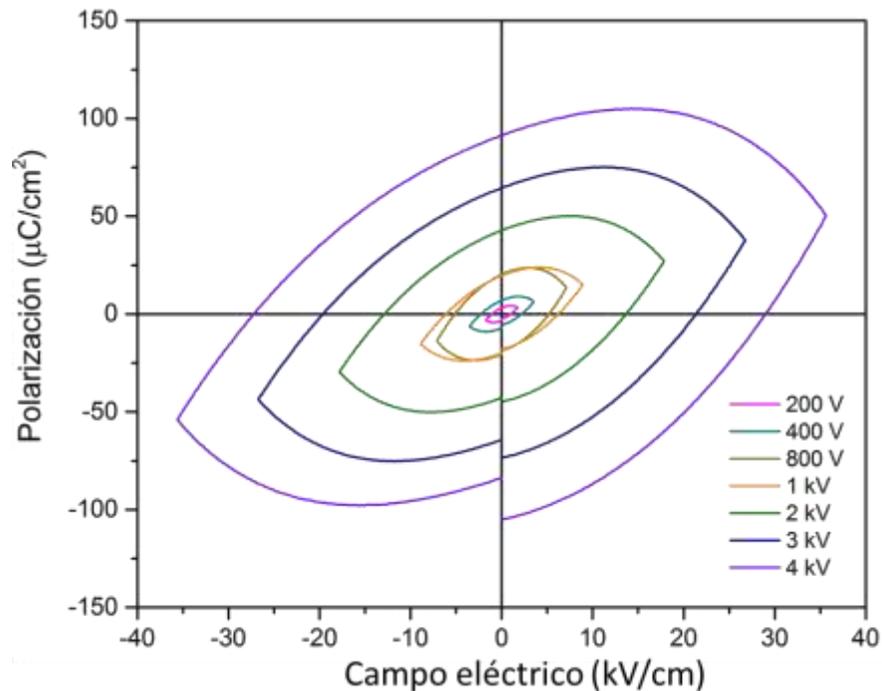


Figura 42. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de ferritas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtenidas variando el voltaje aplicado.

Así mismo la forma de la curva en la región donde se determina E_c no es perpendicular al eje horizontal lo que indica que el movimiento de las paredes de dominio eléctrico dentro de la ferrita no es completo, el hecho de no alcanzar la saturación también implica que la rotación de los dominios requiere de mucha

energía, pero la realidad es que tanto el movimiento como la rotación de los dominios se ven plasmados en estas curvas lo que lleva a afirmar la ya mencionada multiferroelectricidad en este sistema. Para confirmar el efecto de anclaje o pinning en la Tabla 8 se resumen los valores de campo coercitivo E_c y polarización remanente obtenidos.

Tabla 8. Valores obtenidos del campo coercitivo E_c y la polarización remanente en función del voltaje aplicado para la hexaferrita de Ba-M.

V_{aplicado}	E_{c+} (kV/cm)	E_{c-} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
1 kV	6.25	6.06	19.60
2 kV	13.71	12.89	42.80
3 kV	21.35	19.55	64.50
4 kV	29.01	27.159	91.30

La variación entre los datos de E_{c+} y E_{c-} refleja la presencia de defectos dentro de la estructura cristalina que no permiten alcanzar la polarización de saturación y que se hace más evidente conforme se aumenta el voltaje aplicado. Dadas las similitudes físicas entre las tres ferritas cabría esperar este comportamiento con respecto al voltaje para las ferritas de Pb-M y Sr-M, por lo que en la Figura 43 se presenta el comportamiento ferroico correspondiente.

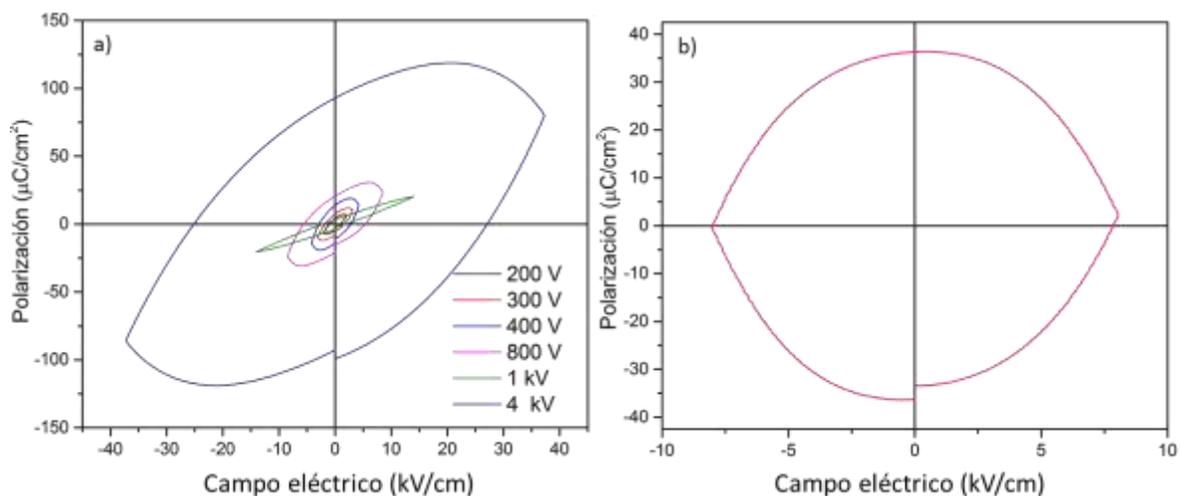


Figura 43. Ciclos de histéresis ferroeléctrica de ferritas de a) $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ y b) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ obtenidas a un voltaje de 4kV.

En el caso de la ferrita de plomo (Figura 43.a)) se aprecia un ciclo de histeresis clásico con el que igualmente se puede hablar de un comportamiento multiferroico. De acuerdo a los datos de la Tabla 9 la hexaferrita de Pb-M también presenta el efecto de anclaje o pinning que incluso se puede notar desde una aplicación de voltaje más bajo. A diferencia de la ferrita de bario los valores de polarización remanente son mucho más bajos, esto se asocia a la resistividad del material ya que como se observa en la Tabla 7 hay una diferencia de 3 órdenes de magnitud entre la resistividad de la ferrita de Pb con respecto a la de Ba, lo que provoca que haya una fuga de corriente y dificulte la medición de la polarización remanente.⁶⁰

Tabla 9. Valores obtenidos del campo coercitivo E_c y la polarización remanente en función del voltaje aplicado para la hexaferrita de Pb-M.

V_{aplicado}	E_{c+} (kV/cm)	E_{c-} (kV/cm)	P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
300 V	1.64	1.76	74.40
400 V	2.77	2.85	13.90
800 V	5.33	5.64	20.00
4 kV	25.32	27.22	92.31

Desafortunadamente en el caso de la hexaferrita de Sr (Figura 43.b)) no hubo un indicio destacable de la existencia de multiferroelectricidad. Este último resultado llega a ser incoherente teniendo en cuenta las similitudes físicas, químicas y estructurales entre las ferritas hexagonales por lo que basados en la literatura y en los resultados previamente explicados este comportamiento se puede atribuir a la existencia de la fase de óxido férrico (Fe_2O_3) que promueve la existencia de iones Fe^{2+} , los cuales son inhibidores de la polarización. Además como bien lo reportan Chan y colaboradores el estroncio como sustituyente promueve la presencia de vacancias de oxígeno que también inhiben el fenómeno de ferroelectricidad.⁵⁷

Finalmente ya que para ninguno de los sistemas se alcanza la saturación de polarización el campo eléctrico coercitivo no corresponde del todo al máximo campo E_c que estos materiales pueden alcanzar.

En la Tabla 10 se presenta un resumen de los parámetros tanto magnéticos como eléctricos obtenidos durante el desarrollo del presente trabajo así como los obtenidos por G. Tan y colaboradores en sus investigaciones. Lo remarcable de estos resultados es que magnéticamente las ferritas coprecipitadas químicamente tienen valores superiores con respecto a las sintetizadas vía polimérica, en términos de propiedades eléctricas la polarización remanente alcanzada es comparable e incluso superior para Ba-M con respecto a las sintetizadas por G. Tan y colaboradores.

Tabla 10. Comparativo entre los resultados obtenidos en el presente proyecto y G. Tan y colaboradores.^{8, 9, 10}

	Ms (emu/g)		Hci (kOe)		Pr ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	
	Tan, G	IPICYT	Tan, G	IPICYT	Tan, G	IPICYT
BaFe₁₂O₁₉	55	71	1.6	5.25	11.8	91.30
SrFe₁₂O₁₉	58	69.6	6.1	6.1	103	--
PbFe₁₂O₁₉	60	64	2.3	2.5	104	92.90

Estos resultados contrastan con lo observado por G. Tan y colaboradores, recordemos que ellos miden ferritas M de alguna forma modificadas, debido a sucesivos tratamientos térmicos que sin dudas tienen que afectar las propiedades magnéticas, aspecto que soslayan. ¿Tendrá aplicación práctica un material multiferroico con las propiedades magnéticas deprimidas? sin dudas este es un aspecto que reclama atención en futuros trabajos.

En nuestra opinión con este trabajo hemos demostrado que es posible obtener ordenamientos ferroeléctricos a temperaturas mucho más bajas y con tratamientos térmicos no tan prolongados. Por lo que nuestro propósito inicial ha sido cumplido y las interrogantes que continúan deben ser abordadas en esta nueva temática en nuestro laboratorio, el estudio de materiales multiferroicos.

Capítulo VII

Conclusiones y perspectivas

Nuestro estudio ha comprendido el análisis de las principales propiedades cristalográficas, morfológicas, magnéticas y eléctricas de las hexaferritas tipo M con el propósito de aportar información acerca de la existencia de multiferroelectricidad en estos sistemas. Lo que nos ha permitido arribar a las siguientes conclusiones.

7.1 Conclusiones

- Fue posible realizar la síntesis efectiva de las tres ferritas hexagonales Ba-M, Pb-M y Sr-M a través de la metodología de coprecipitación química. En los tres casos se evidenciaron cinéticas de reacción diferentes.
- En la ferrita de Ba-M no hubo presencia de impurezas, para las ferritas de Pb-M y Sr-M se encontraron remanentes de óxido férrico. Para los tres compuestos se evidenció la formación mayoritaria de la estructura cristalina a 920°C, temperatura 400 grados por debajo de las requeridas en la metodología tradicional de estado sólido.
- La magnetización de saturación (M_s) de estos materiales se ve afectada por las propiedades estructurales. Los valores de M_s más altos (71, 69.6 y 64 emu/g; para Ba-M, Sr-M y Pb-M, respectivamente), son paragonables con lo reportado en la literatura. El campo coercitivo se ve influenciado por las variaciones en la distribución de tamaño de partícula y morfología. Los 6160 Oe obtenidos para la ferrita coprecipitada de Sr-M (920°C/2h) es uno de los mayores valores reportados en la literatura.
- La caracterización eléctrica reveló un comportamiento multiferroico en las hexaferritas de bario y plomo en los que se presentaron lazos de histéresis presaturados, estas curvas sugieren un fenómeno de anclaje.
- La medición de las propiedades eléctricas evidenció además que nuestras muestras poseen valores superiores o equiparables de polarización remanente respecto a los obtenidos por Tan Guolong y colaboradores.

7.2 Perspectivas

A pesar de haber cumplido con los objetivos planteados, consideramos que hay aspectos particulares que pueden optimizarse y ampliarse. Como los que mencionamos a continuación.

1. Aplicar campos eléctricos superiores que permitan saturar los lazos de histéresis ferroeléctricos para realizar los análisis correspondientes.
2. Mejorar la cinética de la reacción de coprecipitación química de manera tal que se permita obtener fases puras de las hexaferritas, así como probar otros métodos de síntesis para su comparación con lo obtenido en el desarrollo de este trabajo.
3. Realizar un estudio de XPS para evaluar el grado de vacancias de oxígeno que se generan mediante la metodología de síntesis implementada.

Referencias

- (1) Vries, de, M. J.; Boersma, F. K. ;(contributor). *80 Years of Research at the Philips Natuurkundig Laboratorium (1914-1994) : The Role of the Nat. Lab. at Philips*; Amsterdam University Press: Amsterdam, 2005.
- (2) Néel, L. Antiferromagnetism and Ferrimagnetism. *Proceedings of the Physical Society. Section A* **1952**, 65 (11), 869–885.
- (3) Aiso, T.; Shindo, D.; Sato, T. Magnetization Analysis of Ba Ferrite Magnets by Electron Holography. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2007**, 318 (1–2), 18–22.
- (4) Thomson Reuters, “Journals in the 2016 Release of JCR”, 2016 Journal Citation Reports®, (2016).
- (5) Web of Science - Please Sign In to Access Web of Science <https://login.webofknowledge.com/error/Error?Src=IP&Alias=WOK5&Error=IPError&Params=&PathInfo=%2F&RouterURL=https%3A%2F%2Fwww.webofknowledge.com%2F&Domain=.webofknowledge.com> (accessed Apr 25, 2018).
- (6) *Ferromagnetic Materials: A Handbook on the Properties of Magnetically Ordered Substances. Vol. 3: ...*, 1. ed., repr.; Wohlfarth, E. P., Buschow, K. H. J., Eds.; North-Holland Publ. Co: Amsterdam, 1987.
- (7) Barón-Oliveros, J. H. Estudios ferroeléctricos, estructurales y magnéticos de la hexaferrita (Sr, Ca)Co₂Zr₂Fe₈O₁₉ sintetizada por reacción de estado sólido. Maestría en Física, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá, Colombia, 2016.
- (8) Tan, G.-L.; Li, W. Ferroelectricity and Ferromagnetism of M-Type Lead Hexaferrite. *Journal of the American Ceramic Society* **2015**, 98 (6), 1812–1817.
- (9) Tan, G.; Huang, Y.; Sheng, H. Magnetoelectric Response in Multiferroic SrFe₁₂O₁₉ Ceramics. *PLOS ONE* **2016**, 11 (12), e0167084.
- (10) Tan, G.; Chen, X. Structure and Multiferroic Properties of Barium Hexaferrite Ceramics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2013**, 327, 87–90.
- (11) Pullar, R. C. Hexagonal Ferrites: A Review of the Synthesis, Properties and Applications of Hexaferrite Ceramics. *Progress in Materials Science* **2012**, 57 (7), 1191–1334.
- (12) Hill, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, 104 (29), 6694–6709.

- (13) Cullity, B. D.; Graham, C. D. *Introduction to Magnetic Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- (14) Elliott, R. The Story of Magnetism. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2007**, *384* (1), 44–52.
- (15) Nair, R. R.; Sepioni, M.; Tsai, I.-L.; Lehtinen, O.; Keinonen, J.; Krasheninnikov, A. V.; Thomson, T.; Geim, A. K.; Grigorieva, I. V. Spin-Half Paramagnetism in Graphene Induced by Point Defects. *Nature Physics* **2012**, *8* (3), 199–202.
- (16) McClure, J. W. Diamagnetism of Graphite. *Phys. Rev* **1956**, *104* (3), 666–671.
- (17) Faloh-Gandarilla, J. C.; Díaz-Castañón, S. Coercivity Global Model and Magnetization Reversal in Fine Hexaferrites: Coercivity and Magnetization Reversal. *physica status solidi (b)* **2017**, *254* (7), 1600831.
- (18) Le Manh, T.; Caleyó, F.; Hallen, J. M.; Espina-Hernández, J. H.; Pérez-Benitez, J. A. Model for the Correlation between Magnetocrystalline Energy and Barkhausen Noise in Ferromagnetic Materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2018**, *454*, 155–164.
- (19) Singh, M.; Yadav, B. C.; Ranjan, A.; Sonker, R. K.; Kaur, M. Detection of Liquefied Petroleum Gas below Lowest Explosion Limit (LEL) Using Nanostructured Hexagonal Strontium Ferrite Thin Film. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2017**, *249*, 96–104.
- (20) Díaz-Castañón, S.; Leccabue, F.; Watts, B. E.; Yapp, R.; Asenjo, A.; Vázquez, M. Oriented PbFe₁₂O₁₉ Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition on Sapphire Substrate. *Materials Letters* **2001**, *47* (6), 356–361.
- (21) Matutes-Aquino, J.; Díaz-Castañón, S.; Mirabal-García, M.; Palomares-Sánchez, S. . Synthesis by Coprecipitation and Study of Barium Hexaferrite Powders. *Scripta Materialia* **2000**, *42* (3), 295–299.
- (22) Buršík, J.; Uhrecký, R.; Kaščáková, D.; Slušná, M.; Dopita, M.; Kužel, R. M-Type Ferrites as Template Layers for the Growth of Oriented Y-Type Ferrites through Chemical Solution Deposition Method. *Journal of the European Ceramic Society* **2016**, *36* (13), 3173–3183.
- (23) Alvarez, G.; Manuel, J.; Targarona, G.; Carlos, J. WIND GENERATION USING DIFFERENT GENERATORS CONSIDERING THEIR IMPACT ON POWER SYSTEM. *DYNA* **2011**, *78* (169), 95–104.
- (24) Shah, M. S.; Ali, K.; Ali, I.; Mahmood, A.; Ramay, S. M.; Farid, M. T. Structural and Magnetic Properties of Praseodymium Substituted Barium-Based Spinel Ferrites. *Materials Research Bulletin* **2018**, *98*, 77–82.

- (25) Gao, J.; Cheng, F. Study on the Preparation of Spinel Ferrites with Enhanced Magnetic Properties Using Limonite Laterite Ore as Raw Materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2018**, *460*, 213–222.
- (26) Sosa-Acosta, J. .; Silva, J. A.; Fernández-Izquierdo, L.; Díaz-Castañón, S.; Ortiz, M.; Zuaznabar-Gardona, J. C.; Díaz-García, A. M. Iron Oxide Nanoparticles (IONPs) with Potential Applications in Plasmid DNA Isolation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, *545*, 167–178.
- (27) Akhtar, M. N.; Ali, K.; Umer, A.; Ahmad, T.; Khan, M. A. Structural Elucidation, and Morphological and Magnetic Behavior Evaluations, of Low-Temperature Sintered, Ce-Doped, Nanostructured Garnet Ferrites. *Materials Research Bulletin* **2018**, *101*, 48–55.
- (28) Akhtar, M. N.; Sulong, A. B.; Ahmad, M.; Khan, M. A.; Ali, A.; Islam, M. U. Impacts of Gd–Ce on the Structural, Morphological and Magnetic Properties of Garnet Nanocrystalline Ferrites Synthesized via Sol–Gel Route. *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *660*, 486–495.
- (29) Galstyan, O.; Lee, H.; Park, J.; Lee, J.-H.; Babajanyan, A.; Friedman, B.; Lee, K. Influence of Bismuth Substitution on Yttrium Orthoferrite Thin Films Preparation by the MOD Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2016**, *397*, 310–314.
- (30) Zhou, Z.; Guo, L.; Yang, H.; Liu, Q.; Ye, F. Hydrothermal Synthesis and Magnetic Properties of Multiferroic Rare-Earth Orthoferrites. *Journal of Alloys and Compounds* **2014**, *583*, 21–31.
- (31) Adelskold, V. X-Ray Studies on Magneto-Plumbite, $\text{PbO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$, and Other Substances Resembling “Beta-Alumina”, $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$. *Arkiv for Kemi Mineralogioch Geologi, Series A-12*, *29*, 1–9. **1938**.
- (32) Hussain, S.; Maqsood, A. Structural and Electrical Properties of Pb-Doped Sr-Hexa Ferrites. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *466* (1–2), 293–298.
- (33) Huang, C.-C.; Jiang, A.-H.; Hung, Y.-H.; Liou, C.-H.; Wang, Y.-C.; Lee, C.-P.; Hung, T.-Y.; Shaw, C.-C.; Kuo, M.-F.; Cheng, C.-H. Influence of CaCO_3 and SiO_2 Additives on Magnetic Properties of M-Type Sr Ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2018**, *451*, 288–294.
- (34) Guerrero Serrano, A. L. Estudio magnetoestructural de la hexaferrita de plomo tipo M sustituida con estroncio y con bario. Doctorado en ciencia de materiales, Centro de investigación en Materiales Avanzados, S.C.: Chihuahua, Chih., México, 2012.

- (35) Haneda, K.; Miyakawa, C.; Kojima, H. Preparation of High-Coercivity BaFe₁₂O₁₉. *Journal of the American Ceramic Society* **1974**, *57* (8), 354–357.
- (36) Vinnik, D.; Tarasova, A.; Zherebtsov, D.; Gudkova, S.; Galimov, D.; Zhivulin, V.; Trofimov, E.; Nemrava, S.; Perov, N.; Isaenko, L.; et al. Magnetic and Structural Properties of Barium Hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ from Various Growth Techniques. *Materials* **2017**, *10* (6), 578.
- (37) Choy, J.-H.; Han, Y.-S.; Song, S.-W. Preparation and Magnetic Properties of Ultrafine SrFe₁₂O₁₉ Particles Derived from a Metal Citrate Complex. *Materials Letters* **1994**, *6*.
- (38) Soman, V. V.; Nanoti, V. M.; Kulkarni, D. K. Dielectric and Magnetic Properties of Mg–Ti Substituted Barium Hexaferrite. *Ceramics International* **2013**, *39* (5), 5713–5723.
- (39) Rostami, M.; Moradi, M.; Alam, R. S.; Mardani, R. Effect of Substitution of Mn, Cu, and Zr on the Structural, Magnetic, and Ku-Band Microwave-Absorption Properties of Strontium Hexaferrite Nanoparticles. *Journal of Electronic Materials* **2016**, *45* (8), 4154–4161.
- (40) Lei, C.; Tang, S.; Du, Y. Synthesis of Aligned La³⁺-Substituted Sr-Ferrites via Molten Salt Assisted Sintering and Their Magnetic Properties. *Ceramics International* **2016**, *42* (14), 15511–15516.
- (41) Sharma, P.; Verma, A.; Sidhu, R. .; Pandey, O. . Influence of Nd³⁺ and Sm³⁺ Substitution on the Magnetic Properties of Strontium Ferrite Sintered Magnets. *Journal of Alloys and Compounds* **2003**, *361* (1–2), 257–264.
- (42) Grössinger, R.; Tellez Blanco, C.; Küpferling, M.; Müller, M.; Wiesinger, G. Magnetic Properties of a New Family of Rare-Earth Substituted Ferrites. *Physica B: Condensed Matter* **2003**, *327* (2–4), 202–207.
- (43) Yamamoto, H.; Isono, M.; Kobayashi, T. Magnetic Properties of Ba–Nd–Co System M-Type Ferrite Fine Particles Prepared by Controlling the Chemical Coprecipitation Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, *295* (1), 51–56.
- (44) Singh, C.; Bindra-Narang, S.; Hudiara, I. S.; Bai, Y. The Effect of Co and Zr Substitution on Dc Magnetic Properties of Ba–Sr Ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *464* (1–2), 429–433.
- (45) Singh, C.; Bindra Narang, S.; Hudiara, I. S.; Bai, Y.; Tabatabaei, F. Static Magnetic Properties of Co and Ru Substituted Ba–Sr Ferrite. *Materials Research Bulletin* **2008**, *43* (1), 176–184.

- (46) Fang, Y.-W.; Ding, H.-C.; Tong, W.-Y.; Zhu, W.-J.; Shen, X.; Gong, S.-J.; Wan, X.-G.; Duan, C.-G. First-Principles Studies of Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Science Bulletin* **2015**, *60* (2), 156–181.
- (47) Anju; Agarwal, A.; Aghamkar, P.; Singh, V.; Singh, O.; Kumar, A. Structural Transitions and Multiferrocity in Ba and Co Substituted Nanosized Bismuth Ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *697*, 333–340.
- (48) Hill, N. A. Density Functional Studies of Multiferroic Magnetoelectrics. *Annual Review of Materials Research* **2002**, *32* (1), 1–37.
- (49) Andrew, J. S.; Starr, J. D.; Budi, M. A. K. Prospects for Nanostructured Multiferroic Composite Materials. *Scripta Materialia* **2014**, *74*, 38–43.
- (50) Eerenstein, W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. *Nature* **2006**, *442* (7104), 759–765.
- (51) Anju; Agarwal, A.; Aghamkar, P.; Lal, B. Structural and Multiferroic Properties of Barium Substituted Bismuth Ferrite Nanocrystallites Prepared by Sol–Gel Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *426*, 800–805.
- (52) Pahuja, P.; Kotnala, R. K.; Tandon, R. P. 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* **2014**, *617*, 140–148.
- (53) Yuan, Y.; Cave, M.; Zhang, C. Using Local Moran's I to Identify Contamination Hotspots of Rare Earth Elements in Urban Soils of London. *Applied Geochemistry* **2018**, *88*, 167–178.
- (54) El-Desoky, M. M.; Ayoua, M. S.; Mostafa, M. M.; Ahmed, M. A. Multiferroic Properties of Nanostructured Barium Doped Bismuth Ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2016**, *404*, 68–73.
- (55) Chaudhuri, A.; Mandal, K. Study of Structural, Ferromagnetic and Ferroelectric Properties of Nanostructured Barium Doped Bismuth Ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2014**, *353*, 57–64.
- (56) Chaudhuri, A.; Mitra, S.; Mandal, M.; Mandal, K. Nanostructured Bismuth Ferrites Synthesized by Solvothermal Process. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, *491* (1–2), 703–706.
- (57) Chang, H. W.; Yuan, F. T.; Tu, K. T.; Lin, S. Y.; Wang, C. R.; Tu, C. S. Multiferroic Properties of Bi_{1-x}A_xFeO₃ Polycrystalline Films on Glass Substrates (A = Ca, Sr, Ba and X=0.05–0.15). *Journal of Alloys and Compounds* **2016**, *683*, 427–432.

- (58) Díaz-Castañón, S.; García-Zaldívar, O.; Faloh-Gandarilla, J.; Watts, B. E.; Calderón-Piñar, F.; Hernández-Landaverde, M. A.; Espinoza-Beltran, F. J. Synthesis of Powders and Thin Films of Bismuth Ferrite from Solution: A Magneto-Electric Study. *Applied Physics A* **2014**, *117* (3), 1283–1288.
- (59) Yu, B.; Li, M.; Wang, J.; Hu, Z.; Liu, X.; Zhu, Y.; Zhao, X. Dependence of Magnetic Properties on the Fe²⁺ Ion in Ba-Doped BiFeO₃ Multiferroic Films. *Thin Solid Films* **2012**, *520* (11), 4089–4091.
- (60) Kostishyn, V. G.; Panina, L. V.; Timofeev, a. V.; Kozhitov, L. V.; Kovalev, A. N.; Zyuzin, A. K. Dual Ferroic Properties of Hexagonal Ferrite Ceramics BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2016**, *400*, 327–332.
- (61) E. T. Jaynes. *Ferroelectricity*, 2nd ed.; Princeton University Press: NJ, USA, 1953.
- (62) J. H. Van Vleck. *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*; Oxford University Press (OUP): Great Britian, 1932.
- (63) Zuo - Guang Ye. *Handbook of Advanced Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Materials*; Woodhead Publishing: North America, 2008.
- (64) Oleg D. Jefimenko. *Electricity and Magnetism: An Introduction to the Theory of Electric and Magnetic Fields*, 2nd ed.; Electret Scientific Co: Morgantown, West Virginia, United States, 1989.
- (65) Jin, L.; Li, F.; Zhang, S. Decoding the Fingerprint of Ferroelectric Loops: Comprehension of the Material Properties and Structures. *Journal of the American Ceramic Society* **2014**, *97* (1), 1–27.
- (66) Yan, H.; Inam, F.; Viola, G.; Ning, H.; Zhang, H.; Jiang, Q.; Zeng, T.; Gao, Z.; Reece, M. J. THE CONTRIBUTION OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY, DIELECTRIC PERMITTIVITY AND DOMAIN SWITCHING IN FERROELECTRIC HYSTERESIS LOOPS. *Journal of Advanced Dielectrics* **2011**, *01* (01), 107–118.
- (67) Li, S.; Eastman, J. A.; Li, Z.; Foster, C. M.; Newnham, R. E.; Cross, L. E. Size Effects in Nanostructured Ferroelectrics. *Physics Letters A* **1996**, *212* (6), 341–346.
- (68) Springer, P.; Prah, U. Pinning Effect of Strain Induced Nb(C,N) on Case Hardening Steel under Warm Forging Conditions. *Journal of Materials Processing Technology* **2018**, *253*, 121–133.
- (69) Du, L.; Yang, S.; Zhang, P.; Du, H. Pinning Effect of Different Shape Second-Phase Particles on Grain Growth in Polycrystalline: Numerical and Analytical Investigations. *Composite Interfaces* **2018**, *25* (4), 357–368.

- (70) Starkov, A. S.; Starkov, I. A.; Dedyk, A. I.; Suchanek, G.; Gerlach, G. Hysteresis Phenomena in Relaxor Ferroelectrics: Consideration of Polar Nanoregions. *physica status solidi (b)* **2018**, *255* (2), 1700245.
- (71) Dmowski, W.; Vakhrushev, S. B.; Jeong, I.-K.; Hehlen, M. P.; Trouw, F.; Egami, T. Local Lattice Dynamics and the Origin of the Relaxor Ferroelectric Behavior. *Physical Review Letters* **2008**, *100* (13).
- (72) Westphal, V.; Kleemann, W.; Glinchuk, M. D. Diffuse Phase Transitions and Random-Field-Induced Domain States of the “Relaxor” Ferroelectric $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. *Physical Review Letters* **1992**, *68* (6), 847–850.
- (73) Tan, G.; Chen, X. Synthesis, Structures, and Multiferroic Properties of Strontium Hexaferrite Ceramics. *Journal of Electronic Materials* **2013**, *42* (5), 906–911.
- (74) Novák, P.; Knížek, K.; Ruzs, J. Magnetism in the Magnetoelectric Hexaferrite System $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. *Physical Review B* **2007**, *76* (2).
- (75) Cao, H. B.; Zhao, Z. Y.; Lee, M.; Choi, E. S.; McGuire, M. A.; Sales, B. C.; Zhou, H. D.; Yan, J.-Q.; Mandrus, D. G. High Pressure Floating Zone Growth and Structural Properties of Ferrimagnetic Quantum Paraelectric $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *APL Materials* **2015**, *3* (6), 062512.
- (76) Tan, G.-L.; Wang, M. Multiferroic $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ Ceramics. *J. Electroceram.* **2011**, *26*, 170–174.
- (77) Naeem Ashiq, M.; Sami Asi, A.; Farooq, S.; Najam-ul-Haq, M.; Rehman, S. Magnetic and Electrical Properties of M-Type Nano-Strontium Hexaferrite Prepared by Sol-Gel Combustion Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *444*, 426–431.
- (78) Torres-Cadenas, S.; Reyes-Gasga, J.; Bravo-Patiño, A.; Betancourt, I.; Contreras-García, M. E. Morphological and Magnetic Properties of Sol-Gel Synthesized Meso and Macroporous Spheres of Barium Hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2017**, *432*, 410–417.
- (79) Ataie, A.; Piramoon, M. R.; Harris, I. R.; Ponton, C. B. Effect of Hydrothermal Synthesis Environment on the Particle Morphology, Chemistry and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite. *Journal of Materials Science* **1995**, *30* (22), 5600–5606.
- (80) Benito, G.; Morales, M. .; Requena, J.; Raposo, V.; Vázquez, M.; Moya, J. . Barium Hexaferrite Monodispersed Nanoparticles Prepared by the Ceramic Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, *234* (1), 65–72.
- (81) Liu, C.; Liu, X.; Feng, S.; Rehman, K. M. U.; Li, M.; Zhang, C.; Li, H.; Meng, X. Effect of Y-La-Co Substitution on Microstructure and Magnetic Properties of

- M-Type Strontium Hexagonal Ferrites Prepared by Ceramic Method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2018**, 445, 1–5.
- (82) Dufour, J.; Negro, C.; Latorre, R.; López-Mateos, F.; Formoso, A. Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. *Revista de Metalurgia* **1995**, 31 (2), 111–119.
- (83) Goldstein, J. I.; Yakowitz, H.; Newbury, D. E. *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis*, 1st ed.; Plenum Press: Schenectady, New York, 1975.
- (84) Foner, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments* **1959**, 30 (7), 548–557.
- (85) Sawyer, C. B.; Tower, C. H. Rochelle Salt as a Dielectric. *Physical Review* **1930**, 35 (3), 269–273.
- (86) Guillén-Rodríguez, J.; Zapata-Navarro, A.; Zapata-Torres, M.; Márquez-Herrera, A. Desarrollo de un sistema para obtener ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos utilizando un potencióstato. **2009**, 5.
- (87) Rivero-Ramírez, D.; Portelles-Rodríguez, J.; Rivero-Balceiro, A.; Duc-Bac, T.; Díaz-Castro, M. INSTALACIÓN AUTOMATIZADA PARA MEDIR LAS CARACTERÍSTICAS DEL LAZO DE HISTÉRESIS EN MATERIALES FERROELÉCTRICOS. *Rev. Cub. Fis.* **2014**, 31 (1), 3.
- (88) Roetschi, H. New Type of Loop Tracer for Ferroelectrics. *Journal of Scientific Instruments* **1962**, 39 (4), 152–153.
- (89) Carta Cristalográfica 00-039-143 de La Base de Datos Del International Center of Diffraction Data (ICDD).
- (90) Díaz-Castañón, S.; Faloh-Gandarilla, J. .; Leccabue, F.; Albanese, G. The Optimum Synthesis of High Coercivity Pb–M Hexaferrite Powders Using Modifications to the Traditional Ceramic Route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, 272–276, 2221–2223.
- (91) Carta Cristalográfica 00-041-1373 de La Base de Datos Del International Center of Diffraction Data (ICDD).
- (92) Carta Cristalográfica 00-033-1340 de La Base de Datos Del International Center of Diffraction Data (ICDD).