



IPICYT

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

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**“Multiferroelectricidad en ferritas M obtenidas por
la vía cerámica”**

Tesis que presenta
Luis Angel Ascencio de la Cruz

Para obtener el grado de
Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de tesis
Dr. Sergio Díaz Castañón

San Luis Potosí, S. L. P., Julio de 2020



Constancia de aprobación de tesis

La tesis “**Multiferroelectricidad en ferritas M obtenidas por la vía cerámica**” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Luis Angel Ascencio de la Cruz** y aprobada el **día 10 de junio de 2020** 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. Jorge Roberto Oliva Uc
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Miembro del Comité Tutorial



Créditos institucionales

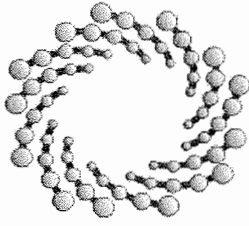
Esta tesis fue realizada en el Laboratorio de Magnetismo de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., bajo la dirección del Dr. Sergio Díaz Castañón.

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

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

De igual manera, a la Universidad Autónoma de San Luis Potosí por facilitar el equipo para realizar el mezclado y molienda de las muestras sintetizadas, así como al técnico del Laboratorio de Materiales Magnéticos L. E. S. D. Gerardo Gabriel Rocha por su apoyo en el manejo del mismo.

Finalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de estudio otorgada No. 930088.



IPICYT

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

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 062 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 14 días del mes de julio del año 2020, se reunió a las 11:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Horacio Flores Zúñiga
Dr. Jorge Roberto Oliva Uc
Dr. Sergio Díaz Castañón

Presidente
Secretario
Sinodal

IPICYT
IPICYT
IPICYT

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

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Luis Angel Ascencio De la Cruz

sobre la Tesis intitulada:

Multiferroelectricidad en ferritas M obtenidas por la vía cerámica

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Sergio Díaz Castañón

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 13:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 14 días del mes de julio de 2020.


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Velez
Jefa del Departamento del Posgrado



Agradecimientos

¡Díosiñi k'óru díosiñeiamu arhisĩnga, engajtsĩni juchari Acha Jesukristuni jimbo andaraka!.

A mis padres, que siempre me han apoyado y me han inculcado el valor de la honestidad y el arduo trabajo para poder alcanzar las metas soñadas. Por todo el sacrificio hecho para brindarme la oportunidad de llegar hasta este peldaño en mi vida.

A Tía Lulu, porque siempre me ha apoyado en todas las decisiones que he tomado y siempre ha estado conmigo desde pequeño.

A mi abuelita Viky, porque fue una segunda madre para mí... me enseñó a cocinar desde pequeño y siempre me hizo reír con todas sus anécdotas que vivió a lo largo de su vida.

A mis compañeros, que me ayudaron a resolver las dudas que tenía y han hecho mas ameno mi estancia en esta nueva ciudad. Por las risas y las “carnitas asadas” que siempre terminaban en noche de videojuegos.

A mi director de tesis, Dr. Sergio Díaz, por aceptarme en su grupo de trabajo y permitirme realizar esta investigación. Gracias por su paciencia en cada revisión de este trabajo y durante las clases, que siempre buscó la mejor manera para lograr transmitirme su conocimiento.

Contenido

Constancia de aprobación de tesis	i
Créditos institucionales.....	ii
Acta de examen	iii
Agradecimientos	iv
Resumen	vii
Abstract.....	viii
Introducción.....	1
Justificación	3
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos	4
Capítulo 1: Conceptos básicos del Magnetismo	5
1.1 Polos magnéticos.....	6
1.2 Momento magnético.....	7
1.3 Intensidad de magnetización e Inducción magnética	8
1.4 Clasificación de los materiales magnéticos.....	9
1.4.1 Dominios magnéticos y curva de histéresis. Ferromagnetismo.	11
Capítulo 2: La Hexaferrita tipo M	16
2.1 Propiedades multiferroicas.....	21
Capítulo 3: Propiedades eléctricas.....	24
3.1 Origen de la fuerza eléctrica y la diferencia con el Magnetismo	24
3.2 Dipolo eléctrico y polarización.....	26
3.2 Curva de histéresis ferroeléctrica.....	31
3.3 Estado del arte de ferritas multiferroicas	35
Capítulo 4: Metodología experimental.....	39
4.1 Métodos de caracterización utilizados.....	41
4.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	41
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	42
4.1.3 Magnetometría vibracional.....	44
4.1.4 Mediciones eléctricas.....	48
Capítulo 5: Resultados y discusiones	51

5.1 Difractogramas de rayos X.....	51
5.2 Micrografías SEM.....	54
5.2.1 Caracterización de composición elemental (EDS)	58
5.3 Caracterización magnética. Lazos de histéresis	61
5.4 Propiedades eléctricas.....	64
Conclusiones.....	69
Perspectivas	71
Referencias	72

Resumen

Multiferroelectricidad en ferritas M obtenidas por la vía cerámica

Palabras clave: Hexaferrita M, multiferroelectricidad, propiedades magnéticas, ferromagnetismo.

La finalidad de este proyecto de investigación surgió de la necesidad de esclarecer la existencia de propiedades magnéticas y eléctricas en la hexaferrita tipo M, por lo que empleando la ruta cerámica se sintetizó apropiadamente la hexaferrita de estroncio y bario, respectivamente. Esta metodología de síntesis permitió obtener polvos con tamaños de partículas micrométrico en todas las muestras. Posteriormente se caracterizó magnética y eléctricamente para correlacionar el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre estas propiedades. De la caracterización magnética, la magnetización de saturación alcanza su máximo en la muestra sinterizada a 1200 °C, 74.95 emu/g y 75.40 emu/g para BaM y SrM, respectivamente. Ambos valores son superiores a lo usualmente reportado. Los estudios de las propiedades eléctricas revelaron el carácter multiferroico de la muestra sintetizada a 1200 °C con valores de polarización remanente y campo coercitivo eléctrico de 42.93 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y 21.89 kV/cm, respectivamente. De igual manera el carácter multiferroico fue confirmado para la muestra BaM sinterizada a 1300 °C con excelentes valores de campo coercitivo (18.61 kV/cm) y polarización remanente (58.12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Abstract

Multiferroelectricity in M ferrites obtained by the ceramic route

Key words: Hexaferrite M, multiferroelectricity, magnetic properties, ferromagnetism.

The purpose of this research project arose from the need to clarify the existence of magnetic and electrical properties in the M-type hexaferrite, therefore, using the ceramic route, the strontium and barium hexaferrite was appropriately synthesized, respectively. This synthesis methodology allowed obtaining micron particle size powders in all samples. Later, it was characterized magnetically and electrically to correlate the effect that particle size has on these properties. From magnetic characterization, saturation magnetization peaks in the sintered sample at 1200 °C, 74.95 emu/g and 75.40 emu/g for BaM and SrM, respectively. Both values are higher than what is usually reported. The studies of the electrical properties revealed the multiferroic character of the sample synthesized at 1200 °C with values of remaining polarization and electric coercive field of 42.93 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 21.89 kV/cm, respectively. Similarly, the multiferroic character was confirmed for the BaM sample sintered at 1300 °C with excellent coercive field values (18.61 kV / cm) and remaining polarization (58.12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$).

Introducción

Los materiales magnéticos ocupan una posición clave en muchas áreas de interés, entre las que se encuentran la generación y distribución de energía eléctrica, medios de comunicación, y por supuesto el almacenamiento/procesamiento de la información [1]. Dentro de los materiales magnéticos, los imanes permanentes son uno de los más importantes, y entre ellos se destacan las ferritas hexagonales. Desde hace más de 30 años las ferritas hexagonales concentran una gran proporción de las ventas correspondientes al mercado de imanes permanentes. Datos recientes señalan que constituyen el 85%, que corresponde a un aproximado de 102 mil millones de dólares estadounidenses anuales [2]. Esto se debe en gran medida a su notable relación costo-beneficio ya que combinan propiedades magnéticas moderadas con un bajo costo de producción [3].

El término ferrita es una clasificación general de óxidos metálicos que están conformados mayormente de hierro y pueden tener una estructura de tipo espinela, granate o hexaferrita [4]. Esta última puede clasificarse en tipo M, W, X, Y, Z, y U [5], siendo la primera la única con aplicación como imán permanente. Las hexaferritas tipo M tienen la fórmula $MeFe_{12}O_{19}$ donde Me puede ser un ion divalente de bario (Ba^{+2}), estroncio (Sr^{+2}) o plomo (Pb^{+2}) [6].

A pesar de que su surgimiento data de los inicios de los años 50's del siglo pasado, el interés y la novedad de estos materiales no ha decaído, véase en la Figura 1 como el número de publicaciones sobre estos materiales muestra un continuo aumento.

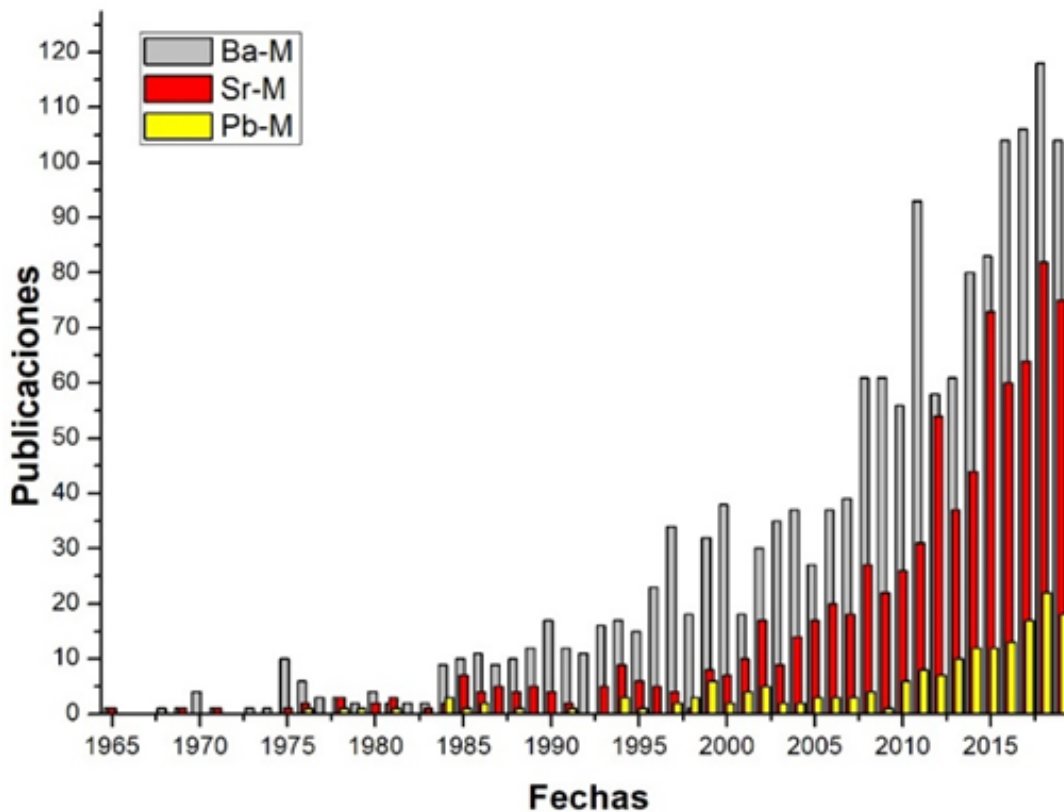


Figura 1. Número de publicaciones reportadas de 1965-2019 para las ferritas M. Datos obtenidos mediante la plataforma Scopus.

En los últimos años la aparición de reportes de propiedades eléctricas notables sobre estos materiales ha incrementado el interés sobre la hexaferrita M. Esto ha hecho que algunos autores comiencen a ubicar a las ferritas tipo M como un material multiferroico [7–9]. La multiferroelectricidad implica la existencia de al menos dos órdenes ferroicos en un mismo material, bien sea la combinación de ferromagnetismo, ferroelectricidad o ferroelasticidad [10]. En nuestro caso implicaría contar en un mismo material con elevada coercitividad magnética y eléctrica. Las implicaciones que tendría esto para el registro de información son evidentes.

Es importante destacar que en la mayoría de los reportes citados las síntesis implicadas conllevan tratamientos térmicos extensos a altas temperaturas en atmósferas ricas en oxígeno, lo que de seguro conlleva a deformaciones estructurales importantes [7–9].

El presente trabajo tiene la finalidad de contribuir a esclarecer la existencia o no del carácter multiferroico en estos materiales. Buscaremos además evidenciar la influencia del tamaño de partícula en dichos comportamientos. Es por ello que utilizaremos la vía cerámica para la síntesis de las muestras dado que nos permite obtener sistemas de partículas con tamaño micrónico y buena homogeneidad [11]. Estos resultados serán contrastados con estudios previos efectuados en nuestro grupo a sistemas con partículas submicrónicas [12].

En el primer capítulo se expone el contexto histórico del Magnetismo y los conceptos básicos que nos ayudarán a comprender el desarrollo de esta investigación. El segundo capítulo por su parte describe estructuralmente a la hexaferrita tipo M, haciendo hincapié además en su relación con las propiedades magnéticas. Las propiedades eléctricas serán tratadas en el capítulo tres, así como las evidencias en la literatura que apuntan a la ferrita M como un material multiferroico.

El capítulo cuatro ilustra la metodología experimental, lo que comprende tanto las condiciones de síntesis como los métodos de caracterización empleados. El capítulo cinco se dedica a la exposición y discusión de los resultados obtenidos. Para finalizar presentaremos las conclusiones y recomendaciones.

Es importante aclarar que utilizaremos el Sistema Gaussiano tanto para las propiedades como para las ecuaciones magnéticas. Esto se debe a que por cuestiones históricas su empleo está muy generalizado en la literatura especializada en temas de Magnetismo. Por su parte, se utiliza el Sistema internacional en lo referente a las magnitudes eléctricas.

Justificación

La coexistencia del orden magnético y eléctrico simultáneo en un solo material haría posible que la magnetización se induzca o cambie no sólo aplicando un campo magnético sino también mediante un campo eléctrico, y de la misma manera la polarización eléctrica puede inducirse o cambiarse aplicando un campo eléctrico y/o un campo magnético [13]. Como hemos apuntado, esta propiedad permitiría impactar de gran manera en dispositivos de almacenamiento de la información, en

los cuales pudiera grabarse de forma eléctrica y leer la información por vía magnética, o viceversa [14]. Es evidente entonces la importancia de esclarecer si un material con coercitividad elevada como la ferrita M presenta comportamiento multiferroico.

Objetivo general

Correlacionar las propiedades microestructurales, magnéticas y eléctricas de las ferritas M sintetizadas por la vía cerámica y su relación con la presencia de multiferroelectricidad en estos materiales.

Objetivos específicos

- a) Sintetizar mediante el método cerámico ferritas de Ba-M y Sr-M con tamaño de partícula del orden de micras con propiedades similares a las reportados en la literatura.
- b) Evaluar el comportamiento de las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas de los diferentes sistemas en aras de determinar la existencia de propiedades eléctricas notables.
- c) Evaluar la influencia de la granulometría tanto en la evolución de las propiedades eléctricas como las magnéticas. Esto permitirá identificar los rangos de temperatura de tratamiento óptimos para estos materiales.

Capítulo 1: Conceptos básicos del Magnetismo

La historia del Magnetismo data de hace más de 2500 años cuando el ser humano descubrió cierta roca que atraía pedazos de hierro y que podía conferir esta propiedad a otros objetos de hierro [15]. Este comportamiento no tenía una explicación formal. Fue hasta 1600 que se tuvo el primer acercamiento científico a este fenómeno cuando Willian Gilbert realizó una serie de experimentos con magnetita, concluyendo con la publicación llamada *On the Magnet*. En este estudio Gilbert realizó una serie de dibujos con los cuales intentaba explicar la naturaleza del campo magnético terrestre así como otros postulados por lo que se le conoce como el padre del Magnetismo [15, 16].

Sin embargo, no es hasta principios del siglo XIX que ocurre un gran salto en la comprensión de estos fenómenos cuando Hans Christian Oersted logra relacionar el campo magnético alrededor de un conductor con la corriente que circula por el mismo. Vale destacar que la unidad de intensidad de campo magnético en el sistema c.g.s se denomina Oersted en su honor.

Más adelante en 1907 Pierre Ernest Weiss, propone su célebre teoría del ferromagnetismo donde postula la existencia de los dominios magnéticos (dominios de Weiss), recoge las investigaciones de los hermanos Curie y establece tanto la ley de Curie-Weiss como la teoría del campo molecular de Weiss. Tales postulados constituyen las bases del Magnetismo moderno [15, 17].

En la actualidad esta disciplina se encarga de describir los fenómenos que rigen las fuerzas magnéticas provocadas por el movimiento de partículas cargadas.

Es por ello que para abundar en las propiedades de los materiales se hace necesario comprender una serie de conceptos básicos, a los que nos referiremos a continuación.

1.1 Polos magnéticos

Comencemos con el concepto más básico denominado polo magnético, que en algún momento ya lo hemos experimentado al manipular un imán de barra cuando uno de sus extremos es repelido o atraído por otro imán. Más sorprendente aún, tantas veces como dividamos esa barra en pequeñas barritas los diferentes extremos manifestarán un comportamiento similar, es decir cada extremo de cada barrita se comportará de manera diferente a su par. A este comportamiento de cada extremo de la barra es que se asocia el concepto de polo magnético. Estos polos existen en paridad, es decir siempre existirá un polo magnético positivo acompañado de uno negativo, o viceversa. Por convención a un polo se le denomina Norte y al otro Sur.

La interacción de los polos magnéticos es semejante a la interacción de cargas eléctricas, comúnmente llamada interacción coulombica, la diferencia radica en que son polos magnéticos en lugar de cargas.

Cuando dos polos magnéticos interactúan se genera una fuerza F proporcional al producto de la fuerza de los polos p_1 y p_2 e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre ellos. De tal manera que cumplen con la expresión siguiente:

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

donde k es una constante de proporcionalidad.

Como podemos observar esto es análogo a la Ley de Coulomb, sin embargo, es importante diferenciar una característica que distingue a los polos magnéticos, la imposibilidad de que existan monopolos magnéticos. La interacción entre los polos magnéticos crea un campo magnético su alrededor.

Una forma de entender el concepto de campo magnético es mediante las líneas de fuerza, observemos en la Figura 2 como las partículas de hierro colocadas sobre un papel (el que a su vez colocamos sobre 3 imanes) se distribuyen de manera particular. Las partículas se concentran en los polos y podemos ver líneas que van

hacia polos opuestos. Esta es una representación cualitativa de las líneas de fuerza. Nótese como los polos iguales enfrentados no presentan líneas entre ellos.

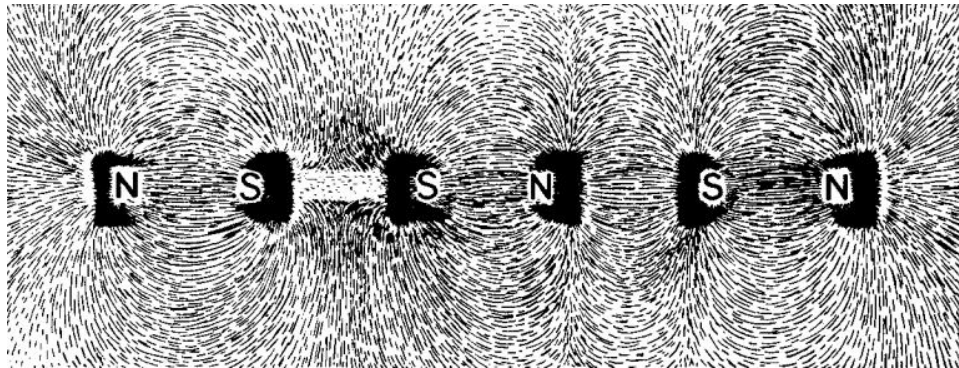


Figura 2. Representación de las líneas de fuerza magnética entre diversos imanes reveladas por limaduras de hierro.

1.2 Momento magnético

Otro concepto importante es el de momento magnético, el cuál puede entenderse de la siguiente manera. Visualicemos la situación que se ilustra en la Figura 3. Una barra magnética con dos polos magnéticos Norte y Sur que ahora llamaremos p_{\pm} separados por una distancia l .

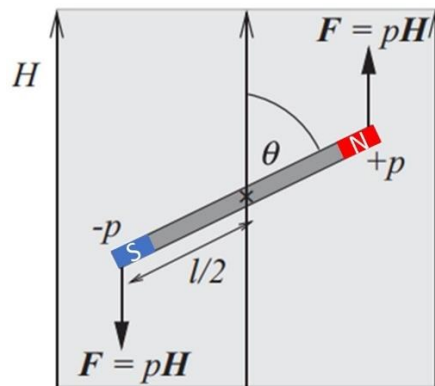


Figura 3. Dipolo magnético sometido a un campo magnético H .

Al aplicar un campo magnético externo H los polos magnéticos girarán en dirección al campo (el polo magnético positivo se orienta en dirección al campo H) generando un torque. Este momento o torque se expresa como

$$(pH \sin \theta) \left(\frac{l}{2}\right) + (pH \sin \theta) \left(\frac{l}{2}\right) = pHl \sin \theta \quad 1.2$$

Pero al tener $H = 1 \text{ Oe}$ y $\theta = 90^\circ$ el momento magnético m se simplifica y se expresa como:

$$m = pl \quad 1.3$$

Donde m es el momento magnético, p es el polo magnético y l la distancia entre cada polo magnético.

1.3 Intensidad de magnetización e Inducción magnética

En la práctica suele reportarse la *intensidad de magnetización* o *magnetización* M , la que está conformada por la suma de todos los momentos magnéticos orientados en la misma dirección del campo aplicado existentes en un volumen determinado [15, 18]. En concreto, la magnetización M se expresa como:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad 1.4$$

Donde μ es la sumatoria de los momentos magnéticos contenidos en un volumen V . La unidad del momento magnético μ es erg/oersted y de la magnetización M es erg/oersted cm^3 . Sin embargo, a menudo se simplifica escribiéndolo como emu/cm^3 , donde emu significa *electromagnetic unit of magnetic moment*, por lo que suele usarse a *emu* como unidades electromagnéticas en el sistema cgs.

Otra forma de representar los valores de magnetización es referirlo a unidades de masa. En este caso se le denomina *magnetización específica*, representado por la letra σ :

$$\sigma = \frac{\mu}{m} \quad 1.5$$

Donde m es la masa y μ la cantidad de momentos magnéticos, teniendo como unidad a emu/g .

Como ya hemos dicho anteriormente, cuando un material magnético se somete a un campo H se inducirá una magnetización M . Estas dos contribuciones se relacionan a través de la magnitud inducción magnética o flujo magnético B y se expresa matemáticamente como:

$$B = H + 4\pi M \quad 1.6$$

Por supuesto en el sistema c.g.s. No olvidemos que tanto B , H y M son magnitudes vectoriales.

Antes de continuar es útil resumir las magnitudes que hemos visto hasta el momento y las unidades que les corresponden, destacando además su conversión al Sistema Internacional (SI). Para ello véase la Tabla 1.

Tabla 1. Unidades magnéticas en el Sistema Internacional y CGS, con sus respectivos factor de conversión [18].

Magnitud	cgs	Factor/conversión	SI
H (Intensidad de campo magnético)	Oersteds (Oe)	$10^3/ 4\pi$	Ampere/metro A/m
B (inducción magnética)	Gauss (G)	10^3	Tesla (T)
M (Magnetización)	emu/cm ³	10^{-4}	A/m

1.4 Clasificación de los materiales magnéticos

El comportamiento de la magnetización a medida que un material es sometido a un campo magnético H nos permite clasificar a los materiales desde el punto de vista magnético. La magnitud que nos auxilia en este caso es la susceptibilidad magnética que no es más que la razón entre M y H .

$$\chi = \frac{M}{H} \quad 1.7$$

De tal manera que, si la relación que guarda M vs. H es lineal, pero con pendiente negativa nos encontramos con un material *diamagnético*. Por el contrario, si esta

relación sigue siendo lineal pero la pendiente es positiva nos encontramos con un material *paramagnético*. Véase la Figura 4.

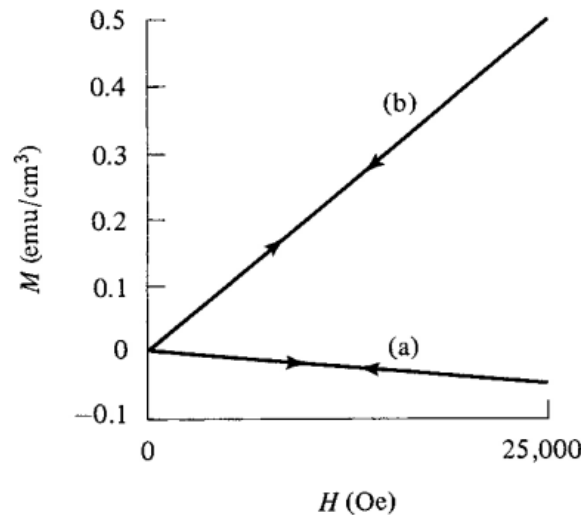


Figura 4. Comportamiento de la relación M vs H magnética de un a) diamagnético y un b) paramagnético.

Nótese como en ambos casos tanto cuando aplicamos un campo $H+$ como cuando lo retiramos la magnetización recorre la misma curva y regresa a cero. Un caso completamente diferente es el de los materiales ferromagnéticos, donde la dependencia de M con H no es lineal y al invertir el campo y hacerlo cero la magnetización no desaparece (véase Figura 5). Este fenómeno es conocido como histéresis magnética y será abordado en detalle más adelante.

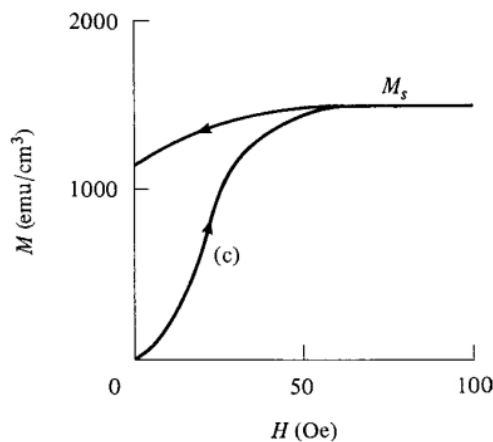


Figura 5. Comportamiento no lineal de la relación M vs H de un material ferromagnético.

1.4.1 Dominios magnéticos y curva de histéresis. Ferromagnetismo.

La teoría de los dominios magnéticos fue introducida por Pierre Ernest Weiss en 1906 y confirmada experimentalmente por los trabajos de Barkhausen dieciséis años después [18]. Weiss sugirió que dentro de los materiales magnéticos existen regiones en los cuales los momentos magnéticos se encuentran orientados en una dirección independiente, como se observa en la Figura 6a. A su vez se asume que estas regiones están separadas por lo que posteriormente se denominó paredes de dominio. Es en estas paredes donde plantea que ocurre el proceso de la inversión de la magnetización de un dominio al otro, por lo que el ancho de la pared de dominio tendrá un papel fundamental [15, 18].



Figura 6. Dominios magnéticos orientados de forma aleatoria delimitados por una pared de dominio denotada con líneas color negro a). Dominios magnéticos orientados por la acción de un campo H aplicado.

La importancia de los dominios magnéticos reside en la comprensión de los procesos de magnetización que ocurre a nivel molecular en los materiales ferromagnéticos y explica el comportamiento no lineal en la curva M vs H .

La curva M vs H de los ferromagnéticos comúnmente se le llama lazo y/o curva de histéresis (Véase la Figura 7), esta curva sigue un “camino” tanto con el aumento de la intensidad como la dirección del campo aplicado. Si asumimos que el material está desmagnetizado y aplicamos un campo magnético H , conforme este se incrementa la magnetización aumentará en la misma dirección del campo aplicado hasta alcanzar un valor máximo. Esta es la curva conocida como curva virgen de magnetización (1-2), que aporta información sobre el proceso de magnetización a nivel molecular.

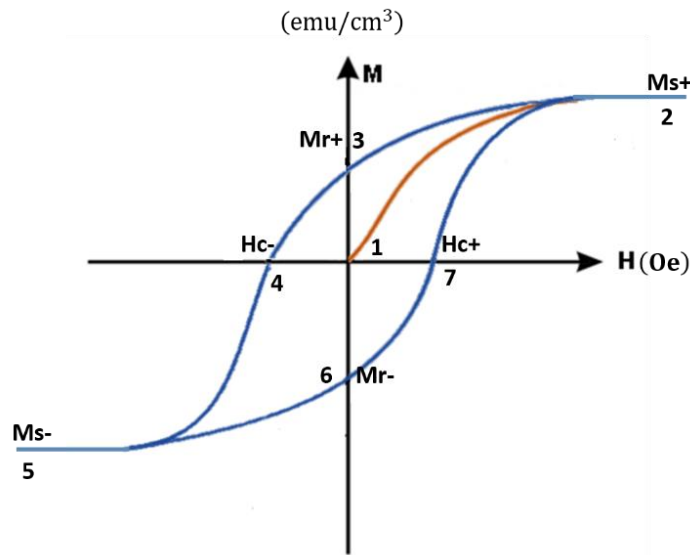


Figura 7. Lazo de histéresis magnética de un material ferromagnético.

Una vez alcanzado el valor de campo máximo para el cual la magnetización se mantiene constante, denominaremos campo magnético de saturación (H_{sat}) a ese valor y por ende, a la magnetización que corresponde a H_{sat} se denominará magnetización de saturación M_{s+} (2). De acuerdo al fenómeno de histéresis, al disminuir el campo hasta el valor de $H=0$ la magnetización no regresará a cero, sino que conservará una magnetización denominada magnetización remanente M_{r+} (3) en $H=0$. Al invertir el sentido del campo H se obtiene la curva de desmagnetización que va de 3-4. Al valor de campo para el cual la magnetización se hace cero se denomina campo coercitivo o campo coercitivo intrínseco H_{c-} (4). Es importante tener en cuenta que el campo coercitivo nos refleja la resistencia del material a ser desmagnetizado [18]. Si el campo sigue aumentando, se tendrá una magnetización de saturación M_{s-} (5). Si nuevamente invertimos y aumentamos el campo se obtendrán los valores análogos de la curva de desmagnetización (5-6), magnetización remanente M_{r-} (6) en $H=0$, campo coercitivo H_{c+} (7) y se llegará a M_{s+} (2), completando así el lazo de histéresis ferromagnético.

Si analizamos lo que ha ocurrido al magnetizar el material desde el punto de vista de los dominios magnéticos, al aplicar el campo H el momento magnético de cada dominio intentará orientarse con el campo, este es un proceso que ocurre a través

de la propagación y movimiento de las paredes de dominio [15]. La Figura 8 nos ilustra esquemáticamente dicho proceso, en la que existen dos dominios separados por una pared, si amplificamos la pared de dominio observamos como ocurre la inversión de la magnetización en la región adyacente a la pared.

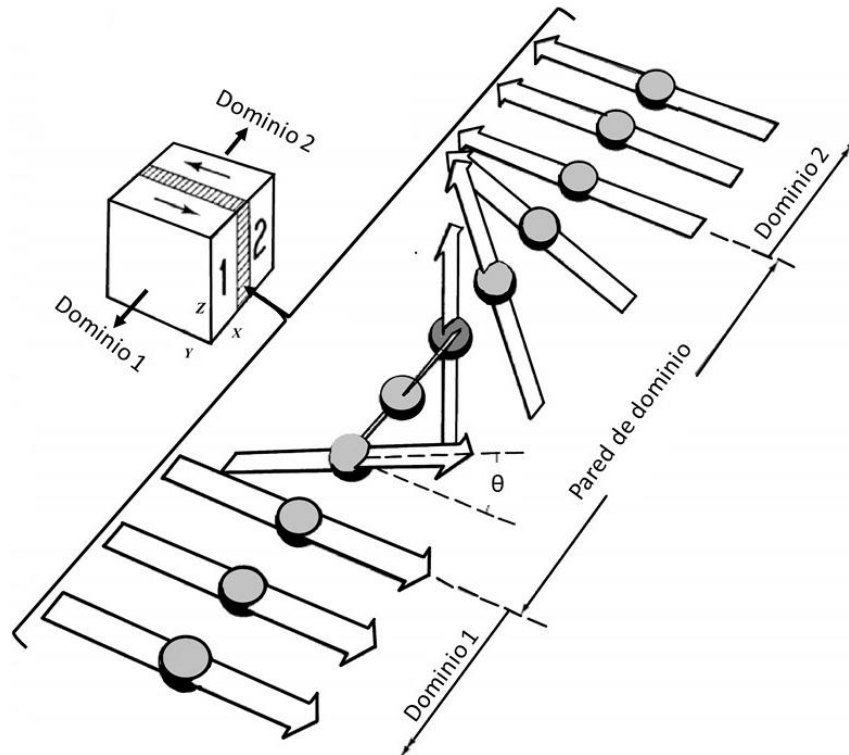


Figura 8. Proceso de rotación de los dominios magnéticos en la pared de dominio [15].

Este proceso de orientación de los dominios magnéticos explica el comportamiento no lineal de la curva virgen de magnetización en la Figura 9. Los dominios cuyos momentos magnéticos están inicialmente orientados en la dirección del campo comienzan a crecer a expensas de los dominios adyacentes que tienen diferente orientación.

Al terminar el crecimiento de los dominios existirá una rotación de los momentos magnéticos que como podemos observar en la Figura 9 necesita mayor cantidad de energía por lo que la pendiente de la curva M vs H disminuye.

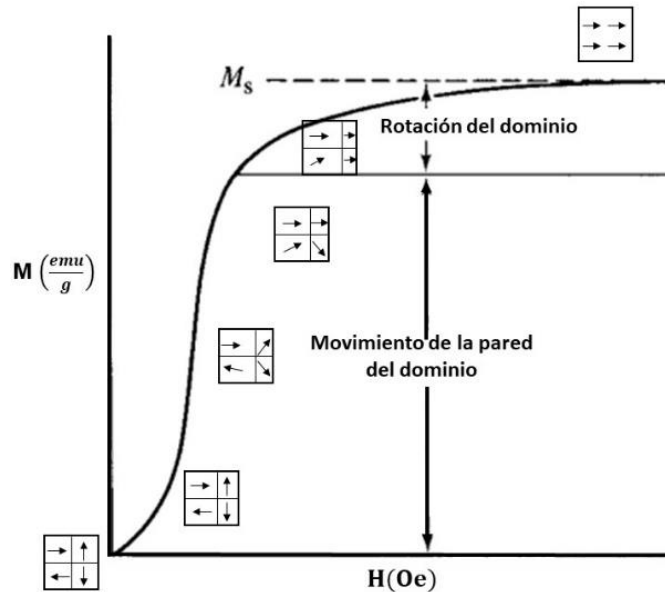


Figura 9. Proceso de orientación de los momentos magnéticos en la curva virgen [15].

Cuando se aplica un campo H podemos clasificar los materiales ferromagnéticos en tres principales grupos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, dependiendo del comportamiento de sus momentos magnéticos.

En el caso de los ferromagnéticos todos los dominios están orientados en el sentido del campo (Figura 10a), mientras que en los antiferromagnéticos las diferentes direcciones de los momentos magnéticos se compensan de tal manera que su promedio es cero (Figura 10b). Por otra parte, en los ferrimagnéticos van a existir momentos que no se alineen en la dirección del campo sin embargo existirá un momento magnético promedio en la dirección del campo (Figura 10c).

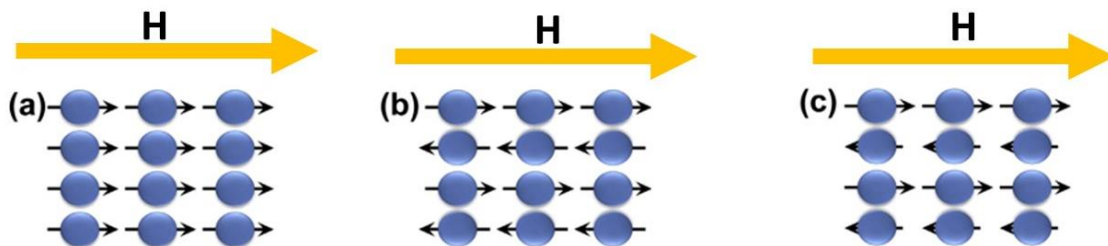


Figura 10. Variación de los momentos magnéticos al aplicar un campo H en a) ferromagnéticos, b) antiferromagnéticos y c) ferrimagnéticos.

Ahora bien, dentro de los materiales ferro y ferrimagnéticos podemos tener una segunda clasificación, materiales blandos y materiales duros. El primero satura

rápidamente a campos bajos y su desmagnetización ocurre rápidamente. El segundo se caracteriza por procesos de magnetización evidentes y alta resistencia a la desmagnetización (coercitividad elevada). Estas características son las que ubican a los materiales ferromagnéticamente duros como fuertes candidatos a imanes permanentes [5].

En este trabajo nos interesa estudiar las hexaferritas tipo M, que como vimos es un material que se comercializa como imán permanente. Posee un comportamiento ferrimagnético, a consecuencia de sus particularidades de la estructura química y cristalina. En el siguiente capítulo abordaremos las particularidades tanto estructurales y magnéticas de este material, así como el estado de arte sobre las investigaciones en las ferritas tipo M caracterizada por ser magnéticamente dura y presentar un comportamiento ferrimagnético. Estas características están ligadas a la estructura química y cristalina, por lo que en el siguiente capítulo se procederá a describir este material estructuralmente.

Capítulo 2: La Hexaferrita tipo M

El término ferrita se refiere a una clasificación general de óxidos metálicos conformados mayormente por hierro, tales como la magnetita (Fe_3O_4) o hematita (Fe_2O_3) [19]. Estos materiales han encontrado una amplia aplicación en rubros tales como componentes de microondas, aislantes eléctricos, almacenamiento de la información, generación de energía eléctrica [19–23] y la biomedicina [24–26]. Como hemos señalado -y veremos más adelante- es imposible soslayar el papel de las ferritas en la producción de imanes permanentes [5] [27].

Las ferritas pueden clasificarse en cuatro grupos principales: espinela, granate, ortoferritas y hexaferritas, todo ello de acuerdo al tipo de estructura cristalina que poseen. A continuación la Tabla 2 resume las principales características de cada ferrita en cuanto a estructura cristalina [5].

Tabla 2. Clasificación de las principales ferritas, características químicas y cristalográficas.

Ferritas	Estructura cristalina	Fórmula química
Espinela	Cúbica	$\text{MFe}_{12}\text{O}_4$ $\text{M}^{+2} = \text{Ni}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Zn}^{+2}, \text{Mg}^{+2}, \text{Cu}^{+2}$
Granate	Cúbica	$\text{MFe}_5\text{O}_{12}$ $\text{M} = \text{Y}^{+3}, \text{Gd}^{3+}$
Ortoferritas	Ortorrónica	MFe_5O_3 $\text{M}^{+3} = \text{Gd}^{+3}, \text{Y}^{+3}, \text{Nd}^{+3}, \text{Sm}^{+3}, \text{Lu}^{+3}$
Hexaferrita	Hexagonal	M $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ X $\text{MeFe}_{28}\text{O}_{46}$ Y $\text{Me}_4\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Z $\text{Me}_5\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ W $\text{Me}_3\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ U $\text{Me}_6\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ Me = $\text{Sr}^{+2}, \text{Ba}^{+2}, \text{Pb}^{+2}$

Los primeros tres grupos han encontrado un rango de aplicación amplio en dispositivos electrónicos [28–31]. Cabe destacar que dentro del amplio grupo que corresponde a las ferritas hexagonales, la única que posee características como un material magnéticamente duro es la hexaferrita tipo M [5].

Las hexaferritas M tienen la fórmula química general $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ donde Me puede ser un ion divalente como el bario (Ba^{+2}) estroncio (Sr^{+2}) o plomo (Pb^{+2}). Pertenecen al grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ y su celda unitaria contiene dos fórmulas $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$, por lo que tiene un total de 38 iones de O^{2-} , dos cationes Me^{+2} y 24 iones de Fe^{3+} [6].

Podemos describir la estructura de la hexaferrita M mediante el apilamiento en la dirección c de 4 bloques básicos S R* S* R con una misma secuencia de apilamiento, donde el (*) indica una subunidad con giro de 180° alrededor del eje c [6]. Una representación de esta estructura puede apreciarse en la Figura 11.

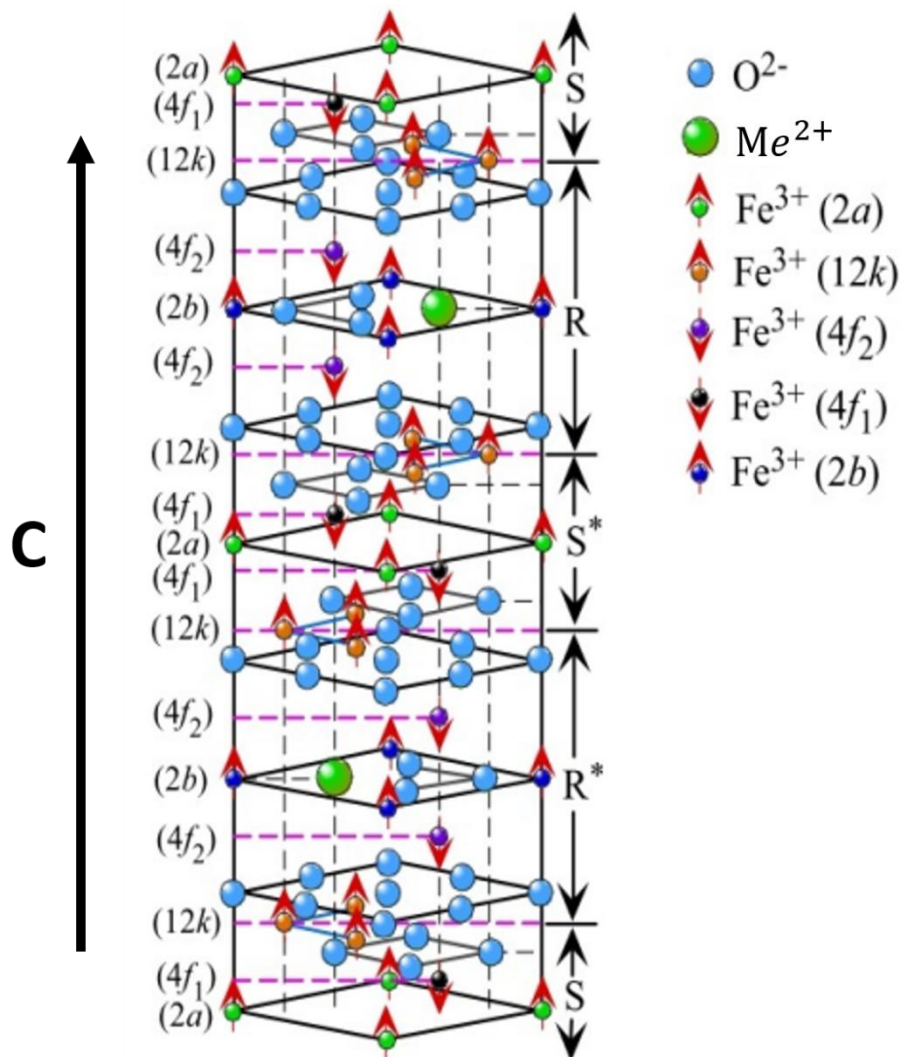


Figura 11. Celda unitaria de las hexaferritas tipo M, en donde las flechas rojas de las diferentes posiciones de los átomos de hierro representan la orientación del momento magnético [6].

El bloque S y S* son espinelas con 2 capas de oxígeno y 6 iones hierro. Como vemos hay 5 sitios diferentes para el hierro, tres iones Fe⁺³ se encuentran en sitios octaédricos (2a, 12k y 4f₂), un ion en un sitio tetraédrico (4f₁) y un ion en un sitio hexaédrico bipiramidal (2b). En cuanto a los bloques R y R* constan de 3 capas de oxígeno con uno de los aniones del oxígeno sustituido por un ion Me⁺². Nótese como los iones Me⁺² sustituyen a un ion O⁻² cada 5 capas, lo que es posible gracias a la similitud entre sus radios iónicos [6].

La Tabla 3 nos ofrece los parámetros correspondientes a la estructura de las hexaferritas M para los diferentes miembros de la familia [6].

Tabla 3. Parámetros de red de las principales hexaferritas M.

Compuesto	Parámetro de red (Å)			Densidad (g/cm ³)	Referencia
	a	c	c/a		
BaFe ₁₂ O ₁₉	5.89	23.20	3.93	5.29	[32]
	5.893	23.194	3.93	5.29	[33]
SrFe ₁₂ O ₁₉	5.876	23.08	3.92	5.11	[34]
	5.885	23.047	3.91	5.10	[35]
PbFe ₁₂ O ₁₉	5.877	23.02	3.91	5.70	[36]
	5.889	23.07	3.91	5.66	[34]

La orientación cristalográfica de cada uno de estos elementos en la estructura tiene una fuerte incidencia en el comportamiento magnético del material.

Como sabemos los momentos magnéticos de los iones de Fe⁺³ presentan una orientación ferrimagnética antiparalela a lo largo del eje c. En la Figura 11 observamos que el bloque S contiene cuatro iones Fe⁺³ en dirección “up” y dos en dirección “down”, mientras que en el bloque R se distinguen cuatro iones Fe⁺³ en la dirección up y dos iones Fe⁺³ con orientación “down” [6].

Es posible obtener el valor teórico de la magnetización de saturación, σ_s (0K), aplicando el modelo de Gorter [6] según la siguiente fórmula:

$$\sigma_s(T) = 6\sigma_{12k} - 2\sigma_{f1} - 2\sigma_{f2} + \sigma_{2a} + \sigma_{2b} \quad 2.1$$

Donde σ denota la magnetización de un ion Fe^{+3} . A una temperatura de 0K cada ion contribuye con $5 \mu\text{B}$, por lo que ecuación 2.1 se puede expresar como:

$$\sigma_s(0K) = 5[6 - 2 - 2 + 1 + 1] = 20\mu_B \quad 2.2$$

De manera que cada celda unitaria aporta $20 \mu\text{B}$ a 0K [6].

Por otra parte estos materiales se caracterizan por una elevada estabilidad térmica, siendo su temperatura de Curie de 450°C , una excelente estabilidad química y elevada resistividad eléctrica [6].

La Tabla 4 resume las principales propiedades magnéticas a temperatura ambiente para la familia del compuesto de la hexaferrita M.

Tabla 4. Parámetros magnéticos para ferritas M a temperatura ambiente: vía cerámica (), coprecipitación (**).*

Parámetro	BaFe ₁₂ O ₁₉	SrFe ₁₂ O ₁₉	PbFe ₁₂ O ₁₉	Referencia
M _s (emu/cm ³)	380	380	320	[34][37]
σ _s (emu/g)	70.7	70.3	56	[38][37]
T _c (°C)	462 ± 10	469.15 ± 10	452	[39][40]
H _A (kOe)	17	--	13.75	[41][34]
H _c (kOe)	3.0 - 4.5* 6.4**	3.0 - 4.5* 6.5**	3.8* 6.0**	[38, 42–46]

De acuerdo a su potencialidad como imán permanente, los primeros trabajos en estos materiales estuvieron dirigidos a incrementar la coercitividad [6, 33–35, 37, 43, 44, 47]. Especial atención se le dedicó a la disminución del tamaño de partícula por la relación estrecha entre este parámetro y el campo coercitivo (véase figura 12) [15].

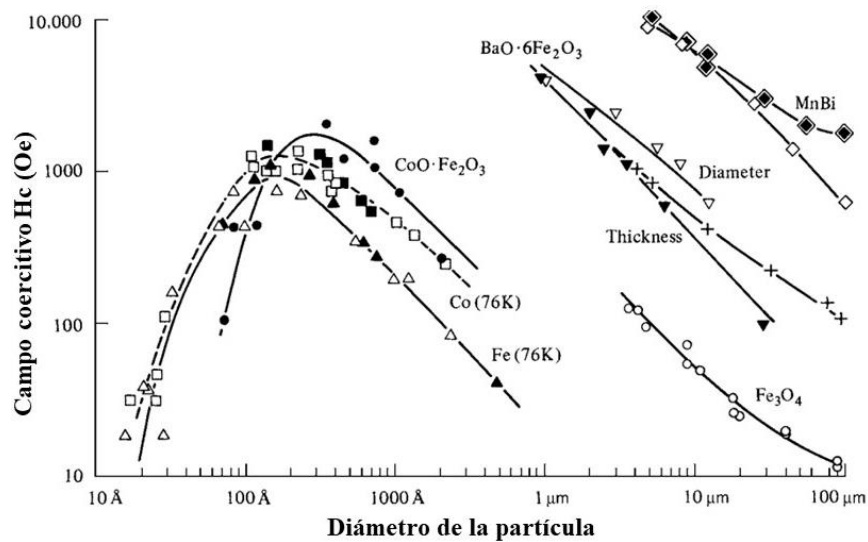


Figura 12. Relación del campo coercitivo H_c con el tamaño de partícula para diferentes materiales [15].

Nótese que la relación entre el tamaño de partícula y el campo coercitivo no es exclusiva de las hexaferritas M, véase que existirá un diámetro crítico que al ser superado hará decrecer e incluso desaparecer el campo coercitivo H_c [15].

Es así como se comienzan a generar reportes con diferentes metodologías de síntesis con la finalidad de reducir los tamaños de partículas, obtener homogeneidad y reducir costos de producción [34, 37, 39, 40, 43, 44]. Entre las investigaciones a destacar se encuentra la de Haneda y colaboradores, quienes a través de la coprecipitación química logran obtener valores notables de campo coercitivo para la época (6 KOe) en $BaFe_{12}O_{19}$, conjugado con una magnetización de saturación de 67 emu/g y un tamaño de partícula promedio de 100 nm [6, 43].

En la misma dirección se han empleado otros métodos químicos tales como el sol-gel, el hidrotermal y la autocombustión [47–52]. Vale resaltar las investigaciones de Jin-Ho Cho y colaboradores, que obtienen una coercitividad de 6.5 kOe (82% del valor teórico) a expensas de sacrificar la magnetización de saturación (50 emu/g) [51].

De igual forma se ensayaron diversas sustituciones y/o combinaciones, en primer lugar, de los elementos Me (Me = Ba, Sr o Pb), resultando que cualquier mezcla entre ellos no altera la estructura M. Por otra parte no se alcanzan mejoras en las

propiedades magnéticas a consecuencia de estas combinaciones [49, 53–59]. La sustitución del hierro ha sido de las más abordadas empleando elementos tales como Al, Co, Zr–Cd, Ga, Gd-Cu, Ca, Ti, Co-Ti [55, 60–67]. Resulta útil destacar el caso de las sustituciones de Fe por Gd-Cu que lograron obtener un campo coercitivo máximo de 7.2 kOe aparejado con una $M_s=56.24$ emu/g [67].

Otra alternativa que se ha explorado es la síntesis de estos materiales en forma de películas delgadas utilizando diversas técnicas de evaporación como Pulsed laser deposition (PLD) y Metallorganic decomposition (MOD) de la hexaferrita sobre diferentes sustratos. En estos casos se han alcanzado valores de coercitividad de hasta 5.0 kOe en PbM y 6.0 kOe en SrM [68–75].

Es justo reiterar que se continúa tratando de optimizar las propiedades de este material, a ello se ha sumado el interés acerca de la existencia de propiedades eléctricas notables, que en conjunto con las magnéticas incidiría en el desarrollo de nuevas tecnologías en lo que a almacenamiento de información se refiere [14][76].

2.1 Propiedades multiferroicas

Téngase en cuenta que para que un material pueda considerarse multiferroico debe de presentar al menos dos o más órdenes ferroicos; entendiéndose por órdenes ferroicos a la magnetización espontánea (ferromagnético), a la polarización espontánea (ferroeléctrico) o a la deformación espontánea (ferroelástico), según sea [77] (véase la Figura 13). Para el interés de este trabajo nos centraremos en las combinaciones de ferromagnetismo y ferroelectricidad.

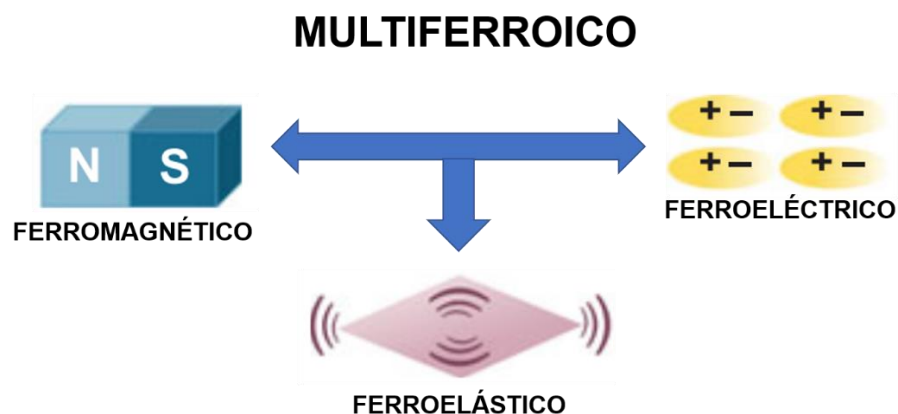


Figura 13. Órdenes ferroicos que pueden existir en materiales multiferroicos.

El primer material multiferroico de que se tiene noticia es la boracita de níquel-yodo ($\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}$), conocida como sal de Rochelle que aunque presentó propiedades magnetoeléctricas muy pobres permitió evidenciar la existencia del fenómeno [78].

Como apuntamos, los materiales multiferroicos han llamado la atención de la comunidad científica por sus posibles aplicaciones. Entre las más prometedoras se encuentran nuevos dispositivos para almacenamiento y decodificación de información, donde se avizora poder contar con un medio en que se pudiera escribir eléctricamente y leerse magnéticamente o viceversa [72], [76]. Un antecedente de esta nueva propuesta lo constituyen las memorias ferroeléctricas de acceso aleatorio (F-RAM) [79, 81–84].

Desafortunadamente resulta complicado obtener este tipo de materiales por la difícil coexistencia de los órdenes ferroicos [78], es decir es difícil lograr un buen acoplamiento magnetoeléctrico debido a que el origen de cada orden ferroico puede llegar a ser contradictorio [85]. Téngase en cuenta que un material ferroeléctrico tiene su capa d vacía en los iones metálicos, mientras que un ferromagnético necesita tener la misma capa parcialmente llena de electrones, por lo que el reto tecnológico es vencer esta contradicción [85]. Otra problemática es la temperatura de operación, hasta ahora aquellos multiferroicos que tienen una temperatura de operación cercana al ambiente son ferromagnéticamente débiles y por el contrario aquellos en los que el ferromagnetismo predomina, la inversión de la polarización resulta afectada [81].

Los dos materiales multiferroicos a temperatura ambiente más importantes son el BiMnO_3 y BiFeO_3 [86]. El comportamiento magnético es conferido por los iones Mn^{+3} y Fe^{+3} , mientras que el ferroeléctrico se debe a las capas 6s parcialmente llenas del ion Bi [14]. El BiFeO_3 no presenta propiedades ferromagnéticas en bulto, sin embargo se ha demostrado que en forma de lámina delgada sí es ferromagnético, pero dista aun de valores necesarios para aplicaciones en el registro magnetoeléctrico (H_c de 70 Oe y M_s de 19.3 emu/cm^3) [87].

En camino a solucionar esta problemática han surgido investigaciones sobre nuevos métodos que permitan solucionar el acoplamiento multiferroico. Alguno de ellos se basan en sustituir elementos de tierras raras como Dy^{+3} , Gd^{+3} , Sm^{+3} en titanatos de bario y estroncio [88][89].

De igual manera, las propiedades magnetoeléctricas de $BiFeO_3$ se han intentado mejorar estudiado los efectos de la sustitución de Bi^{+3} por Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Mg^{+2} , Pb^{+2} y Fe^{+3} por Co^{+3} , Cr^{+3} , Mn^{+3} , Ti^{+4} , V^{+5} , Nb^{+5} [90–98]. Sin embargo, sigue presentándose vacancias de oxígeno, por lo que la ferroelectricidad es afectada, debido a la no existencia de electrones que promuevan la conducción y por ende la ferroelectricidad [99–101].

Como lo mencionamos anteriormente, también se ha abordado esta problemática mediante el crecimiento de películas delgadas de $BiFeO_3$ sobre diferentes sustratos (Al_2O_3 , $Pt/Ti/SiO_2/Si$, $SrTiO_3$, $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$, vidrio tipo Corning entre otros) [87, 102–104], en la que se sustituye al Bi por Sr, Ca, Fe, Ba [105, 106], así como la incorporación elementos dopantes como el Mn^{+3} , Nb^{+5} , La^{+3} [107, 108] También se ha utilizado atmósfera de oxígeno a diferentes presiones durante las deposiciones con PLD en aras de minimizar las vacancias de oxígeno [109, 110].

En el siguiente capítulo se describe los conceptos de ferroelectricidad, así como algunas investigaciones recientes que vislumbran la existencia de multiferroelectricidad en las hexaferritas M.

Capítulo 3: Propiedades eléctricas

La historia de la ferroelectricidad se remonta a mediados de 1600 cuando el tetrahidrato de tartrato de sodio y potasio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), comúnmente llamada sal de Rochelle fue preparada por primera vez [111]. No es hasta 1921 que Joseph Valasek asocia el fenómeno de ferroelectricidad con esta sal [112].

De manera análoga al ferromagnetismo podemos definir un material ferroeléctrico como aquel que posee histéresis eléctrica, es decir que ostenta una polarización espontánea, de tal manera que una vez cesado el campo eléctrico exhibe una polarización remanente. Igualmente podemos encontrar una transición de fase desde un estado con polarización espontánea a un estado para el cuál el material se comporta como un dieléctrico [113].

Actualmente existe una amplia variedad de materiales que exhiben propiedades ferroeléctricas, entre los que podemos mencionar al titanato de plomo (PbTiO_3), titanato de circonato de plomo (PZT), titanato de circonato de lantano y plomo (PLZT), titanato de bario (BaTiO_3), GeTe, SrAlF_5 , SbSI entre otros [112, 114–116].

Estos materiales tienen un impacto notable en disímiles aplicaciones que van desde aquellas cotidianas como los encendedores de gas, hasta capacitores, diferentes tipos de transductores y en el almacenamiento de información [115]. Esta última, comercialmente se le denomina FeRAM, en incipiente desarrollo [117, 118].

A continuación, nos referiremos de manera breve a diferentes conceptos necesarios para comprender los términos asociados a la ferroelectricidad, así como las investigaciones relacionadas con las hexaferritas inherentes a este fenómeno.

3.1 Origen de la fuerza eléctrica y la diferencia con el Magnetismo

En el apartado de ferromagnetismo discutimos el origen de los campos magnéticos y la forma en que interactúan los polos magnéticos, varios de estos conceptos tienen su análogo en el fenómeno de ferroelectricidad.

Es conocido que la fricción entre un material plástico y una tela, cargará eléctricamente al plástico. Si pequeñas porciones de papel se acercan a este plástico notaremos que serán atraídos. Este comportamiento se debe a que el plástico previamente cargado ocasiona una nueva distribución de cargas (polarización) al acercarse al papel, lo cual da origen a un campo eléctrico E que genera una fuerza de atracción entre ellos, como lo que se observa en la Figura 14. El campo eléctrico es responsable tanto de la fuerza de atracción como de la repulsión.

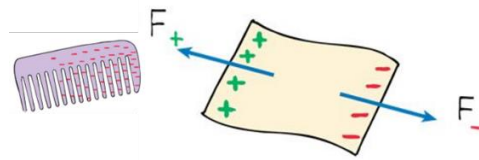


Figura 14. Polarización inducida en un pedazo de papel debido un objeto previamente cargado.

El campo eléctrico se define como la fuerza eléctrica sobre la carga de prueba por carga unidad, o para mayor claridad, el vector \vec{E} del campo eléctrico en un punto en el espacio se define como la fuerza eléctrica \vec{F}_e que actúa sobre una carga de prueba positiva q_0 (por convención la carga de prueba es positiva) colocada en ese punto, dividida entre la carga de prueba. Se expresa como:

$$\vec{E} = \frac{\vec{F}_e}{q_0} \quad 2.3$$

A su vez, la ecuación 2.3 se puede expresar como;

$$\vec{F}_e = q_0 \vec{E} \quad 2.4$$

La expresión 2.4 relaciona la fuerza ejercida sobre una partícula con carga q colocada en un campo eléctrico. Si q es positiva, la fuerza tiene la misma dirección que el campo, por el contrario, si q es negativa, la fuerza y el campo tienen direcciones opuestas.

Al tener un grupo de cargas puntuales en un punto O el campo eléctrico total \vec{E} es igual a la suma vectorial de los campos eléctricos de todas las cargas, matemáticamente podemos expresarlo como:

$$\vec{E} = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r_i^2} \hat{r}_i \quad 2.5$$

Donde r_i es la distancia desde la i -ésima carga fuente q_i hasta el punto O , \hat{r}_i es un vector unitario desde q_i hacia O y ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío.

Visto lo anterior podemos 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 el otro de cargas puntuales.

En contraste con las líneas de fuerza magnética, las líneas de fuerza del campo eléctrico se representan mediante líneas abiertas que pueden moverse en distintas direcciones, como se observa en la Figura 15.

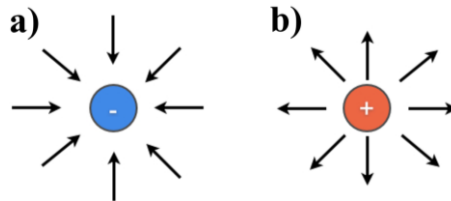


Figura 15. Líneas de fuerza del campo eléctrico, en una a) carga negativa las líneas de fuerza entran y b) en la positiva salen.

Es de notar que comparten algunas similitudes el campo eléctrico y magnético. Ambos son fuerzas que actúan a distancia, son magnitudes vectoriales y dependen inversamente proporcional al cuadrado de la distancia. Por último, recordemos que el campo magnético puede describirse en términos de momento magnético, análogamente al campo eléctrico que se puede describir en términos de un dipolo eléctrico.

3.2 Dipolo eléctrico y polarización

Consideremos un dipolo eléctrico como un par de cargas puntuales de igual magnitud y de signo contrario separados a una distancia d que experimentan una atracción. Es de notar que el dipolo eléctrico sí puede encontrarse como monopolo algo que no puede suceder en el caso de los dipolos magnéticos, es decir no existen los monopolos magnéticos.

Si ahora colocamos este dipolo eléctrico en un campo eléctrico uniforme \vec{E} , siendo θ el ángulo entre el dipolo y \vec{E} , como se aprecia en la Figura 16.

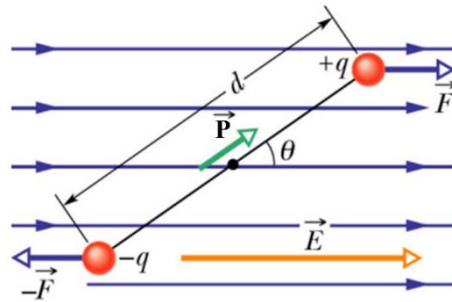


Figura 16. Dipolo eléctrico en un campo eléctrico externo generando un momento dipolar P .

Este campo externo generará fuerzas eléctricas que actúan sobre $+q$ y $-q$. Las fuerzas son de igual magnitud y en dirección opuesta, por lo tanto, la fuerza neta sobre el dipolo es cero. Sin embargo, las dos fuerzas producen un torque (rotación) en el dipolo dando origen a un momento dipolar \vec{P} que se orienta en la dirección del campo aplicado.

El momento dipolar \vec{P} se expresa como;

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N q_i d_i \quad 2.6$$

Ya que se tratan de cargas eléctricas, el comportamiento de estas varía dependiendo del tipo de material. Bajo el efecto de un campo eléctrico las cargas pueden moverse libremente como en los metales o tener poca movilidad como en los aislantes o dieléctricos. El fenómeno de polarización no contempla cargas eléctricas libres, sino la formación de dipolos eléctricos, mismos que dan origen a la aparición de momentos dipolares cuando el campo eléctrico actúa sobre un dieléctrico [119].

Los momentos dipolares en un material dieléctrico se cuantifican mediante la polarización. La polarización se define como el momento dipolar por unidad de volumen V , de manera que el momento dipolar total dP , en un pequeño volumen $d\tau$ centrado en r será.

$$dP = P(r)d\tau \quad 2.7$$

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

$$P_{\text{total}} = \int^V P(r)d\tau \quad 2.8$$

Como hemos visto, la polarización es una característica que presentan ciertos materiales al ser sometidos a un campo eléctrico, por lo que podemos afirmar que un material no tiene momento dipolar si no actúa un campo eléctrico externo sobre él. En términos de cargas, cuando un campo eléctrico actúa sobre un material generará una fuerza que provoca que las cargas positivas se orienten en dirección al campo y las negativas en sentido contrario, como lo que se aprecia en la Figura 17. Este movimiento genera una nueva redistribución de cargas, resultando en un momento dipolar no nulo y por tanto el material está polarizado.

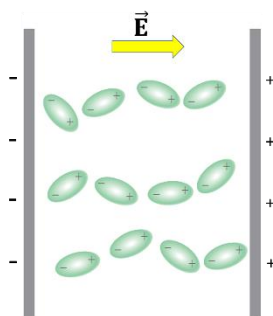


Figura 17. Redistribución de dipolos eléctricos bajo el efecto de un campo eléctrico en un material dado. Las cargas positivas se orientan en dirección de E , mientras que las negativas en sentido contrario.

Existen moléculas diatómicas como las de ácido clorhídrico (HCl), monóxido de carbono (CO) y óxido nítrico (NO) que presentan momento dipolar permanente y se les clasifica como moléculas polares, en contraparte hay moléculas diatómicas como H_2 , O_2 y F_2 que no presentan momento dipolar [120].

Otro ejemplo es la molécula del agua donde la carga negativa se agrupará con el oxígeno, quedando con carga positiva los hidrógenos. De este modo, los momentos dipolares estarán orientados al azar y no se tiene un momento dipolar neto. Sin embargo, si aplicamos un campo E externo la molécula se polariza [120].

Como ya apuntamos los términos usados en ferromagnetismo son similares a aquellos empleados en la ferroelectricidad. La magnetización tiene su análogo en la polarización, el dipolo magnético con el dipolo eléctrico y el momento magnético con el momento dipolar. De igual manera existirán materiales que puedan conservar una polarización inducida, aunque el campo aplicado este ausente (denominados ferroeléctricos) y una relación no lineal entre el campo eléctrico E y la polarización P , por lo que ahora aparece el concepto de histéresis ferroeléctrica. La histéresis ferroeléctrica está ligada a un concepto llamado desplazamiento eléctrico o campo de desplazamiento eléctrico que a continuación describiremos.

Para entender el desplazamiento eléctrico imaginemos la situación siguiente, dos placas de metal separadas entre sí y que al momento de conectarse a una fuente de poder puedan cargarse, generando una parte positiva y otra negativa, como lo observado en la Figura 18a. Supongamos además que insertamos otras dos placas de prueba conductoras juntas en el espacio comprendido entre las placas iniciales como se ilustra en la Figura 18a.

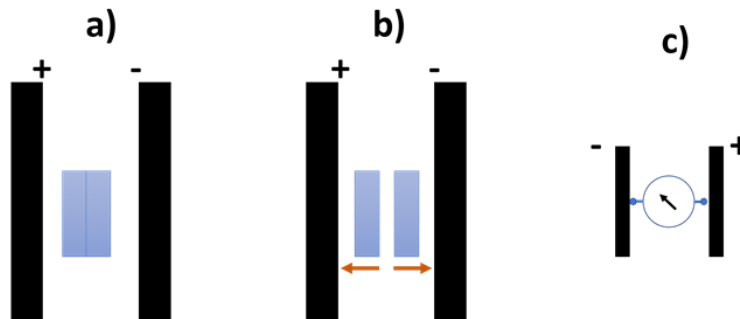


Figura 18. Proceso de inducción de cargas en dos placas de prueba.

Si ahora las placas que hemos insertado las separamos (Figura 18b) y se retiran las placas iniciales de prueba, al medir la corriente con un multímetro, este registrará una corriente eléctrica, indicando que las placas insertadas fueron cargadas por las placas de mayor tamaño (Figura 18c).

Este proceso se le denomina carga por inducción eléctrica o carga por desplazamiento de cargas, al campo eléctrico que ha inducido este proceso de

carga lo llamaremos campo de desplazamiento eléctrico que se representa como D , misma que es una magnitud vectorial [121].

Diversas series de experimentos donde se modifica el tamaño de las placas de prueba han mostrado que el campo de desplazamiento está relacionado con el campo eléctrico, conforme todas las placas se insertan en el mismo punto y están orientadas para adquirir la mayor cantidad de inducción, la densidad de carga superficial inducida puede ser expresada como:

$$\sigma_i = \frac{\text{carga inducida en la placa de prueba}}{\text{área superficial ocupada por la carga}} \quad 2.9$$

y es la misma para todos los diferentes tamaños de placas de prueba, por lo que la densidad de carga superficial inducida se puede usar como la medida de la magnitud del campo de desplazamiento.

La manera que el campo eléctrico E y el campo de desplazamiento D se relacionan es mediante la expresión

$$D = \epsilon_0 E \quad 2.10$$

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío que indica el grado que un campo eléctrico afecta al medio que se trate.

En un material dieléctrico se tendrá la misma relación de la ecuación 2.10, sin embargo, se tendrá que añadir otro parámetro, ya que como mencionamos un material dieléctrico al ser sometido a un campo E se polariza y tendrá una contribución a la densidad de carga superficial inducida, así que la ecuación 2.10 se expresa como

$$D = \epsilon_0 E + P \quad 2.11$$

Nótese que el campo de desplazamiento tiene una gran similitud con la expresión de la susceptibilidad magnética escrita según el Sistema Internacional, donde $B = \mu_0(H + M)$, ya que se tiene una contribución del campo aplicado E y la polarización

P, que análogamente en Magnetismo es el campo H y la magnetización M, respectivamente.

Respecto a las unidades de las magnitudes eléctricas en el Sistema Internacional; el campo de desplazamiento D y la polarización P se expresa en Coulomb/m², mientras que el campo eléctrico E en Voltio/metro (V/m).

3.2 Curva de histéresis ferroeléctrica

Los materiales ferroeléctricos presentan histéresis eléctrica, debido a que al igual que en los ferromagnéticos existen estructuras de dominio que minimizan la energía libre cuando ocurre una transición de fase de un material no polarizado a uno polarizado.

Existen distintos tipos de lazos de histéresis ferroeléctricos. A continuación, mencionaremos algunos de los casos más sobresalientes. El más típico corresponde a un lazo simétrico como se ilustra en la Figura 19. Podemos identificar en él los principales parámetros: polarización de saturación (P_s), polarización remanente (P_r) y campo coercitivo eléctrico (E_c).

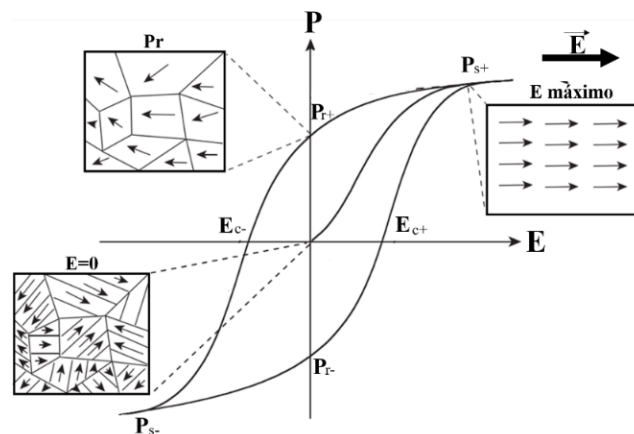


Figura 19. Lazo típico de histéresis ferroeléctrica.

Inicialmente los momentos dipolares de cada dominio tienen una distribución aleatoria, de tal manera que su polarización neta es cero. Si ahora aplicamos un campo \vec{E} , a medida que aumenta su intensidad llegaremos a un punto en que todos los dominios se encuentren alineados y por tanto ese será el valor máximo de

polarización alcanzable, dicho punto se conoce como polarización de saturación P_{s+} . Acorde con el fenómeno de histéresis, al disminuir la intensidad algunos dominios comienzan a regresar a su orientación inicial, pero cuando $E = 0$ la polarización no desaparece sino conserva una polarización remanente, P_{r+} . Al valor de campo eléctrico para el cual la polarización se hace cero se le denomina como campo coercitivo eléctrico E_{c-} . De manera análoga al lazo ferromagnético tendremos los valores correspondientes de P_{s-} , P_{r-} y E_{c+} hasta completar el ciclo en P_{s+} [122].

La forma del lazo de histéresis ferroeléctrico depende en buena medida de factores microestructurales como la orientación de las partículas, paredes de dominio, etc. Es por ello que, aunque se tenga el mismo material podamos tener un lazo diferente por ejemplo si se trata de un monocristal o de un policristal.

Lo mismo si se trata de un material orientado como el que se muestra en la Figura 20a que corresponde al titanato de bario ($BaTiO_3$). Nótese que este es un lazo cuadrado, por el contrario, en la Figura 20b tenemos el lazo de este mismo compuesto en una muestra no orientada. Nótese que en ambos casos los lazos presentan simetría.

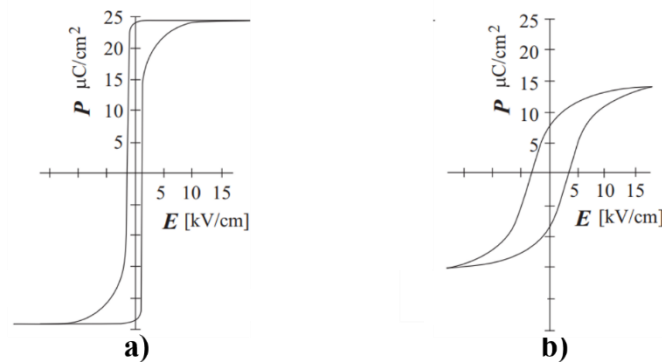


Figura 20. Distintas formas del lazo de histéresis del $BaTiO_3$ en un a) monocristal orientado y b) policristalino no orientado [122].

Otro tipo de lazo característico se presentan en los materiales antiferroeléctricos, conocidos como lazo doble, podemos apreciarlo en la Figura 22a [123].

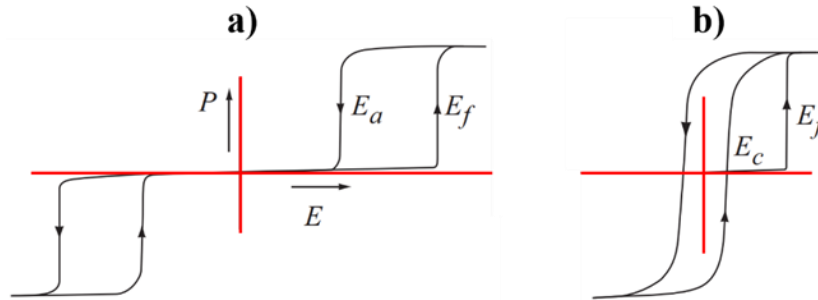


Figura 21. Comportamiento típico del lazo de histéresis de un antiferroeléctrico y b) de la ferroelectricidad con un cambio de fase de anti a ferroeléctrico una vez superado el campo E_f [122].

Inicialmente la polarización neta es cero y se mantiene así hasta que se alcanza un valor de campo crítico denominado campo de transición ferroeléctrica (E_f), y como su nombre lo indica, a dicho valor ocurre una transición de fase de antiferroeléctrico a ferroeléctrico y por tanto un rápido incremento en la polarización hasta saturarse. Al disminuir el campo E hasta un valor conocido como campo de transición antiferroeléctrica (E_a) se produce una transición de ferroeléctrica a antiferroeléctrica, debido a que la polarización anteriormente inducida es metaestable. Si se invierte el campo aplicado, este proceso se repetirá formándose otro lazo de histéresis en la región negativa del eje E .

Ilustramos además en la Figura 21b un caso interesante, igualmente de un material inicialmente antiferroeléctrico. En este material su fase antiferroeléctrica inicial (estado virgen) es un estado metaestable, y a semejanza del caso anterior sólo al alcanzar el campo crítico E_f ocurrirá una transición de la fase antiferroeléctrica a la ferroeléctrica, lo que permite obtener una P_s . Lo curioso acá es que no se regresa al estado antiferroeléctrico inicial y tenemos entonces un lazo de histéresis ferroeléctrico en todo momento [124].

De igual manera también hay lazos de histéresis asimétricos, (Figura 22). Nótese que en este caso el lazo de histéresis se desplaza sobre el eje horizontal, por lo que los valores de E_{c-} y E_{c+} se mueven cierto grado hacia la izquierda o derecha [122].

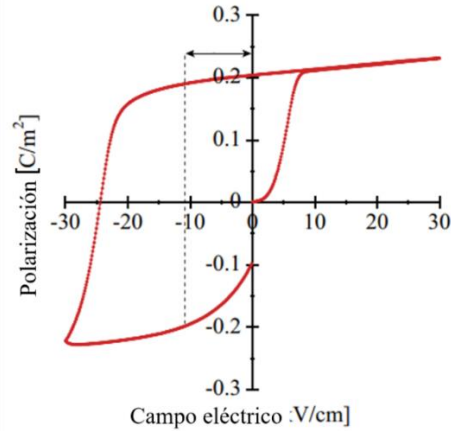


Figura 22. Lazo de histéresis asimétrico de una muestra ferroeléctrica dura.

El desplazamiento sobre el eje horizontal puede deberse a factores tales como dislocaciones, vacancias, defectos o impurezas que “anclan” las paredes de dominio. El anclaje favorece energéticamente que una pared de dominio se encuentre sobre alguna imperfección, entonces cuando las paredes de dominio se mueven a través de regiones con una gran densidad de defectos, las partículas pequeñas actúan para evitar el movimiento de las paredes, esta fuerza que actúa para evitar el movimiento se le llama fuerza de anclaje o efecto *pinning* [122].

Otro tipo de lazo ferroeléctrico, característico de los materiales denominados *ferroeléctricos relajadores* lo tenemos en la Figura 23.

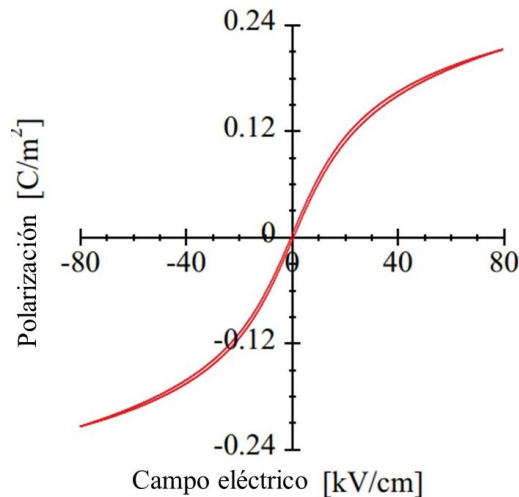


Figura 23. Lazo de histéresis típico de un ferroeléctrico relajado.

Este tipo de materiales se caracteriza por la existencia de microdominios, en lugar de dominios macroscópicos [125, 126]. Debido a su pequeño tamaño, los microdominios conmutan de dirección más rápido que los macrodominios ante un campo externo, lo cual resulta en un lazo de histéresis delgado [127].

Luego de examinar los principales conceptos de propiedades eléctricas de interés para este trabajo, abordaremos en la próxima sección el estado de arte en cuanto a la existencia de multiferroelectricidad en la hexaferrita M.

3.3 Estado del arte de ferritas multiferroicas

Alguno de los primeros estudios donde se vislumbró la existencia de multiferroelectricidad en las hexaferritas M fueron aportados por *G. Tan y colaboradores* [7], [8], [128], [129]. Ellos reportaron propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas notables en la hexaferrita de estroncio [7] que sintetizaron empleando el método polimérico. Los polvos así obtenidos fueron conformados y tratados térmicamente a 1150°C/1h para obtener una pieza cilíndrica densa. A continuación, realizan nuevos tratamientos térmicos en atmósfera de oxígeno a 800°C/6h y 700°C/3h, respectivamente. Dicho procedimiento de síntesis permitió obtener una magnetización de saturación M_s de 62 emu/g y un campo coercitivo H_c de 6100 Oe (Figura 24a1), valores aceptables para este compuesto.

Respecto a las propiedades eléctricas se obtiene un lazo ferroeléctrico de manera muy clara con una polarización remanente P_r de 103 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ (Figura 24b), casi 7 veces mayor que el valor (15 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) reportado al polvo inicial sin tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno [7, 128]. Lo anterior les permite sugerir que el tratamiento térmico en atmósfera de oxígeno favorece la disminución de las vacancias de oxígeno, así como la transformación de Fe^{2+} a Fe^{3+} . Esto último brinda un electrón no apareado de Fe^{3+} que contribuye a mantener propiedades magnéticas aceptables.

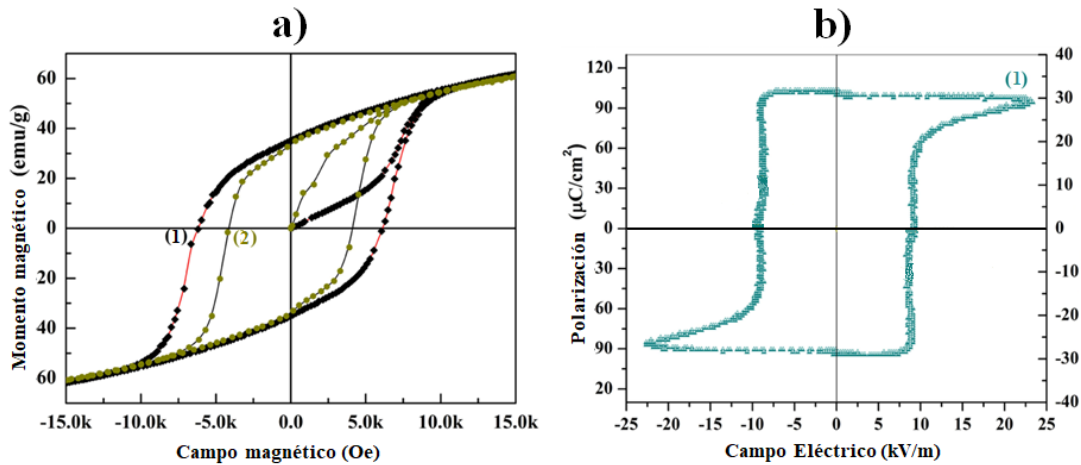


Figura 24. a1) Histéresis magnética del $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sintetizado a $1150\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ y sometido a posteriores tratamientos térmicos en atmósfera O_2 , a2) muestra sin tratar en atmósfera de O_2 . b) lazo de histéresis ferroeléctrico de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [7].

De igual manera estudiaron la hexaferrita de bario sintetizada por el mismo método [8]. En este caso obtuvieron una polarización remanente de 11.8 y $1.2\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ para el tratamiento de 1200 y $1300\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, así como un campo coercitivo eléctrico E_c de $5.8\ \text{kV}/\text{m}$ para la muestra de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y $1.25\ \text{kV}/\text{m}$ para la de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 25).

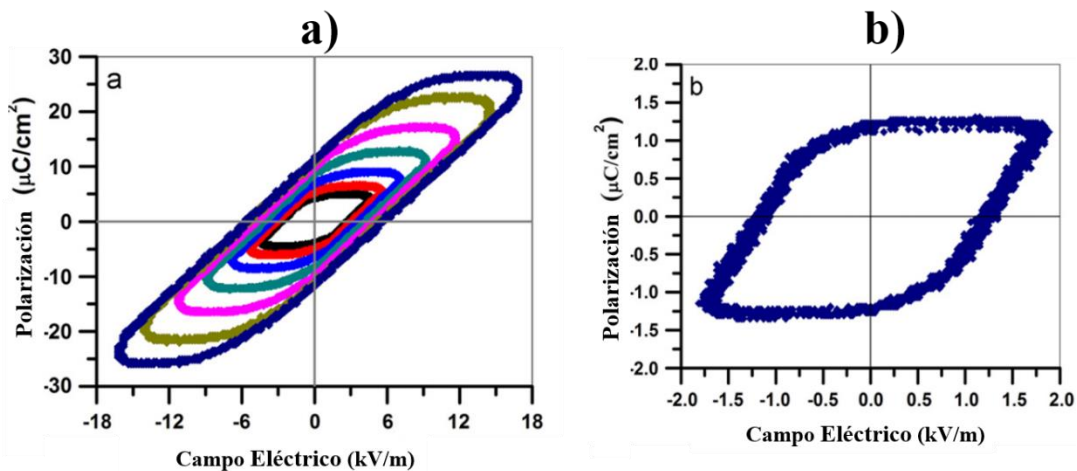


Figura 25. Lazo de histéresis ferroeléctrico del $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sinterizado a a) $1200\text{ }^\circ\text{C}$. y b) $1300\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora [8].

Nótese que el lazo de histéresis ferroeléctrico de la Figura 25a no satura [130], sin embargo, cuando se somete a una temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ se logra un lazo de histéresis saturado a un campo 10 veces menor (Figura 25b), lo cual no es enfatizado por los autores.

Estos autores argumentan muy someramente que el comportamiento ferroeléctrico puede deberse a modificaciones estructurales (sin aportar información que lo avale) debido a la alta temperatura utilizada en los tratamientos térmicos [7, 8, 131]. Insisten en que estas modificaciones estructurales deben provocar la distorsión de los sitios octaédricos existentes en la hexaferrita, examinemos a continuación esta suposición con más detalle.

Los sitios octaédricos aparecen reflejados en la Figura 26a. A consecuencia de la alta temperatura en atmósfera de oxígeno el catión central de Fe^{2+} se desplaza a lo largo del eje b y los aniones del oxígeno en la posición O1 y O2 se desplazan a lo largo del eje a (que sale del plano de la hoja) en direcciones opuestas. Estos desplazamientos provocan que el enlace entre O1-Fe-O2 no sea de 180° , sino que formará un ángulo abierto como los que se representan en la Figura 26b y 26c. Plantea que estos desplazamientos son los responsables de inducir una polarización espontánea.

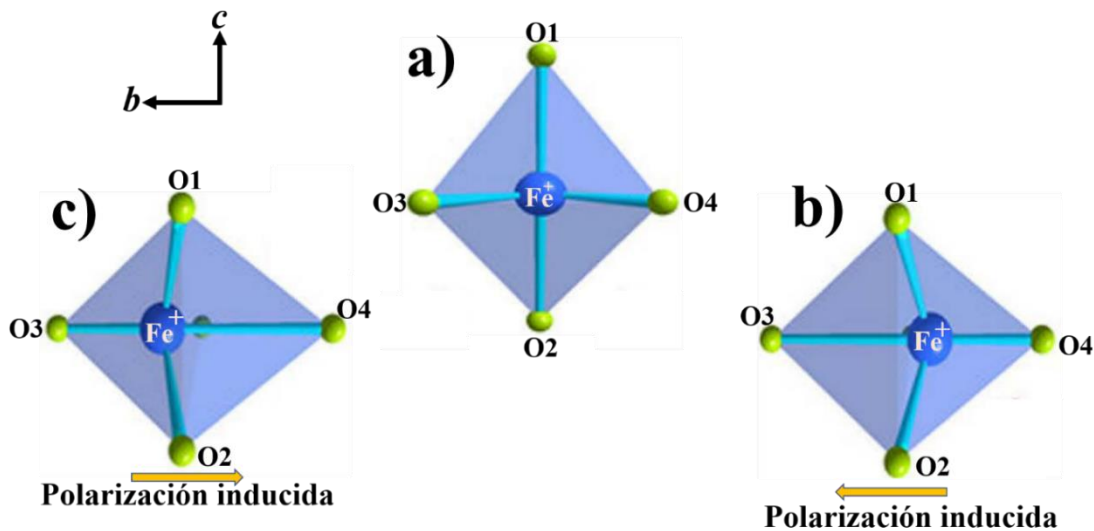


Figura 26. a) Sitio octaédrico normal ocupado por un átomo de Fe, b) distorsión del enlace O-Fe-O que forma un ángulo abierto. Eje a saliendo del papel.

Este tipo de estudio lo realiza igualmente para la hexaferrita de plomo. La tabla 5 nos permite apreciar los principales valores obtenidos de propiedades magnetoeléctricas en este caso y compararlos con los resultados anteriormente

expuestos para la SrM y BaM [7, 8, 131]. Aparecen también reflejados resultados previos de nuestro grupo de trabajo [12].

Tabla 5. Comparativo de los resultados obtenidos en nuestro grupo de trabajo y los de G. Tan.

	Ms (emu/g)		Hc(KOe)		Pr($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	
	G. Tan	IPICYT	G. Tan	IPICYT	G. Tan	IPICYT
BaFe₁₂O₁₉	55 [8]	71 [12]	1.6 [8]	5.25 [12]	11.8 [8]	91.30 [12]
SrFe₁₂O₁₉	62 [7]	69.6 [12]	6.1 [7]	6.1 [12]	103 [7]	--
PbFe₁₂O₁₉	60 [9]	64 [12]	2.3 [9]	2.5 [12]	104 [9]	92.90 [12]

Como hemos insistido, resulta cuestionable en los trabajos reportados por Guolong el hecho de que no explora a fondo las propiedades magnéticas y eléctricas de los materiales que obtiene.

Capítulo 4: Metodología experimental

4.1 Síntesis mediante el método cerámico

Como ya apuntamos, las diferentes síntesis las realizamos utilizando el método cerámico. En el diagrama que aparece en la Figura 27 apreciamos los pasos generales que se emplean en este método. A continuación, lo describimos brevemente.

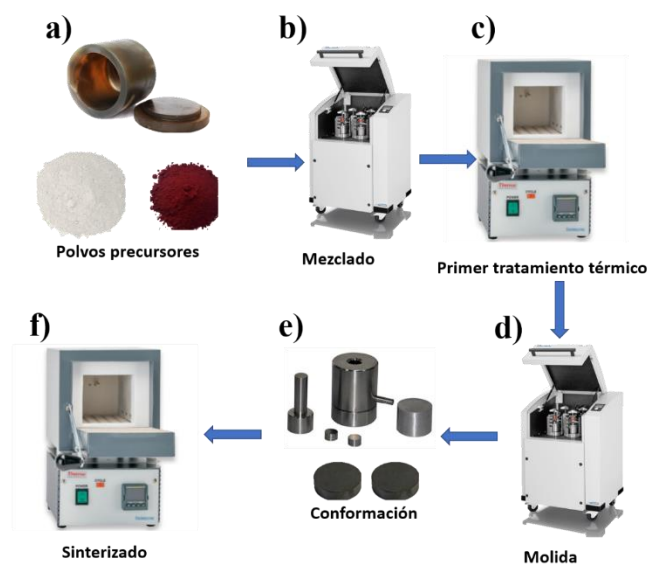


Figura. 27. Esquema de los distintos pasos correspondientes a la síntesis por la vía cerámica.

En este método de síntesis se parte de polvos precursores, comúnmente óxidos metálicos y/o carbonatos, que mediante un molino de bolas tipo planetario son mezclados y triturados. Ambos procesos pueden ser en seco o en húmedo (utilizando agua/alcohol). Posteriormente los polvos obtenidos se someten a un primer tratamiento térmico (precocido) en un rango de temperatura entre 900-1300°C, con la finalidad de que los precursores reaccionen y formen el compuesto buscado. A continuación, los polvos precocidos se someten a un proceso de molienda -utilizando el mismo molino que se empleó para la mezcla- con la finalidad de homogenizar el tamaño de partículas de la muestra.

Entre los propósitos de este método está el obtener una pieza lo más densa posible, es por ello que los polvos luego del proceso de molienda son conformados con el auxilio de un molde -similar al que se observa en la Figura 27e- y una prensa de laboratorio. Por último, las piezas recién conformadas son sometidas a un segundo tratamiento térmico (sinterizado), que suele ser a una temperatura mayor (1100-1400 °C) que el precocido.

En nuestro caso se utilizaron como polvos precursores el óxido férrico (Fe_2O_3) Merck >99%, carbonato de estroncio (SrCO_3) Sigma-Aldrich >99% y carbonato de bario (BaCO_3) Sigma-Aldrich >99%, para cada hexaferrita M que se preparó. Estos se mezclaron estequiométricamente y se molieron en húmedo (10 ml de alcohol) mediante un molino de bolas tipo planetario marca Frisch Pulverisette 5/2 por 2 horas a 90 rpm. Estas mezclas se secaron a 40°C por 24 horas para posteriormente aplicar un precocido a 1100°C por 2 horas con una rampa de 5°C/min empleando una mufla marca Thermo Scientific tipo FB13000.

Después de estos pasos, haciendo uso de un molde marca Specac de 13mm de diámetro, se agregaron a este 500 mg de cada muestra, se selló y se aplicó una presión de 2.26 toneladas/cm². Los discos obtenidos en el conformado fueron nuevamente tratados térmicamente en un rango de temperatura de 1000-1200 °C con una parada intermedia a 300 °C durante una hora.

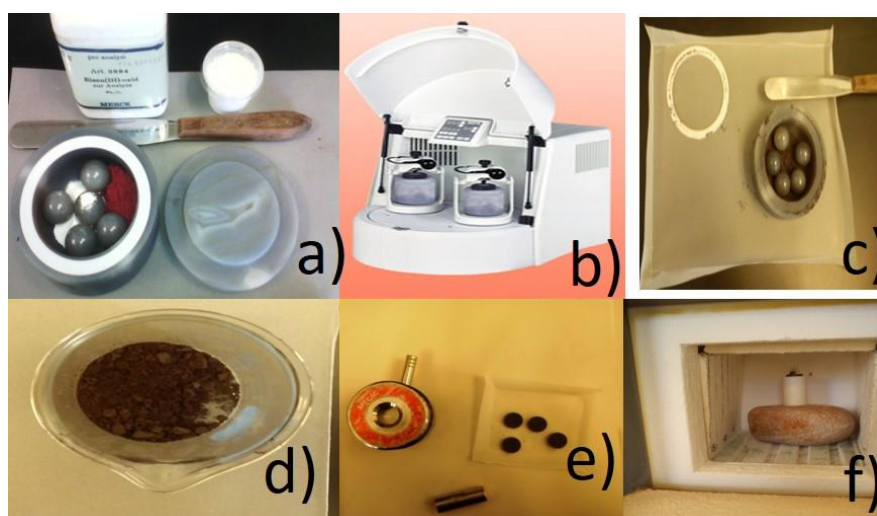


Figura 28. Evidencia gráfica del procedimiento experimental realizado en la síntesis de las hexaferritas M.

4.1 Métodos de caracterización utilizados

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica de caracterización a nivel atómico/molecular no destructiva, utilizada principalmente en materiales cristalinos.

La interacción que ocurre entre los rayos X y los cristales de la muestra permite generar un difractograma, este provee información del porcentaje de las fases presentes, así como la composición de las mismas, orientación preferencial de los cristales (textura), y otros parámetros, tales como el tamaño promedio de los cristales, así como la existencia de fases amorfas.

Los componentes esenciales de un difractómetro constan de un medio para producir la radiación de rayos X, algún tipo de colimador, el soporte de la muestra y el detector [132, 133]. Todos estos elementos se colocan de manera tal que se cumpla la ley de Bragg que rige este tipo de experimentos. En la Figura 29 se observa los componentes esenciales de un difractómetro de rayos X.

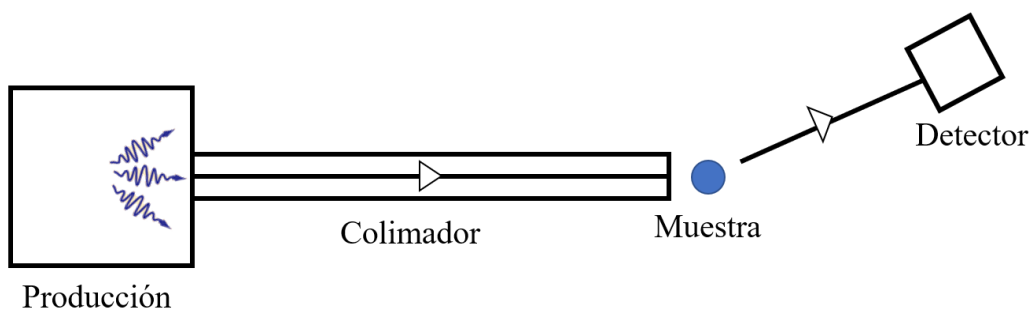


Figura 29. Esquema general de los principales componentes de un difractómetro.

De igual manera se ha explorado otras configuraciones para los difractogramas, como la Debye-Scherrer hasta la de Bragg-Brentano [133] (Figura 30), siendo esta última la más empleada en laboratorios por su amplio rango de análisis en cuanto a la naturaleza de las muestras.

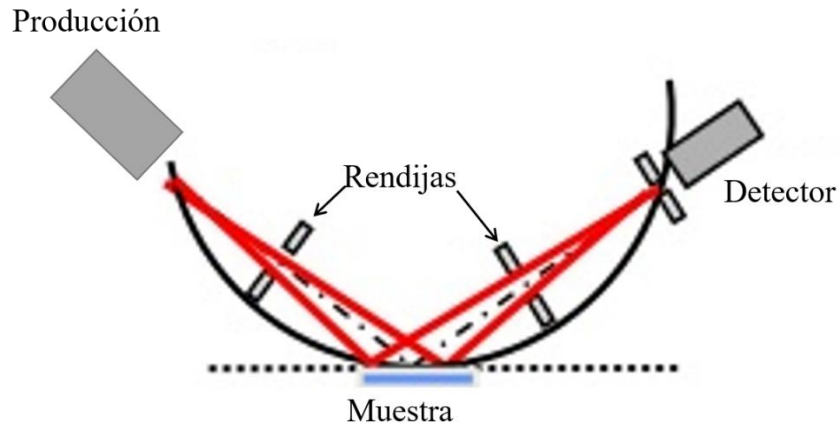


Figura 30. Difractómetro con geometría de tipo Bragg-Brentano.

En esta investigación se obtuvo los difractogramas mediante un difractómetro de rayos X marca Rigaku SmartLab, con una fuente de $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda correspondiente 1.54056 \AA . Para el análisis, los polvos fueron molidos finamente empleando un mortero de ágata.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés, es una técnica de caracterización estructural de vital importancia. Este tipo de microscopía emplea electrones que interactúan con la superficie de la muestra, siendo capaz de producir imágenes con una resolución de hasta 1 nm que revelan información detallada de la superficie, características topográficas y/o morfología. Además, al usar electrones para generar las imágenes se tiene la ventaja de obtener información de la distribución elemental (mapeo) y el porcentaje puntual (semicuantitativo) de cada elemento presente (EDS) [134, 135].

Debido a que el análisis es ejecutado por electrones, la configuración en este equipo consta mayormente de lentes electromagnéticas encargadas de focalizar y dirigir los electrones, típicamente poseen una configuración como la que se ejemplifica en la Figura 31.

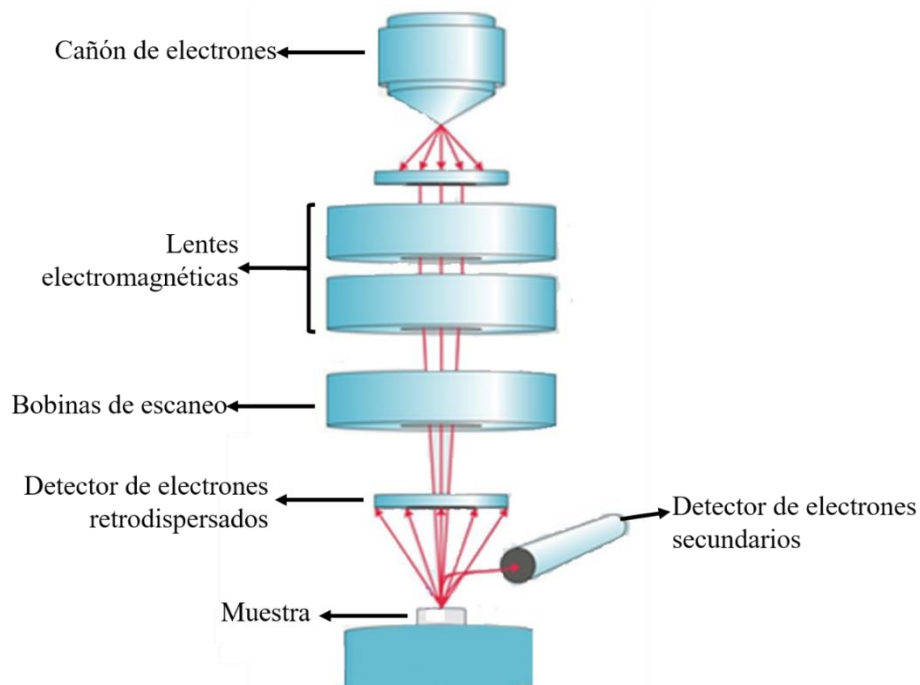


Figura 31. Esquema interno de los elementos que conforman un SEM.

Como se aprecia en la Figura 31 los electrones provenientes del cañón viajan dentro de la columna del SEM, pasando a través de las lentes electromagnéticas e impactando con la muestra. Este último comportamiento da origen a dos señales principales que se utilizan para obtener información de la muestra, la primera es una interacción de tipo inelástica donde hay transferencia de energía de los electrones que impactan la muestra. La interacción inelástica expulsa uno o varios electrones cercanos al núcleo, denominados electrones secundarios, estos electrones poseen una energía menor a 50 eV, y debido a que se expulsan muy cerca de la superficie (4-50 nm de profundidad) brindan principalmente información topográfica [134].

En contraparte, también puede ocurrir una interacción elástica, provocando que se expulsen electrones de la muestra con mayor energía (>50 eV), denominados electrones retrodispersados BSE (por sus siglas en inglés). Los BSE aportan información sobre la composición química de la muestra, ya que en dependencia del número atómico (Z) la imagen mostrará mayor o menor contraste. Si se tiene un

Z mayor se notará más brillante que aquella zona donde las fases corresponden a Z inferiores [134, 135].

En esta investigación se usó un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Quanta 250. Se obtuvieron imágenes a diferentes magnificaciones para estudiar tanto la forma y el tamaño del cristal, así como el efecto provocado por la temperatura de los tratamientos térmicos. Debido a que las muestras presentan un carácter magnético su preparación para el montaje se realizó de la siguiente manera. Se dispersaron en alcohol isopropílico una pequeña cantidad de la hexaferrita, posteriormente se mantuvo en un baño ultrasónico cada muestra por 20 minutos, por último, se tomó una gota de la suspensión con una micropipeta y se vertió directamente en el portamuestras, dejando evaporar el solvente por 12 horas a temperatura ambiente.

4.1.3 Magnetometría vibracional

En capítulos anteriores mencionamos que el ciclo de histéresis ferromagnético proporciona en gran medida las principales características de un material magnético. La técnica más difundida para la medición del lazo de histéresis ferromagnéticos es la magnetometría de muestra vibrante (VSM), donde en principio se mide el momento magnético de una muestra a partir de la señal inducida al vibrar está en un campo magnético uniforme [15].

La técnica de magnetometría de muestra vibrante fue creada por Simon Foner en el año de 1956 [136], cuyo diseño permanece prácticamente inalterable hasta nuestros días. Entre sus bondades destaca el ser insensible a cambios de la señal inducida inherentes al entorno que lo rodea. Con el desarrollo de las mediciones criogénicas se han implementado sistemas que entre otras técnicas incorporan a la magnetometría de muestra vibrante, tal es el caso del Sistema de Medición de Propiedades Físicas PPMS (por sus siglas en inglés). Como ya apuntamos, este sistema tiene la virtud de realizar otras tareas, tales como medir el calor específico, la susceptibilidad magnética, transporte eléctrico y térmico.

La Figura 32 nos muestra a detalle el sistema de vibración y detección correspondientes a un magnetómetro vibracional. Nótese que la muestra se coloca al final de una varilla no magnética que vibra a una frecuencia fija perpendicularmente al campo magnético generado por el electroimán.

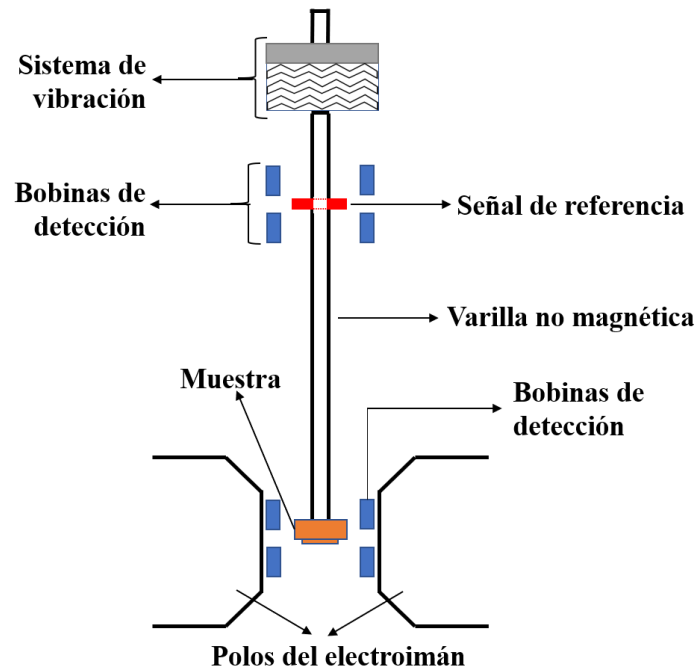


Figura 32. Esquema básico de un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) [136].

Cuando el análisis inicia la muestra comienza a vibrar verticalmente y se aplica un campo magnético H que cambia la magnetización de la muestra. Debido a que la muestra magnética se encuentra vibrando, genera un cambio de flujo magnético que origina un voltaje en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra.

A consecuencia de estas dos señales (vibración e inducción de la muestra) es necesario contar con una señal de referencia (Figura 32) que este vibrando juntamente con la muestra analizada. De esta manera, ambas señales son recolectadas por un amplificador de bloque (Lock-in) para ser comparadas y así únicamente trabajar con la señal que es proporcional al momento magnético de la muestra, descartando así alguna otra señal (ruido) debido a la vibración del sistema

de medición [15]. Por lo general la señal de referencia proviene de un sensor óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema de medición [15] [137].

Se puede apreciar más a detalle en la Figura 33 el diagrama eléctrico en bloques de los principales elementos de un VSM. Nótese que la señal producida en las bobinas de detección de la muestra es aumentada antes de llegar al amplificador Lock-in, esta señal tanto como la de referencia llegan en fase al amplificador Lock-in, donde posteriormente ambas señales son filtradas para eliminar cualquier tipo de ruido, permitiendo realizar análisis de muestras que tengan un momento magnético de hasta 10^{-5} emu [15].

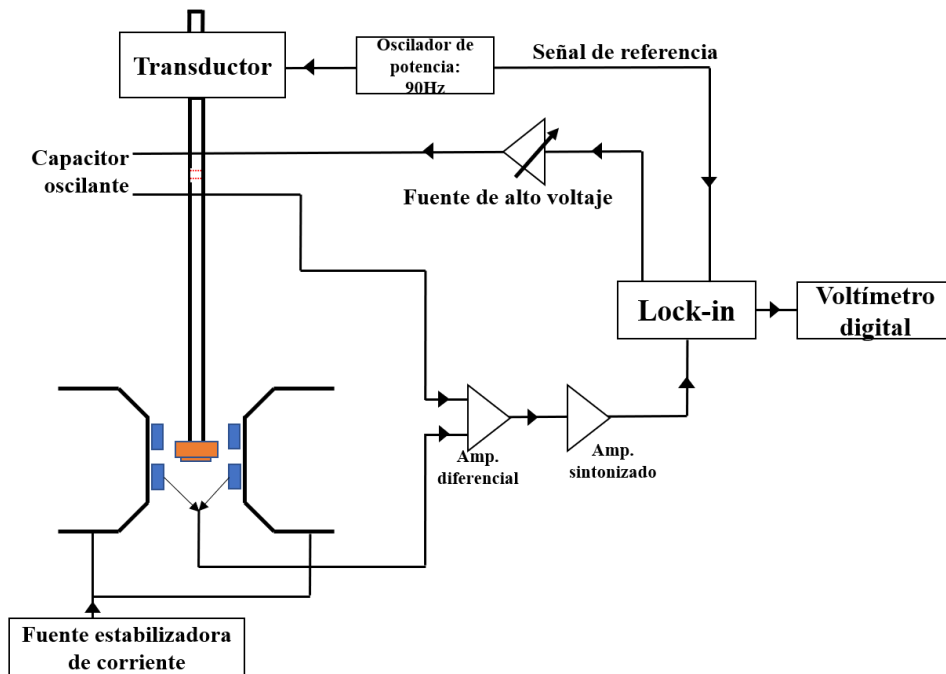


Figura 33. Diagrama de bloques del circuito eléctrico de un VSM [137, 138].

Un requisito imprescindible para la realización de una medición fiable con cualquier equipo es que esté calibrado. Para ello se emplean los llamados patrones de calibración.

En el caso del VSM es necesario calibrar en unidades de momento magnético y para ello se emplean patrones certificados por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología, *NIST* por sus siglas en inglés. Uno de los materiales más utilizados en

este sentido es el níquel por su particularidad de saturar a bajos campos (4-5 kOe). El procedimiento se realiza de la siguiente forma, una vez colocado la muestra patrón en el punto de silla (lugar donde la señal de la muestra es máxima en los ejes X y Z) se aplica un campo magnético suficientemente grande para asegurar la saturación del material y se corrige la lectura de momento magnético del equipo con el valor que refiere el patrón, todo ello a través de la sección de calibración del equipo. De esa manera aseguramos que las mediciones que sigan a continuación sean mediciones correctas [139].

Otro detalle importante que se debe de tener en cuenta al realizar una medición magnética, es el concepto de campo desmagnetizante. Para entender este concepto observemos la Figura 34, supongamos una muestra en forma de prolato esferoide que es sometida a un campo H_{ap} provocando la magnetización de la muestra. Al magnetizarse, los polos magnéticos que se forman en los extremos provocan la aparición de un campo interno en la muestra que actúa en sentido contrario a H_{ap} y que se opone a la magnetización del mismo, a este campo se le denomina campo de desmagnetización H_d .

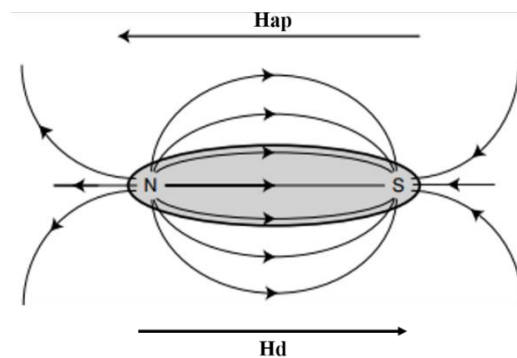


Figura 34. Esquema que representa la formación de un campo desmagnetizante H_d que actúa en dirección opuesta al campo aplicado H_{ap} .

El campo desmagnetizante H_d está asociado a un factor de desmagnetización que depende de la geometría de la muestra. Por lo tanto, puede expresarse como $H_d = N_d M$, donde N_d es el factor de desmagnetización y cuyo valor ya está establecido para determinadas geometrías [15]. Por lo anterior, para el análisis magnético se

recomienda ciertas geometrías (elipsoide, prolato esferoide, esferoide oblato, disco y/o cilindro) que permita determinar el valor de N_d y así conocer el valor de campo magnético interno real H_{itr} .

La corrección se efectúa sustrayendo de H_{ap} el valor de H_d para obtener el valor del campo verdadero H_{itr} que actúa sobre la muestra, es decir $H_{itr} = H_{ap} - H_d$. De esta forma podemos obtener el valor real del campo H que corresponde a un valor de magnetización M determinada. De esta manera se genera un lazo de histéresis M vs H preciso.

El equipo que se utilizó para realizar las mediciones magnéticas en esta investigación fue el PPMS modelo DinaCool de la firma Quantum Design que posee nuestro instituto. Este tiene la capacidad de generar un campo magnético de 9 Teslas y realizar análisis con un rango de temperatura de 1.2-1000 K.

4.1.4 Mediciones eléctricas

Como ya hemos apuntado, la polarización eléctrica es el parámetro principal que caracteriza a un material ferroeléctrico, usualmente este parámetro se deduce de los ciclos de histéresis ferroeléctricos que hemos descrito en capítulos anteriores.

Para obtener un lazo de histéresis ferroeléctrico se utiliza el circuito propuesto en 1929 por Sawyer y Tower, al ser descubierto el fenómeno de ferroelectricidad en la sal de Rochelle [140].

Este tipo de caracterización consiste en colocar el material en forma de disco entre dos electrodos, posteriormente se aplica un potencial de entrada que fluye desde y hacia los electrodos, atravesando la muestra para finalmente medir el potencial de salida. En la Figura 33 se observa un esquema simplificado de la configuración del circuito Sawyer-Tower.

Nótese en la Figura 33 que los elementos del circuito contienen un capacitor C_{fe} , cuyo material dieléctrico es la muestra a analizar, C_r es un capacitor de retroalimentación de valor conocido (referencia), V_{in} es el potencial aplicado a la muestra y V_{out} es el potencial de salida.

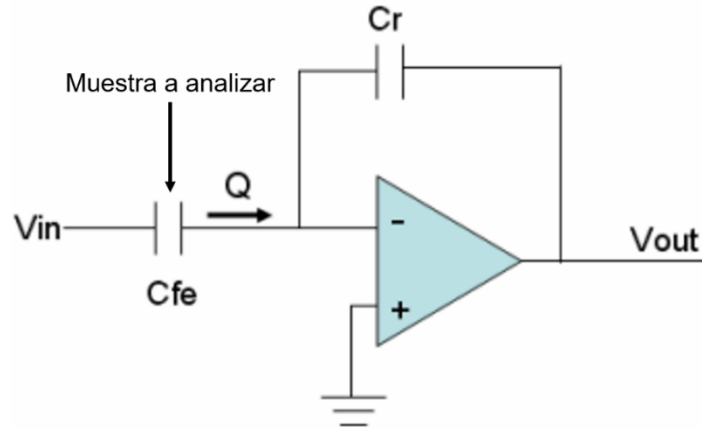


Figura 35. Esquema simplificado del circuito Sawyer-Tower [141].

Tanto C_{fe} como C_r se encuentran conectados a tierra virtual pues ambas entradas del circuito se mantienen siempre al mismo potencial, como consecuencia de esto C_{fe} recibe completamente el potencial V_{in} y la carga viajando a través del capacitor estudiado sólo puede fluir a través de C_r debido a la elevada impedancia de entrada, por lo que el potencial de salida V_{out} será proporcional a la carga eléctrica almacenada en Q entre la capacitancia del capacitor de referencia C_r , es decir $V_{in}=Q/C_r$ [141]

Es importante señalar que por la naturaleza del circuito eléctrico (la existencia de capacitores) y de la muestra (presenta resistividad) se generará corrientes indeseables que afectan directamente la forma del lazo de histéresis, comúnmente un redondeo en los extremos [142]. Sin embargo, se ha podido eliminar este tipo de ruido, mejorando el circuito Sawyer-Tower, pudiendo obtener únicamente la señal del ferroeléctrico analizado y así obtener un lazo de histéresis verdadero.

Respecto al análisis ferroeléctrico de esta investigación, las muestras fueron conformadas en pequeños discos, a los que se les depositó en ambas caras una fina capa de pintura de plata y se dejó secar a 150°C por 30 minutos, posteriormente se utilizó el Sistema Multiferoic II de la firma Radiant Technologies que poseemos en el laboratorio aplicando diversos voltajes entre 0-10 kV. En la Figura 36a puede apreciarse una imagen del sistema de medición que se utilizó en este trabajo.

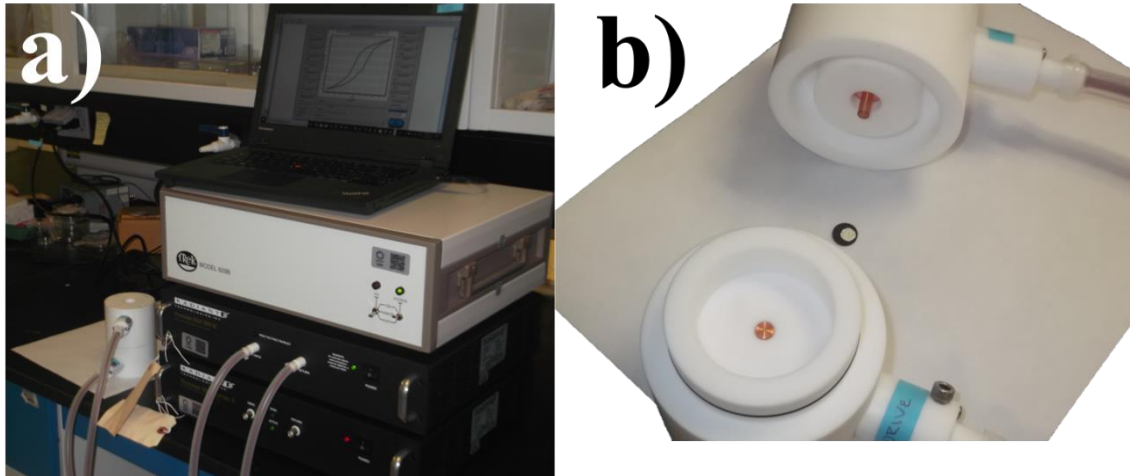


Figura 36. a) Equipo Multiferroic II utilizado en esta investigación para realizar las mediciones eléctricas, b) detalles del portamuestras para las mediciones con alto voltaje.

Ya que este tipo de análisis emplea altos voltajes, el portamuestras del equipo está diseñado para soportar dichas condiciones de trabajo, para ello hace uso de un aceite especial que se aplica en el portamuestras, por lo que el diseño de este cuenta con un pequeño espacio donde se deposita, de esta manera tanto la muestra (en forma de disco) como los electrodos están sumergidos en aceite. Además, los cables que conducen la corriente que pasa a través de la muestra son de tipo coaxial para mayor seguridad.

Capítulo 5: Resultados y discusiones

En este capítulo daremos a conocer los resultados y su correspondiente discusión, brevemente se describirá el análisis estructural realizado mediante microscopía electrónica y difracción de rayos X, de igual manera se reportan los lazos de histéresis magnéticos junto con los parámetros más importantes que caracterizan un material magnético, y por último las propiedades eléctricas.

5.1 Difractogramas de rayos X

El primer método de caracterización empleado fue la difracción de rayos X, con la finalidad de verificar que la metodología de síntesis había resultado la adecuada para obtener la fase deseada en ambos compuestos. El análisis de rayos X de todas las muestras se realizaron a polvos triturados a partir de las piezas sinterizadas a diversas temperaturas.

La Figura 37 resume la caracterización por rayos X para las muestras de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sinterizadas a 1000°C , 1100°C , 1200 y 1300°C .

Para todas las muestras los picos correspondientes a la fase de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [16] están presentes, lo cual confirma la formación de la estructura cristalina magnetoplumbita que posee una simetría hexagonal y es característica de la BaM [6]. No obstante, véase como existe un remanente de Fe_2O_3 [144] que aún no se ha incorporado a la estructura en la muestra de 1000 , 1100 y 1200°C . Sin embargo, el remanente va disminuyendo a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado, hasta que desaparece al ser tratada a una temperatura de 1300°C , no sólo desaparecen la señal de la fase remanente, sino notamos que el ruido de la línea base disminuye significativamente. Nótese que hemos incluido en este estudio una muestra sinterizada a 1300°C con anterioridad por miembros de nuestro grupo [145]. Este difractograma se realizó a una pieza sinterizada, de ahí que la intensidad de los picos principales cambie.

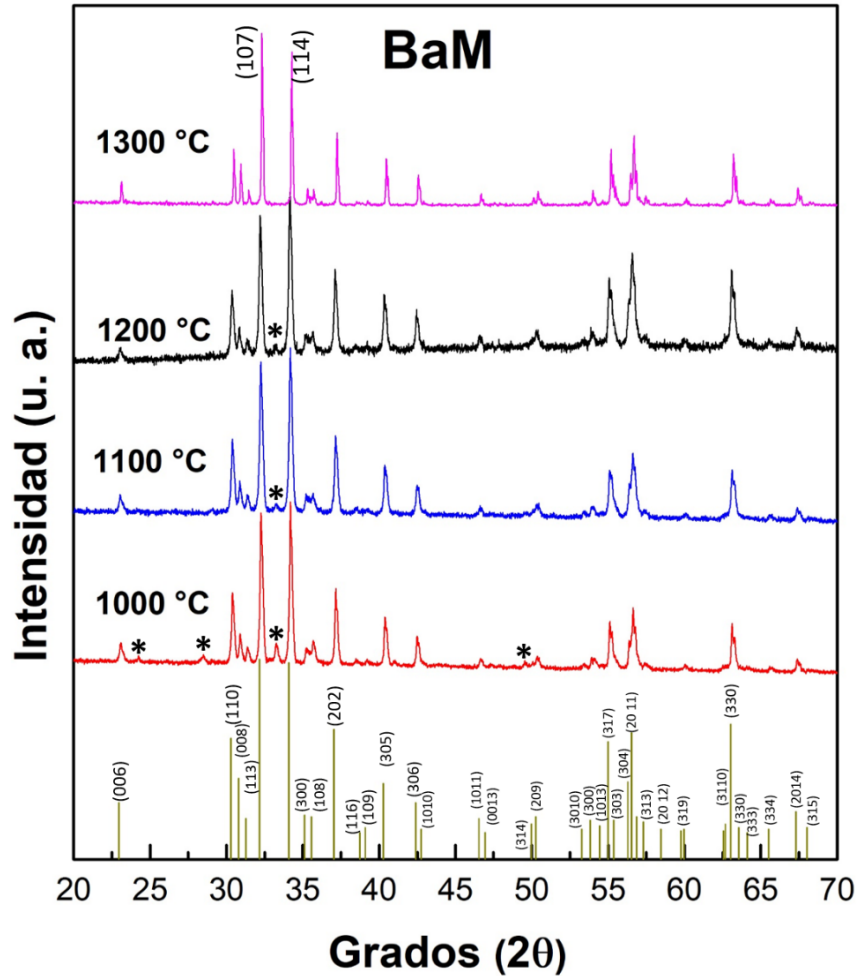


Figura 37. Patrones de difracción correspondientes a la muestra de $BaFe_{12}O_{19}$ sinterizadas a diferentes temperaturas. Se anexa la carta cristalográfica de referencia 00-039-1433 [143], representando con barras los planos principales. Los picos denotados con (*) pertenecen a la fase Fe_2O_3 01-080-2377 [144].

Nótese también la buena correspondencia de las intensidades de los picos difractados de la tabla cristalográfica de referencia y los experimentales, indicando que no existe textura en ningún análisis, excepto en la muestra sinterizada a 1300 °C debido a las razones anteriormente expuestas. Además, conforme se incrementa la temperatura de sinterizado las intensidades de los picos se ven más definidas, evidenciando mayor cristalinidad.

La tabla cristalográfica de referencia con número 00-039-1433 correspondiente a la fase $BaFe_{12}O_{19}$ fue tomada del Centro Internacional de Datos de Difracción, ICDD

por sus siglas en inglés, para esta caracterización. Respecto a la fase Fe_2O_3 remanente se empleó la tabla número 01-080-2377 tomada de la misma base de datos.

Para las muestras correspondientes a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ mostramos en la Figura 38 los patrones de difracción para las diferentes temperaturas de sinterización empleadas. De manera similar al caso anterior los planos difractados en estos difractogramas se corresponden con lo reportado en la literatura para este compuesto [146]. De igual manera que las muestras de ferrita BaM estudiadas, para las ferritas de SrM se observan remanentes del precursor Fe_2O_3 que disminuye conforme la temperatura de sinterizado aumenta.

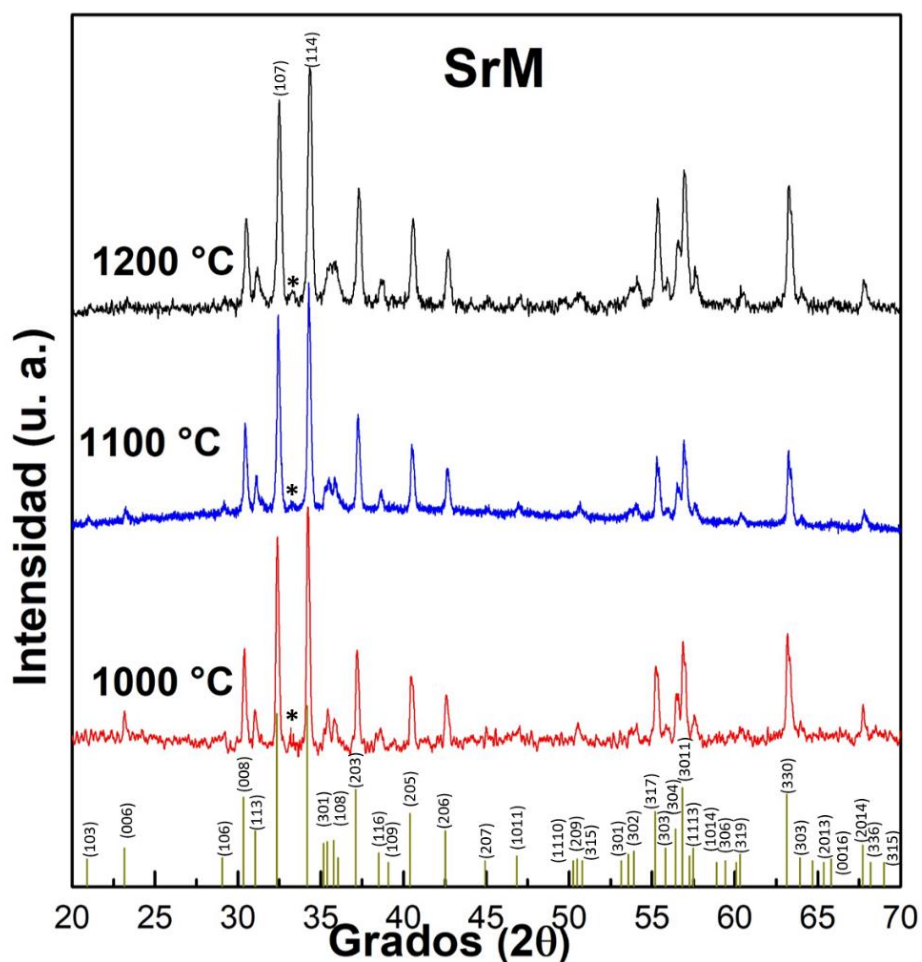


Figura 38. Patrones de difracción correspondientes a $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, tratadas a distintas temperaturas. Se anexa carta cristalográfica de referencia 00-033-1340 [146], representada con barras los planos principales. Los picos denotados con (*) pertenecen a la fase Fe_2O_3 01-080-2377 [144].

Igualmente que el caso anterior, no se evidencia textura en los difractogramas, ya que hay buena correspondencia de la intensidad de los planos difractados entre lo experimental y la tabla de referencia. Las tablas cristalográficas de referencias se consultaron de la *ICDD*, la fase de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ corresponde al número 00-033-1340, mientras que la fase Fe_2O_3 al número 01-080-2377.

La información recabada hasta aquí apunta en la dirección de que en ambos casos obtuvimos el compuesto propuesto, a pesar de tener remanentes de los precursores, este es mínimo y prevalece en mayor cantidad la fase correspondiente a la hexaferrita de bario y de estroncio.

5.2 Micrografías SEM

Otro factor importante que afecta las propiedades magneto-eléctricas de las hexaferritas es la morfología, la distribución y el tamaño de las partículas, por lo que es necesario conocer estas características y compararlas con la literatura.

En la Figura 39 se aprecia una serie de micrografías obtenidas por electrones secundarios de las muestras de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ a diferentes temperaturas de sinterizado.

En primera instancia nótese que todas las muestras sintetizadas presentan tamaños de partículas del orden de las micras, lo cual está en correspondencia con el método de síntesis empleado [147][148]. Véase también como se observa la presencia de plaquetas hexagonales, lo que morfológicamente se corresponde con las características de este compuesto [6]. A medida que se incrementa la temperatura de sinterizado puede observarse un crecimiento del tamaño promedio de las partículas, como puede constatarse en la Figura 39c, en donde puede notarse la formación de cuellos entre las partículas a consecuencia del aumento de temperatura de 1000 a 1100 °C, que finalmente culmina en partículas de mayor tamaño (Figura 39e).

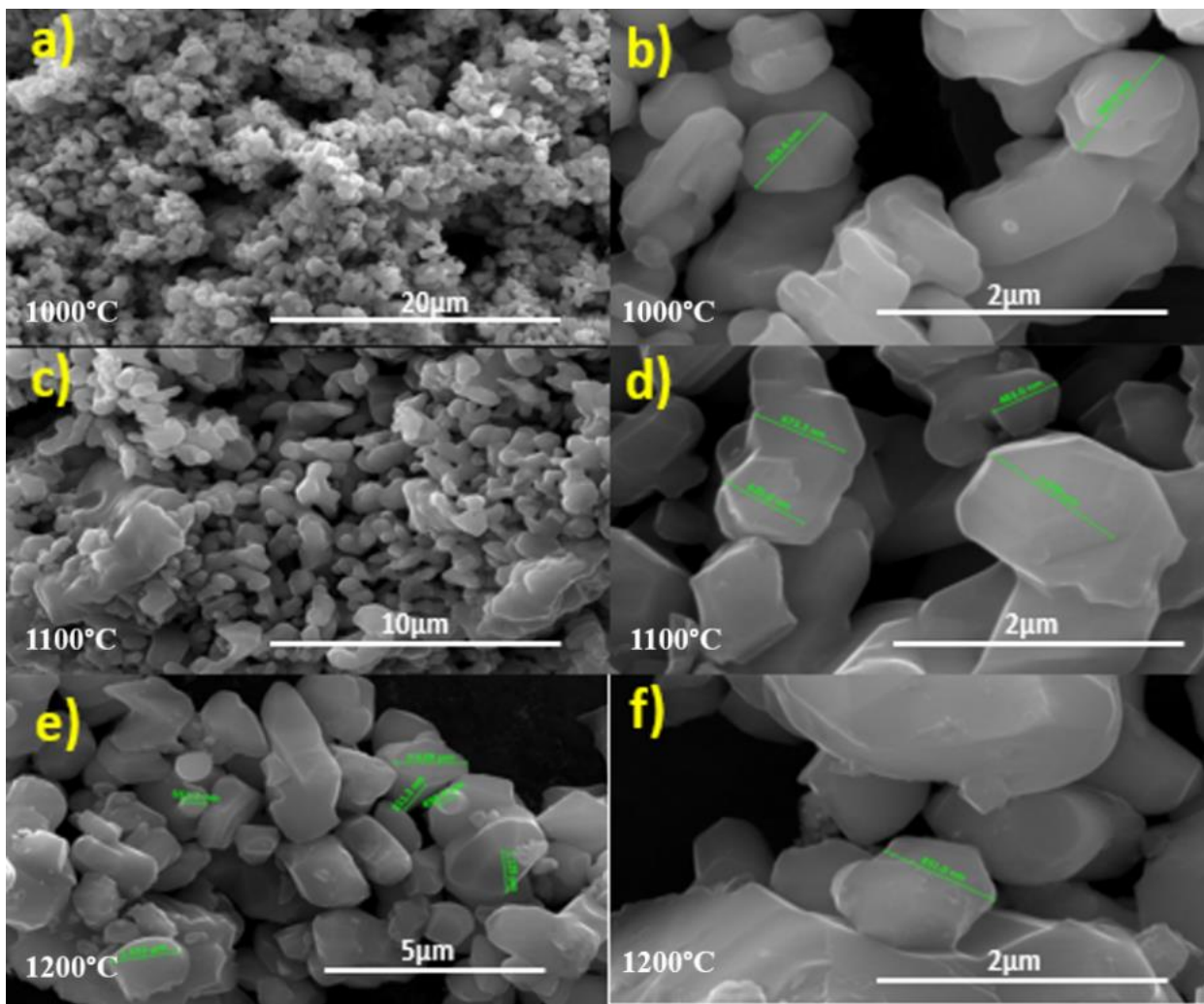


Figura 39. Micrografías correspondientes a las muestras de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$: a) y b) a 1000°C , c) y d) a 1100°C , e) y f) a 1200°C .

Para respaldar esta afirmación se empleó el software de dominio público ImageJ [149], desarrollado por *National Institute of Health*, ampliamente utilizado por la comunidad científica para el análisis de micrografías [150–153]. Utilizando este software se midió aleatoriamente los tamaños de las partículas y posteriormente se generaron los histogramas correspondientes.

Acorde con lo ya señalado todos los histogramas revelan la existencia de partículas micrométricas. La Figura 40 nos muestra los histogramas para las muestras de SrM. En correspondencia con el comienzo de cristalización del compuesto, a 1000°C

todavía tenemos una mayor concentración de partículas por debajo de las micras (Figura 40a). Sin embargo, el incremento de la temperatura de sinterizado propicia el crecimiento de las partículas, por lo que a mayor temperatura el tamaño micrométrico predomina en este compuesto, comportamiento evidenciado en el histograma de la muestra tratada a 1200°C.

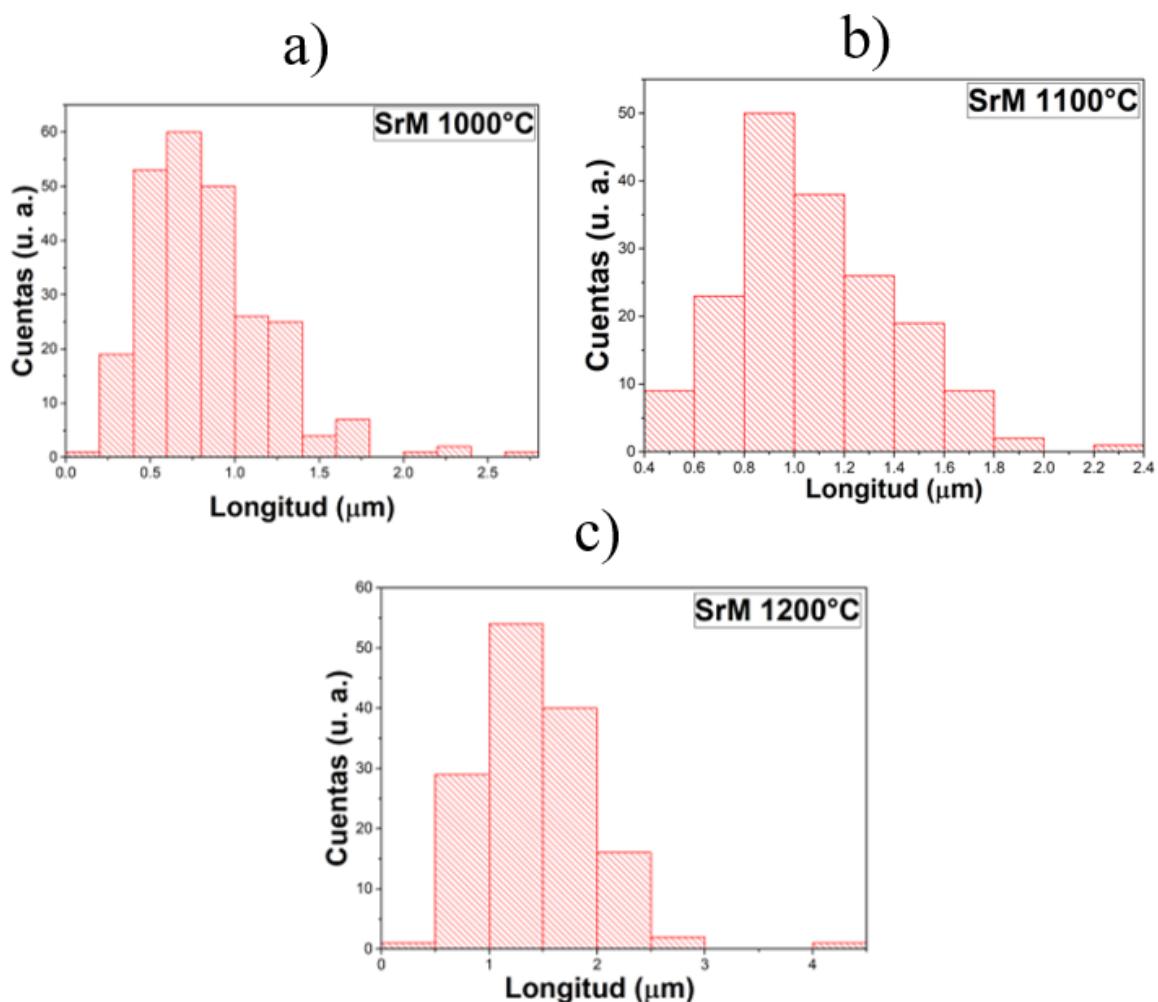


Figura 40. Histograma de los tamaños de partículas de la hexaferrita $SrFe_{12}O_{19}$ tratada térmicamente a 1000 a), 1100 b) y 1200 c) °C.

Respecto a las muestras de hexaferrita $BaFe_{12}O_{19}$ observamos su comportamiento morfológico a diferentes temperaturas en la Figura 41. Véase como podemos apreciar en algunas fotos la formación de plaquetas, morfología característica de este compuesto. Nótese como a primera vista, al igual que sucedió para las

muestras de SrM, las partículas tienen un tamaño promedio del orden de las micras, congruente con el método de síntesis utilizado.

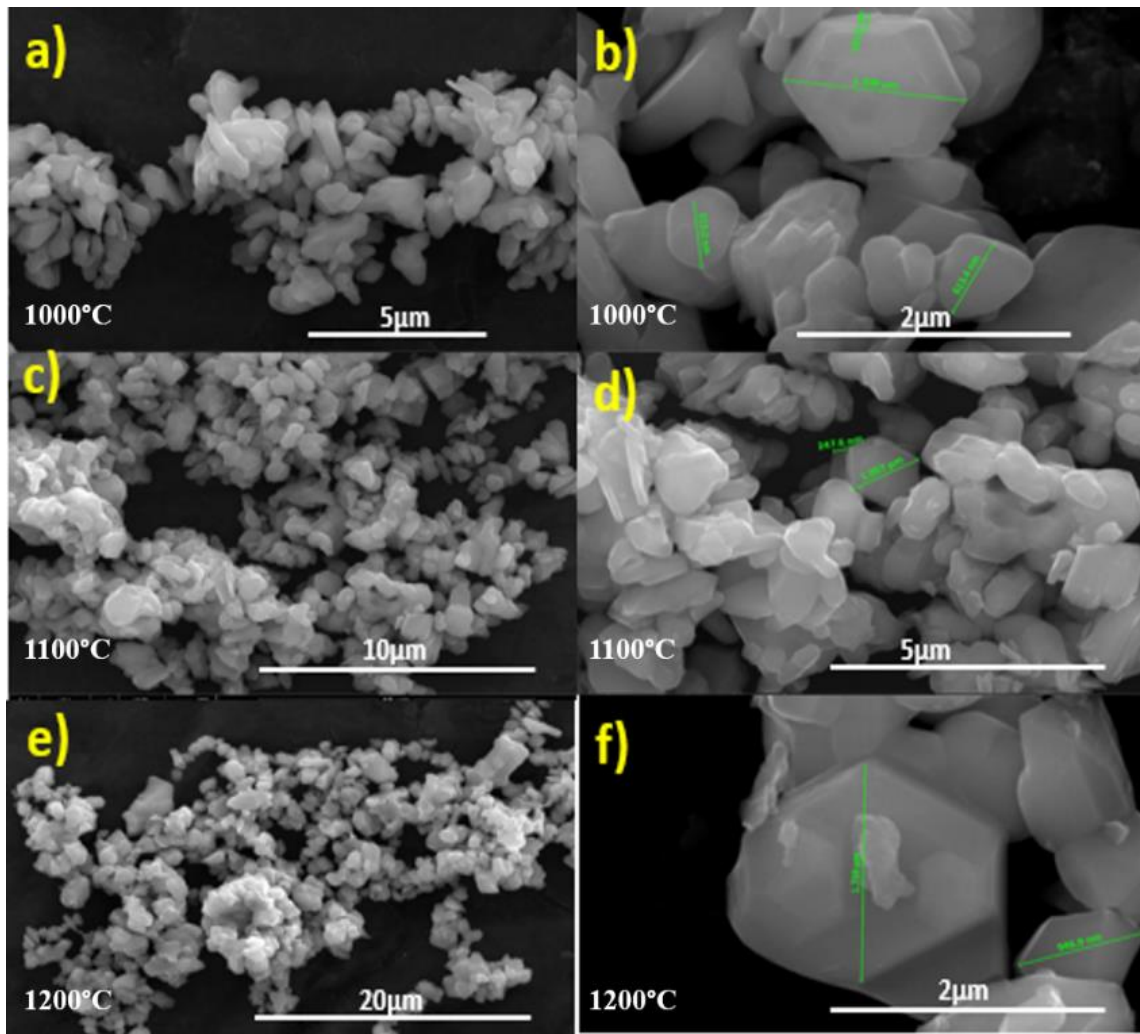


Figura 41. Micrografías correspondientes a las muestras de $BaFe_{12}O_{19}$: a) y b) a 1000°C, c) y d) a 1100°C, e) y f) a 1200°C.

Así como el caso anterior, se utilizó el software ImageJ para medir y construir los histogramas de las muestras de BaM, que se presentan en la Figura 42.

Puede notarse que el comportamiento de los tamaños de partículas es similar al caso anterior, todas muestran tamaño micrométrico, el inicio de cristalización comienza a 1000 °C (Figura 42a) y culmina a 1200 °C con una mayor concentración de partículas micrométricas (Figura 42c).

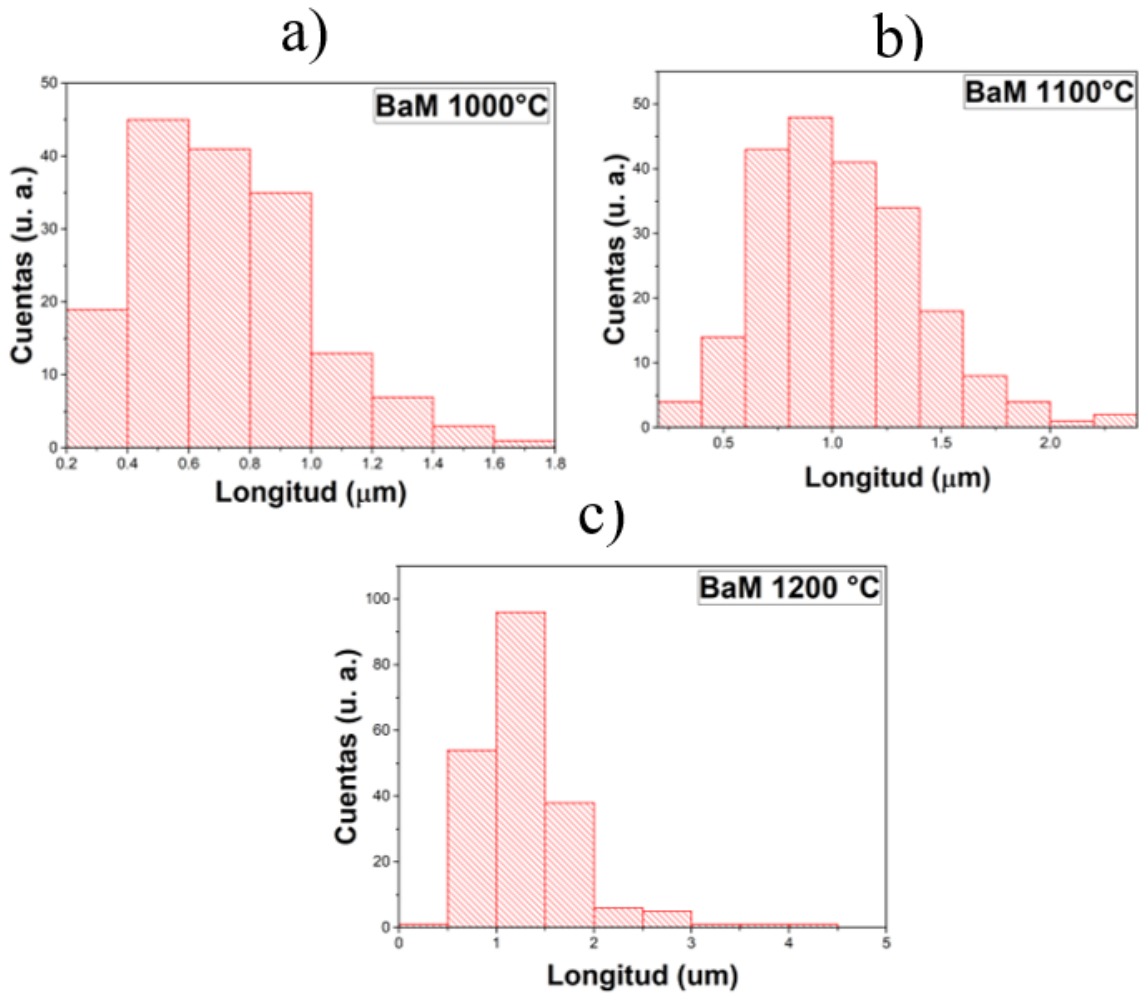


Figura 42. Histograma de los tamaños de partículas de la hexaferrita $BaFe_{12}O_{19}$ tratada térmicamente a 1000 a), 1100 b) y 1200 c) °C.

5.2.1 Caracterización de composición elemental (EDS)

Además de las imágenes que generan el SEM, se tiene la posibilidad de trabajar con la modalidad de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X, EDS o EDXS, por sus siglas en inglés. Esta modalidad de trabajo permite identificar semicuantitativamente los valores de concentración atómica en peso y masa de los elementos constituyentes de la muestra analizada. Para identificar los elementos, el equipo analiza los rayos X característicos de cada elemento que se generan del impacto entre los electrones y la muestra.

La Tabla 6 contiene los porcentajes atómicos y en peso de los elementos pertenecientes a las muestras de SrM sinterizados a diferentes temperaturas, así como los valores nominales de ambos casos. Los datos reportados corresponden al promedio de diez zonas analizadas aleatoriamente.

En la Tabla 6, en primera instancia notamos que el valor de porcentaje en peso experimental del oxígeno es mayor que el teórico en las tres temperaturas de tratamiento térmico. Nótese también que al incrementar la temperatura de tratamiento, el porcentaje en peso del oxígeno aumenta posiblemente a la oxidación, lo que es congruente con la presencia de Fe_2O_3 en las muestras.

Tabla 6. Porcentajes atómicos en peso de los elementos constituyentes de la ferrita $SrFe_{12}O_{19}$ a diferentes temperaturas de sinterizado.

Elementos	SrM			
	% Wt	Desviación estándar	% Atómico	Desviación estándar
Temperatura (°C)	1000			
O	31.8	4.6	62.5	5.2
Sr	7.2	0.6	2.6	0.1
Fe	61	5	34.9	5.3
Temperatura (°C)	1100			
O	32	8	62.6	10.2
Sr	7.0	1.5	2.5	0.4
Fe	60.5	9.5	35.1	10.5
Temperatura (°C)	1200			
O	33.2	4.5	63.8	4.8
Sr	7.6	0.7	2.6	0.1
Fe	60	5	36.5	4.9
Valores teóricos de %Wt				
O		Sr		Fe
28.6		8.3		63.2
Valores teóricos %Atómico				
O		Sr		Fe
59.4		3.1		37.5

Respecto a los valores de estroncio y hierro se encuentran desfasados de los datos teóricos en las tres muestras tratadas a diferentes temperaturas. Recordemos que los análisis de rayos X mostraron que además de la hexaferrita se presenta otra

fase perteneciente al precursor Fe_2O_3 que no reaccionó totalmente. Por esta razón el análisis EDS recolecta la señal de ambas fases ($\text{SrM}+\text{Fe}_2\text{O}_3$), lo cual genera ruido en las mediciones y posiblemente ocasiona el desfase entre los valores nominales y experimentales.

En cuanto a los porcentajes atómicos notemos que el oxígeno muestra una tendencia a aumentar con el incremento de temperatura, a consecuencia de la oxidación del material, el hierro exhibe un aumento del porcentaje atómico (acercándose cada vez más al valor nominal) con el incremento de la temperatura, indicando que el precursor se incorpora a la fase de la hexaferrita. Respecto al estroncio notemos que los valores experimentales oscilan cercano al nominal.

Por otra parte, los porcentajes atómicos y en peso de la BaM se muestran en la Tabla 7. Todas las muestras fueron medidas y promediadas de la misma manera que el caso anterior.

Obsérvese que en esta serie la variación entre los datos experimentales y nominales del porcentaje en peso es mayor. Al igual que el caso anterior, los difractogramas revelan la existencia de la fase del precursor Fe_2O_3 en todos los casos, en mayor medida en la muestra tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Es nuestra opinión que -al igual que para las muestras de SrM- este desfase entre los datos teóricos y experimentales de los EDS es consecuencia de la fase remanente de Fe_2O_3 identificada en los difractogramas.

En cuanto a los valores de porcentaje atómico en el oxígeno notamos que disminuye con el incremento de la temperatura, siendo esto favorable porque se aproximan al valor teórico. El porcentaje del hierro incrementa, indicando una disminución del hierro perteneciente al remanente y aproximándose al valor nominal. Respecto al estroncio vemos que los valores experimentales oscilan muy cercano al valor teórico.

Además de la señal generada por el remanente precursor -que se presenta en todas las mediciones de los análisis elementales- no podemos descartar errores durante

la preparación de las muestras analizadas lo que incide en los resultados **semicuantitativos** observados.

Tabla 7. Porcentajes atómicos en peso de los elementos constituyentes de la ferrita $BaFe_{12}O_{19}$ a diferentes temperaturas de sinterizado.

Elementos	BaM			
	% Wt	Desviación estándar	% Atómico	Desviación estándar
Temperatura (°C)	1000			
O	40	6	71.4	5.7
Ba	8.5	2.1	2.9	0.7
Fe	51.4	5.3	26.8	5.3
Temperatura (°C)	1100			
O	31.9	5.5	64	6
Ba	10.9	1.3	2.6	0.5
Fe	57.2	4.2	33.5	5.6
Temperatura (°C)	1200			
O	22.2	6.7	54.1	3.9
Ba	13.9	1.7	4.0	0.4
Fe	64.3	5.4	35.9	3.6
Valores teóricos (%Wt)				
O		Ba		Fe
27.4		12.4		60.3
Valores teóricos (%Atómico)				
59.4		3.1		37.5

5.3 Caracterización magnética. Lazos de histéresis

De igual manera se realizó el estudio de las propiedades magnéticas de las hexaferritas que fueron tratadas a diferentes temperaturas.

La Figura 43 resume las mediciones magnéticas de la hexaferrita de bario, nótese como para nuestra primera temperatura (1100°C) la magnetización de saturación es elevada (68.19 emu/g) y así continua aumentando hasta alcanzar un valor de 74.95 emu/g para la muestra tratada a 1200°C, un valor superior a lo usualmente reportado [6], si bien es cierto que aquí hemos aplicado campos magnéticos superiores a los utilizados en los reportes ya citados. Nótese como, si se aumenta la temperatura hasta 1300°C la magnetización de saturación decae

significativamente hasta 65.22 emu/g, disminución asociada a los cambios estructurales observados a consecuencia del incremento de la temperatura.

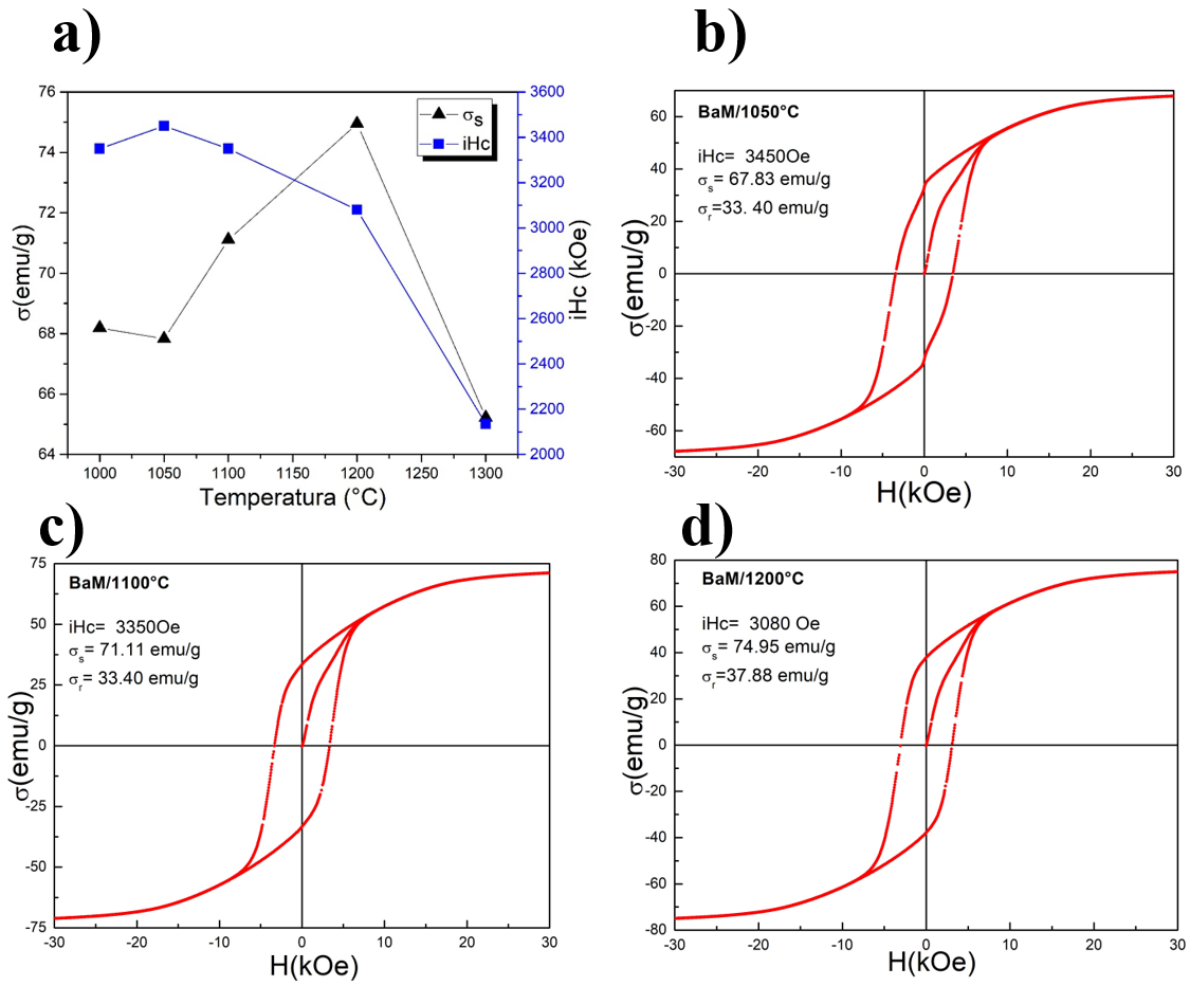


Figura 43. Sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. a) Comportamiento de M_s e iH_c vs. temperatura de sinterización; b), c) y d) lazos de histéresis de las muestras sinterizadas 1050, 1100 y 1200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

Respecto al campo coercitivo iH_c presenta el comportamiento que se esperaba, ya que como lo discutimos en capítulos anteriores, el campo coercitivo está íntimamente ligado al tamaño de partícula, y debido al uso de una ruta de síntesis que propicia la formación de tamaños micrométricos, notamos como el iH_c disminuye al incrementar la temperatura de sinterizado debido al crecimiento de las partículas. Nótese que iH_c comienza con un valor aproximado de 3350 Oe y decrece hasta 2135 Oe, sin embargo, para el caso en que se trató térmicamente a 1050 $^{\circ}\text{C}$ observamos que se alcanza un valor máximo de 3450 Oe. Estos valores están en

el rango de lo esperado para estos materiales cuando se sintetizan por la vía cerámica.

Además, obsérvese en la Figura 43 que la curva virgen de los lazos de histéresis se corresponde con la de aquellos materiales donde el proceso de magnetización se asocia a un mecanismo de nucleación de paredes de dominio. En este proceso las paredes de los dominios magnéticos pueden moverse libremente y no experimentan efectos de fijación de pared de dominio (pinning effect), provocando facilidad de orientación de los mismos en la dirección del campo aplicado [154]. Esta facilidad de orientación se refleja en la pendiente inicial pronunciada de la curva virgen de la Figura 43 b, c y d. Estas curvas vírgenes posteriormente disminuyen su pendiente debido a un mayor gasto energético para lograr que los dominios magnéticos roten. Como ya habíamos señalado, a medida que se incrementa la temperatura aumenta la cristalización del compuesto, ello se ve reflejado en los lazos mejor definidos para los cuales el cociente M_r/M_s aumenta con la temperatura.

Por su parte el análisis magnético correspondiente a la hexaferrita de estroncio se presenta en la Figura 44. Primeramente notemos que se presenta discontinuidad en los datos registrados, provocando una interrupción en ambos lazos de histéresis. Este fenómeno podemos atribuirlo al movimiento de la muestra en el interior del portamuestras, recordemos que los análisis se realizaron a pedazos de las muestras sinterizadas, lo que en estos casos dificultó su inmovilización en el portamuestras.

Como se observa pudimos realizar mediciones sólo a dos muestras de esta serie (debido a la paralización de mediciones en el PPMS), la sinterizada a 1100 y 1200 °C. Al igual que sus correspondientes de bario analizadas anteriormente, la magnetización de saturación se incrementa con el tratamiento térmico al aumentar la cristalización del compuesto. Nótese que también en este caso obtenemos un muy buen valor de M_s (75.4 emu/g) para la muestra sinterizada a 1200 °C. Además, es destacable el campo coercitivo de 3490 Oe que alcanza esta muestra [6].

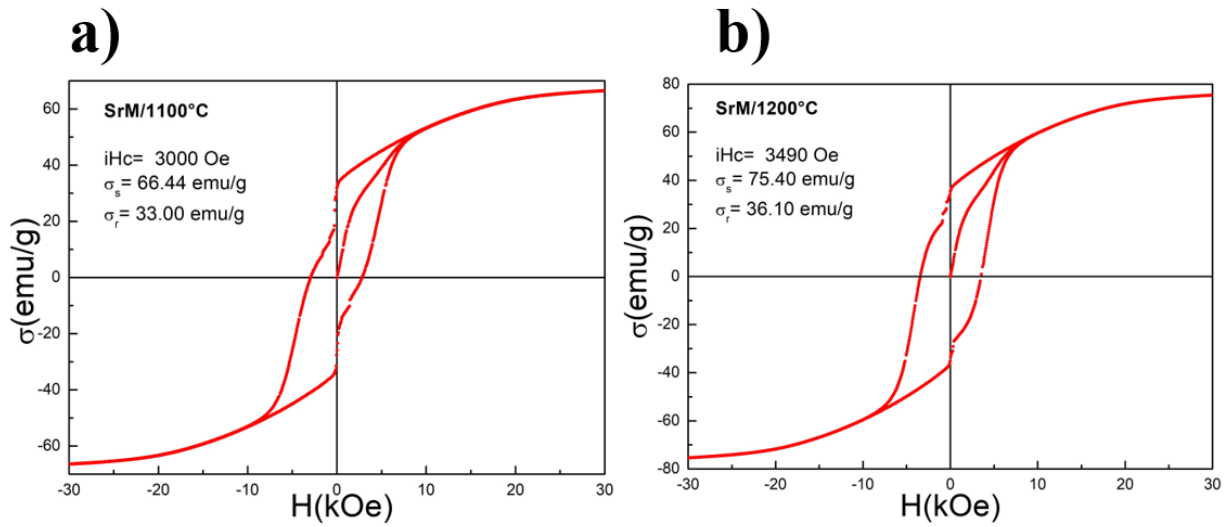


Figura 44. Lazos de histéresis magnética correspondientes a $SrFe_{12}O_{19}$ tratados a a) 1000 y b) 1200 °C.

Por otra parte, el comportamiento de la curva virgen sugiere, al igual que el caso anterior, que la magnetización es debido a la nucleación por paredes de dominio, comenzando con una pendiente pronunciada por la facilidad de orientación de dominios y posteriormente una disminución del mismo por el incremento del gasto energético para rotar los dominios.

A manera de resumen podemos señalar que las propiedades magnéticas obtenidas corresponden en ambos casos a un compuesto mayoritariamente de hexaferrita M, en congruencia con la fase mayoritaria que identificamos mediante difracción de rayos X y en correspondencia con lo reportado en la literatura [6, 12, 43].

5.4 Propiedades eléctricas

Se realizó un estudio preliminar de las propiedades eléctricas de las muestras sintetizadas. Es importante señalar que para obtener un buen análisis eléctrico es necesario que las muestras (en forma de discos) posean una superficie libre de defectos, de esta forma los electrodos tendrán un buen contacto. Otro requisito

indispensable es que presenten buena densificación para soportar los voltajes que pasan a través del cerámico sin fracturarse.

Recordemos que un objetivo esencial en nuestro proyecto es evidenciar si la hexaferrita M exhibe ferroelectricidad notable que permita clasificar a este material como multiferroico. Baste para ello evidenciar la existencia de lazos de histéresis eléctricos, y es en lo que nos enfocaremos. Estamos conscientes que a futuro este estudio debe de aplicarse a un rango más amplio de voltajes y frecuencias que la suspensión de actividades impidió realizar.

En la Figura 45 podemos apreciar la caracterización eléctrica correspondiente a la ferrita BaM sinterizada a 1200 °C. En primera instancia notamos que presenta un lazo presaturado y buenos valores de polarización comparados con los de Tan y colaboradores [8], la existencia de lazos presaturados en este sistema ya había sido apuntado en trabajos anteriores de nuestro grupo de trabajo [12]. Los valores de la polarización $P_{r\pm}$ y el campo coercitivo $E_{c\pm}$ no son simétricos, comportamiento que sugiere la aparición del efecto de anclaje (*pinning*). Este tipo de comportamiento indica que el movimiento de las paredes de dominio eléctrico dentro de la hexaferrita no es completo y se necesita mayor energía para lograr rotar los dominios eléctricos [122]. Ambos comportamientos contribuyen a que el material presente un estado presaturado.

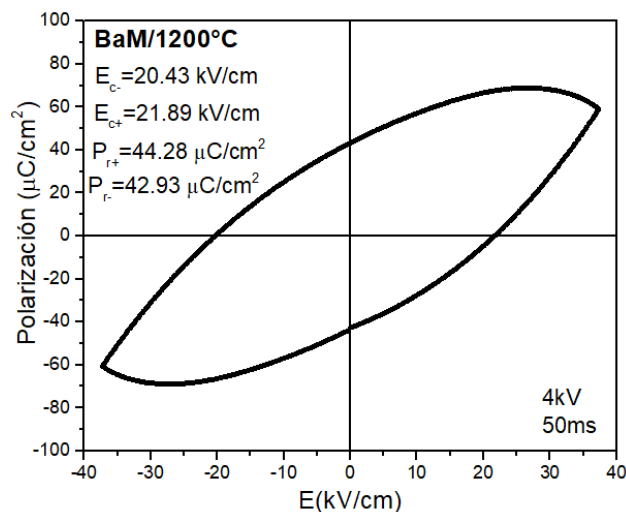


Figura 45. Medición de polarización vs. campo eléctrico aplicado para la hexaferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ sinterizada a 1200°C.

Por otra parte, no debemos descartar la existencia de defectos estructurales internos que dificulten alcanzar la polarización de saturación.

Dado que la hexaferrita BaM sinterizada a 1200°C ha presentado propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas podemos afirmar la existencia de multiferroelectricidad en este sistema. Es útil resaltar como estamos obteniendo este comportamiento sin emplear atmósferas oxidantes ni tratamientos térmicos extensos como los realizados por Tan y colaboradores [8].

La Figura 46 corresponde a la caracterización eléctrica de la hexaferrita de estroncio tratado a 1200°C. Como vemos presenta una curva característica de un material de tipo dieléctrico, sus valores de polarización están muy bajos por lo que es evidente que no estamos en presencia de un material ferroeléctrico. Llama la atención que en trabajos anteriores realizados por nuestro grupo de trabajo tampoco fue posible evidenciar un comportamiento ferroeléctrico en este sistema [12], por lo que todo apunta a la necesidad de tratamientos térmicos en atmósferas oxidantes que faciliten la creación de vacancias y/ defectos que favorezcan la conductividad.

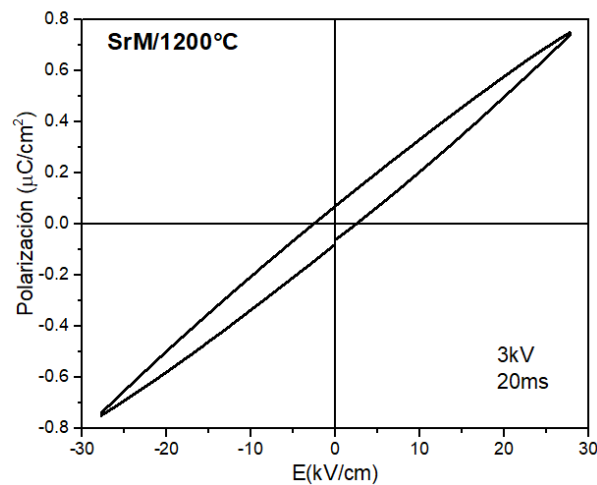


Figura 46. Medición de polarización vs. campo eléctrico aplicado para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ tratada a 1200°C.

Respecto a la hexaferrita BaM tratada a 1300°C, obtenida en trabajos anteriores en nuestro grupo de investigación y que hemos incluido en esta investigación, realizamos su caracterización eléctrica que se puede apreciar en la Figura 47. Esta

muestra exhibe un comportamiento diferente al caso antes mencionado, ahora sí tenemos un lazo ferroeléctrico de tipo clásico saturado con muy buenos valores de polarización, así como del campo coercitivo. Este último no presenta valores simétricos, sugiriendo la presencia de defectos estructurales, así como la aparición del efecto de anclaje. Dado que presenta más de un orden ferroico, podemos considerarlo como un material multiferroico. Es interesante destacar que los valores de polarización remanente obtenidos son superiores a los de Tan, siendo además obtenidos en tratamientos térmicos al aire, al contrario de las atmósferas oxidantes y tratamientos térmicos extensivos realizados por Tan y colaboradores.

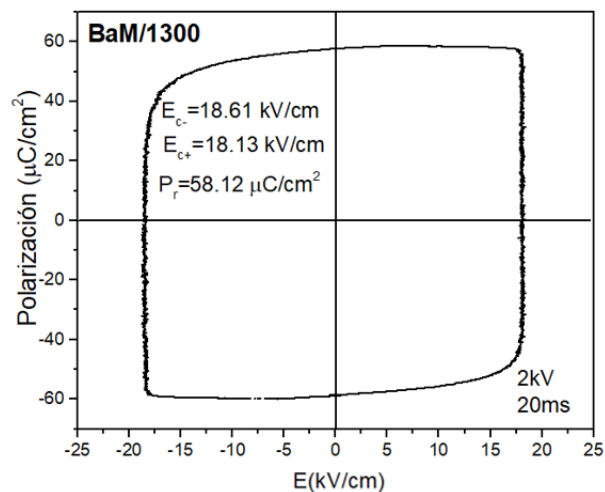


Figura 47. Lazo ferroeléctrico de la hexaferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ tratada a 1300°C .

En la Tabla 9 resumimos los valores de los parámetros magnéticos y eléctricos de estas tres muestras y su comparación con los valores reportados por Guolong Tan a manera de comparación. Cabe señalar que la hexaferrita de bario presentó muy buenos valores de magnetización de saturación, campo coercitivo y polarización remanente, en comparación con los de Tan y colaboradores. En cuanto a la ferrita de estroncio, nuestro valor de M_s es muy superior y a su vez iH_c se comporta de acorde a lo esperado con el método de síntesis empleado.

Tabla 8. Resultados magnéticos y eléctricos obtenidos en el presente proyecto junto con los de G. Tan y colaboradores, a manera de comparación.

	Temperatura (°C)	Ms(emu/g)		iHc (Oe)		Pr(μC/cm ²)	
		Tan, G	IPICYT	Tan, G	IPICYT	Tan, G	IPICYT
BaFe ₁₂ O ₁₉	1200	55	74.95	1600	3080	11.8	44.28
	1300		65.22		2135		58.12
SrFe ₁₂ O ₁₉	1200	58	75.40	6100	3490	103	--

Sin embargo, insistimos que las muestras sintetizadas por Tan y colaboradores fueron sometidas a condiciones de síntesis, que en nuestra opinión resultan exageradas y difícil de ser empleadas por la industria. Por otra parte, queda la pregunta al aire si realmente es una estructura hexaferrita M, debido a que, como ya lo comentamos, él mismo plantea que existen deformaciones estructurales. Caso contrario en nuestra metodología de investigación, que con una ruta tradicional se logró obtener buenas propiedades magnéticas conjugadas con la aparición de ferroelectricidad.

A pesar de que como mencionamos resta un estudio más exhaustivo de las propiedades eléctricas, es destacable los excelentes valores de polarización remanente obtenidos para la muestra BaM sinterizada a 1300°C/2hr al aire, más aún polarizada a campos bajos. Esto apunta a soportar la hipótesis de la necesidad de partículas micrométricas en orden de favorecer un comportamiento multiferroico en las ferritas con estructura M.

Conclusiones

En esta investigación se ha abordado las principales propiedades cristalográficas, la morfología de las partículas, así como las propiedades magnéticas y eléctricas con el propósito de contribuir a esclarecer la existencia de propiedades multiferroicas en la hexaferrita de estroncio y bario. Después de haber realizado este análisis, se llegó a las siguientes conclusiones.

1. Se logró sintetizar las hexaferritas de bario y estroncio, respectivamente por la vía cerámica. En ambos casos, además de tener la fase principal correspondiente a la estructura M se observó la presencia de remanente de Fe_2O_3 . Este remanente disminuye a medida que se incrementa la temperatura de sinterización.
2. En correspondencia con la ruta de síntesis utilizada, el tamaño promedio de partículas es del orden de las micras. Las micrografías de las partículas se asemejan a la geometría característica de este compuesto, presentando una tendencia al redondeo de las partículas.
3. Las propiedades magnéticas se comportan de acuerdo a lo esperado para muestras sintetizadas por la vía cerámica. La magnetización de saturación alcanza su máximo para las muestras sinterizadas a 1200°C , 74.95 emu/g y 75.40 emu/g para BaM y SrM, respectivamente. Ambos valores son superiores a lo reportado inicialmente para estos compuestos. El campo coercitivo disminuye con la temperatura de sinterización para la muestra de BaM, lo que se corresponde con el incremento de tamaño de partícula observado.
4. Se constató el carácter multiferroico de la muestra BaM sintetizada a 1200°C al exhibir valores de magnetización de saturación y campos coercitivos elevados conjuntamente con valores tanto de polarización remanentes ($\text{Pr}=42.93 \mu\text{C/cm}^2$) y campo coercitivo eléctrico ($\text{Ec}=21.89 \text{ kV/cm}$) notables. El análisis de la muestra correspondiente a SrM sinterizada a 1200°C mostró un comportamiento dieléctrico, por lo que no puede clasificarse como material multiferroico.
5. La muestra de hexaferrita de bario sinterizada a 1300°C y estudiada eléctricamente en este trabajo sí presenta un lazo de histéresis ferroeléctrico saturado, obteniendo muy buenos valores de campo coercitivo (18.61 kV/cm) y polarización remanente

(58.12 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$), por lo que podemos clasificarlo como material multiferroico. Estos resultados obtenidos a un campo de polarización relativamente bajo (2kV) apunta a soportar la hipótesis de la necesidad de un sistema de partículas micrométricos en orden de favorecer un comportamiento multiferroico en las ferritas con estructura tipo M.

Perspectivas

Con la finalidad de esclarecer algunos puntos hay tareas que merecen ser acometidas en un futuro. Como tal se propone lo siguiente:

1. Trabajar en aras de mejorar los pasos de la síntesis cerámica con la finalidad de reducir la presencia de remanentes de Fe_2O_3 con el compuesto final. Realizar los ajustes pertinentes para lograr una densificación superior al 80% (respecto al valor cristalográfico correspondiente) en las piezas para su caracterización eléctrica. En tal sentido será necesario un control exhaustivo de la temperatura real que experimenta las muestras durante los tratamientos térmicos.
2. Realizar una caracterización eléctrica más extensa ampliando la gama de frecuencia y voltajes hasta completar la caracterización eléctrica de ambos sistemas.

Referencias

- [1] Raub CJ, Gmünd S. Handbook of Magnetic Materials Vol. 12. In: *Journal of Alloys and Compounds*. 2000, pp. 318–331, 332, 335,.
- [2] Global Magnetic Materials Market: Size, Share, Analysis and Forecast, 2018–2025, <https://www.zionmarketresearch.com/report/magnetic-materials-market>.
- [3] Vries MJ, Boersma FK. 80 Years of Research at the Philips Natuurkundig Laboratorium (1914-1994); The Role of the Nat. Lab. at Philips. Amsterdam: Amsterdam University Press, 2005, pp. 50, 61, 84, 90–96.
- [4] Pullar RC. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog Mater Sci* 2012; 57: 1191–1334.
- [5] Kotnala RK, Shah J. Ferrite Materials: Nano to Spintronics Regime. In: *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier, pp. 291–379.
- [6] Kojima H. Fundamental properties of hexagonal ferrites with magnetoplumbite structure. In: *Handbook of Ferromagnetic Materials*. 1982, pp. 317–342.
- [7] Tan G, Huang Y, Sheng H. Magnetoelectric response in multiferroic SrFe₁₂O₁₉ ceramics. *PLoS One* 2016; 11: 1–21.
- [8] Tan G, Chen X. Structure and multiferroic properties of barium hexaferrite ceramics. *J Magn Magn Mater* 2013; 327: 87–90.
- [9] Tan GL, Li W. Ferroelectricity and ferromagnetism of M-type lead hexaferrite. *J Am Ceram Soc* 2015; 98: 1812–1817.
- [10] Wang B. Multiferroic materials. In: *Advanced Topics in Science and Technology in China*. Springer, 2013, pp. 377–441.
- [11] Rao CNR, Biswas K. Ceramic Methods. *Essentials Inorg Mater Synth* 2015; 17–21.
- [12] Rivera BIE. *Multiferroelectricidad en ferritas M*. Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, 2018.
- [13] Fuentes-Cobas LE, Matutes-Aquino JA, Botello-Zubiate ME, et al. Advances in Magnetoelectric Materials and Their Application. *Handb Magn Mater* 2015; 24: 237–322.
- [14] Buurma AJC, Blake GR, Palstra TTM, et al. Multiferroic Materials: Physics and Properties. In: *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier Ltd., pp. 1–17.
- [15] Cullity BD, Graham CD. Introduction to Magnetic Materials. NJ, USA: John Wiley & Sons, 2009, pp. 1–18, 48, 52, 66, 67, 79, 87–90, 115–129, 171, 190.
- [16] Elliott R. The story of magnetism. *Phys A Stat Mech its Appl* 2007; 384: 44–

52.

- [17] Coey JM. Magnetism and Magnetics Materials. In: Cambridge University Press (ed). USA, 2009, pp. 1.19, 24, 63.
- [18] Jiles D. Introduction to Magnetism and Magnetics Materials. Iowa: Springer, 2001, pp. 1–26, 27, 89–97.
- [19] Sugimoto M. The Past, Present and Future of Ferrites. *J Am Ceram Soc* 1999; 80: 269–280.
- [20] Goldman A. Handbook of Modern Ferromagnetic Materials. In: *Springer Science*. 1999, pp. 1–4, 41 53.
- [21] Thakur L, Singh B. History and applications of important Ferrites. *Integr Res Adv* 2014; 1: 11–13.
- [22] Van der Zaag PJ. Ferrites. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier, 2001, pp. 3033–3037.
- [23] Okamoto A, Nakagawa S. Development of Ferrite Materials and Their Applications. *2017 IEEE Hist Electrotechnolgy Conf HISTELCON 2017* 2018; 7–12.
- [24] Wu A, Ou P, Zeng L. Biomedical applications of magnetic nanoparticles. *Nano* 2010; 5: 245–270.
- [25] Kiliñç E. Fullerene C 60 functionalized γ -Fe₂O₃ magnetic nanoparticle: Synthesis, characterization, and biomedical applications. *Artif Cells, Nanomedicine, Biotechnol* 2016; 44: 298–304.
- [26] Singh J, Srivastava M, Dutta J, et al. Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic α -Fe₂O₃ based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications. *Int J Biol Macromol* 2011; 48: 170–176.
- [27] Livingston JD. The history of permanent-magnet materials. *Jom* 1990; 42: 30–34.
- [28] Applications and Functions of Ferrites. In: *Modern Ferrite Technology*. Springer US, 2006, pp. 217–226.
- [29] Haspers JM. Ferrites: Their Properties and Applications. Elsevier, 1962, pp. 259–341.
- [30] Tatarchuk T, Bououdina M, Judith Vijaya J, et al. Spinel ferrite nanoparticles: Synthesis, crystal structure, properties, and perspective applications. In: *Springer Proceedings in Physics*. Springer Science and Business Media, LLC, 2017, pp. 305–325.
- [31] Mallmann EJJ, Sombra ASB, Goes JC, et al. Yttrium iron garnet: Properties and applications review. *Solid State Phenom* 2013; 202: 65–96.

- [32] J S, H. P. J. Wijn. Ferrites, Philips technical library. *Eindhoven* 1959; 177–210.
- [33] Tauber A, Kohn JA, Savage RO. Single-crystal ferroxdure, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, with strong planar anisotropy. *J Appl Phys* 1963; 34: 1265–1267.
- [34] Bertaut EF, Deschamps A, Pauthenet R, et al. Substitution dans les hexaferrites de l'ion Fe^{3+} par Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} . *J Phys le Radium* 1959; 20: 404–408.
- [35] Routil RJ, Barham D. Occurrence of Strontium–Iron Oxide $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ in the Fe_2O_3 – Na_2O – SrSO_4 System. *Can J Chem* 1974; 52: 3235–3246.
- [36] V A. X-ray studies on Magnetoplumbite $\text{PbO}_6\text{Fe}_2\text{O}_3$ and other substances resembling 'BETA -ALUMINA', $\text{Na}_2\text{O}_{11}\text{Al}_2\text{O}_3$. *Ark Kemi Miner Geol* 1938; 12A: 1.
- [37] Shirk BT, Buessem WR. Temperature dependence of M_s and K_1 of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ single crystals. *J Appl Phys* 1969; 40: 1294–1296.
- [38] ROOS W, HAAK H, VOIGT C, et al. MICROWAVE ABSORPTION AND STATIC MAGNETIC PROPERTIES OF COPRECIPITATED BARIUM FERRITE. *Le J Phys Colloq* 1977; 38: 35–37.
- [39] Mita M. Ferromagnetic Resonance in a Spherically Shaped Single Crystal $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *J Phys Soc Japan* 1963; 18: 155–156.
- [40] HEBDOMADAIRES, RENDUS MP-. LES DOMAINES ELEMENTAIRES DANS UN MONOCRISTAL DE MAGNETOPLUMBITE ($6\text{Fe}_2\text{O}_3$, PBO). GAUTHIER-VILLARS/EDITIONS ... 1960; 43–50.
- [41] Kojima H, Goto K. Determination of critical field for magnetoplumbite type oxides by domain observation. In: *Int. Conference Magnetism*. 1964.
- [42] Ratnam D V., Buessem WR. Angular variation of coercive force in barium ferrite. *J Appl Phys* 1972; 43: 1291–1293.
- [43] Koichi Haneda, Choji Miyakawa HK. Preparation of High-Coercivity $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *J Am Ceram Soc* 1974; 1–11.
- [44] Mee CD, Jeschke JC. Single-domain properties in hexagonal ferrites. *J Appl Phys* 1963; 34: 1271–1272.
- [45] Eerenstein W, Mathur ND, Scott JF. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature* 2006; 442: 759–765.
- [46] Kaczér J. Ferromagnetic Domains in Uniaxial Materials. *IEEE Trans Magn* 1970; 6: 442–445.
- [47] Abasht B, Mirkazemi SM, Beitollahi A. Solution combustion synthesis of Ca hexaferrite using glycine fuel. *J Alloys Compd* 2017; 708: 337–343.

- [48] Roohani E, Arabi H, Sarhaddi R, et al. M-Type Strontium Hexaferrite Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Auto-combustion Method: The Role of Co Substitution in Structural, Morphological, and Magnetic Properties. *J Supercond Nov Magn* 2017; 30: 1599–1608.
- [49] Wang JF, Ponton CB, Grössinger R, et al. A study of La-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis. In: *Journal of Alloys and Compounds*. Elsevier, 2004, pp. 170–177.
- [50] Diego M. Sandoval , Sonia Gaona J. AC. Síntesis y caracterización de Hexaferrita de bario por el método de combustión, http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522008000100004.
- [51] Jin-Ho C, Yang-Su H, Seung-Wan S. Preparation and magnetic properties of ultrafine SrFe₁₂O₁₉ particles derived from a metal citrate complex. *Mater Lett* 1994; 19: 257–262.
- [52] Zhong W, Ding W, Zhang N, et al. Key step in synthesis of ultrafine BaFe₁₂O₁₉ by sol-gel technique. *J Magn Magn Mater* 1997; 168: 196–202.
- [53] Baniasadi A, Ghasemi A, Nemati A, et al. Effect of Ti-Zn substitution on structural, magnetic and microwave absorption characteristics of strontium hexaferrite. *J Alloys Compd* 2014; 583: 325–328.
- [54] Zhang Z, Liu X, Wang X, et al. Effect of Nd-Co substitution on magnetic and microwave absorption properties of SrFe₁₂O₁₉ hexaferrites. *J Alloys Compd* 2012; 525: 114–119.
- [55] Qiu J, Zhang Q, Gu M, et al. Effect of aluminum substitution on microwave absorption properties of barium hexaferrite. *J Appl Phys* 2005; 98: 103905.
- [56] Rai GM, Iqbal MA, Kubra KT. Effect of Ho³⁺ substitutions on the structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrites. *J Alloys Compd* 2010; 495: 229–233.
- [57] Litsardakis G, Manolakis I, Efthimiadis K. Structural and magnetic properties of barium hexaferrites with Gd-Co substitution. *J Alloys Compd* 2007; 427: 194–198.
- [58] Xu J, Zou H, Li H, et al. Influence of Nd³⁺ substitution on the microstructure and electromagnetic properties of barium W-type hexaferrite. *J Alloys Compd* 2010; 490: 552–556.
- [59] Iqbal MJ, Farooq S. Impact of Pr-Ni substitution on the electrical and magnetic properties of chemically derived nanosized strontium-barium hexaferrites. *J Alloys Compd* 2010; 505: 560–567.
- [60] Ashiq MN, Qureshi RB, Malana MA, et al. Synthesis, structural, magnetic and dielectric properties of zirconium copper doped M-type calcium strontium hexaferrites. *J Alloys Compd*. Epub ahead of print 2014. DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.08.015.

- [61] Ashiq MN, Iqbal MJ, Gul IH. Structural, magnetic and dielectric properties of Zr-Cd substituted strontium hexaferrite (SrFe₁₂O₁₉) nanoparticles. *J Alloys Compd* 2009; 487: 341–345.
- [62] Trukhanov S V., Trukhanov A V., Kostishyn VG, et al. High-frequency absorption properties of gallium weakly doped barium hexaferrites. *Philos Mag* 2019; 99: 585–605.
- [63] Sukhleen Bindra Narang, IS Hudiarra. Microwave dielectric properties of M-Type barium , calcium and strontium hexa- ferrite substituted with Co and Ti. *J Ceram Process Res* 2006; 7: 113–116.
- [64] Kumar S, Supriya S, Pandey R, et al. Effect of lattice strain on structural and magnetic properties of Ca substituted barium hexaferrite. *J Magn Magn Mater* 2018; 458: 30–38.
- [65] Al Dairy AR, Al-Hmoud LA, Khatatbeh HA. Magnetic and structural properties of Barium Hexaferrite nanoparticles doped with Titanium. *Symmetry (Basel)* 2019; 11: 1–12.
- [66] Vinnik DA, Zherebtsov DA, Mashkovtseva LS, et al. Growth, structural and magnetic characterization of Al-substituted barium hexaferrite single crystals. *J Alloys Compd* 2014; 615: 1043–1046.
- [67] Wu Z, Song Y, Zhang R, et al. Crystal structure and magnetic properties of Gd–Cu substituted M-type Sr-hexaferrites synthesized by the co-precipitation method. *Ferroelectrics* 2019; 546: 48–56.
- [68] Donahue EJ, Schleich DM. The deposition of BaFe₁₂O₁₉ by metalorganic chemical vapor deposition. *J Appl Phys* 1992; 71: 6013–6017.
- [69] Díaz-Castañón S, Sánchez LI, JL, Estevez-Rams E, et al. Magneto-structural properties of PbFe₁₂O₁₉ hexaferrite powders prepared by decomposition of hydroxide-carbonate and metal-organic precipitates. *J Magn Magn Mater* 1998; 185: 194–198.
- [70] Diaz-Castanón S, Sánchez JL, Leccabue F, et al. Magnetic properties of polycrystalline hexaferrites thin films grown by metal-organic decomposition and pulsed laser deposition: An useful correlation. *Mater Sci Forum* 1999; 302–303: 416–420.
- [71] Zhang X, Meng S, Song D, et al. Epitaxially grown BaM hexaferrite films having uniaxial axis in the film plane for self-biased devices. *Sci Rep* 2017; 7: 1–9.
- [72] Huang L, Sugihartono I, Handoko D, et al. Magnetic and structural properties of M-type barium hexaferrites films with transition metal substitutions. *Curr Appl Phys* 2019; 19: 285–290.
- [73] Faloh-Gandarilla JC, Díaz-Castañón S, Leccabue F, et al. Magnetic properties of polycrystalline Sr-M and Pb-M hexaferrites thin films grown by pulsed laser deposition on Si/SiO₂ substrates. *J Alloys Compd* 2004; 369:

195–197.

- [74] Liu Q, Wu C, Wang Y, et al. Microstructure and magnetic properties of low-temperature sintered M-type hexaferrite BaZn_{0.6}Sn_{0.6}Fe_{10.8}O₁₉ for LTCC process. *J Magn Magn Mater* 2019; 475: 223–228.
- [75] Meng S, Yue Z, Zhang X, et al. Quasi-epitaxial barium hexaferrite thin films prepared by a topotactic reactive diffusion process. *Appl Surf Sci* 2014; 290: 340–345.
- [76] Scott JF. Data storage: Multiferroic memories. *Nat Mater* 2007; 6: 256–257.
- [77] Sreenivasulu G, Qu H, Srinivasan G. Multiferroic oxide composites: Synthesis, characterisation and applications. *Mater Sci Technol (United Kingdom)* 2014; 30: 1625–1632.
- [78] Spaldin NA. Multiferroics: Past, present, and future. *MRS Bull* 2017; 42: 385–389.
- [79] Kenji Natori K. *FERROELECTRIC MEMORY DEVICE*. 5,198,994, Japan.
- [80] Scott JF. Applications of magnetoelectrics. *Journal of Materials Chemistry* 2012; 22: 4567–4574.
- [81] Ma Y, Lan L, Jiang W, et al. Room-temperature multiferroic magnetoelectrics. *NPG Asia Mater* 2013; 5: 1–11.
- [82] Wu SY. A New Ferroelectric Memory Device, Metal-Ferroelectric-Semiconductor Transistor. *IEEE Trans Electron Devices* 1974; 21: 499–504.
- [83] Lous RS. Ferroelectric Memory Devices, How to store the information of the future? 2011; 23 pp.
- [84] Tarui Y, Hirai T, Teramoto K, et al. Application of the ferroelectric materials to ULSI memories. *Appl Surf Sci* 1997; 113–114: 656–663.
- [85] Cheong SW, Mostovoy M. Multiferroics: A magnetic twist for ferroelectricity. *Nat Mater* 2007; 6: 13–20.
- [86] Heron JT, Bosse JL, He Q, et al. Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field. *Nature* 2014; 516: 370–373.
- [87] Díaz-Castañón S, García-Zaldívar O, Faloh-Gandarilla J, et al. Synthesis of powders and thin films of bismuth ferrite from solution: a magneto-electric study. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2014; 117: 1283–1288.
- [88] Pahuja P, Kotnala RK, Tandon RP. Effect of rare earth substitution on properties of barium strontium titanate ceramic and its multiferroic composite with nickel cobalt ferrite. *J Alloys Compd* 2014; 617: 140–148.
- [89] Yuan Y, Cave M, Zhang C. Using Local Moran's I to identify contamination hotspots of rare earth elements in urban soils of London. *Appl Geochemistry* 2018; 88: 167–178.

- [90] Khomchenko VA, Kopcewicz M, Lopes AML, et al. Intrinsic nature of the magnetization enhancement in heterovalently doped $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ (A = Ca, Sr, Pb, Ba) multiferroics. *J Phys D Appl Phys* 2008; 41: 102003.
- [91] Yuan GL, Or SW. Multiferroicity in polarized single-phase $\text{Bi}_{0.875}\text{Sm}_{0.125}\text{FeO}_3$ ceramics. *J Appl Phys* 2006; 100: 024109.
- [92] Khomchenko VA, Kiselev DA, Vieira JM, et al. Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO_3 perovskite. *J Appl Phys* 2008; 103: 024105.
- [93] Zou LY, Yang RP, Lin YB, et al. Dielectric and magnetic properties of $\text{BiFe}_{1-4x/3}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ceramics with iron vacancies: Experimental and first-principles studies. *J Appl Phys* 2013; 114: 341–344.
- [94] Wang DH, Goh WC, Ning M, et al. Effect of Ba doping on magnetic, ferroelectric, and magnetoelectric properties in multiferroic BiFeO_3 at room temperature. *Appl Phys Lett* 2006; 88: 212–214.
- [95] Jayakumar OD, Achary SN, Girija KG, et al. Theoretical and experimental evidence of enhanced ferromagnetism in Ba and Mn cosubstituted BiFeO_3 . *Appl Phys Lett* 2010; 96: 329–330.
- [96] Hung CM, Tu CS, Xu ZR, et al. Effect of diamagnetic barium substitution on magnetic and photovoltaic properties in multiferroic BiFeO_3 . *J Appl Phys* 2014; 115: 901–903.
- [97] Zhang N, Su J, Liu ZY, et al. High temperature magnetic behavior of multiferroics $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$. *J Appl Phys* 2014; 115: 133–136.
- [98] Kothari D, Reddy VR, Gupta A, et al. Multiferroic properties of polycrystalline $\text{Bi}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$. *Appl Phys Lett* 2007; 91: 202–209.
- [99] Gautam A, Singh K, Sen K, et al. Crystal structure and magnetic property of Nd doped BiFeO_3 nanocrystallites. *Mater Lett* 2011; 65: 591–594.
- [100] García-Zaleta DS, Torres-Huerta AM, Domínguez-Crespo MA, et al. Solid solutions of La-doped BiFeO_3 obtained by the Pechini method with improvement in their properties. *Ceram Int* 2014; 40: 9225–9233.
- [101] Wen Z, Shen X, Wu D, et al. Enhanced ferromagnetism at the rhombohedral-tetragonal phase boundary in Pr and Mn co-substituted BiFeO_3 powders. *Solid State Commun* 2010; 150: 2081–2084.
- [102] Wu J, Wang J. BiFeO_3 thin films of (1 1 1)-orientation deposited on SrRuO_3 buffered Pt/TiO₂/SiO₂/Si(1 0 0) substrates. *Acta Mater* 2010; 58: 1688–1697.
- [103] Li YW, Sun JL, Chen J, et al. Preparation and characterization of BiFeO_3 thin films grown on LaNiO_3 -coated SrTiO_3 substrate by chemical solution deposition. *J Cryst Growth* 2005; 285: 595–599.
- [104] Singh SK, Ishiwara H. Reduced leakage current in BiFeO_3 thin films on Si

- substrates formed by a chemical solution method. *Japanese J Appl Physics, Part 2 Lett* 2005; 44: 734.
- [105] Chang HW, Yuan FT, Tu KT, et al. Multiferroic properties of Bi_{1-x}A_xFeO₃ polycrystalline films on glass substrates (A = Ca, Sr, Ba and x=0.05-0.15). *J Alloys Compd* 2016; 683: 427–432.
- [106] Yu B, Li M, Wang J, et al. Dependence of magnetic properties on the Fe 2+ ion in Ba-doped BiFeO₃ multiferroic films. *Thin Solid Films* 2012; 520: 4089–4091.
- [107] Chung CF, Lin JP, Wu JM. Influence of Mn and Nb dopants on electric properties of chemical-solution-deposited BiFeO₃ films. *Appl Phys Lett* 2006; 88: 3–6.
- [108] Chiu SJ, Liu YT, Yu GP, et al. The structure and ferroelectric property of La-doped BiFeO₃/SrTiO₃ artificial superlattice structure by rf sputtering: Effect of deposition temperature. In: *Thin Solid Films*, pp. 85–88.
- [109] Yun KY, Noda M, Okuyama M, et al. Structural and multiferroic properties of BiFeO₃ thin films at room temperature. *J Appl Phys* 2004; 96: 3399–3403.
- [110] Yun KY, Noda M, Okuyama M. Prominent ferroelectricity of BiFeO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Appl Phys Lett* 2003; 83: 3981–3983.
- [111] Busch G. Early history of ferroelectricity. *Ferroelectrics* 1987; 74: 267–284.
- [112] Haertling GH. Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *J Am Ceram Soc* 1999; 82: 797–818.
- [113] Grindlay J. An Introduction to the Phenomenological Theory of Ferroelectricity: International Series of Monographs In: Natural Philosophy, https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=Y88gBQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR1&dq=AN+INTRODUCTION+TO+THE+PHENOMENOLOGICAL+THEORY+OF+FERROELECTRICITY&ots=_dswUdz5AI&sig=nDFSdStcM2Dt6q1Jnv0kosnNqEg (2017).
- [114] Said SM, Sabri MFM, Salleh F. Ferroelectrics and Their Applications. *Ref Modul Mater Sci Mater Eng* 2017; 1–12.
- [115] Scott JF. Applications of modern ferroelectrics. *Science (80-)* 2007; 315: 954–959.
- [116] Silva EN, Ayala AP, Moreira RL, et al. About the ferroelectricity of SrAlF₅. In: *Ferroelectrics*. Taylor & Francis Group, 2006, pp. 233–240.
- [117] Uchino K, Uchino K. Ferroelectric Memory Devices. *Ferroelectr Devices* 2013; 131–143.
- [118] Mikolajick T, Dehm C, Hartner W, et al. FeRAM technology for high density applications. *Microelectron Reliab* 2001; 41: 947–950.
- [119] Serway RA, Jewett JW. Física. Electricidad y Magnetismo. México:

CENGAGE, 2007, pp. 5–11, 135, 352–360.

- [120] Chang R, Goldsby KA. Química. Ciudad de México: McGRAW-HIL Education, 2017, pp. 423–440.
- [121] Jefimenko OD. Electricity and magnetism: an introduction to the theory of electric and magnetic fields. Electret Scientific, 1989, pp. 74–82.
- [122] Jin L, Li F, Zhang S. Decoding the fingerprint of ferroelectric loops: Comprehension of the material properties and structures. *J Am Ceram Soc* 2014; 97: 1–27.
- [123] Berlincourt D, Krueger HHA, Jaffe B. Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition. *J Phys Chem Solids* 1964; 25: 659–674.
- [124] Bishop AR, Bussmann-Holder A, Kamba S, et al. Common characteristics of displacive and relaxor ferroelectrics. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2010; 81: 641–644.
- [125] Cordero F, Craciun F, Trequattrini F, et al. Phase transitions and phase diagram of the ferroelectric perovskite (Na_{0.5} Bi_{0.5})_{1-x} Ba_x TiO₃ by anelastic and dielectric measurements. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys* 2010; 81: 144–145.
- [126] Jo W, Rödel J. Electric-field-induced volume change and room temperature phase stability of (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO_{3-x} mol. BaTiO₃ piezoceramics. *Appl Phys Lett* 2011; 99: 429–432.
- [127] Daniels JE, Jo W, Rödel J, et al. Electric-field-induced phase transformation at a lead-free morphotropic phase boundary: Case study in a 93% (Bi_{0.5}Na_{0.5}) TiO₃ -7% BaTiO₃ piezoelectric ceramic. In: *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics, pp. 329–333.
- [128] Tan G, Chen X. Synthesis, structures, and multiferroic properties of strontium hexaferrite ceramics. *J Electron Mater* 2013; 42: 906–911.
- [129] Tan GL, Wang M. Multiferroic PbFe₁₂O₁₉ ceramics. *J Electroceramics* 2011; 26: 170–174.
- [130] Scott JF. Ferroelectrics go bananas. *J Phys Condens Matter* 2008; 20: 1–3.
- [131] Kostishyn VG, Panina L V., Timofeev A V., et al. Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics BaFe₁₂O₁₉ and SrFe₁₂O₁₉. *J Magn Magn Mater* 2016; 400: 327–332.
- [132] Kohli R. Methods for Monitoring and Measuring Cleanliness of Surfaces. *Dev Surf Contam Clean Detect Charact Anal Contam* 2012; 4: 107–178.
- [133] He BB. Two-Dimensional X-Ray Diffraction. In: *Two-Dimensional X-Ray Diffraction*. New Jersey: John Wiley & Sons, 2009, pp. 420–426.
- [134] Vernon-Parry KD. Microscopy : An introduction. *III-Vs Rev* 2000; 13: 40–44.

- [135] Zhou W, Apkarian R, Wang ZL, et al. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *Scanning Microsc Nanotechnol Tech Appl* 2007; 1–40.
- [136] Foner S. Vibrating sample magnetometer. *Rev Sci Instrum* 1956; 27: 548.
- [137] Foner S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Rev Sci Instrum* 1959; 30: 548–557.
- [138] Thomson T. Magnetic properties of metallic thin films. In: *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications: Structure, Processing and Properties*. 2013, pp. 454–546.
- [139] Case WE, Harrington RD. Calibration of vibrating-sample magnetometers. *J Res Natl Bur Stand Sect C Eng Instrum* 1966; 70C: 255.
- [140] Sawyer CB, Tower CH. Rochelle Salt as a Dielectric. *Phys Rev* 1930; 35: 269–273.
- [141] J. Guillén Rodríguez; A. Zapata Navarro; M. Zapata, Torres AM-H. Desarrollo de un sistema para obtener ciclos de histéresis de materiales ferroeléctricos utilizando un potencióstato. *Superf y vacío* 2009; 22: 1–5.
- [142] Roetschi H. New type of loop tracer for ferroelectrics. *J Sci Instrum* 1962; 39: 152–153.
- [143] Oxide BI, Mono G. Status Primary Quality Mark : Star Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-005-6683 Atomic Coordinates : 2019; 39–40.
- [144] Perkins, D.A., Atfield J. Resonant powder X-ray determination of the cation distribution in Fe Ni₂ B O₅. *J Chem Soc* 1991; 9574: 229.
- [145] Medina MFR. *Síntesis, estudio y particularidades de imanes permanentes*. Universidad Tecnológica de Tulancingo, 2016.
- [146] Spgr P. Status Primary Quality Mark : Star Compound Name : Strontium Iron Oxide Internal Standard : Ag d-Spacing : Diffractometer Atomic parameters are cross-referenced from PDF entry 04-006-3369 Atomic Coordinates : 2019; 32–33.
- [147] Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling. *Mech Alloy Milling* 2004; 46: 1–472.
- [148] Prasad Yadav T, Manohar Yadav R, Pratap Singh D. Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites. *Nanosci Nanotechnol* 2012; 2: 22–48.
- [149] Health NI of. ImageJ, <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>.
- [150] Schneider CA, Rasband WS, Eliceiri KW. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nat Methods* 2012; 9: 671–675.
- [151] Schindelin J, Rueden CT, Hiner MC, et al. The ImageJ ecosystem: An open

- platform for biomedical image analysis. *Mol Reprod Dev* 2015; 82: 518–529.
- [152] Collins TJ. ImageJ for microscopy. *Biotechniques* 2007; 43: S25–S30.
- [153] Šileikaite A, Puišo J, Prosyčėvas I, et al. Investigation of silver nanoparticles formation kinetics during reduction of silver nitrate with sodium citrate. *Medziagotyra* 2009; 15: 21–27.
- [154] Giorgio Bertotti. Hysteresis in Magnetism; For Physicists, Materials Scientists, and Engineers. In: *Hysteresis in Magnetism*. Italy: Elsevier, 1998, pp. 317–321.