



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SINTESIS Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE IMANES
PERMANENTES NANOESTRUCTURADOS CERÁMICOS”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. en C. VERÓNICA LETICIA BARRERA COLIN

TUTOR

Dr. J. ISRAEL BETANCOURT REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES-UNAM

MIEMBROS DE COMITÉ TUTOR:

DR. GUSTAVO TAVIZON ALVARADO
FACULTAD DE QUIMICA-UNAM
DR. RAÚL VALENZUELA MONJARÁS
IIM-UNAM

MÉXICO D. F., NOVIEMBRE DE 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedicatoria

A mis hermanos y sobrinos
por el apoyo y cariño que siempre me han brindado.

A mis padres Carlos[†] y Clara[†]
porque gracias a ellos he llegado hasta aquí.

A Carlos Ignacio Mendoza Ruiz
por su apoyo incondicional , por acompañarme a lo largo de este tiempo , por
su ejemplo y paciencia y por la motivación que me inspira.

Agradecimientos

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por el uso de sus laboratorios e infraestructura.

Al PCEIM por el apoyo brindado para la realización del proyecto a través del PASPA.

A CONACYT por la beca de doctorado otorgada para la elaboración del proyecto.

Al proyecto PAPIIT: IN104313, "Obtención y caracterización de imanes permanentes nanoestructurados metálicos y cerámicos", por el apoyo para la realización del proyecto y por la beca de doctorado otorgada.

Al Dr. José Israel Betancourt Reyes, por la dirección del trabajo de tesis doctoral.

Al comité tutor: Dr. Raúl Valenzuela Monjarás y Dr. Gustavo Tavizón Alvarado por su valiosa asesoría y orientación.

Al Dr. José Elizalde Galindo, de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, por las mediciones magnéticas en su equipo Versalab a 3.0 Teslas de campo.

Al Laboratorio de Materiales Cerámicos del Cuerpo Académico de Materiales y Ciencias de la Tierra de la Universidad Autónoma de Hidalgo, a cargo del Dr. Félix Sánchez de Jesús y la Dra. Ana María Bolarín Miró, por la preparación de polvo del α -Fe nanoestructurado.

A la Dra. Paulina Gómora Figueroa por la por la preparación de la ferrita $Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$ nanoestructurada.

Al Dr. Xim Bokhimi, José Guadalupe Pérez Ramírez del Instituto de Física, a los M. en C. Oscar Ovalle Encinia y Esmeralda Martínez Piñeiro por su asesoría en la obtención de los refinamientos con Topas presentados en este proyecto.

Al Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz por su asesoría en los conceptos de la Física del magnetismo.

Al Dr. Roberto Escudero Derat por permitirme asistir a su curso de Fundamentos de magnetismo.

Al los Drs. Ignacio Figueroa y Heriberto Pfeiffer Perea por permitirme el uso de su equipo de TGA.

A la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, por permitir el acceso y uso de sus laboratorios durante la etapa de síntesis del material para este proyecto.

A los M. en C. Jesús Alejandro Peña Jiménez, Rodrigo Vivar Ocampo, Armando Reyes Montero, y a la Química Jacqueline Ramírez Robles por su asesoría en la síntesis de nanopartículas.

A los M. en C. Adriana Tejeda Cruz, Omar Novelo Peralta, al Ing. Carlos Flores Morales y a la Q.F.B. Damaris Cabrero Palomino por su colaboración en la caracterización de material para este proyecto.

Al Ing. Caín González Sánchez por su apoyo en el área de cómputo.

A los M. en C. José Luis Benítez Benítez y Abril Fonseca García por su ayuda en el manejo de software.

Y a todos aquellos que de una u otra forma han sido parte de este proyecto:

Gracias

Índice

Introducción,	1
Planteamiento del problema,	2
Objetivo General,	3
Objetivos Particulares,	3
Capítulo 1	
1 Materiales Magnéticos,	5
1.1 Materiales magnéticos suaves,	5
1.1.1 Aplicaciones de los materiales magnéticos suaves,	6
1.1.2 Ferritas cúbicas,	7
1.2 Materiales magnéticos duros,	13
1.2.1 Aplicaciones de los materiales magnéticos duros,	13
1.2.2 Ferritas hexagonales,	15
1.2.3 Hexaferritas de estroncio,	15
1.2.4 Densidad de energía máxima ($BH_{\text{máx}}$),	17
1.2.5 Campo de nucleación (H_N),	19
1.2.6 Campo de anisotropía (H_A),	21
1.3 Materiales nanocompuestos,	23
1.3.1 Aleaciones nanocompuestas,	23
1.3.2 Modelo de Kneller y Hawing,	25
1.3.3 Curvas de Henkel,	33
Capítulo 2	
2 Síntesis y Técnicas experimentales,	37
2.1 Síntesis de Hexaferritas tipo M y ferritas tipo espinela,	37
2.1.1 Condiciones de síntesis de las ferritas y hexaferritas,	39
2.1.2 Procedimiento,	40
2.2 Caracterización microestructural,	42
2.2.1 Difracción de rayos X (XRD),	42
2.2.2 Cálculo del tamaño de partícula por rayos X,	43
2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM),	45
2.3.1 Espectroscopía por dispersión de rayos X (EDS),	47

2.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM),	47
2.5 Caracterización magnética,	51
2.5.1 Magnetometría de muestra vibrante (VSM),	51
2.5.2 Análisis termogravimétrico magnético (MTGA),	52
Capítulo 3	
3 Resultados y discusión,	55
3.1 Resultados y discusión de la hexaferrita SrFe ₁₂ O ₁₉ ,	55
3.1.1 Caracterización estructural de la hexaferrita SrFe ₁₂ O ₁₉ ,	55
3.1.2 Caracterización magnética de la hexaferrita SrFe ₁₂ O ₁₉ ,	72
3.2 Resultados y discusión de las hexaferritas de Sr sustituidas con Al, Ga, In y Cr,	77
3.2.1 Caracterización estructural,	77
3.2.2 Caracterización magnética,	83
3.3 Resultados y discusión de la Hexaferrita SrAl _{1.5} Fe _{10.5} O ₁₉ ,	91
3.3.1 Caracterización estructural,	91
3.3.2 Caracterización magnética,	96
3.4 Resultados y discusión de las ferritas suaves,	101
3.4.1 Caracterización estructural,	103
3.4.2 Caracterización magnética,	117
3.5 Resultados y discusión de los materiales nanocompuestos,	123
3.5.1 Condiciones de preparación,	123
3.5.2 Caracterización estructural,	124
3.5.3 Caracterización magnética,	129
Conclusiones	145
Apéndice A, Marco Teórico	
A1.1 Propiedades magnéticas,	147
A1.1.1 Origen del momento magnético,	147
A1.1.2 Modelo vectorial del átomo,	149
A1.1.3 Razón, Giromagnética,	150
A1.2 Propiedades básicas,	151
A1.2.1 Magnetización,	151
A1.2.2 Inducción magnética,	151

A1.2.3	Susceptibilidad magnética,	152
A1.2.4	Permeabilidad magnética,	152
A1.2.5	Ordenamientos magnéticos,	153
A1.2.6	Teoría del paramagnetismo de Langevin,	155
A1.2.7	Teoría de Weiss del ferromagnetismo,	157
A1.2.8	Teoría de Weiss del ferrimagnetismo,	158
A1.3	Interacción de intercambio,	160
A1.3.1	Intercambio directo,	161
A1.3.2	Intercambio indirecto,	162
A1.3.2a	Superintercambio,	162
A1.3.2b	Dobleintercambio,	163
A1.4	Anisotropía Magnética,	164
A1.4.1	Anisotropía magnetocristalina,	164
A1.4.2	Anisotropía de forma,	167
A1.4.3	Anisotropía magnética inducida,	167
A1.4.3a	Recocido magnético,	168
A1.4.3b	Anisotropía por laminado en frío,	168
A1.5	Dominios magnéticos,	169
A1.5.1	Paredes de dominio,	171
A1.5.2	Partículas monodominio,	173
A1.5.3	Superparamagnetismo,	175
A1.6	Ciclo de histéresis: Saturación M_s , Remanencia M_r , Campo coercitivo H_c ,	176
A1.6.1	Mecanismos de magnetización: Susceptibilidad inicial χ_a , reversible χ_{rev} , diferencial χ_{dif} , total χ_{tot} , máxima χ_{max} , irreversible χ_{irev} ,	177
A1.6.2	Polarización de saturación,	178
A1.6.3	Campo de desmagnetización y factor de desmagnetización,	179
Apéndice B, Antecedentes de los materiales magnéticos duros,		
B1	Aleaciones magnéticas duras,	181
B1.1	Aleaciones de AlNiCo,	181
B1.2	Aleaciones de Samario-Cobalto,	181
B1.3	Aleaciones de Nd-Fe-B,	182

B2 Tablas resumen,	182
B2.1 Tabla resumen de hexaferritas,	182
B2.2 Tabla resumen de ferritas suaves,	184
B2.3 Tabla resumen de sistemas nanocompuestos,	185
B3.1.3 Tabla de distancias de enlace interatómicas (Å) y posiciones equivalentes,	185
Apéndice C, Conversión de unidades,	187
Bibliografía,	193

Introducción

Durante el siglo XX, uno de los avances más significativos en la investigación de materiales magnéticos fue en el dominio de la coercitividad [1]. El objetivo fundamental es controlar el ciclo de histéresis de los materiales magnéticos, es decir, el campo coercitivo. Los materiales con ciclo de histéresis ancho ($\sim 10^5$ A/m), se conocen como materiales magnéticamente duros y se utilizan en sistemas donde se requiere aplicar un campo magnético intenso. Los materiales de ciclo estrecho (50 A/m), son designados como magnéticamente blandos, se utilizan principalmente como multiplicadores de flujo en núcleos de máquinas electromagnéticas (generadores, transformadores y motores) o como sensores.

La propiedad física que determina el ancho del ciclo de histéresis es la anisotropía magnética, la cual se controla mediante la composición y la microestructura del material. La composición permite variar el valor de la interacción espín-órbita, fuertemente creciente con la masa atómica, por lo que es más intensa en átomos magnéticos de tierras raras que en los elementos de transición 3d, debido al pronunciado acoplamiento espín-órbita asociado con el pequeño radio de los orbitales 4f.

La microestructura determina el intervalo de distancias en que los ejes de fácil magnetización locales fluctúan en orientación. La anisotropía macroscópica depende de la relación entre estas distancias (que a su vez dependen del tamaño de grano, textura y distribución de defectos) y la interacción de intercambio [2].

Así, la anisotropía es una propiedad local que explica el hecho de que el momento magnético de un átomo tenga orientaciones preferentes cuando el átomo en un sólido está en determinadas posiciones fijas.

En conclusión, la energía magnetostática asociada a la interacción de los electrones de un átomo magnético con los electrones de los átomos vecinos se transmite a la orientación del espín a través de la interacción espín-órbita. La anisotropía magnética tiende a fijar los momentos magnéticos en algunas direcciones y por tanto dificulta la orientación global de la magnetización hacia otras direcciones. A mayor anisotropía, mayor es la anchura del ciclo de histéresis, ya que la anisotropía mide la resistencia que opone un medio para que la magnetización gire en él. [2].

Los materiales magnéticamente duros son aquellos que requieren de aproximadamente tres veces el valor de su campo coercitivo para saturarlos. Las principales propiedades físicas macroscópicas que caracterizan a estos materiales son: la polarización remanente, J_r , la cual indica la intensidad del campo magnético circundante, como resultado de la

magnetización residual después de la saturación; el campo coercitivo H_c , que es una medida de la capacidad del material para resistir la desmagnetización; la densidad de energía máxima $(BH)_{\max}$, la cual indica la energía magnética almacenada en el material y la temperatura de Curie T_c , temperatura a la cual ocurre la transición ferromagnética-paramagnética [3].

En los últimos años se ha desarrollado un nuevo tipo de materiales magnéticos: los materiales nanoestructurados. Estos materiales pueden considerarse, en una primera aproximación, como un aglomerado de partículas o granos cristalinos, con dimensiones de nanómetros [2]. En general, se ha reportado que las dimensiones nanométricas influyen de manera decisiva en las propiedades magnéticas extrínsecas, es decir, aquellas que dependen fuertemente de la microestructura (como H_c , M_r o $(BH)_{\max}$), a diferencia de las propiedades intrínsecas (la anisotropía, el momento magnético y la T_c), las cuales dependen fuertemente de la composición química.

En el Capítulo 1 se describen las propiedades de los materiales magnéticos duros y suaves y sus propiedades magnéticas. Asimismo, se introducen los materiales magnéticos nanocompuestos (duro/suave), cuyo acoplamiento magnético se explica en base al modelo de Kneller y Hawing y se incluyen las estructuras cristalinas que serán importantes en este trabajo. Además, se incluye la descripción de algunas estructuras cristalinas que serán importantes en este trabajo. En el Capítulo 2 se describe el método de síntesis y las técnicas utilizadas para la caracterización estructural y magnética del material. En el Capítulo 3 se presentan y discuten los resultados obtenidos para las fases magnéticas duras y suaves, así como la conformación y caracterización del material nanocompuesto en forma de pastilla. En el Capítulo 4 se presentan las conclusiones del trabajo. En el Apéndice A se exponen algunos conceptos básicos de magnetismo y en el Apéndice B se mencionan los materiales magnéticos que son el principal antecedente de las hexaferritas de estroncio. Por último, en el Apéndice C se anexa un resumen sobre la conversión de unidades.

Planteamiento del problema

Los mejores materiales magnéticos duros tienen una magnetización más baja que muchos de los materiales magnéticos suaves. Por esta razón, se han fabricado imanes permanentes de aleaciones metálicas compuestas, constituidas de dos fases magnéticas distribuidas apropiadamente y con un intercambio magnético mutuamente acoplado. Una fase es magnéticamente dura, para proporcionar una alta coercitividad [4] y la otra es una fase magnéticamente suave que proporciona una alta magnetización de saturación. [5]. Los análisis teóricos de sistemas nanocompuestos muestran que se puede obtener una alta densidad de energía [8], una curva de desmagnetización reversible y una razón de remanencia alta, con pequeñas fracciones de volumen de la fase suave. [5]

La propuesta de este proyecto es preparar un material cerámico nanocompuesto constituido por dos fases magnéticas; la idea de dos fases noestructuradas es acoplar por intercambio magnético una fase dura (ferrita hexagonal) a una fase blanda (ferrita con estructura tipo espinela, tal que la magnetización y la anisotropía del nanocomposito sean un promedio de ambas [4]. Para lograr que este acoplamiento sea efectivo el diámetro de los granos de la fase suave no debe exceder un múltiplo pequeño del ancho de pared de la fase dura [6, 7].

Objetivo General

El objetivo general de este trabajo es conformar imanes cerámicos nanocompuestos acoplados mediante el mecanismo de interacción de intercambio intergranular. Los nanocompuestos estarán basados en una combinación de fases cerámicas y metálicas de hierro. Esta combinación de fases incluye, por un lado, una fase magnética dura a base de hexaferrita de estroncio tipo M, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y por otro, una fase magnética suave a base de hierro metálico y ferritas suaves con estructura de espinela. La dimensión de la fase suave, de acuerdo al modelo de Kneller y Hawing para imanes acoplados por intercambio, deberá ser de dos a tres veces la magnitud de una frontera de grano de la fase dura. Las fases se sintetizarán mediante el método Pechini y se caracterizarán por separado, a fin de optimizar sus propiedades magnéticas, es decir, hexaferritas con campos coercitivos mayores a 400 kA/m y ferritas suaves con magnetización de saturación mayor a 0.40 T. A partir de estas fases magnéticas duras y suaves se obtendrán imanes nanocompuestos.

Objetivos particulares

- Determinar para el método Pechini, las condiciones de síntesis para preparar imanes permanentes nanocerámicos con una fase magnética dura de hexaferrita de estroncio con campos coercitivos mayores a 400 kA/m.
- Determinar para el método Pechini, las condiciones de síntesis para preparar un material magnético suave nanométrico y con magnetización de saturación superior a 0.40 T.
- Conformar un material nanocompuesto magnético duro/suave con acoplamiento por intercambio magnético entre ambas fases.
- Determinar las características microestructurales y magnéticas de los materiales sintetizados.

Capítulo 1

1 Materiales magnéticos

1.1 Materiales magnéticos suaves

Los materiales magnéticos suaves o de alta permeabilidad, son definidos como aquellos en los cuales se pueden producir grandes cambios en la densidad de flujo magnético con campos pequeños (8 A/m). Los parámetros más adecuados para describir un material magnético suave son la permeabilidad magnética $\mu = \frac{B}{H}$, y la permeabilidad relativa $\mu = \frac{\mu}{\mu_0}$, donde B es la densidad de flujo producida por el campo aplicado H . Como $B = \mu_0 H + J = \mu_0(H + M)$ y generalmente H es pequeña comparada con M , la densidad de flujo B es debida casi completamente a la magnetización M del material. Por lo que, para tener altas permeabilidades se requieren materiales con alta magnetización de saturación y bajos campos coercitivos tal que aplicando campos muy bajos se produzcan grandes cambios en la magnetización por desplazamiento de la pared de dominio o por la rotación del vector de magnetización. Ya que la coercitividad debe ser lo más pequeña posible, los materiales magnéticos suaves con alta permeabilidad tienen ciclos de histéresis muy estrechos. En la Figura (1.1) se muestran los ciclos M-H y B-H para un material magnético suave. Puesto que la contribución del campo H a la densidad de flujo total B casi siempre es muy pequeña comparada con la de la magnetización, los ciclos son casi idénticos [21].

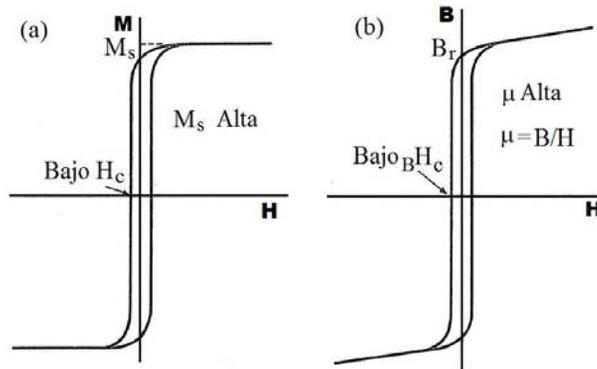


Figura (1.1). Ciclos de histéresis: (a) M-H y (b) B-H de un material magnético suave.

Las pérdidas debidas a corrientes parásitas pueden ser expresadas en términos de una permeabilidad compleja μ que depende de la frecuencia. La calidad de un material magnético suave es medida por el factor $\frac{\mu}{\tan \delta}$, la $(\tan \delta)$ es llamada el factor de pérdida y δ es la diferencia de fase entre el campo H y la densidad de flujo resultante B [21].

1.1.1 Aplicaciones de los materiales magnéticos suaves

Las principales aplicaciones de los materiales magnéticos son en máquinas de corriente continua y dispositivos tales como transformadores, generadores, motores, núcleos inductores y amplificadores magnéticos, en donde, los ciclos de histéresis del material del núcleo se pueden recorrer muchas veces por segundo, dependiendo de la frecuencia usada. La energía consumida W_h es proporcional al área encerrada por el ciclo de histéresis [21]:

$$W_h = \oint H \cdot dB \quad (1.1)$$

La coercitividad debe ser tan baja como sea posible, entonces, la histéresis se puede reducir disminuyendo la altura del ciclo, es decir, usando un material con una magnetización de saturación relativamente baja, pero esto es contraproducente, ya que la función del material es proporcionar tanto flujo como sea posible con el mínimo campo aplicado y la menor cantidad de material. Además del ciclo de histéresis, también hay pérdidas de energía debido a las corrientes de Eddy inducidas, por lo tanto, la resistividad eléctrica también es un parámetro importante en la selección de un material con alta permeabilidad para una aplicación particular [21].

La permeabilidad es un parámetro magnético altamente sensible a la estructura y depende tanto de las propiedades intrínsecas (a), como extrínsecas (b) [21]:

- (a) Los efectos de las propiedades magnéticas fundamentales tales como la magnetización de saturación, anisotropía, magnetostricción y
- (b) los efectos de la estructura tanto a nivel atómico como microestructural, es decir, defectos cristalográficos, impurezas, la presencia de segundas fases y los tratamientos térmicos.

Además, para que la permeabilidad de un material sea alta, se requiere que la magnetización de saturación y la temperatura de Curie sean tan altas como sea posible y que el campo coercitivo sea lo más bajo posible. El primer requisito es común que lo cumplan los metales de transición Fe, Co y Ni o sus aleaciones ya que tienen temperaturas de Curie relativamente altas. Las coercitividades más bajas las tienen los materiales con la más baja anisotropía magnetocristalina y magnetostricción, esto, para asegurar que los cambios en la magnetización debidos al desplazamiento de las paredes de dominio o rotación de la magnetización ocurran al aplicar el campo más bajo posible. Por lo tanto, para tener altas permeabilidades el material debe tener valores muy bajos de la constante de anisotropía K_1 y magnetostricción λ_s . En conclusión, variando la composición se pueden optimizar los parámetros magnéticos anteriores [21].

1.1.2 Ferritas Cúbicas

Las ferritas cúbicas son un tipo de material magnéticamente suave y por lo tanto son fácilmente magnetizadas y desmagnetizadas. Esto, combinado con su alta permeabilidad, alta magnetización de saturación y baja conductividad eléctrica, los hace útiles para usarse como núcleos de bobinas de inducción operando a altas frecuencias. Su alta permeabilidad concentra la densidad de flujo dentro de la bobina y aumenta su inductancia, mientras que su alta resistividad eléctrica reduce la formación de corrientes parasitas no deseadas [14].

Un tipo específico de óxido de hierro son las ferritas cúbicas con estructura de espinela, Figura (1.2), las cuales tienen la fórmula general $MO - Fe_2O_3$, donde M representa uno o más iones divalentes de metales como Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn o Mg, entre otros. Los pequeños iones metálicos ocupan las posiciones intersticiales 8a y 16d, que corresponden a los huecos tetraédricos y octaédricos respectivamente [10]. El parámetro de red es $a=8.3940 \text{ \AA}$ [22].

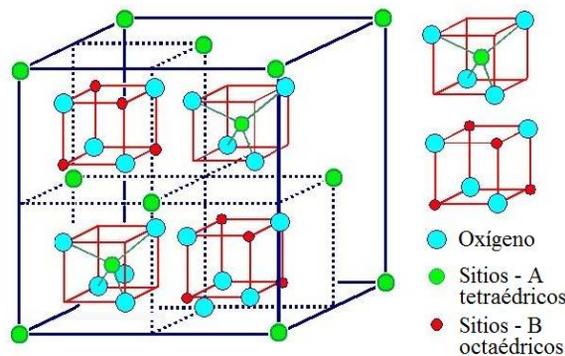


Figura (1.2). Estructura de la espinela normal AB₂O₄ [23].

La celda unitaria de la estructura tipo espinela contiene 56 iones en total, 32 iones O²⁻ y 24 iones de metal distribuidos en los sitios A y B. Si el número de vecinos cercanos de iones O²⁻ para los sitios A y B están en la razón 2:3, tal que la ocupación de los sitios A por los iones M²⁺ y de los sitios B por los iones Fe³⁺ resulta en una carga eléctrica nula y la energía electrostática es mínima, la configuración es llamada espinela normal y tiene la fórmula AB₂O₄, donde A es un ion divalente (A²⁺) y B es un ion trivalente (B³⁺). Las ferritas de Zinc tienen estructura de espinela normal. En el caso de las Ferritas cúbicas, Figura (1.2), B representa al ion Fe³⁺. Sin embargo, muchas Ferritas tienen estructura de espinela inversa A(AB)O₄, en la cual la mitad de los iones Fe³⁺ ocupan los sitios A y el resto de iones Fe³⁺ y los iones M²⁺ ocupan los sitios B. Las ferritas de Mn son 80% normal, esto significa que 80% de los iones de Mn ocupan los sitios A, mientras que el otro 20% ocupa los sitios B. Los factores que influyen en la distribución de los iones metálicos en los sitios A y B son el radio iónico, el enlace entre los electrones de valencia de los iones metálicos con los oxígenos que los rodean y la energía electrostática de la red [10].

En la Figura (1.3) se describe de forma resumida la distribución de los iones A^{3+} y B^{2+} en los sitios tetraédricos y octaédricos en las ferritas normales e inversas.

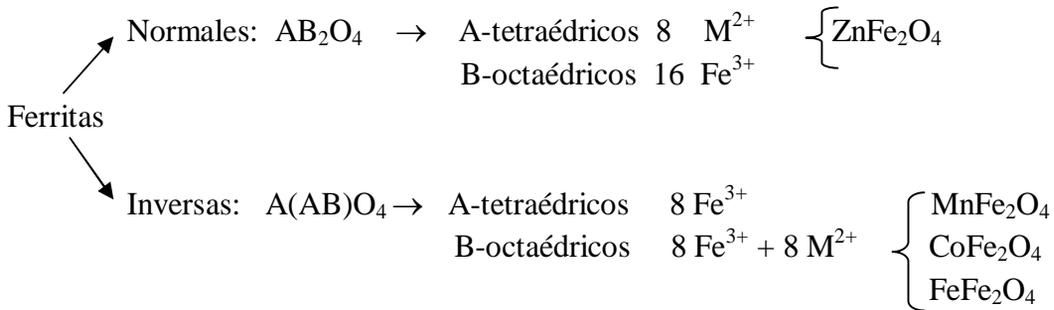


Figura (1.3). Ocupación de los sitios tetra y octaédricos en las espinelas normal en inversa.

En las ferritas de Zn con estructura de espinela normal se pueden distinguir dos subredes magnéticas con espines antiparalelos formadas por Fe^{3+} en los huecos B. La orientación antiferromagnética se favorece por el traslape de los orbitales en la interacción de superintercambio Fe-O-Fe. Los iones Zn^{2+} en los huecos A no aportan momento magnético, ya que en su última capa todos los espines están apareados, como se muestra en la Figura (1.7), dando como resultado un momento magnético nulo. [120].

La ferrita de cobalto ha sido ampliamente estudiada por su elevada anisotropía magnética, moderada magnetización de saturación, buena estabilidad química y dureza mecánica. La ferrita de cobalto presenta una estructura tipo espinela inversa, es decir, es una red cúbica centrada en las caras (FCC) de aniones oxígeno, en la cual los iones Fe^{3+} ocupan todos los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, mientras que los iones Co^{2+} ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos [121].

En las ferritas de $MnFe_2O_4$ con estructura inversa, las dos subredes magnéticas de Fe^{3+} en los huecos A y B también presentan momentos magnéticos antiparalelos y la subred de cationes Mn^{2+} en los huecos B presenta un orden de espines paralelos entre sí. Por lo tanto, el momento resultante en estos compuestos lo aportan los cationes Mn^{2+} . En la Figura (1.4) se presenta un octante de la celda cristalina de una espinela inversa en la que se muestra la sustitución de un ión Fe^{2+} por un ión Mn^{2+} en un hueco octaédrico.

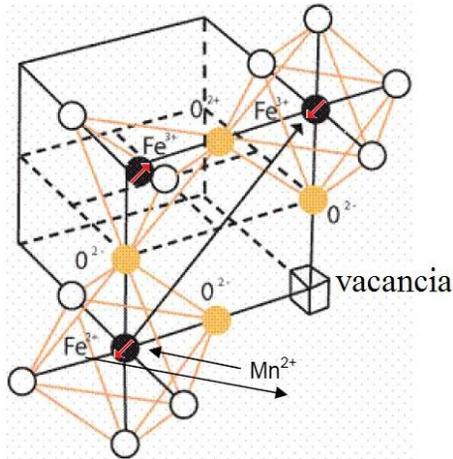


Figura (1.4). Estructura de la espinela inversa de una ferrita de manganeso-hierro [120].

Los iones de Mn^{2+} sustituyen a los iones Fe^{2+} en las posiciones octaédricas mientras que los iones de oxígeno forman un empaquetamiento cúbico centrado en las caras.

Los iones que ocupan los sitios A en su mayoría tienen configuración esférica. La configuración electrónica del Zn^{2+} es $[Ar] 3d^{10}$ y la del Mn^{2+} y del Fe^{3+} es $[Ar]3d^5$, Figura (1.5):

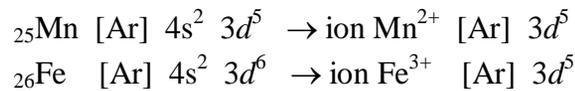


Figura (1.5). Configuración electrónica de los iones Mn^{2+} y Fe^{3+} .

La alta magnetización de las ferritas suaves puede explicarse suponiendo una distribución de iones como en la espinela inversa ($A(AB)O_4$) y un alineamiento antiparalelo de los espines en los sitios A y B. Este alineamiento de los espines es debido a la naturaleza de la interacción de intercambio, ya que los ángulos A-O-B, A-O-A y B-O-B son aproximadamente 125° , 80° y 90° respectivamente. La interacción de superintercambio es una interacción negativa que debería ser mayor entre los sitios A y B, pero como ambos tienen el mismo número de iones Fe^{3+} , sus momentos magnéticos se cancelan. Por lo tanto, la magnetización neta solamente se debe a los iones M^{2+} de los sitios B [10]. Basados en las reglas de Hund, cada ión metálico de transición tiene un momento magnético de espín máximo, lo cual se consigue por el alineamiento de sus espines en los orbitales $3d$, de acuerdo con la restricción del principio de exclusión de Pauli [10].

Debido a que los iones metálicos Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} tienen 5, 6, 7, 8, 9, y 10 electrones en la capa $3d$ respectivamente, Figura (1.6), sus momentos magnéticos son 5, 4, 3, 2, 1 y 0 magnetones de Bohr respectivamente, como se muestra en la Figura (1.7) [10].

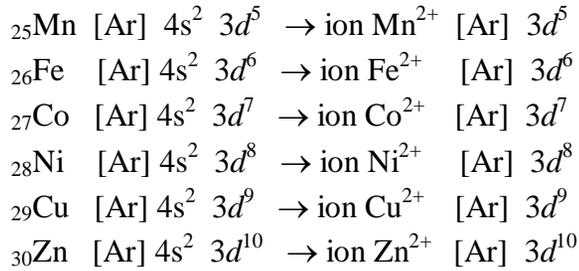


Figura (1.6). Configuración electrónica en la capa 3d del Mn al Zn.

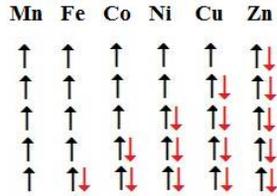


Figura (1.7). Alineamiento de los espines en los orbitales 3d del Mn al Zn.

El signo y la magnitud de la interacción de superintercambio entre los iones M1 y M2 dependerán del ángulo M1-O-M2. La Figura (1.8) muestra el ángulo y la distancia entre los iones para los pares AB, BB y AA. En general, el ángulo A-O-B está más próximo a 180° que los ángulos B-O-B o A-O-A, por lo que se espera que el par AB tenga una interacción negativa más fuerte que la de los pares AA o BB [10].

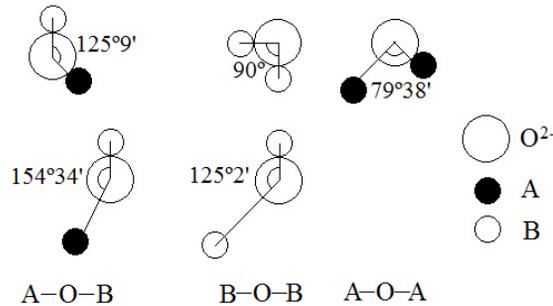
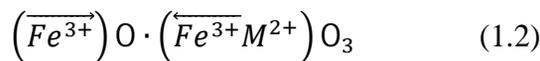


Figura (1.8). Diferentes trayectorias para la interacción de superintercambio en la red de la espinela.

Basado en esta idea, Néel explicó la posible estructura magnética de la espinela inversa (A(AB)O₄) en su teoría del ferrimagnetismo. En la Ferrita de tipo espinela inversa (A(AB)O₄), la principal interacción negativa actúa entre los sitios A y B, con el siguiente arreglo magnético:



Aquí, el Fe^{3+} tiene configuración $3d^5$ con un momento magnético de espín de $n\mu_B$, por lo tanto la saturación del momento magnético por unidad formula a $T = 0 \text{ K}$ está dada por:

$$M = \{(5 + n) - 5\}\mu_B = n\mu_B \quad (1.3)$$

Esto resulta en un momento de $n\mu_B$ porque los espines de los dos iones Fe^{3+} en los sitios A y B se cancelan uno con otro. Si el ion M^{2+} cambia en el orden $M=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn}$, el número de electrones $3d$ cambia de orden desde 5 hasta 10, Figura (1.6), y su momento magnético cambia desde 5 hasta 0, Figura (1.7) [10].

El momento magnético experimental de las ferritas de Mn es $4.6\mu_B$ que es más pequeño que el valor teórico de $5\mu_B$. Esto se explica considerando que los iones de Mn^{2+} y Fe^{3+} tienen configuración $3d^5$, Figura (1.5) y tienen $5\mu_B$. En una espinela parcialmente normal o con una mezcla parcial de iones Mn^{2+} , no hay un cambio en el momento magnético molar. La razón es que un electrón del Mn^{2+} es transferido al Fe^{3+} , lo que resulta en Mn^{3+} y Fe^{2+} , ambos con $4\mu_B$. Si el arreglo iónico es una espinela normal (AB_2O_4), tal transferencia del electrón resulta en un momento molar de $4+5-4=5\mu_B$, tal y como se representa en la Figura (1.9a) [10].

(a)	(b)																								
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td colspan="2">Espinela normal</td></tr> <tr><td colspan="2">AB_2O_4</td></tr> <tr><td>A</td><td>B</td></tr> <tr><td>Fe^{2+}</td><td>$\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+}$</td></tr> <tr><td colspan="2">$4 - (5+4)$</td></tr> <tr><td colspan="2">5</td></tr> </table>	Espinela normal		AB_2O_4		A	B	Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+}$	$ 4 - (5+4) $		5		<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr><td colspan="2">Espinela inversa</td></tr> <tr><td colspan="2">$\text{A}(\text{AB})\text{O}_4$</td></tr> <tr><td>A</td><td>B</td></tr> <tr><td>$\frac{1}{2}\text{Fe}^{3+}$</td><td>$\text{Mn}^{3+}\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$</td></tr> <tr><td colspan="2">$5 - (4+4)$</td></tr> <tr><td colspan="2">3</td></tr> </table>	Espinela inversa		$\text{A}(\text{AB})\text{O}_4$		A	B	$\frac{1}{2}\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{3+}\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$	$ 5 - (4+4) $		3	
Espinela normal																									
AB_2O_4																									
A	B																								
Fe^{2+}	$\text{Fe}^{3+}\text{Mn}^{3+}$																								
$ 4 - (5+4) $																									
5																									
Espinela inversa																									
$\text{A}(\text{AB})\text{O}_4$																									
A	B																								
$\frac{1}{2}\text{Fe}^{3+}$	$\text{Mn}^{3+}\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$																								
$ 5 - (4+4) $																									
3																									

Figura (1.9). Momento molar de una espinela, (a) normal, (b) inversa.

Mientras que si el arreglo es una espinela inversa ($\text{A}(\text{AB})\text{O}_4$), el momento molar está dado por $4+4-5=3\mu_B$, Figura (1.9b). Ya que la ferrita de Mn es una espinela 80% normal, el momento molar debería estar dado por:

$$M = (0.8 \times 5 + 0.2 \times 3) \mu_B = 4.6\mu_B \quad (1.4)$$

Lo cual concuerda con los experimentos. Una característica interesante de los óxidos ferrimagnéticos es que la adición de un óxido no magnético algunas veces resulta en un incremento del momento magnético molar. Esto ocurre precisamente en las ferritas mixtas de Mn-Zn [10].

1.2 Materiales magnéticos duros

Un material magnético duro o imán permanente es un material usado para generar un campo magnético. Es decir, no necesita de una corriente eléctrica que fluya a través de una bobina para mantener el campo. La energía necesaria para mantener el campo, se almacena previamente cuando el imán es saturado (J_s) magnéticamente al aplicarle un campo externo muy intenso. Posteriormente, aparece una remanencia (J_r) al retirar el campo. La magnetización remanente J_r es mucho menor que la magnetización de saturación J_s . Los imanes permanentes son usados para generar un campo en una gran variedad de dispositivos en los cuales es difícil proporcionar energía eléctrica, como en un equipo portátil o donde las restricciones geométricas tales como el espacio favorecen su uso en lugar de electroimanes [19]. En los materiales magnéticos duros la coercitividad puede alcanzar valores hasta de 2 MA/m. Estos materiales poseen alta anisotropía magnética y una microestructura que hace necesaria la aplicación de campos magnéticos externos muy intensos para cambiar de dirección el vector de magnetización. Una vez magnetizados, tales materiales resisten muy bien la desmagnetización debido a su alto campo coercitivo. La resistencia a la desmagnetización se denomina *dureza magnética* y es determinada por la coercitividad H_c , es decir, el campo inverso requerido para reducir a cero la densidad de flujo (B) en el imán [21].

1.2.1 Aplicaciones de los materiales magnéticos duros

Los imanes duros generalmente son usados en aplicaciones donde se necesita resistir un campo aplicado en la dirección opuesta al campo aplicado originalmente. Cuando los materiales ferromagnéticos son usados como imanes permanentes, operan en condiciones en donde están sujetos a su propio campo además de estar sujetos a varios efectos desmagnetizantes de otros materiales magnéticos o campos magnéticos a su alrededor. Por lo tanto, es esencial que los imanes permanentes sean de difícil desmagnetización [19]. Un imán permanente solamente es útil si tiene una magnetización relativamente alta cuando el campo magnético aplicado es removido. Por lo que también se requiere una remanencia (J_r) alta y en consecuencia una alta polarización de saturación (J_s) [19].

La principal función de un imán permanente es suministrar un flujo magnético o fuerza magnetomotriz, es decir, una diferencia de potencial en un circuito. Por ejemplo, el uso de un imán permanente en una bocina para proporcionar un flujo alrededor de la bobina del altavoz, la cual experimenta una fuerza mecánica cuando la corriente del amplificador fluye a través de la bobina [21].

La característica importante de un imán permanente es que su magnetización sea tan grande y estable como sea posible incluso cuando esté sujeto a campos de desmagnetización o cambios de temperatura.

La Figura (1.10a) muestra un ciclo B-H típico de un imán permanente. Como la densidad de flujo B en el material es la suma de la densidad de flujo debida a la magnetización y al campo interno H , ecuación (A1.14) [21] y como la coercitividad BH_c es definida como el campo inverso requerido para reducir la densidad de flujo B a cero tal que:

$$B = 0 = \mu_0(M + H) \quad (1.5)$$

Esto es:

$$B = 0 \quad \text{cuando} \quad BH_c = -M \quad (1.6)$$

Entonces, la magnetización es finita en el punto del campo coercitivo. Además, la densidad de flujo B continúa incrementándose aun cuando el material ha alcanzado su magnetización de polarización J_r . Esto es porque aún hay una contribución en B debida al incremento en el campo aplicado H .

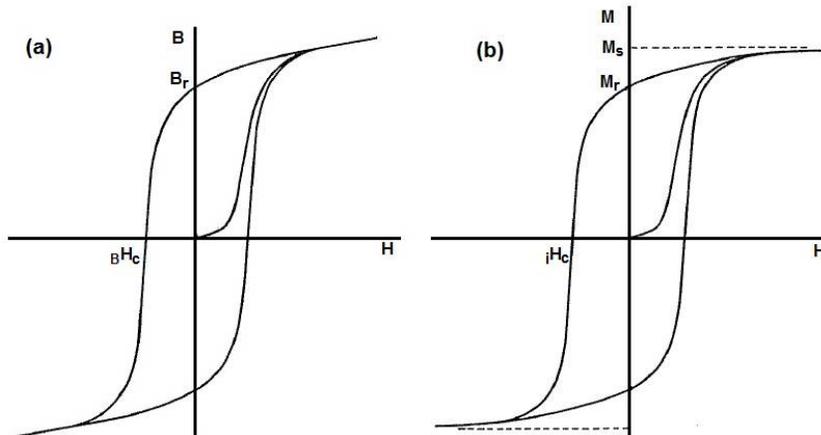


Figura (1.10). Ciclos de histéresis (a) B-H y (b) M-H de un material magnético duro.

En el caso del ciclo intrínseco $M - H$ mostrado en la Figura (1.10b), la coercitividad intrínseca iH_c es definida como el campo inverso requerido para reducir la magnetización a cero [21].

1.2.2 Ferritas hexagonales

Otro tipo de material magnético duro lo constituyen las ferritas hexagonales, también conocidas como imanes cerámicos; fueron desarrollados en la década de los 50's, como resultado del modelo de Stoner-Wohlfarth sobre los procesos de magnetización de partículas magnéticas. Dicho modelo, establece que la coercitividad de un sistema de partículas monodominio es proporcional a la anisotropía magnética. De esta forma, la teoría proporcionó una dirección para el desarrollo de la industria de los imanes permanentes, indicando los tipos de materiales con propiedades magnéticas óptimas. Esto llevó a la fabricación de imanes permanentes basados en el desarrollo de materiales altamente anisotrópicos en forma de agregados de partículas monodominio. El origen de la anisotropía podría ser cristalino, o bien, debido a los efectos de forma de las partículas pequeñas. Sin embargo, se ha encontrado que las coercitividades de los materiales reales siempre son mucho más pequeñas que las predicciones teóricas de Stoner y Wohlfarth, debido a que los distintos mecanismos de rotación de dominios están casi siempre activos en las partículas, lo que disminuye notablemente la coercitividad [19].

Las ferritas hexagonales duras, generalmente son ferritas de bario o estroncio con fórmula general [(Ba, Sr)O]·[6(Fe₂O₃)]. Estos materiales son de producción relativamente barata, por lo que comercialmente siguen siendo los imanes permanentes más importantes. Las ferritas frecuentemente son usadas para producir los llamados imanes plásticos mediante la integración de la ferrita en una matriz de plástico flexible. Los valores de la coercitividad que las caracterizan son mayores que en las aleaciones de AlNiCo, sus valores están en el intervalo de 150 a 250 kA/m, pero su densidad de energía es más bien baja, aproximadamente entre 20 y 30 kJ/m³ [19].

1.2.3 Hexaferritas de estroncio

La hexaferrita de estroncio tipo M (SrFe₁₂O₁₉) fue descubierta en la década de los cincuentas por los laboratorios Philips. Debido a sus buenas propiedades magnéticas, estabilidad química y bajo costo (comparada con los compuestos de tierras raras), ha atraído el interés científico y tecnológico por décadas. Puede ser utilizada como imán permanente, medio de grabación, y como componentes en microondas y dispositivos magneto ópticos [24].

La Figura (1.11) es una sección del diagrama de fases BaO-Fe₂O₃-MeO. La composición en porcentaje molar de los óxidos corresponde a 14.29% de BaO y 85.71% de Fe₂O₃ [4]. La hexaferrita de Ba tipo M se obtiene mediante la siguiente reacción [59]:



En la ferrita hexagonal, el oxígeno forma capas con empaquetamiento hexagonal compacto, en una de las capas, el ión O^{2-} es sustituido por un ión de Ba^{2+} o por un ion de Sr^{2+} , con lo que se obtiene la hexaferrita de estroncio tipo M cuya fórmula estequiométrica es $SrFe_{12}O_{19}$. La sustitución está permitida porque los radios iónicos del Sr^{2+} (1.16 Å) y del Ba^{2+} (1.36 Å) son más pequeños que el del O^{2-} (1.40 Å) [85] y la formula estequiométrica $M^{2+}Fe_{12}^{3+}O_{19}^{2-}$ es eléctricamente neutra, dando estabilidad a la estructura ya que la sustitución del O^{2-} por el ión M^{2+} evita las repulsiones electrostáticas.

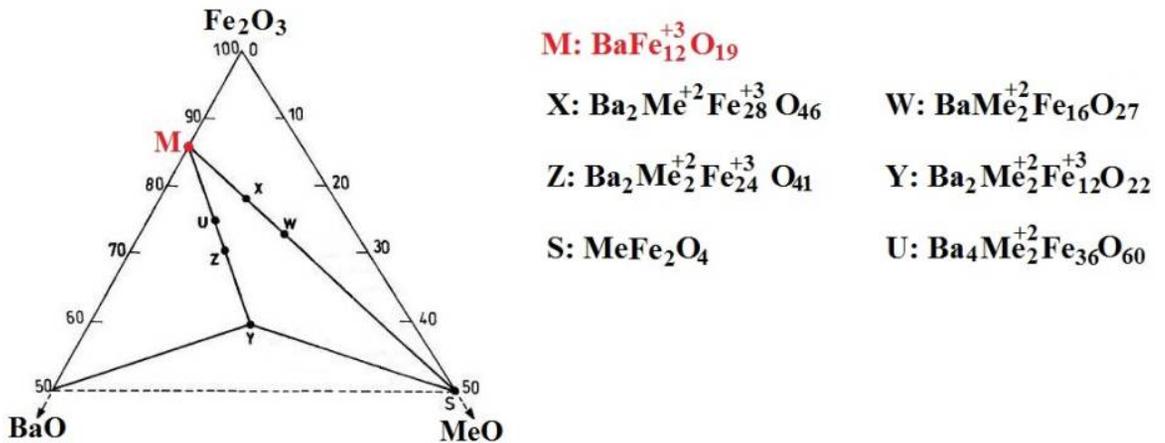


Figura (1.11). Sección del diagrama de fases ternario Ba-MeO- Fe_2O_3 [59].

La estructura cristalina de la ferrita hexagonal tipo M, Figura (1.12), contiene 64 iones por celda unitaria en 11 sitios de simetría diferentes. Los iones O^{2-} forman capas con empaquetamiento hexagonal compacto, los 24 iones de Fe^{3+} están distribuidos en los cinco sitios cristalográficos intersticiales de las capas compactas de iones O^{2-} , es decir, tres octaédricos (2a, 12k y 4f₂), un tetraédrico (4f₁), y una bipirámide trigonal (2b) [7]. La estructura está conformada por capas apiladas de estructuras espinela (S= $(Fe_6O_8)^{2+}$) y hexagonal (R= $(MFe_6O_{11})^{2-}$) alternadas.

En el bloque S el hierro ocupa los sitios 2a, la mitad de los sitios octaédricos 12k y los sitios tetraédricos 4f₁, Figura (1.12) [8]. En el bloque R el hierro ocupa los sitios 4f₂ octaédricos, los de la bipirámide trigonal 2b y el resto de los sitios octaédricos 12k, Figura (1.12) [8]. En una de las capas de este bloque un ión O^{2-} es sustituido por un ión M^{2+} (M=Sr) [24]. La estructura ferrimagnética, la forman, tres subredes paralelas (2a, 12k y 2b) y dos antiparalelas (4f₁ y 4f₂), las cuales están acopladas por interacciones de superintercambio a través de los iones O^{2-} [24]. Los parámetros de red de la celda unitaria son: a=b= 5.883 Å, c= 23.052 Å y pertenece al grupo espacial P6₃/mmc [26].

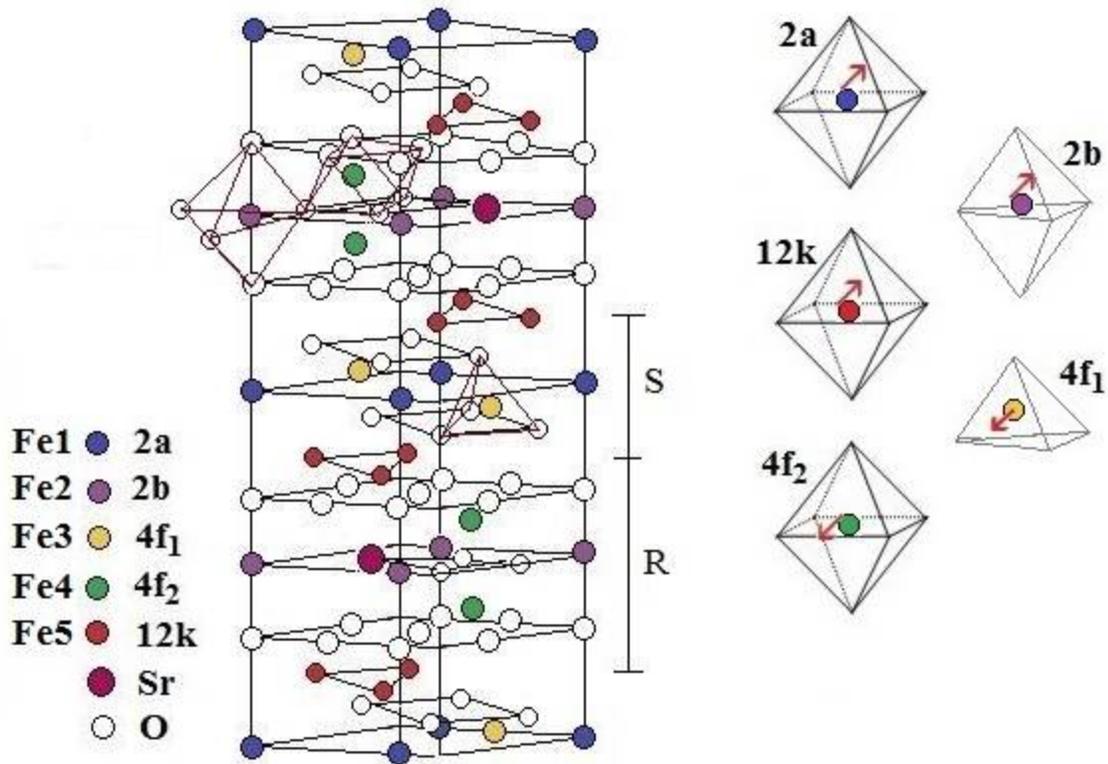


Figura (1.12). Celda cristalina de la hexaferrita tipo M, sitios (12k, 4f₁ 4f₂, 2a, 2b) del Fe³⁺ [25].

En la Tabla (B1.1) del apéndice B se presenta un resumen sobre la composición, método de síntesis, campo coercitivo, $(BH)_{m\acute{a}x}$, y tamaño de partícula de las hexaferritas.

1.2.4 Densidad de energía máxima ($BH_{m\acute{a}x}$)

Un imán permanente debe tener dos cualidades: Primero, la magnetización debe estar aún presente cuando el campo externo sea removido. Segundo, deberá contrarrestar la fuerza de desmagnetización debida a campos magnéticos inversos. Para expresar estas dos cualidades se utilizan la remanencia y la coercitividad respectivamente [57].

El parámetro que mide la calidad de un material para ser utilizado como imán permanente, se conoce como densidad de energía máxima, $(BH)_{m\acute{a}x}$ y corresponde al valor máximo del producto $(B \cdot H)$ de los pares de puntos correspondientes al segundo cuadrante del ciclo de histéresis B-H del material. Este valor denota la máxima densidad de energía magnetostática que puede almacenar un imán en el espacio externo a él [2], es decir, es una medida de la cantidad máxima de trabajo útil que puede obtenerse del imán y se usa como valor de referencia en estos materiales. Cuando este valor es grande, el material soporta una densidad de flujo alta y no se desmagnetiza con facilidad [12].

Gráficamente, la densidad de energía máxima de un imán permanente $(BH)_{m\acute{a}x}$ se determina en el segundo cuadrante del ciclo B-H por el punto para el cual se obtiene el rectángulo cerrado con el área más grande desde el origen, Figura (1.13). En un imán, $(BH)_{m\acute{a}x}$ representa el valor característico para el cual el imán es usado con mayor eficiencia. Teóricamente se tiene que si $MH_c > \frac{J_s}{2}$ y $\mu_0 H > \frac{J_s}{2}$, entonces, $(BH)_{m\acute{a}x}$ está dado por:

$$(BH)_{m\acute{a}x} = \frac{J_s}{2} \times \frac{J_s}{2\mu_0} = \frac{J_s^2}{4\mu_0} \quad (1.8)$$

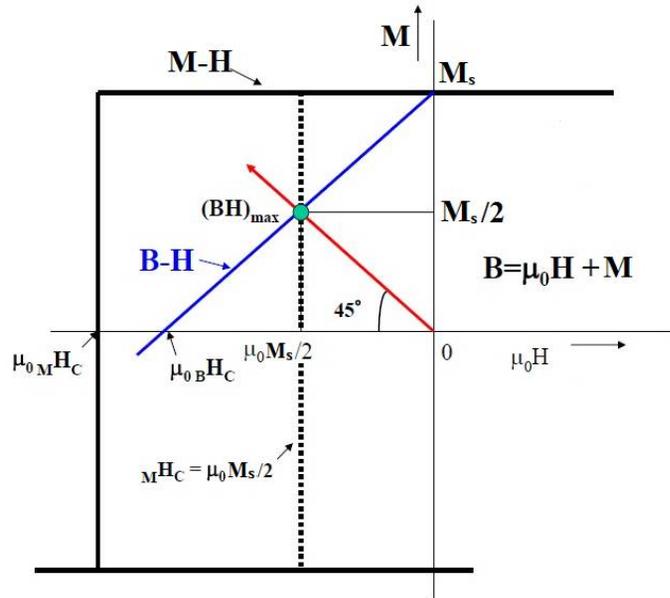


Figura (1.13). Ciclo de histéresis ideal.

En un material magnético, el límite teórico para la densidad de energía máxima $(BH)_{m\acute{a}x}$, ecuación (1.9) [58]:

$$(BH)_{m\acute{a}x} \leq \frac{J_s^2}{4\mu_0} \quad \text{donde } J_s = \mu_0 M_s \quad (1.9)$$

depende explícita y únicamente de su polarización de saturación J_s y está sujeto a las siguientes condiciones:

- $B_r = J_s$ (material ferromagnético sólido con una fracción de empaquetamiento $p = 1$ y su eje fácil alineado con el eje del campo).
- El campo crítico para la inversión de la magnetización irreversible (*campo de nucleación* H_N) en un imán permanente es [57]:

$$H_N \geq \frac{J_s}{2\mu_0} = \frac{M_s}{2} \quad (1.10)$$

Además de cumplir con las condiciones anteriores, el límite (1.9) solamente se alcanza en materiales que tienen una anisotropía magnetocristalina uniaxial [58]:

$$K \gg \frac{J_s^2}{4\mu_0} \quad (1.11)$$

Donde K es la constante de anisotropía magnetocristalina. El comportamiento magnético de un material se caracteriza con la magnitud del parámetro de dureza κ :

$$\kappa = \frac{K}{\frac{J_s^2}{4\mu_0}} = \frac{4K}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.12)$$

Si $\kappa \gg 1$, el comportamiento es dominado por la anisotropía magnetocristalina, tales materiales son llamados magnéticos duros (material k). Si $\kappa \ll 1$, el comportamiento es dominado por la energía magnetostática y el material es llamado magnético suave (material m). Por lo que el límite de la ecuación (1.9) solamente se alcanza con un material k [8, 58].

En general, para los materiales duros (k), la J_s es considerablemente más baja que para muchos materiales suaves (m), mientras que la coercitividad H_c de los materiales k excede por mucho el valor $\frac{M_s}{2}$ necesario para alcanzar el límite dado en la ecuación (1.9). Sin embargo, el mejor de los materiales k contiene un 25% en peso o más de un metal de tierra rara el cual aumenta su precio y origina serios problemas con respecto a la estabilidad química, mientras que los materiales m son menos reactivos y menos caros [58]. Por lo que se propuso crear materiales nanocompuestos, constituidos de dos fases mutuamente acopladas por intercambio y distribuidas apropiadamente, una de las cuales es del tipo k que proporciona un campo de nucleación suficientemente alto para invertir la magnetización irreversible y el otro es un material tipo m con una M_s tan alta como sea posible, para obtener una saturación promedio alta [58].

1.2.5 Campo de nucleación (H_N)

Otro aspecto a considerar en el estudio de materiales magnéticos duros es el mecanismo de coercitividad. Para materiales policristalinos con partículas monodominio, el mecanismo de coercitividad consiste en la *nucleación de dominios o dominios “inversos”*, es decir, la formación de nuevos dominios en la dirección opuesta a la saturación, los cuales ocurren en zonas de inhomogeneidad química, defectos en general y segundas fases no magnéticas donde las energías de anisotropía e intercambio varían de tal manera que facilitan la reversibilidad local de la magnetización.

La nucleación de dominios inversos puede ocurrir de forma espontánea a fin de reducir la contribución de la energía magnetostática a la energía total, o bien, debido a la acción de un campo externo lo suficientemente intenso, conocido como *campo de nucleación* H_N . Idealmente, para materiales policristalinos texturizados y con valores definidos de la constante de anisotropía K_I y de la magnetización de saturación M_s , el modelo de coercitividad por nucleación parte del hecho de que a campos externos H muy intensos los granos alcanzan la saturación. En estas circunstancias, la inversión de la magnetización de las partículas se logra cuando el campo aplicado H alcanza el valor de H_N , el cual a su vez define el campo coercitivo H_c del material según la ecuación (1.13):

$$H_c = H_N = 2K_I/M_s \quad (1.13)$$

Sin embargo, esta ecuación predice valores de coercitividad tres veces más grandes que los observados experimentalmente, lo que se conoce como “paradoja de Brown”. Esta discrepancia entre valores de H_c teóricos y experimentales se debe a que la nucleación ocurre primordialmente en los defectos del material o fases secundarias con valores de K menores respecto a los granos, o bien, en granos irregulares alargados que poseen factores de desmagnetización N grandes, lo que favorece en ambos casos campos de nucleación H_N menores tal que la ecuación para H_c se puede corregir de la siguiente forma [99]:

$$H_c = H_N - NM_s \quad (1.14)$$

Para materiales policristalinos isotrópicos con granos multidominio, en el marco del modelo de nucleación, Helmut Kronmüller propuso la siguiente ecuación para H_c [100]:

$$H_c = \alpha_K H_N^{\min} - N_{eff} J_s \quad (1.15)$$

Donde el término α_K incorpora una reducción en el campo de nucleación debida a valores de anisotropía K menores en la superficie de granos irregulares; N_{eff} representa un factor que describe el campo de desmagnetización interno de granos alargados y que también favorece la nucleación de dominios inversos a campos menores que el campo de nucleación ideal. Por su parte, H_N^{\min} corresponde al campo de nucleación mínimo para granos desorientados a 45° , dado por [101]:

$$H_N^{\min} = \frac{K_1}{\mu_0 J_s} \quad (1.16)$$

En el caso de que exista acoplamiento por interacción de intercambio entre las partículas monodominio que conforman la distribución policristalina de un material, la ecuación de Kronmüller para el H_c se modifica de la siguiente forma [17]:

$$H_c = \alpha_K \alpha_{ex} H_N^{\min} - N_{eff} J_s \quad (1.17)$$

Donde el parámetro microestructural α_{ex} representa una reducción adicional en el campo de nucleación debida al acoplamiento por intercambio entre granos vecinos. Experimentalmente, se han reportado valores para el factor $\alpha_K\alpha_{ex}$ de entre 0.19 y 0.50 en aleaciones policristalinas Nd-Fe-B con granos monodominio [102, 103, 103a].

1.2.6 Campo de anisotropía (H_A)

La energía de anisotropía para un sistema hexagonal está dada por la ecuación (1.18) [17]:

$$E_a = K_0 + K_1 \text{sen}\theta^2 + K_2 \text{sen}\theta^4 + K_3 \text{sen}\theta^6 + K_4 \text{sen}\theta^6 \cos\theta^6 \quad (1.18)$$

Donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje c. En su representación más simple la energía de anisotropía está dada por la ecuación (1.19) [19]:

$$E_a = K \text{sen}\theta^2 \quad (1.19)$$

Para ángulos pequeños $\text{sen}\theta^2 \approx \theta^2$, entonces

$$E_a = K_1 \theta^2 \quad (1.20)$$

Si el campo es aplicado solo a lo largo de un eje, entonces la energía está dada por:

$$H_A = -\mu_0 J_s H \cos\theta \quad (1.21)$$

Para ángulos pequeños $\cos\theta = 1 - \frac{\theta^2}{2}$ y en condiciones de equilibrio el término constante no influye, por lo tanto:

$$H_A = \frac{\mu_0 J_s H \theta^2}{2} \quad (1.22)$$

En el equilibrio estas energías se igualan, por lo que, igualando las ecuaciones (1.20) y (1.22) se obtiene el campo magnético a lo largo de un único eje, el cual, es equivalente a la energía de anisotropía:

$$K = \frac{\mu_0 J_s H}{2} \quad (1.23)$$

Y entonces el campo de anisotropía está dado por [19]:

$$H_A = \frac{2K}{\mu_0 J_s} \quad (1.24)$$

1.3 Materiales nanocompuestos

1.3.1 Aleaciones nanocompuestas

Las tierras raras tienen más anisotropía de la requerida para producir la coercitividad de un buen imán permanente, $H_c = M_s/2$ pero ninguna de ellas tiene una magnetización tan alta como la del hierro (2.2 T), de aquí surgen los nanocompuestos. La idea original de dos fases nanoestructuradas, fue acoplar por intercambio una fase dura intermetálica de tierra rara a una fase suave tal que la magnetización y la anisotropía del nanocompuesto fueran el promedio de las dos [58]. Para que este promedio sea efectivo, el tamaño de los granos suaves no debe exceder un múltiplo pequeño del ancho de la pared δ de la fase dura, aproximadamente 7 nm para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{15}\text{N}_3$ [6]. De esta manera, los granos duros sirven para hacer más rígida la magnetización total del material.

Estos nanocompuestos también son conocidos como imanes con intercambio elástico, porque muestran una alta permeabilidad en el segundo cuadrante donde la magnetización de los granos duros no se invierte fácilmente y la magnetización de la fase suave es reversible. Las fases nanoestructuradas, basadas en $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}_3\text{B}$, $\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})$ o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/(\text{Fe}, \text{Co})$ producidas por melt-spinning, contienen dopantes para impedir el crecimiento de la fase suave. Estas son isotrópicas y presentan remanencias de $\mu_0 M_r \approx 1.0 \text{ T}$ y $H_c \approx 0.5 \text{ MA/m}$ [58].

En aleaciones metálicas, las fases magnéticas suaves pueden ser: $\alpha\text{-Fe}$ o Fe_3B , mientras que la fase magnética dura puede ser $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Las condiciones esenciales para la microestructura de este tipo de nanocompuesto incluyen: la distribución uniforme de las fases en una escala del orden de 5 a 20 nm, y el acoplamiento por intercambio entre las fases dura y suave [59]. En consecuencia, se produce un ciclo de histéresis sin distorsiones en el que no se observa ningún indicio de la presencia de dos fases con dureza magnética extremadamente diferente. Si no hay acoplamiento por intercambio entre las fases se obtiene un ciclo angosto, por lo que el ancho del ciclo de histéresis depende del porcentaje de granos magnéticamente duros que se encuentren en el material. Mientras mayor sea la proporción de éstos, más ancho será el ciclo. La presencia de otras fases magnéticas puede ocasionar que la distribución de las fases suave y dura no sea uniforme, formando regiones magnéticas suaves extensas. En consecuencia, sólo la parte de la fase magnética suave que esté en contacto con los granos magnéticos duros adyacentes tendrá un acoplamiento por intercambio, lo que resulta en un ciclo de histéresis distorsionado, Figura (1.14) [60].

En sistemas modelados, el imán ideal de dos fases tiene una nanoestructura alineada y orientada con el eje c con capas duras intercaladas con capas delgadas suaves y con una densidad de energía máxima de aproximadamente 1 MJ/m^3 . Esta es la densidad de energía máxima final que se espera en imanes permanentes operando a temperatura ambiente.

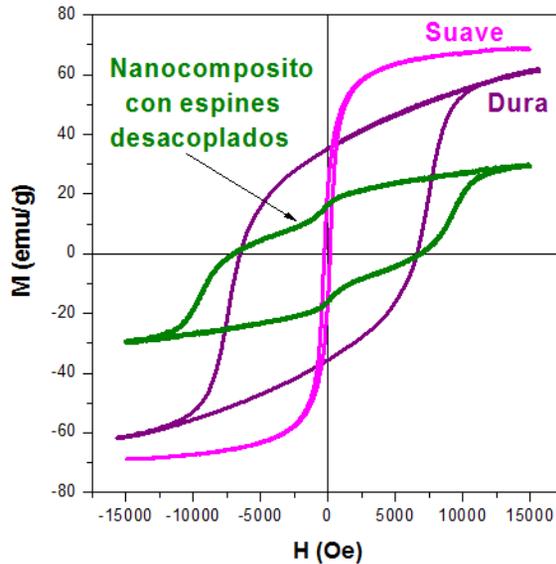


Figura (1.14). Histéresis de un nanocomposito con espines magnéticamente desacoplados.

Las aleaciones nanocompuestas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$ se pueden obtener por solidificación ultrarrápida alcanzando valores de remanencia muy elevados y una densidad de energía relativamente alta ($(\text{BH})_{\text{máx}} \sim 100\text{-}140 \text{ kJ/m}^3$). Una ventaja de estas aleaciones, es el bajo costo del material debido a la reducción en el contenido de la costosa fase magnética dura de los imanes de Sm-Co, (Apéndice B). Esos materiales tienen un gran potencial como imanes permanentes de alto rendimiento con muy alta densidad de energía [59].

Las primeras aleaciones nanocompuestas con efecto de acoplamiento por intercambio fueron las de $\text{Nd}_4\text{Fe}_{78}\text{B}_{18}$ obtenidas mediante solidificación ultrarrápida. Estas aleaciones contenían la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como fase magnéticamente dura y minoritaria, mientras que la fase magnéticamente suave mayoritaria estaba constituida principalmente por Fe_3B .

Posteriormente, surgieron aleaciones nanocompuestas $\text{Nd}_8\text{Fe}_{86}\text{B}_6$ y $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$, también procesadas mediante solidificación ultrarrápida. En éstas, la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ es la mayoritaria, mientras que la fase $\alpha\text{-Fe}$ es la fase suave minoritaria. La estructura a nano escala consiste de nano cristales de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ como fase principal, con un tamaño de grano promedio entre 20 y 30 nm y esparcidas homogéneamente entre nano cristales de $\alpha\text{-Fe}$ [61]. Kneller y Hawing propusieron un modelo teórico para explicar la coercitividad en este tipo de aleaciones.

1.3.2 Modelo de Kneller y Hawing

El modelo de Kneller y Hawing, describe el acoplamiento por intercambio en sistemas con dos fases, una de las fases es un material magnéticamente duro (material-k), con una constante de anisotropía alta (K_k) que proporciona un aumento en la coercitividad [62], una magnetización de saturación M_{sk} y una constante de intercambio (A_k). La otra es una fase magnética suave (material-m) caracterizada por una constante de anisotropía baja (K_m) y alta magnetización de saturación (M_{sm}), junto con una alta temperatura de ordenamiento magnético (T_c), la cual resulta en un valor alto de la constante de intercambio, (A_m) [61].

De acuerdo a este modelo, para asegurar el mutuo acoplamiento por intercambio, el tamaño de grano de las dos fases debe ser del mismo orden de magnitud que el espesor de la pared de dominio (δ_k) de la fase dura. Esta interacción de intercambio conduce a la alineación simultánea de los vectores de magnetización duro y suave, lo cual resulta en un considerable aumento de la remanencia M_r , superior al valor de $0.5M_s$ predicho por el modelo de Stoner-Wohlfarth para agregados policristalinos de partículas monodominio orientadas aleatoriamente y sin interacción.

Como consecuencia de una mayor M_r , es posible obtener mejores valores de densidad de energía máxima, junto con altas coercitividades. Por ejemplo, en aleaciones nanocompuestas de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\alpha\text{-Fe}$, se alcanzan valores de densidad de energía máxima $(BH)_{\text{máx}}$, entre 80 y 150 kJ/m^3 y de campo coercitivo (H_c), entre 250 y 400 kA/m [60]. En la Tabla (B1.2) del apéndice B se presenta un resumen de las propiedades de magnetización, coercitividad y densidad de energía de algunos sistemas de nanocompositos metálicos y cerámicos reportados hasta ahora [61].

El modelo de Kneller y Hawing, asegura el acoplamiento magnético entre ambas fases mediante la interacción de intercambio para un determinado diámetro crítico. La microestructura debe ser tal, que permita el mecanismo de inversión de la magnetización irreversible en cada una de las fases.

Se asume que la fase-k tiene una estructura cristalina uniaxial, (tetragonal o hexagonal), con el eje c como el eje de fácil magnetización a lo largo del eje z, Figura (1.15), mientras que la fase-m puede tener cualquier otra simetría [58]. Las dimensiones críticas de las regiones de transición en la fases dura (k), (b_{ck}) y en la fase suave (m), (b_{cm}), se calculan a partir del modelo unidimensional de la microestructura y estructura magnética en un material nanocompuesto y la interacción entre ellas se da a través de su interface mediante el acoplamiento por intercambio.

Suponer el caso unidimensional de la interface, Figura (1.15). El cual consiste de una secuencia de regiones saturadas a lo largo del eje x alternando las fases k y m de longitud $2b_k$ y $2b_m$ respectivamente, ambas fases se consideran cristalográficamente coherentes (es decir, las orientaciones cristalográficas de los diferentes granos cristalinos son similares) y con acoplamiento por intercambio a través de las fronteras de las fases [58]. Las flechas cortas representan la fase dura y las flechas largas representan la fase suave, la longitud de la flecha indica la magnitud de la magnetización y la anchura su coercitividad.

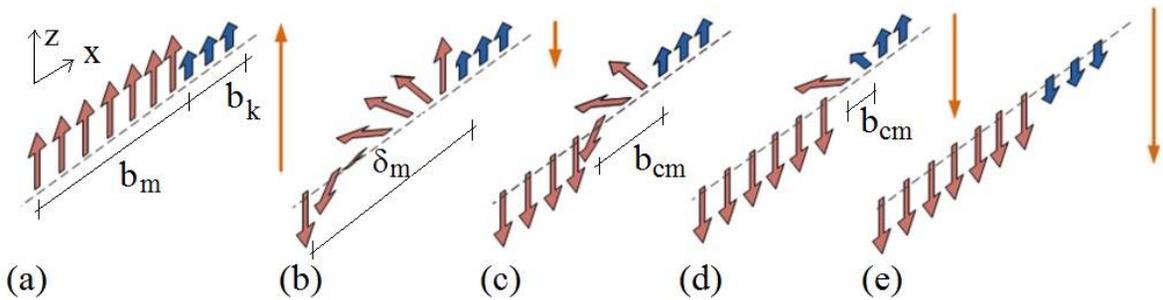


Figura (1.15). Modelo unidimensional para la estructura magnética en la interface de imán nanocompuesto con intercambio por acoplamiento [57].

Primero se aplica un campo externo para saturar el imán, Figura (1.15a). Después se invierte el campo y el imán comienza a desmagnetizarse. Como la coercitividad de la fase dura es alta, los momentos magnéticos se mantienen sin cambios para minimizar las energías de anisotropía e intercambio, Figura (1.15b, c). Los momentos magnéticos de la fase suave comienzan a rotar para alinearse con el campo, Figura (1.15b), debido al acoplamiento por intercambio los momentos magnéticos en los extremos de la fase suave tienden a alinearse con los momentos magnéticos de la fase dura, a causa de este intercambio la cadena de momentos magnéticos en la interface actúan como un resorte, Figura (1.15c) y $b_m \gg b_{cm}$. En la Figura (1.15d) al aumentar el campo externo, más momentos magnéticos de la fase suave rotan para orientarse con el campo y la longitud de la región de transición tiende a un ancho crítico b_{cm} donde $b_m \rightarrow b_{cm}$, ecuación (1.44) [58], adquiriendo una mayor densidad de energía de intercambio. Aquí, los momentos magnéticos de la fase dura comienzan a rotar hasta que el campo externo sea lo suficientemente alto, tal que, la densidad de energía de intercambio, ecuación (1.25), en la interface es comparable a la densidad de energía de intercambio de la fase dura, ecuación (1.40).

Entonces, la rotación de los momentos magnéticos en los extremos de la fase suave comienza a afectar a la fase dura. En la Figura (1.15e), a medida que el campo externo aplicado supera la coercitividad de la fase dura, el imán duro se desmagnetiza completamente.

Cuando los momentos magnéticos de la fase dura comienzan a rotar, Figura (1.15d), la intensidad del campo externo es mucho mayor que la coercitividad de la fase suave pero todavía hay una pequeña región de transición en la fase suave. Si el ancho de la fase suave es aproximadamente dos veces menor que la región de transición (ancho de pared) de la fase dura, entonces la coercitividad de la fase suave será comparable a la de la fase dura. Por lo tanto, para el campo externo será difícil rotar los momentos magnéticos de la fase suave que actúan como un imán duro con una alta magnetización de saturación. La Figura (1.16) muestra los momentos magnéticos alrededor de la fase suave a partir de que se aplica el campo H , los incisos corresponden a las interfaces de la Figura (1.15).

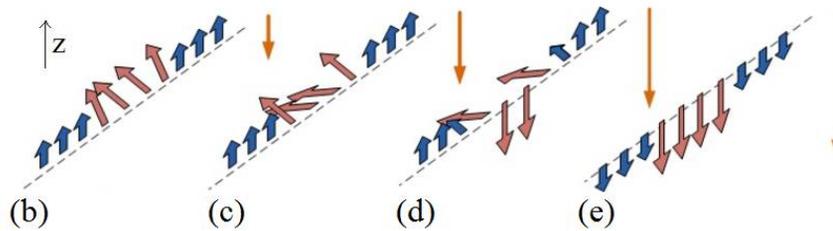


Figura (1.16). Momentos magnéticos alrededor de la fase suave.

Al aplicar un campo externo intenso para desmagnetizar parcialmente los momentos magnéticos de la fase dura, Figura (1.17a) y luego quitar el campo, los momentos de la fase suave son retenidos por la interacción de intercambio para alinearse con los momentos de la fase dura, Figura (1.17b). En el ciclo de histéresis, este fenómeno, se traduce en una sección de la curva de desmagnetización reversible de la fase suave hasta un cierto campo crítico H , Figura (1.17c).

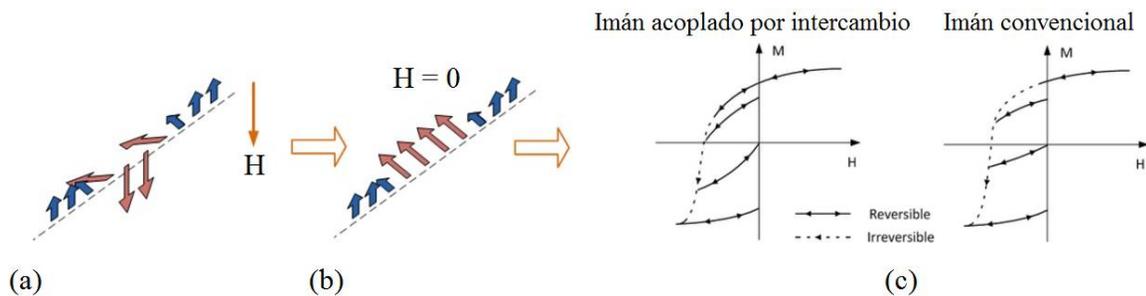


Figura (1.17). Desmagnetización reversible en un imán compuesto acoplado por intercambio.

En la fase dura, la energía de anisotropía magnetocristalina depende del ángulo θ entre la magnetización y el eje de fácil magnetización, ecuación (1.19). Con $K_k > 0$ ya que tiene una estructura uniaxial. La densidad de energía de intercambio puede ser escrita en la forma:

$$E_A = A \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \quad (1.25)$$

Para este modelo, ψ es el ángulo entre M_s sobre el plano yz y el eje z. Con estas cantidades, la energía por unidad de área (γ) de una pared de Bloch a 180° en un material homogéneo puede ser escrita como [58]:

$$\gamma(\delta) = \delta \cdot K_1 + \delta \cdot A \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2 \quad (1.26)$$

Donde δ es el ancho de la pared en el equilibrio; $\gamma(\delta)$ tiene un mínimo en $\left(\frac{d\gamma}{d\delta} = 0\right)$. Haciendo $\left(\frac{d\gamma}{d\delta} = 0\right)$ se obtiene el ancho de la pared en el equilibrio, δ_0 :

$$\left(\frac{d\gamma}{d\delta} = K + (\delta A \pi^2) \left(-\frac{2\delta}{\delta^4}\right) + A \frac{\pi^2}{\delta^2} = 0\right) \quad (1.27)$$

De la ecuación (A1.56):

$$K = A\pi^2 \left(\frac{1}{\delta^2}\right) \quad (1.28)$$

Y despejando δ^2 :

$$\delta^2 = A\pi^2 \left(\frac{1}{K}\right) \quad (1.29)$$

Entonces, el espesor de la pared en el equilibrio es:

$$\delta_0 = \pi \left(\frac{A}{K}\right)^{1/2} \quad (1.30)$$

Sustituyendo el valor anterior en la ecuación (1.26) para la densidad de energía por unidad de área de una pared de Bloch a 180° , se obtiene su valor en el equilibrio, γ_0 :

$$\gamma_0 = \pi \left(\frac{A}{K}\right)^{1/2} K + A\pi^2 \left(\frac{1}{\delta}\right) \quad (1.31)$$

De aquí:

$$\gamma_0 = \pi \left(\frac{A}{K}\right)^{1/2} K + A\pi^2 \left(\frac{1}{\pi \left(\frac{A}{K}\right)^{1/2}}\right) \quad (1.32)$$

Simplificando se obtiene:

$$\gamma_0 = \pi(A \cdot K)^{1/2} + A\pi \left(\frac{K}{A}\right)^{1/2} \quad (1.33)$$

Entonces, la energía por unidad de área de una pared de Bloch en el equilibrio es:

$$\gamma_0 = 2\pi(A \cdot K)^{1/2} \quad (1.34)$$

Ahora, se hace la suposición de que el ancho de la fase-k (b_k), corresponde aproximadamente al ancho crítico de una pared δ_{0k} :

$$b_k \cong \delta_{0k} \cong \pi \left(\frac{A_k}{K_k} \right)^{1/2} \quad (1.35)$$

Si se parte del estado saturado a lo largo de la dirección fácil +z, Figura (1.18a), y se aplica el campo H en la dirección contraria, la magnetización siempre empezará a cambiar reversiblemente primero en la fase suave m [58]. Por lo tanto se puede suponer que para un ancho grande de la fase suave (b_m), su dimensión se aproxima al ancho de una pared en el equilibrio o ancho crítico:

$$b_m \cong \delta_{0m} \cong \pi \left(\frac{A_m}{K_m} \right)^{1/2} \quad (1.36)$$

como $K_m \ll K_k$, entonces:

$$b_m \cong \delta_{0m} \gg \delta_{0k} \cong b_k \quad (1.37)$$

Por lo tanto

$$b_m \gg b_k \quad (1.38)$$

Al incrementar el campo H , esto implica que solo tiene sentido físico formar dos paredes de dominio magnético a 180° en equilibrio dentro de la fase-m, Figura (1.15b). Cuando la intensidad de H se incrementa aún más, Figura (1.15c), esas paredes son impulsadas reversiblemente hacia la frontera de la fase-k y la densidad de energía $E_{\gamma m}$ en esas paredes se incrementará por encima de su valor de equilibrio $E_{\gamma 0m}$ en una cantidad $E_{\gamma m}$ debido al efecto del campo H :

$$E_{\gamma m} = \gamma_m / \delta_m > E_{\gamma 0m} = \gamma_{0m} / \delta_{0m} \quad (1.39)$$

Mientras que la magnetización de la fase-k (M_{sk}), permanecerá casi sin cambios ya que: $K_m \ll K_k$.

Este proceso continuará hasta que a un cierto valor del campo H , la densidad de energía de la fase suave ($E_{\gamma m}$), se aproxima a la densidad de energía en el equilibrio ($E_{\gamma 0k}$) de una pared en la fase k, usando los valores de las ecuaciones (1.30) y (1.34) se tiene que [58]:

$$E_{\gamma m} = \gamma_m / \delta_m \cong E_{\gamma 0k} = \gamma_{0k} / \delta_{0k} = 2K_k \quad (1.40)$$

Entonces, cuando la densidad de energía de la fase suave sea $E_{\gamma m} \cong 2K_k$, provocará que la pared de dominio de la fase m se mueva hacia la fase k, conduciendo al inicio de la inversión de la magnetización irreversible en ambas regiones de las fases m y k, Figura (1.15c).

El campo crítico H_{No} correspondiente es más bajo que el campo de anisotropía de la fase k, (H_{Ak}), aunque ambos tienen aproximadamente el mismo orden de magnitud.

$$H_{No} < H_{Ak} = \frac{2K_k}{M_{sk}} \quad (1.41)$$

El campo coercitivo H_{cm} es definido como $M(H_{cm}) = 0$ y es mucho más pequeño que el campo crítico de nucleación [58]:

$$H_{cm} \ll H_{No} \quad (1.42)$$

Ya que:

$$M_{sm} > M_{sk} \quad (1.43)$$

y como también se hizo la suposición de que $b_m \gg b_k$, ecuación (1.38). Entonces, la curva de desmagnetización entre $M_r(H = 0)$ y $M(H_{cm}) = 0$ es completamente reversible, Figura (1.15d). Si ahora b_m se reduce a los valores $b_m < \delta_{om}$, entonces H_{No} no cambia pero H_{cm} se incrementará ya que para $H < H_{No}$, el espesor de la pared a 180° en la fase m está confinado esencialmente a $\delta_m \cong b_m < \delta_{om}$. Dada la coercitividad y con:

$$\delta_m \cong b_m = b_{cm} \quad (1.44)$$

El ancho crítico b_{cm} de la fase m, es determinado por la condición (1.40) [58]. Por otro lado, a partir de la energía por unidad de área de una pared de Bloch, ecuación (1.26), para δ_m pequeña ($\delta_m \ll \delta_{om}$), se encuentra que:

$$\gamma_m(\delta_m) \cong \delta_m A_m (\pi/\delta_m)^2 \quad (1.45)$$

Dividiendo entre δ_m

$$\gamma_m/\delta_m \cong A_m (\pi/\delta_m)^2 \quad (1.46)$$

Sustituyendo la ecuación (1.46) en la parte izquierda de la desigualdad (1.39), la densidad de energía se transforma en:

$$E_{\gamma m} = \gamma_m/\delta_m \cong A_m (\pi/\delta_m)^2. \quad (1.47)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (1.40) y tomando de (1.44)

$$\delta_m = b_{cm} \quad (1.48)$$

Se encuentra la longitud crítica de acoplamiento por intercambio b_{cm} de la fase-m suave para un sistema magnético acoplado por intercambio, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$b_{cm} \cong \pi \left(\frac{A_m}{2K_k} \right)^{1/2} \quad (1.49)$$

Usando los valores de K_k y A_m para la fase-k ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) y la m ($\alpha\text{-Fe}$) reportados [70]:

$$A_m = 20.7 \cdot 10^{-12} \text{ J/m} \quad (1.50)$$

$$K_k = 4.3 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3 \quad (1.51)$$

Se tiene que el ancho crítico obtenido para la fase suave $\alpha\text{-Fe}$ es:

$$b_{cm} = 4.87 \text{ nm} \quad (1.52)$$

Teóricamente no se puede derivar una dimensión crítica para la fase dura k, (Paradoja de Brown). Para propósitos prácticos se toma b_{ck} aproximadamente igual a δ_{0k} , el valor del espesor de la pared en el equilibrio en la fase k:

$$b_{ck} \cong \delta_{0k} = \pi \left(\frac{A_k}{K_k} \right)^{1/2} \quad (1.53)$$

Como fue propuesto inicialmente, ecuación (1.35), ya que $A_k < A_m$ y dado que generalmente la temperatura de Curie de los materiales k es baja, se tiene que la magnitud de b_{ck} es aproximadamente igual a la de b_{cm} :

$$b_{ck} \cong b_{cm} \quad (1.54)$$

Para obtener un fuerte acoplamiento por intercambio entre las fases magnéticas dura y suave, el tamaño de grano de la fase suave b_m ser aproximadamente igual a b_{cm} :

$$b_m \cong b_{cm} \quad (1.55)$$

Experimentalmente, se ha reportado que el tamaño promedio de la fase suave puede ser de 2 a 3 veces el parámetro b_{cm} [61].

Para otros sistemas nancompuestos de fases magnéticas suave/dura, pueden usarse los datos de la Tabla (B2.3) para estimar el valor del ancho crítico b_{cm} . Por ejemplo, para el nanocomposito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, se tiene que $A_m = 3.5 \times 10^{-12} \text{ J/m}$, y $K_k = 3.5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Con lo que se obtiene un ancho crítico para la fase suave Fe_3O_4 , ecuación (1.56) y para la fase dura se tiene que $A_k = 4.3 \times 10^{-12} \text{ J/m}$ y un ancho crítico, ecuación (1.57), de:

$$b_{cm} = 7.02 \text{ nm} \quad (1.56)$$

$$b_{ck} = 11 \text{ nm} \quad (1.57)$$

Experimentalmente, esto indica que el tamaño promedio de las fases m y k puede ser hasta de 21 nm y 33 nm respectivamente para el sistema nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Si se compara el ciclo de histéresis de un imán duro convencional con el de un imán compuesto por dos fases acopladas, es más probable que el imán acoplado por intercambio se restablezca de un campo de desmagnetización externo. Cuando se deja de aplicar el campo de desmagnetización externo, la remanencia se recupera de tal manera que casi regresa a su valor original. A estos imanes también se les conoce con el nombre de imanes con intercambio elástico.

Las dimensiones de la fase suave en el imán de intercambio elástico debe mantenerse lo suficientemente pequeña para obtener la curva de desmagnetización reversible. Mientras que la fracción de volumen de la fase suave debe ser tan grande como sea posible para obtener una magnetización de saturación alta.

Es posible producir imanes con una fase dura dentro de una matriz de fase suave. De tal manera que el material de la matriz ocupe gran parte del volumen y también los alrededores de las partículas de la fase minoritaria. Si la fase dura son esferas con un empaquetamiento FCC en una fase magnética suave, la fracción de volumen de la fase dura es de 9% y la fase suave de 91%.

Se han reportado imanes nanocompositos de tipo cerámico con 80% de fase $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (hexaferrita) y 20% $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) con partículas de entre 20 y 70 μm , obtenidas mediante molienda mecánica de alta energía [125]. Las fases hematita y hexaferrita de Ba se forman después de un tratamiento térmico a 1300 °C en atmósferas sucesivas de aire y argón. Estos nanocompositos presentaron M_s menores a 40 emu/g, junto con campos coercitivos de hasta 389.9296 kA/m.

En otro tipo de nanocomposito cerámicos, se combinan hematita, hexaferrita de bario y maghemita, con valores mejorados de J_s (0.394 0.39 T), pero H_c reducidos (156.767 kA/m). Otro tipo de nanocomposito cerámico se reportó usando hexaferrita de Ba sintetizada por reacción de estado sólido, con un tamaño de partícula resultante de entre 28 y 46 nm. Un tratamiento térmico posterior de entre 500 °C y 650 °C en atmósfera reductora dio como resultado hexaferrita de bario y $\alpha\text{-Fe}$ con un tamaño de partícula de aproximadamente 53 nm, una J_s de 0.533 T y H_c de 35.412 kA/m [126]. Para temperaturas de entre 600 °C y 650 °C, se obtuvieron $\alpha\text{-Fe}$ y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ con J_s desde 0.575 hasta 1.568 T y H_c desde 15.518 hasta 16.552 kA/m.

1.3.3 Curvas de Henkel

Una partícula monodominio con simetría uniaxial puede presentar uno de dos estados equivalentes de magnetización opuesta, la dirección de la magnetización, la determina el eje de anisotropía, mientras que, la historia del campo determina cual de las dos orientaciones opuestas prevalece. La distribución de la magnetización en el estado de remanencia, para un ensamble de partículas uniaxiales que no interactúan entre sí, depende de dos factores: la distribución de las orientaciones de los ejes fáciles y la distribución de las partículas en sus mínimos de energía, como resultado de su historia magnética. A partir de un estado inicial desmagnetizado, el proceso de desmagnetización de un ensamble de partículas monodominio y uniaxiales puede describirse mediante curvas sucesivas de magnetización-desmagnetización, conocidas como “curvas de recoil”, las cuales describen a continuación.

Primero se aplicara un campo H y un cierto número de partículas cambiará de un mínimo al otro y cuando el campo sea removido permanecerán en su nuevo estado. La remanencia adquirida por el sistema, $m_r(H)$ refleja esta redistribución de la magnetización debido al campo H aplicado [104]. Gráficamente, este proceso se muestra en la Figura (1.18).

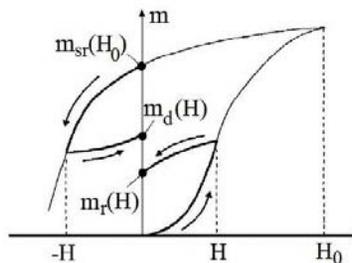


Figura (1.18). Historia del campo que genera la remanencia $m_d(H)$ y $m_r(H)$ [104].

La remanencia de saturación $m_{sr}(H_0)$ resulta después de remover el campo aplicado H_0 que satura a la muestra en dirección positiva (+H); la remanencia $m_d(H)$ resulta de aplicar y remover un campo negativo $-H$ a partir de $m_{sr}(H_0)$. La remanencia $m_d(H)$ resulta ser menor que $m_{sr}(H_0)$, debido a que se le resta el doble de la remanencia $m_r(H)$ [104]:

$$m_d(H) = m_{sr}(H_0) - 2m_r(H) \quad (1.58)$$

Esta ecuación se conoce como relación de Wohlfarth y se cumple siempre que $0 \leq H \leq H_0$. Cuando $H > H_0$, se tienen que: $m_d(H) = -m_r(H)$.

La gráfica de $m_d(H)$ contra $m_r(H)$ se conoce como curva de Henkel, mediante esta curva puede determinarse la interacción entre los granos de un material.

Si las partículas monodominio no interactuaran entre sí y se comportaran como describe el modelo de Stoner-Wholfarth para partículas monodominio, uniaxiales y sin interacción entre ellas, la curva de Henkel resulta en una recta con pendiente negativa.

Normalizando $m_d(H)$ y $m_r(H)$ con $m_{sr}(H_0)$, la ecuación (1.58) se puede escribir como:

$$\delta M = \frac{m_d}{m_{sr}} - \left(1 - 2 \frac{m_r}{m_{sr}}\right) \quad (1.59)$$

El efecto de la interacción entre partículas se puede determinar a través de la curva de Henkel o curva δM , ecuación (1.59). La forma típica de la curva δM incluye un máximo y un mínimo, los cuales se asocian a dos tipos diferentes de interacción intergranular [105, 106]. La parte positiva de la curva se identifica con el acoplamiento de intercambio, mientras que la parte negativa se asocia con la interacción magnetostática entre granos vecinos.

Las curva de Henkel obtenida a partir de las curvas de recoil permite caracterizar el historial magnético del material comparando las remanencias correspondientes al estado magnetizado, $m_r(H)$, alcanzado cuando se aplica un campo magnético $+H$ y el estado desmagnetizado, $m_d(H)$, cuando se invierte el valor del campo a $-H$.

Los recoils de la curva de magnetización inicial en el primer cuadrante se denotan como recoils positivos (RP). Las remanencias de desmagnetización se denotan como recoils negativos (RN). En cada recoil se usa un paso fijo ΔH y un tiempo de permanencia Δt fijo, este tiempo se refiere al tiempo de aplicación del campo en cada paso [133].

Un ejemplo de este tipo de curvas se muestra en la Figura (1.19) para una muestra de $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}/\alpha - \text{Fe}$. Los recoils se obtuvieron para $\Delta H = 7.757 \text{ kA/m}$ y $\Delta t = 3$ segundos. El campo máximo es de 1591.56 kA/m . Los RP se muestran en la Figura (1.19a). El primer lazo se obtiene iniciando con un campo $+H$ de 7.757 kA/m que se incrementa de 7.757 en 7.757 kA/m hasta llegar a 39.788 kA/m . A partir de este valor se invierte la dirección del campo con el mismo paso hasta un campo cero y en este punto se obtiene una remanencia $m_{r1}(H)$. A continuación se incrementa de nuevo el campo H ahora hasta 79.577 kA/m y se regresa a cero para obtener un valor $m_{r2}(H)$. Esta secuencia se repite 40 veces hasta completar el campo máximo $+H$ de 1591.56 kA/m , llegando a la remanencia $m_{sr}(H_0)$.

Para el caso de los RN, Figura (1.19b), el primer lazo inicia en la remanencia $m_{r40}(H) = m_{sr}(H_0)$ que queda luego del último RP. A partir de ese punto, la secuencia en que se aplica el campo es la misma que antes pero ahora, se inicia con valores de campo $-H$ para la curva de desmagnetización.

El primer lazo de los RN inicia con un campo $-H$ de -7.757 kA/m que se incrementa hasta -39.788 kA/m, a partir de ese punto, se invierte la dirección del campo aplicado hasta $H = 0$ donde se obtiene la remanencia de desmagnetización, $m_{d1}(H)$.

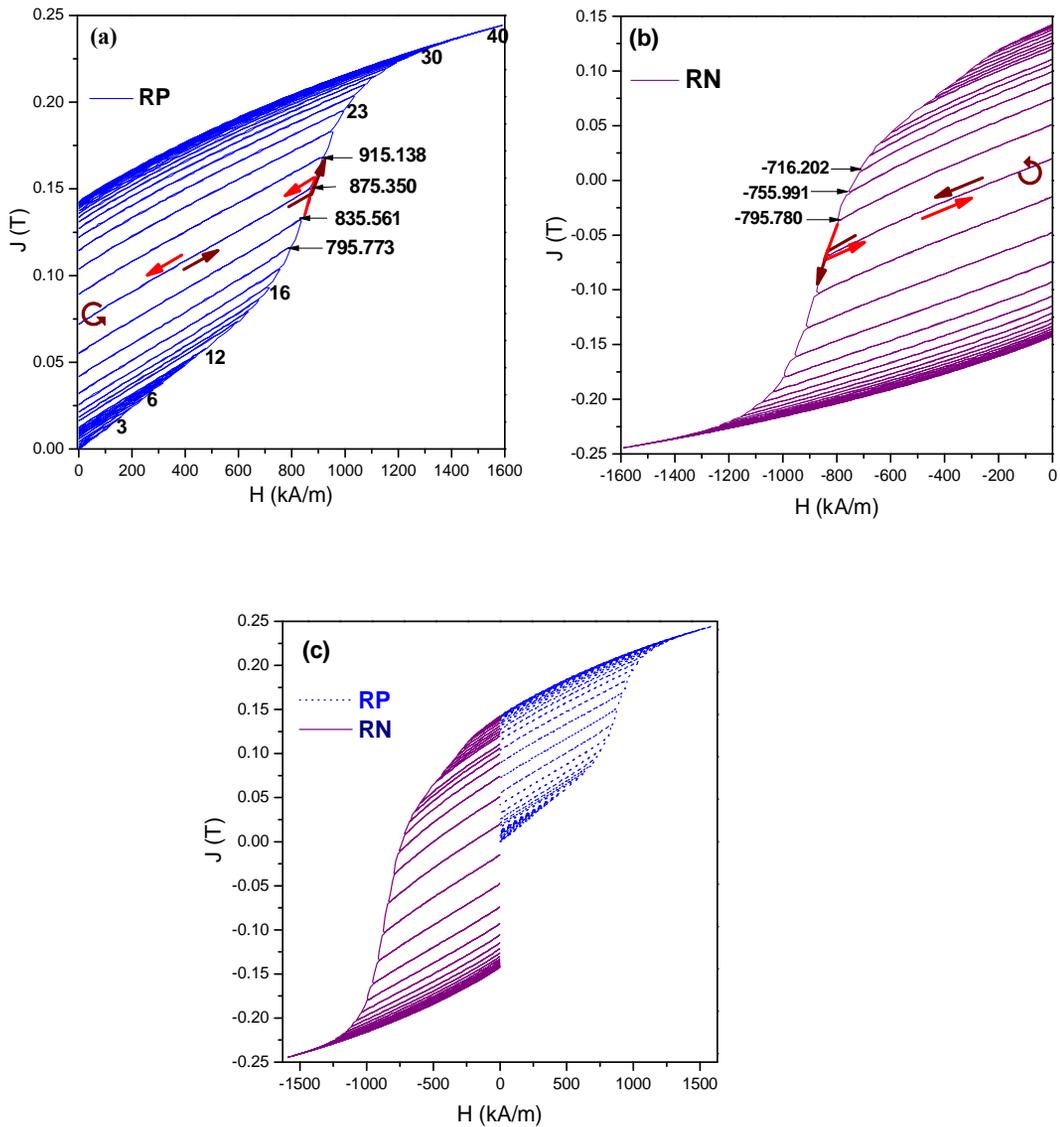


Figura (1.19). Recoils (a) Positivos (RP), (b) Negativos (RN), (c) RP y RN.

El proceso se repite ahora hasta -79.577 kA/m, de manera que al regresar a $H = 0$, se obtiene la remanencia $m_{d2}(H)$. Para el último RN se aplica un campo máximo de -1591.56 kA/m y al final del proceso la condición de campo cero se alcanza en el punto donde la magnitud de la remanencia es igual a la obtenida para el último RP pero en el sentido negativo, debido a la simetría en el ciclo de histéresis magnética.

En las Figuras (1.19 a, b,) se ilustra la secuencia en que se aplica el campo para los recoils positivos y negativos y en la Figura (1.19c) se ilustran los dos procesos.

De forma adicional, a partir de las curvas de recoil también es posible describir el proceso de inversión de la magnetización por medio de la “susceptibilidad reversible”, $\chi_{rev}(H_m) = m_d/H_m$, cuya forma típica incluye un máximo. El valor de campo H_{hr} al cual χ_{rev} alcanza dicho máximo indica el inicio de la inversión irreversible de la magnetización en la fase magnética dura [129]. Por su parte, el área que encierra cada ciclo de recoil se puede asociar al inicio del proceso de inversión irreversible de la magnetización de la fase suave. En materiales nanocompositos con dos fases magnéticas, a campos de desmagnetización H_m bajos, las curvas de recoil no presentan histéresis, es decir, son ciclos “cerrados” ya que el acoplamiento por intercambio entre las fases dura y suave permite que la inversión de la magnetización ocurra de forma reversible (efecto “exchange spring-magnets”) mediante la rotación coherente de la magnetización en ambas fases.

Conforme aumenta la intensidad del campo de desmagnetización H_m , el ciclo de recoil pasa de ser “cerrado” (con área nula) a ciclo recoil “abierto” (con área distinta de cero, Figura (1.20)) a un campo específico $H_m = H_{sr}$, el cual marca el inicio de la inversión irreversible de la magnetización en la fase suave [128].

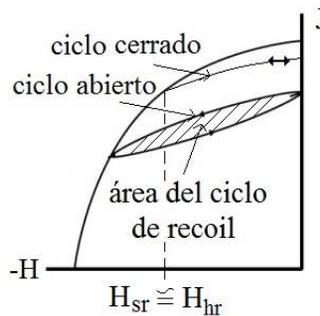


Figura (1.20). Ciclos de recoil cerrado, abierto y área del ciclo de recoil.

Para granos acoplados de forma ideal, ambos campos coinciden, $H_{sr} \approx H_{hr}$, lo que implica que la rotación coherente de la magnetización en ambas fases (resultado del acoplamiento óptimo por intercambio) ocurre como mecanismo de inversión hasta el mismo valor de campo H_m . Cuando los campos H_{sr} y H_{hr} dejan de ser iguales (pero próximos), el acoplamiento por intercambio entre fases no termina súbitamente como mecanismo de interacción, ya que la inversión irreversible de la magnetización de la fase suave no inicia en todos los granos simultáneamente, lo que permite que siga habiendo acoplamiento entre una porción de los granos de fase suave con la fase dura, incluso a campos $H_m > H_{hr}$, hasta que da inicio la interacción magnetostática.

Esto implica que, aun cuando al campo H_{hr} da inicio la inversión irreversible de la magnetización de la fase dura, dicha inversión no ocurre tampoco de forma simultánea en todos los granos de fase dura.

El hecho de que la inversión magnética no ocurra de forma simultánea en todos los granos a los campos H_{sr} o H_{hr} se debe a la existencia de variaciones microestructurales y variaciones en las propiedades magnéticas entre las partículas, lo que facilita el inicio de la inversión magnética irreversible, por ejemplo, en los granos de fase suave que tienen un diámetro promedio mayor al necesario para el acoplamiento por intercambio óptimo.

Capítulo 2

2 Síntesis y Técnicas experimentales

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las muestras y la manera en que estas se hicieron.

2.1 Síntesis de hexaferritas tipo M y ferritas tipo espinela

La síntesis de nanopartículas se ha convertido en un campo de investigación muy desarrollado debido al interés científico y tecnológico por las extraordinarias propiedades estructurales, físicas y químicas que se han obtenido. La ventaja de los materiales nanocristalizados se encuentra en la excelente homogeneidad que se puede lograr y en la posibilidad de sinterizar material a temperaturas más bajas. La estructura cristalina, el tamaño, la forma de las partículas y las características superficiales, dependen fuertemente de la ruta de síntesis seguida. Por lo que, es necesario adaptar los métodos de síntesis de nanopartículas para asegurar la buena calidad del polvo cerámico. Las propiedades relacionadas con la uniformidad de tamaño, morfología de las partículas, pureza y homogeneidad química son fundamentales durante la síntesis y la calcinación del polvo, los cuales determinan la microestructura de las cerámicas y las propiedades finales del producto resultante [71].

La síntesis de las fases magnéticas tanto de las hexaferritas de estroncio tipo M, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, como de las ferritas suaves tipo espinela, AB_2O_4 , se realizó mediante el método del precursor polimérico o método de Pechini. Éste posee múltiples ventajas, ya que permite controlar la estequiometría y homogeneidad del sistema, lo que garantiza una mezcla óptima de los iones, logrando así un mejor control del tamaño de las partículas y fases más puras [72].

El método consiste en obtener una disolución en la que se induce la formación de quelatos Figura (2.1), con los cationes metálicos de sales disueltas en un medio acuoso, que contiene un ácido carboxílico (ácido cítrico); posteriormente se favorece la polimerización del sistema a través de la reacción de poliesterificación con un polialcohol (etilenglicol) [73]. Los precursores para la preparación del coloide consisten de un metal rodeado por varios ligantes. El precursor utilizado para obtener las ferritas fue el nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) [74].

El proceso utiliza la capacidad de los ácidos carboxílicos, en este caso el ácido cítrico, para formar quelatos ácidos polipróticos con cationes de los elementos Cr, Mn, Sr, Fe, etc. Los quelatos que lo forman experimentan una poliesterificación al calentarlos en presencia de un alcohol polihidroxílico generando una resina, en la que los cationes se distribuyen uniformemente [71].

Los ácidos carboxílicos constituyen un grupo de compuestos que se caracterizan por poseer un grupo funcional llamado grupo carboxilo o grupo carboxi (-COOH); éste se produce cuando coinciden sobre el mismo carbono un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo carbonilo (C=O). Se puede representar como COOH ó CO₂H, Figura (3.1). El ácido cítrico es un ácido orgánico tricarboxílico [75].

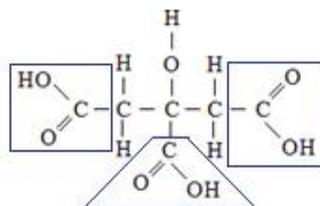


Figura (2.1). Acido cítrico tricarboxílico.

Para quelatar el metal se utiliza una disolución de ácido cítrico y nitratos de tal manera que la quelación del metal, que ocurre por la acción de la temperatura, se puede esquematizar como se muestra en la Figura (2.2) [74].

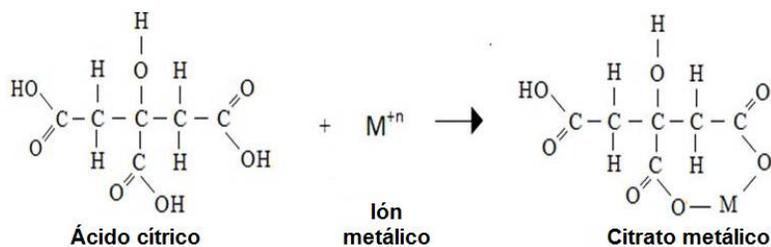


Figura (2.2). Formación del citrato metálico mediante quelación.

El etilenglicol se usa sólo como catalizador, no participa en la reacción, el ácido cítrico forma quelatos con los cationes metálicos produciendo la resina característica de éste método, pero ambos se eliminan a temperaturas entre 300 y 400 °C.

Por otra parte, la poliesterización del citrato metálico con el etilenglicol, Figura (2.2), que también ocurre por acción de la temperatura, se puede representar como en la Figura (3.3).

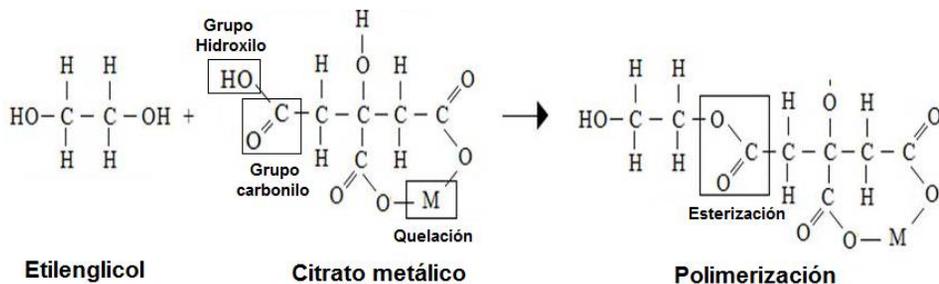


Figura (2.3). Polimerización.

En la práctica aún no se ha determinado si la formación del citrato metálico y la polimerización ocurren simultáneamente o en secuencia [74]. El calentamiento de la solución se debe realizar de forma continua y uniforme hasta que toda el agua y el ácido cítrico se destilen dando como resultado el polímero precursor. La presencia del grupo hidroxilo (-OH) del ácido carboxílico (-COOH) en el ácido cítrico, Figura (2.3), es muy importante porque permite la reacción del ión metálico con el grupo ácido de manera completa. Si la reacción no ocurre de manera completa se produce la precipitación del ión metálico que no reaccionó, ocasionando segregación del metal en el sistema [74].

La esterificación tiene gran influencia sobre la reacción entre el ión del metal M^{n+} , y el ácido cítrico. La resina retiene la homogeneidad de los iones del sistema a escala atómica debido a su alta viscosidad, y al calcinarla a una temperatura relativamente baja, entre 500 y 650 °C, se obtienen los óxidos precursores como partículas finas y con una composición química que es controlada de manera precisa durante el proceso [74].

2.1.1 Condiciones de síntesis de las ferritas y hexaferritas

La síntesis de hexaferrita de Sr tipo M ($SrFe_{12}O_{19}$), está basada en la siguiente reacción:



En la Tabla (2.1) se resumen los materiales sintetizados sustituyendo el Fe por una cantidad equivalente en moles del elemento requerido.

Tabla (2.1). Composiciones sintetizadas de hexaferrita.

Fase:	hexaferrita de Sr
Estequiometría:	$SrFe_{12}O_{19}$
Material sintetizado:	$SrM_x^{3+}Fe_{12-x}O_{19}$, $x = 0, 1$; M= Al, Cr, In, Ga
Razón molar:	CM : AC: EG \rightarrow 1:1:14.64

Los reactivos utilizados en la preparación de los materiales magnéticos se muestran en la Tabla (2.2):

Tabla (2.2). Fracción molar de los reactivos utilizados

	$SrFe_{12}O_{19}$	
Reactivo	Fórmula	Fracc. molar [mol]
Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	$[Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O]$	0.8406
Nitrato de Estroncio (II)	$[Sr(NO)_2]$	0.1594
	$SrCrFe_{11}O_{19}$	
Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	$[Fe(NO)_3 \cdot 9H_2O]$	0.7741

Nitrato de Estroncio (II)	[Sr(NO) ₂]	0.1468
Nitrato de Cromo (III) nonahidratado	[Cr(NO) ₂ ·9H ₂ O]	0.0791
	SrGaFe₁₁O₁₉	
Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	[Fe(NO) ₃ ·9H ₂ O]	0.7251
Nitrato de Estroncio (II)	[Sr(NO) ₂]	0.1373
Nitrato de Galio (III) monohidratado	[Ga(NO) ₂ ·H ₂ O]	0.1374
	SrInFe₁₁O₁₉	
Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	[Fe(NO) ₃ ·9H ₂ O]	0.749
Nitrato de Estroncio (II)	[Sr(NO) ₂]	0.142
Nitrato de Indio (III) monohidratado	[In(NO) ₂ ·H ₂ O]	0.109
	SrAlFe₁₁O₁₉	
Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	[Fe(NO) ₃ ·9H ₂ O]	0.7502
Nitrato de Estroncio (II)	[Sr(NO) ₂]	0.1422
Nitrato de Aluminio (III) hexahidratado	[Al(NO) ₂ ·6H ₂ O]	0.1076
	SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O₁₉	
Nitrato de Hierro (III) nonahidratado	[Fe(NO) ₃ ·9H ₂ O]	0.7021
Nitrato de Estroncio (II)	[Sr(NO) ₂]	0.1396
Nitrato de Aluminio (III) hexahidratado	[Al(NO) ₂ ·6H ₂ O]	0.1584
Formación	de la	resina
Ácido cítrico (AC)	[C ₆ H ₈ O ₇]	2.5 gr
Etilenglicol (EG)	[C ₂ H ₆ O ₂]	10 ml
Agua (AG)	[H ₂ O]	50 ml

2.1.2 Procedimiento

Los nitratos se disolvieron por separado en 8 ml de agua desionizada y se mantuvieron en agitación magnética por 2 horas. Posteriormente se formó la resina con las cantidades correspondientes de etilenglicol y ácido cítrico y se elevó la temperatura a 70°C por media hora. Por último, se agregó la resina a la disolución de nitratos elevando la temperatura hasta 90°C por 3 horas agitando magnéticamente para evaporar el agua y obtener el polvo del óxido precursor, Figura (3.4).



Figura (2.4). Esquema de la síntesis por Pechini para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Una vez obtenido el polvo precursor se sometió a varios tratamientos térmicos hasta obtener la fase deseada.

Las rampas de calentamiento del tratamiento térmico para la composición $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se muestran en la Figura (2.5).

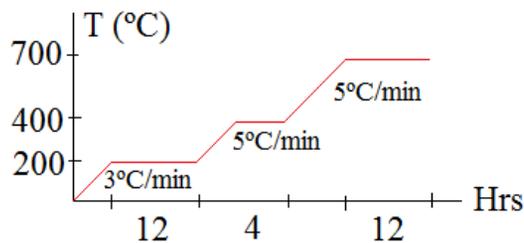
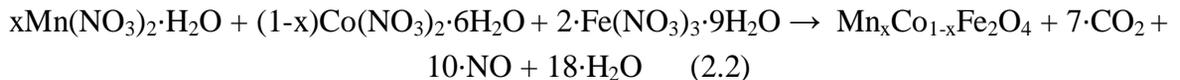


Figura (2.5). Rampas de calentamiento aplicado a la composición $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Los tratamientos térmicos para las composiciones $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ y $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ fueron los siguientes:

- 12 horas a 200°C a 3°C/min
- 4 horas a 400°C a 3°C/min
- 18 horas a 700°C a 5°C/min, para $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$
- 24 horas a 800°C a 5°C/min, para $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$

Para la síntesis de ferrita tipo espinela (Fe_3O_4), se utilizó la siguiente reacción:



Las composiciones sintetizadas se resumen en la Tabla (2.3):

Tabla (2.3). Composiciones sintetizadas de ferrita tipo espinela.

Fase:	Ferrita tipo espinela
Estequiometria:	Fe_3O_4
Material sintetizado:	$(\text{M}_x^{2+}\text{N}_z^{2+})\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x, z= 0.5$ y $\text{M}, \text{N}= \text{Mn}, \text{Co}$
Razón molar:	CM : AC: EG $\rightarrow 1:0.5:7.32$

El procedimiento utilizado en la preparación de estas composiciones fue el mencionado anteriormente para la Hexaferrita de Sr. Los tratamientos térmicos que se dieron a las Ferritas tipo espinela fueron los siguientes:

- 12 horas a 200°C a 3°C/min
- 3 horas a 400°C a 3°C/min
- 4 horas a 600°C a 3°C/min

Una vez sintetizados los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X, análisis termogravimétrico, magnetometría de muestra vibrante y microscopía electrónica de barrido.

2.2 Caracterización microestructural

La difracción de rayos X es utilizada para la identificación de fases y para determinar de manera indirecta el tamaño del cristal. La microscopía electrónica de barrido se usa para observar la morfología del material y determinar el diámetro de partícula. La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que proporciona información sobre la estructura cristalina del material.

2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Las radiaciones electromagnéticas de longitudes de onda comprendidas entre 0.02 y 100 Å se conocen como rayos X. Las distancias interplanares en un sólido cristalino son del orden de 1 a 10 Å y esto permite que los rayos X produzcan fenómenos de difracción, a partir de los cuales se puede determinar la estructura cristalina. Los rayos X se producen al hacer incidir sobre una placa metálica un haz de electrones acelerados mediante un potencial externo extremadamente alto, entre 15 y 45 kV. Los electrones proceden de un filamento incandescente, generalmente de wolframio que actúa como cátodo, y una placa metálica constituye el ánodo, ambos en un recipiente cerrado a muy alto vacío. Luego del choque de la corriente de electrones sobre el ánodo, éste emite fotones de longitudes de onda correspondientes a los rayos X. Esta emisión de energía es consecuencia de que los electrones del haz poseen energía suficiente para arrancar otros electrones de los orbitales más profundos en los átomos metálicos del ánodo. Una vez producida esta ionización, otros

electrones de los orbitales más externos decaen a esos orbitales profundos y se libera energía en forma de radiación electromagnética: $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ (h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda). La frecuencia de la radiación emitida es característica del metal que forma el ánodo, ya que cada elemento tiene una distribución energética específica en su configuración electrónica. Entre las radiaciones utilizadas en la difracción de rayos X están las de los ánodos de Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) y de Mo ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), la primera especialmente para muestras en polvo y la segunda para monocristales. Estas radiaciones son intensas y están formadas por dos haces de longitudes de onda muy próximas, K_{α_1} y K_{α_2} (las K_{β} se eliminan mediante el uso de filtros, formados por láminas metálicas que absorben dichas radiaciones), Figura (2.6). No obstante, se considera que la radiación emitida es monocromática [13].

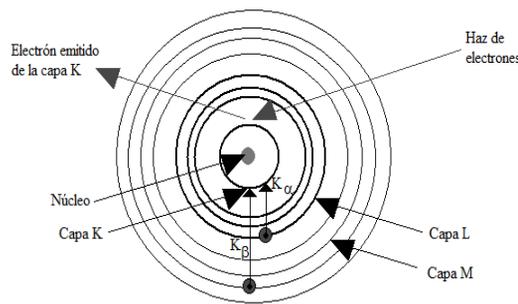


Figura (2.6). Los saltos $L \rightarrow K$ emiten radiación K_{α} , los saltos $M \rightarrow K$ emiten radiación K_{β} [13].

2.2.2 Cálculo del diámetro de partícula por rayos X

Generalmente es usado el término diámetro de partícula, pero el término diámetro del cristal es más preciso. Cuando el tamaño de los cristales individuales es menor que aproximadamente $0.1 \mu\text{m}$ (1000 \AA), se origina un ensanchamiento de los anillos de Debye, el alcance de la ampliación está dado por la fórmula de Sherrer ecuación (2.3):

$$B = 0.9\lambda / (t \cdot \cos\theta) \quad (2.3)$$

Donde $B = FWHM$ es el ancho a la altura media de la línea de difracción ensanchada sobre la escala 2θ (radianes) y t es el diámetro de los cristalitos. Todas las líneas de difracción tienen un ancho medible, aún cuando el tamaño de los cristalitos exceda los 1000 \AA debido a causas tales como la divergencia del haz incidente, el tamaño de la muestra y el ancho de la fuente de rayos X. Pero el ancho B en la ecuación (2.3) se refiere únicamente a la anchura extra, debida al efecto del tamaño del cristal. En otras palabras, B es aproximadamente cero cuando el tamaño del cristal excede los 1000 \AA [76].

El error experimental al medir el tamaño del cristal usando la línea de ensanchamiento, se incrementa con el tamaño de éste. El tamaño del cristal deberá estar entre 0-500 Å ya que, en el intervalo de 500-1000 Å se necesitarían otras técnicas experimentales [76].

El diámetro del cristal es una cantidad que no puede ser medida experimentalmente. En la Figura (2.7) se da una representación esquemática de los términos: tamaño de partícula, tamaño del cristal, tamaño de cristalita y tamaño del dominio [95]. La Figura (2.7a) representa una *partícula* típica (grano secundario), la cual puede consistir de uno o más *cristales* (granos primarios). Los diferentes cristales pueden estar separados por fronteras de grano o interfaces cristalinas o amorfas. El tamaño de la partícula no se puede determinar por difracción de polvos. Algunos métodos usados para determinar el tamaño de la partícula son: microscopía electrónica, análisis del tamaño por laser, tamizado y otros. Las complicaciones para medir el diámetro de partícula aumentan si las partículas se aglomeran. En la Figura (2.7b) se muestran varios cristales. Para el tamaño del cristal se aplican los mismos principios que para el tamaño de partícula.

El tamaño de un cristal en general es igual o menor que el tamaño de partícula. Cada cristal puede consistir de una o más *cristalitas*, como se muestra en la Figura (2.7c). El tamaño de cristalita en general es igual o menor que el tamaño del cristal. El tamaño del cristal sí puede ser determinado por medio de la difracción de polvos, pero no directamente.

Cada cristal puede consistir de uno o más dominios que reflejan coherentemente, los cuales no necesitan estar conectados. En la Figura (2.7d) se muestra un cristalito, el cual está fracturado en dos dominios como resultado del defecto de apilamiento ABCBA (línea central) el cual se puede encontrar típicamente en estructuras FCC. Para una reflexión hkl , representada por el vector de difracción \vec{a} , puede haber dos dominios, pero solamente una cristalita. Contrario a esto para una reflexión hkl representada por el vector de difracción \vec{b} , puede haber dos dominios y dos cristalitas. Es importante hacer notar que el ensanchamiento de la línea es debido al tamaño del dominio, el cual no puede ser determinado por difracción de polvos. El tamaño de un dominio en general es igual o menor que el tamaño de cristalita. En conclusión, lo que Topas modela es el tamaño del cristal, determinado por difracción de rayos X de polvos [95].

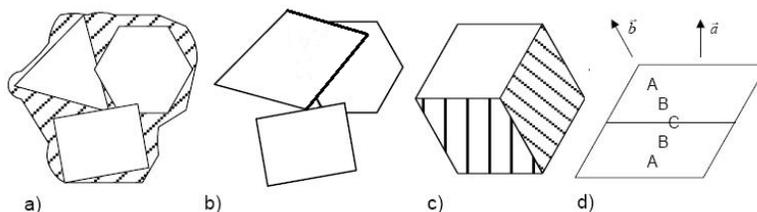


Figura (2.7). Representación esquemática de los términos tamaño de: a) partícula, b) cristal, c) cristalita, d) dominio [95].

2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido consiste en la formación de imágenes al enfocar un haz de electrones en un área muy reducida de la muestra, se barre la superficie de la misma moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promedio [77]. Esta técnica es útil para determinar la uniformidad y el tamaño de partícula promedio en la estructura de un material. El funcionamiento del microscopio electrónico de barrido Figura (2.8), se basa en el barrido de la superficie de una muestra con un haz de electrones cuyo diámetro es condensado entre 4 y 200 nm por lentes electromagnéticas formadas por bobinas a través de las cuales circula una corriente. Después de que el haz interacciona con la muestra se generan varios tipos de señales: electrones secundarios, retrodispersados, Auger, rayos, X, catodoluminiscencia, etc; los cuales son colectados por un detector específico para cada uno de ellos, finalmente son mostrados a la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos. La imagen representa las características de la superficie del espécimen. Una de las limitaciones es que la superficie de la muestra debe ser eléctricamente conductora o bien aplicarle una capa conductora delgada sobre su superficie [78, 79].

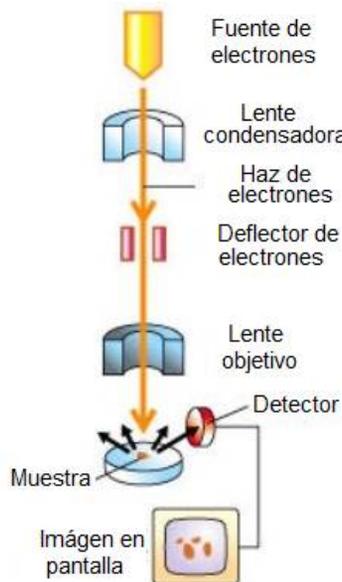


Figura (2.8). Microscopio electrónico de barrido [81].

La fuente de electrones produce un haz que es atraído a través del ánodo y condensado por la lente condensadora, posteriormente, es enfocado por las lentes objetivo en un punto muy fino sobre la muestra. Dentro de las lentes objetivo hay un conjunto de pequeñas bobinas de barrido, con un cierto voltaje que es producido por un generador de barrido y generan un campo magnético que dirige el haz de electrones de ida y vuelta en un patrón controlado llamado retícula [79].

Cuando el haz de electrones golpea la muestra, ocurre una serie de interacciones de las que provienen los electrones secundarios de la muestra, los cuales son colectados por el detector, transformados en voltaje y amplificados. El voltaje amplificado es dirigido a la retícula del tubo de rayos catódicos (CRT) y modula o cambia la intensidad de los puntos de luz sobre la superficie. Por ejemplo, si en un instante dado el haz de iones está sobre una zona alta de la superficie de la muestra, un gran número de electrones secundarios será detectado, elevando el voltaje en el detector lo que resulta en un punto brillante sobre la superficie del CRT. Si el haz de electrones se mueve a una zona profunda de la muestra, se detectarán pocos electrones y habrá un voltaje pequeño en el detector, resultando en un punto oscuro sobre la superficie del CRT. Entonces la imagen de SEM consiste de miles de puntos de intensidad variable sobre la superficie del CRT que corresponden a la topografía de la muestra [80].

La señal de los electrones secundarios (SE) tiene la mayor densidad comparada con las demás señales y por lo tanto la mayor resolución. Se originan cuando un electrón en el haz primario interacciona con un electrón en los átomos de la muestra y lo saca de su órbita con una cierta energía cinética, Figura (2.9a). Los SE se generan a diferentes profundidades de la muestra pero debido a su baja energía, menor a 50 eV, solo llegan al detector los que se emiten cerca de la superficie. Esta señal lleva información del relieve o topografía de la muestra [79].

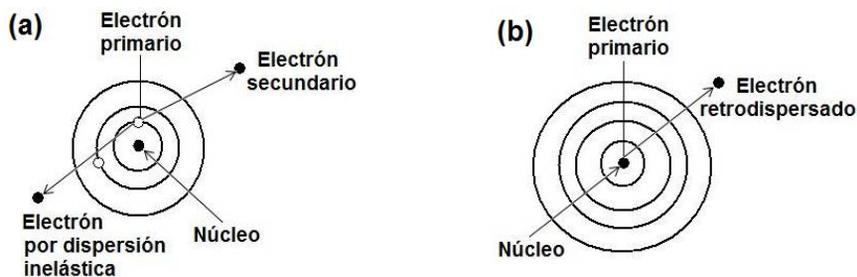


Figura (2.9). Producción de electrones (a) secundarios, (b) retrodispersados. (Modelo de Bohr).

Los electrones retrodispersados (BSE) tienen una energía mayor a 50 eV, pueden escapar de una profundidad mucho mayor hasta la superficie de la muestra y llegar al detector, Figura (2.9b). La señal se produce cuando un electrón del haz primario interactúa con el núcleo de un átomo y se dispersa elásticamente hacia fuera de la muestra. Esta señal proporciona información de la composición química por medio del contraste de la imagen. En zonas compuestas por elementos con número atómico grande, el haz primario tiene mayor posibilidad de interactuar con los núcleos produciendo una mayor cantidad de BSE, estas zonas se observan más claras, las zonas con número atómico pequeño se perciben más oscuras [78].

2.3.1 Espectroscopía por dispersión de rayos X (EDS)

Esta señal se genera de un volumen mucho mayor que el de los electrones secundarios o retrodispersados y de una profundidad mucho mayor, por lo que tienen poca resolución. Se producen después de que un electrón es expulsado de su órbita, entonces el átomo se vuelve inestable y para regresar a su estado de mínima energía, otro electrón de otro orbital llena la vacancia. Como la energía de los orbitales es diferente, al llenarse el hueco, la diferencia de energía entre los orbitales se libera como radiación característica de rayos X. La diferencia de energía es mayor cuando la transición se da entre los orbitales K-L ($K\alpha$) o K-M ($K\beta$) que entre los orbitales L-M ($L\alpha$) o M-N ($M\alpha$), debido a esto las difracciones de las líneas K tienen mayor intensidad en el espectro [78].

El microanálisis, consiste en el análisis de la composición química de una pequeña región en una muestra. El diámetro de la región analizada es de aproximadamente 1000\AA . El instrumento usado es elaborado como los tubos de rayos-X, en los cuales el espécimen es el blanco y el haz de electrones es enfocado en un pequeño punto sobre la muestra, entonces, los rayos X son colectados y analizados. La técnica puede ser aplicada a pequeñas partículas individuales o a través de regiones de una muestra grande para determinar el grado de variación de la composición en la región estudiada [79]. En un SEM se puede observar la estructura de fractura y de superficies pulidas o atacadas químicamente; la probabilidad de detección es del 0.1% para átomos con $Z > 11$ [82]. El SEM utilizado fue un JSM-7600F Jeol, el cual proporciona una resolución de 1 nm con aumentos desde 25x hasta 1,000,000x [83].

2.4 Microscopía electrónica de transmisión TEM

La microscopía electrónica de transmisión consiste en la formación de una imagen a partir de los electrones de un haz que logran atravesar la muestra estudiada y llevan información sobre la estructura interna de la misma, llamados electrones transmitidos. La formación de imágenes consiste en iluminar un área relativamente grande de la muestra con un haz fijo y adaptar un sistema electro óptico para la amplificación de la imagen [77].

La fuente de electrones produce un haz que pasa a través de unas lentes condensadoras e incide sobre la muestra, al atravesar el sólido cristalino los electrones se difractan. El microscopio electrónico de transmisión (TEM), Figura (2.10), puede ser operado de manera que se produzca un patrón de difracción o una imagen del área iluminada por los electrones [77].

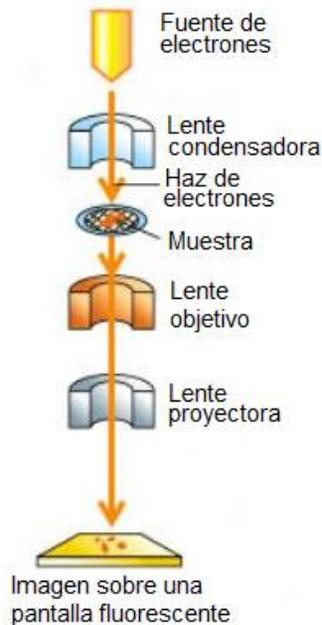


Figura (2.10). Microscopio electrónico de transmisión [81].

Los fenómenos que permiten hacer esto se producen en la lente objetivo, como resultado, tanto el haz transmitido como los haces difractados se reunirán en distintos puntos sobre el plano focal, atrás de la lente, formándose un patrón de difracción. Posteriormente, se reúnen todos los haces que provienen de un punto creándose una imagen real. Una vez que los electrones dejan la lente objetivo puede ponerse un diafragma en el plano focal, de manera que solo se permita pasar uno de los haces enfocados allí. Si se deja el transmitido, se dice que se hace microscopía de campo claro y si es uno de los haces difractados el que forma la imagen se denomina campo oscuro. La amplificación de la imagen real formada detrás de la lente objetivo se lleva a cabo por las lentes intermedia y proyectora. Las diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran en una pantalla fluorescente colocada en el plano imagen de la lente proyectora. Al variar la corriente en la lente objetivo o en la lente proyectora se varía la amplificación de la imagen real [77].

La difracción de electrones, es una técnica en la que se requieren electrones de energía del orden de decenas de keV. Si llamamos \bar{k}_0 al vector de onda del haz incidente y \bar{k} al del haz difractado, las condiciones de difracción denominadas condiciones de Laue, se expresan por el par de ecuaciones siguientes [2]:

$$|\bar{k}_0| = |\bar{k}|, \quad \bar{k} - \bar{k}_0 = \bar{g} \quad \bar{g} = \text{vector de la red recíproca} \quad (2.4)$$

La primera ecuación garantiza que el proceso de dispersión es elástico y la segunda indica la conservación del momento, salvo traslaciones en la red. Las ecuaciones vectoriales (2.4) son equivalentes a la expresión $2d \sin \theta = n\lambda$ donde d es el espacio entre planos correspondiente al vector \bar{g} , λ es la longitud de onda de los electrones y n es un entero.

Dependiendo de la geometría del haz incidente respecto a la muestra, Figura (2.11), se produce la difracción de electrones por transmisión (THEED) o por reflexión (RHEED) [2].

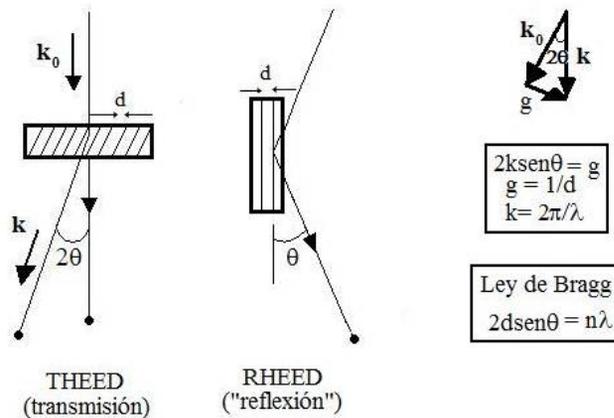


Figura (2.11). Difracción de electrones en transmisión THEED y reflexión RHEED [2].

En el primer caso (THEED), los electrones tienen que atravesar toda la muestra, por lo que se requiere que esta sea lo suficientemente delgada, para que la absorción no sea excesiva, el voltaje de aceleración de los electrones es de aproximadamente 100 kV y el espesor máximo para un metal típico es del orden de 100 nm, por lo que la información obtenida es representativa del volumen del material. En el caso de (RHEED), el ángulo de incidencia es casi rasante, lo que se traduce en que los electrones penetran pocas capas atómicas; se pueden emplear muestras masivas pero la información obtenida concierne casi exclusivamente a la superficie [2].

Para observar el tamaño y estado de agregación de las partículas de las ferritas sintetizadas, se usó un microscopio electrónico HRTEM, JEM2010FEG, haciendo incidir un haz de electrones excitado a 200 keV. Las muestras fueron preparadas dispersando las partículas en rejillas TEM de carbón recubierto con cobre.

Si en el microscopio electrónico de transmisión el haz de electrones es acelerado por una diferencia de potencial del orden de kV [kVolts], entonces la longitud de onda asociada al movimiento de los electrones esta dada por la siguiente ecuación [97]:

$$\lambda = \frac{h}{[2m_0 eV(1+eV/2m_0 c^2)]^{1/2}} \text{ \AA} \quad (2.5)$$

La cual se obtiene de la ecuación relativista de De Broglie. El voltaje utilizado para acelerar el haz es de 120 kV, el cual, sustituido en la ecuación anterior corresponde a una longitud de onda $\lambda = 0.0335 \text{ \AA}$.

La relación que permite conocer la distancia entre los planos de difracción se obtiene midiendo la distancia (R) que separa al haz transmitido del difractado, esto se hace directamente en el patrón de difracción y depende de su amplificación. La distancia entre planos se obtiene en términos de la longitud de cámara (L) que se necesitaría para producir la misma amplificación en una cámara de difracción convencional, es decir, sin lentes, el valor de L en el microscopio utilizado para obtener los patrones de difracción es de 100 cm. En la Figura (2.12) se muestra un diagrama de una cámara de difracción [98].

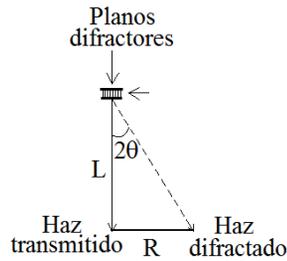


Figura (2.12). Diagrama de una cámara de difracción para simular la amplificación de los patrones obtenidos por las lentes del microscopio.

De la Figura (2.12) se tiene que

$$\frac{R}{L} = \tan(2\theta) \quad (2.6)$$

De la Ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.7)$$

Considerando $n=1$:

$$2\sin\theta = \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (2.8)$$

Y para ángulos pequeños

$$\tan (2\theta) = 2\sin\theta \quad (2.9)$$

Por lo tanto igualando las ecuaciones (2.6) y (2.9) y sustituyendo (2.8) se obtienen la ecuación que permite conocer la distancia interplanar de una familia de planos de difracción [98]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda L}{R} \quad (2.10)$$

2.5 Caracterización magnética

La magnetometría de muestra vibrante se utiliza para medir la curva de histéresis de un material magnético y determinar sus propiedades magnéticas. El TGA magnético es utilizado para determinar de manera indirecta la temperatura a la que ocurre la transición ferromagnética-paramagnética del material.

2.5.1 Magnetometría de muestra vibrante (MMV)

Para obtener la curva de histéresis de una muestra magnética en el MMV, la muestra se coloca entre una configuración de bobinas detectoras y se aplica un campo magnético H para variar la magnetización de la muestra y obtener su curva de histéresis.

En esta técnica, la muestra se coloca en el extremo de una varilla no magnética, el otro extremo está unido a un vibrador mecánico. El campo magnético oscilante de la muestra en movimiento induce una f.e.m. alterna en la bobina de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético de la muestra. Esta f.e.m. alterna se filtra y amplifica con un amplificador provisto con una señal de referencia a la frecuencia de vibración, la cual proviene de un sensor óptico, magnético o capacitivo acoplado al sistema de conducción. El arreglo de la bobina de detección mostrada en la Figura (2.13), consiste en un par de bobinas balanceadas que cancela las señales debidas a las variaciones en el campo aplicado. El aparato se calibra con un material de momento magnético conocido, que es del tamaño y forma de la muestra que se quiere medir y también debe ser de permeabilidad similar. La frecuencia de vibración está por debajo de 40 Hz. La amplitud de vibración es de unos pocos milímetros y está determinada por la geometría del sistema mecánico o por la señal de ajuste del motor lineal [12].

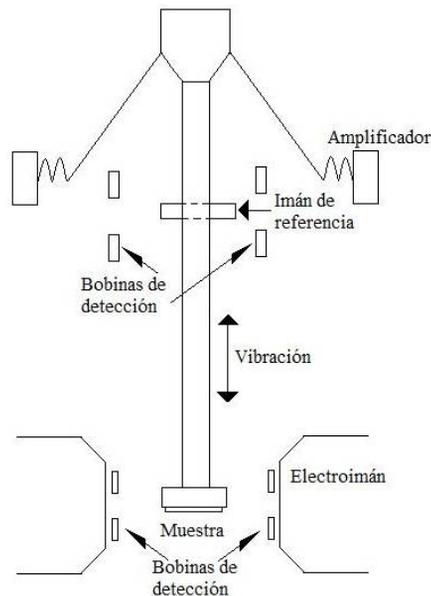


Figura (2.13). Esquema del Magnetómetro de muestra vibrante [12].

El MMV es utilizado para medir sustancias magnéticas duras y suaves, puede detectar un momento magnético de aproximadamente $10^3 \text{ emu} = 1 \text{ A}\cdot\text{m}^2$. Esto corresponde a la magnetización de saturación de aproximadamente 0.04 micro gramos de Fe, lo cual sugiere tener cuidado en la limpieza cuando se miden muestras pequeñas o magnéticamente débiles. El MMV se usa para la obtención de curvas de magnetización o ciclos de histéresis de materiales magnéticos. También puede ser adaptado para medir a altas y bajas temperaturas, ya que solamente la muestra y la varilla vibrante deberán ser calentadas o enfriadas [12].

Para caracterizar las propiedades magnéticas del material sintetizado, se usó un magnetómetro de muestra vibrante marca LDJ 9600 con un campo máximo aplicado de 1.6 T. El equipo mide el momento magnético total de la muestra en función del campo magnético aplicado H .

2.5.2 Análisis termogravimétrico magnético (MTGA)

El Análisis térmico (TA) se refiere a un grupo de técnicas en las que una muestra de material está sujeta a un cambio controlado en la temperatura mientras se mide continuamente alguna propiedad física del material. La Termogravimetría (TG) es una técnica basada en el cambio del peso de una sustancia como función de la temperatura, e indica cuánto peso está perdiendo el material [84].

El análisis termogravimétrico magnético (MTGA), es una técnica de análisis térmico para detectar las transiciones de fase en un material, es una variante del (TG) donde la muestra se coloca en un gradiente de campo magnético y se monitorea su peso aparente en función de la temperatura [8]. El instrumento utilizado Figura (2.14a), es una termobalanza que básicamente consiste en una balanza de precisión, un horno con un controlador de temperatura y un programa para registrar los datos.

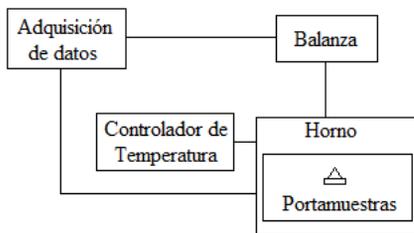


Figura (2.14a). Diagrama de bloques de una termobalanza.

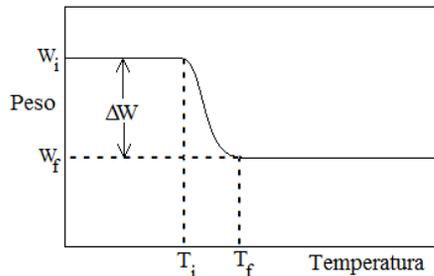


Figura (2.14b). Termograma para una reacción de descomposición de un escalón

La termobalanza es del orden de miligramos y proporciona un continuo y preciso registro del peso (W) de la muestra como una función de la temperatura (T), desde temperatura ambiente hasta 1000 °C o más; con la capacidad de registrar directamente el porcentaje en el cambio del peso. El portamuestras es colocado dentro de una zona uniformemente caliente dentro del horno y sin interacción con el embobinado del horno. El horno trabaja en un intervalo de velocidades y en vacío o con diferentes condiciones atmosféricas [84].

El termograma de la Figura (2.14b) contiene la curva termogravimétrica TG, la cual representa la variación del peso (W) como una función de la temperatura (T), proporcionando información sobre el mecanismo de descomposición, los parámetros cinéticos o las transiciones de fase. La muestra de unos pocos miligramos en peso, se calienta a velocidad constante, en un intervalo de 1 a 20 °C/min. Si la muestra es térmicamente estable tiene una masa y un peso constante W_i y se dibuja una meseta con un porcentaje en el cambio del peso igual a cero ($W\% = 0$) paralela al eje de temperatura, desde temperatura ambiente hasta una cierta temperatura T_i a la que comienza a descomponerse. La temperatura inicial T_i , es la temperatura a la cual el cambio de masa alcanza una magnitud que la termobalanza puede detectar. La temperatura final T_f es la temperatura a la cual el cambio en la masa alcanza un máximo, esto quiere decir que el cambio de fase se ha completado, lo cual corresponde al peso del residuo W_f . Los pesos W_i , W_f y la diferencia en peso ΔW son las propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usadas para hacer cálculos cuantitativos de cambios en la composición. En contraste, las temperaturas T_i y T_f dependen de variables tales como la velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido (por ejemplo tamaño de partícula) y la atmosfera sobre la muestra. El grado de descomposición de un material se incrementa disminuyendo la velocidad de calentamiento y no solo depende de la temperatura sino también del tiempo. Una velocidad de calentamiento más lenta da más tiempo para que ocurra la descomposición [76, 84].

Para el caso de muestras magnéticas, al iniciar la medición se coloca un imán debajo de la termobalanza, por lo que el peso registrado tendrá dos contribuciones: la del peso de la muestra y la fuerza debida a la interacción del imán. A la temperatura de Curie, el material pasa al estado paramagnético y la interacción con el imán desaparece, presentándose un cambio drástico en la curva peso vs temperatura [76].

Las condiciones para realizar el análisis termomagnético de las ferritas fueron: Una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un flujo de Argón a una velocidad de 5 %/min. En un intervalo de temperatura desde temperatura ambiente hasta 500 °C. Las pruebas se realizaron en una termobalanza TA instruments modelo Q5000SA equipada con una cámara de control de humedad.

Capítulo 3

3 Resultados y discusión

3.1 Resultados y discusión para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

3.1.1 Caracterización estructural de la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Originalmente, en el proceso Pechini diseñado para preparar titanatos, niobatos y zirconatos, a la solución de sales se le agrega el ácido cítrico y el etilenglicol, Figura (3.1.1a) [86], de esta manera ocurren dos procesos simultáneamente, se quelatan los iones metálicos y se forma la resina. Una de las modificaciones sugeridas para este proceso que se reporta en la literatura, consiste en preparar el gel polimérico de ácido cítrico y etilenglicol por separado antes de mezclarlos con la solución de nitratos, Figura (3.1.1b) [87]. Aquí el primer proceso es formar la resina y posteriormente quelatar los iones, para evitar la competencia entre ambos procesos. Otra variante, consiste en preparar por separado cada una de las sales con las correspondientes cantidades de ácido cítrico y etilenglicol, Figura (3.1.1c) [87]. De esta forma se quelatan los iones metálicos y se forma la resina de manera simultánea para cada una de las sales metálicas por separado. Estas modificaciones se hacen con el fin de obtener una resina suave y sintetizar partículas pequeñas nanométricas y homogéneas [88].

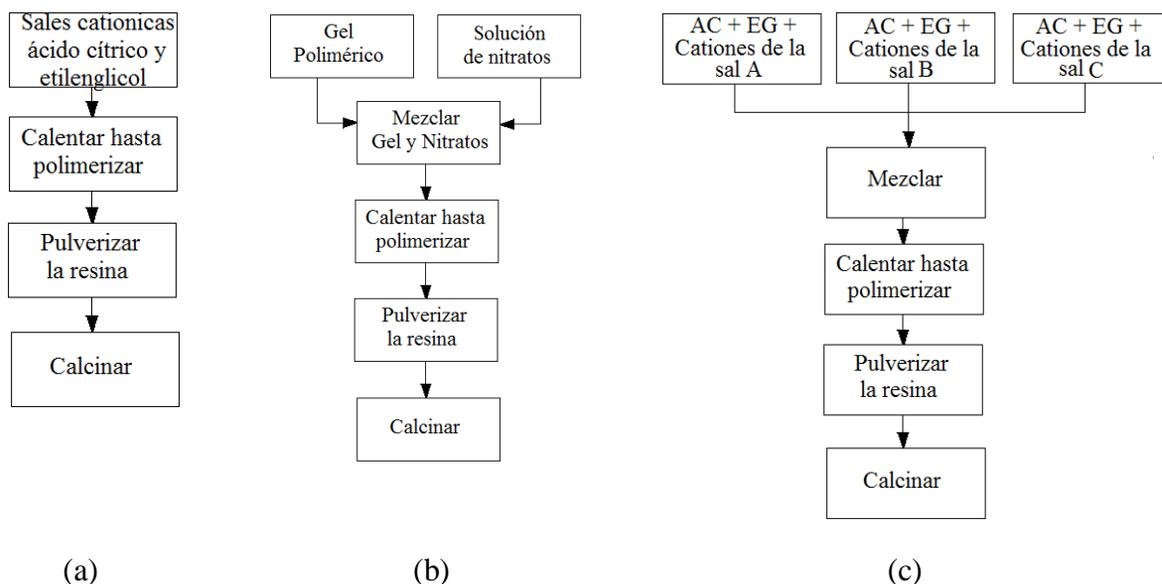


Figura (3.1.1). (a) Método Pechini original (b) y (c) modificaciones al método Pechini.

Siguiendo los procesos (a) y (b) del método Pechini, Figura (3.1.1), en el último paso, que es la calcinación, se le dan varios tratamientos térmicos al polvo sintetizado para obtener la ferrita hexagonal.

El producto sintetizado es una resina amorfa a la cual se le da un tratamiento térmico a 200°C para secarla completamente. A partir de los 400 °C, se obtiene la fase de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con estructura tetragonal, Figura (3.1.2a), a 700 °C se forma la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), Figura (3.1.2b) y empieza a formarse la hexaferrita. Entre 800 y 900 °C la hexaferrita está completamente formada, Figura (3.1.2c).

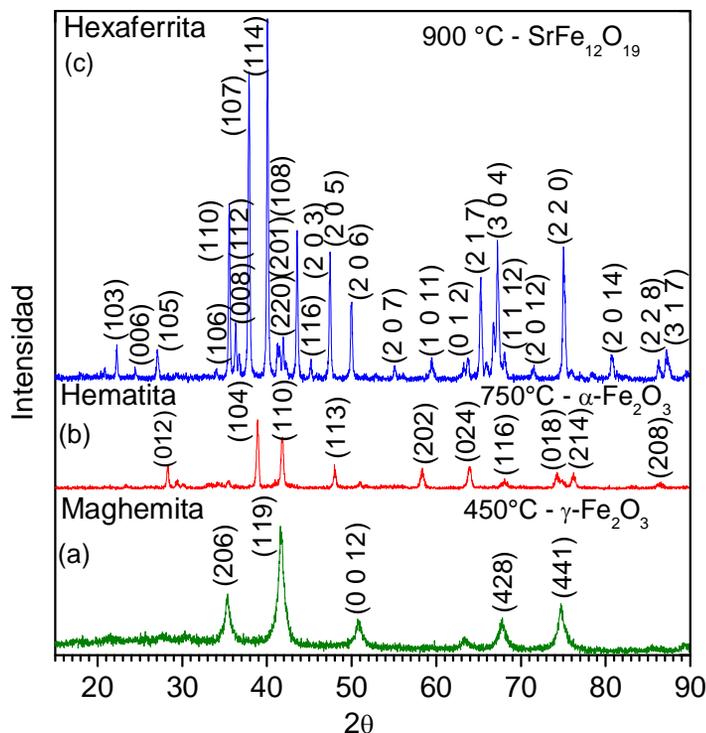


Figura (3.1.2). Fases intermedias en el proceso de formación de la Hexaferrita de Sr.

La Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es un óxido de hierro que se forma fácilmente al poner en contacto iones metálicos Fe^{+3} con las moléculas de oxígeno diatómico (O_2) del medio ambiente. Dos electrones de valencia de los iones Fe^{+3} forman un doble enlace con dos iones O^{-2} y otro electrón se enlaza a un tercer ión O^{-2} mediante un enlace sencillo, Figura (3.1.3). El ion O^{-2} atrae fuertemente a los electrones de valencia del Fe^{+3} ya que su electronegatividad (3.44 MJ/mol) es mayor que la del Fe^{+3} (1.96 MJ/mol) [89].

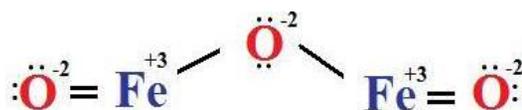


Figura (3.1.3). Estructura de Lewis de la hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

En este trabajo, para preparar la hexaferrita de Sr se propuso hacer una modificación diferente al método Pechini. Esta modificación consistió en disolver las sales de los nitratos por separado en agua desionizada. Una vez disueltas se mezclaron todas con agitación magnética. El gel polimérico se preparó aparte y después se mezcló lentamente con las sales de los Nitratos, Figura (3.1.4).

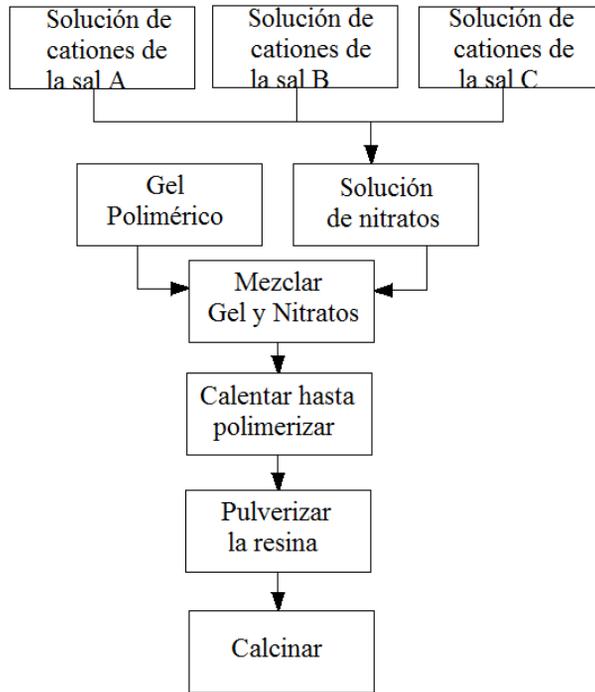


Figura (3.1.4). Procedimiento seguido en este trabajo para la preparación de la Hexaferrita de Sr.

El pH de la solución final fue un pH ácido de 2.0. La razón molar de cationes y ácido cítrico usada fue 1:1 [90], la razón molar entre el ácido cítrico y el etilenglicol se determinó a prueba y error, dejando fija la cantidad de ácido cítrico y probando con varias cantidades de etilenglicol hasta encontrar que la razón 1:14.7 producía una fase pura a una temperatura más baja, en tanto que la resina que se forma es muy suave.

El análisis de difracción de rayos X mostró que a 90 °C se tiene una resina amorfa. A esta resina se le dio un tratamiento térmico de 200 °C por 8 horas para secar completamente el polvo. También se le dio un tratamiento térmico de 400 °C por 3 horas con el que se formó una fase con estructura de maghemita, eliminando el material orgánico [91]. El punto de ebullición del etilenglicol es de 198 °C [87] y el del ácido cítrico es de 175 °C [92]. A 600 °C por media hora aún se tiene maghemita y empieza a formarse la estructura de la ferrita hexagonal, Figura (3.1.5).

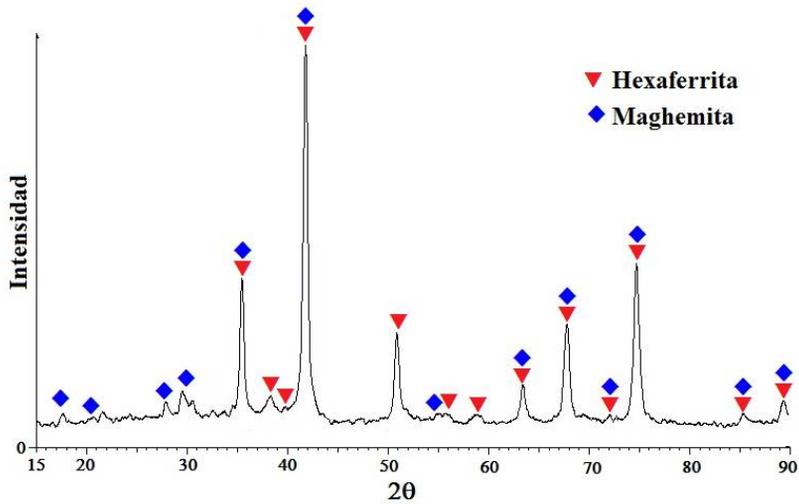


Figura (3.1.5). Diagrama de difracción de rayos X del polvo después de un tratamiento térmico a 600°C por media hora.

Con la modificación hecha al método se encontró que de la fase maghemita se sigue la formación directa de la hexaferrita, sin que se forme antes la hematita como se observa en el difractograma. Sin embargo, durante el proceso de síntesis puede ocurrir que queden segregados iones metálicos con los cuales se puede formar la hematita durante el proceso de calcinado, la hematita se elimina arriba de los 1380 °C de acuerdo a la sección del diagrama de fases de la Figura (3.1.6) [93].

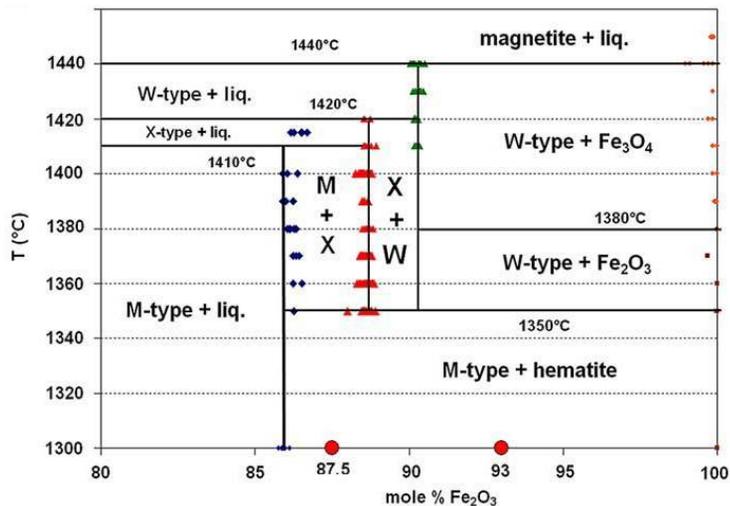


Figura (3.1.6). Sección del diagrama de fases SrO-Fe₂O₃ en aire, para las composiciones 80-100% Fe₂O₃ [93]. La estequiometría de las fases M, W y X está dada en la Figura (1.11).

Después de 12 horas a 600 °C se terminó de completar la fase de la Hexaferrita hexagonal con formula estequiométrica $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ preparada mediante el proceso mostrado en la Figura (3.1.5). La hexaferrita de Sr se obtuvo en forma de polvo de color guinda, Figura (3.7).



Figura (3.1.7). Polvo de hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Las difracciones fueron medidas con un paso de 0.02° , el tiempo de cada paso fue de 9 segundos y la fase se identificó con la tarjeta PDF: 01-084-1531 correspondiente al nonadeca oxido de estroncio y dodeca hierro (III), $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, Figura (3.1.8).

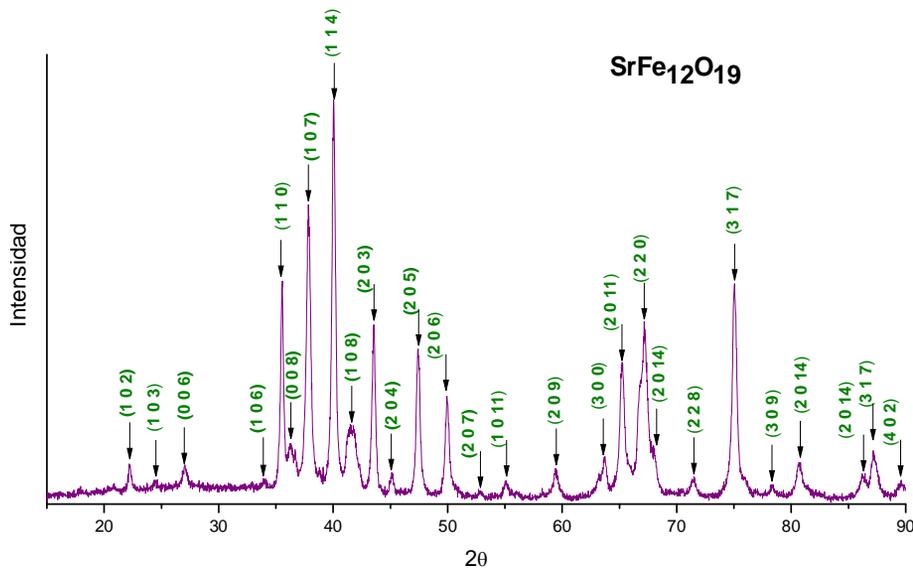


Figura (3.1.8) Difracciones de rayos X de la hexaferrita de Sr.

Se hizo una medición larga del polvo en un equipo de rayos X Bruker Advance 8 con un detector de tira múltiple (el ancho de la tira es de 0.075 mm) de estado sólido (Lynxeye) en geometría de Bragg-Brentano y configuración $\theta - \theta$, empleando un tubo de rayos X de haz fino (0.04x12 mm) con ánodo de cobre. La apertura de divergencia fue de 1.0 grado, con un colimador Soller de 2.5 grados en el haz primario y un colimador Soller de 4 grados en el haz secundario. No se usó ningún filtro para eliminar las líneas K_{β} de emisión del cobre. El refinamiento del difractograma para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se muestra en la Figura (3.1.9).

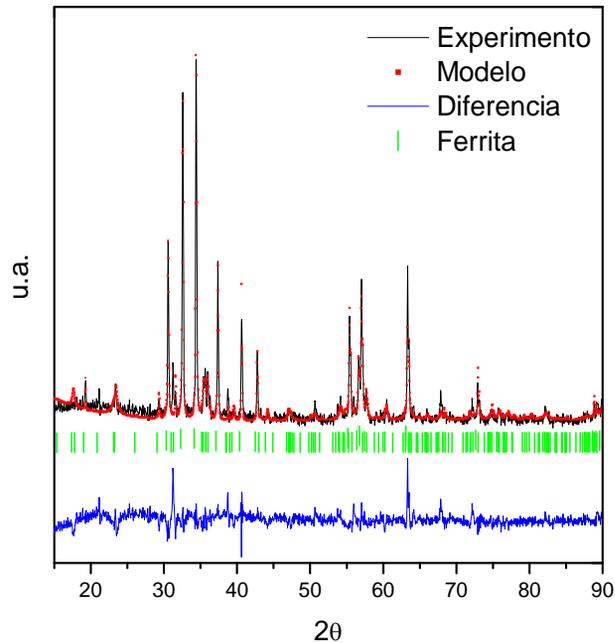


Figura (3.1.9). Grafica del Refinamiento Rietveld para $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, ($R_{wp} = 3.605$).

Para modelar los datos del refinamiento se utilizó el programa TOPAS-Academic V4.1. Para calcular el diámetro del cristal, TOPAS-Academic utiliza la aproximación de una función doble Voigt para obtener un promedio del volumen y de los esfuerzos debido a los defectos en el cristal. Considera cristales individuales y modela el ensanchamiento de las difracciones en términos de funciones tipo Lorentziana y Gaussiana y grafica la intensidad contra 2θ .

En la Tabla (3.1.1) se reportan los valores de la fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, con grupo espacial $P6_3/mmc$ obtenidos al modelar el difractograma de rayos X con el programa Topas-Academic.

Tabla (3.1.1). Parámetros obtenidos del refinamiento y comparados con los parámetros reportados en la Ficha PDF: 01-084-1531 de la fase SrFe₁₂O₁₉.

Parámetro	Refinado	Reportado
Parámetros de red (Å)	a=5.891 (0.00033), c=23.084 (0.00208)	a= 5.8844, c=23.05
D _g (nm)	61.47265 (1.47400)	—
Masa molar (gr)	1061.646	1061.77
Volumen (cm ³)	693.798852	691.2
ρ (g/cm ³)	5.084	5.102
Rwp	3.604	—

En la Tabla (3.1.2) se presenta la cristalografía inicial [94] de la cual se partió para refinar las posiciones atómicas y la cristalografía final obtenida del refinamiento.

Tabla (3.1.2). Tabla de comparación de los parámetros refinados y los reportados.

Cristalografía		Inicial [94]			Final		
Átomo	Sitio	x	y	z	x	y	z
Sr	4e	0.6666	0.3333	0.25	0.6666	0.3333	0.2500
Fe1	2a	0	0	0	0	0	0
Fe2	2b	0	0	0.2542	0	0	0.2736 (0.00621)
Fe3	4f1	0.3333	0.6666	0.0272	0.3333	0.6666	0.03958 (0.0008)
Fe4	4f2	0.3333	0.6666	0.1909	0.3333	0.6666	0.1951 (0.00059)
Fe5	12k	0.1689	0.3378	-0.1093	0.1689	0.3358 (0.00276)	0.1118 (0.00050)
O1	4e	0	0	0.1516	0	0	0.2636 (0.02838)
O2	4f	0.3333	0.6666	-0.0552	0.3333	0.6666	-0.0639 (0.0021)
O3	6h	0.1817	0.3634	0.25	0.1817	0.3285 (0.01149)	0.25
O4	12k	0.1565	0.3130	0.0527	0.1565	0.2703(0.00501)	0.0674 (0.00223)
O5	12k	0.5047	1.0094	0.1508	0.5047	0.9989 (0.01016)	0.1688 (0.00249)

En la Tabla (B3.1.3) del apéndice B se presentan las distancias de enlace obtenidas del refinamiento, la primer columna indica los átomos y el número del átomo respecto a la posición atómica, la segunda columna muestra la distancia de enlace en Ångströms y en la tercer columna se especifican las posiciones equivalentes que pueden ocupar los átomos.

La Tabla (3.1.4) contiene los ángulos de enlace entre átomos y las posiciones de éstos. Para un ángulo entre el mismo tipo de átomos se tienen variaciones dependiendo de la posición en que se encuentren localizados.

Tabla (3.1.4). Ángulos (°) de enlace entre átomos y posición de cada átomo.

Átomos A—B—C	Ángulo (°)	Posiciones equivalentes
O3—Sr—O5	126.3° (14)	(0 0 0) (-2 -1 -1)
O4—Fe1—Fe5	75.1° (11)	(0 0 0) (0 0 0)
O3—Fe2—Fe5	88.6° (30)	(0 0 0) (0 0 -1)
O2—Fe3—O4	107.6° (14)	(0 0 0) (-1 0 0)
O3—Fe4—O5	163.4° (22)	(0 0 0) (0 0 0)
* O2(0)—Fe5—O2(2)	92.5 (16)	(0 1 0) (-1 0 0)
* O2(0)—Fe5—O2(12)	90.16° (24)	(0 1 0) (-1 0 0)
O5—Fe5—Fe5	90.08° (84)	(1 1 0) (-1 0 0)
O1—Fe2—O3	123° (17)	(0 0 0) (0 0 0)
O4—O2—Fe3	91.6° (14)	(0 0 0) (-1 0 0)
O4—O2—O5	120.6° (21)	(0 1 0) (-1 -1 0)
O1—O3—Fe2	29° (22)	(0 0 -1) (0 0 0)
Fe4—O3—O5	45.42° (91)	(0 1 0) (0 1 0)
O5—O3—O3	127.1° (16)	(-1 0 0) (0 0 0)
O3—O3—Sr	60.5° (11)	(0 0 0) (0 0 0)
O4—O4—Fe5	139.7° (12)	(0 0 0) (0 0 0)
Fe3—O4—O4	148.6° (87)	(0 1 0) (0 0 0)
O4—O4—O2	126.49° (54)	(0 0 0) (0 0 0)
Fe5—O5—O3	167.6° (27)	(0 1 0) (-1 0 0)
O3—O5—Sr	68.8° (18)	(0 1 0) (-1 0 0)
Sr—O5—O3	73.2° (15)	(-1 1 0) (-1 0 0)
O3-Fe2-O1	86.7° (12)	(0 0 0) (0 0 0)
O4-Fe1-O4	109.7° (16)	(0 0 0) (0 0 0)
Fe5—O2—Fe3	123.3° (12)	(0 1 0) (0 0 0)
Fe5—O2—Fe5	92.8° (17)	(0 1 0) (-1 0 0)
Fe2—O3—Fe4	160.8° (43)	(0 0 -1) (0 0 -1)
Fe4—O3—Fe4	72.4° (21)	(0 1 0) (0 1 -1)
Fe1—O4—Fe3	113.6° (23)	(0 0 0) (0 0 0)
Fe1—O4—Fe5	99.3 (73)	(0 0 0) (0 0 0)
Fe4—O5—Fe5	126.9° (30)	(0 0 0) (-1 0 0)
Fe5—O5—Fe5	85.8° (21)	(0 1 0) (0 1 0)

Los compuestos tipo M tienen una estructura ferrimagnética, es decir, los momentos magnéticos de los iones de Fe³⁺ en el cristal se alinean a lo largo del eje c de forma antiparalela. El alineamiento de los iones magnéticos se debe a la interacción de superintercambio a través de los iones de oxígeno.

En las Tablas (3.1.3 y 3.1.4) se presentan los datos de las distancias y los ángulos de enlace de los átomos a través de los cuales actúa la interacción de superintercambio. La Figura (3.1.10) ilustra las distancias y ángulos de enlace marcados con un asterisco en las Tablas (3.1.3 y 3.1.4) respectivamente, para un ión Fe^{3+} en un hueco octaédrico, que corresponde a un Fe5 en la Figura (1.10).

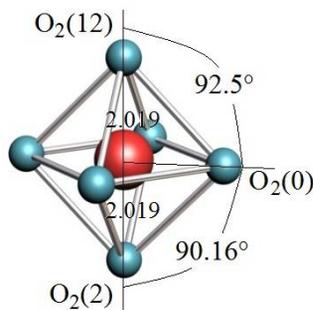


Figura (3.1.10). Distancias y ángulos de enlace para un ión Fe^{3+} en un hueco octaédrico en el sitio cristalográfico 12k.

La Tabla (3.1.5) se complementa con los datos obtenidos de la estructura cristalina de la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Tipo M, Figura (1.10), que muestra los sitios cristalográficos (12k, $4f_1$ $4f_2$, 2a, 2b) del hierro y el alineamiento de los momentos magnéticos. Además, los datos obtenidos del refinamiento se comparan con los reportados en la literatura.

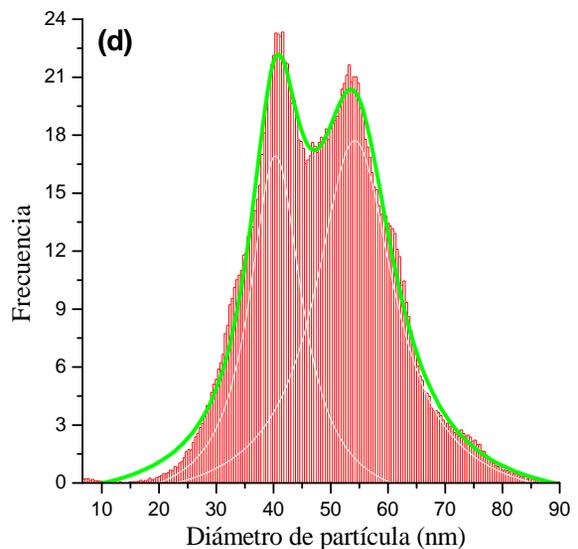
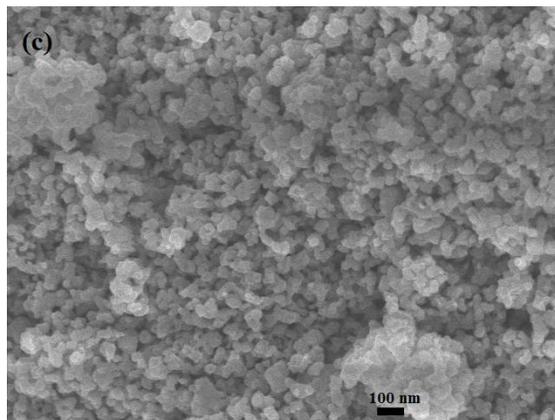
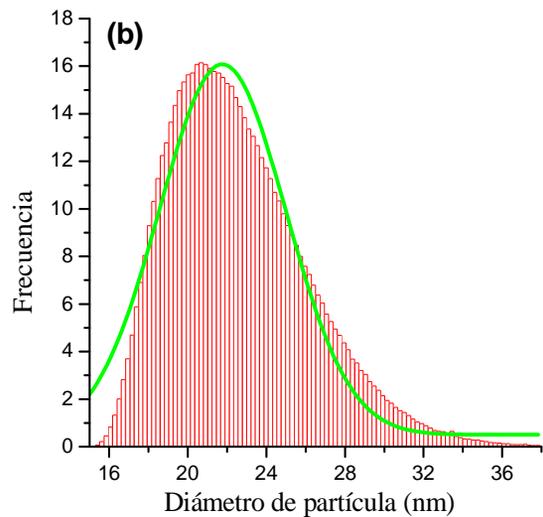
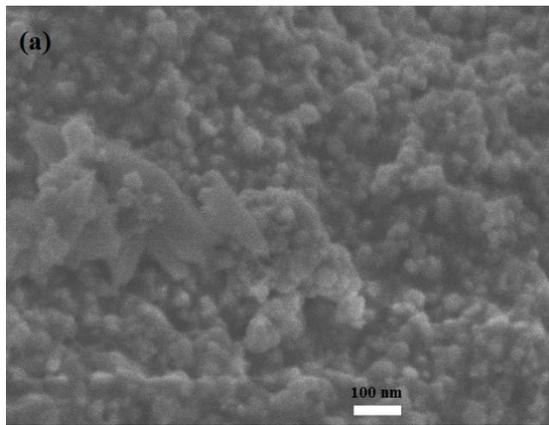
Tabla (3.1.5). Resumen de las distancias, ángulos de enlace entre átomos y valores reportados entre dos iones de hierro y un ión de oxígeno.

Enlace	d (Å)	Ángulo (°)	Reportado [d (Å)/ Ángulo(°)] [4]
$\uparrow \text{Fe5 (k)}-\text{O2}_S-\text{Fe3 (f1)} \downarrow$	2.019— 2.389	123.3°	1.907—2.107 / 121.00°
$\uparrow \text{Fe5 (k)}-\text{O2}_S-\text{Fe5 (k)} \uparrow$	2.019—2.019	92.8°	2.207—2.107 / 90.08°
$\uparrow \text{Fe2 (b)}-\text{O3}_R-\text{Fe4 (f2)} \downarrow$	1.766—2.142	160.8°	1.886—2.060 / 142.41°
$\downarrow \text{Fe4 (f2)}-\text{O3}_R-\text{Fe4(f2)} \downarrow$	2.142—2.142	72.4°	2.060—2.060 / 84.64°
$\uparrow \text{Fe1 (a)}-\text{O4}_S-\text{Fe3 (f1)} \downarrow$	2.083—2.125	113.6°	1.997—1.907 / 124.93°
$\uparrow \text{Fe1 (a)}-\text{O4}_S-\text{Fe5 (k)} \uparrow$	2.083—1.983	99.3°	1.995—2.107 / 95.84
$\downarrow \text{Fe4 (f2)}-\text{O5}_R-\text{Fe5 (k)} \uparrow$	1.808—2.122	126.9°	1.975—1.928 / 127.88°
$\uparrow \text{Fe5 (k)}-\text{O5}_S-\text{Fe5 (k)} \uparrow$	2.172—2.164	85.8°	2.092—2.092 / 88.17°

Como se mencionó en el Capítulo 2, el diámetro de partícula no puede ser determinado mediante la difracción de rayos X en polvos. Sin embargo, sí se puede obtener un promedio de éste mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura (3.1.11) se muestran las micrografías tomadas en SEM, aquí se presentan las micrografías de las partículas para diferentes fases que se forman durante el proceso de síntesis de la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

También se presenta la gráfica de la distribución del diámetro de partícula calculada utilizando el programa *ImageJ*, con el cual, ajustando la escala, es posible medir la longitud aproximada de cada una de las partículas mostradas en la micrografía para luego, ajustar una función de distribución a los datos obtenidos.

En la Figura (3.1.11a) se observa la micrografía de SEM de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) formada a 400 °C, con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. Las partículas se observan con forma esférica el valor promedio del diámetro de partícula es de 21.76 nm. La distribución del diámetro de partícula se muestra en la Figura (3.1.11b). Se ajustó una función de distribución Gaussiana a los datos y su desviación estándar es de 3.21 nm.



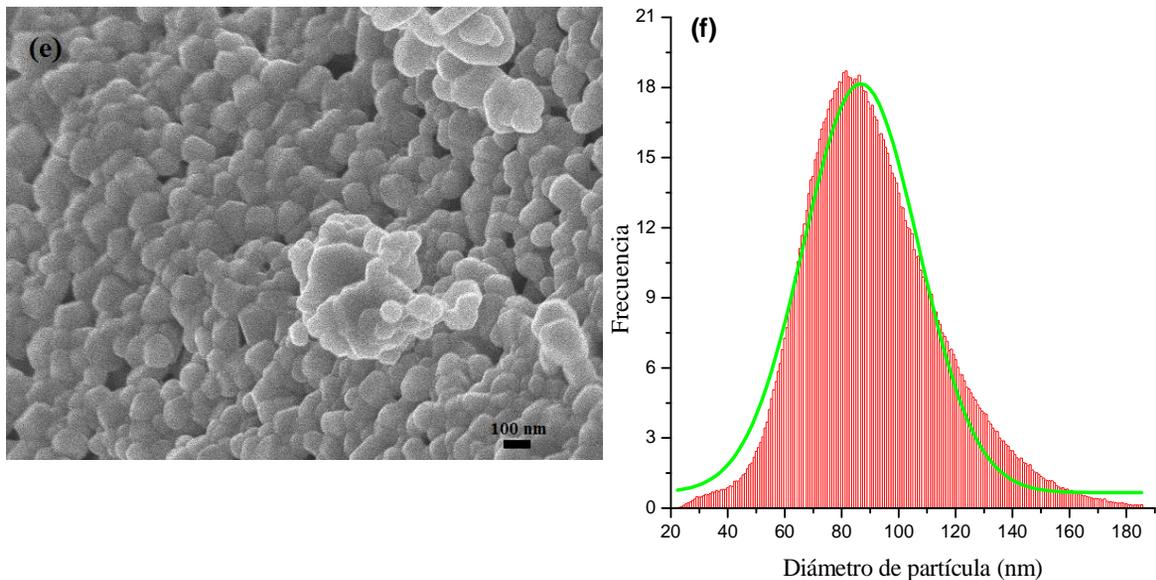


Figura (3.1.11). Micrografías de SEM e Histogramas: (a), (b) de la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a 400 °C. (c), (d) de la hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) después de un tratamiento térmico a 600 °C por 1/2 hora. (e), (f) de la hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) obtenida a 600 °C por 12 horas.

Después de media hora del siguiente tratamiento térmico a 600 °C, se tomó otra micrografía en el SEM, Figura (3.1.11c), para observar el crecimiento de las partículas. En dicha Figura se observa que el diámetro promedio aumentó aproximadamente en 15.0 nm, la velocidad de calentamiento fue de (7°C/min) y que las partículas aún conservan su forma esférica, Figura (3.1.11c), ya que de acuerdo a los rayos X, Figura (3.1.5), aún se tiene la fase maghemita y apenas empieza a formarse la hexaferrita. La distribución del diámetro de partícula se muestra en la Figura (3.1.11d). El valor promedio del diámetro es 40.98 nm y los valores de mayor frecuencia son 40.34 y 54.17 nm, las desviaciones estándar estimadas son 5.45 nm y 7.45 nm. La doble distribución de diámetros se atribuye a la aglomeración de las nanopartículas.

La fase de hexaferrita terminó de formarse después de un total de 12 horas a 600 °C. En la micrografía de la Figura (3.1.11e) se observa la morfología de las partículas, las cuales tienen forma de poliedros irregulares. En la Figura (3.1.11f) se muestra el histograma del diámetro de partícula correspondiente, del cual se tiene que el valor más frecuente es de 86.72 nm con una desviación estándar estimada de 20.15 nm. El diámetro promedio de las partículas aumentó aproximadamente 32.55 nm respecto al promedio de la micrografía tomada a 600 °C por media hora. Como se observa en el histograma, las partículas tienen una mayor distribución de diámetros desde 65 hasta 110 nm.

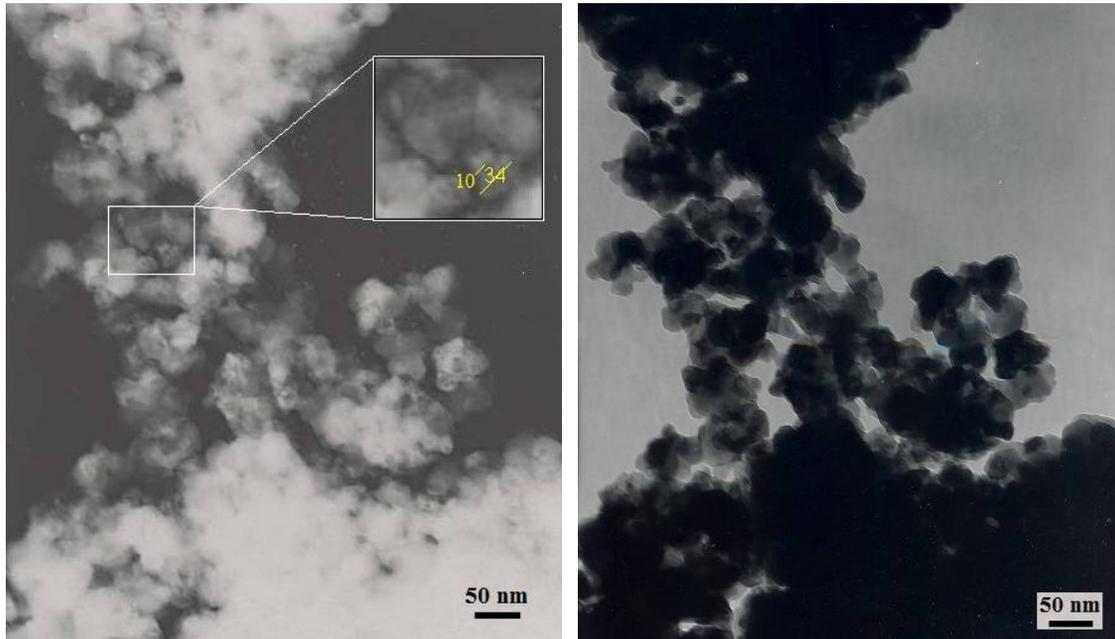


Figura (3.1.12). Micrografía de TEM correspondiente a la fase maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) obtenida a 600 °C por media hora. (Negativo y positivo).

En la Figura (3.1.12) se observa la micrografía tomada al polvo precursor de la hexaferrita de Sr($SrFe_{12}O_{19}$), después de un tratamiento térmico a 600 °C por media hora. En su mayoría, las partículas tienen la composición de maghemita que es un óxido de hierro con fórmula ($\gamma - Fe_2O_3$) que al tener geometría tetragonal (Tarjeta: 013-0458) es una molécula polar. Las partículas son muy pequeñas, del orden de 10.0 nm y se aglomeran en pequeños grupos de aproximadamente 35 nm, como se observa en la micrografía. Cuando se tienen nano partículas magnéticas, la interacción dipolar eléctrica domina sobre otras fuerzas incluyendo las interacciones de Van der Waals [96]. Las partículas o moléculas (ejem. H_2O) se aglomeran debido a la interacción dipolar eléctrica que hay entre ellas.

En una interacción dipolo-dipolo, si μ_1 y μ_2 son los momentos dipolares de cada uno de los dipolos respectivamente, la interacción se expresa como:

$$E = \frac{-2\mu_1\mu_2}{4\pi r^3 \epsilon_0} \quad (3.1.1)$$

Esta energía corresponde a la configuración (cabeza-cola) mostrada en la Figura (3.1.13a). La Figura (3.1.13b) ilustra otro tipo de configuración antiparalela que es más estable si las moléculas no son demasiado voluminosas. Las energías de estas dos configuraciones son iguales si el eje más largo es 1.12 veces mayor que el eje corto.

Para indexar el patrón de difracción de la Figura (3.1.14) se utilizó el programa ImageJ, se fija una escala respecto a la cual se hacen una a una las mediciones de R sobre el patrón de difracción. Sustituyendo el valor de R en la ecuación (2.10) se obtienen las distancias interplanares con su respectivo error relativo (valor absoluto de la diferencia entre el valor medido y el reportado, dividido entre el valor reportado) y se comparan con las de la tarjeta PDF: 013-0458 para asignar los índices de Miller (h k l) correspondientes a cada plano. La tarjeta corresponde a la fase maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$). Estos valores se reportan en la Tabla (3.1.6).

Tabla (3.1.6). Distancia (R) medida del difractograma, distancia interplanar (d_{hkl}), calculada y reportada e índices de Miller de la maghemita ($\gamma - Fe_2O_3$) obtenida a 600 °C – 1/2 hora.

R (cm) ± 0.01	d_{hkl} (Å)	(h k l)	d_{hkl} (Å) Tarjeta PDF
0.69	4.8520 ± 0.0087	(1 1 3)	4.81000
1.13	2.9628 ± 0.0063	(2 0 6)	2.94400
1.33	2.0666 ± 0.0074	(0 0 12)	2.08200
1.62	2.5170 ± 0.0027	(1 1 9)	2.51000
1.99	1.6824 ± 0.0097	(4 1 8)	1.69900
2.09	1.6019 ± 0.00006	(4 2 8)	1.60200
2.27	1.4748 ± 0.0019	(4 4 1)	1.47200

La Figura (3.1.15a) muestra la micrografía de TEM de las partículas de hexaferrita de estroncio una vez que la fase se formó completamente, (12 horas a 600 °C). Se observa que la mayoría de las partículas presentan forma de hexágonos irregulares y tienden a aglomerarse.

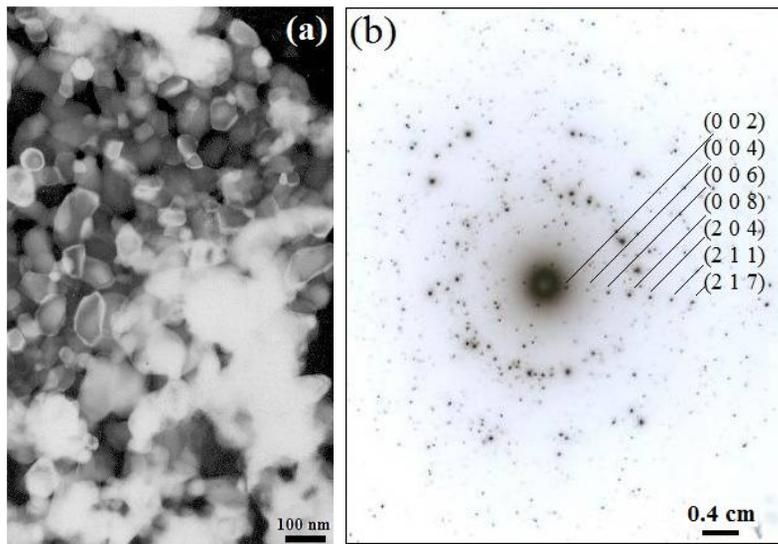


Figura (3.1.15). (a) Micrografía de TEM y (b) Difracción de electrones de la hexaferrita ($SrFe_{12}O_{19}$) obtenida a 600 °C por 12 horas.

De acuerdo a la Ficha PDF (01-084-1531) correspondiente a la hexaferrita de Sr, hay 129 planos que difractan en esta estructura, de cuales, el 90.7% difracta menos del 70% de la intensidad total. Debido a esto los anillos de la difracción de electrones de la Figura (3.1.15b) se observan difusos. Mientras que en la maghemita, Ficha PDF (00-001-1111) solo hay 21 planos que difractan de los cuales el 76.2% difracta menos del 30% de la intensidad total, por lo que los anillos se observan más marcados.

La Figura (3.1.15b) muestra el diagrama de difracción de electrones tomado a las partículas mostradas en la Figura (3.1.15a). La distancia R entre el haz transmitido y el difractado se midió directamente del patrón de difracción para calcular las distancias entre planos e identificar los planos que difractan.

De los planos (1 0 0) y (0 0 2) se pueden calcular los parámetros de red a y c de la celda hexagonal de la ferrita de estroncio. Utilizando los valores de la Tabla (3.1.5) y la ecuación de la distancia entre planos para un sistema hexagonal, ecuación (3.1.2), se pueden obtener los valores de los parámetros de red.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1.2)$$

En la Tabla (3.1.7) se presentan los valores de R medidos con el programa ImageJ y los valores de la distancia entre planos calculada con la ecuación (2.10), también contiene los valores de las distancias entre planos reportados en la tarjeta PDF: 084-1531 de donde se tomaron los índices de Miller para indexar el diagrama de difracción de electrones de la Figura (3.1.15b).

Tabla (3.1.7). Distancia (R), la distancia interplanar (d_{hkl}), calculada y reportada e índices de Miller de los planos de la fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ formada a 600 °C por 12 hrs.

R (cm)±0.001	d_{hkl} (Å)	(h k l)	d_{hkl} (Å) Tarjeta PDF
0.29	11.5448±0.0017	(0 0 2)	11.525
0.66	5.07272±0.0006	(1 0 0)	5.0694
0.58	5.77241±0.0017	(0 0 4)	5.76250
0.8801	3.804±0.0098	(0 0 6)	3.84167
1.16	2.8862±0.0017	(0 0 8)	2.88125
1.44	2.325±0.0023	(2 0 4)	2.33037
1.75	1.9131±0.0033	(2 1 1)	1.91943
2.01	1.6656± 0.0018	(2 1 7)	1.66258

En la Tabla (3.1.8) se hace una comparación de los valores de los parámetros de red a y c de la celda hexagonal de la fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ calculados del patrón de difracción de electrones de la Figura (3.1.15a), con los obtenidos del refinamiento Rietveld usando el diagrama de

difracción de RX y el valor reportado en la Ficha PDF: 084-1531. También se reporta el error relativo del valor calculado respecto al reportado.

Tabla (3.1.8). Parámetros de red calculados y reportados de la hexaferrita: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Índice/ Parámetro (Å)	Difrac. de elec.	Refinamiento	Reportado
(1 0 0)	a=5.8574	a=5.891 (0.00033)	a= 5.8844,
(0 0 6)	c=23.0896	c=23.084 (0.00208)	c= 23.05
Error relativo (a)	± 0.0046	± 0.0011	
Error relativo (c)	± 0.0017	± 0.0015	

De la micrografía de la Figura (3.1.15a) se obtuvo el histograma con la distribución de tamaños de partícula, Figura (3.1.16). Los datos fueron ajustados con una función de distribución Gaussiana, el valor promedio del diámetro del cristal es de 56.45 nm y su desviación estándar estimada es de 17.15.

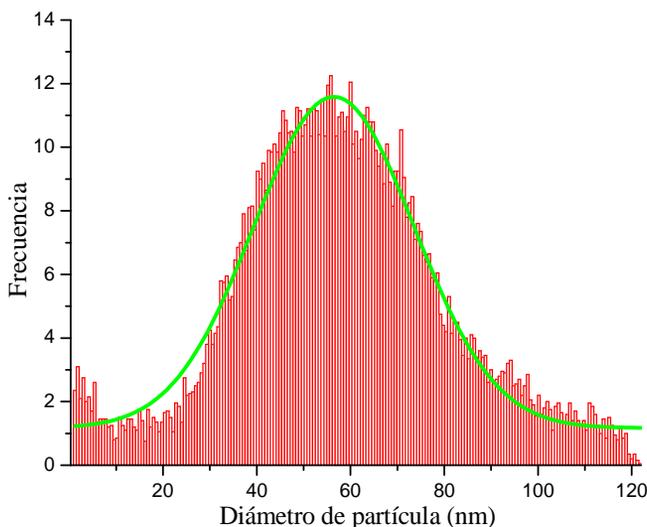


Figura (3.1.16). Histograma de la hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$), obtenida a 600 °C por 12 horas.

En la Tabla (3.1.9) se muestra un resumen con los valores del diámetro de partícula calculado a partir de las micrografías tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Los diámetros calculados por TEM son en promedio 35 nm menores que los calculados por SEM. Se observa que al aumentar la temperatura hay un cambio de fase y va aumentando el diámetro de partícula.

Tabla (3.1.9). Tabla de comparación del diámetro de partícula calculado por SEM y TEM.

Fase	(SEM) $D_{\text{Partícula}}$ (nm) (σ (nm))	(TEM) $D_{\text{Partícula}}$ (nm) (σ (nm))
Maghemita ($\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$) 400°C 4H	24.32 (3.75)	—
Hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 600° 0.5 H	40.34 (5.45), 54.17 (7.45)	—
Hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) 600° 12 H	86.72 (20.15)	56.45 (17.45)

3.1.2 Caracterización magnética de la hexaferrita SrFe₁₂O₁₉

En la Figura (3.1.17) se muestra el ciclo de histéresis a temperatura ambiente de la hexaferrita SrFe₁₂O₁₉ obtenida a 600 °C por 12 horas. J es llamada polarización magnética y se define como $J = \mu_0 M$ [T] donde M es la magnetización.

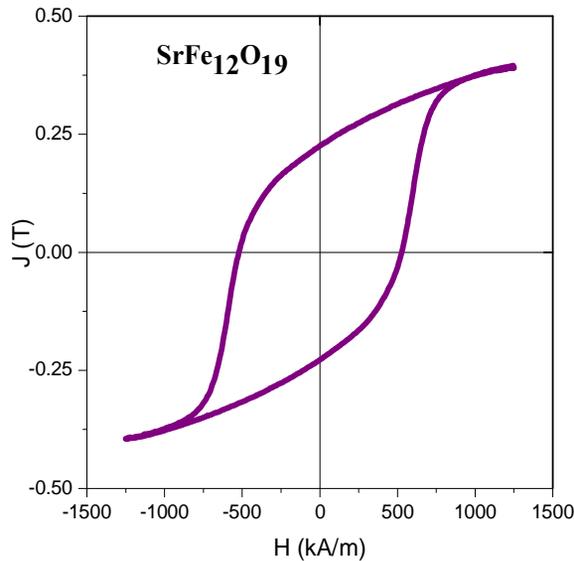


Figura (3.1.17). Ciclo de histéresis de la hexaferrita (SrFe₁₂O₁₉).

Esta muestra presenta el comportamiento típico de los materiales magnéticos duros, en virtud del alto valor de campo coercitivo H_c que muestra la curva ($H_c = 526.4$ kA/m), el cual se compara con las coercividades de aleaciones NdFeB de bajo contenido de tierras raras, con valores de H_c entre 280 y 500 kA/m [58]. La histéresis de la hexaferrita también se obtuvo en un SQUID con un campo máximo de 3978.87358 kA/m, alcanza una saturación de 0.445 T a un campo de 2742.402 kA/m mientras que la saturación reportada (es de 0.48 T [17]). Las propiedades magnéticas de esta muestra se resumen en la Tabla (3.1.10) que contiene los valores de las propiedades magnéticas de la hexaferrita (SrFe₁₂O₁₉) sintetizada a 600 °C por 12 horas. La grafica para la T_c se muestra en la Figura (3.1.20).

Tabla (3.1.10). Valores de las propiedades magnéticas de la Hexaferrita (SrFe₁₂O₁₉).

Propiedad magnética	Valor
Polarización máxima ($J_{\text{máx}}$)	0.395 T
Remanencia (J_r)	0.225 T
Cociente ($J_r/J_{\text{máx}}$)	0.577
Coercitividad (H_c)	523.273 kA/m
Densidad de energía máx. ($BH_{\text{máx}}$)	8.48 kJ/m ³
Temperatura de Curie (T_c)	733 K

Una de las propiedades intrínsecas más importantes para el estudio de materiales magnéticos duros es la constante de anisotropía K_1 , la cual puede determinarse a partir del análisis conocido como “ley de la aproximación a la saturación” [17]. De acuerdo a este análisis, en materiales policristalinos con granos de geometría uniaxial, en la región de campo magnético en el que la curva de histéresis $M(H)$ se aproxima a la saturación, la parte lineal de dicha curva puede describirse analíticamente mediante la siguiente expresión:

$$J(H) = M_s \left(1 - \frac{4 K_1^2}{15 J_s^2 H^2} \right) \quad (3.1.3)$$

Esta expresión permite calcular el valor de K_1 y J_s mediante el ajuste lineal de los datos, $J = J \left(1/H^2 \right)$, del que se obtuvieron los siguientes valores: $K_1 = 2.7 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ y $J_s = 0.43 \text{ T}$, los cuales resultan en muy buena aproximación con el valor medido de $J_s = 0.445 \text{ T}$ y los valores reportados ($K_1 = 3.2 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ y $J_s = 0.48 \text{ T}$) [17].

Considerando el tamaño de grano observado para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, que fue de 86.72 nm, se observa que este tamaño de partícula es claramente menor que el diámetro crítico para partículas monodominio ($D_{\text{crit}} = 486 \text{ nm}$, ecuación (A1.58), Apéndice A), por lo que es factible asumir que la hexaferrita sintetizada consiste de partículas monodominio. Dado que la ecuación (1.17) de Kronmüller describe efectos puramente microestructurales, relacionados con el tamaño y forma de los granos que componen la microestructura de un material, es factible aplicar el modelo de nucleación de dominios para describir el mecanismo de coercividad en la hexaferrita nanocristalina $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Para ello, se toman en cuenta las siguientes consideraciones:

- a) El campo de nucleación se calcula para la fase $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ según la ecuación (1.16):
 $H_N^{\text{min}} = 642.33 \text{ kA/m}$ (con $K_1 = 2.7 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ y $J_s = 0.421 \text{ T}$).
- b) El factor de desmagnetización efectivo N_{eff} para granos uniaxiales, monodominio es de 0.14
- c) El factor $\alpha_K \alpha_{\text{ex}}$ se toma como parámetro de ajuste único.

En estas condiciones, para obtener el valor experimental de $H_c = 523.273 \text{ kA/m}$, el valor ajustado del parámetro $\alpha_K \alpha_{\text{ex}}$ resulta ser de $\alpha_K \alpha_{\text{ex}} = 0.789$. Este parámetro es notoriamente mayor que el calculado para aleaciones NdFeB (de hasta $\alpha_K \alpha_{\text{ex}} = 0.50$), lo que indica que el acoplamiento de intercambio intergranular en la hexaferrita nanocristalina $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ tiene una influencia mucho menor en la disminución del H_c .

Ahora, calculando el campo de anisotropía de la hexaferrita pura a partir de la ecuación (1.24) se obtiene:

$$H_A = \frac{2(2.7 \times 10^5 \text{ J/m}^3)}{\mu_0(335021 \text{ A/m})} = 1.282660 \times 10^6 \text{ A/m} \quad (3.1.4)$$

Mientras que el valor de H_A obtenido con los valores reportados [17] es de $H_A = 1.333336 \times 10^6 \text{ A/m}$. La curva δM para la hexaferrita nanocrystalina $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se muestran en la Figura (3.1.18), en la que se puede observar que la parte positiva de la curva es considerablemente menor que la sección negativa, lo que indica que predominan las interacciones intergranulares magnetostáticas sobre las interacciones de acoplamiento por intercambio en los procesos de desmagnetización de la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

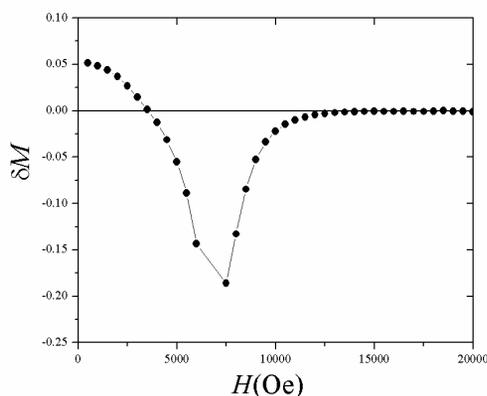


Figura (3.1.18). Curva δM para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Con el fin de verificar la menor influencia del acoplamiento intergranular de intercambio en la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, en comparación con aleaciones nanocrystalinas NdFeB , en la Figura (3.1.19) se muestra la curva δM para una aleación nanocrystalina $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$ con campo coercitivo similar ($H_c = 600 \text{ kA/m}$). En este caso, prevalece claramente la interacción de intercambio intergranular, con un máximo amplio en la curva δM a expensas de una sección negativa muy reducida, lo que sugiere que las interacciones magnetostáticas son menos relevantes en los procesos de desmagnetización en este tipo de aleaciones. De hecho, para esta aleación nanocrystalina, el parámetro de ajuste $\alpha_K \alpha_{ex}$ en la ecuación de Kronmuller para H_c es de $\alpha_K \alpha_{ex} = 0.206$, lo que nuevamente indica la mayor influencia de la interacción de intercambio intergranular en el desarrollo de la coercividad en aleaciones NdFeB , en comparación con las hexaferritas de tipo $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Si bien el criterio $J_r/J_{m\acute{a}x}$ es de utilidad para una descripción general de la interacción intergranular presente en el nanocomposito, no proporciona información específica sobre el proceso de inversión de la magnetización [103, 104].

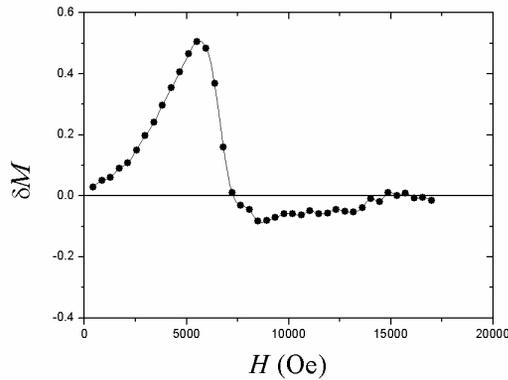


Figura (3.1.19). Curva δM para la aleación nanocristalina $\text{Nd}_{10}\text{Fe}_{84}\text{B}_6$.

Por otro lado, otra propiedad magnética de gran relevancia tecnológica en los materiales es la temperatura de Curie (T_c), la cual indica la temperatura a la cual el material experimenta la transición orden-desorden magnético (es decir, el paso del estado ferrimagnético al estado paramagnético). La T_c se determinó mediante análisis magnético termogravimétrico, tal y fue descrito en el capítulo anterior. En la Figura (3.1.20) se muestra el termograma correspondiente a la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, en el que se puede ver la transición de Curie a 733 K, la cual es muy cercana a la reportada en la literatura ($T_c = 722 \text{ K}$ [99, 21]). El valor se reporta en la Tabla (3.1.10).

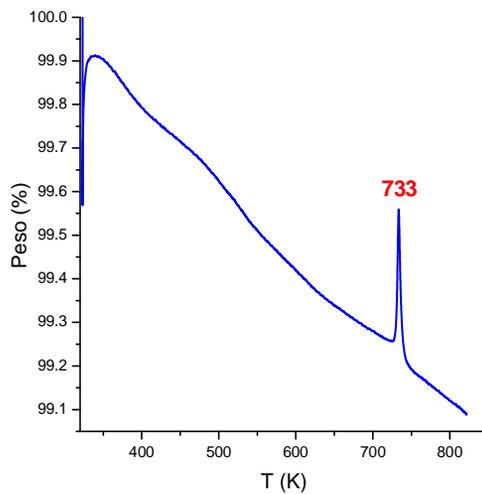


Figura (3.1.20). Grafica de TGA magnético para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

La prueba de TGA en presencia de un campo magnético provee una magnetización inicial a la muestra, debido al campo magnético del imán. Esto equivale a medir la susceptibilidad magnética χ , ya que se involucra el campo magnético fijo (del imán) y la magnetización variable en temperatura.

Esta magnetización variable se mide indirectamente a través del cambio de peso a medida que aumenta la temperatura. La formación del pico en la temperatura de Curie se conoce como “pico de Hopkinson” [10]. En general, la susceptibilidad es proporcional al cociente entre la magnetización de saturación y la raíz cuadrada de la constante de anisotropía y en las hexaferritas, la pendiente de disminución de la curva $K_1(T)$ es marcadamente mayor que la pendiente de disminución de la curva $M(T)$ [4, 131, 132], por lo que, el cociente:

$$\chi \approx \frac{M_s(T)}{\sqrt{K_1(T)}} \quad (3.1.5)$$

produce el ya mencionado pico de Hopkinson cerca del punto de Curie [10].

Por otro lado, la constante de intercambio A , se calculó usando el valor de la temperatura de Curie (T_c) y la ecuación (A1.59).

$$A = \frac{3k_B(733K)}{12(5.891 \times 10^{-10} m)} = 4.3 \times 10^{-12} J/m \quad (3.1.6)$$

En resumen, la hexaferrita de Sr obtenida con diámetros promedio de partícula entre 60 y 100 nm, tiene las siguientes propiedades magnéticas: $H_c=523.273$ kA/m, $J_{m\acute{a}x}= 0.395$ T, $(BH)_{m\acute{a}x}= 8.48$ kJ/m³ y $T_c= 733$ K. La Tabla (3.1.11) contiene las propiedades magnéticas calculadas a partir de los datos experimentales.

Tabla (3.1.11). Propiedades magnéticas de la hexaferrita de Sr calculadas a partir de los datos experimentales.

Fase	J_s [T]	K_1 [J/m ³]	H_N^{min} [kA/m]	H_A [kA/m]	$\alpha_K \alpha_{ex}$	A [J/m]
SrFe ₁₂ O ₁₉	0.421	2.7×10^5	642.33	1282.660	0.789	4.3×10^{-12}

Además, el parámetro de dureza, ecuación (1.12), resultante es $\kappa = 4.75 \gg 1$ lo cual es característico de los materiales magnéticos duros.

3.2 Resultados y análisis de las hexaferritas de Sr sustituidas con Al, Ga, In, y Cr

3.2.1 Caracterización estructural

Con el objetivo de mejorar el campo coercitivo de la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, obtenida mediante el método Pechini, se llevó a cabo la síntesis de una serie de hexaferritas sustituyendo un mol de Fe^{3+} por un ión paramagnético y tres iones diamagnéticos (Al). La fórmula estequiométrica es la siguiente: $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{T}_x\text{O}_{19}$ con ($\text{T} = \text{Ga}^{+3}, \text{Cr}^{+3}, \text{In}^{+3}, \text{Al}^{+3}$ y $x=1$); los resultados se muestran y discuten a continuación.

Las hexaferritas de Sr sustituidas con Al^{+3} , Cr^{+3} , Ga^{+3} e In^{+3} , se sintetizaron por el método Pechini, siguiendo el proceso (b) descrito en la Figura (3.2) para obtener la hexaferrita de Sr pura ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$). Para formar la solución sólida se sustituyó un mol de Fe^{+3} por un mol de iones de elementos con número de oxidación +3. Como se observa en la Tabla (3.2.1). El radio iónico de los iones utilizados en la sustitución es mayor que el radio iónico del Fe^{3+} , excepto para el Al^{3+} , ya que éste solo tiene orbitales $2p$, mientras que los demás iones tienen orbitales $3d$ y $4d$, como también se puede observar en la Tabla (3.2.1).

Tabla (3.2.1). Radios iónicos [85] y configuración electrónica de los iones sustituidos en la hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{11}\text{T}^{+3}\text{O}_{19}$.

Ión	Radio Iónico (Å)	Configuración electrónica
Fe^{+3}	0.645	$[\text{Ar}] 3d^5$ $\frac{\uparrow}{3d_{xy}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{yz}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{xz}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{x^2-y^2}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{z^2}}$
Al^{+3}	0.530	$[\text{Ne}]$ $\frac{\uparrow\downarrow}{2p_x} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{2p_y} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{2p_z}$
Cr^{+3}	0.615	$[\text{Ar}] 3d^3$ $\frac{\uparrow}{3d_{xy}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{yz}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{xz}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{x^2-y^2}} \quad \frac{\uparrow}{3d_{z^2}}$
Ga^{+3}	0.620	$[\text{Ar}] 3d^{10}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{3d_{xy}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{3d_{yz}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{3d_{xz}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{3d_{x^2-y^2}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{3d_{z^2}}$
In^{+3}	0.790	$[\text{Kr}] 4d^{10}$ $\frac{\uparrow\downarrow}{4d_{xy}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{4d_{yz}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{4d_{xz}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{4d_{x^2-y^2}} \quad \frac{\uparrow\downarrow}{4d_{z^2}}$

El radio iónico efectivo corresponde a la configuración de alto espín con coordinación VI. De acuerdo a la teoría del campo cristalino, el oxígeno se comporta como ligando de campo débil, por lo tanto, las configuraciones electrónicas de los iones M^{2+} son de alto espín [13]. Las fases con sus respectivas temperaturas de calcinación se muestran en la Tabla (3.2.2).

Tabla (3.2.2). Temperatura y tiempo de Calcinación para la formación de las soluciones sólidas de la hexaferrita de Sr sustituida con iones de Al^{+3} , Cr^{+3} , Ga^{+3} , In^{+3} .

Composición	Calcinación	
	T (K)	t [hrs]
$\text{SrFe}_{11}\text{Al}_1\text{O}_{19}$	1173	4
$\text{SrFe}_{11}\text{Cr}_1\text{O}_{19}$	1573	3
$\text{SrFe}_{11}\text{Ga}_1\text{O}_{19}$	1573	3
$\text{SrFe}_{11}\text{In}_1\text{O}_{19}$	1573	3

El hecho de que los radios iónicos sustitutos sean mayores que el del ión Fe^{+3} , dificulta que entren en los sitios atómicos de la red cristalina, por lo que es necesario suministrar una energía térmica mayor. Mientras que para la hexaferrita con Al^{+3} , cuyo radio iónico es menor que el del Fe^{+3} , la temperatura de formación fue la misma que la de la hexaferrita pura.

Los polvos cerámicos de $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{T}_x\text{O}_{19}$ con ($\text{T} = \text{In, Ga, Cr, Al}$) y ($x=1$), se caracterizaron por difracción de rayos X. Las fases mostradas en los diagramas de difracción de la Figura (3.2.1) se identificaron comparando las distancias interplanares d y las intensidades relativas del material sintetizado, con las de los materiales ya conocidos, en este caso, con los de la Tarjeta PDF: 084-1531 de la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. En la Figura (3.2.1) se observan fases puras para las sustituciones con Ga, In y Cr, excepto para la fase sustituida con Al^{+3} , debido a que se calcinó a menor temperatura, lo cual dificultó la formación de la hexaferrita obteniendo también una fase residual de óxido de hierro, Fe_2O_3 .

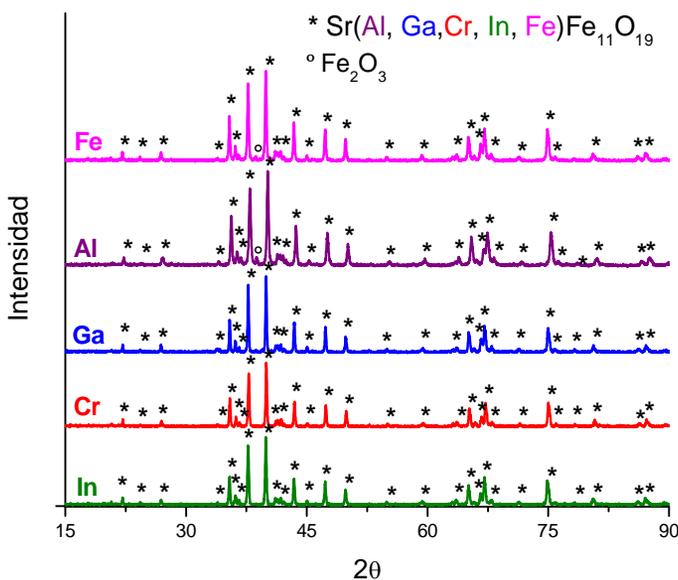


Figura (3.2.1). Difractogramas de rayos X para las hexaferritas $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{T}_x\text{O}_{19}$ con ($\text{T} = \text{In, Ga, Cr, Al}$) y ($x=1$).

Las soluciones sólidas sustituidas con Ga, Cr e In, no se pudieron obtener a 900°C como la sustituida con Al³⁺, ya que a esta temperatura aún presentaban una gran proporción de la fase hematita. De los difractogramas de rayos X mostrados en la Figura (3.2.1) se calcularon los parámetros de red de cada una de las fases. El cálculo se realizó utilizando los índices de Miller de las difracciones (3 0 0) y (0 0 6) y sus respectivos ángulos para obtener los parámetros *a* y *c* respectivamente. La distancia interplanar se obtiene sustituyendo el ángulo en la Ley de Bragg, ecuación (2.7), posteriormente se utiliza la ecuación (3.1.2) que relaciona los parámetros de red, los índices de Miller y las distancias interplanares para un sistema hexagonal. Los valores de los parámetros de red calculados se reportan en la Tabla (3.2.3):

Tabla (3.2.3). Parámetros de red calculados de los difractogramas de RX para la serie de hexaferritas SrFe₁₁T₁O₁₉.

Composición	a (Å) ± 0.1	c (Å) ± 0.1	ρ (g/cm ³)	V (Å) ³ ± 0.1
SrAlFe ₁₁ O ₁₉	5.8583	22.9873	5.02	683.23
SrFe ₁₂ O ₁₉	5.8824	23.0494	5.08	690.71
SrCrFe ₁₁ O ₁₉	5.8837	23.0637	5.08	691.44
SrGaFe ₁₁ O ₁₉	5.8869	23.0969	5.15	693.19
SrInFe ₁₁ O ₁₉	5.8888	23.1017	5.36	693.79
Valor teórico para SrFe ₁₂ O ₁₉	5.8844	23.05	5.10	691.20

De la Tabla (3.2.3) se observa que hay una relación directa entre los parámetros de red *a* y *c* y el radio de los iones sustituidos. Al aumentar el radio iónico también aumentan los parámetros de red lo cual se ve reflejado en un aumento del volumen de la celda unitaria, Figura (3.2.2). El valor teórico fue tomado de la Tarjeta PDF: 084-1531.

Con los parámetros de red obtenidos de los difractogramas y la fórmula para la densidad por rayos X se calculó la densidad de los compuestos:

$$\rho = \frac{Z \cdot m}{N_A \cdot V_{cel}} \left[\frac{g}{cm^3} \right] \quad (3.2.1)$$

En donde Z es el número de unidades formula en la celda, Z= 2, 2, 8 para una celda HCP, BCC y FCC respectivamente, *N_A* es el número de Avogadro, *V_{cel}* es el volumen de la celda unitaria y *m* es la masa atómica del compuesto [76].

El volumen de la celca hexagonal se calculó mediante la siguiente expresión:

$$V_{cel} = a^2 c \cdot \cos 30^\circ \quad (3.2.2)$$

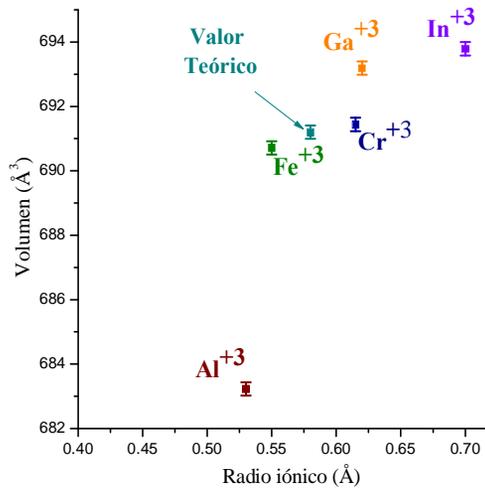
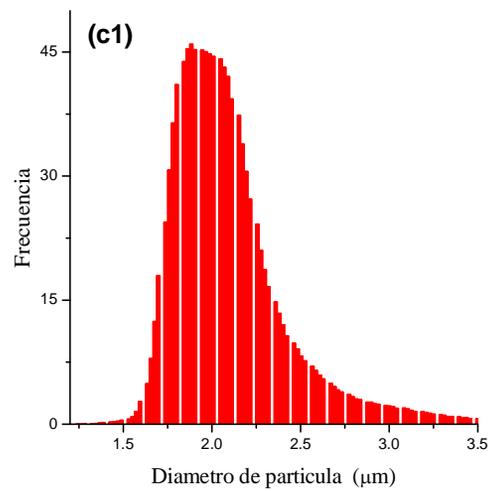
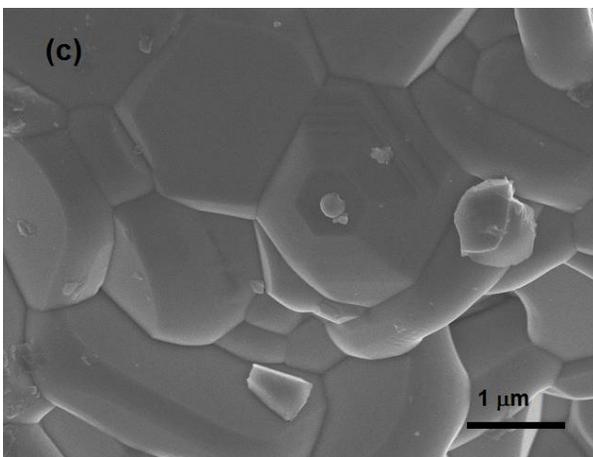
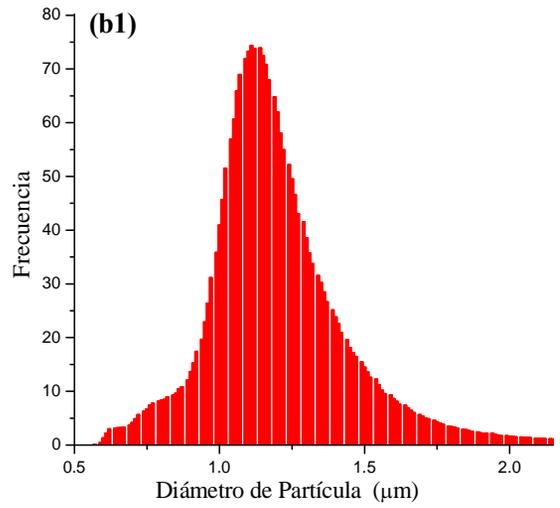
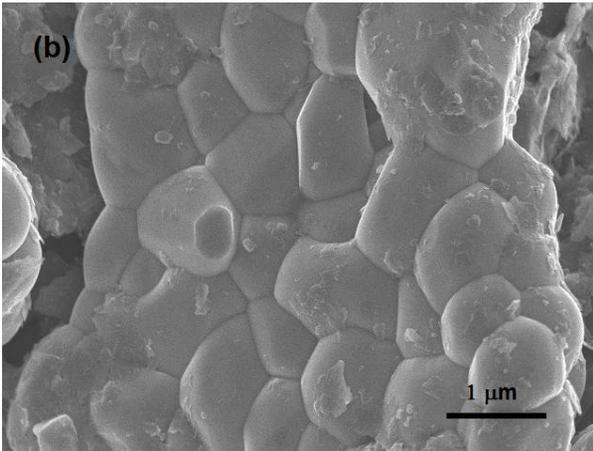
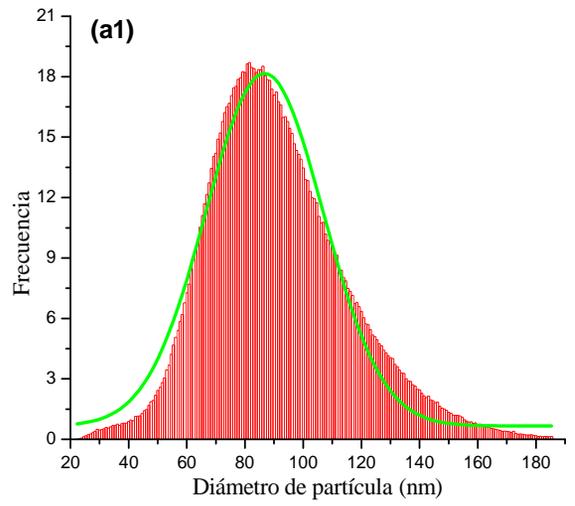
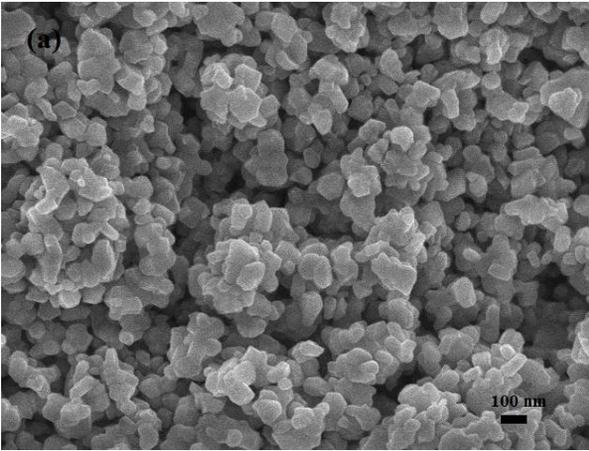


Figura (3.2.2). Variación del volumen de la celda unitaria respecto al radio para las hexaferritas $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{T}_x\text{O}_{19}$ con ($\text{T} = \text{In}, \text{Ga}, \text{Cr}, \text{Al}$) y ($x=1$).

Posteriormente los polvos cerámicos fueron vistos al microscopio para determinar la morfología y el diámetro de partícula.

En la Figura (3.2.3) se presentan las micrografías, Figuras (3.2.3 a, b, c, d) y los histogramas de diámetro de partícula, Figuras (3.2.3 a1, b1, c1, d1). En las micrografías se observa que el diámetro de las partículas de la muestra sustituida con Al es del orden de nanómetros mientras que, en las muestras sustituidas con Cr, Ga, e In, las partículas conforman granos del orden de micras.

También se observa que la morfología de las partículas de la hexaferrita sustituida con Al presenta lados poliedrales y en general es homogénea, por lo que se ajusta a una curva gaussiana. Las partículas de las otras composiciones, Figuras (3.2.3 b1, c1 y d1), tienden a formar granos que crecen en una dirección preferencial al aumentar su tamaño. Y el tamaño aumenta en forma gradual al aumentar el radio iónico del ión sustituido, además presentan una amplia distribución de tamaños. A estos histogramas no fue posible ajustarles una función de distribución de tamaños ya que, debido a las asimetrías que presentan las gráficas.



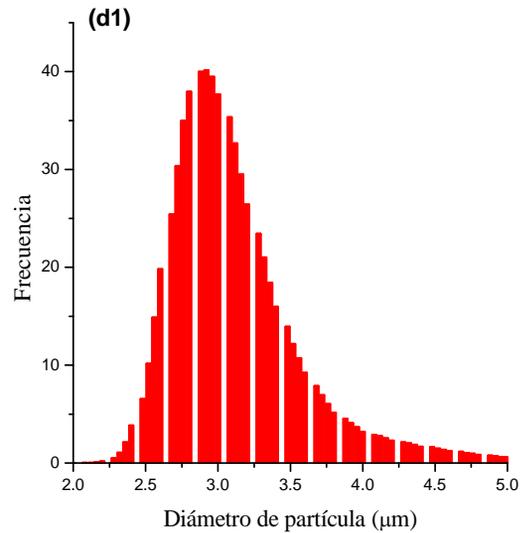
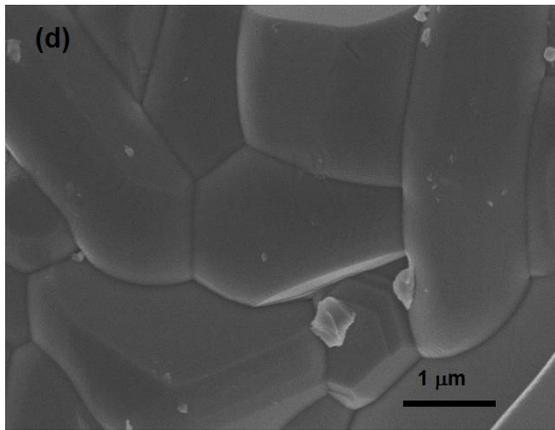


Figura (3.2.3). Micrografías de MEB para las hexaferritas $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{T}_x\text{O}_{19}$ con T: (a) Al, (b) Cr (c) Ga, (d) In y sus respectivos histogramas de diámetro de partícula (a1) Al, (b1) Cr, (c1) Ga y (d1) In.

En la Tabla (3.2.4) se enlistan los datos estadísticos de los histogramas sobre el tamaño de grano. En las composiciones con Cr, In y Ga el diámetro promedio varía de 1.1 a 2.9 micras y los valores de mayor frecuencia están muy próximos a su promedio, estos datos se calcularon con el programa Excel. Para la sustitución con aluminio, los datos se obtuvieron al ajustar con una curva gaussiana.

Tabla (3.2.4). Datos estadísticos de los histogramas de tamaño de grano (D_g) para para la serie de hexaferritas $\text{SrFe}_{11}\text{T}_1\text{O}_{19}$.

Composición	D_g [μm]	σ [μm]	Moda [μm]	$T_{\text{Sinterización}}$ (°C)
$\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$	0.104	0.037	0.109	900
$\text{SrCrFe}_{11}\text{O}_{19}$	1.14	0.150	1.110	1300
$\text{SrGaFe}_{11}\text{O}_{19}$	1.99	0.218	1.884	1300
$\text{SrInFe}_{11}\text{O}_{19}$	2.98	0.313	2.911	1300

En la Tabla (3.2.2) se puede ver que la hexaferrita de Al se calcinó a 900°C y el resto de las sustituciones a 1300°C, ya que los iones son más pesados. Este aumento en la temperatura favorece el crecimiento de la partícula por esto la hexaferrita de Al es del orden de nanómetros y el resto de micrómetros, como se observa en la Tabla (3.2.4). También de las Tablas (3.2.1) y (3.2.4) se observa que el aumento en el diámetro de partícula de las hexaferritas sustituidas con Cr, Ga e In varía de acuerdo al radio iónico del elemento sustituido, entre mayor es el radio iónico, mayor es el diámetro de partícula.

3.2.1 Caracterización magnética

En la Figura (3.2.4) se muestra la dependencia de la polarización ($J_{\text{máx}}$) y del campo coercitivo (H_c) respecto a un campo de 1,193.662 k/Am, el cual se aplicó gradualmente y a temperatura ambiente, a las muestras en las que se sustituyó 1 mol de Fe por 1 mol de Al, Cr, Ga, In.

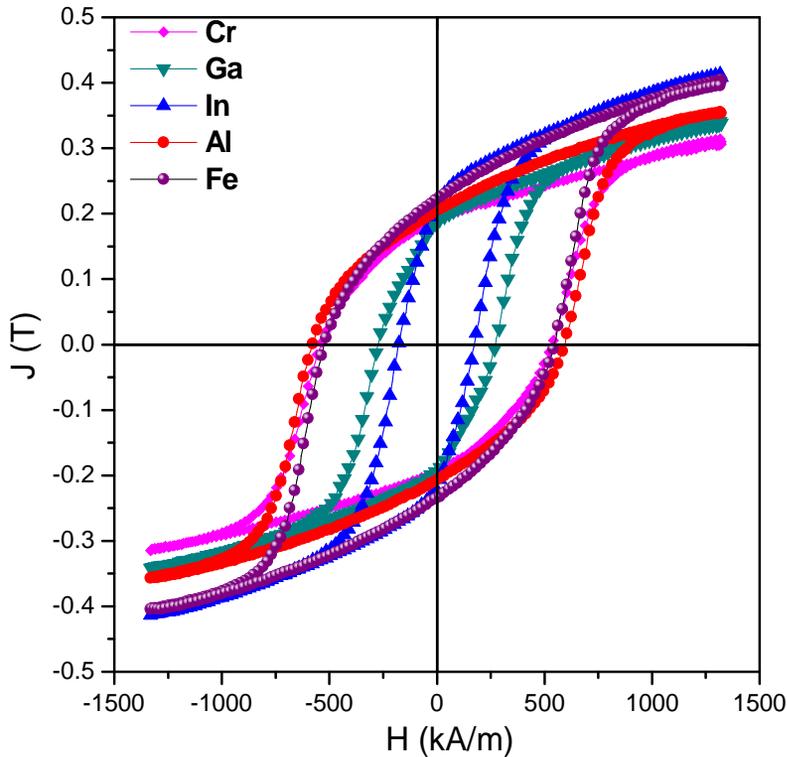


Figura (3.2.4). Histéresis de las hexaferritas $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{T}_x\text{O}_{19}$ con ($T = \text{In, Ga, Cr, Al}$) y ($x=1$).

La hexaferrita de aluminio sintetizada a menor temperatura (900 °C) alcanzó el campo coercitivo más intenso (587.282 kA/m). El campo H_c aumenta al disminuir el radio del ión que sustituye al Fe^{3+} , el orden en que H_c aumenta es: In, Ga, Cr, Al.

En la Tabla (3.2.5) se presenta un resumen con los valores de las propiedades magnéticas extrínsecas obtenidas de los ciclos de histéresis. Se observa que el valor del campo coercitivo de la hexaferrita sustituidas con Al es el más alto incluso que el de la hexaferrita pura (526.405 kA/m), mientras que, la magnetización de saturación de la hexaferrita sustituida con In es la más próxima a la original.

Tabla (3.2.5) Propiedades magnéticas extrínsecas para la serie de hexaferritas SrFe₁₁T₁O₁₉.

SrT ₁ Fe ₁₁ O ₁₉	J _{máx} (kA/m)	J _r (kA/m)	H _c (kA/m)	(BH) _{máx} (kJ/m ³)
SrGaFe ₁₁ O ₁₉	0.343	0.194	249.555	5.28
SrInFe ₁₁ O ₁₉	0.410	0.222	164.248	5.95
SrCrFe ₁₁ O ₁₉	0.313	0.198	482.558	6.49
SrAlFe ₁₁ O ₁₉	0.353	0.202	587.282	7.14
SrFe ₁₂ O ₁₉	0.402	0.219	526.405	9.49

Las propiedades magnéticas intrínsecas de los materiales son aquellas que no dependen de la microestructura del material, sino que dependen básicamente de la composición química, como la magnetización de saturación, la constante de anisotropía, la temperatura de Curie y la constante de intercambio, a diferencia de las propiedades magnéticas extrínsecas (como la remanencia, el campo coercitivo o la densidad de energía) las cuales están influenciadas tanto por la composición como por los parámetros microestructurales como el tamaño de grano y los defectos.

De las curvas de magnetización de la Figura (3.2.4) y utilizando la Ley de la aproximación a la saturación para cristales con una distribución uniaxial, representada por la ecuación (3.1.3) [17], se pueden calcular la constante de anisotropía (K_1) y la polarización de saturación (J_s), para todas las hexaferritas sustituidas. Estas propiedades intrínsecas se muestran en la Tabla (3.2.6).

Tabla (3.2.6). Propiedades magnéticas para las hexaferritas SrFe_(12-x)T_xO₁₉ con (T = In, Ga, Cr, Al) y (x=1). (K_1 =constante de anisotropía, J_s =polarización de saturación, T_c =temperature de Curie, A =constante de intercambio) y el diámetro crítico D_c para partículas monodominio de las hexaferritas sustituidas.

Composición	$K_1 \times 10^5$ (J/m ³)	J _s [T]	T _c (K)	A [pJ/m]	D _c (nm)
SrAlFe ₁₁ O ₁₉	2.97	0.395	666	3.92	625
SrCrFe ₁₁ O ₁₉	2.21	0.338	684	4.01	745.6
SrGaFe ₁₁ O ₁₉	2.16	0.357	673	3.94	655.8
SrInFe ₁₁ O ₁₉	2.39	0.415	730	4.28	531.9
SrFe ₁₂ O ₁₉	2.7	0.421	733	4.3	486

Asímismo, la Figura (3.2.5) muestra las curvas de TGA magnético para todas las muestras, en las que se puede determinar la temperatura de Curie T_c de cada material en el máximo de cada curva.

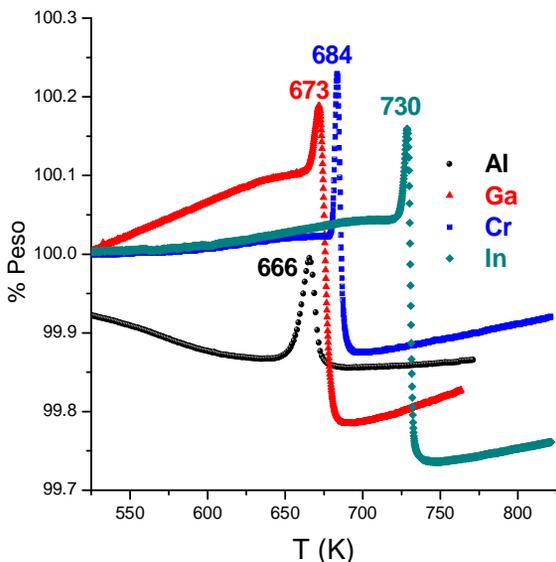


Figura (3.2.5). Termogramas de MTGA para las hexaferritas $\text{SrFe}_{(12-x)}\text{T}_x\text{O}_{19}$ con ($\text{T} = \text{In, Ga, Cr, Al}$) y ($x=1$) indicando la temperatura de Curie.

En la gráfica se señalan los valores de la temperatura de Curie para cada una de las hexaferritas sustituidas con Al, Ga, Cr e In. En el eje de la ordenada se representa el peso registrado, el cual tiene la contribución tanto del peso de la muestra (100%) más la fuerza debida a la interacción con el imán, que aumenta el peso total hasta el 100.3%. Debajo de 117 °C todas las muestras son estables térmicamente y la gráfica es una meseta, arriba de esta temperatura se inicia la transición de fase, las curvas presentan una disminución drástica del peso respecto a la temperatura hasta que el material pasa completamente al estado paramagnético a la temperatura de Curie y la interacción con el imán desaparece.

Por su parte, el parámetro de energía de intercambio magnético A , el cual es proporcional a la integral de intercambio entre los momentos magnéticos de los iones Fe^{3+} , se calculó usando la temperatura de Curie (T_c) y la ecuación (A1.59). Adicionalmente, a partir de los valores de A y K_1 se puede determinar el diámetro crítico D_c para la formación de partículas monodominio, de acuerdo a la ecuación (A1.57). En la Tabla (3.2.6) se muestra un resumen de las propiedades magnéticas intrínsecas de todas las composiciones, además de su valor de D_c .

Como ya se mencionó, las propiedades magnéticas extrínsecas dependen marcadamente de la microestructura. En el caso del campo coercitivo H_c , se observa que aumenta progresivamente con la siguiente secuencia de sustitución: In-Ga-Cr-Al.

De acuerdo a la Tabla (3.2.6), la composición con Al presenta la K_1 más grande de todas las muestras, lo que explica en parte que dicha muestra tenga el H_c más alto de todos. Sin embargo, para las demás composiciones la secuencia de sustitución del Hc no se cumple para la K_1 (es decir, los valores de K_1 no aumentan o decrecen progresivamente para las sustituciones In, Ga, Cr). Esto indica claramente que la microestructura juega un papel más importante en el valor de H_c , como lo muestra el tamaño de grano, Tabla (3.2.4), el cual sí presenta una tendencia inversa con el H_c , ya que decrece progresivamente en la misma secuencia de sustitución del H_c . Esta relación inversamente proporcional se ha explicado en términos de la transición de régimen entre partículas multidominio y monodominio (a través del diámetro crítico D_c), para la cual el cambio de mecanismo de coercividad entre anclaje de paredes en partículas monodominio y la nucleación de dominios inversos en partículas monodominio, beneficia de forma significativa el desarrollo de campos coercitivos más altos [17]. Este efecto se ve claramente para la composición $SrAlFe_{11}O_{19}$, cuyo diámetro de partícula experimental es menor a su D_c , lo que, en combinación con el alto valor de su K_1 , resulta en un campo coercitivo muy alto (de más de 557.042 kA/m). Por su parte, para la composición con Cr se observa que su tamaño de partícula está relativamente próximo a su D_c , lo que alcanza a favorecer su notable H_c de más de 477.465 kA/m. Para las composiciones con Ga e In en cambio, sus diámetros promedios están muy por encima de sus diámetros críticos D_c , lo que resulta en valores de H_c claramente inferiores (menores a 254.648 kA/m en ambos casos).

El campo de nucleación, H_N^{\min} , es otra propiedad magnética intrínseca que tiene más influencia en el campo coercitivo que K_1 . El campo magnético mínimo necesario para iniciar la desmagnetización en la dirección opuesta a la saturación está representado por H_N^{\min} . Como se mencionó en la sección 3.1, el campo de nucleación para los imanes permanentes se calcula según la ecuación (1.16) [17]:

Los valores de H_N^{\min} para todas las composiciones se muestran en la Tabla (3.2.7). El aumento progresivo de H_N^{\min} para la secuencia In-Ga-Cr-Al indica claramente que el campo coercitivo H_c aumenta debido a que se requiere un campo de inversión cada vez mayor para iniciar el proceso de desmagnetización en cada composición, lo cual es congruente con la transición de régimen de partículas multidominio a monodominio.

Tabla (3.2.7). Valores del campo coercitivo, de nucleación, valor límite del H_N y campo de anisotropía para la serie de hexaferritas $SrFe_{11}T_1O_{19}$.

SrT₁Fe₁₁O₁₉	J_s [T]	H_c [kA/m]	H_N^{min} [kA/m]	H_A [kA/m]
SrAlFe ₁₁ O ₁₉	0.395	587	751	1503.79
SrCrFe ₁₁ O ₁₉	0.338	482	653	1307.76
SrGaFe ₁₁ O ₁₉	0.357	249	605	1210.08
SrInFe ₁₁ O ₁₉	0.415	164	576	1151.80

Se calculó el campo de anisotropía de acuerdo a la ecuación (1.24), en la Tabla (3.2.7) se observa que el H_A disminuye al aumentar el tamaño de grano, de la misma manera que el H_c y el H_N^{min} .

Por su parte, el producto de energía máximo $(BH)_{máx}$ es otra propiedad magnética intrínseca que depende fuertemente de aspectos microestructurales del material, en particular, del acoplamiento magnético entre granos adyacentes. Este acoplamiento se puede monitorear de forma cualitativa a través de la forma de la curva de histéresis en el segundo cuadrante de desmagnetización, Figura (3.2.6): Un acoplamiento óptimo entre los granos constituyentes del material se observa como una curva cuadrada, y conforme el acoplamiento intergranular se debilita, esta cuadratura se va suavizando. El otro extremo se presenta cuando los granos del material están desacoplados magnéticamente, en cuyo caso se observa un escalón en la curva de desmagnetización.

La variación de $(BH)_{máx}$ para la serie de hexaferritas $SrFe_{11}T_1O_{19}$ de la Tabla (3.2.5) puede atribuirse a la variación del acoplamiento intergranular, el cual se ve diferente según la forma de la curva de desmagnetización en cada composición: la muestra con menor $(BH)_{máx}$ ($T=Ga$) presenta la curva de desmagnetización más desacoplada. Por su parte, la muestra $T=Al$ tiene una curva de desmagnetización mucho mejor definida (más cuadrada, sin escalón), lo que es consistente con el valor más alto de $(BH)_{máx}$ que presenta. Para el resto de la serie, es posible asociar curvas de desmagnetización mejor definidas con valores de $(BH)_{máx}$ progresivamente mayores.

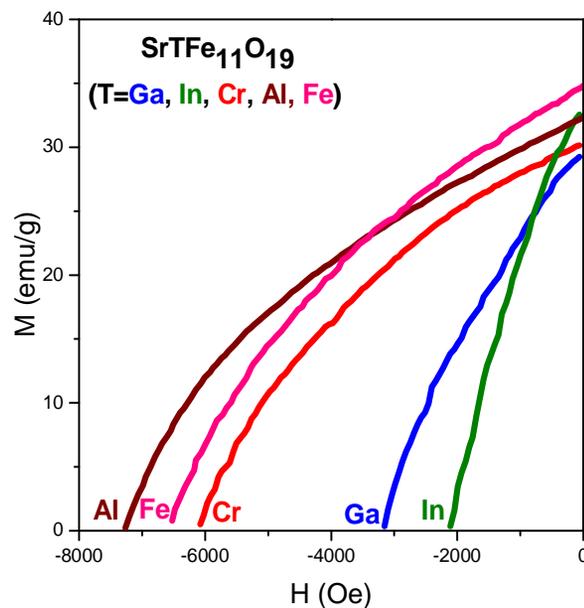


Figura (3.2.6). Segundo cuadrante de la curva de desmagnetización para las hexaferritas $SrFe_{11}T_1O_{19}$.

Para el caso de la magnetización, la variación del valor máximo observado en las curvas de histéresis de la Figura (3.2.4) (reportadas en la Tabla (3.2.5)) no es atribuible a características microestructurales por tratarse de una propiedad magnética intrínseca.

Para el caso de la muestra sustituida con aluminio, dada la configuración electrónica del ion Al^{3+} , Tabla (3.2.1), es claro que no participa en el mecanismo de superintercambio, el cual, puede favorecer acoplamiento ferromagnético o antiferromagnético dependiendo del signo de la integral de intercambio. Por tanto, la inclusión de Al^{3+} en lugar de Fe^{3+} resulta en un efecto de “dilución” del momento magnético al disminuir el número de iones Fe^{3+} por unidad de volumen, lo cual produce una reducción de la magnetización en comparación con la composición original $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Para el resto de las composiciones, debe tomarse en cuenta que para el mecanismo de superintercambio entre iones magnéticos (M^{3+}) mediante los iones de oxígeno (O^{2-}), el signo y la intensidad del acoplamiento de superintercambio depende fuertemente de la ocupación y la degeneración de los orbitales que participan en dicho mecanismo de interacción. De acuerdo a las reglas de Goodenough-Kanamori [8], si el ángulo del enlace $\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{3+}$ es menor a 120° , el signo de la integral de intercambio es positivo, lo que favorece el acoplamiento ferromagnético entre iones magnéticos, y por tanto, valores de magnetización mayores. Esta es la situación para la secuencia de composiciones $\text{T} = \text{Cr-Ga-In}$, cuya celda unitaria se va estirando gradualmente en la dirección c (Tabla 3.2.3). Esta deformación gradual de la celda unitaria favorece la reducción del ángulo de los enlaces $\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{3+}$ y por tanto, el acoplamiento ferromagnético, lo que a su vez resulta en valores de magnetización crecientes para dicha secuencia de composiciones.

Del refinamiento estructural de la hexaferrita pura presentado en la sección 3.1 y haciendo un refinamiento de la hexaferrita sustituida con Al, el cual se muestra en la sección 3.3, se tiene que el aluminio puede sustituir al hierro en las posiciones 2a, 2b y 12k de la estructura cristalina. El ángulo del enlace $\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{3+}$ de la hexaferrita sustituida con Al es mayor a 120° mientras que el de la hexaferrita pura es menor a 120° , lo que explica la disminución en la magnetización de saturación de la hexaferrita $\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$ respecto a la pura. La Tabla (3.2.8) muestra los valores de las distancias y ángulos del enlace $\text{M}^{3+}(2a)-\text{O}^{2-}-\text{M}^{3+}(4f_1)$ para la hexaferrita pura y la sustituida con Al.

Tabla (3.2.8). Características del enlace $\text{M}^{3+}(2a)-\text{O}^{2-}-\text{M}^{3+}(4f_1)$ en la hexaferrita pura y sustituida.

Hexaferrita	Enlace	d (Å)	∠ (°)
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	$\uparrow \text{Fe}^{3+}1(2a)-\text{O}^{2-}4_s-\text{Fe}^{3+}3(4f_1)\downarrow$	2.083—2.125	113.6°
$\text{SrAlFe}_{11}\text{O}_{19}$	$\uparrow \text{Al}^{3+}1(2a)-\text{O}^{2-}4_s-\text{Fe}^{3+}3(4f_1)\downarrow$	1.954—1.892	126.5

Finalmente, cabe mencionar que la temperatura de Curie como una propiedad magnética intrínseca, es directamente proporcional a la integral de intercambio en la aproximación de campo medio, ecuación (A1.54). La integral de intercambio a su vez es función de la distancia interatómica entre átomos magnéticos, como lo ilustra con claridad la curva de Bethe-Slater, Figura (A1.9).

El aumento progresivo que se observa en la T_c , Figura (3.2.5), puede relacionarse con el aumento de las distancias Fe-Fe causadas por la expansión de la celda unitaria en la dirección “c”, al aumentar el radio iónico del ión que sustituye al Fe^{3+} , lo cual es consistente con las composiciones que muestran la menor y la mayor T_c , (T = Al e In, respectivamente), las cuales presentan la celda unitaria más reducida y mas expandida, respectivamente, esto se obseva claramente en la Tabla (3.2.9).

Tabla (3.2.9). Relación entre el radio iónico, la expansión del eje c en la celda unitaria y la T_c . Valores tomados de las Tablas (3.3.1), (3.2.3) y (3.2.6) respectivamente.

Composición	$r_{\text{iónico}} (\text{Å})$	$c (\text{Å}) \pm 0.1$	$T_c (\text{K})$
SrAlFe ₁₁ O ₁₉	0.530	22.9873	666
SrCrFe ₁₁ O ₁₉	0.615	23.0637	684
SrGaFe ₁₁ O ₁₉	0.620	23.0969	673
SrInFe ₁₁ O ₁₉	0.790	23.1017	730

De los resultados presentados hasta ahora, se seleccionó la hexaferrita de aluminio por ser la que presenta un mayor campo coercitivo y un diámetro de partícula del orden de los nanómetros y se preparó otra composición con 1.5 mol de aluminio. De esta nueva composición se espera aumentar aún más el valor de H_c y mantener el diámetro de las partículas.

3.3 Resultados y análisis de la hexaferrita SrAl_{1.5}Fe₁₂O₁₉

3.3.1 Caracterización estructural

Una vez realizado el análisis de las sustituciones de Al, Ga, In y Cr se seleccionó la composición con 1 mol de aluminio y se analizó otra sustitución con 1.5 mol de aluminio, con el fin de aumentar aún más el campo coercitivo manteniendo el diámetro de partícula en el orden de los nanómetros.

Siguiendo el mismo procedimiento de síntesis, proceso (b) del método Pechini, se preparó la hexaferrita de Sr sustituida con 1.5 mol de aluminio. La hexaferrita se obtuvo a 950°C por 4 horas.

En la Figura (3.3.1) se presenta el diagrama de difracción de rayos X de la hexaferrita de Sr sustituida con 1.5 mol de aluminio. Como se puede ver en el diagrama no hay segundas fases. La tarjeta tomada como referencia para identificar la fase fue: PDF: 084-1531.

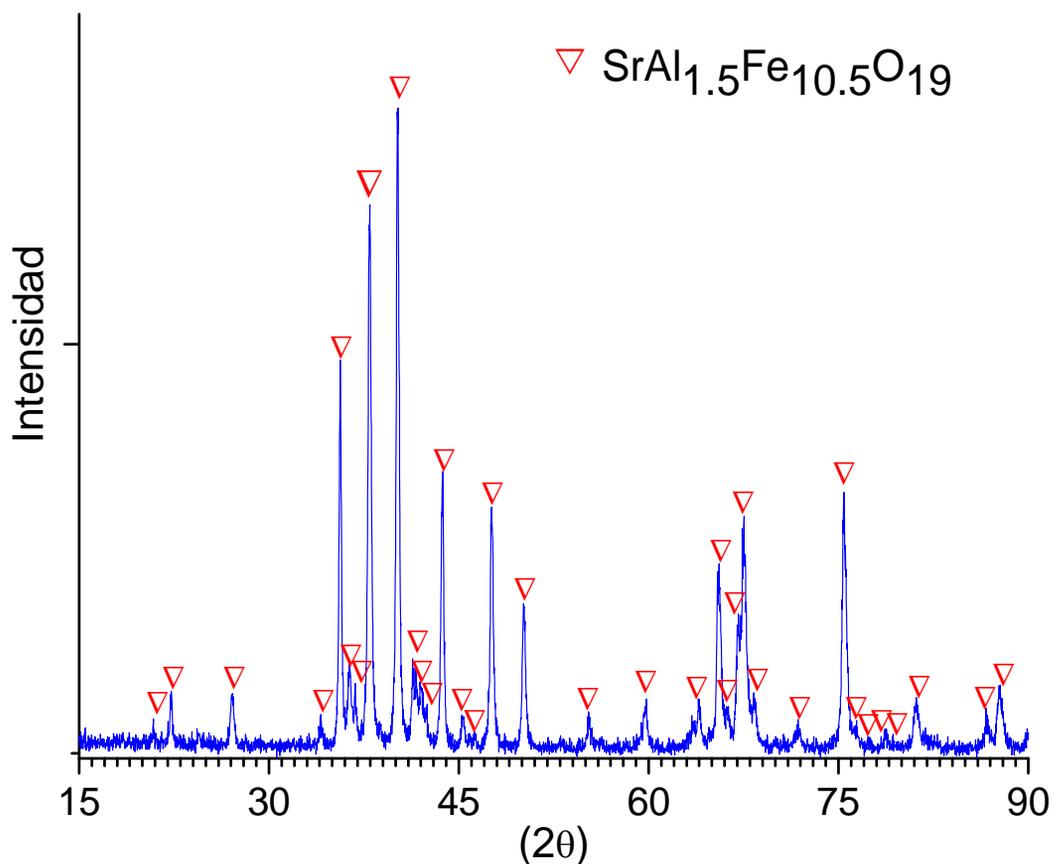


Figura (3.3.1). Diagrama de difracción de RX de la hexaferrita SrAl_{1.5}Fe_{11.5}O₁₉.

Se hizo una medición de 12 hrs. al polvo sintetizado de la composición $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ y se modeló con el programa Topas, Figura (3.3.2b), esto también se hizo para la composición $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$, Figura (3.3.2a), con el fin de hacer una comparación en la variación de los parámetros de ambos materiales.

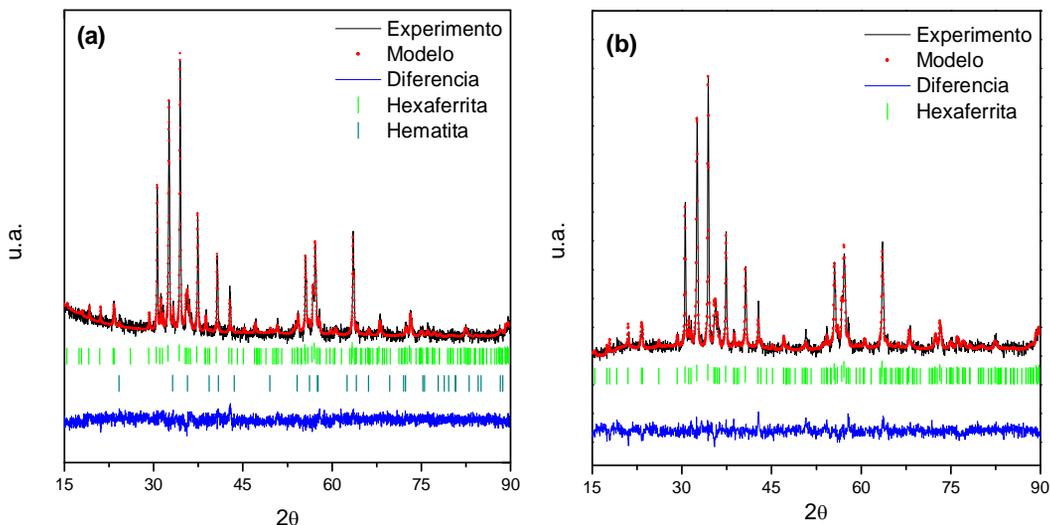


Figura (3.3.2). Grafica del Refinamiento Rietveld para: (a) $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$, ($R_{wp} = 2.564$) y (b) $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ ($R_{wp} = 2.211$).

En la Tabla (3.3.1) se reportan algunos los parámetros de las composiciones $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ y $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$, obtenidos del refinamiento con Topas. Los datos reportados en la Tabla (3.3.1) son el tamaño promedio de la partícula (D_g), la masa de la composición ($\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ o $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$), el volumen de la celda y la densidad (ρ) de la fase.

Como se puede observar en la Tabla (3.3.1), tanto los parámetros como el volumen de la celda cristalina son mayores para la composición $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$. Esto puede deberse en parte a la presencia de la segunda fase, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), que aparece en la composición $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$, la cual es de 4.52% del porcentaje en peso del total de la fase, esto puede generar vacancias en la red cristalina.

La disminución en el volumen de la celda cristalina, también puede atribuirse al aumento del porcentaje mol de aluminio, ya que los iones de Al^{3+} (0.53 \AA) son más pequeños que los iones Fe^{3+} (0.645 \AA). Como consecuencia también disminuye la densidad del material, lo cual también se observa en la Tabla (3.3.1).

Tabla (3.3.1). Comparación de los parámetros obtenidos de los refinamientos modelados con Topas para las composiciones SrAl₁Fe₁₁O₁₉ y SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O₁₉.

Parámetro	Refinamiento SrAl₁Fe₁₁O₁₉	Refinamiento SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O₁₉
Parámetros de red (Å)	a = 5.86464 (0.00026), c = 22.998 (0.00144)	a = 5.856 (0.00061), c = 22.968 (0.00331)
D _g (nm)	88.37261 (2.35592)	58.96381 (2.01206)
Masa molar <i>m</i> (gr)	1032.8851	1018.4534
Volumen <i>v</i> (Å ³)	685.042628	682.119624
Peso <i>W</i> (%)	95.475	100.00
ρ (g/cm ³)	5.0075 (0.00147)	4.9594 (0.00134)
Rwp	2.564	3.496

En la Tabla (3.3.2) se presentan los valores de las distancias de enlace y el ángulo de enlace que forman los iones Fe³⁺ con los iones de oxígeno en la celda unitaria de la hexaferrita. Estos valores se obtuvieron de los refinamientos para las dos composiciones de hexaferrita sustituida con 1 y 1.5 mol de aluminio. Estos valores son muy parecidos a los reportados en la literatura [4], (Tabla (3.1.5) de la sección 3.1.1).

Tabla (3.3.2). Distancia entre cada uno de los átomos de Fe y el oxígeno, ángulo de enlace entre dos iones de Fe³⁺ y un ión de O²⁻, para las composiciones: SrAlFe₁₁O₁₉ y SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O₁₉.

Composición/ Enlace	SrAlFe₁₁O₁₉		SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O₁₉	
	d (Å)	Ángulo (°)	d (Å)	Ángulo (°)
↑ Fe5 (k)—O2 _S —Fe3 (f1) ↓	2.116—1.886	122.77°	2.202—1.926	114.8°
↑ Fe5 (k)—O2 _S —Fe5 (k) ↑	2.116—2.116	90.98	2.618—2.592	90.45°
↑ Fe2 (b)—O3 _R —Fe4 (f2) ↓	1.801—2.097	144.1°	1.753—2.229	159.0°
↓ Fe4 (f2)—O3 _R —Fe4(f2) ↓	2.098—2.098	81.30°	2.229—2.229	78.0°
↑ Fe1 (a)—O4 _S —Fe3 (f1) ↓	1.954—1.892	126.5°	1.980—1.872	124.8°
↑ Fe1 (a)—O4 _S —Fe5 (k) ↑	1.954—2.017	95.3°	1.980—2.048	92.7°
↓ Fe4 (f2)—O5 _R —Fe5 (k) ↑	1.849—1.994	128.3°	1.715—2.025	132.0°
↑ Fe5 (k)—O5 _S —Fe5 (k) ↑	2.157—2.085	95.6°	2.168—2.161	94.3°

Posterior al análisis de rayos X, se tomaron micrografías con el microscopio electrónico de transmisión, Figura (3.3.3), para observar la morfología de las partículas y determinar el diámetro promedio de las mismas. Además se obtuvieron los diagramas de difracción de electrones de los cuales también se puede hacer una estimación de los parámetros de la celda cristalina y compararlos con los obtenidos del refinamiento.

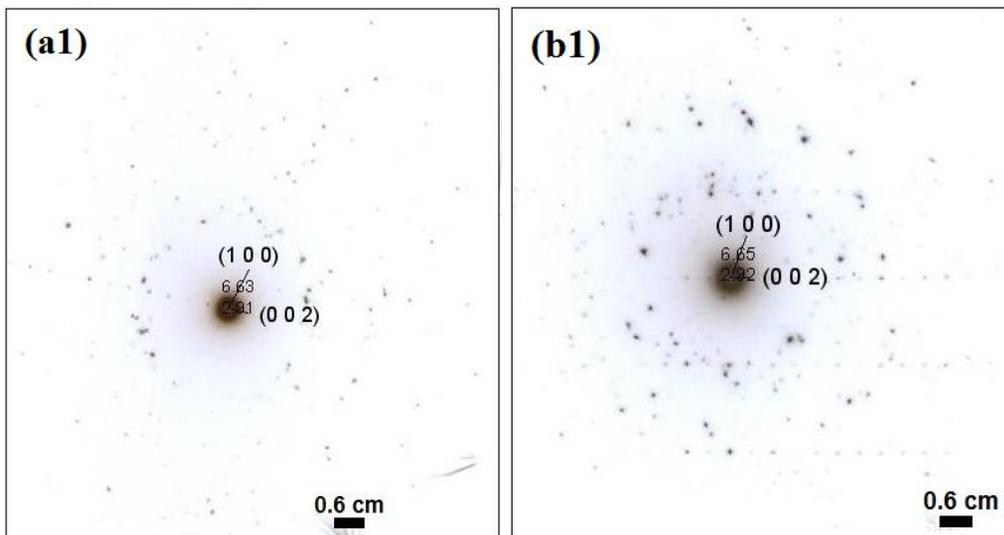
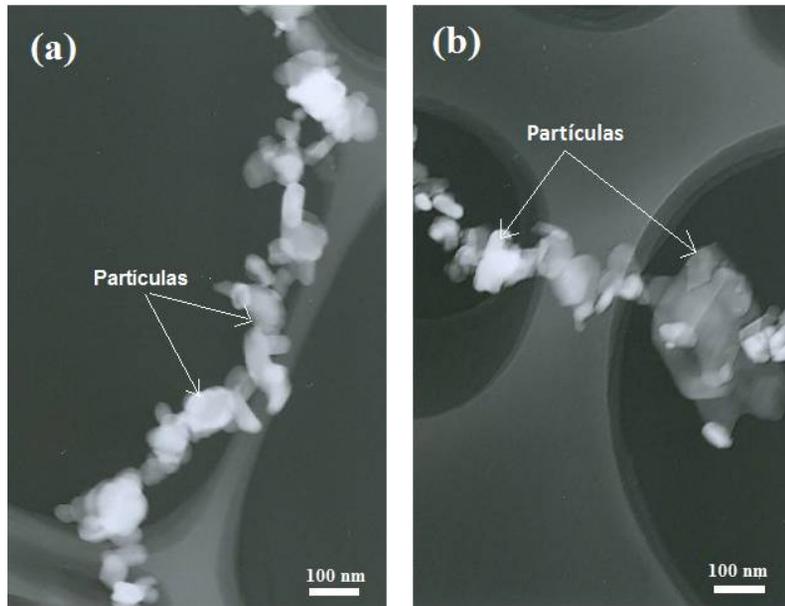


Figura (3.3.3). (a, b) Imágen de TEM, (a1, b1) Diagrama de difracción de electrones para las hexaferritas: (a) $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$ y (b) $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$.

Tabla (3.3.3). Parámetros de red calculados a partir de los difractogramas de TEM y del refinamiento con Topas.

Composición	a(Å) (TEM)	c(Å) (TEM)	a(Å) (Topas)	c(Å) (Topas)
SrFe ₁₂ O ₁₉	5.8574	23.0896	5.8910	23.084
SrAlFe ₁₁ O ₁₉	5.8309	23.0102	5.8646	22.998
SrAl _{1.5} Fe _{10.5} O ₁₉	5.8134	22.9314	5.8560	22.968
Valor teórico	5.8844	23.05		

De la Tabla (3.3.3) se puede concluir que la celda cristalina tiende a disminuir al aumentar el contenido de aluminio en las fases ya que los parámetros de red calculados tanto por TEM como con el refinamiento presentan una tendencia a disminuir.

También se hizo una estimación del diámetro promedio de las partículas de la hexaferrita SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O₁₉ en polvo, utilizando una foto de SEM, Figura (3.3.4a), y el programa ImageJ. El histograma se muestra en la Figura (3.3.4b). Como se observa en la micrografía las partículas tienden a ser esféricas más que a presentar forma poliedral, esto se debe a que las partículas son muy pequeñas. De la Figura (3.3.4b) se puede concluir que no se tiene un tamaño homogéneo de partícula ya que la distribución de tamaños es amplia.

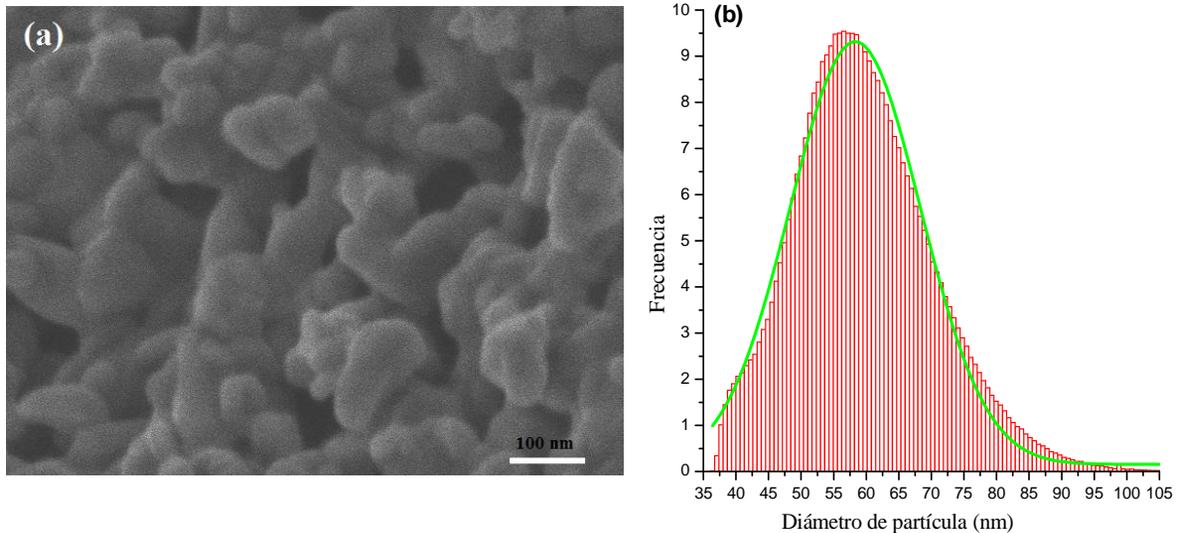


Figura (3.3.4). (a) Micrografía de SEM, (b) e histograma para la hexaferrita SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O₁₉.

El valor promedio del diámetro del cristal es de 58.31 nm y su desviación estándar es de 10.01 nm.

3.3.2 Caracterización magnética

En la Figura (3.3.5a) se muestra el ciclo de histéresis que se obtuvo al aplicar un campo externo H de 1.5 T con una resolución de 10^{-4} T, medido a temperatura ambiente.

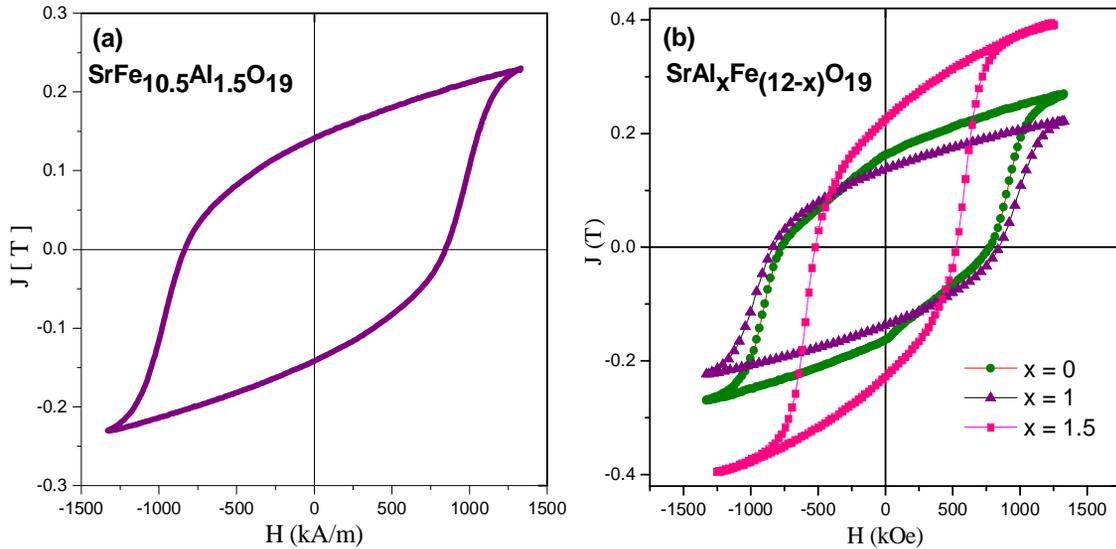


Figura (3.3.5). Ciclos de histéresis para: (a) la hexaferrita $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ y (b) la serie de hexaferritas $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con $x=0$, $x=1$ y $x=1.5$.

El ciclo es ancho, Figura (3.3.5a), debido a que el material es un ferrimagneto duro, además se hace una comparación con los ciclos de las hexaferritas pura y la sustituida con 1 mol de aluminio, Figura (3.3.5b). El valor de la magnetización máxima ($M_{\text{máx}}$) que alcanza el material presenta una disminución progresiva con el contenido de aluminio. El material no alcanza la saturación para este valor del campo aplicado (1.5 T) en ninguno de los casos.

En la Figura (3.3.6) se muestra de forma específica la dependencia de la magnetización máxima ($J_{\text{máx}}$) y de la remanencia (J_r) con el contenido de aluminio. En ambos casos se observa una tendencia decreciente con el aumento en el valor de x , debido a la incorporación progresiva del Al en la celda unitaria de la hexaferrita, lo que causa un efecto de “dilución” del momento magnético. Los valores observados de $J_{\text{máx}}$ coinciden con los reportados en la literatura. Por su parte, la relación $J_r/J_{\text{máx}}$ aumenta con el contenido de aluminio, indicando un incremento en la interacción de intercambio en los momentos magnéticos superficiales, Tabla (3.23).

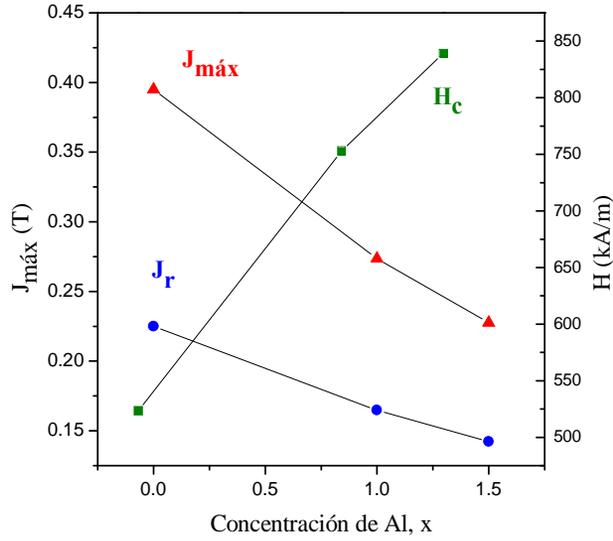


Figura (3.3.6). Polarización máxima ($J_{máx}$), remanencia (J_r), y coercitividad (H_c) en función de la concentración de Al en la serie $SrAl_xFe_{12-x}O_{19}$ con $x=0, 1$ y 1.5 .

La tendencia decreciente de $M_{máx}$ y M_r al aumentar el contenido de aluminio se puede explicar a partir de la energía de interacción entre los espines por unidad de longitud, la cual está representada por constante de intercambio que a su vez, está en función de la integral de intercambio, ecuación (3.3.1) y de los parámetros de red; para un sistema hexagonal con empaquetamiento compacto, ecuación (3.3.2): [17] se tiene:

$$A_{\perp} = \frac{2J_{\perp}S^2}{c} \frac{8\sqrt{3}}{3} \left(\frac{1}{3} + \frac{c^2}{4a^2} \right) \quad \text{y} \quad A_{\parallel} = \frac{2J_{\parallel}S^2}{c} \frac{8\sqrt{3}}{3} \quad (3.3.1)$$

Y para una red con empaquetamiento compacto ideal donde $\frac{c}{a} = \left(\frac{2}{3}\right)\sqrt{6}$ se tiene:

$$A_{\perp} = A_{\parallel} = \frac{J_0S^2}{a} 4\sqrt{2} \quad (3.3.2)$$

Donde J_0 es la integral de intercambio y S es el espín, para la celda hexagonal con empaquetamiento compacto, $J_0 \cong 10^{-3}cm^{-1}$ y $S = 1$ [10]. La constante de intercambio disminuye al aumentar el contenido de aluminio como se observa en la Tabla (3.3.6), lo cual es consistente con la disminución en los valores de magnetización.

La dependencia del campo coercitivo (H_c) con el contenido de Al se grafica en la Figura (3.3.6). El valor de H_c para la hexaferrita de Sr pura es similar a los reportados obtenidos por otros métodos de síntesis (290 kA/m [27]), (318 kA/m [44]), aunque en este caso, las coercitividads determinadas para la hexaferrita de Sr sustituida con aluminio aumentan considerablemente su valor. El aumento observado en H_c puede atribuirse a un aumento en el campo de anisotropía del material debido a la sustitución de Fe^{3+} por Al^{3+} .

La pequeña variación en los parámetros de la celda cristalina da origen a un considerable aumento en la anisotropía magnetocristalina, lo que tiene como consecuencia un aumento en el campo coercitivo ya que su variación es directamente proporcional a la constante de anisotropía, ecuación (1.13). Aplicando la ley de la aproximación a la saturación se obtuvo el valor de la magnetización de saturación J_s y con éste se calculó el valor de la constante de anisotropía K_1 de la composición $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$. También se hizo una comparación con la hexaferrita pura y la sustituida con 1 mol de aluminio, Tabla (3.3.4).

Tabla (3.3.4). Valores de la magnetización de saturación y la constante de anisotropía para las composiciones $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$.

Composición	J_s [T]	$K_1 \times 10^5$ [J/m ³]	H_A [kA/m]	H_N^{min} [kA/m]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0.421	2.7	1282.660	642.330
$\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$	0.395	2.97	1503.797	751.898
$\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$	0.246	1.97	1602.023	800.813

Sustituyendo los valores dados en la Tabla (3.3.4) para $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ se obtiene el campo de anisotropía:

$$H_A = \frac{2(1.97 \times 10^5 \text{ J/m}^3)}{\mu_0(195712 \text{ A/m})} = 1.602023 \times 10^6 \text{ A/m} \quad (3.3.3)$$

Comparando con el H_A de la hexaferrita pura calculado en la sección (3.1) y el de la hexaferrita sustituida con un mol de aluminio obtenido en la sección (3.2), se encuentra que el valor de H_A en ambas, es menor al de la hexaferrita sustituida con 1.5 mol de aluminio, a esto se debe que el campo coercitivo crezca significativamente.

El campo de nucleación para la hexaferrita $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ se obtuvo con la ecuación (1.16) del capítulo 1. Como era de esperarse, de acuerdo a la teoría, el campo de nucleación es aproximadamente la mitad del campo de anisotropía.

Por otra parte, para un imán permanente anisotrópico hecho a base de hexaferrita de Sr, se han reportado densidades de energía máxima $(\text{BH})_{\text{máx}}$ de hasta 34.2 kJ/m^3 [8], mientras que para un imán isotrópico compactado hecho de la misma hexaferrita se han reportado $(\text{BH})_{\text{máx}}$ de hasta 3.78 kJ/m^3 [8]. Para la serie $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ de este trabajo, los valores de $(\text{BH})_{\text{máx}}$ se ilustran en la grafica de la Figura (3.34), en los que se parte de un valor de densidad de energía de 9.5 kJ/m^3 , el cual rápidamente disminuye conforme el catión Al^{3+} se incorpora a la celda unitaria. Esto se debe a que la densidad de energía máxima es proporcional a la polarización de saturación magnetica, ecuación (1.8), por lo que la reducción del momento magnético por unidad de volumen observada en la Figura (3.3.6), está determinando el comportamiento de $(\text{BH})_{\text{máx}}$, Figura (3.3.7).

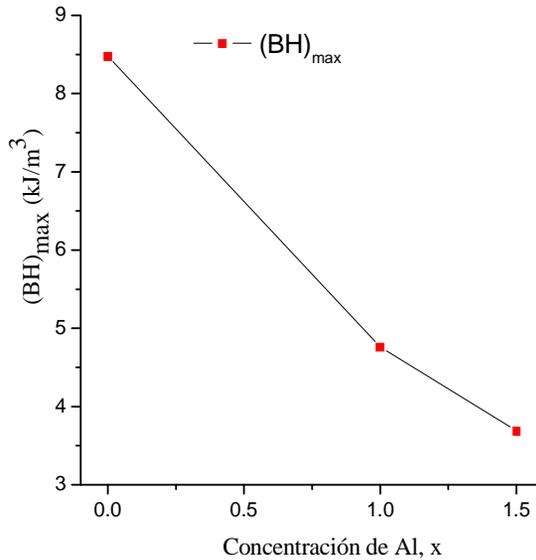


Figura (3.3.7). Densidad de energía máxima para la serie $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con $x = 0, 1, 1.5$

En la Tabla (3.3.5) se presenta un resumen de las propiedades magnéticas de los ciclos de histéresis de la Figura (3.3.5b).

Tabla (3.3.5). Propiedades magnéticas de las hexaferritas de Sr, $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con $x = 0, 1, 1.5$.

Composición	$J_{\text{máx}}$ (T)	J_s (T)	$J_r / J_{\text{máx}}$	H_c (kA/m)	$(BH)_{\text{max}}$ kJ/m ³
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0.24	0.42	0.57	500.86	9.47
$\text{SrFe}_{11}\text{AlO}_{19}$	0.16	0.395	0.60	775.72	4.70
$\text{SrFe}_{10.5}\text{Al}_{1.5}\text{O}_{19}$	0.137	0.246	0.62	839.22	3.66

Por otro lado, la temperatura de Curie T_c para cada composición de la serie de hexaferritas $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con $x=1, 1.5$ se determinó mediante análisis termogravimétrico magnético. En la Figura (3.3.8) se compara la T_c de la serie hexaferritas sustituidas con aluminio y la original. Se graficó la derivada de los datos obtenidos en el experimento contra la temperatura.

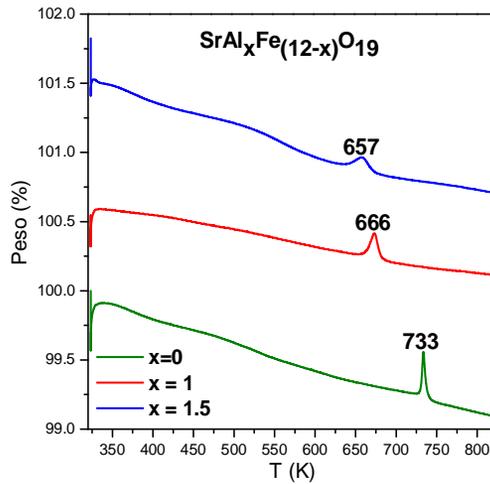


Figura (3.3.8). Temperatura de Curie de la serie de hexaferritas de Sr sustituidas con aluminio, $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ con $x=0, 1, 1.5$.

En la Figura (3.3.8) se aprecia que la T_c disminuye con el aumento en el porcentaje mol de aluminio, al igual que la magnetización máxima, ya que la T_c está en función de la integral de intercambio, ecuación (3.3.4) [19] y esta a su vez es función del cociente de la distancia interatómica entre los átomos magnéticos y el radio del orbital d incompleto.

$$T_c = \frac{\mu_0 z J_0 \mu^2}{3k_B} \quad (3.3.4)$$

Donde z es el número de vecinos cercanos, J_0 es la interacción con los vecinos cercanos y μ es el momento magnético.

Tomando el valor de la T_c de la Figura (3.3.8) y el parámetro de red del refinamiento con Topas de la Tabla (3.3.3) se obtuvo la constante de intercambio (A) a partir de la ecuación (A1.59) para la composición $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$, este valor se compara en el de la hexaferrita pura y la sustituida con 1 mol de Al obtenidas en las dos secciones anteriores, Tabla (3.3.6).

Tabla (3.3.6). Constante de intercambio para la hexaferrita pura y la sustituida con 1 y 1.5 mol de aluminio.

Composición	A [J/m]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	4.3×10^{-12}
$\text{SrAl}_1\text{Fe}_{11}\text{O}_{19}$	3.9×10^{-12}
$\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$	3.8×10^{-12}

Si se toma en cuenta el parámetro de red “ c ”, ecuación (3.3.2), la constante A resulta ≈ 4 unidades mayor. Para concluir, en virtud del alto valor de campo coercitivo observado en la hexaferrita $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$, sustituida con 1.5 mol de Al^{3+} , será la composición utilizada para la preparación de los imanes nanocompuestos con fases dura/suave.

3.4 Resultados y análisis de las ferritas suaves

En esta sección se presenta el análisis estructural y magnético de las Ferritas suaves propuestas para la preparación de los nanocompuestos de ferrita: dura / suave. En la Tabla (B1.3) del apéndice B se resumen los valores de los parámetros de algunas propiedades magnéticas de las ferritas suaves reportadas en la literatura.

Como se observa en la Tabla (B1.3), el hierro metálico α -Fe y la magnetita Fe_3O_4 , son los compuestos con los valores más altos de magnetización de saturación (217.28 emu/g y 74 emu/g, respectivamente), por lo que son las fases magnéticas suaves más apropiados para trabajar. Tomando como base la magnetita, se prepararon ferritas tipo espinela sustituyendo 1 mol de Fe^{2+} por 1 mol de una combinación de los iones divalentes: Mn^{2+} , Co^{2+} y Zn^{2+} en diferentes porcentajes molares, buscando obtener valores de polarización de saturación mayores a 0.395 T y diámetros de partícula nanométricos.

Las ferritas suaves propuestas para trabajar y analizar fueron los siguientes, Tabla (3.4.1):

Tabla (3.4.1). Ferritas suaves con alta magnetización de saturación.

Compuesto	Fórmula	Estructura
Hierro metálico	$\alpha - \text{Fe}$	BCC
Magnetita	$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	Esp. Inversa $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+})\text{O}_4$
Ferrita tipo espinela	$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Esp. Inversa $\text{Fe}^{3+}(\text{Mn}^{2+}\text{Co}^{2+})\text{O}_4$
Ferrita tipo espinela	$\text{Mn}_{0.2}^{2+}\text{Zn}_{0.3}^{2+}\text{Co}_{0.5}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	Esp. Inversa $(\text{Zn}^{2+}\text{Fe}^{3+})(\text{Fe}^{3+}(\text{Mn}^{2+}\text{Co}^{2+}))\text{O}_4$

El radio iónico y la configuración electrónicas de estos iones se muestran en la Tabla (3.4.2).

Tabla (3.4.2). Radio iónico y configuración electrónica de los iones divalentes.

Ión	Radio (Å)	Configuración electrónica
Mn^{2+}	0.82	$[\text{Ar}] 3d^5$ $\begin{array}{ccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \overline{3d_{xy}} & \overline{3d_{yz}} & \overline{3d_{xz}} & \overline{3d_{x^2-y^2}} & \overline{3d_{z^2}} \end{array}$
Fe^{2+}	0.77	$[\text{Ar}] 3d^6$ $\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \overline{3d_{xy}} & \overline{3d_{yz}} & \overline{3d_{xz}} & \overline{3d_{x^2-y^2}} & \overline{3d_{z^2}} \end{array}$
Co^{2+}	0.735	$[\text{Ar}] 3d^7$ $\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ \overline{3d_{xy}} & \overline{3d_{yz}} & \overline{3d_{xz}} & \overline{3d_{x^2-y^2}} & \overline{3d_{z^2}} \end{array}$
Zn^{2+}	0.745	$[\text{Ar}] 3d^{10}$ $\begin{array}{ccccc} \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow \\ \overline{3d_{xy}} & \overline{3d_{yz}} & \overline{3d_{xz}} & \overline{3d_{x^2-y^2}} & \overline{3d_{z^2}} \end{array}$

Como la magnetización está en función del momento magnético de los electrones desapareados, se calculó el momento magnético de los iones magnéticos que constituyen las ferritas a partir del valor teórico del momento magnético de un electrón, considerando el número de electrones desapareados en la configuración electrónica de cada ión y utilizando la ecuación (A1.10) dada en el apéndice A, se tiene que:

$$\mu_{tot_{e^-}} = -g\mu_B M_J = -g\mu_B(l + s) = -g\mu_B s_z \quad (3.4.1)$$

Tomando en cuenta que $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$ [J/T] y sustituyendo los valores para el electrón libre: $g = 2.002290716$ [4] y $s_z = \pm 1/2$, entonces, el momento magnético total de un electrón es:

$$\mu_{tot_{e^-}} = (1.00116)\mu_B \quad (3.4.2)$$

Ahora, a partir del resultado de la ecuación (3.4.2) se puede hacer una estimación de μ en los iones M^{2+} de las ferritas propuestas, multiplicando el μ_{tot} del electrón por el número de electrones desapareados en cada ión M^{2+} ; por ejemplo, para el $Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$ se tiene:

$$\mu_{tot_{M^{2+}}} = [(0.2)(5) + (0.5)(3)] * (1.00116)\mu_B = 1.90\mu_B \quad (3.4.3)$$

Los valores del momento magnético de los iones M^{2+} se muestran en la Tabla (3.4.4).

Tabla (3.4.3). Momento magnético total de las ferritas suaves tipo espinela y el α -Fe.

Compuesto	$\mu_{tot_{M^{2+}}}$ [μ_B]	n_B (μ_B/mol)
α -Fe	4.00464	2.55
$FeFe_2O_4$	4.00464	2.97
$Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	1.90220	2.85
$Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$	4.00464	2.69

También se calculó el momento magnético por unidad fórmula (n_B) en magnetones de Bohr usando la siguiente relación [113]:

$$n_B = \frac{m[g] \times M_s [emu/g]}{5585 [emu/mol]} [\mu_B/mol] \quad (3.4.4)$$

Donde m es la masa por mol de fórmula de la composición y M_s [emu/g] es la magnetización de saturación y $N_A \cdot \mu_B = 5585$ [emu/mol] [113]. Los resultados también se muestran en la Tabla (3.4.3), como puede verse el momento magnético del α -Fe es el más alto.

Para la ferrita sustituida con 0.5 de manganeso y 0.5 de cobalto el valor del momento magnético se mantiene igual al de la magnetita y baja un poco para la magnetita que contiene 0.3 de zinc.

Sin embargo, en el apéndice A sección A1.1 se mencionó que en las ferritas de manganeso, la adición de un óxido no magnético, (Zn) algunas veces resulta en un incremento del momento magnético molar [10], por lo que se incluirá este compuesto en el análisis.

Una vez que ya se tiene una idea de cómo varían los valores de los momentos magnéticos de las ferritas suaves propuestas, se presentan los resultados y el análisis de la estructura cristalina.

3.4.1 Caracterización estructural

Las ferritas suaves fueron sintetizadas por el método del precursor polimérico o Pechini para las composiciones $Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$, $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$, Fe_3O_4 , α -Fe, el cual se describió en la sección 2.1.3 del Capítulo 2.

En la Figura (3.4.1) se muestran los difractogramas de rayos X del polvo cerámico de la magnetita, Figura (3.4.1a) y las ferritas suaves tipo espinela con las sustituciones propuestas: $Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$, Figura (3.4.1b) y $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$, Figura (3.4.1c). Las fases son isoestructurales con la Ficha JCPDF 11-0614 que corresponde a la Magnetita Fe_3O_4 y es una ferrita con estructura cúbica tipo espinela. La Figura (3.4.1d) muestra el difractograma de rayos X de la fase α -Fe.

Se observa que las fases $Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$ y Fe_3O_4 se obtuvieron puras, mientras que la composición $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ contiene un pequeño porcentaje de una segunda fase identificada con la Ficha PDF 24-0072 como hematita con fórmula α - Fe_2O_3 y celda cristalina Romboedral.

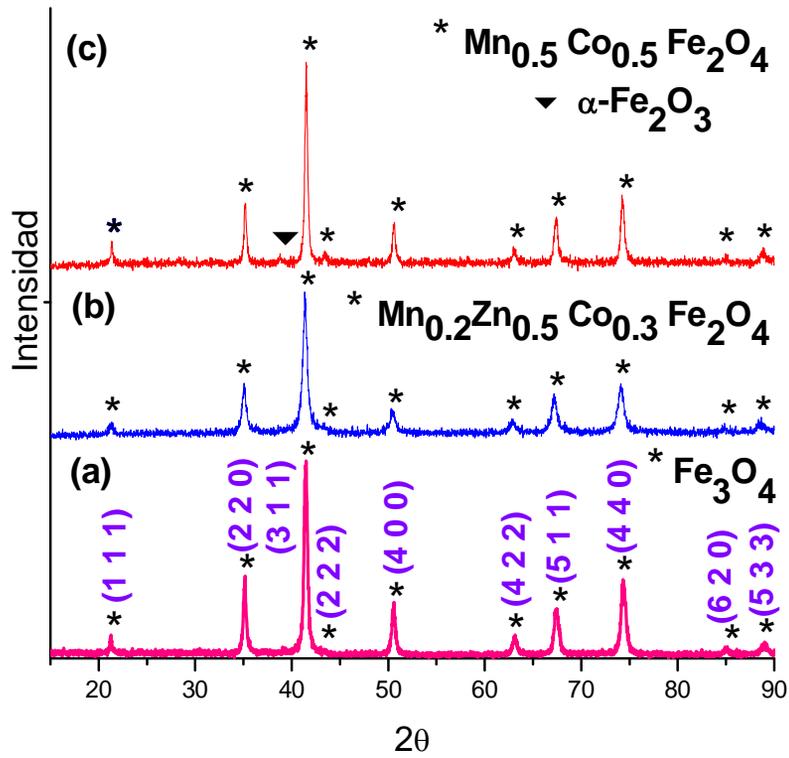


Figura (3.4.1). Diagramas de difracción de rayos X de: (a), (b), (c) las ferritas suaves tipo espinela y (d) de la fase $\alpha\text{-Fe}$.

Como se observa en el difractograma, Figura (3.4.1d), la fase α -Fe también se encuentra pura y corresponde a la Ficha PDF 03-065-4899 con celda cúbica centrada en el cuerpo. Las difracciones se identificaron con sus respectivos índices de Miller tomados de las Fichas PDF.

De los difractogramas de la Figura (3.4.1) se pueden estimar el parámetro de red y el diámetro de partícula. El diámetro de partícula se calcula con la formula de Scherrer, a partir del ángulo correspondiente a la difracción de mayor intensidad, ya que por ser la más representativa da un valor más cercano al diámetro promedio real de las partículas, El parámetro de red se calcula a partir del ángulo de cualquiera de las difracciones, por ser una celda cúbica, en la ley de Bragg, ecuación (2.7), se sustituye este ángulo y se calcula la distancia interplanar d_{hkl} , ésta se sustituye en la ecuación para la distancia entre planos de un sistema cúbico, ecuación (3.4.5) de donde se obtiene el parámetro de red:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.4.5)$$

Las distancias entre planos y los parámetros de red calculados se muestran en la Tabla (3.4.4). Para calcular el diámetro de partícula de las espinelas y de la fase α -Fe se tomaron las difracciones que corresponden a los índices: (3 1 1) y (1 1 0) respectivamente, por ser las de mayor intensidad y por lo tanto las más representativas y se utilizó la formula de Sherrer, ecuación (2.3). Los valores se muestran en la Tabla (3.4.4).

Tabla (3.4.4). Diámetro de partícula calculado con la formula de Sherrer. Los números entre paréntesis corresponden a las Fichas PDF de rayos X.

Composición	d_{hkl} (Å)	a (Å)	a (Å) Reportado	D_g (nm)
$\alpha - Fe$	2.0250	2.8607	2.867 (03-065-4899)	14.58 ± 0.1
Fe_3O_4	2.5210	8.3614	8.374 (00-001-1111)	26.63 ± 0.1
$Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$	2.5285	8.3861	-	30.66 ± 0.1
$Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	2.5233	8.3689	8.413 [110]	19.43 ± 0.1

En las ferritas tipo espinela, las dimensiones de la celda aumentan al sustituir átomos de Fe^{2+} por Mn^{2+} ya que el radio iónico del Mn^{2+} (0.97 Å) es mayor que el del Fe^{2+} (0.92 Å).

Los valores de la densidad para las fases magnéticas suaves analizadas se enlistan en la Tabla (3.4.5).

Tabla (3.4.5). Tabla de densidades de las espinelas y el $\alpha - Fe$. Los números entre paréntesis corresponden a las Fichas PDF de rayos X.

Composición	V [cm ³] x10 ⁻²⁴	m [g]	ρ [g/cm ³]	ρ [g/cm ³] Tarjeta PDF
$\alpha - Fe$	23.4870	55.845	7.8966	7.87 PDF (03-065-4899)
Fe ₃ O ₄	584.5706	231.5346	5.2616	5.23 PDF (00-001-1111)
Mn _{0.2} Zn _{0.3} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	589.7665	235.7607	5.3105	-
Mn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	586.1451	232.6251	5.2722	-

La densidad del α -Fe se midió experimentalmente en un analizador automático de densidad Pignometro Ultrapyc 1200e y el valor de la densidad que se obtuvo fue de 7.86 g/cm³. El resto de las densidades se calcularon con la ecuación (3.2.1), no se midieron ya que para obtener un valor confiable se requieren cantidades considerables de material, aproximadamente 7 gr por muestra y no se cuenta con tales cantidades.

En la Tabla (3.4.5) se observa que la variación en las densidades de los polvos es congruente con la variación en las dimensiones de la celda cristalina y en consecuencia con la variación en el volumen de la celda y además, los valores son aproximados a los reportados en la literatura.

Posteriormente, se tomaron micrografías y diagramas de difracción de electrones de TEM a las espinelas Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe₂O₄, Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe₂O₄, Fe₃O₄ y al α -Fe. De las micrografías se estimó el diámetro de partícula con el programa ImageJ y se indexaron los diagramas de difracción de electrones para calcular el valor del parámetro de red y compararlos con los obtenidos del difractograma de rayos X ya que el tamaño de las partículas es muy importante para los objetivos de este trabajo.

En la micrografía de TEM de la Figura (3.4.2a) se observan las partículas de la espinela Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe₂O₄, dispersas y con forma esférica menores a 50 nm. La Figura (3.4.2b) contiene el histograma correspondiente a la micrografía de la Figura (3.4.2a) al cual se le ajusto una curva gaussiana. El diámetro promedio de las partículas está dado por el valor correspondiente al centro de la gaussiana; la desviación estándar corresponde al semiancho a la altura media de la curva. El histograma se obtuvo de la región de la micrografía en donde se observan las partículas más dispersas. Los datos estadísticos están contenidos en la Tabla (3.4.6).

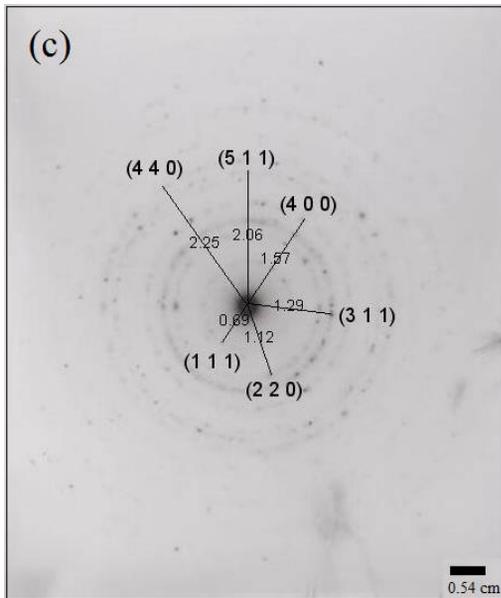
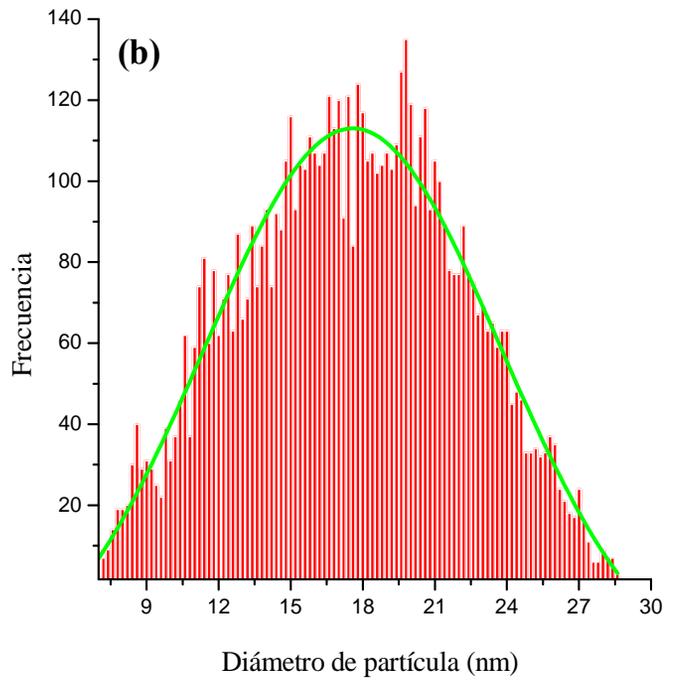
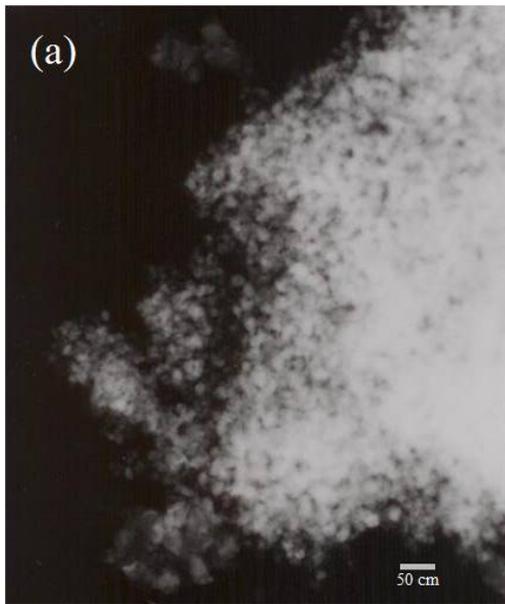


Tabla (3.4.6). Datos estadísticos del histograma de la Figura (3.4.2b) correspondiente a la ferrita de $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Composición	Media (D_g [nm])	σ
$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	17.58 ± 0.08421	6.177

Figura (3.4.2). (a) Micrografía de TEM, (b) Histograma, (c) Diagrama de difracción de electrones para la ferrita tipo espinela $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

En el diagrama de difracción de electrones, Figura (3.4.2c) se midió directamente la distancia R entre el haz transmitido y el difractado y con ésta se calculó la distancia entre planos utilizando la ecuación (3.7) derivada de la ley de Bragg. Se comparó la distancia calculada con la reportada en la Tarjeta PDF: 001-1111 y se indexó el diagrama de difracción de electrones, estos datos se reportan en la Tabla (3.4.8). Con las distancias entre planos y los índices de Miller de cualquier plano se puede calcular el parámetro de red ya que es una celda cúbica, se tomó el índice (3 1 1) por ser el más representativo y su respectiva distancia interatómica, en la Tabla (3.4.7) ilustra estos datos:

Tabla (3.4.7). Distancia R medida entre el haz transmitido y el difractado, distancia d_{hkl} entre planos, calculada y reportada en la tarjeta PDF e índices de Miller de la Ferrita: $Mn_{0.02}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_{19}$.

R (cm)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å) (Tarjeta PDF)	(h k l)
0.69	4.852 ± 0.002	4.850	(1 1 1)
1.12	2.989 ± 0.019	2.970	(2 2 0)
1.33	2.517 ± 0.013	2.530	(3 1 1)
1.60	2.093 ± 0.007	2.100	(4 0 0)
2.04	1.641 ± 0.031	1.610	(5 1 1)
2.25	1.488 ± 0.008	1.480	(4 4 0)

La Figura (3.4.3a) muestra la micrografía de TEM tomada al polvo cerámico de la espinela $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$, en la que se observan algunas partículas dispersas y otras aglomeradas, todas con forma esférica y con diámetros menores a 50 nm. En el histograma de la Figura (3.4.3b) se observa que predominan tres diámetros de partícula, los valores de la media del diámetro de las partículas y la desviación estándar (σ) obtenidos del histograma, se reportan en la Tabla (3.4.8). La presencia de tres diámetros de partícula puede deberse a los aglomerados que se observan en la micrografía, Figura (3.4.3a). De la Figura (3.4.3b) y la Tabla (3.4.8) se observa que el diámetro de partícula predominante está entre los 26.5 nm.

Tabla (3.4.8). Datos estadísticos del histograma de la Figura (3.4.3b) para la ferrita $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

No. de Gaussiana	D_g [nm]	σ
1	26.5064 ± 1.2367	2.34
2	33.0350 ± 0.1889	2.25
3	39.4875 ± 0.3298	1.98

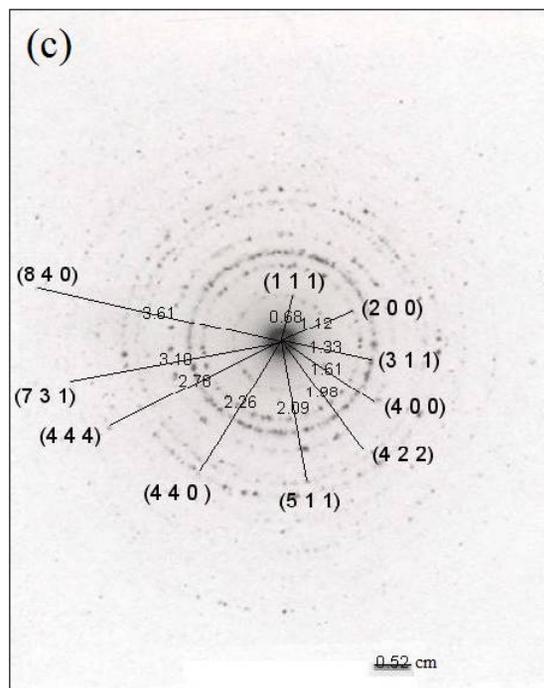
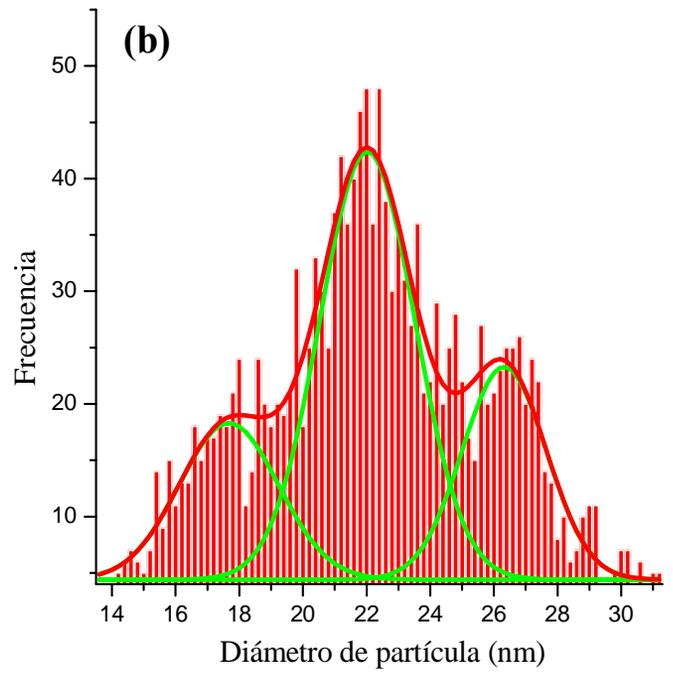
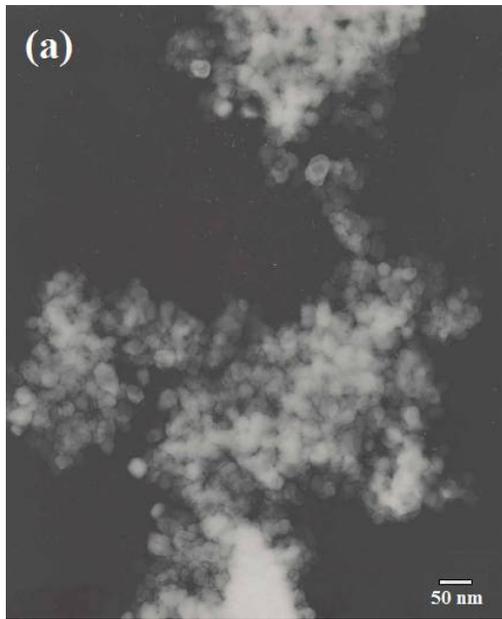


Figura (3.4.3). (a) Micrografía de TEM, (b) Histograma, (c) Diagrama de difracción de electrones para la Ferrita tipo espinela $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

En la Tabla (3.4.9) se enlistan las distancias entre el haz de electrones difractado y el transmitido para cada uno de los planos correspondientes a los círculos del diagrama de la Figura (3.4.5c). También se enlistan las distancias entre planos calculadas con la ecuación (3.4.5) y se comparan con las reportadas en la Tarjeta PDF: 001-1111 de la cual se tomaron los índices de Miller correspondientes a cada plano.

Tabla (3.4.9). Distancia medida entre el haz transmitido y el difractado (R), distancia entre planos (d_{hkl}), calculada y reportada e índices de Miller de la ferrita $Mn_{0.05}Co_{0.5}Fe_2O_4$.

R (cm)	d_{hkl} (Å)	d_{hkl} (Å) Tarjeta PDF	(h k l)
0.68	4.923 ± 0.073	4.850	(1 1 1)
1.12	2.989 ± 0.019	2.970	(2 2 0)
1.33	2.517 ± 0.013	2.530	(3 1 1)
1.61	2.079 ± 0.021	2.100	(4 0 0)
1.98	1.690 ± 0.080	1.610	(5 1 1)
2.26	1.481 ± 0.001	1.480	(4 4 0)
2.78	1.204 ± 0.006	1.210	(4 4 4)
3.10	1.080 ± 0.010	1.090	(7 3 1)

Al igual que en el caso de la ferrita $Mn_{0.02}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_{19}$ el error en las distancias entre planos calculadas es muy pequeño. Por lo que se consideran confiables para calcular el parámetro de red de la celda cristalina y compararlo con el calculado por rayos X.

La Figura (3.4.4a) corresponde a la micrografía del α -Fe y en la Figura (3.4.4b) se observa que la mayor distribución de diámetros se encuentra alrededor de los 14 nm, Tabla (3.4.10). En el diagrama de difracción de electrones de la Figura (3.4.4c) se midieron varios puntos del mismo anillo debido a que está un poco difuso, las distancias interplanares se registran en la Tabla (3.4.11).

La Figura (3.4.5a) corresponde a la micrografía de la espinela $FeFe_2O_4$, su histograma Figura (3.4.5b), se ajustó con tres curvas gaussianas, la suma de estas tres curvas resulta en un envolvente (curva roja) que se ajusta considerablemente bien a los datos del histograma. El diámetro promedio de la mayoría de las partículas se aproxima a los 26 nm, los datos se ilustran en la Tabla (3.4.12). Los valores de las distancias interplanares obtenidos del diagrama de difracción de electrones de la Figura (3.4.5c) se muestran en la Tabla (3.4.13).

En todas las micrografías se consideró una sección del área en donde se encuentran dispersas las partículas, es por esto que hay una variación irregular en las barras de los datos de los histogramas.

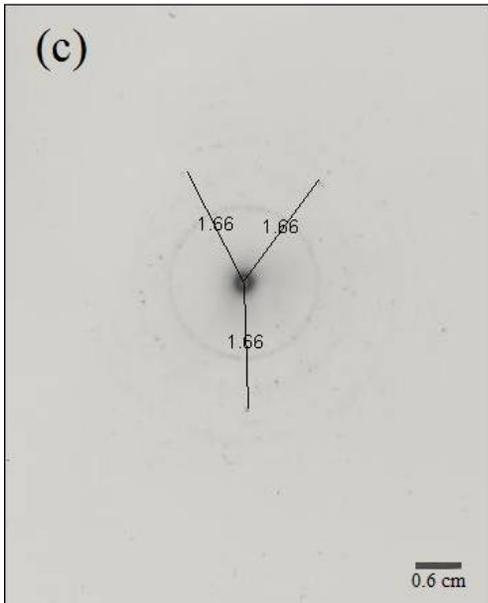
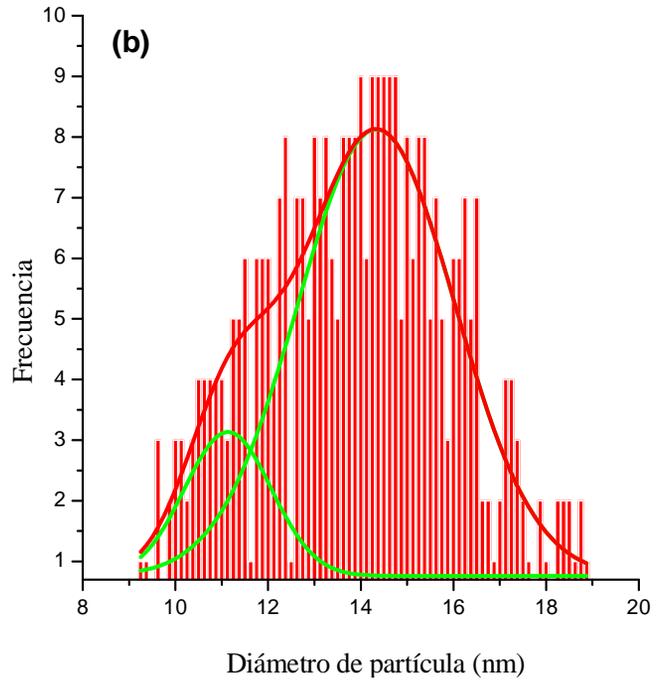


Tabla (3.4.10). Datos del histograma, Figura (3.4.4b) para la ferrita α -Fe.

No. de Gaussiana	Media (D_g [nm])	σ
1	11.1352 ± 0.4623	1.8679
2	14.3359 ± 0.2387	3.3990

Tabla (3.4.11). Distancia entre el haz transmitido y el difractado (R [cm]), distancia entre planos (d_{hkl} [Å]), calculada y reportada e índices de Miller de la ferrita α -Fe, Figura (3.4.4c).

R [cm]	d_{hkl} [Å] ± 0.03	d_{hkl} [Å] PDF	(h k l)
1.66	2.0169	2.02728	(1 1 0)

Figura (3.4.4). (a) Micrografía de TEM, (b) Histograma, (c) Diagrama de difracción de electrones para la ferrita: α -Fe.

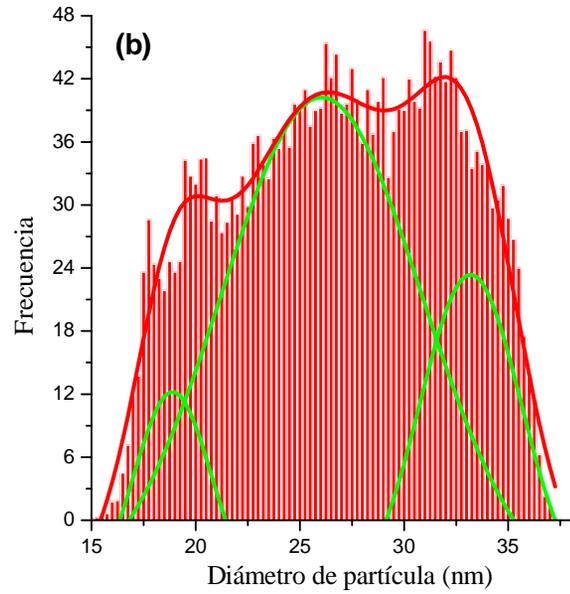
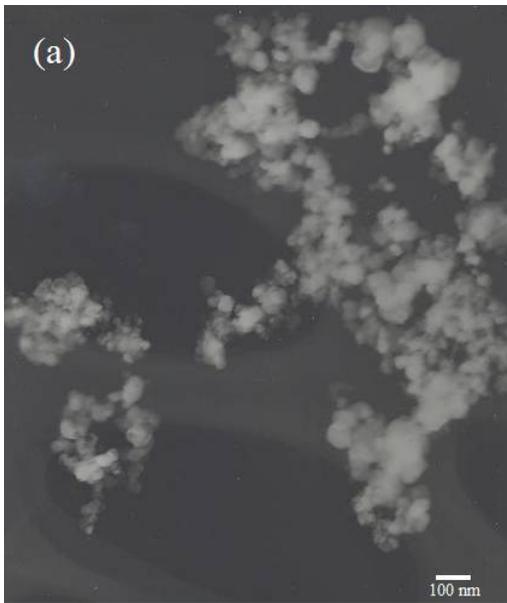


Tabla (3.4.12). Datos del histograma, de la Figura (3.4.5b) para la ferrita FeFe_2O_4 .

Gaussiana	Media (D_g [nm])	σ
1	18.8932 ± 0.2018	3.6884
2	26.0384 ± 0.5974	9.6486
3	33.1917 ± 0.3307	4.8513

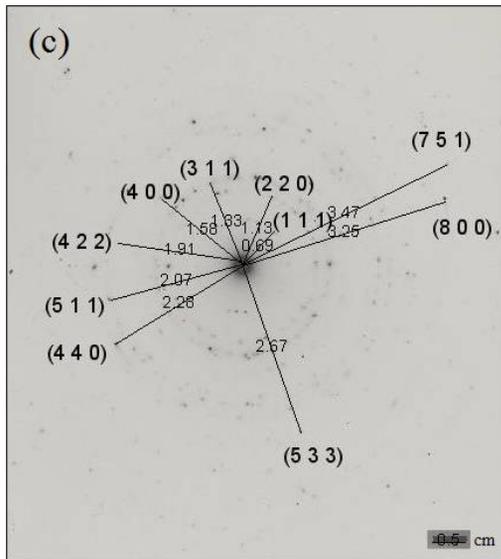


Tabla (3.4.13). Distancia medida entre el haz transmitido y el difractado (R [cm]), distancia entre planos (d [Å]), calculada y reportada e índices de Miller de la ferrita FeFe_2O_4 , Figura (3.4.5c).

R (cm)	d (Å) ± 0.03	d (Å) PDF	(h k l)
0.69	4.8522	4.850	(1 1 1)
1.13	2.9628	2.970	(2 2 0)
1.33	2.5173	2.530	(3 1 1)
1.58	2.1189	2.100	(4 0 0)
1.91	1.7529	1.710	(4 2 2)
2.07	1.6174	1.610	(5 1 1)
2.28	1.4684	1.480	(4 4 0)
2.67	1.2539	1.280	(5 3 3)
3.25	1.0301	1.050	(8 0 0)
3.47	0.9648	0.970	(7 5 1)

Figura (3.4.5). (a) Micrografía de TEM, (b) Histograma, (c) Diagrama de difracción de electrones para la ferrita tipo espinela FeFe_2O_4 .

La Tabla (3.4.14) contiene el valor del parámetro de red de la celda cristalina calculado con los datos obtenidos de rayos X y del diagrama de difracción de electrones.

Tabla (3.4.14). Comparación del parámetro de red a calculado por TEM y rayos X para las ferritas tipo espinela.

a (Å) / Composición	TEM	Rayos X
α -Fe	2.8523 ± 0.015	2.8607 ± 0.0630
Fe_3O_4	8.3489 ± 0.025	8.3614 ± 0.0126
$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.3180 ± 0.056	8.3689 ± 0.0051
$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	8.3720 ± 0.002	8.3861 ± 0.0121

El error se calculó respecto al parámetro de red reportado en la Ficha PDF de rayos X para la magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) y la fase α -Fe. De la Tabla (3.4.14) se puede ver que en todos los casos, los valores de los parámetros de red calculados por TEM son iguales que los calculados por rayos X, tomando en cuenta el error.

En la Tabla (3.4.15) se hace un resumen del diámetro promedio de partícula calculado por rayos X y por TEM de las ferritas tipo espinela y del α -Fe. Para determinar un diámetro promedio de las partículas de la fase $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se tomó el promedio del ajuste con las dos primeras gaussianas ya que son las de mayor desviación estándar y por lo tanto las más representativas.

Tabla (3.4.15). Diámetro de partícula calculado por rayos X y por TEM.

Composición / D_g (nm)	Rayos X	TEM	σ_{TEM}
α -Fe	14.58	14.34 ± 0.2387	3.4
Fe_3O_4	26.63	26.04 ± 0.5974	9.6
$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	30.66	29.77 ± 0.7128	2.3
$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	19.43	17.58 ± 0.0842	6.17

En la Tabla (3.4.15) se observa que los diámetros de partícula calculados tanto por rayos X como por TEM son muy aproximados. Para todas las composiciones el diámetro es del orden de los nanómetros, que es lo que se busca para la conformación de los nanocompositos. Sin embargo, un problema asociado con las nanopartículas es su inestabilidad intrínseca por periodos más largos de tiempo. Las partículas pequeñas tienden a formar aglomerados para reducir la energía asociada con un valor alto de la razón: área superficial/volumen [109], como se observa en las micrografías de TEM.

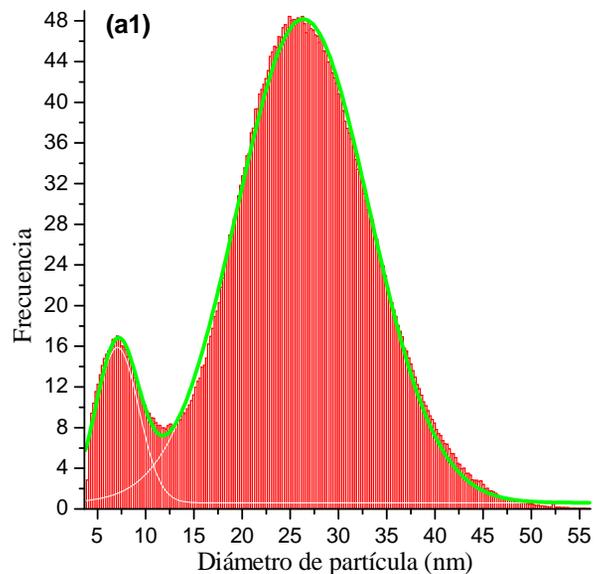
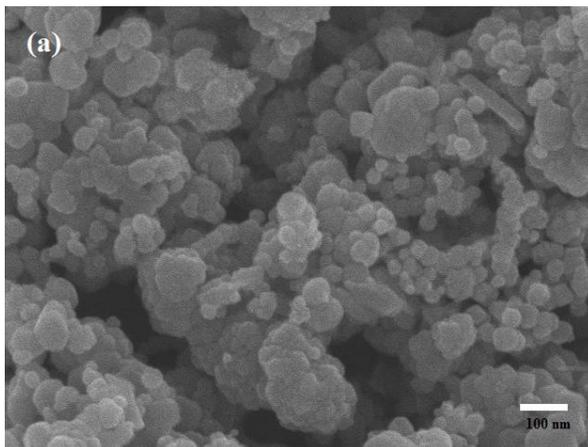
En la Figura (3.4.6 a, b, c y d) se observan las micrografías de SEM de las ferritas suaves: Fe_3O_4 , $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\alpha\text{-Fe}$ respectivamente, todas con una amplificación de 100,000X. La Figura (3.4.6 a1, b1, c1 y d1) contiene los histogramas correspondientes a las micrografías de la Figura (3.4.6 a, b, c y d).

En la Figura (3.4.6a) se observan partículas esféricas aglomeradas, esta aglomeración ocasiona que en el histograma de la Figura (3.4.6a1) aparezca más de un diámetros de partícula predominante. En la Tabla (3.4.16) se presenta la estadística del histograma de la Figura (3.4.6b1).

Tabla (3.4.16). Media y desviación estándar del diámetro de partícula de la ferrita Fe_3O_4 .

No. de Gaussiana	Media ((D_g) [nm])	σ
1	7.071 ± 0.0496	2.21
2	26.34 ± 0.0262	6.85

Para determinar el diámetro promedio de las partículas de esta composición: Fe_3O_4 , se considera el diámetro de la curva con la mayor desviación estándar, que es la curva con centro en 26.34 nm.



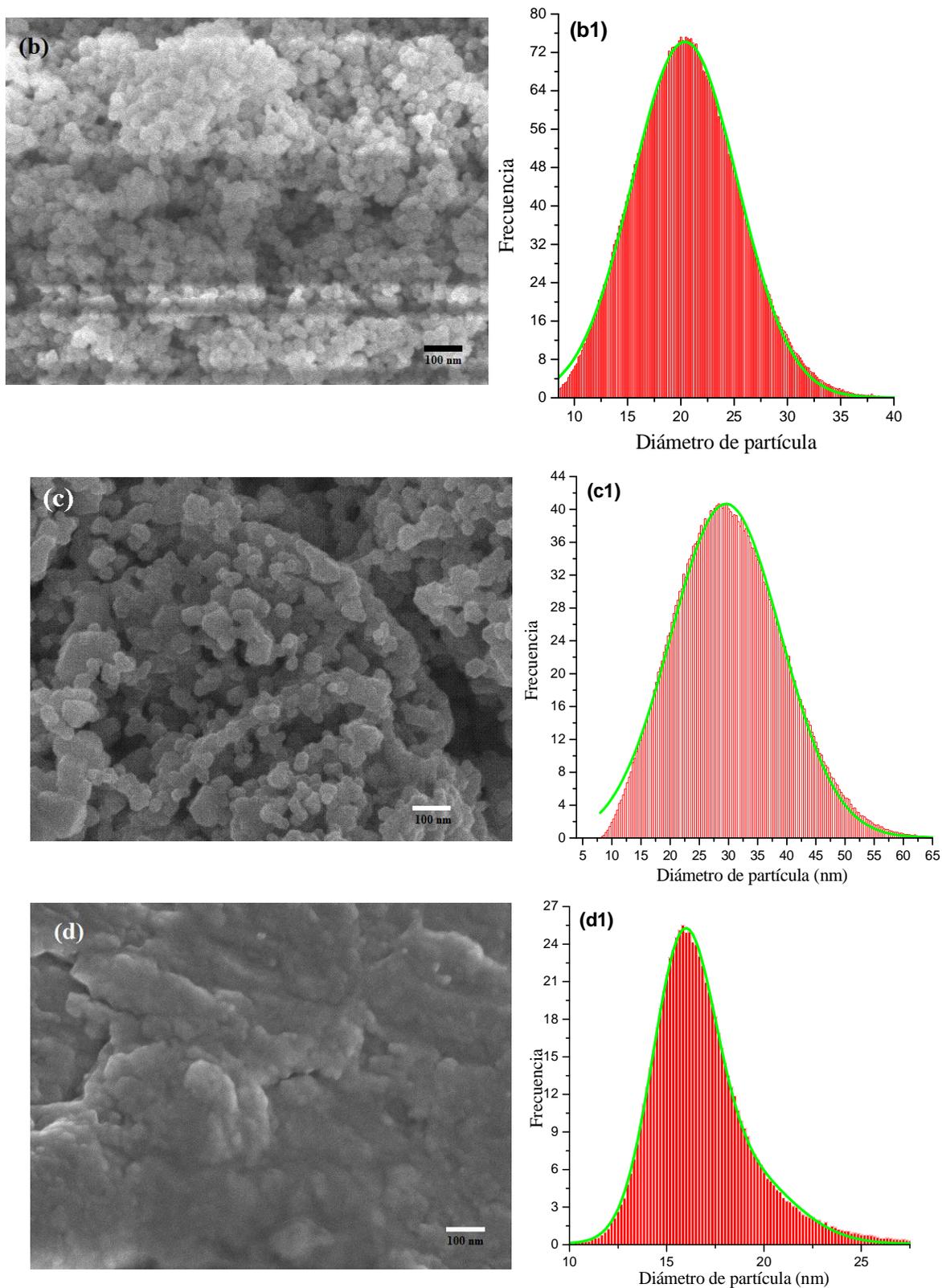


Figura (3.4.6) (a, b, c y d) Micrografías de SEM e histogramas (a1, b1, c1 y d1) de las ferritas tipo espinela con composiciones: Fe_3O_4 , $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y el $\alpha\text{-Fe}$ respectivamente.

En la Figura (3.4.6b) se observa que la morfología de las partículas es en general esférica, mientras que la de las partículas de la Figura (3.4.6c) es en su mayoría poliédrica pero también se observan algunas partículas esféricas.

Tabla (3.4.17). Media y desviación estándar del diámetro de partícula de las ferritas suaves de las Figuras (3.4.6 b, c y d).

Composición	Media ((D_g) [nm])	σ
α-Fe	15.83 ± 0.010	3.16
Mn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	29.58 ± 0.1474	9.46
Mn _{0.2} Zn _{0.3} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	20.37 ± 0.014	4.94

La Tabla (3.4.17) contiene la estadística de los histogramas de las Figuras (3.4.6 b, c y d). En la Tabla (3.4.18) se presenta un resumen de los diámetros promedio de partícula determinados por rayos X usando la formula de Scherrer, por TEM y SEM basados en los histogramas.

Tabla (3.4.18). Resumen de los diámetros de partícula calculados por Rayos X, TEM y SEM.

Composición / D_g (nm)	Rayos X	TEM	SEM
α-Fe	14.58 ± 0.1	14.34± 0.2387	15.83 ± 0.010
Fe ₃ O ₄	26.63 ± 0.1	26.04 ± 0.5974	26.34 ± 0.0262
Mn _{0.5} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	30.66 ± 0.1	29.77 ± 0.7128	29.58 ± 0.1474
Mn _{0.2} Zn _{0.3} Co _{0.5} Fe ₂ O ₄	19.43 ± 0.1	17.58 ± 0.0842	20.37 ± 0.014

Como se observa en la Tabla anterior, los resultados de las tres técnicas son congruentes.

3.4.2 Caracterización magnética

La Figura (3.4.7) muestra los ciclos de histéresis angostos típicos de las ferritas suaves correspondientes a los compuestos estudiados: α -Fe, Fe_3O_4 , $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Como se esperaba, de acuerdo al cálculo del momento magnético por unidad fórmula, el material con la magnetización más alta es el α -Fe con $J_s = 2.077$ T.

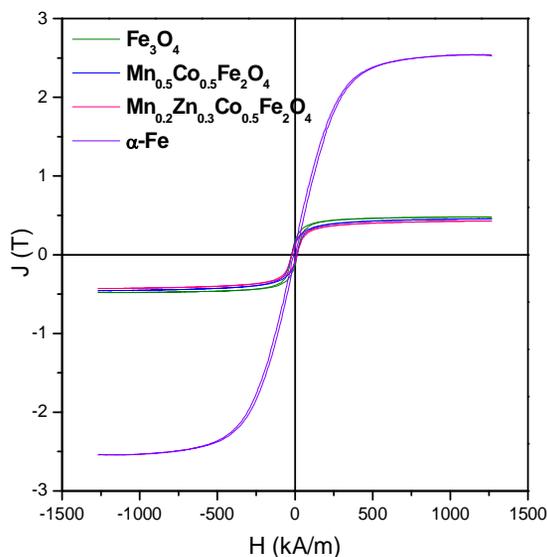


Figura (3.4.7). Ciclos de histéresis de: (a) α -Fe y (b), (c), (d) las ferritas suaves tipo espinela, Fe_3O_4 , $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ respectivamente.

En la Tabla (3.4.19) se presenta un resumen con los valores de las propiedades magnéticas obtenidas de los ciclos de histéresis de la Figura (3.4.7).

Tabla (3.4.19). Valores de H_c y J_s para las ferritas suaves tipo espinela y el α -Fe.

Composición	J_s [T]	H_c (kA/m)
α -Fe	2.077	6.366
Fe_3O_4	0.47	16.075
$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.45	17.586
$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	0.43	15.119

Para las ferritas cúbicas tipo espinela, el valor mayor de magnetización corresponde a la magnetita y el más bajo a la ferrita que contiene Zn, mientras que la razón de la remanencia de las ferritas tipo espinela sustituidas disminuye respecto a la de la magnetita.

De la sección anterior se tiene que, en la magnetita $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ con estructura de espinela inversa los iones Fe^{3+} ocupan los sitios tetraédricos y la mitad de los octaédricos con momentos magnéticos antiparalelos por lo tanto el momento magnético resultante es el aportado por los Fe^{2+} .

En las ferritas de $Mn_{0.2}^{2+}Zn_{0.3}^{2+}Co_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ con estructura de espinela inversa, los iones Fe^{2+} ocupan las dos subredes de huecos A y B y también presentan momentos magnéticos antiparalelos, mientras que, la subred de cationes Mn^{2+} y Co^{2+} , ambos en los huecos B, presentan, un orden de espines paralelos. Por lo tanto, el momento magnético resultante en estos compuestos es el aportado por los cationes Mn^{2+} y Co^{2+} . Los cationes de Zn^{2+} ocupan los huecos tetraédricos pero no tienen momento magnético resultante. La situación es muy similar en las ferritas de $Mn_{0.5}^{2+}Co_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, esto se resume en la Tabla (3.4.20) junto con el $\mu_{tot, M^{2+}}$ reportado en la Tabla (3.4.3) multiplicado por la densidad del material.

Tabla (3.4.20). Iones que aportan momento magnético, valor calculado del momento magnético por unidad fórmula por gr/cm^3 .

Compuesto	Iones que aportan Momento magnético	Sitio	($\mu_B \cdot gr/cm^3$)
α -Fe	Fe	Vértices, centro-BCC	20.1363
$Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$	Fe^{2+}	Octaédrico	15.6269
$Mn_{0.5}^{2+}Co_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$	$Mn_{0.5}^{2+}Co_{0.5}^{2+}$	Octaédrico	15.0258
$Mn_{0.2}^{2+}Zn_{0.3}^{2+}Co_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$	$Mn_{0.2}^{2+}Co_{0.5}^{2+}$	Octaédrico	14.2852

Como se observa en la Tabla (3.4.20), en el α -Fe todos los átomos de Fe aportan momento magnético, mientras que en la magnetita $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, sólo aportan los iones Fe^{2+} . Para la ferrita $Mn_{0.5}^{2+}Co_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ se sustituyen los iones Fe^{2+} por iones de Mn^{2+} y Co^{2+} , y, aunque el ion Mn^{2+} tiene un electrón más que el Fe^{2+} , el Co^{2+} tiene dos electrones menos (Tabla (3.4.2)), lo que resulta en una disminución del momento magnético. Por su parte, en la ferrita $Mn_{0.2}^{2+}Zn_{0.3}^{2+}Co_{0.5}^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$ disminuye aún más la concentración de iones Mn^{2+} , lo que ocasiona una reducción adicional en el momento magnético, y por lo tanto, en la magnetización total del material. En conclusión, el valor experimental de la magnetización (Tabla (3.4.20)) es congruente con el valor del momento magnético por unidad fórmula por g/cm^3 .

Por otro lado, para explicar las variaciones del campo coercitivo de las diferentes fases magnéticas suaves de la Tabla (3.4.19), necesitamos considerar fundamentalmente los siguientes aspectos: tamaño de grano del material (D_g), diámetro crítico (D_c) de partícula monodominio y la constante de anisotropía magnetocristalina (K_1).

Un resumen de estas propiedades se presenta en la Tabla (3.4.21). Para α -Fe, usando la magnetización de saturación J_s medida de 2.07 T, el D_c resulta del orden de 20 nm, el cual es similar al tamaño de grano medido D_g . Esto indica que las nanopartículas de Fe están en la transición de régimen multidominio-monodominio, lo que permite que la inversión de la magnetización sea aun fácil de llevar a cabo, posiblemente incluyendo aun dinámica de paredes de dominio, lo que a su vez resulta en un campo coercitivo bajo, claramente menor a 7.9577 kA/m. Por su parte, todas las ferritas estudiadas tienen un D_g muy por debajo del D_c (Tabla (3.4.21)), por lo que todas ellas contienen partículas monodominio. Esto implica que la inversión de la magnetización se lleva a cabo mediante el mecanismo de rotación de espín, y por tanto, según el modelo de Stoner-Wolfarth, los valores de campos coercitivo resultan considerablemente mayores en comparación con materiales cuya inversión de la magnetización depende de la dinámica de paredes de dominio, como efectivamente se puede ver en la Tabla (3.4.20), en la que los campos coercitivos H_c de las ferritas estudiadas son de más del doble que el H_c de las nanopartículas de Fe. El incremento significativo del H_c de la ferrita $Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ ($H_c = 17.5866$ kA/m) respecto a Fe_3O_4 ($H_c = 16.075$ kA/m) se debe claramente al valor mayor de K_1 para la ferrita con MnCo, mientras que para la ferrita con MnCoZn, la K_1 disminuye notablemente, lo que en consecuencia afecta notoriamente el valor de $H_c = 15.1197$ kA/m, el cual resulta menor incluso al de la ferrita original Fe_3O_4 ($H_c = 16.075$ kA/m).

Tabla (3.4.21). Propiedades magnéticas (constante de anisotropía magnetocristalina K_1 , polarización de saturación J_s , constante de intercambio A ; diámetro crítico de partícula monodominio D_c , tamaño de grano experimental D_g . Los valores de (a) se tomaron de la Tabla (3.4.19), (b) se calculó con la temperatura de Curie y constante de intercambio de la Tabla (3.4.23), (c) usando la ecuación (A1.57), apéndice A y (d) Resultados de TEM, Tabla (3.4.18).

Fase	K_1	J_s [T] ^(a)	A (J/m) ^(b)	D_c (nm) ^(c)	D_g (nm) ^(d)
α -Fe	4.8×10^4 J/m ³ [10]	2.07	1.88×10^{-11}	20.1	14.3
Fe_3O_4	1.2×10^4 J/m ³ [21]	0.47	3.53×10^{-12}	84.3	26.0
$Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$	1.60×10^5 J/m ³ [122]	0.45	2.35×10^{-12}	300	29.7
$Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$	3.3×10^3 J/m ³ [123]	0.43	2.33×10^{-12}	42.9	17.5

Por otro parte, en la Figura (3.4.8) se presentan los resultados de TGA magnético para las ferritas en estudio, de los cuales se obtuvo la temperatura de Curie (T_c) al finalizar la transición de fase ferrimagnética-paramagnética.

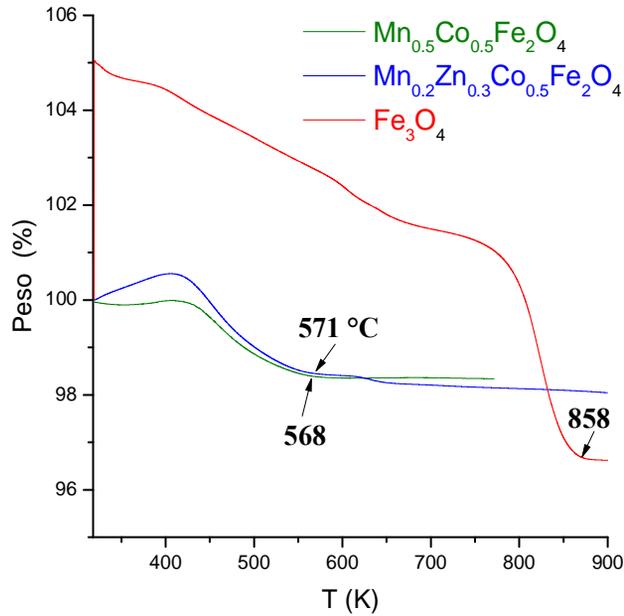


Figura (3.4.8). TGA magnético de las ferritas suaves tipo espinela: (a) $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (b) $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, y (c) Fe_3O_4 .

La T_c se determinó calculando la derivada con respecto a la temperatura de cada una de las curvas, en el punto en donde ambas curvas se vuelven lineales. La T_c del $\alpha\text{-Fe}$ no se obtuvo experimentalmente, se tomó de la literatura por ser un material muy estudiado, 770 °C [19]. Para la ferrita Fe_3O_4 , las variaciones de peso registradas entre 125 °C y 325 °C se atribuyen pérdidas de masa y cambios en la estructura de la magnetita [124]. De la misma forma, para la ferrita $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, la transición observada entre 300 °C y 350 °C no corresponde a una transición magnética, ya que dicha transición se observa también en un termograma no magnético, lo cual indica que a dichas temperaturas se tiene un proceso de ganancia de masa asociado posiblemente a la reacción de la muestra con la atmosfera que la rodea.

La constante de intercambio A para cada composición se calculó usando los valores de T_c determinados en cada caso, mediante las siguientes expresiones para A y la integral de intercambio J :

$$A = x \frac{JS^2}{a} \quad (3.4.6)$$

con

$$J = \frac{k_B T_c}{z} \quad (3.4.7)$$

Donde x es el número de átomos por celda, S es el valor del espín, a es el parámetro de celda, k_B es la constante de Boltzmann y z es el número de vecinos cercanos o número de coordinación. Los valores de estos parámetros para cada tipo de celda se muestran en la Tabla (3.4.22).

Tabla (3.4.22) Valores de los parámetros x , S y Z para varios tipos de celda cristalina.

Parámetro	CS	BCC	FCC
x	1	2	4
S	1/2	1/2	1
z	6	8	12

La constante de intercambio A es un parámetro importante ya que se considera como una medida de la intensidad del acoplamiento entre los momentos magnéticos [21]. Los valores de A estimados en la Tabla (3.4.23) para las fases α -Fe y Fe_3O_4 se comparan muy bien con los reportados en la literatura (Ver Tabla 1.4, Cap. 1).

Tabla (3.4.23). Valores de T_c y A para las ferritas suaves tipo espinela y el α -Fe.

Composición	T_c [K]	A [J/m]
α -Fe	1043	1.8856×10^{-11}
Fe_3O_4	858	3.5399×10^{-12}
$\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	571	2.3550×10^{-12}
$\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	568	2.3378×10^{-12}

La marcada disminución de T_c entre la ferrita Fe_3O_4 y las ferritas sustituidas $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ está asociada con la compleja estructura electrónica de estos materiales, la cual es aún materia de discusión. Por ejemplo, para las sustituciones $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, se ha propuesto recientemente un modelo nuevo de ordenamiento magnético [124], que toma en cuenta la valencia de los cationes, la movilidad de los electrones y las reglas de Hund para el acoplamiento del espín en los orbitales d .

De las ferritas suaves analizadas, se seleccionaron tres fases puras y nanométricas con polarización de saturación arriba de 0.395 T: α -Fe, Fe_3O_4 y $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, para la conformación de los nanocompositos, la cual se analizará en la siguiente sección.

3.5 Resultados y análisis de los materiales nanocompuestos

En la parte final de este trabajo, se prepararon los nanocompositos cerámicos de fases magnéticas dura/suave con base en las hexaferritas duras que presentaron el mayor valor de H_c y las espinelas con J_s mayor a 0.395 T. Los diámetros de partícula de ambas fases son del orden de nanómetros. Los nanocompositos están constituidos por una fase magnética suave minoritaria homogéneamente dispersa en una fase magnética dura que es la fase mayoritaria. Los porcentajes en peso de cada una de las fases que constituyen los nanocompositos se seleccionaron por prueba y error.

3.5.1 Condiciones de preparación

En la Tabla (3.5.1) se muestra la nomenclatura de los nanocompositos sintetizados, las fases magnéticas duras y suaves con las cuales se prepararon, así como porcentaje en peso utilizado para su preparación.

Tabla (3.5.1). Denominación de los nanocompositos sintetizados, fases utilizadas y porcentaje de cada fase.

Nanocomposito	Fase Dura / Ferrita Suave	Ferrita (% Dura / % Suave)
NC2	$SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O_{19}$ / $Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$	85% / 15%
NC5	$SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O_{19}$ / Fe_3O_4	90% / 10%
NC4	$SrAl_{1.5}Fe_{10.5}O_{19}$ / α -Fe	90% / 10%
NC8	$SrFe_{12}O_{19}$ / α -Fe	95% / 5%

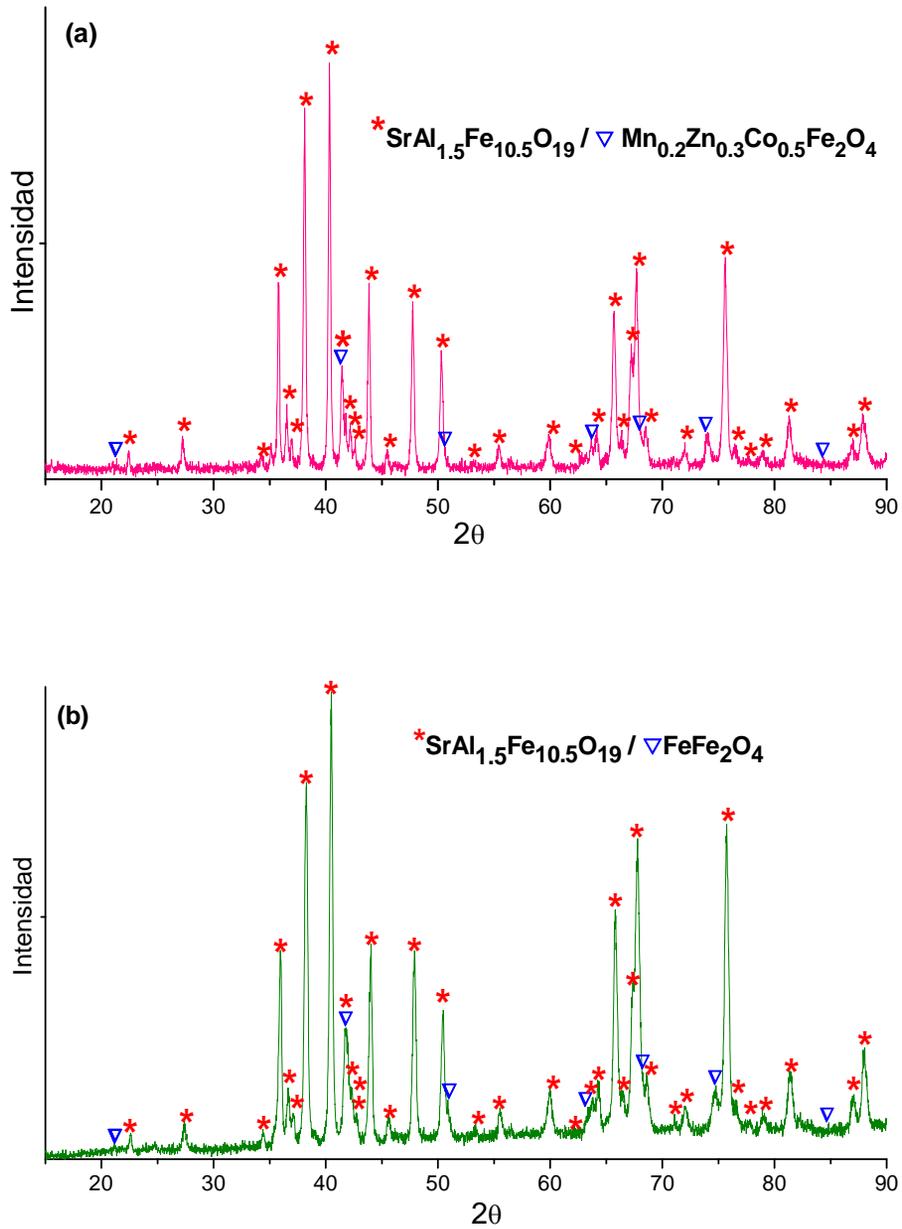
Los nanocompositos se prepararon haciendo la mezcla de fases dura y suave indicada en cada caso, con la fase dura como mayoritaria. Las fases precursoras se molieron en un mortero de ágata, agregando acetona hasta homogeneizar la mezcla. Las condiciones de preparación se presentan en la Tabla (3.5.2)

Tabla (3.5.2). Condiciones de preparación de los nanocompositos.

Nanocomposito	Condiciones de preparación
NC2	Sinterizada a 1000 °C por 1 Hora en atmosfera de aire
NC5	Sinterizada a 1000 °C por 1 Hora en atmosfera de aire
NC4	Prensada en vacío sin sinterizar
NC8	Con epóxica, sin sinterizar, prensada aplicando un campo de 1845 Oe

3.5.2 Caracterización estructural

En la Figura (3.5.1) se presentan los diagramas de difracción de rayos X de los nanocompuestos obtenidos como se indica en las Tablas (3.5.1) y (3.5.2).



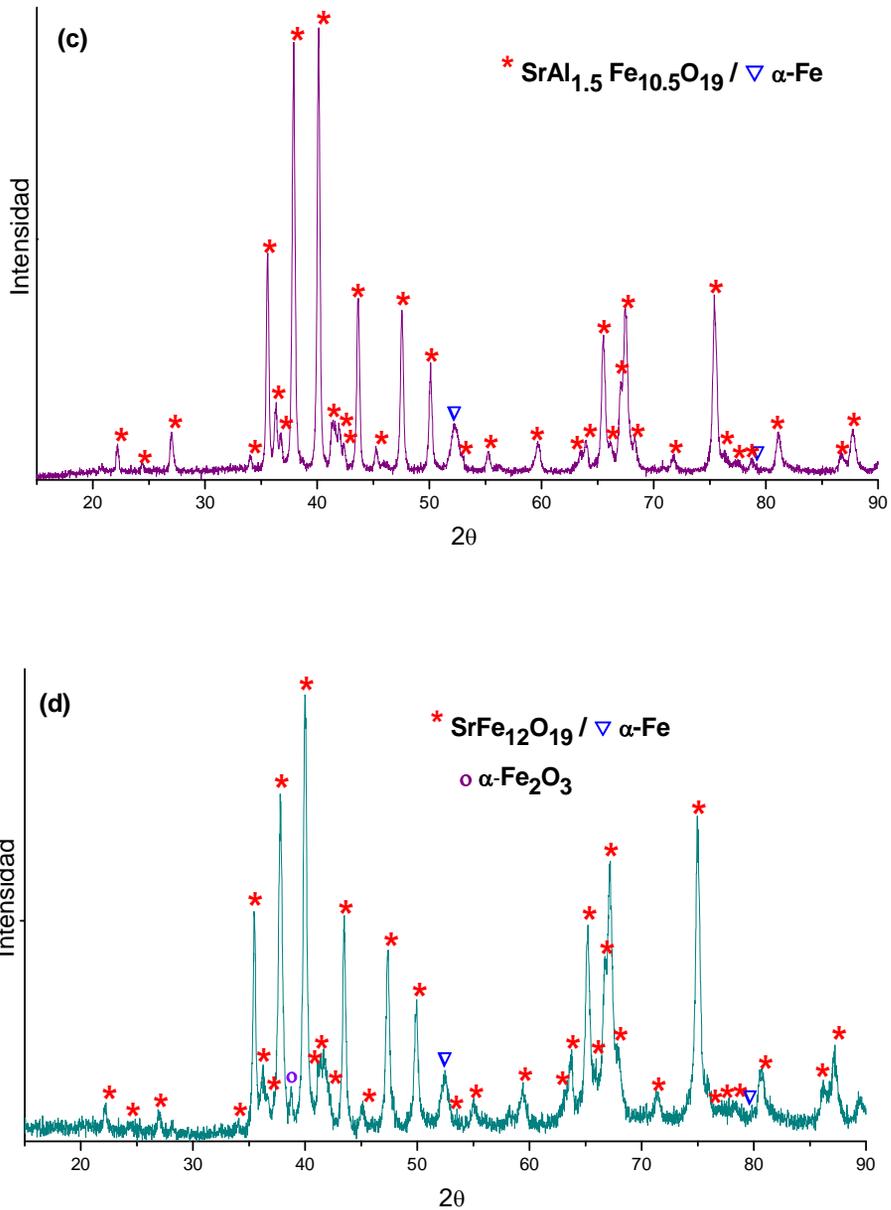


Figura (3.5.1). Difracción de rayos X de los nanocompositos (a) NC2, (b) NC4, (c) NC5 y (d) NC8.

En los difractogramas (a), (b), (c) y (d) de la Figura (3.5.1) se pueden observar claramente las difracciones correspondientes a cada una de las fases magnéticas. Cabe destacar que no se observan fases secundarias, a excepción del difractograma de la Figura (3.5.1d), el cual presenta una fase secundaria correspondiente al óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuya difracción más intensa está identificada en $2\theta=52^\circ$, Ficha JCPDF: 013-534.

Los parámetros de red de la fase hexaferrita se calcularon sustituyendo los índices de Miller de los planos cristalográficos correspondientes a las difracciones más intensas, el (1 0 7) para el parámetro a y el (1 1 4) para el parámetro “ c ” en la ecuación (3.8) de la distancia interplanar para un sistema hexagonal. Se tomaron estos índices por ser las difracciones más intensas y que corresponden únicamente a la fase hexagonal, que además es la fase mayoritaria. El diámetro de partícula calculado a partir del promedio del ancho medio de las dos difracciones más intensas se obtuvo mediante la fórmula de Sherrer, ecuación (2.1), los valores se reportan en la Tabla (3.5.3).

Tabla (3.5.3). Valores de las distancias interplanares, parámetros de red y diámetro de partícula de la fase dura de hexaferrita en cada nanocomposito.

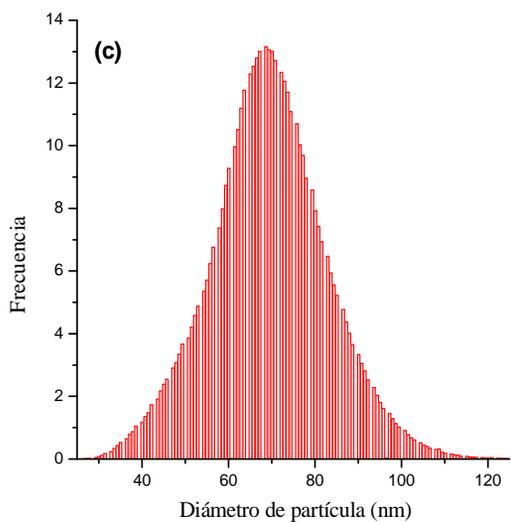
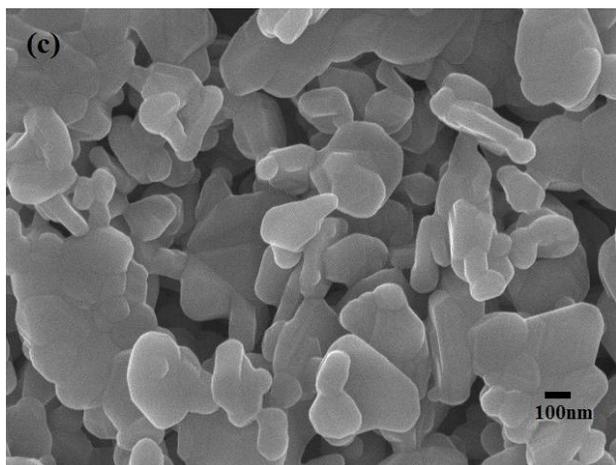
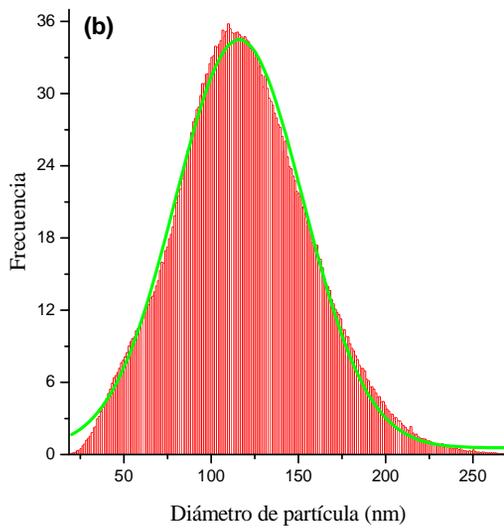
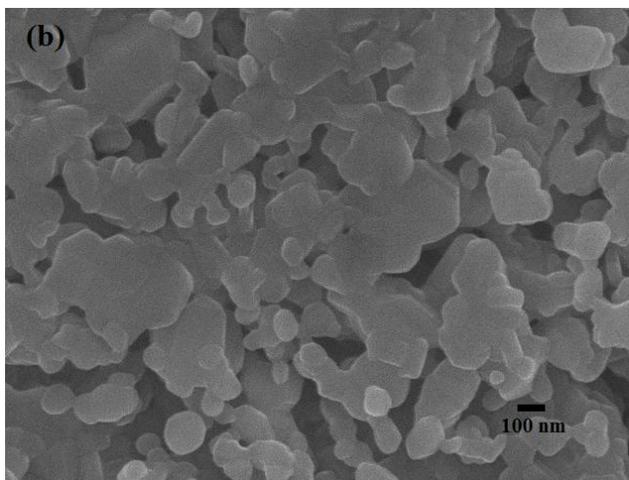
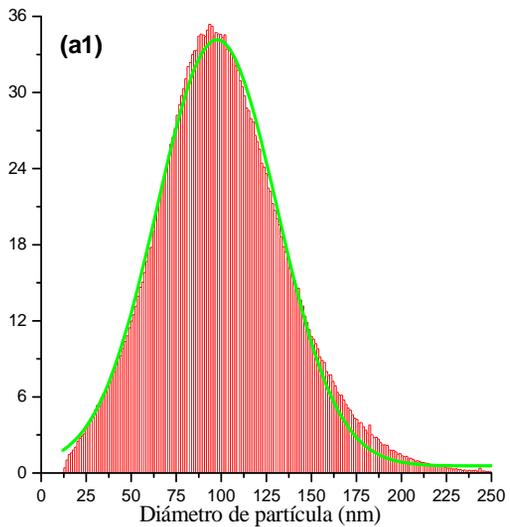
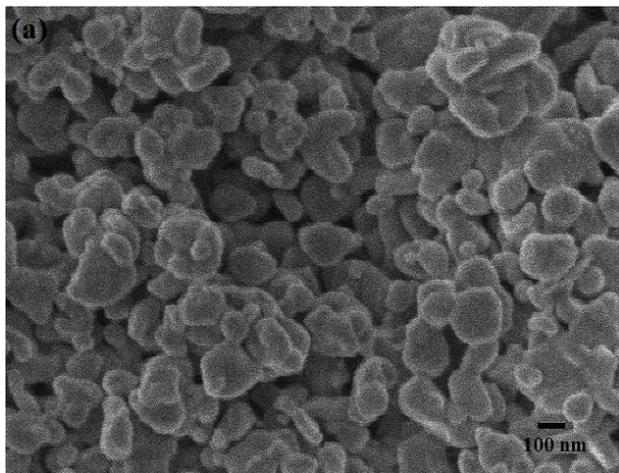
Nanocomposito	$d_{(107)}$ (Å)	a (Å)	$d_{(114)}$ (Å)	c (Å)	D_g (nm)
NC2	2.755	5.8554	2.609	22.9673	44.3
NC5	2.746	5.8385	2.600	22.8822	31.5
NC4	2.755	5.8544	2.608	22.9726	34.7
NC8	2.762	5.8737	2.616	23.0235	27.7

Por otro lado, el diámetro de partícula de las fases suaves se muestra en la Tabla (3.5.4) (usando fórmula de Sherrer). El diámetro de partícula de las fases suaves de los nanocompositos NC2 y NC5 es mayor que el de las fases suaves reportadas en la sección anterior debido a que a ambas muestras NC2 y NC5 se les dio un tratamiento térmico de 1000 °C por 1 hora. Por su parte, el diámetro de partícula de las fases suaves de los nanocompositos NC4 y NC8 es el mismo que el reportado en la sección anterior en virtud de que no se les dio ningún tratamiento térmico.

Tabla (3.5.4). Diámetro de partícula de la fase suave de los nanocompositos NC2 y NC5 calculados usando la difracción del ángulo 2θ que se indica. Para NC4 y NC8 se reporta el mismo valor de tamaño de grano de la sección anterior debido a que no se aplicó tratamiento térmico para ambos nanocompositos.

Nanocomposito	Fase suave	2θ	D_g (nm)
NC2	$Mn_{0.2}Zn_{0.3}Co_{0.5}Fe_2O_4$	74.23	24.05
NC5	$FeFe_2O_4$	74.68	34.03
NC4	α -Fe	52.424	14.3
NC8	α -Fe	52.424	14.3

Con el fin de comparar tamaños de grano en los nanocompositos en estudio, se realizaron observaciones SEM en cada composición. En las Figuras (3.5.2 a, b, c y d) se muestran las micrografías SEM de cada muestra, mientras que en las Figuras (3.5.2 a1, b1, c1 y d1) se presentan los histogramas de diámetro de partícula asociados a cada composición.



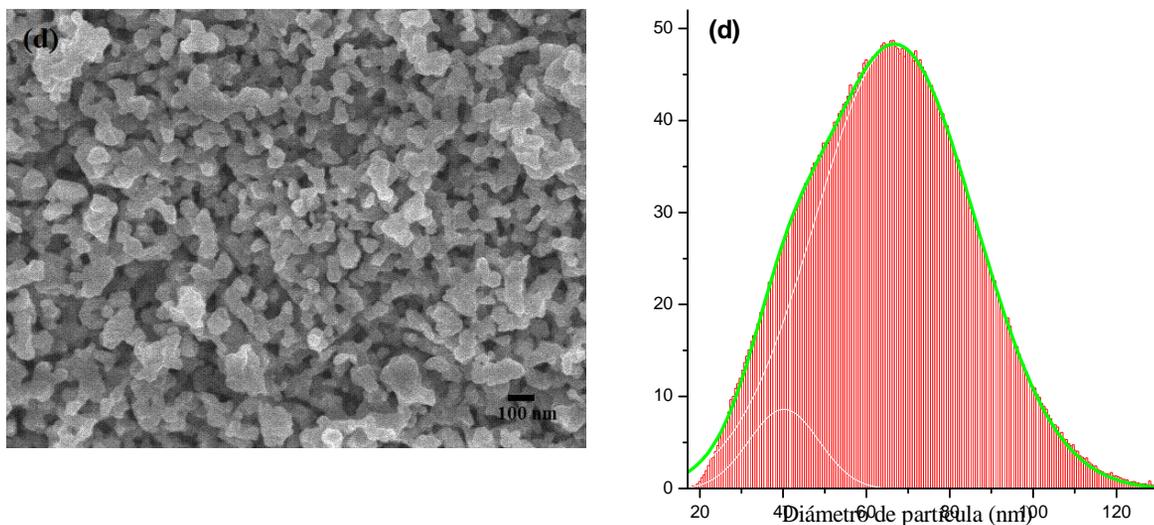


Figura (3.5.2). Micrografía electrónica de barrido de: (a) NC2: $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19} / \text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (b) NC5: $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19} / \text{Fe}_3\text{O}_4$, (c) NC4: $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19} / \alpha\text{-Fe}$ y (d) NC8: $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / \alpha\text{-Fe}$ e histogramas (a1, b1, c1 y d1) de los nanocompositos.

Los datos estadísticos calculados de cada histograma se reportan en la Tabla (3.5.5).

Tabla (3.5.5). Diámetro promedio de partícula y densidad de los nanocompositos.

Nanocomposito	Media (D_g) [nm]	σ [nm]	ρ [g/cm^3]
NC2	97.63	33.28	5.012
NC5	96.78 ± 0.87	17.04	4.990
NC4	68.92 ± 0.18	11.78	5.253
NC8	66.89 ± 0.18	19.23	5.225

El diámetro de partícula de los nanocompositos NC2 y NC5 aumentó aproximadamente 30 nm respecto a las fases duras originales debido a que se les dio un tratamiento térmico de 1000 °C por 1H. Los diámetros de partícula de los nanocompositos NC4 y NC8 se aproximan a los de la fase dura original obtenidos del refinamiento con Topas. Mediante la fórmula de Sherrer lo que se puede estimar es el diámetro del cristal, de acuerdo a los resultados de la Tabla (3.5.3) cada partícula de las fases duras que conforman los nanocompositos están constituidas por aproximadamente dos cristales. La densidad se calculó usando la fórmula de densidad para materiales compuestos $\rho_c = \rho_d V_d + \rho_s V_s$ donde ρ_d y ρ_s denotan la densidad de la fase dura y suave respectivamente y V_d y V_s denotan la fracción volumétrica de la fase dura y suave respectivamente.

3.5.3 Caracterización Magnética

En la Figura (3.5.3) se grafican los ciclos de histéresis de los nanocompositos: NC2 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ / $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$), NC5 ($\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ / Fe_3O_4), NC4 ($\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ / $\alpha\text{-Fe}$) y NC8 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ / $\alpha\text{-Fe}$). El campo magnético externo H máximo fue de 1.5 T a temperatura ambiente.

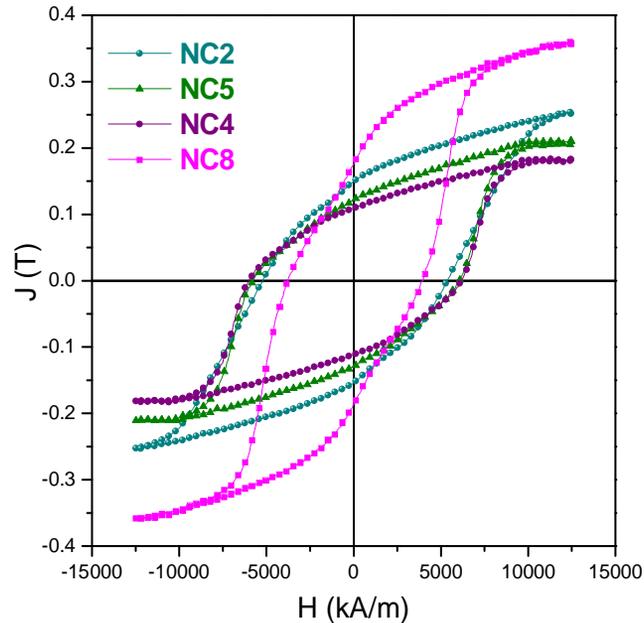


Figura (3.5.3). Ciclos de histéresis de los nanocompositos NC2, NC4, NC5 y NC8.

Todas las gráficas presentan curvas muy anchas, con campos coercitivos notables (de más de 358.1 kA/m), aunque ninguna de ellas alcanza la saturación magnética al campo máximo utilizado. La polarización máxima ($J_{\text{máx}}$) es muy variable en cada caso, pero la muestra con mejor $J_{\text{máx}}$ (0.361 T) fue NC8, la cual contiene $\alpha\text{-Fe}$ como fase suave, seguida por NC2 (0.252 T), que contiene la ferrita $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como fase suave.

El valor alto de $J_{\text{máx}}$ en NC8 puede atribuirse a la alta polarización de saturación, de la fase $\alpha\text{-Fe}$ (2.084 T), usando como fase dura $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ con (0.137 T). En contraste, la menor $J_{\text{máx}}$ registrada para NC4 (0.205 T, con la fase suave $\alpha\text{-Fe}$) se puede atribuir a la baja magnetización de la fase $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ usada como fase dura. Por su parte, el composito sinterizado NC2 presenta una $J_{\text{máx}}$ considerablemente mayor que el sinterizado NC5 (0.252 T contra 182 T), Tabla (3.5.11), debido al mayor porcentaje de fase suave usado para NC2 (15%) en comparación con NC5 (con 10% de fase suave).

Para prensar el nanocomposito NC2 se agregó 20% de su peso de epóxica. La Figura (3.5.4) muestra el efecto de la epóxica sobre las propiedades magnéticas en la hexaferrita de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Como se observa la epóxica reduce las propiedades magnéticas del material, los valores se reportan en la Tabla (3.5.6).

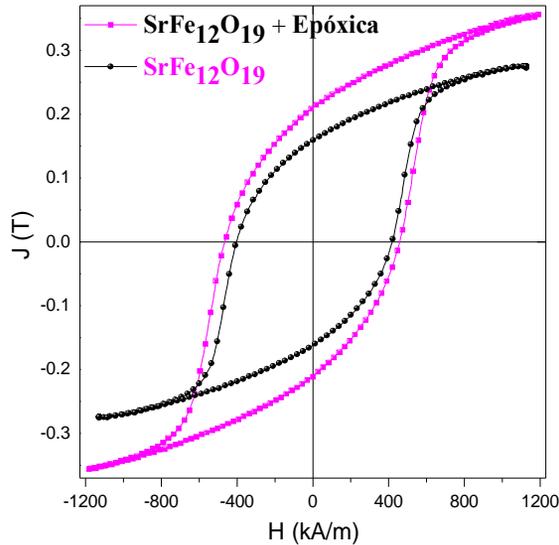


Figura (3.5.4). Efecto de la epóxica sobre las propiedades magnéticas de la hexaferrita de Sr.

Tabla (3.5.6). Comparación de las propiedades magnéticas de la hexaferrita de Sr y la hexaferrita de Sr sinterizada con epóxica.

Composición	$J_{\text{máx}}$ [T]	J_r [T]	$J_r/J_{\text{máx}}$	H [kA/m]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0.355	0.210	0.591	461.495
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ + epóxica	0.275	0.158	0.574	412.127
Reducción (%)	22.54	24.76	2.87	10.7

En la última fila de la Tabla (3.5.6) se reporta el porcentaje en que la epóxica reduce cada una de las propiedades magnéticas.

En la Figura (3.5.5) ilustran las curvas de histéresis de cada uno de los nanocompositos y se comparan sus propiedades magnéticas con la fase dura y la suave que los conforman.

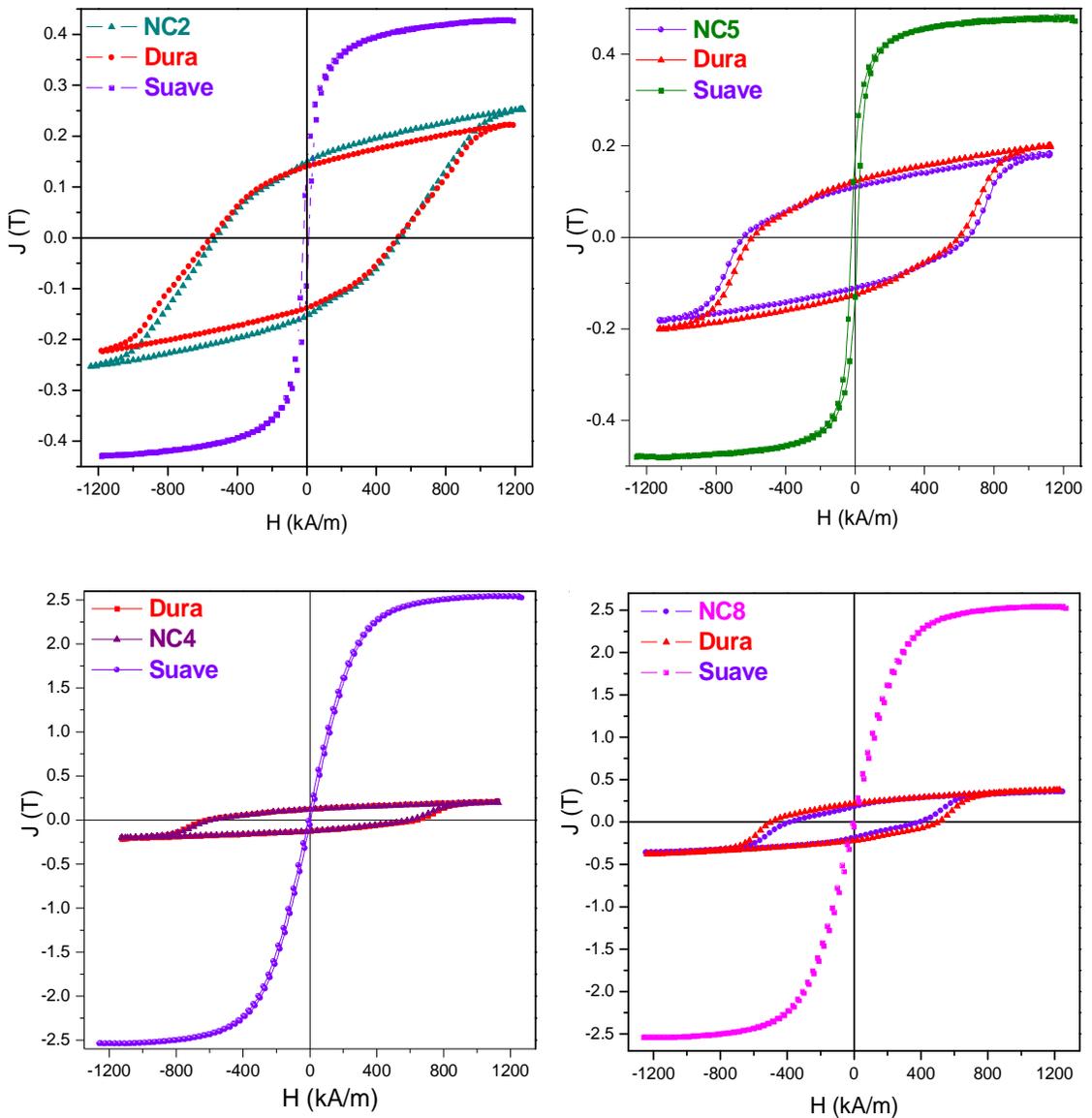


Figura (3.5.5). Curva de histéresis de la fase magnética dura, suave y el nanocomposito.

Tabla (3.5.7). Comparación de las propiedades magnéticas del nanocomposito NC2 y las fases dura y suave que lo constituyen.

Composición	$J_{\text{máx}}$ [T]	J_r [T]	$J_r/J_{\text{máx}}$	H [kA/m]
NC2	0.252	0.149	0.591	527.88
Dura	0.224	0.140	0.625	537.82
Suave	0.429	0.142	0.331	15.62

Tabla (3.5.8). Comparación de las propiedades magnéticas del nanocomposito NC5 y las fases dura y suave que lo constituyen.

Composición	$J_{m\acute{a}x}$ [T]	J_r [T]	$J_r/J_{m\acute{a}x}$	H [kA/m]
NC5	0.182	0.108	0.593	648.575
Dura	0.199	0.123	0.618	594.615
Suave	0.480	0.193	0.402	16.33

Tabla (3.5.9). Comparación de las propiedades magnéticas del nanocomposito NC4 y las fases dura y suave que lo constituyen.

Composición	$J_{m\acute{a}x}$ [T]	J_r [T]	J_r/J_s	H [kA/m]
NC4	0.200	0.123	0.615	595.633
Dura	0.207	0.124	0.599	628.549
Suave	2.546	0.092	0.036	7.372

Tabla (3.5.10). Comparación de las propiedades magnéticas del nanocomposito NC8 y las fases dura y suave que lo constituyen.

Composición	$J_{m\acute{a}x}$ [T]	J_r [T]	J_r/J_s	H [kA/m]
NC8	0.361	0.177	0.490	387.820
Dura	0.376	0.221	0.587	501.365
Suave	2.546	0.098	0.385	7.372

La Figura (3.5.6) muestra las curvas de TGA magnético para cada uno de los nanocompositos y su derivada, comparando estas graficas se encuentra que en cada caso, el valor de la temperatura de Curie coincide con la temperatura de Curie de la fase dura.

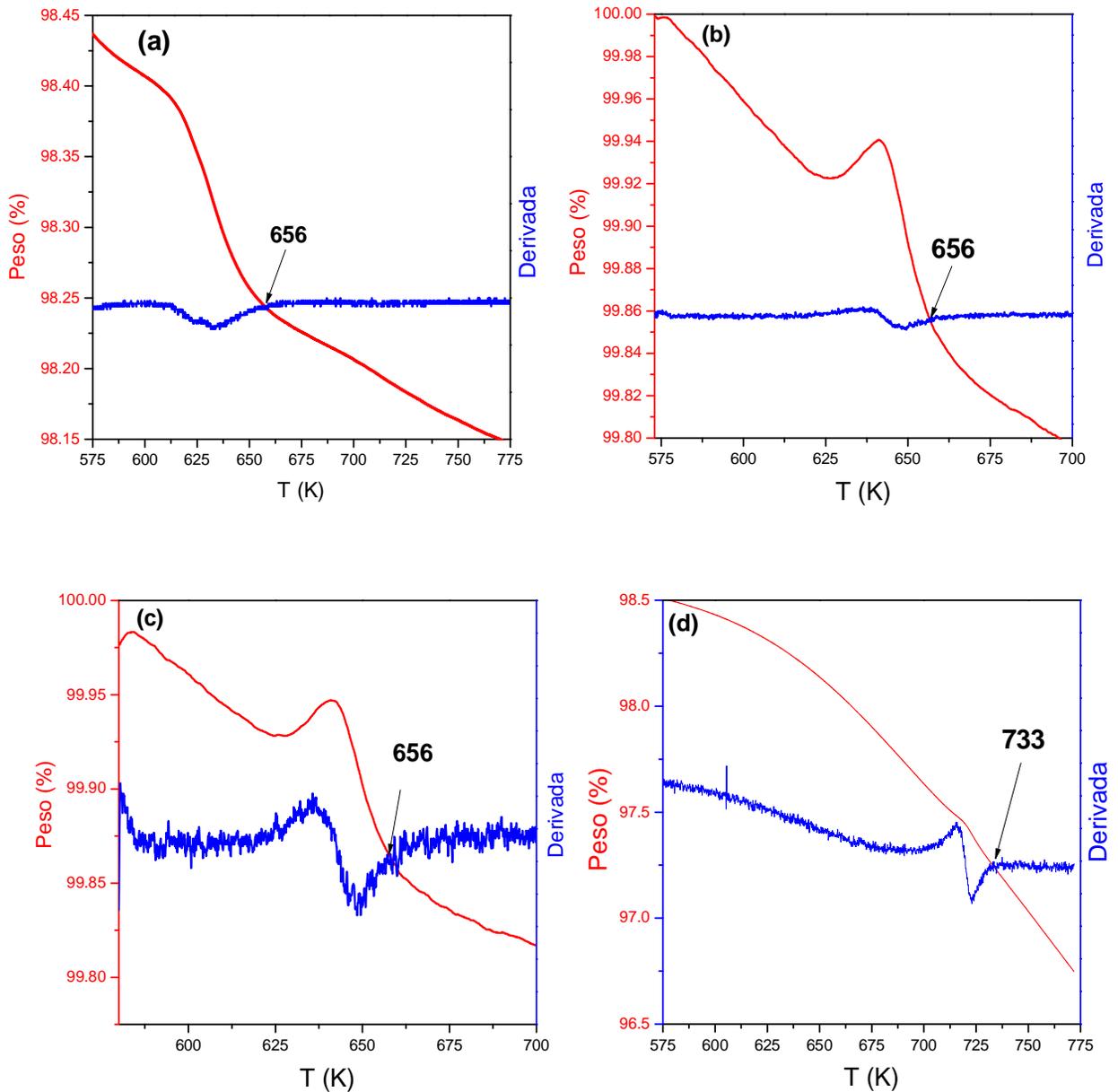


Figura (3.5.6). Temperatura de Curie de los nanocompositos:(a) NC2, (b) NC5 y (c) NC4 y (d) NC8.

La T_c reportada corresponde a la fase hexaferrita, que es la fase mayoritaria en los nanocompositos. En la Tabla (3.5.11) se muestran en detalle los valores de la T_c .

De la Figura (3.49) se observa que las muestras con mayor $M_{\text{máx}}$ (NC2, NC8) mostraron los mejores datos de producto de energía máximo $(BH)_{\text{máx}}$, los cuales son similares a los reportados para hexaferritas nanocristalinas (Tabla (B1.1)). De forma complementaria, las temperaturas de Curie T_c para cada composición se determinaron a partir de curvas de termogravimetría magnética, cuyos resultados se muestran en la Tabla (3.5.11).

Tabla (3.5.11). Propiedades magnéticas macroscópicas de los nanocompositos en estudio, calculadas a partir de las curvas de histéresis de la Figura (3.49) y la Figura (3.52).

Muestra	$J_{\text{máx}}$ (T)	J_r (T)	$J_r/J_{\text{máx}}$	H_c (kA/m)	$(BH)_{\text{máx}}$ (kJ/m ³)	T_c (K)
NC2	0.252	0.149	0.591	481.921	3.82	656
NC5	0.182	0.108	0.618	648.575	2.15	656
NC4	0.200	0.123	0.615	595.633	2.23	656
NC8	0.361	0.177	0.490	387.820	4.22	733

Por su parte, los valores de campo coercitivo registrados para los nanocompositos se pueden comparar muy favorablemente con la coercividad de los nanocompositos Nd-Fe-B/ α -Fe de bajo contenido de tierra rara, los cuales presentan típicamente coercividades en el intervalo 238.732 – 477.465 kA/m [58].

El mecanismo de coercividad que da origen a los campos coercitivos observados corresponde a procesos de nucleación de dominios inversos, en los que la magnetización invierte su dirección después de la saturación magnética. Estas zonas de nucleación ocurren en áreas de inhomogeneidad química, defectos en general y segundas fases no magnéticas, donde las energías de anisotropía e intercambio varían de tal manera que facilitan la reversibilidad local de la magnetización.

La Figura (3.5.7) muestra el segundo cuadrante de la curva de desmagnetización para los nanocompositos NC2, NC5, NC4 y NC8. Solamente el nanocomposito NC2 presenta un hombro en el intervalo de campo de 0 a -159.155 kA/m.

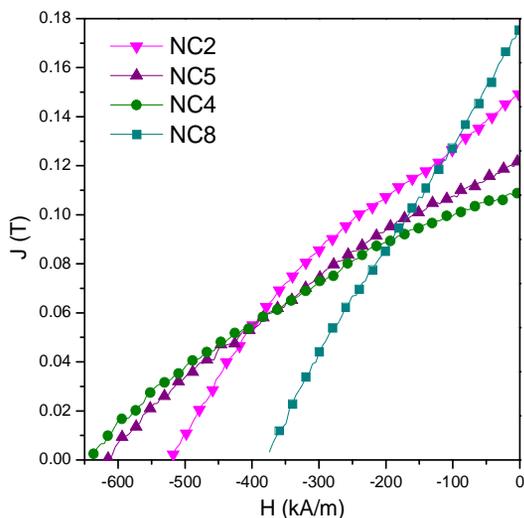


Figura (3.5.7). Segundo cuadrante de la curva de desmagnetización de los nanocompositos.

La nucleación de zonas inversas puede ocurrir de forma espontánea a fin de reducir la contribución de la energía magnetostática a la energía total, o bien, debido a la acción de un campo externo lo suficientemente intenso, conocido como campo de nucleación H_N .

Para un material policristalino con granos orientados de forma aleatoria, el campo de nucleación mínimo H_N^{min} se asocia a zonas con granos desorientados a 45° , el cual está dado por la ecuación (1.16) que es el cociente de la constante de anisotropía (K_1) y la polarización de saturación (J_s). Estos parámetros se calcularon para los nanocompositos en estudio mediante la Ley de la Aproximación a la Saturación y se muestran en la Tabla (3.5.12), junto con los valores de H_N^{min} [99]:

Tabla (3.5.12). Constante de anisotropía magnetocristalina, polarización de saturación y campo de nucleación mínimo para zonas de inversión de la magnetización en materiales policristalinos.

Nancomposito	K_1 (10^5 J/m ³)	J_s (T)	H_N^{min} (kA/m)
NC2	1.75	0.27	648
NC5	1.40	0.20	700
NC4	1.43	0.21	681
NC8	2.11	0.37	570

Dado que en el modelo de nucleación de dominios inversos los valores de H_N^{min} son proporcionales a la coercividad H_c , los distintos valores observados para H_c son atribuibles a las variaciones del H_N^{min} . En efecto, las muestras con mayor H_c (NC5 y NC4) presentan precisamente los valores de campo de nucleación más altos, seguidos por NC2 y NC8. Para este último nanocomposito, el valor mínimo del campo de nucleación produce el menor H_c observado.

La coercividad H_c como propiedad extrínseca, está fuertemente influenciada por la microestructura, y en particular, por los defectos propios que la microestructura de los materiales produce (inhomogeneidad química, fronteras de grano, defectos puntuales y de superficie), los cuales actúan como zona de nucleación para la inversión de la magnetización después de la saturación, debido a que presentan propiedades magnéticas reducidas (menor K_1 o menor J_s) o incluso nulas (como en el caso de fases intergranulares diamagnéticas, las cuales impiden el acoplamiento por intercambio intergranular y favorecen la nucleación de dominios inversos en los granos magnéticos adyacentes). En este sentido, la ecuación de Kronmuller para la coercividad, ecuación (1.17), incorpora los efectos microestructurales a través de los parámetros $\alpha_K\alpha_{ex}$ y N_{eff} , los cuales representan reducciones al campo de nucleación H_N^{min} debidas a valores de anisotropía reducidos (parámetro α_K), acoplamiento por intercambio (α_{ex}) y efectos de desmagnetización en granos alargados (N_{eff}).

Partiendo de los parámetros de la Tabla (3.5.12) (H_N^{min} , J_s) y fijando el valor de N_{eff} en $N_{eff} = 1.0$ para los nanocompositos sinterizados NC2 y NC5 (como se reporta en [127] para hexaferritas sinterizadas) y $N_{eff} = 0.74$ para los nanocompositos NC4 y NC8 con granos que están poco acoplados o aislados entre sí [127].

Se puede ajustar la ecuación (1.17) de Kronmuller usando como parámetro único de ajuste $\alpha_K\alpha_{ex}$. Los resultados se muestran en la Tabla (3.5.13).

Tabla (3.5.13). Parámetros de ajuste $\alpha_K\alpha_{ex}$, para el cálculo de H_c según la ecuación de Kronmuller.

NC	$\alpha_K\alpha_{ex}$	N_{eff}	H_c (kA/m) calculado	H_c (kA/m) exp.
NC2	0.746	1.0	484	481.921
NC5	0.927	1.0	649	648.575
NC4	0.928	0.74	632	595.633
NC8	0.687	0.74	392	387.820

De los valores del parámetro de ajuste $\alpha_K\alpha_{ex}$, se desprende que en las muestras sinterizadas NC2 y NC5, en las que los granos están en contacto entre sí, la influencia de los defectos microestructurales es mayor (es decir, menor $\alpha_K\alpha_{ex}$) en NC2 que en NC5, debido quizá al mayor tamaño de grano con más posibilidad de tener defectos con propiedades magnéticas reducidas, lo que favorece la nucleación de dominios inversos a un campo de nucleación menor en NC2 comparado con NC5. Para las muestras no sinterizadas (NC4 y NC8) la microestructura afecta más la coercividad de NC8, debido muy probablemente a la resina epóxica usada como aglutinante, la cual actúa como fase intergranular diamagnética, facilitando la inversión de la magnetización en granos adyacentes a campos de nucleación menores que el resto de los nanocompositos.

En el caso de NC8, el factor microestructural $\alpha_K \alpha_{ex}$ se reduce solamente a α_K , en virtud de que la resina epóxica aísla magnéticamente los granos, lo que impide su acoplamiento por intercambio, como se discute en la siguiente sección.

Otro aspecto a señalar de los datos mostrados en la Tabla (3.5.11) es el cociente $J_r/J_{m\acute{a}x}$, el cual resulta un poco mayor a 0.5 en casi todos los casos (excepto NC8), de acuerdo al modelo de Stoner-Wohlfarth esto indica que existe un cierto grado de acoplamiento por intercambio entre las fases presentes en el material. Este modelo predice el valor de J_r en términos de la polarización de saturación $J_{m\acute{a}x}$ para un ensamble de granos monodominio sin interacción intergranular, con anisotropía magnetocristalina uniaxial y distribución isotrópica de ejes fáciles, para la cual J_r está dada por [128]:

$$J_r = 0.5J_{m\acute{a}x} \quad (3.36)$$

Por lo que, en los casos $J_r/J_{m\acute{a}x} > 0.5$, se infiere la presencia de algún grado de acoplamiento por intercambio entre granos vecinos. De acuerdo a este criterio, los nanocompositos con mayor grado de acoplamiento intergranular son los que contienen ferritas como fase suave (NC2, NC5), mientras que en el caso de NC8, el cociente $J_r/J_{m\acute{a}x} = 0.5$ indica que no hay interacción de intercambio entre las fases magnéticas dura/suave constituyentes del material.

De acuerdo al modelo de Kneller y Hawing, (Figura 1.11b), para lograr un acoplamiento óptimo por intercambio entre las fases dura/suave del composito, la dimensión de las partículas de la fase magnéticamente suave b_{cm} debe ser aproximadamente dos veces la longitud de una pared de dominio δ_{ok} de la fase magnéticamente dura, es decir, $b_{cm} = 2\delta_{ok}$. En la Tabla (3.5.14) se muestra el valor b_{cm} calculado, ecuación (1.40), para las fases suaves de cada composito:

Tabla (3.5.14). Diámetro crítico b_{cm} de la fase suave para el acoplamiento óptimo por intercambio.

NC	δ_{ok} [nm]	$b_{cm} \cong 2\delta_{ok}$ [nm]
NC2	16.9	33.8
NC5	17.9	35.8
NC4	17.9	35.8
NC8	14.6	29.2

De acuerdo a los datos SEM de tamaño de grano para los nanocompositos de la Tabla (3.5.14), aunque no se resuelven los tamaños de grano para cada fase, es factible suponer que los promedios de ambas fases son similares y por tanto, claramente superiores a la longitud crítica para acoplamiento óptimo b_{cm} .

Sin embargo, debe notarse que las distribuciones de los histogramas inician con valores de entre 20 y 30 nm, lo que indica que una porción de los granos suaves presenta un tamaño de partícula cercano a la longitud b_{cm} , lo que permitiría el acoplamiento por intercambio entre ambas fases, si bien no un acoplamiento óptimo, si al menos lo suficiente para producir cocientes $J_r/J_{m\acute{a}x} > 0.5$ y como se discute en los párrafos siguientes, para producir porciones de signo positivo en las curvas de Henkel.

Si bien el criterio J_r/J_s es de utilidad para una descripción general de la interacción intergranular presente en el nanocomposito, no proporciona información específica sobre el proceso de inversión de la magnetización.

En la Figura (3.5.8a) se muestran la sección negativa de las curvas de recoil para $H_m^{m\acute{a}x} = -1591.55$ kA/m a temperatura ambiente, así como la curva δM y las áreas de recoil (normalizadas al área del segundo cuadrante de la curva de histéresis) junto con la susceptibilidad reversible χ_{rev} para el nancomposito NC2.

Las curvas de recoil muestran la parte de desmagnetización (segundo cuadrante) con un primer cambio notorio de pendiente a $H_{m_p} \approx 143.24$ kA/m, el cual se aproxima al campo de inversión irreversible de la fase suave $H_{sr} = 159.155$ kA/m.

Por su parte, la curva δM , Figura (3.58b) muestra los valores extremos (positivo y negativo) característicos de estas curvas, la parte positiva que indica la presencia del acoplamiento por intercambio hasta $H_{m_{ex\ cou}} \approx 437.676$ kA/m, y la sección negativa reflejando interacción magnetostática para campos H_m mayores. Por otra lado, los ciclos de recoil están cerrados hasta $H_{sr} = 159.155$ kA/m, como lo indica la Figura (3.5.8c), en la que se observa el campo H_{sr} al cual los ciclos muestran un valor apreciable de área encerrada, es decir, cuando los ciclos de recoil se abren. El máximo en χ_{rev} ocurre para $H_{hr} = 358.098$ kA/m. Esto implica un acoplamiento intergranular deficiente, ya que la ferrita (fase suave) inicia la inversión irreversible de su magnetización $H_{sr} = 198.943$ kA/m antes que la fase dura. El máximo positivo en la curva δM ($H_{m_{m\acute{a}x}} = 190.986$ kA/m) indica el campo H_m hasta el cual, el acoplamiento intergranular funciona bien (es decir, invirtiendo la magnetización mediante la rotación coherente de la magnetización en ambas fases), lo que en este caso resulta muy cercano al campo $H_{sr} = 159.155$ kA/m, es decir, el inicio del deterioro del acoplamiento por intercambio coincide de forma próxima con el inicio de la inversión irreversible de la magnetización de la fase suave. Para $H > H_{sr}$, la interacción de intercambio se deteriora de forma progresiva hasta el campo H_{hr} , para el cual, la fase dura inicia su inversión de forma irreversible, lo que señala la parte final del acoplamiento intergranular como mecanismo de interacción, dando paso a la interacción magnetostática conforme el campo H_m sigue aumentando más allá de $H_m = 437.676$ kA/m.

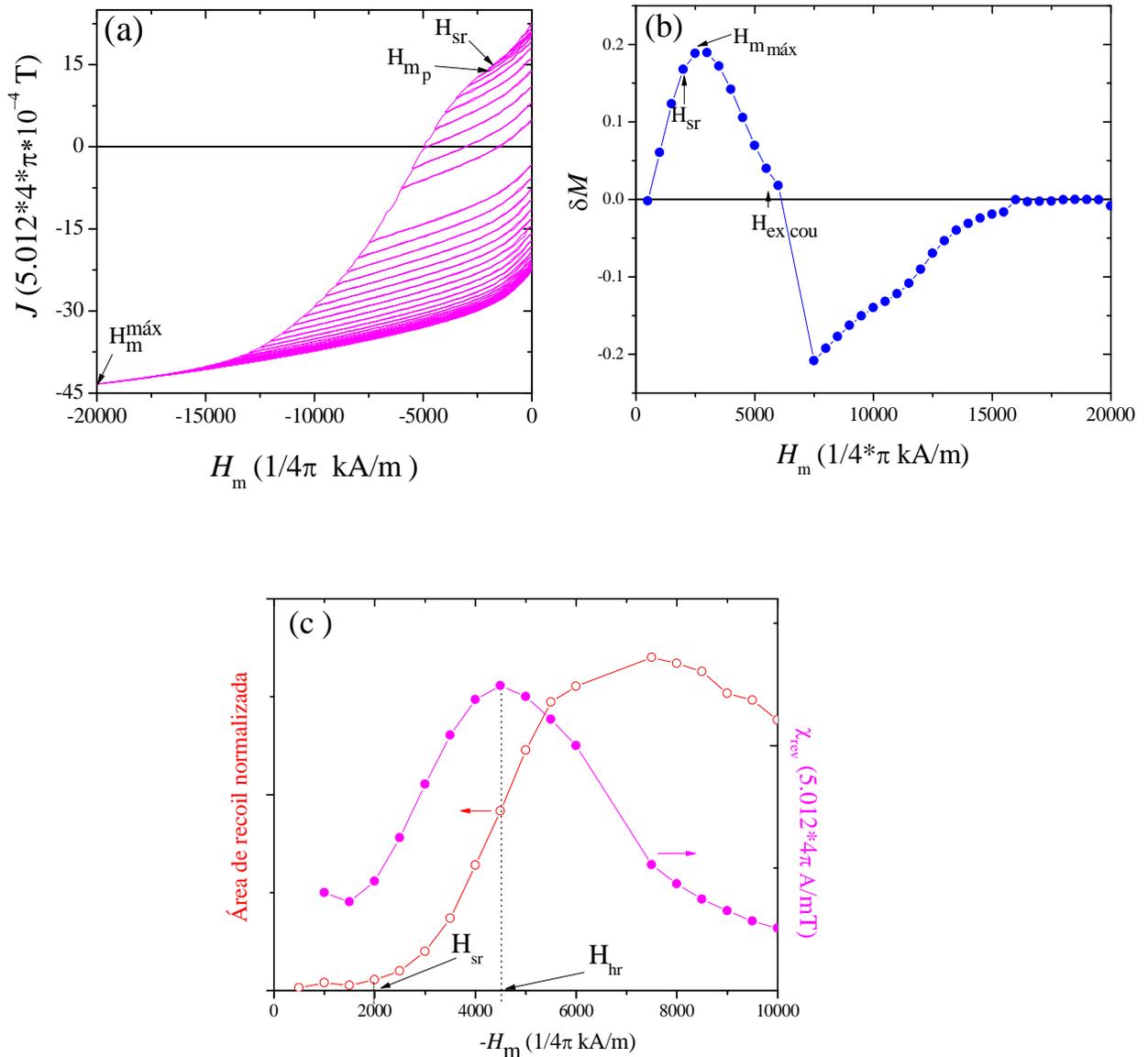


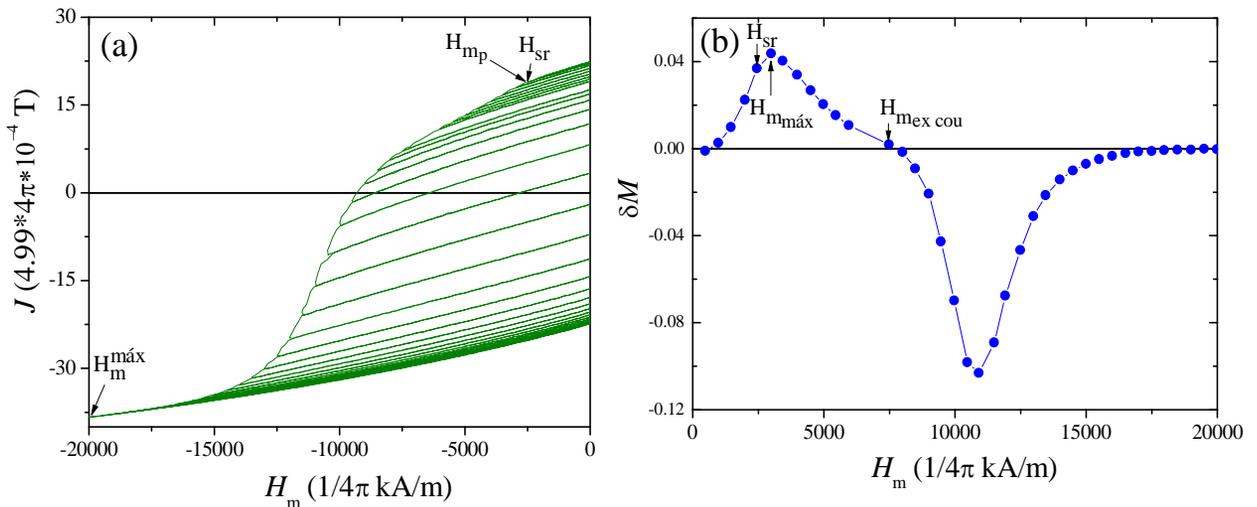
Figura (3.5.8). Para el nanocomposito NC2 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19} / \text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$): a) Curvas de recoil b) Curva δM c) áreas de recoil y la susceptibilidad reversible χ_{rev} .

En la Figura (3.5.9) se muestran para el nanocomposito NC5, las curvas de recoil, la curva δM , las áreas de recoil y la susceptibilidad reversible χ_{rev} . La sección de desmagnetización de las curvas de recoil muestran un primer cambio de pendiente notorio alrededor de $H_{m_p} \approx 206.901 \text{ kA/m}$, Figura (3.5.9a), aproximado al campo de inicio de inversión irreversible de la fase suave $H_{\text{sr}} = 198.943 \text{ kA/m}$. Por su parte, la curva δM , Figura (3.5.9b) muestra la presencia del acoplamiento por intercambio actuando hasta $H_{m_{\text{ex cou}}} \approx 596.831 \text{ kA/m}$ (parte positiva), con valor máximo a $H_{m_{\text{máx}}} = 238.732 \text{ kA/m}$. La sección negativa después de 596.831 kA/m indica que la interacción magnetostática entre granos actúa en sustitución del intercambio.

Por otro lado, los ciclos de recoil comienzan a abrirse a $H_{sr} = 198.943$ kA/m, mientras que la curva $\chi_{rev}(H_m)$ presenta dos máximos, cuyos campos H_{hr1} , H_{hr2} pueden asociarse al inicio de la inversión irreversible de dos grupos de granos duros, probablemente de diferente tamaño promedio, lo que hace que sus magnetizaciones se inviertan a diferentes campos H_m . Para el primer campo de inicio de inversión irreversible de la fase dura, $H_{hr} = 238.732$ kA/m (Figura 4.5.9c). Esta cercanía entre H_{sr} y H_{hr} indica un mejor acoplamiento intergranular (comparado con NC2), ya que en este compuesto, la fase suave inicia la inversión irreversible de su magnetización a campos cercanos al inicio de la inversión irreversible de la fase dura (de hecho, la diferencia entre ambos H_{hr} y H_{sr} es de 39.788 kA/m, considerablemente menor que en el caso anterior NC2).

En este caso, el máximo en la curva δM ($H_{m_{m\acute{a}x}} = 238.732$ kA/m) coincide con el campo de inicio de inversión irreversible H_{hr} de la fase dura, lo que indica que, si bien la fase suave inició la inversión de su magnetización a 198.943 kA/m, una parte de los granos de fase suave sigue acoplándose por intercambio con la fase dura para producir rotación coherente de ambas fases en forma mayoritaria, incluso después de que la fase dura inicia su inversión magnética irreversible, ya que dicha inversión no ocurre en todos los granos de forma simultánea.

Para campos $H_m > 238.732$ kA/m, el acoplamiento intergranular se va deteriorando progresivamente hasta $H_m \approx 596.831$ kA/m, el cual señala el fin del intercambio como mecanismo de interacción.



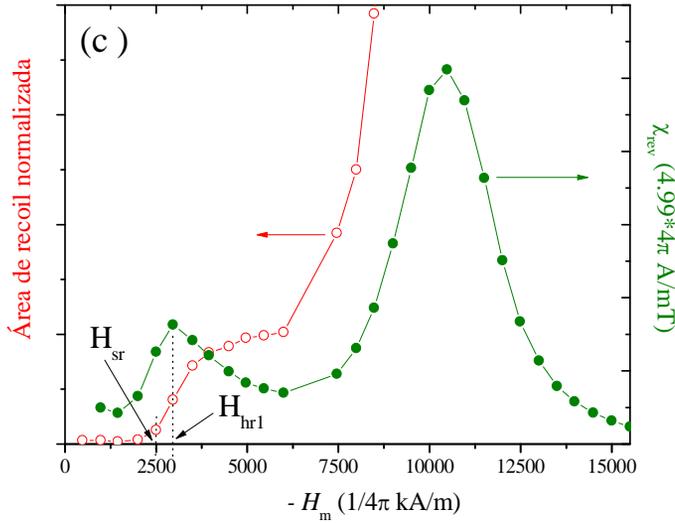


Figura (3.5.9). Para el nanocomposito NC5 ($\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19} / \text{Fe}_3\text{O}_4$): a) Curvas de recoil (temperatura ambiente, $H_m^{\text{m}ax} = 1591.55 \text{ kA/m}$) b) Curva δM c) áreas de recoil (normalizadas al área del segundo cuadrante de la curva de histéresis) y susceptibilidad reversible χ_{rev} .

En la Figura (3.5.10) se muestran para el nanocomposito NC4, las curvas de recoil, la curva δM , las áreas de recoil y la susceptibilidad reversible χ_{rev} . Un primer cambio de pendiente en la porción de desmagnetización es visible alrededor de $H_{m_p} \approx 214.859 \text{ kA/m}$, Figura (3.5.10a) el cual se aproxima al campo de inicio de inversión irreversible de la fase suave $H_{\text{sr}} = 198.943 \text{ kA/m}$. Por otro lado, la curva δM , Figura (3.5.10b) muestra la presencia del acoplamiento por intercambio hasta $H_{m_{\text{ex cou}}} \approx 636.62 \text{ kA/m}$ (parte positiva), con valor máximo a $H_{m_{\text{m}ax}} = 238.732 \text{ kA/m}$. Adicionalmente, los ciclos de recoil comienzan a abrirse a $H_{\text{sr}} = 198.943 \text{ kA/m}$. Como en el caso anterior, la curva $\chi_{\text{rev}}(H_m)$, Figura (3.5.10c), presenta dos máximos cuyos campos H_{hr1} , H_{hr2} pueden asociarse al inicio de la inversión irreversible de dos grupos de granos duros de diferente tamaño promedio.

El primer campo de inicio de inversión irreversible de la fase dura esta a $H_{hr1} = 238.732$ kA/m (Figura 3.5.10c), lo que indica un acoplamiento intergranular similar al caso NC5, con una diferencia de 39.788 kA/m entre ambos campos de inversión. De nueva cuenta, el máximo en la curva δM ($H_m = 238.732$ kA/m) coincide con el campo de inicio de inversión H_{hr1} de la fase dura, lo que indica que el acoplamiento por intercambio sigue produciendo rotación coherente de ambas fases aún cuando una parte de la fase suave inició ya su inversión irreversible. Conforme H_m aumenta su intensidad, el acoplamiento por intercambio se va deteriorando progresivamente hasta que inicia la interacción magnetostática a partir de $H_m \approx 636.62$ kA/m.

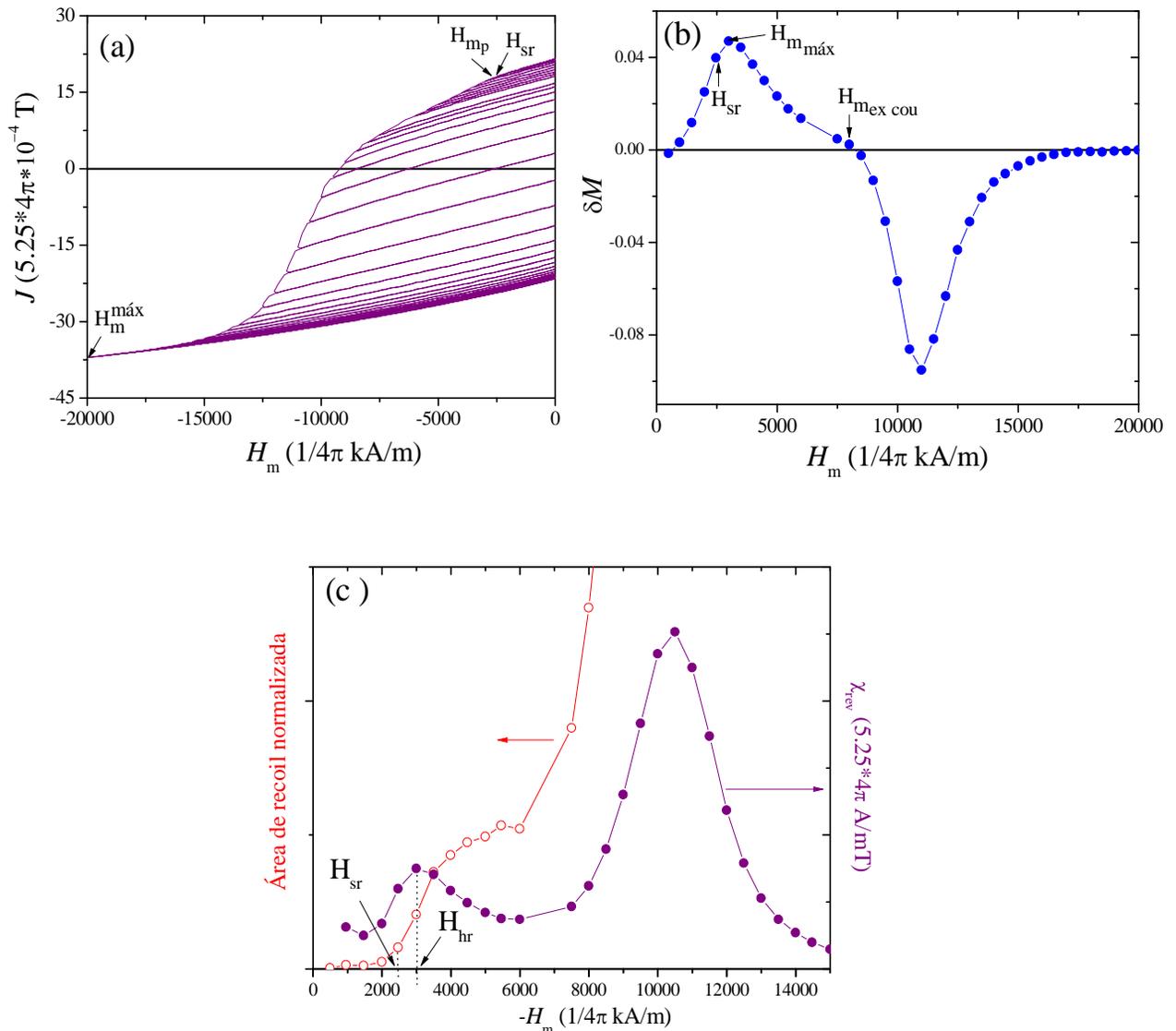
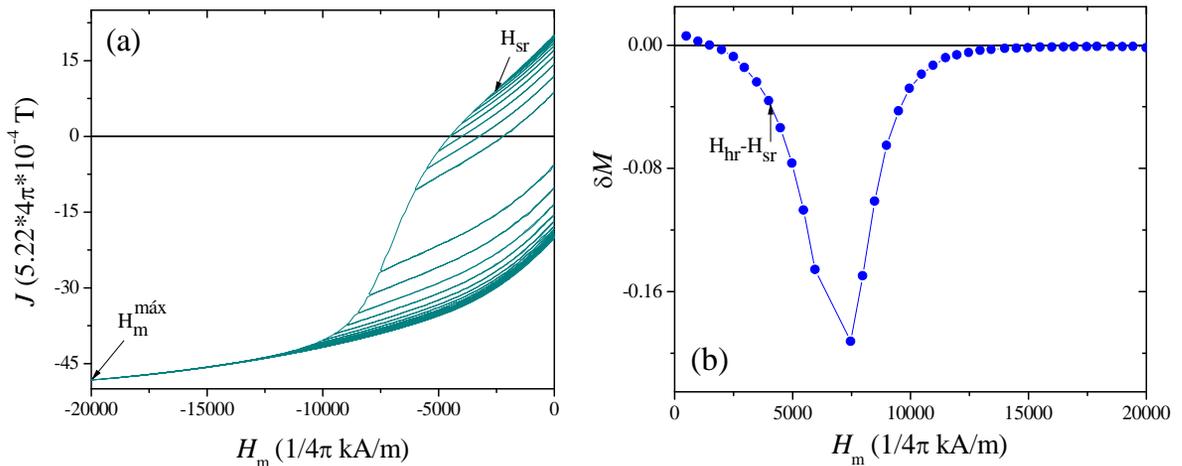


Figura (3.5.10). Para el nanocomposito NC4 ($\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19} / \alpha\text{-Fe}$): a) Curvas de recoil (temperatura ambiente, $H_m^{m\acute{a}x} = 1591.55$ kA/m) b) Curva δM c) \u00e1reas de recoil (normalizadas al \u00e1rea del segundo cuadrante de la curva de hist\u00e9resis) y susceptibilidad reversible χ_{rev} .

En la Figura (3.5.11) se muestran para el nanocomposito NC8, las curvas de recoil, la curva δM , las áreas de recoil y la susceptibilidad reversible χ_{rev} . A diferencia de los casos anteriores, no se observa un cambio de pendiente en el segundo cuadrante de las curvas de recoil, Figura (3.5.11a). Por otro lado, la curva δM , Figura (3.5.11b) es negativa solamente, lo que implica que no hay acoplamiento de intercambio entre las fases dura y suave. Por otro lado, el campo de inicio de la inversión irreversible de la magnetización de la fase suave es de $H_{sr} = 198.943$ kA/m, mientras que el campo de inversión magnética irreversible de la fase dura es $H_{hr} = 533.169$ kA/m (Figura (4.5.11c)). La gran diferencia entre los campos H_{sr} y H_{hr} es resultado de la ausencia de interacción entre partículas de tipo intercambio, ya que ambas fases comienzan la inversión irreversible de sus magnetizaciones a campos muy dispares, lo que implica que el acoplamiento por intercambio está presente hasta un valor crítico de la diferencia $H_{hr} - H_{sr} \geq 318.310$ kA/m. Esta descripción coincide plenamente con el valor del cociente $J_r/J_m = 0.5$ (Tabla (3.54)) que indica la ausencia de interacción intergranular entre las fases magnéticas duras y suaves. Esta ausencia de interacción de intercambio es consecuencia de la preparación del composito, ya que la resina epóxica utilizada como medio aglutinante actúa como capa aislante entre los granos, a manera de una fase intergranular diamagnética. El hecho de que no se observe el hombro de desacoplamiento en el segundo cuadrante se debe probablemente al hecho de la cantidad reducida de fase suave utilizada (5 %) y a la dispersión de su tamaño de grano, Tabla (3.5.5), lo cual implica una distribución de campos de inicio de inversión magnética irreversible de dicha fase, lo que hace imperceptible dicha inversión en las curvas recoil.



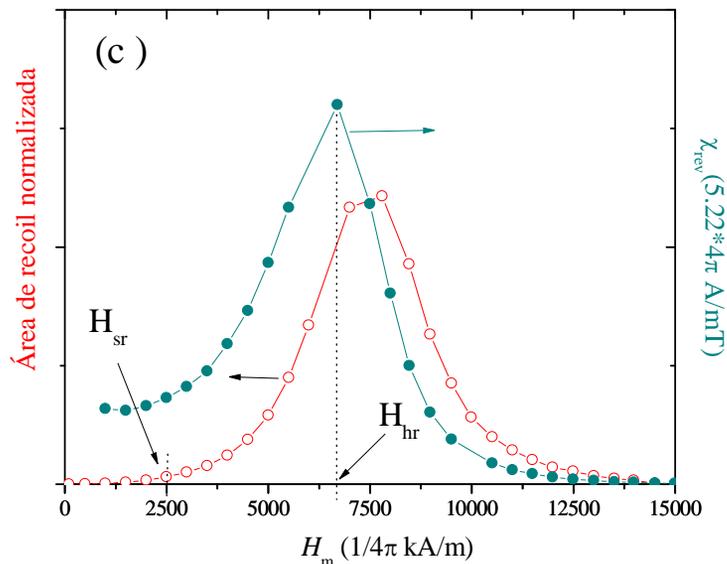


Figura (3.5.11). Para el nanocomposito NC8 ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\alpha\text{-Fe}$): a) Curvas de recoil (temperatura ambiente, $H_m^{\text{m}\acute{a}\text{x}} = 1591.55 \text{ kA/m}$) b) Curva δM c) \u00e1reas de recoil (normalizadas al \u00e1rea del segundo cuadrante de la curva de hist\u00e9resis) y susceptibilidad reversible χ_{rev} .

En la Tabla (3.5.15) se resumen los valores de campo \u00fatiles para describir el tipo de interacci\u00f3n entre las part\u00edculas en cada uno de los nanocompositos estudiados.

Tabla (3.5.15). Resumen de los valores importantes de H_m . H_{m_p} =campo para el primer cambio de pendiente en la curva de desmagnetizaci\u00f3n, H_{sr} =inicio de la inversi\u00f3n irreversible de la magnetizaci\u00f3n en la fase suave, H_{hr} =inicio de la inversi\u00f3n irreversible en la fase dura, $H_{m_{\text{m}\acute{a}\text{x}}}$ =m\u00e1ximo positivo en la curva δM , $H_{m_{\text{ex cou}}}$ =campo al que finaliza la interacci\u00f3n de intercambio e inicia la magnetost\u00e1tica, $H_{\text{hr}} - H_{\text{sr}}$ =valor cr\u00edtico del campo que implica la presencia del acoplamiento por intercambio.

NC / H_x [kA/m]	H_{m_p}	H_{sr}	H_{hr}	$H_{m_{\text{ex cou}}}$	$H_{m_{\text{m}\acute{a}\text{x}}}$	$H_{\text{hr}} - H_{\text{sr}}$
NC2	143.24	159.155	358.098	437.676	190.986	—
NC5	206.901	198.943	¹ 238.732	596.831	238.732	—
NC4	214.859	198.943	¹ 238.732	636.62	238.732	—
NC8	—	198.943	533.169	—	—	318.310

Se puede concluir que los nanocompositos NC2, NC5 y NC4 presentan interacci\u00f3n de intercambio hasta un cierto campo $H_{m_{\text{ex cou}}}$, a partir del cual, inicia la interacci\u00f3n magnetost\u00e1tica entre los granos. El nanocomposito NC8, solo presenta interacci\u00f3n magnetost\u00e1tica.

Conclusiones

- El método Pechini es útil para sintetizar hexaferritas $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocristalinas con partículas monodominio. La razón molar de los iones metálicos, ácido cítrico y el polialcohol en la disolución es: 1:1:14.64.
- Las propiedades óptimas logradas para la hexaferrita $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocristalina fueron las siguientes: $J_{\text{máx}}=0.39$ T, $J_{\text{r}}=0.23$ T, $H_{\text{c}}=526.4$ kA/m, $H_{\text{N}}^{\text{min}}=627.907$ kA/m, $(\text{BH})_{\text{máx}}=8.48$ kJ/m³ y $T_{\text{c}}=733$ K.
- Las hexaferritas sustituidas con mejor campo coercitivo fueron $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{11-x}\text{O}_{19}$, ($x=1, 1.5$), en las que Al^{3+} sustituye al Fe^{3+} en las posiciones cristalográficas: 2a, 2b y 12k. El máximo campo coercitivo que se alcanzó fue de 839 kA/m.
- El método Pechini es útil para sintetizar ferritas suaves nanocristalinas tipo espinela puras y sustituidas. La razón molar de los iones metálicos: AC : EG es 1:1:7.
- Las ferritas con mejores propiedades magnéticas suaves fueron: $\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y Fe_3O_4 , cuyas magnetizaciones de saturación fueron: 0.43 T y 0.47 T, respectivamente. Debido a su alto valor de saturación (2.07 T), se usó también como fase suave para los nanocompositos, polvo nanométrico de $\alpha\text{-Fe}$.
- Se obtuvieron los siguientes nanocompositos (NC) de fases magnéticas dura/suave: a) $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}/\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ b) $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ c) $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}$ / $\alpha\text{-Fe}$ y d) $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ / $\alpha\text{-Fe}$.
- El NC con las mejores propiedades magnéticas fue $\text{SrAl}_{1.5}\text{Fe}_{10.5}\text{O}_{19}/\text{Mn}_{0.2}\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, el cual presentó la siguiente combinación de propiedades magnéticas: una $J_{\text{máx}}$ de 0.252 T, junto con un H_{c} superior a los 500 kA/m. Este H_{c} es comparable al H_{c} de los NC de Nd-Fe-B/ $\alpha\text{-Fe}$, los cuales presentan H_{c} en el intervalo de 238.7 – 477.46 kAm. El mecanismo de nucleación de dominios inversos explica el origen del H_{c} en los NC obtenidos.
- Es posible explicar con detalle el mecanismo de inversión irreversible de la magnetización en nanocompositos de fases magnéticas dura y suave mediante el uso combinado de curvas de recoil, curvas de Henkel tipo δM , curvas de susceptibilidad reversible y curvas de área de recoil, todas en función del campo de desmagnetización H_{m} . Estas curvas permiten dilucidar el inicio de la inversión irreversible de la magnetización de la fase suave y la fase dura y correlacionarlas con el alcance de la interacción de intercambio y la interacción magnetostática.

De lo que se puede concluir que los nanocompositos NC2, NC5 y NC4 presentan interacción de intercambio hasta un cierto campo $H_{m_{ex\ cou}}$, a partir del cual, inicia la interacción magnetostática entre granos. Mientras que el nanocomposito NC8, solo presenta interacción magnetostática.

Apéndice A

Marco Teórico

A1.1 Propiedades magnéticas de materiales

A1.1.1 Origen del momento magnético

Un material posee un momento magnético intrínseco como resultado de tener electrones desapareados en la configuración electrónica de sus átomos o iones. Los electrones son partículas cargadas que tienen un momento angular, esto significa que se genera un momento magnético μ , similar al de una corriente de partículas cargadas en un circuito [9].

Por otro lado, el momento dipolar magnético en la dirección perpendicular al plano de una corriente I [A], a través de un circuito está dado por [10]:

$$\mu = IS [A \cdot m^2] \quad (A1.1)$$

Donde $S [m^2]$ es el área del circuito de corriente. Por definición, la corriente I es la carga que circula por unidad de tiempo. Suponiendo que la carga e , es la carga intrínseca del electrón orbitando en un átomo a una distancia r del núcleo, con una velocidad v , Figura (A1.1), entonces la magnitud de la corriente es $I = -ev/2\pi r$.

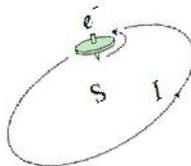


Figura (A1.1). Electrón girando alrededor de una órbita circular.

El área de la órbita es $S = \pi r^2$, por lo tanto el momento dipolar magnético del electrón es

$$\mu = IS = -\frac{evr}{2} = -\frac{|e|vr}{2} [A \cdot m^2] \quad (A1.2)$$

El signo menos indica que la carga del electrón es negativa y así, la dirección del flujo de corriente es opuesta al movimiento del electrón. Por otro lado, el momento angular de cualquier objeto moviéndose alrededor de un círculo es la masa (m) por la velocidad (v) y por la distancia al eje (r), mvr . Pero el momento angular orbital proyectado sobre el eje de un campo magnético solo tiene permitido tomar los valores $m_l \hbar$, donde $m_l = -l, \dots, 0, \dots, l$ es el número cuántico orbital. Por lo tanto, el momento angular orbital proyectado sobre el eje del campo es:

$$m_e v r = m_l \hbar \quad (\text{A1.3})$$

Donde m_e es la masa del electrón; despejando la velocidad en la expresión anterior y sustituyendo v en la expresión (1.3) para el momento dipolar magnético

$$\boldsymbol{\mu} = -\frac{e\hbar}{2m_e} m_l = -\mu_B m_l \quad (\text{A1.4})$$

La cantidad $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \left[\frac{J}{T} \text{ ó } A \cdot m^2 \right]$; $\hbar = h/2\pi = 6.62 \times 10^{-34} [Js]/2\pi$ es llamada el magnetón de Bohr, y es la unidad elemental del momento orbital magnético en un átomo, es decir, es el momento magnético más pequeño posible [10,11]. El vector de momento dipolar magnético apunta en dirección opuesta a la del vector de momento angular orbital, ya que la carga del electrón es negativa. La expresión para la magnitud del momento magnético $\boldsymbol{\mu}$ correspondiente a la contribución orbital (no al proyectado sobre el eje del campo) es:

$$\mu_l = \mu_B \sqrt{l(l+1)} \quad (\text{A1.5})$$

Ahora, sustituyendo $\boldsymbol{\mu}$ a lo largo de la dirección del campo en la ecuación para la energía de un momento dipolar magnético, $E = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H}$, se obtiene la energía del electrón en un campo magnético:

$$E = -\mu_0 \frac{e\hbar}{2m_e} m_l \mathbf{H} = -\mu_0 \mu_B m_l \mathbf{H} \quad (\text{A1.6})$$

Donde $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \left[\frac{T \cdot m}{A} \right]$ es la permeabilidad magnética del vacío. Por lo tanto, la energía de un electrón en un orbital atómico con momento angular orbital diferente de cero, cambia en presencia de un campo magnético en una cantidad proporcional al momento angular del orbital y a la intensidad del campo aplicado. Este fenómeno es conocido como *efecto Zeeman normal*, y puede ser observado en el espectro de absorción de ciertos átomos, como el calcio y el magnesio.

En la Figura (A1.2) se muestra un ejemplo del desdoblamiento Zeeman normal de una transición entre un orbital s y un p . En ausencia de un campo aplicado los orbitales s y p tienen cada uno un nivel de energía. El nivel de energía s no se desdobra al aplicar el campo magnético, ya que el orbital del electrón “ s ” es esférico y no depende del ángulo, por lo tanto, no tiene momento angular orbital. El nivel p se desdobra en tres valores de m_l , $m_l = -1, 0, 1$. Como resultado, se observan tres líneas en el espectro Zeeman normal [12].

En la parte superior de la Figura (A1.2) se muestran las transiciones permitidas, con y sin campo magnético externo. En la parte inferior se muestra el correspondiente espectro de absorción o emisión.

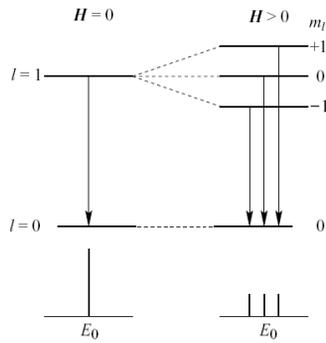


Figura (A1.2). Efecto Zeeman normal para la transición entre los orbitales s y p .

A1.1.2 Modelo vectorial del átomo

Los electrones adquieren su momento magnético total debido a dos características dentro del átomo: el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo, (momento magnético orbital, $\mu_l = \sqrt{l(l+1)}\mu_B$) y el espín del electrón, (momento magnético de espín, $\mu_s = \sqrt{s(s+1)}\mu_B$). Cuando hay más de un electrón, se considera el movimiento orbital y de spin de todos los electrones y las interacciones entre ellos.

El momento angular orbital total de un átomo está dado por $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ y el momento angular de espín total por $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$, las sumas se extienden sobre todos los electrones de las capas semillenas. Los números cuánticos del momento angular orbital y de espín son \vec{l} y \vec{s} , respectivamente. Las resultantes \vec{L} y \vec{S} se acoplan por la interacción espín-órbita para dar la resultante del momento angular total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (Acoplamiento Russell-Saunders). Los vectores \vec{L} y \vec{S} ejercen un torque uno sobre el otro, ocasionando que ambos precesen alrededor del vector \vec{J} , Figura (A1.3).

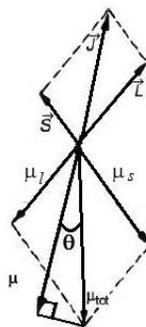


Figura. (A1.3). Interacción espín-orbita entre los momentos angulares \vec{L} y \vec{S} .

El momento magnético orbital μ_l y el momento magnético de espín μ_s son colineales y opuestos al momento angular orbital total $\vec{L} = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ y al momento angular de espín total $\vec{S} = \sqrt{s(s+1)}\hbar$, respectivamente [4].

A1.1.3 Razón Giromagnética

Considerar un átomo de Hidrógeno en el cual el electrón se mueve en una órbita circular de radio r como en la Figura (A1.1), considerar su velocidad angular $\omega = \frac{2\pi}{T} \left[\frac{rad}{seg} \right]$, ya que el electrón da $\frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{T} \left[\frac{vueltas}{seg} \right]$ en donde $T(seg)$ es el periodo. Su movimiento constituye una espira de corriente $I = \frac{-e\omega}{2\pi}$ con momento magnético dado por la ecuación (A1.1) [10].

Por lo tanto, el momento magnético producido por el movimiento circular del electrón se obtiene sustituyendo la velocidad lineal del electrón por su velocidad angular: $v = \omega \cdot r \left[\frac{m}{s} \right]$ en la ecuación (1.1):

$$\mu = -\frac{e\omega}{2\pi} (\pi r^2) = -\frac{1}{2} e\omega r^2 [A \cdot m^2] \quad (A1.7)$$

y sea \vec{L} su momento angular total, entonces:

$$\vec{L} = m_e v \cdot r = m_e \omega r^2 \quad (A1.8)$$

Despejando la velocidad angular ω de las expresiones (A1.7) y (A1.8) e igualándolas:

$$\mu = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) \vec{L} [A \cdot m^2] \quad (A1.9)$$

La relación entre la carga y la masa del electrón recibe el nombre de *razón giromagnética* $g = -\left(\frac{e}{2m_e}\right) \left[\frac{C}{kg} \right]$ y el signo menos significa que μ tiene sentido opuesto a \vec{L} . Para el movimiento del electrón en una órbita, $g = 1$ y para el movimiento de espín (electrón libre), $g = 2$ [11].

Como el factor g es 2 y no 1 para el movimiento de espín, el momento angular total \vec{J} y el momento magnético total, μ_{tot} no son colineales. Por lo tanto, la magnitud del momento magnético atómico total a lo largo del eje del campo que determina el cambio en la energía en presencia de un campo magnético es función de \vec{S} , \vec{L} y \vec{J} , esto es:

$$\mu_{tot} = -g\mu_B M_J \quad (A1.10)$$

Donde g es llamado el factor de Landé y está dado por:

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{A1.11})$$

Y $M_J = J, J - 1, \dots, -J$, es el número cuántico que representa la proyección del momento angular total \vec{J} sobre el eje del campo. La expresión para la magnitud del momento magnético total es:

$$\mu_{tot} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (\text{A1.12})$$

Como $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, cuando $\vec{S} = 0$ se tiene $\vec{J} = \vec{L}$ y $g = 1$ por lo tanto, el momento magnético es independiente de \vec{L} y los niveles superior e inferior se desdobl原因 por la misma cantidad observándose el efecto Zeeman normal [11].

A1.2 Propiedades básicas

A1.2.1 Magnetización

Un átomo que tiene un momento magnético debido al espín o al movimiento orbital del electrón es llamado un *átomo magnético*. Como los átomos magnéticos importantes tales como el Fe, Co, y Ni deben su momento magnético al movimiento de espín de sus electrones, se hace referencia al momento magnético atómico simplemente como el espín. Las sustancias constituidas por átomos magnéticos son llamadas *sustancias magnéticas*, al momento magnético por unidad de volumen de una sustancia se le define como *magnetización* y se le denota con el vector \mathbf{M} .

$$\mathbf{M} = \frac{\mu}{V} \left[\frac{A \cdot m^2}{m^3} = \frac{A}{m} \right] \quad (\text{A1.13})$$

A1.2.2 Inducción Magnética

Cuando un campo magnético \mathbf{H} es aplicado a un material magnético, la respuesta de éste es llamada *inducción magnética* \mathbf{B} que es la suma de la magnetización intrínseca del material más la magnetización inducida por el campo \mathbf{H} . La relación entre \mathbf{B} y \mathbf{H} está dada por la ecuación:

$$\mathbf{B} = (\mathbf{M} + \mu_0\mathbf{H}) \quad [T] \quad (\text{A1.14})$$

Recordemos que $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \left[\frac{T \cdot m}{A} \right]$ es la permeabilidad del vacío; \mathbf{M} es la magnetización y es una propiedad del material que depende de los momentos magnéticos de los átomos que lo constituyen y de cómo interactúan unos con otros. En el espacio libre donde $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ se tiene que $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$ y la unidad de inducción magnética es el Tesla [12].

A1.2.3 Susceptibilidad magnética

La *susceptibilidad magnética* se define como el coeficiente de la relación lineal entre la magnetización \mathbf{M} y la intensidad del campo magnético externo \mathbf{H} e indica el grado de magnetización de un material en respuesta a un campo magnético externo [13].

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} \left[\frac{A/m}{A/m} \right] \quad (\text{A1.15})$$

Si las unidades de \mathbf{M} y \mathbf{H} son las mismas ya sea el (A/m) o el (Oe), (1 Oe = 79.6 A/m) la susceptibilidad es adimensional.

A1.2.4 Permeabilidad magnética

La relación entre \mathbf{B} y \mathbf{H} también se puede expresar en función de la susceptibilidad, utilizando la ecuación (A1.15).

$$\mathbf{B} = (\chi + \mu_0)\mathbf{H} \quad (\text{A1.16})$$

El cociente de \mathbf{B} y \mathbf{H} se define como la *permeabilidad magnética* μ

$$\mu = \frac{\mathbf{B}}{\mathbf{H}} = (\chi + \mu_0) \left[\frac{T \cdot m}{A} \frac{m}{m} = \frac{\text{Henry}}{m} \right] \quad (\text{A1.17})$$

que es la capacidad de una sustancia o medio de atraer o permitir el paso de los campos magnéticos a través de ella, lo cual, es una medida del efecto de las corrientes libres [9]. Un material que concentra una alta densidad de flujo magnético en su interior tiene una permeabilidad alta. Si en la ecuación (A1.15) se considera la polarización de saturación ($J [T]$), en lugar de la magnetización ($\mathbf{M} [A/m]$), las unidades de μ son las mismas de χ y $\mu_0 \rightarrow \left[\frac{T \cdot m}{A} \frac{m}{m} = \frac{\text{Henry}}{m} \right]$.

La *permeabilidad magnética relativa* μ_r se obtiene dividiendo ambos lados de la ecuación anterior entre μ_0 ; para los ferromagnéticos μ_r es del orden de 10^3 - 10^5 .

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} = \frac{\chi}{\mu_0} + 1 = \chi_r + 1 \quad (\text{A1.18})$$

A χ_r se le denota como la susceptibilidad magnética relativa y es adimensional en el sistema internacional de unidades al igual que μ_r [4].

A1.2.5 Ordenamientos magnéticos

La magnetización, la susceptibilidad y la permeabilidad magnética, son propiedades que permiten clasificar a los materiales de acuerdo a la respuesta de sus momentos magnéticos bajo la acción de un campo magnético aplicado.

Muchos sólidos son no magnéticos debido a la formación de pares de electrones con espín opuesto [8] y no poseen momento magnético intrínseco. En los *diamagnéticos*, la susceptibilidad χ resulta de la ley de Lenz, ya que cuando se coloca una sustancia diamagnética en el campo \mathbf{H} , se genera una corriente I en dirección opuesta al campo y el número de líneas de fuerza que pasan a través de la sustancia es menor que en el vacío, Figura (A1.4a) [13].

Una sustancia *paramagnética* posee un momento magnético intrínseco como resultado de tener electrones desapareados en la configuración electrónica de sus átomos o iones, pero están desordenados y por lo tanto la sustancia no tiene una magnetización neta. Un campo magnético externo alinea parcialmente los momentos magnéticos, aumentando el número de líneas de fuerza en el interior de la sustancia y en consecuencia, \mathbf{M} aumenta con el campo magnético \mathbf{H} , Figura (A1.4b) [13].



Figura (A1.4). Efecto del campo magnético en un medio (a) Diamagnético, b) Paramagnético.

Los *antiferromagnéticos*, constan de dos subredes con momentos magnéticos de igual magnitud y alineados de manera antiparalela, así que se cancelan unos con otros. En los *ferromagnéticos*, todos los momentos se alinean paralelos unos con otros en dirección del campo, produciendo una magnetización neta, grande y con histéresis. Los *ferrimagnéticos* consisten de dos subredes en las cuales, la magnitud de los momentos magnéticos son diferentes y están alineados de forma antiparalela una con otra, tal que, sí que hay una magnetización neta. Macroscópicamente se comportan igual que los ferromagnéticos [4].

La magnetización de los materiales diamagnéticos, paramagnéticos y antiferromagnéticos se grafica como función del campo en la Figura (A1.5a), para estos materiales la curva $\mathbf{M} - \mathbf{H}$ es lineal. Se requieren campos muy grandes para causar un cambio en la magnetización y no la retienen en ausencia del campo \mathbf{H} [14].

En los diamagnéticos la pendiente de la curva $M - H$ es negativa, su magnetización disminuye al incrementar el campo, de aquí que la susceptibilidad sea pequeña y negativa. En los paramagnéticos la susceptibilidad es pequeña y positiva porque la energía térmica que tiende a desordenar los momentos es grande comparada con la energía magnética que tiende a alinearlos en la dirección del campo. En los antiferromagnéticos la magnetización neta es cero y la susceptibilidad es pequeña y positiva. Estos tres tipos de sustancias son tan débiles magnéticamente que se consideran no magnéticos.

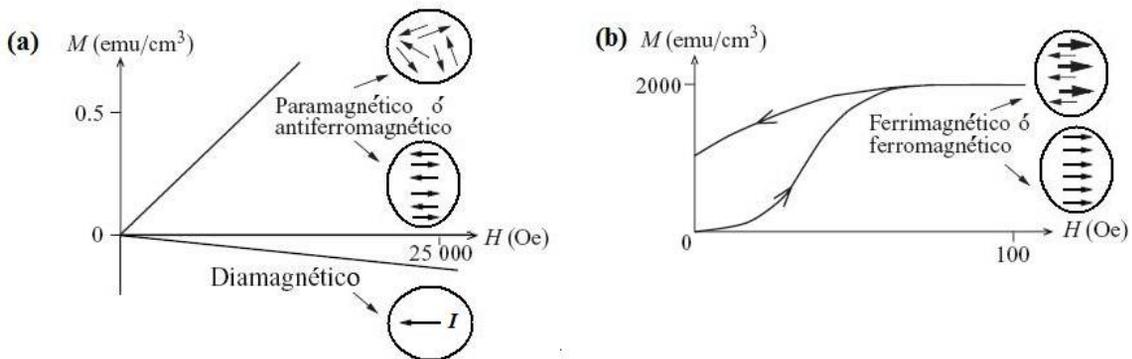


Figura (A1.5). Curvas de magnetización para los materiales (a) Diamagnéticos, Paramagnéticos y Antiferromagnéticos, (b) Ferromagnéticos y Ferrimagnéticos.

La Figura (A1.5b) muestra la curva de magnetización para los ferromagnéticos y los ferrimagnéticos, aquí las escalas son muy diferentes, se obtiene una magnetización mucho mayor al aplicar un campo externo mucho más pequeño. La magnetización satura para un cierto valor del campo aplicado causando solamente un pequeño cambio en la magnetización. Claramente, χ y μ son grandes, positivas y son funciones del campo aplicado. La susceptibilidad es muy grande porque el proceso de magnetización se favorece con el movimiento de las paredes de dominio magnético. Finalmente, disminuyendo el campo a cero, la magnetización no se reduce a cero. Este fenómeno es llamado histéresis y es muy importante en aplicaciones tecnológicas. Como los ferromagnéticos y los ferrimagnéticos retienen su magnetización en ausencia del campo, pueden ser utilizados como imanes permanentes [14]. Estas propiedades se resumen en la Tabla (A1.1).

Tabla (A1.1). Resumen de las características generales de los diferentes ordenes magnéticos.

Sustancia	μ ($A \cdot m^2$)	M (emu/cm ³)	χ (Henry/m)
Diamagnéticos	No tiene	Cero	-10^{-6} a -10^{-5}
Paramagnéticos	Desordenados	Cero	10^{-5} a 10^{-2}
Antiferromagnéticos	Ordenados antiparalelamente	Cero	$10^{-5} - 10^{-2}$
Ferromagnéticos	Ordenados paralelamente con H	Neta	50 a 10^4
Ferrimagnéticos	Ordenados antiparalelamente	Neta	10^4

A1.2.6 Teoría del paramagnetismo de Langevin

La teoría del paramagnetismo de Langevin explica la dependencia de la susceptibilidad χ de la temperatura y da la expresión para la susceptibilidad usando un argumento clásico que puede extenderse al caso cuántico. Al aplicar un campo magnético \mathbf{H} los momentos magnéticos se orientan en la dirección del campo y cada uno de ellos adquiere una energía potencial:

$$E = -\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \quad [J] \quad (A1.19)$$

En un estado de equilibrio térmico a temperatura T , la probabilidad de que un momento magnético alineado con \mathbf{H} ocupe un estado de energía E es proporcional al factor de Boltzmann $e^{-E/k_B T} = e^{-\mu_0 \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} / k_B T}$, donde $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ es la constante de Boltzmann [4].

Para un momento magnético que forma un ángulo θ con el campo aplicado \mathbf{H} , la probabilidad de que éste ocupe un estado de energía E es proporcional a:

$$e^{-E/k_B T} = e^{\mu_0 \mu H \cos \theta / k_B T} \quad (A1.20)$$

Para calcular la magnetización primero hay que calcular el número de momentos magnéticos situados entre θ y $d\theta$ respecto al campo H . La fracción de momentos paramagnéticos entre θ y $\theta + d\theta$ alrededor del eje \mathbf{H} , es igual a la fracción de área $d\theta$ que el ángulo θ barre sobre la superficie de una esfera. La probabilidad de que un momento magnético atómico forme un ángulo entre θ y $d\theta$ es:

$$p(\theta) = \frac{e^{\mu_0 \mu H \cos \theta / k_B T} \sin \theta \, d\theta}{\int_0^\pi e^{\mu_0 \mu H \cos \theta / k_B T} \sin \theta \, d\theta} \quad (A1.21)$$

Cada momento contribuye con una cantidad $\mu \cos \theta$ a la magnetización paralela al campo.

$$\mathbf{M} = N \mu_0 \boldsymbol{\mu} \langle \cos \theta \rangle \quad (A1.22)$$

El número de átomos por mol es denotado por N . Suponiendo que el momento magnético puede tomar todas las orientaciones posibles la magnetización total del sistema sería:

$$\mathbf{M} = N \mu_0 \boldsymbol{\mu} \int_0^\pi \cos \theta \, p(\theta) \, d\theta \quad (A1.23)$$

Sustituyendo $\alpha = \frac{\mu H}{k_B T}$, haciendo el cambio $x = \cos \theta$ y $dx = -\sin \theta$ e integrando:

$$y \quad L(\alpha) = \left[\coth(\alpha) - \frac{1}{\alpha} \right] \quad (A1.24)$$

donde $L(\alpha)$ es la función de Langevin, se obtiene que el momento magnético es:

$$\mathbf{M} = N\mu_0\boldsymbol{\mu}L(\alpha) \quad (\text{A1.25})$$

Caso 1 Si $\mathbf{H} \gg \mathbf{0}$ ó $T \approx 0 \text{ K}$ entonces $\alpha \gg 0$ por lo tanto

$$\mathbf{M} \cong N\mu_0\boldsymbol{\mu} \quad (\text{A1.26})$$

Lo cual quiere decir que se obtienen espines completamente alineados con el campo \mathbf{H} .

Caso 2 Expandiendo $L(\alpha)$ en una serie de Taylor y considerando solo el primer término de la serie $\left(\frac{\alpha}{3}\right)$, ya que α es muy pequeño y solo el primer término es práctico para \mathbf{H} y T entonces, en el sistema internacional de unidades se tienen que:

$$\mathbf{M} = \frac{N\mu_0\boldsymbol{\mu}\alpha}{3} = \frac{N\mu_0\boldsymbol{\mu}^2 \mathbf{H}}{3A_r k_B T} \quad (\text{A1.27})$$

Aquí, A_r [kg] denota el peso atómico. Como $\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}$ y haciendo $C = \frac{N\mu_0\boldsymbol{\mu}^2}{3A_r k_B} \left[\frac{\text{m}^3 \cdot \text{K}}{\text{kg}} \right]$, entonces:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}} = \frac{C}{T} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \right] \quad (\text{A1.28})$$

Que es la *Ley de Curie* para el caso clásico, considerando ahora que el momento magnético tiene solamente orientaciones discretas debido a su cuantización espacial, se tiene:

$$\mathbf{M} = Ng\mu_0\mu_B J B_J(\alpha); \quad \alpha = \frac{Jg\mu_B H}{k_B T} \quad (\text{A1.29})$$

Donde $J = 1/2$, $g = 2$, y $B_J(\alpha) = \left[\frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}\alpha\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{\alpha}{2J}\right) \right]$ es la Función de Brillouin. Expandiendo $B_J(\alpha)$ en serie de Taylor y considerando solo el primer término:

$$M = Ng\mu_0\mu_B J \left(\frac{J+1}{3J} \alpha \right) \quad (\text{A1.30})$$

Sustituyendo el valor de α , la expresión mecánico-cuántica que se obtiene para la susceptibilidad magnética es:

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_0\mu_B^2 J(J+1)}{3A_r k_B T} = \frac{C}{T} \quad (\text{A1.31})$$

Ahora $C = \frac{Ng^2\mu_0\mu_B^2J(J+1)}{3A_rk_B} = \frac{N\mu_0\mu_{ef}^2}{3A_rk_B} \left[\frac{m^3 \cdot K}{kg} \right]$ y $\mu_{ef} = g\mu_B\sqrt{J(J+1)}$ es el momento magnético efectivo por molécula. Algunos materiales paramagnéticos no siguen la ley de Curie, ya que tienen una dependencia de la temperatura más general [14].

A1.2.7 Teoría de Weiss del ferromagnetismo

Weiss explicó el orden ferromagnético de los materiales postulando la existencia de una interacción interna entre los momentos localizados a la que llamó **Campo molecular**, H_W . Sugirió que hay una interacción mutua entre los electrones que tiende a alinear los momentos dipolares paralelos unos con otros. Weiss supuso que la intensidad del campo molecular H_W era directamente proporcional a la magnetización [4, 15]:

$$H_W = \gamma M \quad (A1.32)$$

Donde γ es la *constante del campo molecular*. Entonces, el campo total H_T que actúa sobre el material, siendo H el campo aplicado es:

$$H_T = H + H_W \quad (A1.33)$$

De la relación de la susceptibilidad y el campo se tiene que

$$\chi = \frac{M}{H_T} = \frac{M}{H+H_W} = \frac{M}{H+\gamma M} = \frac{C}{T} \quad (A1.34)$$

Despejando M y haciendo $\theta_p = C\gamma$, donde θ_p es llamada la temperatura de Curie-Weiss paramagnética o asintótica, se obtiene:

$$M = \frac{cH}{T-\theta_p} \quad (A1.35)$$

De la ecuación anterior se obtiene la Ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad magnética

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T-\theta_p} \quad (A1.36)$$

La susceptibilidad es útil para caracterizar el comportamiento de los materiales en términos de su estructura magnética. Cuando $T = \theta_p = T_c$ se tiene que χ diverge, Figura (A1.6), lo cual corresponde a una transición de fase espontáneamente ordenada [4, 15].

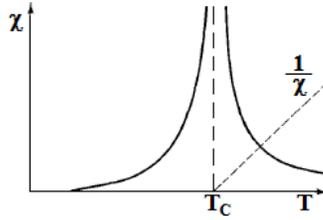


Figura (A1.6). Divergencia de la susceptibilidad magnética cerca de la temperatura de Curie (T_C).

Si θ_p es positivo, indica que el campo molecular está actuando en la misma dirección que \mathbf{H} y tiende a alinear los momentos magnéticos paralelos unos con otros en la dirección de \mathbf{H} . Debajo de $\theta_p = T_C$ (donde al valor de T_C se le llama: temperatura de Curie), los materiales paramagnéticos tienen un comportamiento ferromagnético.

Arriba de $\theta_p = T_C$, la energía térmica supera a la energía del campo molecular \mathbf{H}_W , entonces se pierde el orden ferromagnético y el material pasa a una fase paramagnética. Por lo tanto, en la T_C la energía de interacción $\mu_B \mathbf{H}$ debe ser aproximadamente igual a la energía térmica $k_B T_C$ para mantener el orden ferromagnético. La teoría de Langevin y la Ley de Curie-Weiss describen de manera exacta el comportamiento de muchos materiales paramagnéticos [12].

A1.2.8 Teoría de Weiss del ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos están constituidos por dos subredes A y B estructuralmente distintas. A y B pueden representar diferentes especies atómicas o los mismos tipos de iones en diferentes sitios de simetría. El modelo más simple que permite reproducir las características del ferrimagnetismo observadas experimentalmente, considera las interacciones entre los pares de vecinos cercanos A-A, B-B y A-B, (Teoría de Weiss del momento localizado). Supóngase que la interacción A-B tiende a alinear a los momentos en dos subredes antiparalelas y que las interacciones A-A y B-B son ferromagnéticas. Sea n el número de iones magnéticos por unidad de volumen, C_A la fracción de iones A, C_B la fracción de iones B, ($C_A + C_B = 1$), μ_A el momento magnético promedio de los iones A en la dirección del campo a la temperatura T y μ_B el momento magnético promedio del ion B. Entonces la magnetización M_A y M_B de las subredes A y B son respectivamente [4]:

$$\mathbf{M}_A = C_A n \mu_A \quad \text{y} \quad \mathbf{M}_B = C_B n \mu_B \quad (\text{A1.37})$$

Tal que la magnetización total es:

$$\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B = C_A n \mu_A + C_B n \mu_B \quad (\text{A1.38})$$

Donde μ_A y μ_B son los momentos magnéticos promedio de los iones A y B a la temperatura T . Hay dos campos moleculares de Weiss actuando sobre cada una de las subredes, pero no son de igual magnitud. Los campos moleculares de las subredes A y B son respectivamente:

$$\mathbf{H}_{W_A} = -\gamma_{AB}\mathbf{M}_B + \gamma_{AA}\mathbf{M}_A \quad \text{y} \quad \mathbf{H}_{W_B} = -\gamma_{AB}\mathbf{M}_A + \gamma_{BB}\mathbf{M}_B \quad (\text{A1.39})$$

El signo menos indica una contribución al campo molecular en dirección opuesta a la magnetización correspondiente. Para aplicar la teoría de Weiss arriba de la temperatura de Curie, supóngase que cada subred cumple con la ley de Curie, esto es:

$$\chi = \frac{\mathbf{M}}{\mathbf{H}_T} = \frac{C}{T} \quad \text{y} \quad \mathbf{M} = \frac{\mathbf{H}_T C}{T} \quad (\text{A1.40})$$

Donde H_T es la suma del campo aplicado \mathbf{H} y el campo de Weiss \mathbf{H}_W , ecuación (A1.33). Entonces para las subredes A y B se tiene respectivamente:

$$\mathbf{M}_A = \frac{C(\mathbf{H} + \mathbf{H}_{W_A})}{T} \quad \text{y} \quad \mathbf{M}_B = \frac{C(\mathbf{H} + \mathbf{H}_{W_B})}{T} \quad (\text{A1.41})$$

Resolviendo para $\mathbf{M} = \mathbf{M}_A + \mathbf{M}_B$, dividiendo por el campo y considerando altas temperaturas se llega a la ley de Curie-Weiss para la susceptibilidad:

$$\chi = \frac{C}{T - C/\chi_0} \quad (\text{A1.42})$$

Donde $1/\chi_0$ es la intersección con la ordenada de la recta $1/\chi$ en la Figura (A1.7e). La predicción de Curie-Weiss concuerda con los resultados experimentales, excepto en la vecindad del punto de Curie.

Néel aplicó a los antiferromagnéticos un formalismo similar al del ferrimagnetismo para describir su comportamiento. Pero en el caso de los antiferromagnéticos, las subredes A y B son estructuralmente idénticas y se asume que la única interacción importante es la que existe entre los pares de átomos A-B que son vecinos cercanos, ignorando las interacciones A-A y B-B. La expresión que se obtiene para la susceptibilidad es la siguiente:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \quad (\text{A1.43})$$

Aunque una de las redes de iones se magnetiza espontáneamente por debajo de una cierta temperatura crítica llamada temperatura de Néel (T_N), la segunda red de iones se magnetiza espontáneamente en igual magnitud pero en la dirección opuesta. Como resultado, los antiferromagnéticos no tienen magnetización espontánea neta y su respuesta ante un campo externo a una temperatura fija es similar a la de los materiales paramagnéticos, la magnetización es lineal y la susceptibilidad es pequeña y positiva. Por arriba de la T_N la dependencia de la susceptibilidad con la temperatura es similar a la de un paramagnético, pero debajo de la T_N , la susceptibilidad disminuye al disminuir la temperatura. Un resumen de estos resultados se muestra en la Figura (A1.7) [4].

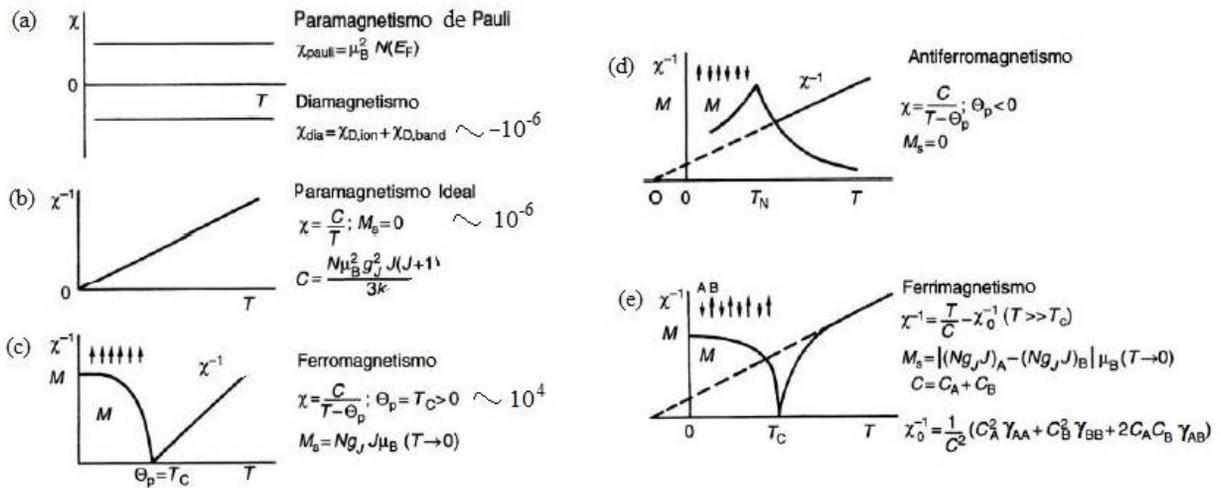


Figura (A1.7). Resumen de la dependencia de la magnetización M y la susceptibilidad magnética χ o su recíproco en función de la temperatura.

A1.3 Interacción de intercambio (J_{ex})

De acuerdo con la teoría de Weiss el alineamiento de los espines en los materiales ferromagnéticos es causado por un campo molecular intenso. En 1928 Heisenberg mostró que el campo molecular era causado por fuerzas de intercambio mecánico-cuántico. El término intercambio, se origina de considerar una molécula formada por dos átomos A y B de hidrógeno, en la que el electrón 1 se mueve alrededor del protón 1 y el electrón 2 se mueve alrededor del protón 2, y considerando también la posibilidad de que los dos electrones indistinguibles intercambien lugares tal que el electrón 1 se mueva alrededor del protón 2 y que el electrón 2 se mueva alrededor del protón 1, este sistema se puede representar mediante la siguiente función de onda:

$$\Psi_{AB}(r_1, r_2) = \varphi_A(r_1)\varphi_B(r_2) - \varphi_A(r_2)\varphi_B(r_1) \quad (\text{A1.44})$$

En donde φ_A y φ_B son las funciones de onda de los electrones A y B respectivamente y r_1 y r_2 son las distancias de los electrones 1 y 2 a sus respectivos núcleos [16]. Esta consideración introduce el término de energía de intercambio a la expresión de la energía total de los dos átomos. El origen de la interacción de intercambio es la fuerza de repulsión electrostática de Coulomb entre dos electrones. Si dos electrones en un átomo tienen espines antiparalelos, pueden compartir el mismo orbital atómico o molecular incrementando la repulsión electrostática de Coulomb por el traslape de sus órbitas. Si dos electrones en un átomo tienen espines paralelos, deben ocupar orbitales diferentes por lo que habrá menos repulsión electrostática que incremente la energía [14].

A1.3.1 Interacción de intercambio directo

La interacción de intercambio entre dos espines cercanos proviene del traslape de los orbitales atómicos de dos átomos adyacentes y es llamada interacción de intercambio directo. Heisenberg mostró que si dos átomos i y j tienen momentos angulares de espín $S_i h/2\pi$ y $S_j h/2\pi$ respectivamente, la energía de intercambio entre ellos está dada por:

$$E_{ex} = -2J_{ex}S_iS_j = -2J_{ex}S_i \cdot S_j \cos\phi \quad (\text{A1.45})$$

Donde J_{ex} es una integral que proviene de calcular el efecto del intercambio entre dos espines cercanos llamada integral de intercambio y ϕ es el ángulo entre los espines. El orden de magnitud de J_{ex} es de 10^{-3}cm^{-1} esto es 1000 veces mayor que la interacción dipolar. Si $J_{ex} > 0$, la energía es más baja cuando S_i y S_j son paralelos y el alineamiento ferromagnético es estable, Figura (A1.8), mientras que, cuando $J < 0$ la energía es más baja si S_i y S_j son antiparalelos produciendo así el antiferromagnetismo.

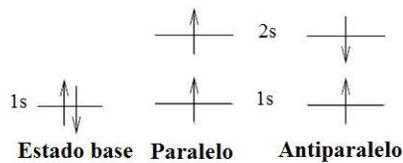


Figura (A1.8). Arreglos paralelo y antiparalelo de espines en el primer estado excitado del He.

En 1930 Slater encontró la relación entre el signo de la interacción de intercambio y la razón r_a/r_d , en donde r_a representa la distancia interatómica y r_d representa el radio del orbital d incompleto [4]. Para valores grandes de este cociente la integral de intercambio tiene signo positivo, mientras que para valores pequeños tiene signo negativo, esto se resume en la Tabla (A1.2).

Tabla (A1.2). Resumen de los resultados de Slater sobre el signo de J_{ex} .

Relación (r_{AB}/r_d)	$J_{ex}(cm^{-1})$	Espines	Ordenamiento
Grande	Positiva	Paralelos	Ferromagnético
Pequeña	Negativa	Antiparalelos	Antiferromagnético

En 1933 Sommerfeld y Bethe confirmaron los resultados de Slater y obtuvieron la curva mostrada en la Figura (A1.9) llamada curva de Beth-Slater. Esta curva describe la variación de la constante de intercambio con la distancia interatómica y el radio de la capa incompleta d . Además, es de mucha utilidad para separar los elementos ferromagnéticos $3d$ como el Ni, Co y Fe de los elementos antiferromagnéticos Mn y Cr. De acuerdo a esta curva, la integral de intercambio entre los momentos de dos átomos $3d$ similares varía cuando éstos se aproximan entre sí. La integral es pequeña para distancias interatómicas grandes, pasa a través de un máximo y se vuelve negativa para distancias interatómicas pequeñas [14].

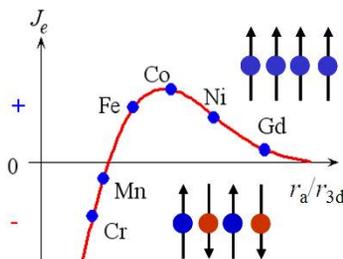


Figura (A1.9). Curva de Bethe-Slater

A1.3.2 Interacción de intercambio indirecto

La interacción de intercambio indirecto ocurre en sólidos iónicos. La interacción de intercambio entre iones magnéticos que no son vecinos cercanos es mediada por iones no magnéticos los cuales están localizados entre ellos. Las distancias entre los iones magnéticos son tan grandes que no puede ocurrir el intercambio directo. Un ejemplo es el sólido iónico antiferromagnético MnO, cada ión Mn^{2+} tiene 5 electrones en su capa d con todos sus espines paralelos. Los iones de O^{2-} poseen electrones en sus orbitales p los cuales están llenos con los espines alineados antiparalelamente [15].

A1.3.2a Superintercambio

En el MnO la interacción de intercambio directo entre los iones de Mn es muy débil porque es bloqueada por los iones intersticiales O^{2-} . Sin embargo, actúa una interacción de superintercambio entre los iones de Mn^{2+} a través del ion O^{2-} . El punto esencial del mecanismo es el siguiente: El ion O^{2-} tiene la configuración electrónica $(1s)^2(2s)^2(2p)^6$. El orbital p se extiende hacia los iones de Mn cercanos, M_1 y M_2 , Figura (A1.10).

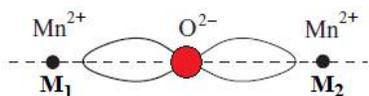


Figura (A1.10). Superintercambio entre los espines de los iones Mn en el Orbital p del ion O^{2-} .

Uno de los electrones p puede transferirse al orbital $3d$ de uno de los iones de Mn, Figura (A1.11), por ejemplo M_1 . En este caso el electrón debe mantener su espín, tal que su sentido sea antiparalelo al del espín total del Mn^{2+} , que tiene ya 5 electrones por lo que el orbital vacante debe aceptar un electrón con espín antiparalelo al de los 5 electrones.

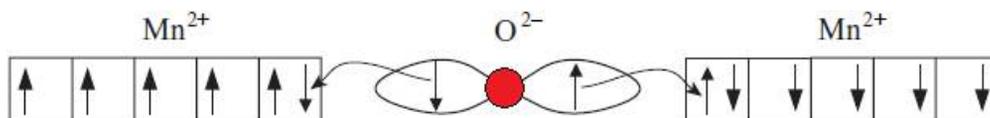


Figura (A1.11). Mecanismo de superintercambio en el MnO.

Por el Principio de exclusión de Pauli, el electrón restante en el orbital p debe tener espín antiparalelo al del electrón transferido. Por lo tanto, la interacción de intercambio con el otro ión de Mn (M_2) es negativa. Como resultado, el espín total de M_1 se vuelve antiparalelo al de M_2 . La interacción de superintercambio es más fuerte cuando el ángulo M_1 -O- M_2 es de 180° y se hace más débil cuando el ángulo es más pequeño. Cuando el ángulo es de 90° , la interacción tiende a volverse positiva. La interacción de superintercambio también actúa a través de los iones S^{2+} , Se^{2+} , Cl^{2+} y Br^{2+} [10].

1.3.2b Doble intercambio

Algunos óxidos magnéticos presentan diferentes estados de oxidación, los cuales derivan en un arreglo ferromagnético. Un ejemplo es la magnetita ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$) la cual contiene iones Fe^{2+} y iones Fe^{3+} .

En compuestos con valencias mixtas tales como el $La_xCa_{1-x}MnO_3$, el ordenamiento magnético está influenciado por un mecanismo adicional propuesto por Zener y conocido como doble intercambio. Si un anión de oxígeno une dos iones de Mn de diferentes valencias, tales como Mn^{3+} y Mn^{4+} , entonces hay dos posibles configuraciones las cuales tienen la misma energía:

$$\begin{aligned}\Psi_1 &: Mn^{3+}O^{2-}Mn^{4+} \\ \Psi_2 &: Mn^{4+}O^{2-}Mn^{3+}\end{aligned}\quad (A1.46)$$

Si hay una probabilidad finita de que un electrón inicialmente sobre el ion Mn^{3+} sea capaz de transferirse al ion Mn^{4+} convirtiendo a Ψ_1 en Ψ_2 , entonces, la degeneración será limitada bajando la energía de uno de los nuevos estados y la energía total, en una magnitud igual a la de la transferencia del electrón dada por el elemento de matriz calculado mediante la teoría de orbitales moleculares. Dado que, la transferencia de un electrón puede ocurrir solamente si los momentos magnéticos de dos iones de Mn son paralelos (de otra manera se violarían las reglas de Hund) el estado de energía más bajo solamente puede ser obtenido por ordenamiento ferromagnético [14].

A1.4 Anisotropía magnética

La anisotropía magnética, se define como la dependencia de la energía de un sistema de momentos magnéticos alineados con la orientación de dichos momentos respecto a los ejes característicos de la muestra. Por lo tanto, la anisotropía magnética se origina por contribuciones a la energía que dependen de la orientación de la magnetización. Este tipo de energía es llamada energía de anisotropía magnética [2].

A1.4.1 Anisotropía magnetocristalina

Al fenómeno que causa que la magnetización se alinee ella misma a lo largo de una dirección cristalográfica preferencial (eje de fácil magnetización) dentro de un cristal se le conoce como *anisotropía magnetocristalina*. Es una propiedad intrínseca de la red cristalina, parte de esta anisotropía es causada por la interacción magnetostática dipolar de los iones. Sin embargo, la mayor contribución a la anisotropía magnetocristalina se debe al campo cristalino o magneto-eléctrico [14].

La energía requerida para rotar el sistema de espines de un dominio alejándose de la dirección fácil es justo la energía requerida para superar el acoplamiento espín-órbita. Cuando un campo aplicado trata de reorientar la dirección del espín del electrón, el orbital también necesita ser reorientado, debido al acoplamiento de las componentes entre el espín y la órbita. El orbital también está fuertemente acoplado a la red, por lo tanto el espín se resiste a girar, Figura (A1.12).



Figura (A1.12). Arreglo de espines alineados a lo largo del: (a) eje fácil, (b) campo externo aplicado.

La Figura (A1.12a) muestra los momentos magnéticos alineados a lo largo del eje fácil (vertical) con sus componentes orbitales alineados con sus ejes longitudinales a lo largo del eje horizontal. Los orbitales no son esféricos debido al acoplamiento espín-órbita. Para este cristal en particular, este arreglo orbital es energéticamente favorable. La Figura (A1.12b) muestra el resultado de forzar al espín magnético a alinearse a lo largo del eje horizontal aplicando un campo magnético externo. Las componentes de los orbitales ya no tienen traslape favorable unas con otras o con la red. En muchos materiales el acoplamiento espín-órbita es muy débil y por lo tanto, la anisotropía magnetocristalina no es muy fuerte. Sin embargo, en los materiales que contienen tierras raras el acoplamiento espín-órbita es fuerte debido a que los orbitales 3d de los átomos adyacentes se traslapan lo suficiente para formar bandas 3d que se extienden a través de todo el cristal. Una vez magnetizados, se debe aplicar un campo intenso para invertir la magnetización, por eso, frecuentemente son usados como imanes permanentes cuando se requiere un alto campo coercitivo. La energía de anisotropía magnetocristalina tiene la misma simetría que la estructura cristalina del material. El caso más simple es el del cobalto hexagonal, el cual presenta anisotropía uniaxial con la dirección estable de la magnetización espontánea o eje fácil, paralelo al eje c del cristal a temperatura ambiente, Figura (A1.13) [14].

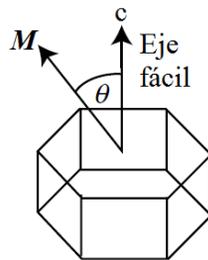


Figura (A1.13). Ángulo entre la dirección de magnetización y el eje fácil en el Cobalto.

Cuando la magnetización rota alejándose del eje c, la energía de anisotropía del cristal inicialmente se incrementa con θ , que es el ángulo entre el eje c y el vector de magnetización; alcanza un valor máximo en $\theta = 90^\circ$ y disminuye a su valor original en $\theta = 180^\circ$. Es decir, la energía de anisotropía es mínima cuando la magnetización apunta ya sea en el sentido positivo o negativo a lo largo del eje c.

Diferentes materiales tienen diferentes ejes fáciles. En el hierro BCC el eje fácil está en la dirección [100] (la arista del cubo). Ya que el hierro BCC es un cristal cúbico, las seis aristas del cubo son ejes fáciles equivalentes [100], [010], [001], [$\bar{1}00$], [$0\bar{1}0$], [$00\bar{1}$]. La diagonal del cuerpo es el eje difícil de la magnetización y otras orientaciones tales como la diagonal de la cara son intermedias. La Figura (A1.14) muestra una celda unitaria de hierro etiquetada con las direcciones de la magnetización fácil, media y difícil [14].

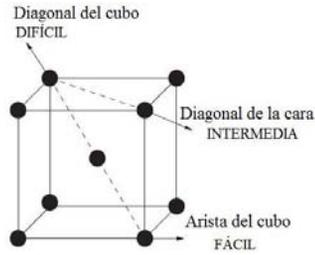


Figura (A1.14). Direcciones de magnetización fácil, intermedia y difícil en una celda unitaria de Fe BCC.

En contraste, el eje fácil del Ni con celda cúbica centrada en las caras (FCC) es la diagonal del cuerpo [111] y en el Co con celda hexagonal es la dirección [0001] [14].

La *energía de anisotropía magnetocristalina* es la diferencia de energía entre una muestra magnetizada a lo largo de las direcciones fácil y difícil. Un cristal tiene una energía mayor cuando la magnetización apunta en una dirección difícil que cuando apunta a lo largo de una dirección fácil. El área entre las curvas de magnetización en las direcciones fácil y difícil en la Figura (A1.15) es una medida de la energía magnetocristalina de un material.

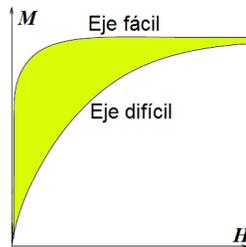


Figura (A1.15). Curvas de magnetización de un material ferromagnético con el campo orientado a lo largo de la dirección fácil y difícil.

La energía de anisotropía para un sistema cúbico está dada por la siguiente ecuación [10]:

$$E_a = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) \quad (A1.47)$$

Donde K_1 y K_2 son las constantes de anisotropía, α_1 , α_2 y α_3 son los cosenos directores. Los valores típicos para el hierro a temperatura ambiente son $K_1 = 4.2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ y $K_2 = 1.5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$. La energía E_a es la que se almacena en el cristal cuando el trabajo es hecho contra la anisotropía, que es la fuerza para mover la magnetización lejos de una dirección fácil. Para un sistema hexagonal la energía de anisotropía está dada por la ecuación:

$$E_a = K_1 \cos^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta \quad (A1.48)$$

Los valores típicos de las constantes de anisotropía para el Cobalto a temperatura ambiente son $K_1 = 4.1 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ y $K_2 = 1.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$. En todos los materiales, la anisotropía disminuye con el incremento de la temperatura [10].

A1.4.2 Anisotropía de Forma

Una muestra policristalina sin una orientación preferencial de sus granos no tiene anisotropía magnetocristalina. Una muestra esférica tiene el mismo campo de magnetización en todas las direcciones. Una muestra que no es esférica, será más fácil magnetizarla en la dirección de un eje largo. Este fenómeno es conocido como anisotropía de forma. La Figura (A1.16a) muestra la constante de anisotropía de forma como función del cociente c/a para un elipsoide de Cobalto, Figura (A1.16a).

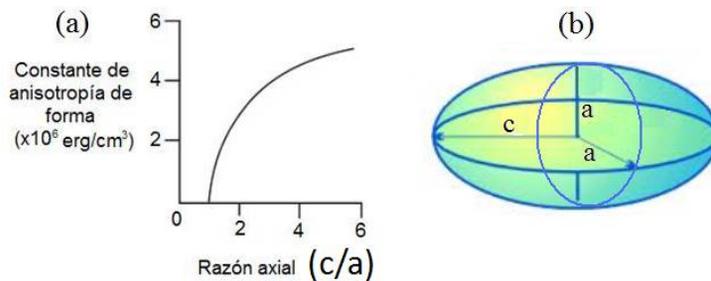


Figura (A1.16). (a) Constante de anisotropía de forma, (b) esferoide alargado de cobalto.

Aquí se observa que la constante de anisotropía se incrementa cuando la razón axial, definida como c/a se incrementa y que la constante de anisotropía de forma para razones axiales altas puede llegar a ser del mismo orden de magnitud ($\approx 10^5 \text{ J/m}^3$) que la constante de anisotropía magnetocristalina [14].

A1.4.3 Anisotropía magnética inducida

Como su nombre lo sugiere, la anisotropía magnética inducida no es intrínseca del material, sino que es producida por un tratamiento con una característica direccional. Hay un enorme potencial de las propiedades magnéticas de los materiales usando tales tratamientos en virtud de la magnitud de su anisotropía y de que poseen un eje fácil, ambos pueden ser alterados por medio de tratamientos térmicos apropiados. La mayoría de los materiales en los cuales la anisotropía magnética puede ser inducida son aleaciones policristalinas. Si un material policristalino presenta una textura en su distribución de granos, entonces tendrá anisotropía. El grado y dirección de la orientación preferencial en aleaciones se pueden modificar mediante técnicas tales como fundición, laminación o trefilado [14].

A1.4.3a Recocido magnético

El término recocido magnético se refiere al calentamiento y enfriamiento lento de una muestra en presencia de un campo magnético. En aleaciones magnéticas esto crea un eje de fácil magnetización paralelo al campo aplicado. La Figura (A1.17) muestra las histéresis para una aleación de permaloy (Fe-Ni), enfriado en un campo: con orientación paralela, Figura (A1.17a) y perpendicular, Figura (A1.17b) al campo aplicado posteriormente.

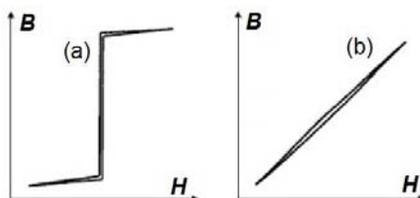


Figura (A1.17). Curvas de magnetización del permaloy, medidas en un campo: (a) longitudinal y (b) transversal, después de un recocido magnético

El comportamiento de la histéresis se puede controlar mediante la anisotropía uniaxial inducida con el eje fácil paralelo al campo aplicado durante el recocido. El recocido magnético induce una anisotropía tal que origina un orden direccional. La magnitud de la anisotropía inducida depende de la dirección cristalográfica del campo de recocido [14]. La energía de anisotropía inducida por recocido magnético está dada por la ecuación:

$$E_a = -K_u \cos(\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{A1.49})$$

Donde θ es el ángulo de magnetización medido en el plano $(1\bar{1}0)$ desde la dirección $[001]$, θ_0 representa el punto mínimo y K_u es la constante de anisotropía uniaxial [10].

1.4.3b Anisotropía por laminación en frío

En las aleaciones de Fe-Ni también se puede crear una gran anisotropía magnética por laminación en frío. Por ejemplo, el isopermaloy es una aleación binaria 50%-50% de Fe-Ni, que puede ser laminada en frío con la lámina en el plano (001) y en la dirección de laminado $[100]$; por convención esto se escribe como $(001)[100]$. Después de la recristalización, se le hace un laminado subsecuente para reducir el espesor en un 50%, originando una gran anisotropía uniaxial, con el eje fácil en el plano de la lámina y perpendicular a la dirección de laminado. Como resultado, se produce una magnetización subsecuente paralela a la dirección de laminado por la rotación completa de los dominios, dando una curva lineal $B-H$ y una permeabilidad aproximadamente constante sobre un amplio intervalo del campo aplicado. La geometría y la curva de magnetización se muestran en la Figura (A1.18).

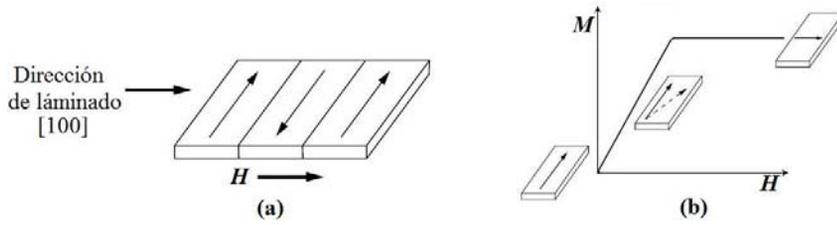


Figura (A1.18). (a) Laminación en frío del isopermaloy, (b) Curva de magnetización.

En una aleación binaria A-B hay tres clases de pares atómicos: AA, BB y AB. Asumiendo que los coeficientes de las interacciones dipolo-dipolo de los pares atómicos dadas por l_{AA} , l_{BB} y l_{AB} son diferentes unas de otras. La energía de anisotropía se debe a un desbalance en la distribución de tres clases de pares atómicos sobre pares de direcciones con orientación diferente. Entonces, la energía de anisotropía inducida por laminado en frío está dada por:

$$E_a = \sum_i (N_{AAi}l_{AA} + N_{BBi}l_{BB} + N_{ABi}l_{AB}) \left(\cos \varphi_i^2 - \frac{1}{3} \right) \quad (A1.50)$$

Donde i denota los pares de direcciones y N_{AAi} , N_{BBi} , N_{ABi} denotan los números de pares en la dirección paralela a la i -ésima dirección y φ_i es el ángulo entre la magnetización y la i -ésima dirección de enlace [10, 14].

1.5 Dominios magnéticos

Los dominios magnéticos son pequeñas regiones en los materiales magnéticos dentro de las cuales todos los dipolos magnéticos están alineados paralelos unos con otros. Cuando el material está en su estado desmagnetizado, el vector de magnetización tiene diferentes orientaciones en diferentes dominios y el promedio de la magnetización es cero. La saturación magnética del material provoca que todos los dominios se orienten en la misma dirección. La formación de dominios permite que un material ferromagnético minimice su energía magnética total, de la cual, la energía de intercambio es una componente. Las otras contribuciones son: la energía magnetostática, que es la principal contribución para la formación de dominios, así como las energías magnetocrystalina y magnetostrictiva, que influyen en la forma y el tamaño de los dominios.

Un bloque magnetizado de material ferromagnético formado por un dominio magnético tiene una magnetización macroscópica que ocasiona que el bloque se comporte como un imán con un campo magnético alrededor de él, esto se ilustra en la Figura (A1.19a). El campo actúa para magnetizar el bloque en la dirección opuesta a su propia magnetización, por lo que es llamado campo de desmagnetización H_d .

El campo de desmagnetización da origen a una energía magnetostática que depende de la forma de la muestra. Esta energía magnetostática es la que le permite al bloque hacer trabajo tal como levantar otro imán contra la fuerza de la gravedad. El campo de desmagnetización H_d de un espécimen de forma irregular no es uniforme y la distribución de la magnetización es complicada [14]. En una esfera de radio R magnetizada radialmente la energía magnetostática está dada por:

$$U = \frac{2\pi M_s^2}{3 \mu_0} R^3 \quad (\text{A1.51})$$

La energía magnetostática debida a los polos libres sobre el exterior de la superficie de un cuerpo magnético de volumen v con una magnetización de intensidad M a lo largo de un eje y con un factor de desmagnetización $N_d = \frac{H_d}{M}$ está dada por [10]:

$$U = \frac{1}{2\mu_0} N_d M^2 v \quad (\text{A1.52})$$

La energía magnetostática puede disminuir mediante la reducción del campo de desmagnetización externo, una manera de hacer esto es dividir el bloque en dominios como se muestra en la Figura (A1.19b). Aquí el campo externo es inferior, así que el bloque es capaz de hacer menos trabajo y almacena menos energía magnetostática. Los momentos magnéticos en la frontera entre dos dominios no son capaces de alinearse paralelamente, así que la formación de dominios incrementa la energía de intercambio en el bloque. Una manera de reducir la energía magnetostática hasta cero es con un patrón de dominios que no deje polos magnéticos en la superficie del bloque como en la Figura (A1.19c) [10, 14].

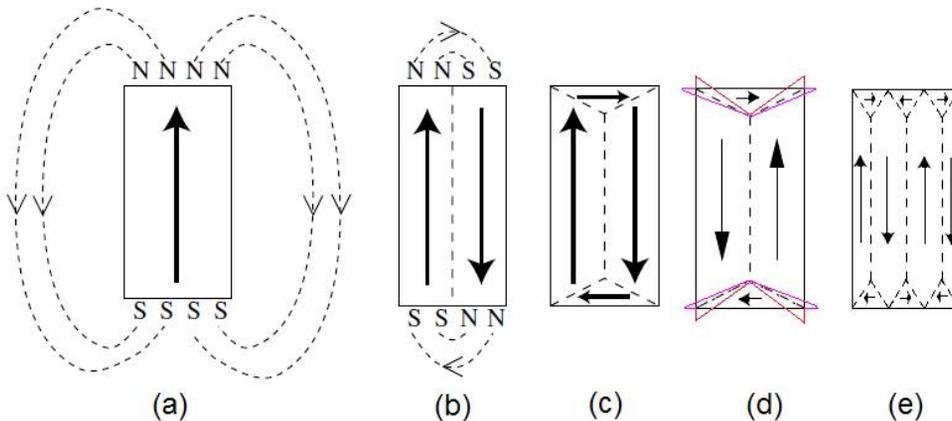


Figura (A1.19). Reducción de la energía magnetostática por la formación de dominios en un material ferromagnético.

Cuando un material ferromagnético se magnetiza, experimenta un cambio en su longitud conocido como *magnetostricción*. Algunos materiales como el Hierro se alargan en la dirección de la magnetización y se dice que tienen una magnetostricción positiva. Otros como el Níquel, se contraen y tienen una magnetostricción negativa. Los cambios en la longitud son muy pequeños, decenas de partes por millón, pero sí afectan a la estructura de dominios [14].

A1.5.1 Paredes de dominio

Las paredes de dominio o paredes de Bloch, son las fronteras entre dominios adyacentes en los materiales ferromagnéticos en bulto. Su espesor es de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$ y a través de esta distancia la magnetización cambia su dirección ya sea en 180° o 90° [14].

El ancho de las paredes de dominio es determinado por un balance entre las contribuciones de la energía de intercambio y magnetocristalina. La energía de intercambio se minimiza si los momentos magnéticos adyacentes son lo más paralelos posible unos con otros. Así que el cambio en el ángulo de los momentos entre planos adyacentes de átomos puede ser tan pequeño como sea posible, esto favorece las paredes anchas. Sin embargo, la anisotropía magnetocristalina se minimiza si los momentos magnéticos se alinean lo más estrechamente posible con el eje fácil. Por lo que hay una transición brusca entre los dominios, ocasionando que algunos momentos no tengan un alineamiento cristalino favorable en la región de transición. Esto favorece paredes estrechas. En la práctica, se alcanza un arreglo que minimiza la energía total a través de la frontera.

El tipo de paredes de dominio más favorables energéticamente son aquellas que no producen polos magnéticos dentro del material y por lo tanto no induce campos de desmagnetización. Una de estas paredes es la frontera de giro, ilustrada en la Figura (A1.20a) para una frontera a 180° . Aquí, los espines perpendiculares a la frontera no cambian a través de la pared, por lo tanto no se originan polos magnéticos o campos de desmagnetización. También las fronteras de inclinación a 90° son estables como se muestra en la Figura (A1.20b). Los momentos magnéticos rotan a través de la pared de tal manera que forman un ángulo constante de 45° con ambos, la pared normal y la superficie [14].

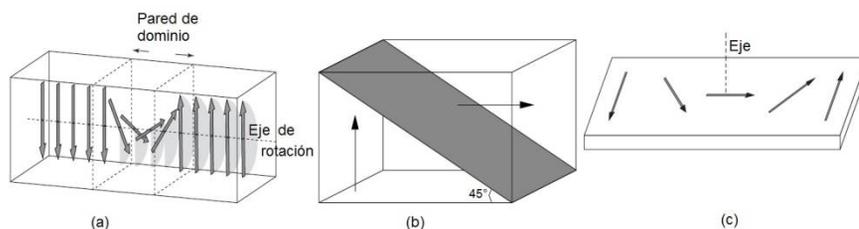


Figura (A1.20) Rotación de espines en una pared de dominio de: (a) giro a 180° , (b) inclinación a 90° , (c) Néel.

Otra clase de paredes de dominio, llamada pared de Néel, ocurre en películas delgadas de materiales magnéticos. En una pared de Néel los espines rotan alrededor de un eje normal a la superficie de la partícula antes que alrededor de un eje normal a la pared de dominio, esto se muestra en la vista plana de la Figura (A1.20c). Las paredes de Néel son energéticamente favorables en películas delgadas porque los polos libres se forman sobre la superficie de la pared, no sobre la superficie de la película, causando una reducción en la energía magnetostática [14].

En el hierro, la magnetostricción origina dominios de clausura triangulares para tratar de alargar horizontalmente, mientras que los dominios verticales tratan de alargar verticalmente, como se muestra en la Figura (A1.19d). Los dominios verticales y horizontales no pueden alargarse al mismo tiempo, esto origina un incremento en la energía, por lo que se adiciona un término de energía de deformación elástica a la energía total. La energía elástica es proporcional al volumen de los dominios de clausura y puede disminuirse reduciendo el tamaño de éstos, lo que a su vez, requiere dominios primarios más pequeños. Pero creando dominios más pequeños se introducen paredes de dominio adicionales y esto incrementa las energías de intercambio y magnetostática [14]. La energía total se puede reducir con una disposición de dominios como la que se muestra en la Figura (A1.19e). La energía almacenada en una pared de dominio por unidad de área es [10, 14]:

$$\gamma_{ex} = \frac{JS^2\pi^2}{a^2N} \quad (A1.53)$$

Donde a es el parámetro de red, J es la integral de intercambio, N es el número de capas atómicas contenidas en la pared y S es la magnitud del espín. También se puede definir la constante de intercambio A como:

$$A = \frac{nJS^2}{a} \quad (A1.54)$$

El número de átomos en la celda unitaria se denota con n . La energía de anisotropía almacenada por una unidad de área en una pared de dominio es:

$$\gamma_a = KNa \quad (A1.55)$$

Donde K es la constante de anisotropía y Na es el espesor de la pared denotado por δ . Suponiendo que toda la energía almacenada por la pared es de anisotropía, es decir, igualando las ecuaciones (A1.53) y (A1.55) y sustituyendo A de la ecuación (A1.54), entonces, el ancho de la pared de dominio es:

$$\delta = Na = \pi \sqrt{\frac{JS^2}{Ka}} = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (\text{A1.56})$$

Para el hierro $J = 2.16 \times 10^{-21}$, $K = 4.8 \times 10^4$, $S = 1$ y $a = 2.86 \times 10^{-10}$ y $\delta = 4.2 \times 10^{-8}$ m = 150 parámetros de red [10, 14].

A1.5.2 Partículas monodominio

Las propiedades magnéticas de las partículas pequeñas están fuertemente influenciadas por el hecho de que bajo un cierto tamaño crítico, una partícula contienen solamente un dominio. El ancho de una pared de dominio depende del balance entre la energía de intercambio (la cual favorece una pared ancha) y la energía de anisotropía magnetocristalina (la cual favorece una pared estrecha). El balance resulta en un ancho de pared de dominio de aproximadamente 1000 Å. Cualitativamente, se puede suponer que si una partícula es más pequeña que 1000 Å, una pared de dominio no puede estar contenida dentro de ella, resultando en una partícula monodominio [14].

Se puede hacer una estimación cualitativa del tamaño de las partículas monodominio haciendo el balance entre la energía magnetostática y la energía de pared de dominio, Figura (A1.21).

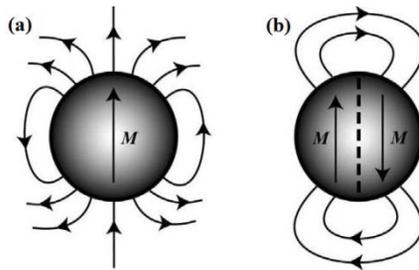


Figura (A1.21). Balance entre las energías magnetostática y de pared de dominio en partículas (a) monodominio y (b) multidominio.

Una partícula monodominio Figura (A1.21a) tiene una alta energía magnetostática pero no tiene energía de pared de dominio, mientras una partícula multidominio, Figura (A1.21b) tiene una energía magnetostática baja pero alta energía de pared de dominio.

De aquí que la reducción en la energía magnetostática sea proporcional al volumen de la partícula, r^3 , donde r es el radio de la partícula y el incremento en la energía de pared de dominio es proporcional al área de la pared r^2 . La energía magnetostática y de intercambio dependen del radio de la partícula como se muestra en la Figura (A1.22).

Bajo un cierto radio crítico r_c , es energéticamente desfavorable formar una pared de dominio y se forma una partícula monodominio.

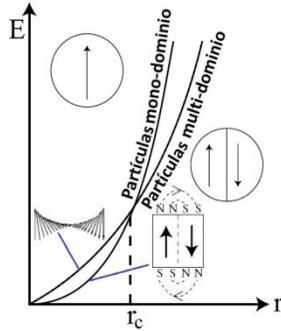


Figura (A1.22). Estabilidad relativa de las partículas monodominio y multidominio.

Se pueden formar partículas monodominio grandes si la energía de pared de dominio es grande (debido a una gran anisotropía magnetocristalina) [14].

El diámetro crítico D_{crit} para la formación de partículas monodominio se obtiene igualando las energías magnetostática y de pared de dominio mediante la expresión [17]:

$$D_{crit} = \frac{72}{\mu_0 M_s^2} \sqrt{AK_1} \quad (A1.57)$$

Para $SrFe_{12}O_{19}$ se tienen los siguientes valores: $|K_1|=3.5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$, $M_s=3.8 \cdot 10^2 \text{ kA/m}$ [10] y $A=4.3 \cdot 10^{-12} \text{ J/m}$. Sustituyendo estos valores en la ecuación (1.57) se obtiene

$$D_{crit} = 486 \text{ (nm)} \quad (A1.58)$$

Este valor calculado para el diámetro crítico es muy similar al reportado en la literatura [18]. Para otras fases magnéticas el parámetro más difícil de encontrar como valor experimental es la constante de intercambio A , la cual, de acuerdo a la teoría del campo medio ($J = \frac{3k_B T_c}{2zS(S+1)}$), se puede estimar como [19]:

$$A = \frac{3k_B T_c}{az} \quad (A1.59)$$

Donde a es el parámetro de red y $k_B = 1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ es la constante de Boltzmann. El número de coordinación es z y su valor para los distintos tipos de redes se presentan en la Tabla (A1.3).

Tabla (A1.3). Número de coordinación en los diferentes tipos de redes.

Red	z
Cubica simple	6
Cubica centrada en el cuerpo	8
Cubica centrada en las caras	12
Hexagonal	12

En la Tabla (A1.4) se muestran los valores reportados de las constante de anisotropía K_1 y la temperatura de Curie T_c para varias fases magnéticas, así como los valores calculados para la constante de intercambio A , el ancho de la pared magnética δ , la energía de la pared γ y el diámetro crítico D_{crit} de las partículas monodominio en cada caso.

Tabla (A1.4). Valores del diámetro crítico (D_{crit}) de algunas fases magnéticas suaves y duras [17].

Fase magnética	K_1 [J/m ³]	T_c (K)	A [J/m]	δ [nm]	γ [mJ/m ²]	D_{crit} [nm]
α -Fe (bcc)	4.8×10^4	1043	20.7×10^{-12}	17	2.1	9.7
Fe ₃ O ₄	-11×10^3	858	3.5×10^{-12}	7	2.0	12.4
Nd ₂ Fe ₁₄ B	4.3×10^6	588	7.3×10^{-12}	4.09	24	210
BaFe ₁₂ O ₁₉	3.2×10^5	723	6.3×10^{-12}	13.94	6.3	558
SrFe ₁₂ O ₁₉	3.5×10^5	733	4.3×10^{-12}	11.01	7.7	482

A1.5.3 Superparamagnetismo

Considerar un ensamble de partículas monodominio, uniaxiales, en el que cada partícula tiene una energía de anisotropía dada por:

$$E = K \sin^2 \theta \quad (\text{A1.60})$$

Donde K es la constante de anisotropía, θ es el ángulo entre la magnetización de saturación M_s y el eje fácil. Si el volumen de cada partícula es V , entonces la barrera de energía ΔE que debe ser superada antes de que una partícula pueda invertir su magnetización es:

$$\Delta E = KV \quad (\text{A1.61})$$

En muchos materiales continuamente están ocurriendo fluctuaciones en la energía térmica en una escala microscópica. Si las partículas monodominio se vuelven lo suficientemente pequeñas entonces, KV se volverá tan pequeña que las fluctuaciones en la energía superarán la energía de anisotropía y espontáneamente se invertirá la magnetización de una partícula desde una dirección fácil a otra, aún en ausencia de un campo aplicado. Cada partícula tienen un momento magnético de:

$$\mu = M_s V \quad (\text{A1.62})$$

Al aplicarles un campo, éste tenderá a alinear los momentos de las partículas, mientras que la energía térmica tenderá a desalinearlos. Similar al comportamiento de un paramagnético normal, con la diferencia de que el momento magnético por átomo o ión en un paramagnético normal es de pocos magnetones de Bohr mientras que una partícula monodominio constituida por aproximadamente 5560 átomos puede contener hasta 12,000 μ_B . Por esto, al comportamiento de tales partículas se le denomina superparamagnetismo. Si $K = 0$, tal que las partículas del ensamble no tienen anisotropía, el momento de cada partícula apunta en cualquier dirección y por lo tanto se puede utilizar la teoría clásica del paramagnetismo para describir su comportamiento y la curva de magnetización está dada por la ecuación (A1.25).

Si la anisotropía de cada partícula es finita, y las partículas están alineadas con su eje fácil, paralelas unas con otras y al campo, entonces las direcciones de los momentos están cuantizadas, con dos orientaciones permitidas. En este caso, la magnetización es descrita por la función de Brillouin con $J=1/2$, ecuación (A1.29) [12].

A1.6 Ciclo de histéresis: Saturación M_s , Remanencia M_r , Campo coercitivo H_c

La curva cerrada CDEFGC es llamada ciclo de histéresis, Figura (A1.23). El ciclo de histéresis representa el proceso de magnetización-desmagnetización que ocurre en un material magnético originalmente desmagnetizado (estado (0), Figura (A1.23a, b)), cuando se somete a la acción de un campo magnético externo H . Este proceso comienza con un desplazamiento reversible de las paredes de dominio, (estado (A), Figura (A1.23a, b)), continua con la rotación de los dominios magnéticos más pequeños o inestables alineándose poco a poco con el campo H al aumentar la intensidad de éste, (estado (B), Figura (A1.23a, b)). A medida que giran, se produce una unión de dominios. Si se sigue aumentando el campo H , cuando han terminado de unirse o absorberse los dominios pequeños o inestables, el siguiente mecanismo implica la orientación de los dominios que no están completamente alineados. Este proceso involucra un gran gasto de energía, por lo que la magnetización aumenta muy lentamente en esta etapa. A la alineación de todos los dominios magnéticos con el campo H se le llama **saturación M_s** , (estado (C)). Si el campo magnético disminuye desde el estado saturado (C), Figura (A1.23a, b), la magnetización disminuye gradualmente a lo largo de CD, no a lo largo de CBAO y en $H=0$ alcanza un valor diferente de cero ($M_r = OD$) llamada la **remanencia M_r** , Figura (A1.23b). Además el incremento del campo magnético en un sentido negativo resulta en una disminución continua de la intensidad de la magnetización, la cual finalmente cae a cero. El valor absoluto del campo en este punto es llamado **campo coercitivo ($H_c=0E$)**, Figura (A1.23b). La porción (DE) del ciclo de histéresis frecuentemente es conocida como la curva de desmagnetización. Además, el incremento de H en un sentido negativo conduce a un

incremento de la intensidad de magnetización en un sentido negativo y finalmente resulta en una magnetización de saturación negativa. Si el campo se invierte otra vez en sentido positivo, la magnetización aumentará lo largo de FGC [10].

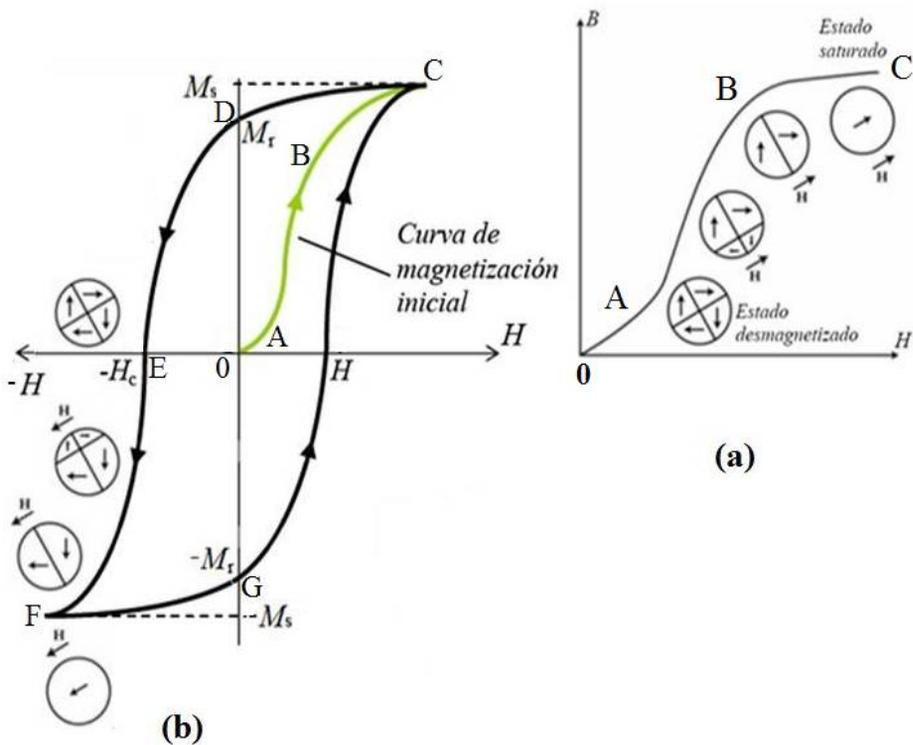


Figura (A1.23). (a) Curva de magnetización inicial y (b) Ciclo de histéresis magnética [20].

A1.6.1 Mecanismos de magnetización: Susceptibilidad inicial χ_a , reversible χ_{rev} , diferencial χ_{dif} , total χ_{tot} , máxima χ_{max} , irreversible, χ_{irrev} .

Ya que los materiales magnéticos alcanzan altas magnetizaciones al aplicarles un campo H , tienen permeabilidades magnéticas relativas (μ_r) altas, desde 10^2 hasta 10^6 . Su magnetización varía con el campo magnético de una manera compleja, la cual se describe con la curva de magnetización inicial que se muestra en la Figura (A1.24) [10].

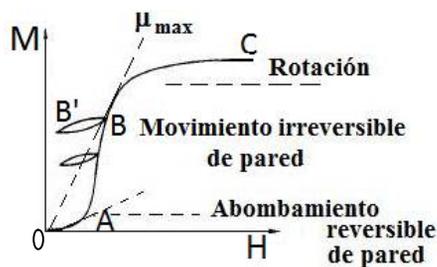


Figura (A1.24). Curva de magnetización inicial y ciclos menores.

Iniciando en un estado desmagnetizado ($M = H = 0$), la magnetización se incrementa con el incremento del campo a lo largo de la curva 0ABC, Figura (A1.24), y finalmente alcanza la magnetización de saturación, en donde se vuelve constante y se denota normalmente como M_s . En la curva 0A el proceso de magnetización es casi reversible, esto es, la magnetización regresa a cero después de retirar el campo, denotado también como abombamiento reversible de pared. La pendiente de la curva 0A es llamada la **susceptibilidad inicial**, χ_a . Más allá de esta región, los procesos de magnetización ya no son reversibles. Si se disminuye el campo desde su valor en el punto B, la magnetización no regresa a lo largo de BA0, sino a lo largo del ciclo menor BB', Figura (A1.24). La pendiente BB' es llamada la **susceptibilidad reversible**, χ_{rev} . La pendiente en cualquier punto de la curva de magnetización inicial 0ABC es llamada la **susceptibilidad diferencial**, χ_{diff} , la pendiente de la línea 0P que conecta el origen 0, Figura (A1.24), y cualquier punto P de la curva de magnetización inicial es llamada la **susceptibilidad total**, χ_{tot} . El valor máximo de la susceptibilidad total, esto es, la pendiente de la línea tangente dibujada desde el origen a la curva de magnetización inicial, es llamado la **susceptibilidad máxima**, $\chi_{m\acute{a}x}$; esta es una buena medida del promedio de la pendiente de la curva de magnetización inicial. Los cambios en χ_{rev} , χ_{diff} , χ_{tot} a lo largo de la curva de magnetización inicial se muestran en la Figura (A1.25) [10].

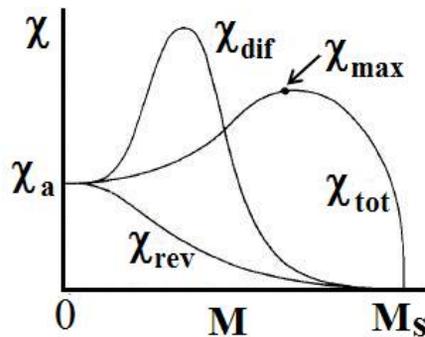


Figura (A1.25). Clases de susceptibilidades como función de la magnetización.

Iniciando en el valor χ_a , χ_{rev} disminuye monótonamente, mientras que χ_{diff} tiene un máximo y χ_{tot} llega a su valor máximo y cae en $M = M_s$. La diferencia entre χ_{diff} y χ_{rev} representa la susceptibilidad debida a la magnetización irreversible; esta es llamada la **susceptibilidad irreversible**, χ_{irev} , [10] esto es:

$$\chi_{diff} = \chi_{rev} + \chi_{irev} \quad (A1.63)$$

A1.6.2 Polarización de magnetización (J_s). La polarización de saturación se define como:

$$J_s = \mu_0 M_s \quad (A1.64)$$

A1.6.3 Campo de desmagnetización y factor de desmagnetización

Cuando un material, digamos un esferoide de tamaño finito, Figura (A1.26), se magnetiza aplicando un campo magnético de derecha a izquierda, como resultado aparecen dos polos magnéticos libres en los extremos del esferoide, un polo norte a la izquierda y un polo sur a la derecha. Por definición, las líneas de campo son cerradas y van del polo norte al polo sur, Figura (A1.26), produciendo un campo magnético opuesto al campo aplicado y por lo tanto opuesto a la magnetización. El campo interno tiende a desmagnetizar al imán y es llamado campo de desmagnetización (H_d), cuya intensidad es proporcional a la densidad de los polos magnéticos libres y por lo tanto a la magnetización [10,14].

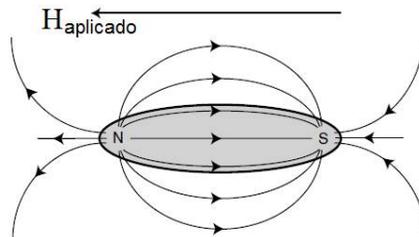


Figura (A1.26). Campo de desmagnetización resultante.

En otro caso, por ejemplo para una placa larga semi-infinita el factor de desmagnetización se puede calcular magnetizando de forma perpendicular a la superficie, Figura (A1.27).

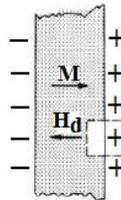


Figura (A1.27). Campo de desmagnetización producido por lamagnetización perpendicular a la superficie de una placa magnética.

Si la intensidad de la magnetización es M , entonces el campo de desmagnetización se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$H_d = \frac{M}{\mu_0} \quad (\text{A1.65})$$

El factor de desmagnetización en este caso está dado por $N_d = 1$. Cuando la placa se magnetiza paralela a su superficie, el efecto de los polos libres es despreciable, siempre que la placa sea lo suficientemente ancha y delgada, entonces $N_d = 0$. Así, el factor de desmagnetización depende de la dirección de magnetización.

En general, el cálculo del factor de desmagnetización no es sencillo. Si la forma del espécimen es irregular, el campo de desmagnetización no es uniforme, sino que varía de un lugar a otro en el espécimen. En tal caso, no se puede definir un solo factor de desmagnetización. La única forma para la cual puede ser calculado es el elipsoide [10].

El campo efectivo H_{ef} que actúa dentro del material es más pequeño que el campo aplicado por una cantidad igual al campo de desmagnetización H_d .

$$H_{ef} = H_{aplicado} - H_d \quad (A1.66)$$

Apéndice B

Antecedentes de los materiales magnéticos duros

B1 Aleaciones magnéticas duras

B1.1 Aleaciones de AlNiCo

Las aleaciones de AlNiCo consisten principalmente de hierro, cobalto, níquel y aluminio con pequeñas cantidades de otros metales como el Cobre. Estos constituyentes forman una aleación intermetálica de dos fases, una fase α_1 -(Fe-Co) fuertemente magnética y una fase magnéticamente débil α_2 -(Al-Ni) la cual proporciona sitios de anclaje para el movimiento de las paredes de los dominios magnéticos [19]. Las propiedades magnéticas de estas aleaciones se optimizan con tratamientos térmicos apropiados que implican un laminado en frío seguido de un recocido a 700 °C, con el fin de reducir las tensiones internas del material originadas en el enfriamiento. Un recocido aplicando un campo magnético también mejora notablemente las propiedades magnéticas, por ejemplo, aumenta la coercitividad y la densidad de energía máxima. La formación de granos alargados de hierro-cobalto contribuye significativamente a la anisotropía de forma. Estas partículas alargadas están inmersas en una matriz de níquel-aluminio que impide el movimiento de las paredes de dominio magnético. Una desventaja de estas aleaciones está en sus propiedades mecánicas, ya que son muy duras y frágiles y por lo tanto, solamente pueden ser conformadas por fundición o por prensado y sinterizado de polvo metálico. Las aleaciones de AlNiCo tienen remanencias en el intervalo de 50 a 130 kA/m con una densidad de energía de 50 a 75 kJ/m³ y campos coercitivos entre 45 y 70 kA/m [19].

B1.2 Aleaciones de Samario-Cobalto

Las aleaciones de samario-cobalto son materiales para imanes permanentes basados en aleaciones de tierras raras con los ferromagnéticos de la serie de transición $3d$ (Fe, Co y Ni). Las aleaciones de cobalto-tierra rara tienen anisotropías más altas que las aleaciones de (Ni o Fe)-tierra rara [19]. La primera aleación que se desarrolló de este tipo fue SmCo₅, con una magnetización de saturación de 780 kA/m, una coercitividad de 760 kA/m y una densidad de energía entre 150-200 kJ/m³. Posteriormente, se descubrió la aleación Sm₂Co₁₇, la cual presenta un H_c=800 kA/m y una densidad de energía de 260 kJ/m³ [19].

B1.3 Aleaciones de Nd-Fe-B

Las aleaciones Nd-Fe-B, cuyo desarrollo fue motivado por problemas de abastecimiento de cobalto, lo que propició la necesidad de un nuevo material magnético duro sin Co, capaz de remplazar a las aleaciones Sm-Co. Aunque hubo algunos intentos previos para desarrollar materiales de neodimio-hierro, los cuales tenían altas coercitividads, pero las propiedades de esas aleaciones no fueron lo suficientemente reproducibles [19]. Estos estudios permitieron establecer que la adición de pequeñas cantidades de boro mejoraba de manera importante las propiedades magnéticas de interés [19]. La aleación de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, tiene una coercitividad y una densidad de energía mayor que las aleaciones de Sm-Co. Las propiedades magnéticas de las aleaciones de Nd-Fe-B son muy sensibles al procesamiento metalúrgico. Estos materiales se pueden obtener principalmente mediante dos métodos de producción: metalurgia de polvos o solidificación ultrarrápida. Una ventaja importante de estas aleaciones, comparadas con las de samario-cobalto, es que los componentes principales de la aleación (Fe-Nd) son más baratos que los de Samario-Cobalto. Una desventaja que presentan, es su temperatura de Curie relativamente baja (alrededor de 27 K). Las propiedades magnéticas son más sensibles a la temperatura que las de samario cobalto ($T_c=447$ K) y no son apropiadas para algunas aplicaciones a alta temperatura. Las coercitividads típicas de estas aleaciones son del orden de 1100 kA/m, con una densidad de energía entre 300-350 kJ/m³. [19]

B2 Tablas resumen

B2.1 Tabla resumen de hexaferritas

En la Tabla (B2.1) se presenta un resumen sobre hexaferritas, incluyendo los siguientes aspectos: composición, método de síntesis, campo coercitivo, $(\text{BH})_{\text{máx}}$, tamaño de partícula.

Tabla (B2.1) Rutas de síntesis, y propiedades magnéticas para diversas ferritas hexagonales.

Composición	Método de Síntesis	Campo H	D_g	$(\text{BH})_{\text{max}}$	Ref
$\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	Cerámico	H= 331-353 kA/m	No lo reporta		[27]
$\text{SrZr}_x\text{Ni}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$	Co-precipitación	H= 1710 a 428 Oe	30-47 nm (C)		[28]
$\text{SrGa}_x\text{In}_y\text{Fe}_{12-(x+y)}\text{O}_{19}$	Monocristales crecidos por enfriamiento lento	H= 5 kOe x=0 H= 10 kOe x=5, y=0.8	No lo reporta		[29]
$\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$	Sol Gel	H= 7 kOe 900°C H= 6.5 kOe 950°C	26nm (C)		[30]
$\text{SrZr}_x\text{Zn}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$	Co-precipitación	137-34 kA/m (7)	30–47 nm (C)		[31]
$\text{SrAl}_x\text{Cr}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$	Co-precipitación	130 kA/m (13)	14–30 nm (C)		[32]
$\text{SrZr}_x\text{Cu}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$	Co-precipitación	No lo reporta	26-37 nm (P) Sherrer 40-80 nm (P)		[33]

			SEM (30–60 nm) (P) TEM		
$\text{Sr}(\text{Zn}_{0.7}\text{Nb}_{0.3})_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$	Sol Gel	6.5-2.3 kOe (15)	40-50 nm (P)		[34]
$\text{Ba}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{Sr}_{(1-x)}\text{La}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{Co}_x\text{O}_{19}$	Método Cerámico	0.25 T a 0 K 0.35 T a 0 K	No lo reporta		[35]
$\text{Ca}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	Co-precipitación	No lo reporta	17 a 29 nm (C)		[36]
$(\text{La}, \text{Zn})_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$	Sol Gel	No lo reporta	83-83.2 (P)		[37]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Sol- Gel Technique	5950 Oe	101-129 nm (C)		[38]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Cristallization of glass	200 Oe (20) 2500 Oe (20)	50 nm (C) 330 nm (C)		[39]
$\text{BaFe}_{(12-x)}\text{Al}_x\text{O}_{19}$	Solution Combustion Technique	5.7-4.8 kOe (11)	42.5-62.2 nm (P) 47-74 nm (G)		[40]
$\text{BaFe}_{(12-x)}\text{Al}_x\text{O}_{19}$	Hydrothermal precipitation calcination	2.87-4.28 kOe	No reporta		[41]
$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	Self propagating High Temperature Synthesis (SHS)	No lo reporta	370-430 nm (C)	Ba-0.84 Sr-0.74 MGOe	[42]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Glass-Ceramics	650 570 kA/m	No lo reporta		[43]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Cerámico Sin trat. térmico Con trat. térmico	H= 262.6 kA/m H= 318.3 kA/m	Menor a 500 nm (P)		[44]
$\text{BaAl}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ y $\text{SrAl}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$	Sol Gel	No reporta H	menores a 1 μm (P)		[45]
$\text{SrFe}_{(12-x)}\text{Al}_x\text{O}_{19}$	Laser Ablation Deposition (films)	1750- 5970 Oe	200 nm (C)		[46]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Co-precipitación	956.9 - 4558 Oe	85-87.5 nm (C)		[47]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Hidrotermal	2400 Oe	800-1000 nm (G)		[48]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Co-precipitación	3355-5278 Oe	37-87nm (C)		[49]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Precursor órgano-metálico	3500-3700 Oe	40-50 nm (C)		[50]
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Pirolisis	5735 Oe	72 nm (P)		[51]
$\text{SrFe}_{12-2x}(\text{Mg}, \text{Co})_{x/2}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$	Co-precipitación	4800-1100 Oe	40-45 (C)		[52]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Hidrotermal	Menor a 200 Oe	20-32 nm (C)		[53]
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	Reacción de coordinación ionica	4500-6480 Oe	17.2-41.6 nm (P)		[54]
$\text{Sr}_{1-x}\text{Er}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{12-y}\text{O}_{19}$, x= 0.0, 0.05, 0.1, 0.15, y= 0.0, 0.05, 0.1, 0.15	Sol-Gel Combustion	116.3-118.4 kA/m	14-16 nm (C)		[55]
$\text{SrAl}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$ [Al ³⁺]:[Fe ³⁺] de 0.4:11.6, 1:11, 1.5:10.5, 2:10	Citrate sol gel	5400-10100 Oe	80-186 nm (C)		[56]

B2.2 Tabla resumen de ferritas suaves

En la Tabla (B2.2) se resumen los valores de los parámetros de algunas propiedades magnéticas de las ferritas suaves reportadas en la literatura.

Tabla (B2.2) Resumen de algunos parámetros de estructura y magnéticos en ferritas suaves.

Ferrita	a (Å)	ρ (g/cc)	D_g (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	T_c (K)	K_1 (erg/Oe)	Ref
$Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	8.413		9.8	49.55	22	497	1135.52	[110]
$Co_{0.4}Mn_{0.1}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	8.424		7.8	43.12	16.2	509	727.65	[110]
$Co_{0.3}Mn_{0.2}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	8.433		7.6	42.92	11.82	480	528.45	[110]
$Co_{0.2}Mn_{0.3}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	8.436		6.7	39.61	8.68	467	358.14	[110]
$Co_{0.1}Mn_{0.4}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	8.440		7.6	37.13	9.05	441	350.02	[110]
$Co_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$	8.433		5.0	25.65	8.22	550	219.63	[110]
$Zn_{0.5}Co_{0.51}Fe_{1.95}O_4$	8.356		8.8	39.60	9.77	267 °C		[111]
$Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$	-		25±3	60.62	30	194 °C		[112]
$CoFe_2O_4$	8.37	5.33		33.02	463			[113]
$Mn_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$	8.38	5.30		57.68	470			[113]
$Mn_{0.8}Co_{0.2}Fe_2O_4$	8.39	5.27		63.80	489			[113]
$Mn_{0.7}Co_{0.3}Fe_2O_4$	8.40	5.24		73.40	537			[113]
$Mn_{0.6}Co_{0.4}Fe_2O_4$	8.41	5.22		53.22	564			[113]
Fe_3O_4 200 °C			18	31	40			[114]
Fe_3O_4 250 °C				47	70			[114]
Fe_3O_4 400 °C			25	60	230			[114]
$MnFe_2O_4$	8.421		11	23.21	18.01			[115]
$MnFe_2O_4$ 150 °C	8.426		12	25.47	19.82			[115]
$MnFe_2O_4$ 300 °C	8.433		14	31.09	21.45			[115]
$MnFe_2O_4$ 450 °C	8.441		17	42.53	25.76			[115]
$MnFe_2O_4$ 560 °C	8.457		21	48.07	29.13			[115]
$MnCo_2O_4$ Cal-400 °C	8.162		6.2					[116]
$MnCo_2O_4$ Cal-700 °C	8.298		51.5					[116]
$MnCo_2O_4$ Cal-800 °C	8.302		55.4					[116]
$MnCo_2O_4$ Cal-900 °C	8.307		204					[116]
$Mn_{0.1}Co_{0.9}Fe_2O_4$ 300 K		5.40	8	68.97	44			[117]
200 K				76.45	91			[117]
100 K				80.31	127			[117]
10k				80.75	231			[117]
$Mn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$		5.47	13					[117]
α - Fe H \perp 5min			18.8	45	66			[118]
α - Fe H \perp 10min			17.6	67	64			[118]
α - Fe H \perp 15min			26	76	33			[118]
Fe_3O_4 300 K			15	74.86				[119]
α - Fe				217.79	560		4.8×10^4 J/m ³	[12]

B2.3 Tabla resumen de sistemas nanocompuestos

Algunos sistemas típicos de nanocompositos metálicos y cerámicos reportados hasta ahora se muestran en la Tabla (B2.3), junto con sus propiedades de magnetización, coercividad y densidad de energía [61].

Tabla (B2.3). Propiedades magnéticas de sistemas nanocompuestos típicos.

Fase suave / dura	M [emu/g]	H _c [kA/m]	(BH) _{max} [kJ/m ³]	Ref
Fe ₃ B / Nd ₂ Fe ₁₄ B	—	245.3	127.3	[60]
α-Fe / Nd ₂ Fe ₁₄ B	87.5	923.4	98.5	[60]
α-Fe / Pr ₂ Fe ₁₄ C	—	827.6	151.2	[60]
NiFe ₂ O ₄ /BaO-NiO-Fe ₂ O ₃	25-58	31.83-143.239	—	[61]
Fe ₃ O ₄ / BaFe ₁₂ O ₁₉	40-60	156.767	—	[62]
α-Fe/BaO-6Fe ₂ O ₃	53.7	35.412	—	[63]
NiFe ₂ O ₄ / SrFe ₁₂ O ₁₉	59.8-48.2	99.153-101.38	—	[64]
Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ /SrFe ₁₂ O ₁₉	52-53.5	230.77-405.84	—	[65]
NiFe ₂ O ₄ / SrFe ₁₂ O ₁₉	63.7-57.8	210.0-142.682	—	[66]
CoFe ₂ O ₄ /SrCo _x Fe _{12-x} O ₁₉	39.6-42.5	388.02-196.95	—	[67]
ZnFe ₂ O ₄ /SrFe ₁₂ O ₁₉	34.95	179.4106	—	[68]

B3.1.3 Tabla de distancias de enlace interatómicas (Å) y posiciones equivalentes.

En la Tabla (B3.1.3) del apéndice B se presentan las distancias de enlace obtenidas del refinamiento que se hizo a los datos de difracción de rayos X de la ferrita hexagonal SrFe₁₂O₁₉ reportada en la sección 3.1.1 .

Tabla (B3.1.3). Tabla de distancias de enlace interatómicas (Å) y posiciones equivalentes.

A— B	d (Å)	Posiciones equivalentes
Sr—O5 x6	2.534(54)	(0 1 -1) (0 -1 0) (0 -1 -1)
Sr—O3 x3	2.843(34)	(0 0 0) (-1 0 0) (-1 -1 0)
Sr—O3 x3	3.099(12)	(0 0 0) (-1 0 0) (-1 -1 0)
Fe1—O4 x12	2.083(42)	(0 0 0)
Fe1—Fe5 x12	3.099(12)	(0 0 0)
Fe2—O1 x1	0.23(67)	(0 0 0)

Fe2—O1 x1	0.86(67)	(0 0 -1)
Fe2—O3 x6	1.766(72)	(0 0 0)
Fe2—Fe5 x6	3.15(12)	(0 0 -1)
Fe3—O4 x3	2.125(30)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
Fe3—O2 x3	2.389(53)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
Fe4—O3 x3	2.142(49)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
Fe4—O5 x3	1.801(52)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
Fe4—Fe4 x3	2.531(27)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
*Fe5—O2 x3	2.019(31)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
Fe5—O4 x1	1.777(37)	(0 0 0)
Fe5—O4 x1	1.785(35)	(0 0 0)
Fe5—O4 x1	1.983(27)	(0 0 0)
Fe5—O5 x1	2.164(54)	(0 1 0)
Fe5—O5 x1	2.172(56)	(0 1 0)
Fe5—O5 x1	2.122(37)	(-1 0 0)
Fe5—O5 x1	2.130(39)	(-1 0 0)
Fe5—Fe5 x1	2.918(16)	(-1 0 0)
Fe5—Fe5 x2	2.924(24)	(-1 0 0) (0 1 0)
Fe5—Fe5 x1	2.930(33)	(0 1 0)
O1—O3 x1	1.71(15)	(0 0 0)
O2—Fe3 x3	2.389(53)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
*O2—Fe5 x3	2.019(31)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
O2—O4 x3	2.839(13)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
O2—O4 x3	3.089(17)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
O2—O5 x3	2.963(69)	(-1 -1 0) (1 1 0) (-1 1 0)
O2—O4 x3	2.839(13)	(0 0 0) (0 1 0) (-1 0 0)
O3—O3 x1	2.885(68)	(-1 0 0)
O3—O3 x2	2.908(99)	(0 0 0)
O3—O3 x2	2.99(10)	(-1 0 0)
O3—O3 x1	3.006(68)	(0 0 0)
O3—O5 x2	2.461(55)	(0 1 0) (0 1 -1)
O3—O5 x2	2.497(43)	(0 1 0) (0 1 -1)
O3—O5 x2	2.579(68)	(-1 0 -1) (-1 0 0)
O3—O5 x2	2.616(57)	(-1 0 -1) (-1 0 0)
O4—O4 x1	2.263(59)	(0 0 0)
O4—O4 x2	2.399(42)	(0 0 0)
O4—O4 x1	2.514(30)	(0 0 0)
O4—O5 x1	2.926(68)	(0 1 0)
O4—O5 x1	2.961(62)	(0 1 0)
O4—O5 x1	3.048(69)	(-1 0 0)
O4—O5 x1	3.085(61)	(-1 0 0)
O5—O5 x2	2.937(90)	(-1 0 0) (0 1 0)
O5—O5 x2	2.955(90)	(-2 0 0) (0 2 0)

Apéndice C

Conversión de unidades magnéticas

En la Tabla A1 se muestran las magnitudes eléctricas y magnéticas básicas en el Sistema Internacional de unidades y su conversión al Sistema CGS.

Magnitud	SI	CGS
Carga (q)	Coulomb (C)	3×10^9 statC
Corriente (I)	Amper (A)	3×10^9 statA
Potencial (V)	Volt (V)	$\frac{1}{300}$ statV
Densidad de corriente (J)	A/m ²	3×10^5 statoA/cm ²
Campo eléctrico (E)	V/m	$\frac{1}{3 \times 10^4}$ statov/cm
Resistividad (ρ)	$\Omega \cdot m = \frac{V}{A} \cdot m$	$\frac{1}{9 \times 10^9}$ stat $\Omega \cdot cm$
Conductividad (1/ ρ)	1/($\Omega \cdot m$)	9×10^9 /(stat $\Omega \cdot cm$)
Conductancia G=(1/R)	1/ Ω	9×11 /stat Ω
Flujo magnético (ϕ)	Weber [Wb] = $\frac{J}{A}$	10^8 Maxwell = 10^8 Gauss $\cdot cm^2$
Inductancia (L)	Henry [H] = $\frac{Wb}{A}$	$\frac{1 \text{ Maxwell}}{30 \text{ statoA}}$
Capacitancia(C)	Faraday [F] = $\frac{C}{V}$	9×11 statof
Inducción magnética (B)	Tesla [T] = $\frac{N}{A \cdot m}$	10^4 Gauss = 10^4 Oe
Campo magnético (H)	A/m	$\frac{4\pi}{1000}$ Gauss
Momento magnético (μ)	A $\cdot m^2$	10^3 emu
Magnetización (M)	A/m	$\frac{4\pi}{1000}$ Gauss

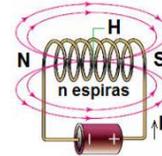
Tabla A1. Tabla de conversión de unidades eléctricas y magnéticas [12].

Definiciones de las unidades magnéticas básicas en el sistema Internacional de unidades y su transformación al sistema CGS.

A/m:

Es la unidad de campo magnético que se genera dentro de un solenoide delgado y largo formado por n espiras por metro a través de las cuales circula una corriente eléctrica I de 1 Amper, la intensidad de campo en el centro del solenoide es de 1 Amper por metro [10].

$$H = n \left[\frac{1}{m} \right] I[A] = 1 A/m$$



Gauss:

Es la unidad de campo magnético del sistema CGS y se define como un Maxwell por centímetro cuadrado.

$$1 G = \frac{1 \text{ Maxwell}}{cm^2} = \frac{1}{s} \cdot \sqrt{\frac{gr}{cm}}$$

$$1 G = \frac{1000 A}{4\pi m}$$

Tesla:

Se define como la inducción de un campo magnético que ejerce una fuerza de un Newton sobre una carga de un coulomb que se mueve perpendicularmente a las líneas de inducción magnética de un campo con una velocidad de 1 m/s.

$$T = \frac{N}{C} \cdot \frac{s}{m} = \left(\frac{kg \cdot m}{s^2} \right) \left(\frac{s}{C \cdot m} \right) = \frac{kg}{s^2 \cdot A}$$

También:
$$1 T = 10^4 Oe = 10^4 \frac{10^3 A}{4\pi m} = \frac{10^7 A}{4\pi m}$$

Oersted:

Es la unidad de campo magnético en el sistema CGS y en SI puede expresarse como:

$$1 Oe = 10^{-4} T$$

$$1 Oe = 1 Gauss$$

$$1 Oe = \frac{1000}{4\pi}$$

Momento magnético:

En una espira se define como el producto del número de giros n por la intensidad de corriente I y por el área S del circuito de corriente de la espira.

$$\mu = nI[A]S[m^2]$$

$$\frac{\text{Erg}}{\text{Oe}} = \frac{10^{-7} \text{ J} \cdot 4\pi}{1000} = \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{m}}{\mu_0 1000 \text{ A}}$$

$$= \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \text{ J} \cdot \text{A} \cdot \text{m}}{4\pi \cdot 1000 \text{ T} \cdot \text{m} \cdot \text{A}} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

$$\text{A} \cdot \text{m}^2 = 10^3 \text{ emu}$$

En una barra magnética, el momento magnético, es el momento del torque ejercido cuando la barra está a un ángulo recto respecto a un campo magnético uniforme de 1 Oe. Si la barra magnética no es paralela al campo de 1 Oe, entonces, posee cierta energía potencial relativa a la posición paralela [12].

1 emu:

$$1 \text{ emu} = 1 \frac{\text{Erg}}{\text{Oe}} = \frac{\text{Erg}}{\text{Gauss}} = 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{T}} = 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^2$$

Magnetón de Bohr:

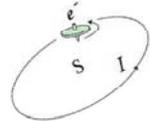
$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9.27 \times 10^{-24} \left[\frac{\text{J}}{\text{T}} \right]$$

$$\frac{\text{J}}{\text{T}} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2 \text{T}} = \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2}{\text{s}^2} \cdot \frac{\text{s}^2 \text{A}}{\text{kg}} = \text{A} \cdot \text{m}^2$$

Permeabilidad magnética:

$$\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \left[\frac{\text{T} \cdot \text{m}}{\text{A}} \right]$$

$$\frac{\text{T} \cdot \text{m}}{\text{A}} = \frac{\text{Kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2 \text{A}^2} = \frac{\text{N}}{\text{A}^2}$$



Magnetización

Es el momento por unidad de volumen y es una propiedad intrínseca que describe el grado de magnetización de los imanes [12].

$$M = \frac{\mu}{v} = \frac{A \cdot m^2}{m^3} = \frac{A \cdot m^2}{m^3} = \frac{10^3 \text{ emu}}{m^3} = \frac{10^3 \text{ emu}}{10^{-6} \text{ cm}^3} \div \rho \left[\frac{g}{\text{cm}^3} \right] = \frac{1}{\rho \times 10^{-3}} \frac{\text{emu}}{g}$$

Entonces:

$$M = \frac{A \cdot m^2}{m^3} = \frac{A}{m} = \frac{1}{\rho \times 10^{-3}} \frac{\text{emu}}{g}$$

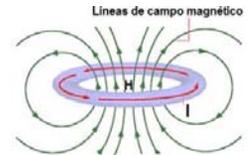
Por lo tanto:

$$1 \frac{\text{emu}}{g} = \rho \times 10^3 \frac{A}{m}$$

Flujo magnético

Si en un circuito circula una corriente I , esta produce un campo de H [$Oe = \frac{\text{Maxwell}}{\text{cm}^2}$] dentro del circuito. Si la sección transversal del circuito es $A[\text{cm}^2]$, entonces, el número total de líneas de fuerza en el anillo esta dado por el flujo magnético ϕ . H se interpreta como un flujo magnético [12]:

$$\phi = H[Oe] \cdot A[\text{cm}^2] = \phi [Oe \cdot \text{cm}^2 = 1 \text{ Maxwell}]$$



Fuerza electromotriz

Si un circuito de alambre de área $A[\text{m}^2]$ se coloca perpendicular a un campo H [A/m] que cambia a una velocidad constante $dH/dt = cte$, empieza a circular una corriente por el circuito. El cambio en el flujo a través del anillo induce una fuerza electromotriz. De acuerdo a la ley de Faraday, la fem. inducida conduce la corriente en el sentido que genere un campo que se oponga al cambio del campo H [12].

$$E = -\mu_0 \cdot A_{area} \frac{dH}{dt} = -\mu_0 \frac{d\phi}{dt} \cdot \rightarrow \left[\frac{T \cdot m}{A} \right] m^2 \left[\frac{[A/m]}{s} \right] = \frac{T}{s} m^2 = \frac{Kg}{A \cdot s^2 \cdot s} m^2 = \frac{kg \cdot m^2}{As^3} = 1 \text{ Volt}$$



La fem inducida en un circuito cerrado es igual a la variación del flujo de inducción ϕ del campo magnético que lo atraviesa en la unidad de tiempo, su unidad de medida es el Volt.

Webber:

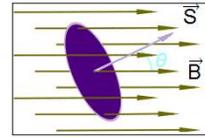
Es la unidad de flujo magnético equivalente al flujo magnético que al atravesar una espira le produce una fuerza electromotriz de 1 Volt si dicho flujo se anula en 1 segundo por decrecimiento uniforme.

$$1 \text{ Wb} = (fem)(t) = V \cdot s = \frac{J}{C} \cdot s = \frac{kg \cdot m^2}{s^2 A}$$

$$1 \text{ Wb} = 10^8 \text{ Maxwells}$$

$$1 \frac{\text{Wb}}{\text{m}^2} de I = \frac{1}{4\pi} \times 10^4 \text{ Gauss} = 7.96 \times 10^2 \text{ Gauss}$$

$$1 \frac{\text{Wb}}{\text{m}^2} de B = 10^4 \text{ Gauss} = 1 \text{ Tera}$$



Maxwell:

Es la unidad usada en el sistema CGS para medir el flujo magnético.

$$1 \text{ Maxwell} = 1 \text{ Gauss} \cdot \text{cm}^2 = 10^{-8} \text{ Web}$$

Autoinductancia:

De acuerdo con la ley de Ampere, la corriente I que circula por un circuito produce un campo magnético que en cada punto es proporcional a I . El flujo magnético ϕ a través del circuito debido a su propio campo magnético es:

$$\phi_I \approx I$$

$$\phi_I = LI$$

El coeficiente L depende de la forma geométrica del conductor y se denomina autoinductancia del circuito [130].

$$L = \frac{\phi_I}{I} \left[\frac{\text{Wb}}{\text{A}} = \frac{kg \cdot m^2}{s^2 A \cdot A} = T \cdot \frac{m}{A} \cdot m = 1 \text{ Henry} \right]$$

Inductancia:

La inductancia es una medida de la oposición a un cambio de corriente de un inductor que almacena energía en un bajo la acción de un campo magnético y se define como la relación entre el flujo magnético ϕ_I y la intensidad de corriente I que circula por el inductor y el número de vueltas N del devanado.

$$L = N \frac{\phi_I}{I} [\text{Henry}]$$

Henry:

Es la inductancia que se produce en un circuito cerrado en el que se ejerce una fem de 1 Volt cuando la corriente que recorre el circuito varía uniformemente a razón de 1 A/s.

$$\text{Henry} = V \cdot \frac{s}{A} = \frac{J}{C} \cdot \frac{s}{A} = \frac{N \cdot m}{C} \cdot \frac{s \cdot m}{A \cdot m} = \frac{N \cdot s}{C \cdot m} \cdot \frac{m \cdot m}{A} = T \cdot \frac{m}{A} \cdot m$$

$(BH)_{\text{máx}}$:

Geoméricamente: es el área bajo la curva en el segundo cuadrante de un ciclo de histéresis.

Físicamente: es una medida de la cantidad de trabajo útil que puede obtenerse de un imán.

Matemáticamente: es el producto máximo $B \cdot H$ de los pares de puntos en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis, esto es:

Para H [Oe] y M [emu/g]

$$B = \mu_0(-H + M) [T]$$

$$B = (-\mu_0 H + \mu_0 M) [T]$$

$$B = (-\mu_0 H + J) [T]$$

Análisis dimensional:

$$B = \mu_0 \left[\frac{T \cdot m}{A} \right] \cdot (-H) [Oe] + \mu_0 \left[\frac{T \cdot m}{A} \right] \cdot M \left[\frac{emu}{g} \right]$$

$$B = \mu_0 \left[\frac{T \cdot m}{A} \right] \cdot (-H) \left[Oe \times \frac{1000}{4\pi} \right] + \mu_0 \left[\frac{T \cdot m}{A} \right] \cdot M \left[\frac{emu}{g} \times \rho \times 1000 \right]$$

$$B = \mu_0 \left[\frac{T \cdot m}{A} \right] \cdot (-H) \left[\frac{A}{m} \right] + \mu_0 \left[\frac{T \cdot m}{A} \right] \cdot M \left[\frac{A}{m} \right]$$

$$B = \mu_0 \cdot (-H) [T] + \mu_0 \cdot M [T]$$

$$B = \mu_0(-H + M) [T]$$

Ahora

$$(B \cdot H)_{\text{máx}} = B [T] \times (|-H|) [A/m]$$

$$(B \cdot H)_{\text{máx}} = (B) (|-H|) \left[\frac{J}{m^3} \right]$$

$$(B \cdot H)_{\text{máx}} = (B) (|-H|) \left[\frac{100}{4\pi} MGOe \right].$$

Bibliografía

- [1] J. M. D. Coey, Magnetic materials, Journal of Alloy and Compounds 326 (2001) 2-6.
- [2] Física de los materiales magnéticos, A. Hernando y Juan M. Rojo, Síntesis, Primera edición, 2001.
- [3] J. I. Betancourt R, Nanocrystalline hard magnetic alloy, Revista Mexicana de Física, 48 (4) (2002) 283-289.
- [4] K. H. J. Buschow, Handbook of Magnetic Materials, Vol. 10, Elsevier Science 1997.
- [5] A. Szlaferek. Magnetic properties of two-phases magnets: a model approach. Journal of Alloys and Compounds, 278 (1-2), (1998) 260-263.
- [6] R. Skomski, J.M.D. Coey, Giant energy product in nanostructured two-phase magnets, Physics Review, B 48 (1993) 15812-15816.
- [7] R. Skomski and J. M. D. Coey. Nucleation field and energy product of aligned two-phase magnets-progress towards the “1 MJ/m³ magnet”. IEEE Transactions on magnetics, 29 (6), (1993) 2860-2862.
- [8] R. Skomski and J. M. D. Coey, Permanent magnetism, Taylor and Francis Group, Primera edición, 1999.
- [9] Chin-Wen Chen, Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials, North-Holland Publishing CO, Amsterdam, New York, Oxford, First edition, 1977.
- [10] Sōshin Chikazumi, Physics of magnetism, Robert E. Krieger Publishing Company, Hintington, New York, First edition, 1964.
- [11] A. Beiser, Física Moderna, M^cGraw-Hill, Segunda edición, 1978.
- [12] B. D. Cullity, C. D. Graham, Introduction to magnetic material, John Wiley and Sons, Inc Second edition, 2009.
- [13] C. Pico Marín, María Luisa López García, María Luisa Veiga Blanco, Cristalografía de materiales: de la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos, Síntesis, 2007.
- [14] Nicola Spaldin, Magnetic Materials Fundamentals and Applications, University of California, Santa Barbara, Second edition, 2011.

- [15] Fundamentals of magnetism, Mathias Getzlaff, Springer 2008.
- [16] Serway, Moses y Moyer, Física Moderna, Thomson Tercera edición, 2006.
- [17] Kronmüller Helmut, F. Manfred, Micromagnetism and the microstructure of ferromagnetic solids. Cambridge University Press, Primera edición 2003.
- [18] C. D. Mee, Jeschke, J. C., Single-Domain Properties in Hexagonal Ferrites. Journal Applied Physics 34 (1963) 1271–1272.
- [19] D. Jiles. Chapman and Hall, Introduction to magnetism and magnetic materials, Primera edición, 1991.
- [20] Juan C. Fernández, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, <http://materias.fi.uba.ar/6209/download/4-Materiales%20Magneticos.pdf>. Figura (1.23).
- [21] R. A. Mc Currie, Ferromagnetic Materials Structure and Properties, University of Bradford, UK, Academic Press Limited, 1994.
- [22] Ficha JCPDS No. (001-1111) que corresponde al Oxido de Hierro Fe_3O_4 , magnetita.
- [23] Schwartz, Joseph, Dr. Joe, What You Didn't Know. ECW Press, 2003, Monastersky, Richard. Science News, www.emsb.qc.ca/laurenhill/science/06scsoln.html. Figura (2.2).
- [24] Z.F. Zi, Y.P. Sun, X.B. Zhu, Z.R. Yang, J. M. dai, W. H, Song. Structural and magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite synthesized by a modified chemical co-precipitation method. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320 (2008) 2746– 2751.
- [25] Laalitha S.I. Liyanage, SunghoKim, Yang-KiHong, Ji-Hoon Park, Steven C. Erwin, Seong-Gon Kim, Theory of magnetic enhancement in strontium hexaferrite through Zn–Sn pair substitution. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 348 (2013) 75–81.
- [26] P. C. A. Brito, R.F. Gomes, J.G.S. Duque, M.A. Macedo. $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by the proteic sol-gel process. Physica B 384 (2006) 91-93.
- [27] L. Lechevallier, J.M. Le Breton, A. Morel, J. Teillet. Structural and magnetic properties of $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrites synthesized by a ceramic process. Journal of Alloys and Compounds 359 (2003) 310–314.
- [28] Muhammad Javed Iqbal, Muhammad Naeem Ashiq, Pablo Hernandez-Gomez and Jose Maria Munoz. Magnetic, physical and electrical properties of Zr–Ni-substituted co-precipitated strontium hexaferrite nanoparticles. Scripta Materialia 57 (2007) 1093–1096.

- [29] Balwinder Kaur, Monita Bhat, F. Licci, Ravi Kumar, S.D. Kulkarni, P.A. Joy, K.K. Bamzai, P.N. Kotru. Modifications in magnetic anisotropy of M—type strontium hexaferrite crystals by swift heavy ion irradiation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305 (2006) 392–402.
- [30] Qingqing Fang, Hui Cheng, Kai Huang, Jinzhi Wang, Rui Li, Yongfang Jiao. Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 294 (2005) 281–286.
- [31] Muhammad Javed Iqbala, Muhammad Naeem Ashiq, Pablo Hernandez Gomez. Effect of doping of Zr–Zn binary mixtures on structural, electrical and magnetic properties of Sr-hexaferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 478 (2009) 736–740.
- [32] Muhammad Naeem Ashiq, Muhammad Javed Iqbal, Iftikhar Hussain Gul, Effect of Al–Cr doping on the structural, magnetic and dielectric properties of strontium hexaferrite nanomaterials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 259–263.
- [33] Muhammad Javed Iqbal, Muhammad Naeem Ashiq. Physical and electrical properties of Zr–Cu substituted strontium hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Chemical Engineering Journal* 136 (2008) 383–389.
- [34] Q.Q. Fang, H.W. Bao, D.M. Fang, J.Z. Wang, X.G. Li. The effect of Zn–Nb substitution on magnetic properties of strontium hexaferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 278 (2004) 122–126.
- [35] R. Grössinger, C. Tellez Blanco, M. Küpferling, M. Müller, G. Wiesinger. Magnetic properties of a new family of rare-earth substituted ferrites. *Physica B* 327 (2003) 202–207.
- [36] Muhammad Javed Iqbal, Muhammad Naeem Ashiq, Iftikhar Hussain Gul. Physical, electrical and dielectric properties of Ca-substituted strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 322 (2010) 1720–1726.
- [37] Sang Won Lee, Sung Yong An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. Mössbauer studies of La–Zn substitution effect in strontium ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 290–291 (2005) 231–233.
- [38] Wei Zhong Weiping Ding, Ning Zhang, Jianming Hong, Quijie Yan, Youwei Du, Key step in synthesis of ultrafine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ by sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 168 (1997) 196–202.

- [39] L. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, N. Rezlescu. Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallisation of glass. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 193 (1999) 288-290.
- [40] Vinod N. Dhage, M.L. Mane, A.P. Keche, C.T. Birajdar, K.M. Jadhav Structural and magnetic behaviour of aluminium doped barium hexaferrite nanoparticles synthesized by solution combustion technique. *Physica B* (2010), 1-5.
- [41] D. Mishra, S. Ananda, R.K. Panda, R.P. Das X-ray diffraction studies on aluminum-substituted barium hexaferrite. *Materials Letters* 58 (2004) 1147– 1153.
- [42] Ivan P. Parkin, Gareth Elwin, Maxim V. Kuznetsov, Quentin A. Pankhurst, Quang T. Bui, Glyn D. Forster, Luis Fernández Barquín, Alexei V. Komarov, Yuri G. Morozov. Self-propagating high temperature synthesis of $MFe_{12}O_{19}$ (M= Sr, Ba) from the reactions of metal superoxides and iron metal. *Journal of Materials Processing Technology* 110 (2001) 239-243.
- [43] L. A. Trusov, D. D. Zaitsev, P. E. Kazin, Yu. D. Tret'yakov, and M. Jansen. Preparation of magnetic composites through $SrO-Fe_2O_3-Al_2O_3-B_2O_3$ glass crystallization. *Inorganic Materials Vol. 45 No. 6* (2009) 749-753.
- [44] A. Yourdkhani, S.A. Seyyed Ebrahimi, H.R. Koohdar. Preparation of strontium hexaferrite nano-crystalline powder by carbon monoxide heat treatment and re-calcination from conventionally synthesized powder. *Journal of Alloys and Compounds* 470 (2009) 561–564.
- [45] Neil J. Shirtcliffe, Simon Thompson, Eoin S. O'Keefe, Steve Appleton, Carole C. Perry. Highly aluminium doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis. *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 281–287.
- [46] O. Heczkoa, R. Gerber, Z. Šimša. Structural, magnetic and magneto-optical properties of $SrFe_{(12-x)}Al_xO_{19}$ hexaferrite thin films prepared by laser ablation deposition. *Thin Solid Films* 358 (2000) 206-214.
- [47] M.M. Rashad, I.A. Ibrahim, Improvement of the magnetic properties of barium hexaferrite nanopowders using modified co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 2158–2164.
- [48] Liang Zhao, Xiaoxia Lv, Yanshi Wei, Chong Ma, Lijun Zhao, Hydrothermal synthesis of pure $BaFe_{12}O_{19}$ hexaferrite nanoplatelets under high alkaline system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 332 (2013) 44–47.

- [49] Z. Mosleh, P.Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati, Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles. *Ceramics International* 40(2014)7279–7284.
- [50] M.A. Ahmed, N. Helmy, S.I. El-Dek, Innovative methodology for the synthesis of Ba-M hexaferrite BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles. *Materials Research Bulletin* 48 (2013) 3394-3398.
- [51] Guk-Hwan An, Tae-Yeon Hwang, Jongryoul Kim, JinBae Kim, Namseok Kang, Seil Kim, Yo-Min Choi, Yong-Ho Choa, Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds* 583 (2014) 145–150.
- [52] Gholam Reza Gordani, Ali Ghasemi, Ali Saidi, Enhanced magnetic properties of substituted Sr-hexaferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Ceramics International* 40(2014) 4945–4952.
- [53] X. Tang, R.Y. Hong, W.G. Feng, D. Badami, Ethylene glycol assisted hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite nanoparticles as precursor of magnetic fluid. *Journal of Alloys and Compounds* 562 (2013) 211–218.
- [54] J.H. de Araújo, J.M. Soares, M.F. Ginani, F.L.A. Machado, J.B.M. da Cunha, Mössbauer and magnetic study of nanocrystalline strontium hexaferrite prepared by an ionic coordination reaction technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 343 (2013) 203–207.
- [55] Muhammad Naeem Ashiq, Muhammad Javed Iqbal, Muhammad Najam-ul-Haq, Pablo Hernandez Gomez, Ashfaq Mahmood Qureshi, Synthesis, magnetic and dielectric properties of Er–Ni doped Sr-hexaferrite nanomaterials for applications in High density recording media and microwave devices. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 15–19.
- [56] Tran Thi Viet Nga, Nguyen Phuc Duong, Than Duc Hien, Composition and magnetic studies of ultrafine Al-substituted Sr hexaferrite particles prepared by citrate sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 1141–1146.
- [57] X. Qunfeng, Experimental study of nanoscale exchange coupling, Thesis doctoral, Van der Waals-Zeeman Institute, University of Amsterdam, 2003.
- [58] E. F. Kneller and Hawing, The Exchange-Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets. *IEEE Transactions on magnetic* 27 (1991) 3588-3600.

- [59] N. Talijan, Jasna Stajić-Trošić, Aleksandar Grujić, Vladan Čosović, Vladimir Menushenkov, Radoslav Aleksić. Nanocomposite permanent magnetic materials Nd-Fe-B type / the influence of nanocomposite on magnetic properties. *Journal of Mining and Metallurgy* 41 B (2005) 95 -102.
- [60] C. Zhi'an, Sui Yanli, and Guo Zhimeng, Magnetic properties of Nd₂Fe₁₄B / α -Fe nanocomposite magnets with yttrium addition. *Chemistry and Materials Science* 29(3) (2010) 265-269.
- [61] I. Betancourt, H. A. Davies, Exchange coupled nanocomposite hard magnetic alloys. *Materials Science and Technology* 26 (2010) 5.
- [62] C. Sudakar, G.N. Subbanna, T.R.N. Kutty, Nanoparticle composites having structural intergrowths of hexaferrite and spinel ferrites prepared by gel-to-crystallite conversion and their magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 268 (2004) 75–88.
- [63] P.G. Berco, H.R. Bertorello, High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic Composite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 187 (1998) 169-176.
- [64] M. Pal, S. Bid, S.K. Pradhan, B.K. Nath, D. Das, D. Chakravorty, Synthesis of nanocomposites comprising iron and barium hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 269 (2004) 42–47.
- [65] Sachin Tyagi, Himanshu B. Baskey, Ramesh Chandra Agarwala, Vijaya Agarwala, Trilok Chand Shami, Development of hard/soft ferrite nanocomposite for enhanced microwave absorption. *Ceramics International* 37 (2011) 2631–2641.
- [66] M.A. Radmanesh, S.A. Seyyed Ebrahimi, Synthesis and magnetic properties of hard/soft SrFe₁₂O₁₉/Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ nanocomposite magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 324 (2012) 3094–3098.
- [67] Sachin Tyagi, Palash Verma, Himanshu B. Baskey, Ramesh Chandra Agarwala, Vijaya Agarwala, Trilok Chand Shami, Microwave absorption study of carbon nano tubes dispersed hard/soft ferrite nanocomposite. *Ceramics International* 38 (2012) 4561–4571.
- [68] Taiping Xie, Longjun Xu, Chenglun Liu, Synthesis and properties of composite magnetic material SrCo_xFe_{12-x}O₁₉. *Powder Technology* 232 (2012) 87–92.

- [69] Taiping Xie, Longjun Xu, Chenglun Liu, Yuan Wang, Magnetic composite ZnFe₂O₄/SrFe₁₂O₁₉: Preparation, characterization, and photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science* 273 (2013) 684– 691.
- [70] H. Kronmüller, R. Fischer, M. Bachmann, T. Leineweber, Magnetization processes in small particles and nanocrystalline materials. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 203 (1999) 12-17.
- [71] C. Ararat Ibarguen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodríguez-Páez, Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route. *Materials Chemistry and Physics* 101 (2007) 433–440.
- [72] S. V. Briceño, G. Bolaños, J. E. Rodríguez-Páez. La_{0.5}Ca_{0.5}MnO₃ obtenida por el método Pechini. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales S1* (2) (2009) 469-476.
- [73] A. Mosquera, J. A. Varela, J. E. Rodríguez-Páez, Métodos químicos para obtener varistores basados en SnO₂. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 45 (6) (2006) 367-371.
- [74] A. Mosquera, J. E. Rodríguez-Paez. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO₂ utilizando el método de Pechini: estudio de la conformación de la resina, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 47 (5) (2008) 278-286.
- [75] Flora Acuña Arias, *Química Orgánica*, EUNED, Primera edición 2006.
- [76] Anthony R. West, *Solid State Chemistry and its applications*, John Wiley and SONS, 1998.
- [77] Rafael Ángel Barrio Paredes, *Formación de imágenes en el microscopio electrónico*, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Autónoma de México, Primera edición, Dirección General de Publicaciones, 1982.
- [78] Guillermina González Mancera, Eugenia Noguez Amaya, *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis por rayos X característicos*, Facultad de Química, UNAM, México, Primera edición, 2009.
- [79] Aaron Wold and Kiyby Dwight, *Solid State Chemistry, Sintesis, Structure, and properties of Selected Oxides and Sulfides*, Chapman and Hall, Inc., 1993.

- [80] John W. Heckman, Jr., Karen L. Klomparens, Scanning and transmission electron microscopy an introduction, Stanley L. Flegler, Oxford University Press, 1993.
- [81] Helena Curtis Schnek, Sue Barnes Massarini, Biología. Editorial médica panamericana, Sexta edición en español, 2007.
- [82] M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, INC, 1975.
- [83] I.Q. María Alejandra Morales Ayala, Separación y extracción de soldadura base plomo de tableros de circuitos electrónicos, Tesis de Maestría dirigida por Dr. Ignacio Alejandro Figueroa Vargas, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, México D.F. 2013.
- [84] James W. Dodd and Kenneth H. Tonge. Thermal Methods. John Wiley and Sons. Primera edición 1987.
- [85] R. D. Shannon and C.T. Prewitt, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. Acta Crystallography (1969) B25, 925-946.
- [86] Maggio P. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth Titanates and Niobates and coating method using the same to form a capacitor. United States Patent Office 3,330,697, Patented July 11, 1967.
- [87] Modified resin- intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. Journal Mater Research Vol. 7, No. 2, (1992) 502-510.
- [88] Lone-Wen Tai, Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: PartII Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders. Journal Materials Research Vol. 7, No. 2, 511-519, 1992.
- [89] Huheey J.E., Keiter E.A., Keiter R.L. Inorganic Chemistry. Principles of Structures and Reactivity, 4th edition Harper Collins College Publishers, 1993.
- [90] V.K. Sankaranarayanan, Q. A. Pankhurst, D.P.E. Dickson and C.E. Johnson, Ultrafine particles of barium ferrite from a citrate precursor. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 120 (1993) 73-75.
- [91] Jin-Ho Choy, Yang-Su Han, Seung-Wan Song, Preparation and magnetic properties of ultrafine $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ particles derived from a metal citrate complex. Materials Letters (1994) 257-262.

- [92] Hoja de seguridad del ácido cítrico, Andesia Químicos, FA 03 01, Agosto 20 de 2009, <http://iio.ens.uabc.mx/hojas-seguridad/ACIDO%20CITRICO.pdf>
- [93] N. Langhof, D. Seifert, M. Göbbels, J. Töpfer, Reinvestigation of the Fe-rich part of the pseudo-binary system SrO–Fe₂O₃. *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 2409–2416.
- [94] X. Obradors, X. Solans, A. Collomb, D. Samaras, J. Rodriguez, M. Pernet, M. Font-Alba, Crystal Structure of Strontium Hexaferrite SrFe₁₂O₁₉. *Journal of Solid State Chemistry* 72 (1988) 218-224.
- [95] *DIFFRAC plus*, TOPAS/TOPAS R/TOPAS P, Version 3.0, User's Manual, © 2003 - 2005 BRUKER AXS GmbH, Karlsruhe, West Germany.
- [96] Farid Bensebaa, Nanoparticle assembling and system integration. *Interface Science and Technology* Chapter 4, Volume 19, 2013, 185-277.
- [97] A. Huanosta Tera, El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico. *Revista Mexicana de Física* 46(1) 91-102.
- [98] Rafael Angel Barrio Paredes, Formación de imágenes en el microscopio electrónico, Dirección general de publicaciones, Instituto de Investigaciones en materiales, Universidad Nacional, Autónoma de México, 1982.
- [99] Y. Liu et.al, Handbook of advanced magnetic materials vol.1 Springer, USA, 2006, pp 115-165.
- [100] H. Kronmüller, K. D. Durst, M. Sawaga, Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 74 (1988) 291-302.
- [101] G. Martinek, H. Kronmüller. Influence of grain orientation of the coercive field in Fe-Nd-B permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 86 (1990) 177-183.
- [102] M. Seeger, D. Kohler, H. Kronmüller, Magnetic and microstructural investigations of melt-spun Fe(NdPr)₂B. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 130 (1994) 165-172.

- [103] J. Bauer, M. Seeger, H. Kronmüller. Influence of grain orientation of the coercive field in Fe-Nd-B permanent magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 139 (1995) 323-334.
- [103a] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, H. Kronmüller, Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence. *Journal of Applied Physics* 80 (1996) 1667.
- [104] Giorgio Bertotti, *Hysteresis in magnetism for physicists, Materials Scientists, and Engineers*, Academic Press, Inc., 1998.
- [105] J. García Otero, M. Pato, J. Rivas, Henkel Plots of Single Domain Ferromagnetic Particles. *Journal of Applied Physics* 87(2000) 73-76.
- [106] W. Liu, Y. Liu, R. SKomski, D. J. Sellmyer, *Handbook of Advanced Magnetic Materials*, Tsinghua University Press, Springer, Nueva York, 2006.
- [107] H. R. Madaah Hosseini, N. Naghibolashraphy, The effects of Misch-Metal oxide addition on magnetic properties and crystal structure of $\text{Sr}_{(1-x)}\text{M}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite. *Journal of Alloys and Compounds* 448 (2008) 284–286.
- [108] Elham Cheraghipour, A.M. Tamaddon, S. Javadpour, I.J. Bruce, PEG conjugated citrate-capped magnetite nanoparticles for biomedical application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 328 (2013) 91–95.
- [109] An-Hui Lu, E. L. Salabas, and Ferdi Schüth, *Magnetic Nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization and application*. *Angewandte Chemie International Edition* 2007, 46, 1222 – 1244.
- [110] Ibrahim Sharifi, H.Shokrollahi, Structural, Magnetic and Mössbauer evaluation of Mn substituted Co–Zn ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 334 (2013) 36–40.
- [111] R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan, S. Sendhilnathan, Effect of zinc substitution on Co–Zn and Mn–Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 288 (2005) 470–477.
- [112] Ping Hu, De'an Pan, Shengen Zhang, Jianjun Tian, Alex A. Volinsky, Mn–Zn soft magnetic ferrite nanoparticles synthesized from spent alkaline Zn–Mn batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3991–3994.

- [113] R.C. Kambale, P.A. Shaikh, N.S. Harale, V.A. Bilur, Y.D. Kolekar, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure, Structural and magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) spinel ferrites synthesized by combustion route. *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 568–571.
- [114] Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li, Guangtian Zou. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 309 (2007) 307–311.
- [115] Ramin Ghatreh-Samani, Amir Mostafaei, Chemical co-precipitation synthesis of spinel manganese ferrite nanoparticles (MnFe_2O_4): Morphological characterizations and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2014).
- [116] F.M.M. Borges, D.M.A. Melo, M.S.A. Câmara, A.E. Martinelli, J.M. Soares, J.H. de Araújo, F.A.O. Cabral, Magnetic behavior of nanocrystalline MnCo_2O_4 spinels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 302 (2006) 273–277.
- [117] J.Z. Msomi, H.M.I. Abdallah, T. Moyo, A. Lanc̃ok, Structural and magnetic properties of $\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323 (2011) 471–474.
- [118] A.R. Rodriguez, J.M. Soares, F.L.A. Machado, W.M. de Azevedo, D.D. de Carvalho, Synthesis of α -Fe particles using a modified metal-membrane incorporation technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 310 (2007) 2497–2499.
- [119] Shen Wu, Aizhi Sun, Fuqiang Zhai, Jin Wang, Wenhuan Xu, Qian Zhang, Alex A. Volinsky, Fe_3O_4 magnetic nanoparticles synthesis from tailings by ultrasonic chemical co-precipitation. *Materials Letters* 65 (2011) 1882–1884.
- [120] Francisco Prieto García, Graciela García Barrera, Alberto Gordillo Martínez, M. Aurora Méndez Marzo, Ana María Bolarín Miró, Félix Sánchez de Jesús, Síntesis y caracterización de ferritas de manganeso por vía hidroquímica. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 27(2) (2007) 95-105.
- [121] Juan Montes de Oca, Llojan Chuquisengo, Hugo Alarcón, Synthesis and characterization of cobalt ferrite nanoparticle obtained by sol-gel process. *Revista de la Sociedad de Química del Perú* 76 (4) 2010, 400-406.
- [122] P. Vlazana, I. Mirona, P. Sfirloaga, Cobalt ferrite substituted with Mn: Synthesis method, characterization and magnetic properties. *Ceramics International* 41(2015)3760–3765.

- [123] I. Sharifi, H. Shokrollahi, Structural, Magnetic and Mossbauer evaluation of Mn substituted Co–Zn ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation. *Journal of Magnetic and Magnetism Materials* 334 (2013) 36-40.
- [124] L.L. Lang, J. Xu, Z.Z. Li, W.H. Qi, G.D. Tang, Z.F. Shang, X.Y. Zhang, L.Q. Wu, L.C. Xue, Study of the magnetic structure and the cation distributions in MnCo spinel ferrites. *Physica B* 462 (2015) 47–53.
- [125] P. G. Bercoff, H. R. Bertorello, High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic composite. *Journal of Magnetic and Magnetism Materials* 187 (1998) 169-176.
- [126] M. Pal, S. Bid, S.K. Pradhan, B.K. Nath, D. Das, D. Chakravorty, Synthesis of nanocomposites comprising iron and barium hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 269 (2004) 42–47.
- [127] D. Goll, Micromagnetism-microstructure relations and the hysteresis loop, p.13, en *Handbook of magnetism and advanced magnetic materials*, H. Kronmuller. S. Parkin (Eds), Wiley-Interscience, 2007.
- [128] E. C. Stoner, F. R. S. and E. P. Wohlfarth, A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* Vol. 240, No. 826 (1948), 599-642.
- [129] C. L. Harland, L. H. Lewis, Z. Chen, B.M. Ma, Exchange coupling and recoil loop area in Nd₂Fe₁₄B nanocrystalline alloys. *Journal of Magnetic and Magnetism Materials* 271 (2004) 53-62.
- [130] Marcelo Alonso y Edward J. Finn, *Física: Campos y Ondas, Volumen 2*. Fondo educativo interamericano, 1970.
- [131] Jun Wang, Fan Zhao, Wei Wu, and Guo-Meng Zhao, Unusual temperature dependence of the magnetic anisotropy constant in barium ferrite BaFe₁₂O₁₉, *Journal of applied physics* 110, (2011) 096107-1 to 096107-3.
- [132] Kaiyuan He, Hui Xu, Zhi Wang and Lizhi Cheng, Hopkinson effect in soft magnetic materials, *Journal of materials science and technology*, 16, (2000), 145-147.
- [133] Ortega Zempoalteca Raúl, Síntesis y mecanismos de coercitividad de la aleación Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ obtenida por colado en molde de cobre, Tesis doctoral, Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, 2013.