



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**“FERRITAS NANOESTRUCTURADAS PARA APLICACIONES EN IMANES
PERMANENTES. PREPARACIÓN POR COMBINACION DE QUÍMICA SUAVE Y
SINTERIZACIÓN ACTIVADA POR CORRIENTE ELÉCTRICA”**

**T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA:
M. EN C. GABRIELA VÁZQUEZ VICTORIO**

**TUTOR PRINCIPAL
DR. RAÚL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARÁS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ REYES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO**

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

A mis padres y hermanos:

*Gracias por su amor, paciencia
y apoyo incondicional.*

Agradecimientos

- ❖ Al Dr. Raúl Valenzuela por todo su apoyo y confianza, pero sobre todo por estos años de paciencia, oportunidades y entusiasmo.
- ❖ A la Prof. Souad Ammar, del laboratorio ITODYS (Universidad de París VII, Denis Diderot), por todo su apoyo y la confianza en este proyecto. De igual manera agradezco a Sophie Nowak y Ludovic Mouton por su apoyo en la caracterización estructural.
- ❖ Al Centro de Investigación ICMPE – CNRS Thiais, Francia, por permitirme el uso de sus instalaciones, en especial al Ing. Benjamin Villeroy por su asesoramiento y apoyo técnico en la técnica SPS.
- ❖ A las Dras. Silvana Mercone y Giulia Franceschin, por el apoyo en la caracterización magnética.
- ❖ A los miembros de mi comité tutorial: Dr. Gonzalo González Reyes y Dr. Rodolfo Zanella Specia, por el apoyo otorgado.
- ❖ A los miembros del jurado: Dra. Andrea Aburto, Dr. Israel Betancourt, Dra. América Vázquez y Dra. Herlinda Montiel, por enriquecer la presentación de este trabajo con todos sus comentarios.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el financiamiento otorgado a través de sus programas de becas (Nacional y Mixta), necesarias para el desarrollo integral de mis estudios de doctorado. Al proyecto conjunto ANR (Francia) – CONACyT (México) número 139292, por el apoyo económico otorgado.
- ❖ A la Dirección General de estudios de Posgrado (DGEP) de la UNAM, a través del programa de apoyo a estudiantes de posgrado (PAEP), por el apoyo económico otorgado, indispensable para el enriquecimiento de mis estudios de posgrado, permitiendo la realización de estancias de investigación y la participación en congresos.
- ❖ Al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme el uso de sus instalaciones y permitirme ser parte de él. Al Laboratorio de Propiedades Eléctricas y Magnéticas, en especial a todos los que hicieron mi estancia más placentera: Raúl Ortega, Ulises Acevedo, Jonathan Zamora, Rebeca Díaz, Nancy Flores, Sonia Pérez, Berenice Cruz, Midori Amano y tantos otros.
- ❖ De manera personal, no quiero dejar de agradecer a mi familia y amigos, por su apoyo incondicional y su inmenso cariño.

Índice

| | |
|--|-----------|
| Resumen | 3 |
| Abstract | 4 |
| Introducción | 5 |
| 1. Antecedentes | 7 |
| 1.1 Origen del momento magnético | 7 |
| 1.2 Orden magnético | 9 |
| 1.2.1 Energía de intercambio y superintercambio | 11 |
| 1.2.2 Anisotropía magnética | 13 |
| 1.2.2.1 Anisotropía en cristales hexagonales | 13 |
| 1.3 Dominios y paredes de dominio | 15 |
| 1.4 Procesos de magnetización e histéresis | 18 |
| 1.4.1 Origen de la coercitividad | 20 |
| 1.5 Materiales magnéticos suaves y duros | 23 |
| 1.5.1 Imanes permanentes | 24 |
| 1.5.1.1 Producto de energía | 25 |
| 1.6 Hexaferrita de Bario | 26 |
| 1.6.1 Estructura cristalina | 26 |
| 1.6.2 Propiedades magnéticas | 28 |
| 1.6.3 Método clásico de obtención de imanes de ferrita | 31 |
| 1.7 Nanopartículas | 34 |
| 1.7.1 Magnetismo en nanopartículas | 36 |
| 1.7.1.1 Partículas monodominio | 36 |
| 1.7.1.2 Efectos de forma | 37 |
| 1.7.1.3 Superparamagnetismo | 37 |
| 1.7.1.4. Imanes permanentes nanoestructurados | 39 |
| 1.8. Método de hidrólisis forzada en poliol | 40 |
| 1.9. Técnica de Sinterización Activada/Asistida por Corriente Eléctrica | 43 |
| Objetivos | 46 |
| 2. Procedimiento experimental | 47 |
| 2.1 Síntesis de nanopartículas por el método poliol | 47 |
| 2.2 Tratamiento térmico de los polvos precursores | 48 |

| | |
|--|------------|
| 2.3 Obtención de los sólidos nanoestructurados (pastillas) | 49 |
| 2.4 Caracterización | 51 |
| 2.4.1 Difracción de rayos X (DRX) | 51 |
| 2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | 52 |
| 2.4.3 Densidad | 52 |
| 2.4.4 Magnetometría SQUID y VSM | 53 |
| 3. Resultados y análisis | 55 |
| 3.1 Síntesis de nanopartículas | 55 |
| 3.1.1 Selección de reactivos | 55 |
| 3.1.1.1 Nanopartículas sintetizadas a partir de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en TTEG (muestra GBNN) | 55 |
| 3.1.1.2 Nanopartículas sintetizadas a partir de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en TTEG (muestra GBHN) | 57 |
| 3.1.1.3 Comparación en las fases presentes, después de calcinar a 800 °C, entre las muestras GBNN y GBHN | 59 |
| 3.1.2 Efecto de medio de reacción y relación de hidrólisis | 62 |
| 3.1.2.1 Comparación entre nanopartículas obtenidas a partir de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en TTEG y DEG | 62 |
| 3.1.2.2 Nanopartículas obtenidas a partir de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, en TTEG/DEG modificando la relación de hidrólisis, $h = 15$ | 64 |
| 3.2 Sólidos obtenidos por SPS | 67 |
| 3.2.1 Sólidos obtenidos a $T = 290$ °C y $P = 600$ MPa | 67 |
| 3.2.2 Sólidos obtenidos a $T = 800$ °C y $P = 100$ MPa | 77 |
| 3.3 Caracterización Magnética | 90 |
| 3.3.1 Ciclos de histéresis magnética | 92 |
| 4. Discusión general y perspectivas | 105 |
| 4.1 Síntesis de nanopartículas | 105 |
| 4.2 Sinterización por SPS | 105 |
| 4.3 Propiedades magnéticas | 106 |
| 5. Conclusiones | 108 |
| Bibliografía | 110 |
| Producción científica | 116 |
| Derivada directamente de este trabajo | 116 |
| Derivada del trabajo total de los estudios de posgrado | 117 |

Resumen

La hexaferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ o BaM) se mantiene aún como uno de los materiales más importantes en el área de la tecnología de imanes permanentes, como lo muestran el gran número de publicaciones y su importancia en el mercado mundial. Actualmente, se investiga activamente una variedad de métodos de preparación con el objetivo de mejorar la coercitividad y disminuir el tiempo y temperatura de preparación de BaM, involucrando particularmente el aspecto nanométrico. En este trabajo, se presenta un estudio sistemático de la preparación de cerámicos de BaM, el cual combina la síntesis de nanopartículas por química suave (hidrólisis en medio poliol), seguida de la sinterización activada por corriente eléctrica (SPS, por sus siglas en inglés). El método poliol permite obtener precursores de tamaño nanométrico mientras que la técnica SPS permite una consolidación efectiva de altas densidades (>95% de la densidad teórica) a bajas temperaturas (290 - 800°C), por periodos muy cortos de tiempo (5-10 minutos). Una marcada ventaja de la técnica SPS es que permite conservar el tamaño de grano en escala nanométrica. Se presentan la mejor combinación de parámetros de poliol (reactivos y condiciones) y de condiciones de operación de la técnica SPS (perfiles de temperatura y presión) que permiten obtener materiales con campo coercitivo de hasta 5.0 kOe y una magnetización de 70 emu/g, a temperatura ambiente. Asimismo, se detectaron algunos fenómenos de acoplamiento anisotrópico ("*spring magnets*") en muestras bifásicas de BaM-magnetita, que constituyen una alternativa importante para estas aplicaciones.

Abstract

Barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, or BaM) remains an important material for permanent technology, as shown by the large number of recent publications and its large fraction of world market. A variety of preparation methods is currently investigated aiming to improve the coercivity and decrease the preparation time and temperature of BaM, particularly in nanoparticles. In this work, we present a systematic study of a method combining the synthesis of nanoparticles by soft chemistry (hydrolysis in a polyol medium), followed by a consolidation by spark plasma sintering (SPS). The polyol method leads to nanoscaled precursors while the SPS technique allows an effective consolidation to high densities (>95% of the theoretical density) at very low temperatures (290 - 800°C), for very short periods of time (5-10 min). A remarkable advantage of SPS technique is that grain size remains within the nanometric range. We present the best combination of parameters of polyol (reagents and conditions) and SPS (temperature and pressure profiles) leading to a coercive field of 5.0 kOe and a magnetization of 70 emu/g. In addition, some anisotropic coupling phenomena (spring magnets) were detected in BaM-magnetite samples. These materials can be a good choice for permanent magnet applications.

Introducción

El deseo por descubrir y comprender, además de la necesidad de optimizar los productos prácticos, han sido a la par la motivación de la investigación magnética durante dos milenios, aunque la relación simbiótica entre la teoría y la práctica rara vez es una cuestión directa de causa y efecto [1]. Durante el siglo XX los materiales magnéticos experimentaron un enorme desarrollo; en lo que respecta a los materiales ferromagnéticos, en los cuales recae ampliamente el progreso práctico en magnetismo, el avance más significativo fue el dominio de la coercitividad como resultado de la combinación en el control de la anisotropía magnetocristalina y la microestructura.

Entre los materiales magnéticos que ganan cada vez mayor importancia en diversas áreas tecnológicas, se encuentran los imanes permanentes (IP), cuya característica particular, cuantificada por el producto de energía (BH), es la capacidad de almacenar energía magnetostática. A pesar de los grandes avances en la fabricación de IP basados en tierras raras, la preocupación por los suministros de éstas después de la crisis de 2011 (ya que el 97% de las tierras raras se localizan en China) han despertado el interés en nuevos materiales fabricados enteramente o en su mayoría de elementos sin tierras raras, más accesibles y más baratos como: hierro, cobalto, manganeso, aluminio y bismuto, entre otros [2]. Además de las nuevas propuestas también se están reconsiderando algunos materiales ya conocidos por su potencial aplicación como IP, un ejemplo de estos últimos es la hexaferrita de bario. En la actualidad existe un amplio uso de los imanes de ferrita debido a su menor costo en comparación con otros, por ejemplo los fabricados a partir de aleaciones metálicas de neodimio.

Desde su descubrimiento en la década de 1950, ha existido un creciente interés en las ferritas hexagonales, también conocidas como hexaferritas. Este interés continúa creciendo de manera exponencial, tal y como se observa en la figura I.1; inclusive en el año 2011 se reportó un número récord de artículos publicados sobre hexaferrita [3]. Además, las ferritas hexagonales son el más común de los materiales magnéticos utilizados, cubriendo cerca del 90 % del mercado, el cual en 2012 reportó un valor de 3 mil millones de dólares. De acuerdo a datos recabados ese año, se produjeron cerca de 300 000 toneladas de ferrita, lo cual correspondía a cerca de 50 g por cada persona en la tierra [4].

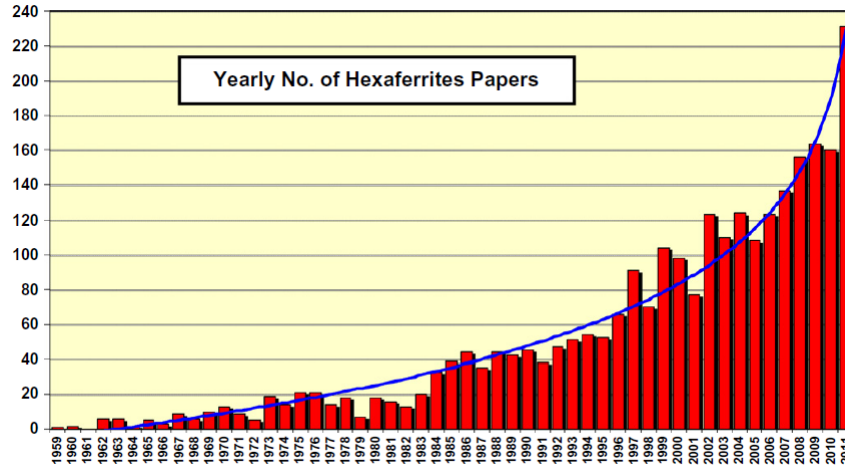


Figura I.1 Número anual de publicaciones sobre hexaferrita entre 1959 y 2011 [3].

Además de su uso como IP, existen diversas aplicaciones comunes de las hexaferritas: como fluido magnético, material de grabación magnética y de almacenamiento de datos, así como componentes en dispositivos eléctricos, particularmente aquellos que funcionan en frecuencias de microondas [5]. En lo que respecta a su uso como material para almacenamiento de información, se pueden encontrar diversos discos duros y cintas que se fabrican con ferritas hexagonales; algunas tienen una capacidad de almacenamiento impresionante. Por ejemplo, en 2011, la empresa Fujifilm produjo una cinta basada en hexaferrita de bario con una memoria de 5 Tb, lo cual es el equivalente a almacenar un aproximado de 8 millones de libros [4].

En la década de 2000-2010 comenzó un puntual interés en las hexaferritas para aplicaciones más exóticas, por ejemplo: como componentes electrónicos para comunicaciones móviles e inalámbricas a frecuencias de microondas (GHz) y como blindaje de ondas electromagnéticas. La hexaferrita de tamaño submicrométrico es uno de los materiales más comúnmente usados en aplicaciones de grabación magnética y uno de los materiales más prometedores en nanocompuestos magnéticos para la absorción de radiación de microondas [6].

En este trabajo, se propone una combinación de métodos de síntesis: química suave seguida de una consolidación activada por corriente eléctrica, que permita obtener materiales con propiedades magnéticas superiores a las reportadas en la literatura.

1. Antecedentes

1.1 Origen del momento magnético

El movimiento de las cargas eléctricas produce campos magnéticos. Esto es un fenómeno universal, el cual ocurre tanto en cargas en movimiento en un alambre como en electrones orbitando un núcleo. Para comprender la existencia de momentos magnéticos en átomos, moléculas y sólidos, es necesario un análisis de la estructura atómica. Una descripción precisa de estas estructuras es sumamente compleja; afortunadamente el examen de un átomo simple como el hidrógeno proporciona una visión útil [7].

Los momentos magnéticos nucleares, por lo general, representan el 10^{-3} del momento magnético eléctrico y suelen despreciarse. En una buena aproximación, los momentos magnéticos en sólidos pueden, por tanto, ser descritos únicamente en términos de la estructura *electrónica*.

Un concepto clave en la descripción de los electrones en los átomos es su naturaleza ondulatoria, introducida por de Broglie en 1925. El momento de una partícula de masa m y velocidad v puede representarse como una onda con longitud de onda λ , $\lambda = h/mv$, y energía $E_c = h\nu$, donde h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J s) y ν es la frecuencia.

La mecánica cuántica se basa en la naturaleza ondulatoria de todas las partículas atómicas. En el átomo de hidrógeno, un electrón orbita alrededor del núcleo (un protón); las energías electrónicas, o *estados de energía*, pueden ser descritas convenientemente en términos de una *función de onda*, $\Psi(x, y, z, t)$, la cual depende de las coordenadas espaciales de la partícula, x, y, z y el tiempo t . Los estados estables que tienen energías bien definidas (discretas) pueden ser representados como el producto de un término sinusoidal dependiente del tiempo o frecuencia angular ω , y una función de onda independiente del tiempo $\psi(x, y, z)$:

$$\Psi(x, y, z, t) = e^{-i\omega t} \psi(x, y, z) \quad (1.1)$$

El problema es ahora encontrar que funciones de onda describen los estado de energía del electrón en un átomo de hidrógeno. En mecánica cuántica, estas funciones de onda se encuentran como soluciones de la ecuación de *Schrödinger*. Las funciones de onda que son soluciones de la ecuación de Schrödinger y, por tanto, corresponden a estados de energía estables dependen de tres parámetros, o *números cuánticos*:

- El número cuántico principal n , que determina la energía total del electrón en cada estado. Los posibles valores para n son: $n = 1, 2, 3, \dots$,
- El parámetro l , relacionado con el *momento angular* del electrón (p_0), es también conocido como el número cuántico *orbital*. Los valores permitidos son: $l \leq n-1$, es decir, para un valor dado de n , l puede tener los valores: $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$; y
- El parámetro m_l es la componente del momento angular en una dirección dada; también se conoce como el número cuántico *magnético* porque está relacionada con la componente del momento angular del electrón cuando se aplica un campo magnético en el átomo. Los valores permitidos son: $-l \leq m_l \leq +l$

El espectro experimental del hidrógeno atómico, muestra una buena aproximación con este modelo, excepto cuando es sujeto a un campo magnético, lo cual resulta en un desdoblamiento de las líneas de espectro. Este fenómeno, también conocido como el efecto *Zeeman anómalo*, puede explicarse suponiendo que, además de su momento orbital, un electrón posee un momento angular *intrínseco*, S . Con valor $S = [s(s+1)]^{1/2} \hbar$, donde s es el número cuántico de *espín* y \hbar es la constante de Planck dividida entre 2π . Este momento intrínseco puede visualizarse esquemáticamente como una rotación del electrón sobre su eje, con dos estados cuantizados denominados como espín hacia "*arriba*" y espín hacia "*abajo*", $s = 1/2$ y $s = -1/2$, respectivamente.

El momento angular total expresado en términos del número cuántico total angular, j , es $p_{tot} = [j(j+1)]^{1/2} \hbar$, donde $j = l + s$. El momento magnético (dipolar), \mathbf{M} , de una partícula en movimiento de masa m , carga Q y momento angular \mathbf{A} , es $\mathbf{M} = (Q/2m)\mathbf{A}$; los momentos magnéticos, por lo tanto, también están cuantizados en unidades $(e/2m)\hbar$. Esta unidad natural de momento magnético es el *magnetón de Bohr*, con valor de $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$. La relación $e/2m = \gamma$ se conoce como relación *giromagnética*.

En átomos con más de un electrón las funciones de onda deben incluir las coordenadas de cada partícula y un término nuevo que represente las interacciones electrostáticas entre los electrones. Incluso para el caso de sólo dos electrones, cada ecuación de onda es tan compleja que no se puede resolver analíticamente. Para el análisis de átomos multielectrónicos, deben hacerse algunas aproximaciones. Una de las más utilizadas es suponer que el electrón considerado se mueve en un potencial eléctrico que es una combinación de todos los demás electrones y el núcleo y que este potencial tiene simetría esférica. Aparece una condición adicional importante: "dos electrones no pueden tener el mismo conjunto de números cuánticos", en otras palabras, no más de un electrón

puede ocupar el mismo estado de energía. Este es el principio de *exclusión de Pauli*.

Los estados de energía de todos los elementos de la tabla periódica pueden obtenerse por la progresiva ocupación del conjunto permitido de números cuánticos, comenzando con el átomo de un solo electrón, H, seguido del He, Li, etc. Todas las capas completas así como todos los orbitales llenos, tienen un momento magnético angular total igual a cero. Para orbitales incompletos, se esperaría que sólo los átomos con número atómico impar deben tener espín desapareado. Sin embargo, existen algunas “irregularidades” en la ocupación de los estados electrónicos que afectan a unos pocos elementos. Estas irregularidades en la secuencia conducen a momentos magnéticos grandes y a un intervalo de fenómenos magnéticos extremadamente amplio.

1.2 Orden magnético

Una propiedad útil para la caracterización de los materiales magnéticos, es la *susceptibilidad magnética*, χ , definida como la *magnetización*, M , dividida entre el *campo magnético* aplicado, H :

$$\chi = M / H \quad (1.2)$$

Como la magnetización es una propiedad volumétrica, χ también se conoce como susceptibilidad volumétrica [7], la cual puede ser expresada como susceptibilidad másica y molar con los factores de conversión apropiados. Los tres parámetros de la ecuación 1.2 son vectores; sin embargo, ya que éstos tienden a ser paralelos, la ecuación generalmente se escribe en forma escalar. Los momentos magnéticos tienden a alinearse en la misma dirección que el campo aplicado ya que una configuración paralela conduce a una disminución de la energía magnética:

$$E_p = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - |\mu| |H| \cos\theta \quad (1.3)$$

Donde μ es el momento magnético y θ el ángulo entre éste y el campo aplicado. E_p es también conocida como la energía potencial magnética. La dependencia de la susceptibilidad con la temperatura o, mejor dicho, el inverso de la susceptibilidad, es un buen parámetro de caracterización para los diferentes tipos de orden magnético que presentan los materiales. De manera general, un valor constante, pequeño y negativo, corresponde con un material *diamagnético*, como se ilustra en la figura 1.1. En la misma figura (1.1) se muestra una relación lineal para un material *paramagnético*. En algunos metales, conocidos como paramagnéticos de *Pauli*, se observa una susceptibilidad pequeña, positiva y constante. Algunos otros materiales muestran un comportamiento lineal sólo para altas temperaturas; debajo de una *temperatura crítica* su susceptibilidad muestra

un comportamiento complejo (figura 1.1). Este es el caso de los materiales llamados *ferro-*, *ferri-* o *antiferromagnéticos*. Dicha temperatura crítica en el caso de los materiales ferro- y ferrimagnéticos se conoce como *temperatura de Curie*, T_C , mientras que en el caso de los materiales antiferromagnéticos se denomina *temperatura de Néel*, T_N . A esta temperatura los momentos magnéticos no desaparecen pero comienzan a “desordenarse”.

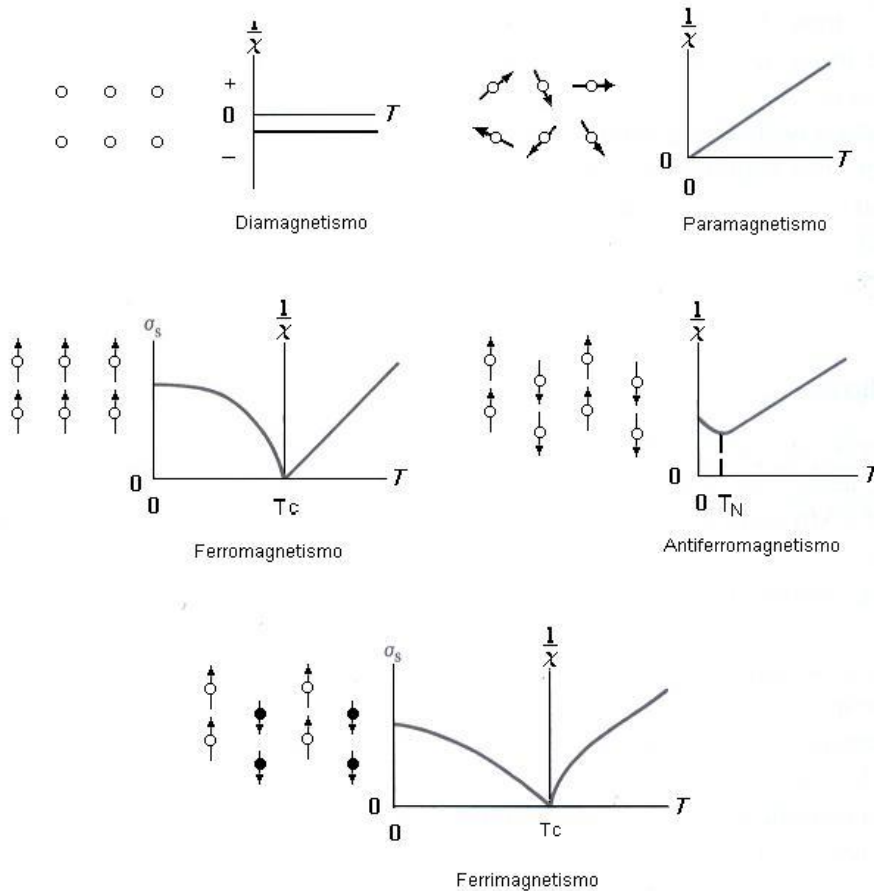


Figura 1.1. Tipos de magnetismo. Donde cada círculo representa un átomo y cada flecha representa su momento magnético neto (Adaptado de [8]).

Un material *diamagnético* no presenta momento magnético intrínseco, mientras que un material *paramagnético* sí lo posee, mismo que tiende a ser alineado con la aplicación de un campo magnético; sin embargo, la agitación térmica promueve la que este momento magnético se encuentre en disposición aleatoria dentro del material.

Por otra parte, diversos tipos de ordenamiento del momento magnético se pueden observar: paralelo o *ferromagnético*; antiparalelo, el cual permite el *antiferromagnetismo* si los momentos magnéticos están exactamente compensados, o *ferrimagnetismo* si los momentos magnéticos son antiparalelos

pero no compensados, dando lugar a un momento resultante. Con el incremento de la temperatura, los materiales ferro-, ferri- y antiferromagnéticos experimentan una transición desde un material ordenado, a $T < T_C$ o T_N , hacia un material desordenado (fase paramagnética) a $T > T_C$ o T_N .

1.2.1 Energía de intercambio y superintercambio

Además de presentar momentos magnéticos intrínsecos grandes, algunos materiales contienen elementos de transición que se comportan como si estuvieran espontáneamente magnetizados. Fe, Co, Ni, Gd y diversas aleaciones de estos elementos, así como muchos de sus óxidos y fluoruros, exhiben un ordenamiento magnético espontáneo. La interacción responsable de este fenómeno es fuerte, ya que las temperaturas críticas a las cuales este orden magnético se pierde por acción de la agitación térmica, llegan a ser muy altas, por ejemplo, para el caso de Co esta temperatura es de 1400 K.

Para entender esta interacción pensemos en sistema simple: dos átomos, a y b, con un electrón cada uno, suficientemente cercanos para dar lugar a una interacción electrónica. Las funciones de onda electrónicas para el sistema pueden ser expresadas como una combinación lineal de las funciones de onda atómicas originales: esto se conoce como aproximación de Heitler – London. La energía total puede expresarse entonces como:

$$E = E_a + E_b + Q \pm J_{ex} \quad (1.4)$$

Donde E_a y E_b son las energías de los electrones cuando orbitan por separado en sus respectivos átomos a y b, Q es la energía de interacción electrostática (coulomb), y J_{ex} es un término referido como la energía de *intercambio* o la integral de intercambio. J_{ex} surge de la posibilidad de intercambio entre electrones, cuando el electrón a se mueve alrededor del núcleo b y el electrón b orbita el núcleo a . Ambos electrones son indistinguibles, excepto por sus números de espín. Esta relativa orientación es, por lo tanto, el factor más importante; espines paralelos conducen a J_{ex} positiva y espines antiparalelos a J_{ex} negativa. La energía de intercambio es una consecuencia del principio de Pauli cuando es aplicado en un sistema atómico. Para que tenga lugar el enlace, la integral debe ser negativa.

En 1928, Heisenberg mostró que, para fines prácticos, la energía de intercambio puede ser representada por la relación:

$$E_{ex} = -2J_{ex} s_1 s_2 \cos\theta \quad (1.5)$$

donde E_{ex} es la energía de intercambio dependiente de la orientación relativa de un par de espines, s_1 y s_2 , los cuales son primeros vecinos, y θ es el ángulo relativo entre ellos. Para $J_{ex} > 0$, el orden ferromagnético resulta en un estado de

energía mínima; para $J_{ex} < 0$, un arreglo antiparalelo de espines es favorecido. Para un sólido, es necesario considerar la suma total de todos los pares de espines para calcular la energía de intercambio total.

En el caso de los óxidos se tiene una situación particular ya que los cationes se encuentran separados por iones O^{2-} (o un anión en general) y el ordenamiento magnético se da por medio de un intercambio “indirecto”. Un modelo cualitativo de esta interacción indirecta, referida también como *superintercambio*, es el siguiente: se consideran dos cationes de metal de transición separados por un oxígeno, figura 1.2.

El anión O^{2-} no tiene momento magnético neto debido a que sus capas están completamente llenas y sus orbitales más externos son de tipo p . El orbital p_x contiene dos electrones, el primero con espín hacia arriba y el segundo espín hacia abajo, consistente con el principio de Pauli. Cuando uno de los cationes se encuentra suficientemente cerca del anión O^{2-} , puede ocurrir un traslape parcial de electrones (entre los electrones 3d del catión y los electrones 2d del O^{2-}), sólo para electrones con espín antiparalelo ya que los electrones con el mismo espín son repelidos. Los estados vacíos 3d del catión se encuentran disponibles para una ocupación parcial por los electrones del O^{2-} , con una orientación antiparalela. Entonces, el traslape electrónico resultante entre el otro catión y el anión O^{2-} ocurre en espines antiparalelos y, por lo tanto, en un ordenamiento antiparalelo entre los cationes. Ya que los orbitales p son lineales, la interacción más fuerte se espera que tome lugar para ángulos catión- O^{2-} -catión cercanos a 180° , lo que es comúnmente observado.

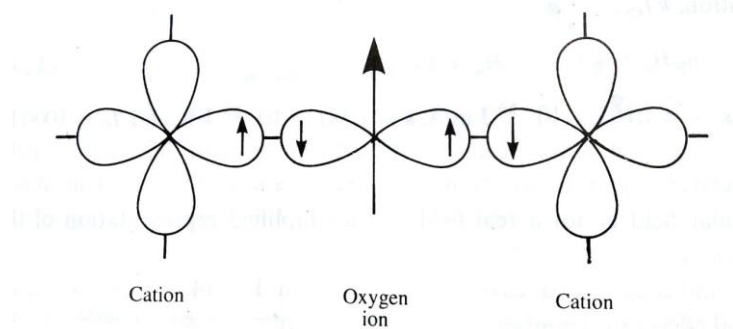


Figura 1.2. Representación esquemática de la interacción de superintercambio en óxidos magnéticos. Los orbitales p de un anión (centro) interactúan con los orbitales d del catión del metal de transición [7].

1.2.2 Anisotropía magnética

Las propiedades magnéticas dependen de la dirección en la cual éstas son medidas [8], es decir, depende de la orientación de la magnetización dentro del material. Esta propiedad es de interés práctico ya que la anisotropía es utilizada en el diseño de la mayoría de los materiales magnéticos de importancia comercial. Existen distintos tipos de anisotropía:

1. *Anisotropía de cristal*, formalmente llamada *anisotropía magnetocristalina*.
2. *Anisotropía de forma*.
3. *Anisotropía elástica*.
4. Anisotropía inducida por:
 - a. Recocido magnético.
 - b. Deformación plástica.
 - c. Irradiación.
5. *Anisotropía de intercambio*.

De la cuales, sólo la *anisotropía magnetocristalina* es intrínseca del material. Por lo tanto, estrictamente todas las demás son extrínsecas o “inducidas”; sin embargo, es costumbre limitar el término “inducido” a las anisotropías enumeradas en el apartado 4 de la lista de arriba. En esta sección únicamente se consideran la *anisotropía magnetocristalina* (particularmente en cristales hexagonales) y la *anisotropía de forma*.

Los efectos de la anisotropía pueden representarse de manera indirecta por medio del *campo de anisotropía*, H_k . Para pequeñas desviaciones de la magnetización con respecto a la dirección fácil la anisotropía cristalina actúa como un campo magnético tratando de mantener la magnetización en una dirección paralela al eje fácil, este campo se conoce como campo de anisotropía.

1.2.2.1 Anisotropía en cristales hexagonales

Como ya se mencionó, el vector de magnetización en un cristal no es isotrópico, es decir, la energía total del cristal depende de la orientación de la magnetización. Las direcciones en las cuales la energía es mínima se conocen como *direcciones fáciles* de magnetización. En el caso particular de cristales hexagonales, la dirección fácil corresponde con el eje c, [0001], y todas las direcciones en el plano basal son igualmente *difíciles*. Bajo estas circunstancias, la energía de anisotropía E depende sólo de un ángulo, el ángulo θ entre el vector de magnetización y el eje c. En este caso la anisotropía puede describirse como uniaxial y por lo tanto,

$$E = K'_0 + K'_1 \cos^2 \theta + K'_2 \cos^4 \theta + \dots \quad (1.6)$$

Donde K'_0, K'_1, K'_2, \dots son constantes para un material particular a una temperatura particular. Sin embargo, es habitual escribir la ecuación de E para cristales uniaxiales en términos de $\sin \theta$. Sustituyendo $\cos^2 \theta = 1 - \sin^2 \theta$ en la ecuación (1.6), se tiene:

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \cos^4 \theta + \dots \quad (1.7)$$

Cuando K_1 y K_2 son positivas ambas, la energía E es mínima para $\theta = 0$, y el eje c es un eje de fácil magnetización. Cuando K_1 y K_2 son negativas ambas, el valor mínimo de E ocurre a $\theta = 90^\circ$. Esto crea un *plano fácil* de magnetización, el cual es el plano basal de la estructura hexagonal, perpendicular al eje c .

Si K_1 y K_2 tienen signos opuestos, la situación puede ser más complicada, como se indica en la figura 1.3. En ella K_1 se traza en el eje x y K_2 en el eje y , así cada par de valores K_1, K_2 es representado por un punto en el plano de la figura. Si K_1 es positiva y K_2 negativa, la línea $K_2 = -K_1$ es la frontera entre la anisotropía uniaxial y planar. Cuando $K_1 = -K_2$ exactamente, existen ambas direcciones fáciles a 0 y 90° .

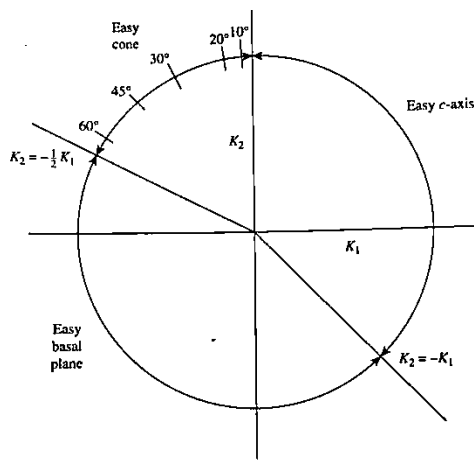


Figura 1.3. Direcciones y planos fáciles en cristales hexagonales para todos los valores posibles de K_1 y K_2 [8].

Si K_1 es negativa y K_2 es positiva, el límite del comportamiento de plano fácil es $K_2 < -\frac{1}{2}K_1$. En el intervalo entre $K_2 = -\frac{1}{2}K_1$ y $K_2 = \infty$ (con K_1 negativa) el valor mínimo de E se encuentra en un ángulo entre 0 y 90° , existiendo así un *cono fácil* de magnetización. El valor de θ , el cuál es la mitad del ángulo del cono, cae bruscamente desde 90° hasta cerca de 0° conforme K_2 aumenta relativamente a $|K_1|$, como se indica en la figura 1.3. El valor de θ está dado por $\theta = \arcsin(\sqrt{(|K_1|/2K_2)})$. La configuración de plano fácil es poco usual, pero no desconocida.

1.3 Dominios y paredes de dominio

Un monocristal de un material ferro- o ferrimagnético debe exhibir un flujo magnético fuerte en las superficies correspondientes a una dirección fácil, como se muestra en la figura 1.4 (a). Un orden paralelo de los espines de toda la muestra es promovido por el intercambio, mientras que la anisotropía los dirige a lo largo de una dirección fácil. Se espera que el cristal se encuentre en un estado mínimo de energía en lo concerniente a las contribuciones de intercambio y anisotropía. Sin embargo, en la experiencia cotidiana no se observa, por ejemplo, que un trozo de hierro se sienta atraído por otro, no se experimenta fuerza entre dos materiales ferromagnéticos fuertes en ausencia de un campo externo.

Una explicación a esta contradicción fue dada por primera vez por P. Weiss en 1906. Él supuso que un material magnético está dividido en pequeñas fracciones de volumen, llamadas *dominios*, las cuales poseen un valor de magnetización espontánea, pero dado que cada dominio está orientado a lo largo de una dirección fácil diferente, éstos se compensan mutuamente y la magnetización neta de la muestra es cero. La aplicación de un campo hace crecer algunos dominios a expensas de otros, dando como resultado una magnetización neta. *La estructura de dominios* es el concepto más importante en magnetismo, ya que es la base de todos los procesos de magnetización [7].

La estructura de dominios puede entenderse en términos de varias energías involucradas. La configuración de saturación, es decir, con todos los espines paralelos y orientados a lo largo de la dirección fácil, efectivamente conduce a un mínimo en las energías de *intercambio* y *anisotropía*, E_{ex} y E_k , respectivamente. Sin embargo, un flujo magnético fuera de la muestra representa una energía magnética adicional, la energía *magnetostática*. La discusión es exactamente la misma para materiales ferro- y ferrimagnéticos, la única diferencia es que para estos últimos, en lugar de momento magnético por átomo, se tiene que considerar la resultante neta por celda unidad. El aumento en la energía total debido al flujo magnético generado por la magnetización de la muestra es:

$$E_m = \frac{1}{2} N_d M^2 \quad (1.8)$$

Donde M es la magnetización y N_d es el factor de desmagnetización, el cual depende de la forma de la muestra. Si la muestra se divide en dos dominios, fig. 1.4 (b), la energía magnetostática disminuye significativamente, mientras las contribuciones E_{ex} y E_k permanecen en un estado de mínima energía. Subdivisiones adicionales resultan en una reducción de E_m . La energía magnetostática puede ser eliminada virtualmente por la formación de dominios de *cierre*, los cuales retienen todo el flujo magnético dentro de la muestra, figura 1.4

(d). Sólo una pequeña contribución de la energía total aparece en las fronteras entre los dominios.

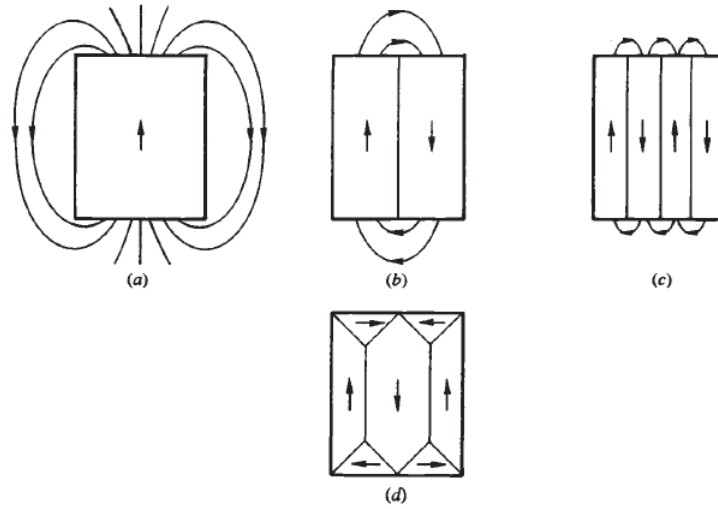


Figura 1.4. (a) – (c) Reducción en la energía magnetostática por subdivisión en dominios magnéticos. (d) Eliminación virtual de la energía magnetostática por creación de dominios de cierre [7].

En las fronteras que separan un dominio de otro, conocidas como *paredes de dominio*, la magnetización tiene que girar desde la dirección de un dominio (una dirección fácil) a la del dominio vecino (otra dirección fácil); en la figura 1.5 se observa una rotación de 180° , estas paredes de dominio se conocen como paredes de Bloch. Para entender esta estructura de pared de dominio pueden analizarse dos configuraciones de pared extremas. En un primer caso, se puede considerar una rotación abrupta; donde la magnetización experimenta una inversión entre una distancia interatómica, desde un dominio hasta el siguiente. Esta configuración conduce a una contribución cero de la energía de anisotropía, ya que todos los espines se encuentran orientados a lo largo de las direcciones fáciles; sin embargo, la energía de intercambio tendrá una fuerte contribución proveniente de los pares de espines que pertenecen a la pared de dominio, ya que cada par contribuye, de acuerdo a la ecuación (1.5):

$$E_{ex} = -2J_{ex} s^2 \cos(180^\circ) = +2J_{ex} s^2 \quad (1.9)$$

Otra configuración extrema consiste en compartir el ángulo de rotación total (180°) en tantos espines como sea posible. En este caso, la energía de intercambio disminuye drásticamente, ya que para pequeñas diferencias de ángulo entre pares vecinos, el término $\cos \theta$ puede desarrollarse como $\cos \theta = 1 - \theta^2/2 + \theta^4/24 + \dots$ y la ecuación (1.5) puede escribirse como:

$$E_{ex} \approx -2Js^2 + Js^2\theta^2 \quad (1.10)$$

El primer término del lado derecho es constante e independiente del ángulo y puede no ser considerado; el segundo término será pequeño para ángulos pequeños, $180/N$, donde N es el número de espines dentro de la pared. En este ejemplo hipotético, la pared de dominio incluye a todos los espines desde un lado de la muestra hasta el otro, conduciendo a una contribución de la energía de intercambio tan pequeña como en un dominio. El único problema con esta configuración es que la energía de anisotropía es muy alta; ya que la mayoría de los espines no se encuentran dirigidos en una dirección fácil. Las paredes de dominio reales resultan de un compromiso entre estas energías, y tienen espesores que dependen de los valores relativos de las energías de intercambio (promoviendo paredes gruesas) y anisotropía (favoreciendo paredes delgadas).

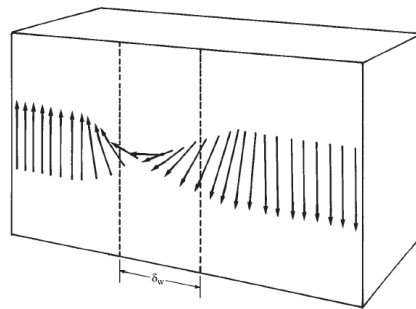


Figura 1.5. Modelo de una pared de dominio de Bloch con espesor δ_w [7].

En el caso de un material que posee anisotropía *uniaxial*, la estructura de dominios, en un estado desmagnetizado, es particularmente simple, la cual se ilustra en la figura 1.6. El cobalto elemental, la ferrita de bario y diversos compuestos intermetálicos se comportan de esta manera.

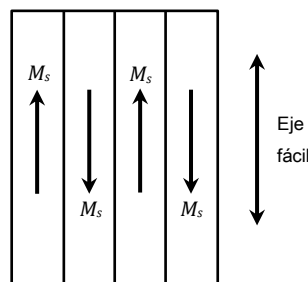


Figura 1.6. Estructura de dominios de un cristal uniaxial (Adaptado de [8]).

Las estructuras de pared de dominio en películas delgadas y partículas pequeñas pueden ser diferentes de aquellas en muestras masivas, ya que algunas contribuciones de energía pueden comenzar a ser significativas cuando las dimensiones de la muestra disminuyen.

Para partículas pequeñas, existe un *diámetro crítico* por debajo del cual la creación de paredes de dominio resulta en una mayor contribución de energía (por unidad de volumen) que la energía magnetostática de la configuración de un sólo dominio (configuración monodominio); la energía magnetostática varía como el volumen de la partícula, $\sim D^3$, y la energía de pared depende de su área, $\sim D^2$. La mayoría de los cálculos resultan en expresiones de la forma $D = \eta\gamma_w/M_s$, donde η es un factor numérico que depende de la geometría supuesta y γ_w es la energía de la pared de dominio por unidad de área, la cual se puede expresar como $\gamma_w = 2(AK_1)^{1/2}$, donde K_1 es la constante de anisotropía y A es la constante de intercambio, $A = \pi J s^2 / a$, y a es el parámetro de la celda unitaria. Para materiales con una alta anisotropía, estos cálculos simples dan como resultado un acuerdo razonable con los valores obtenidos experimentalmente.

Si consideramos, por ejemplo, el caso de partículas pequeñas con geometría esférica (con $V = 4\pi R^3/3$), el *radio crítico monodominio* de la partícula puede calcularse mediante

$$R_{sd} = \frac{36\sqrt{AK_1}}{\mu_0 M_s^2} \quad (1.11)$$

Una descripción más detallada sobre partículas *monodominio* se aborda más adelante en la sección 1.7.1.1.

1.4 Procesos de magnetización e histéresis

La respuesta de cualquier material magnético a un campo magnético aplicado puede entenderse basándose en los conceptos de dominios magnéticos y paredes de dominio. Los procesos de magnetización son esencialmente similares en metales ferromagnéticos y cerámicos ferrimagnéticos, la única diferencia es que en los ferrimagnetos, en lugar de un momento magnético por átomo, se considera la resultante del arreglo antiparalelo. La división de un material magnético en dominios magnéticos explica por qué, cuando no se aplica un campo, el flujo magnético está totalmente contenido dentro de la muestra y no hay manifestación externa de él. Sin embargo, la aplicación de un campo externo puede resultar en un incremento dramático de la magnetización de la muestra. En una *curva de magnetización* se muestra como un campo externo, aplicado a un material, conduce a un valor de magnetización diferente de cero. En materiales ferro- y ferrimagnéticos es más común utilizar la permeabilidad, μ , en lugar de la susceptibilidad, ya que la inducción, B , es medida directamente. La inducción, la magnetización y el campo están relacionados por:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (1.12)$$

Dividiendo la ecuación (1.13) entre el campo, tenemos:

$$B/H = \mu_0 (1 + M/H) \quad (1.13)$$

Ya que $B/H = \mu$ y $M/H = \chi$, la permeabilidad y la susceptibilidad están relacionadas por:

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi) \quad (1.14)$$

La permeabilidad relativa, μ_r , es μ / μ_0 , lo cual conduce a:

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (1.15)$$

El valor de la permeabilidad relativa es un buen indicador de que tan fácil puede magnetizarse un material dado, con la ventaja de que es adimensional.

Supongamos que se aplica un campo externo sobre el material magnético de la figura 1.6, el cual tiene una magnetización neta inicial igual a cero; dicho campo será aplicado en dirección paralela al eje fácil. Conforme el campo magnético aplicado aumenta, los *dominios* orientados en la misma dirección del campo comenzarán a crecer a expensas de sus vecinos, desplazando las paredes de dominio, de manera que una vez alcanzado un campo suficientemente grande, todos los espines del material estarán orientados en la dirección del campo aplicado, alcanzando una configuración *monodominio* orientada en la dirección del campo aplicado, es decir, se llega a un estado de *saturación*, en el que la magnetización alcanza un valor máximo constante, M_s . Sin embargo, si retiramos el campo aplicado, no se llega a un estado de magnetización cero (como se encontraba el material al inicio), sino a un estado *remanente*, es decir, los dominios no regresan a su estado inicial y el material posee una magnetización neta diferente de cero en ausencia de campo externo, M_r .

Si ahora aplicamos el campo en la dirección opuesta, se comenzará por el estado remanente, hasta llegar a un valor de campo en el que nuestro material nuevamente se encuentre en un estado de magnetización cero, este campo se conoce como campo *coercitivo* o *coercitividad*, H_c . Si se continúa aplicando campo en esa dirección se produce una inversión de la magnetización y aparece una tendencia a la saturación en la nueva orientación. Si el campo aplicado es nuevamente retirado, se conducirá a una magnetización remanente, simétrica a la alcanzada cuando se aplicó el campo en la dirección opuesta. Un ciclo de estos procesos se conoce como *lazo de histéresis*, y se ilustra de manera sencilla en la figura 1.7. La palabra *histéresis*, proviene de un vocablo griego que significa “quedarse atrás”, y en la actualidad se aplica para cualquier fenómeno en el cual se observa un comportamiento irreversible [8]. Los cuadrantes del lazo, o ciclo, se

numeran 1, 2, 3 y 4 (o incluso I-IV) en sentido contrario a las manecillas del reloj, ya que es generalmente en el sentido en que se traza el ciclo.

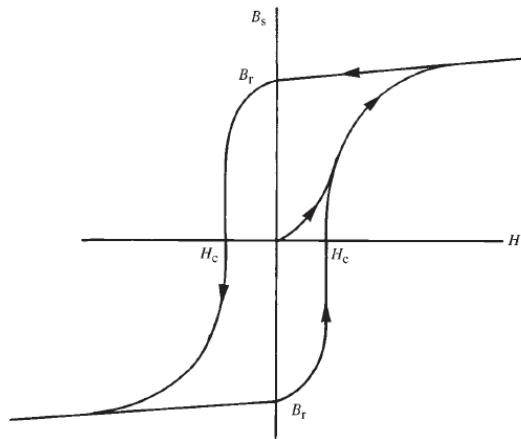


Figura 1.7. Esquema del lazo de histéresis. B_s y B_r son la inducción de saturación y remanente, respectivamente, y H_c es el campo coercitivo [7].

1.4.1 Origen de la coercitividad

Desde un punto de vista muy básico, la coercitividad significa que una configuración de magnetización es capturada en un mínimo local de energía [9]. Recordemos que el campo coercitivo, H_c , es el campo de inversión necesario para llevar a cero el valor de la magnetización, esto también es conocido como *coercitividad intrínseca* [8]. El valor de H_c depende de la anisotropía, pero es afectado en gran medida por los defectos cristalinos, el tamaño de grano, la forma y distribución de los granos, etc.

La diferencia entre los valores experimentales del campo de coercitivo y el campo de anisotropía se puede explicar por la presencia de las paredes de dominio. Así como la propagación de las paredes de dominios lleva a cambios en la magnetización, también se puede producir un incremento en la coercitividad debido al *anclaje de las paredes de dominio*, es decir, al impedimento del desplazamiento de las mismas. El anclaje de paredes puede lograrse mediante la reducción de la homogeneidad del material, y en el caso de materiales policristalinos, las fronteras de grano pueden actuar como sitios naturales de anclaje. En ferritas duras, una técnica utilizada para anular el efecto del movimiento de paredes de dominio es la simple eliminación de éstas, mediante la reducción del tamaño de partícula (partículas monodominio).

Sin embargo, existen otros mecanismos que explican los valores bajos de los campos coercitivos. En el caso particular de los materiales con altas anisotropías también existe la *nucleación de las paredes de dominio*. En este mecanismo se considera que un dominio puede nuclearse y crecer en una dirección favorable

para reducir la energía total del sistema. Los procesos de nucleación toman lugar cerca de los defectos, donde los valores del campo de anisotropía faciliten la inversión de la magnetización. Existe un campo que caracteriza a este proceso, el cual se conoce como campo de nucleación, H_n .

En partículas finas, los estudios sobre la coercitividad resultan ser muy interesantes por dos razones principales: 1) debe ser, en principio, más alta, al menos debe aumentar en unos cientos de Oe, dando pie a aplicaciones en imanes permanentes, y 2) es una cantidad que surge naturalmente de los cálculos teóricos del ciclo de histéresis. La coercitividad en partículas finas tiene una notable dependencia con su tamaño. De manera general, al disminuir el tamaño de las partículas el valor de H_c se incrementa hasta un valor máximo y después tiende a cero. También, el mecanismo por el cual la magnetización en las partículas se invierte es diferente conforme varía el tamaño de las mismas, involucrando incluso a más de un mecanismo.

La *paradoja de Brown*, que indica que los valores experimentales de la coercitividad en los materiales son mucho menores que los valores predichos, indica que en los materiales “reales” existen procesos de magnetización incoherente que son perjudiciales para la coercitividad [9]. Una manera empírica de describir esta no deseable reducción de la coercitividad es mediante la ecuación de Kronmüller

$$H_c = \alpha_{K_r} \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} - D_{\text{eff}} M_s \quad (1.16)$$

Donde $\alpha_{K_r} < 1$ y D_{eff} es un parámetro de la interacción magnetostática efectiva. Los parámetros α y D_{eff} son determinados usualmente a partir de las gráficas $H_c M_s$ en función de M_s^2 para diferentes temperaturas.

En el contexto de los imanes permanentes, existen mecanismos básicos de coercitividad de particular importancia:

- I. Rotación coherente en partículas finas orientadas;
- II. “*Curling*” de la magnetización en partículas monodominio homogéneas;
- III. Nucleación incoherente en imanes ligeramente inhomogéneos;
- IV. Anclaje de paredes de dominio en imanes fuertemente inhomogéneos;
- V. Rotación localizada en nanoestructuras isotrópicas.

Los mecanismos marcados en los apartados I-III, producen coercitividades controladas por nucleación, término referido a la inestabilidad (localizada o deslocalizada) de estado inicial de magnetización; lo que significa que la formación de dominios de inversión es inhibida por campos de nucleación altos. Por otra parte, la coercitividad por anclaje significa que los dominios de inversión, una vez

nucleados, no crecen de inmediato ya que las paredes de dominio no son capaces de moverse.

La diferencia en el control de la coercitividad, es decir por nucleación o anclaje, se ilustra en las figuras 1.8 y 1.9. En la figura 1.8 se ilustra el segundo cuadrante del lazo a campo de saturación; si se parte de un estado de alineación completa de la magnetización (punto A), la inversión del campo da lugar a la nucleación en el punto B. El campo de nucleación estabiliza un límite inferior de la coercitividad, punto C, pero, por lo general, la coercitividad es más alta debido al anclaje de las paredes de dominio, punto C'. Existen dos principales métodos experimentales utilizados para distinguir entre anclaje y nucleación: la microscopía, la cual puede ser utilizada para investigar la microestructura y observar la propagación de las paredes de dominio; y la medición de las curvas iniciales (o vírgenes) ya que éstas son muy diferentes entre los imanes microestructurados, cuya coercitividad es controlada por anclaje o por nucleación, como se observa en la figura 1.9. Después de una desmagnetización térmica, las paredes de dominio en las partículas controladas por nucleación son fáciles de mover, de modo que la saturación se alcanza a campos bajos. Por el contrario, los centros de anclaje impiden el movimiento de las paredes en la curva inicial y en el lazo, cuando este se realiza a campo de saturación.

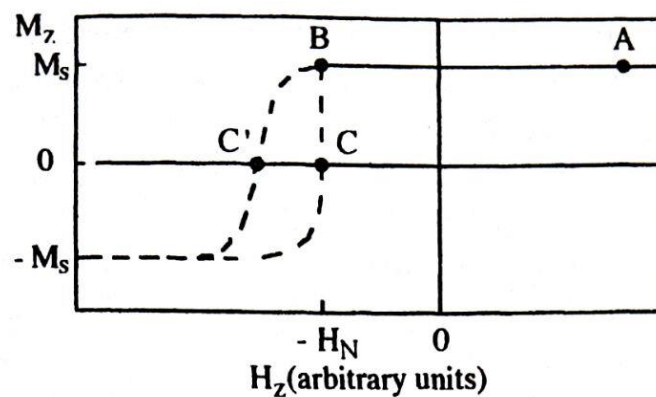


Figura 1.8. Nucleación e inversión de la magnetización [9].

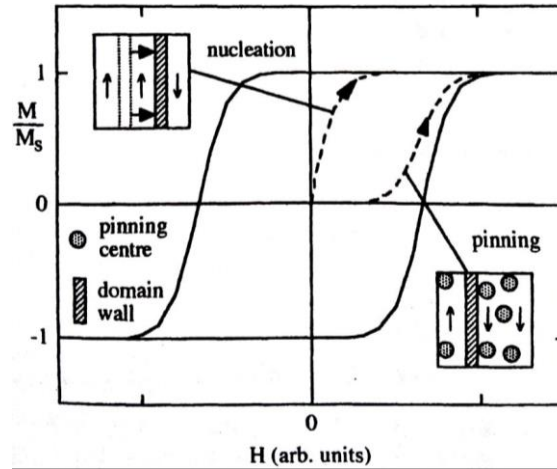


Figura 1.9. Curvas iniciales de imanes permanentes controlados por anclaje y nucleación [9].

1.5 Materiales magnéticos suaves y duros

Los diversos materiales magnéticos difieren ampliamente en la facilidad con la cual ellos pueden ser magnetizados. Si al aplicar un pequeño campo, a un material dado, éste es suficiente para producir saturación, se dice que dicho material es *magnéticamente suave*; dicho comportamiento se ilustra en la figura 1.10 (a). La saturación de algún otro material, que en general tendrá otro valor de M_s , podría requerir campos mucho mayores, como se muestra en la figura 1.10 (b). Estos materiales se conocen como magnéticamente duros. En algunas ocasiones el mismo material puede ser magnéticamente suave o duro, dependiendo de su condición física.

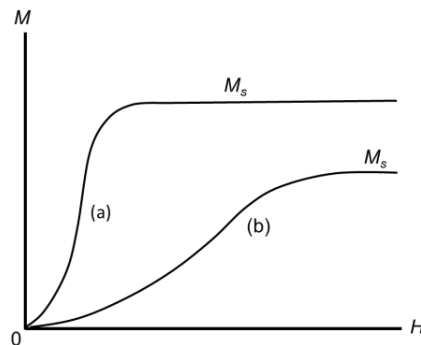


Figura 1.10. Curvas de magnetización de diferentes materiales. (Adaptado de [8]).

Se considera a un material como magnéticamente duro si su coercitividad excede de 2.5 kOe (200 kA m^{-1}) y magnéticamente suave si su coercitividad es menor a 12.6 Oe (1 kA m^{-1}) [9]. Materiales de grabación, tales como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CrO_2 y $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$, con coercitividades del orden de 1.2 kOe (100 kA m^{-1}) son considerados como imanes semi-duros o semi-permanentes. La información almacenada

magnéticamente es estable hasta que es sobre escrita o borrada. Los imanes suaves son utilizados para intensificar y confinar el flujo, por ejemplo en núcleos de transformadores y cabezas de grabación inductivas.

1.5.1 Imanes permanentes

El propósito de un imán permanente es proporcionar un campo magnético constante en un volumen particular del espacio. Para muchas aplicaciones un imán permanente es la mejor elección, ya que provee de un campo constante sin el gasto continuo de una fuerza eléctrica y sin la generación de calor. Un imán puede considerarse como un dispositivo de almacenamiento de energía. Esta energía es colocada dentro del imán, cuando éste es magnetizado por primera vez, y retenida indefinidamente en él, si es fabricado correctamente y manejado adecuadamente: es decir, es *permanente* [8].

Existen tres clases principales de materiales magnéticos permanentes (imanes permanentes): óxidos 3d, aleaciones 3d de momento itinerante y Compuestos intermetálicos de tierras raras (4f) – metales de transición (3d). En óxidos como $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ o $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, el magnetismo se debe completamente a los iones 3d (Fe^{3+}) que también proporcionan la anisotropía magnetocristalina [9]. En comparación, la anisotropía de los intermetálicos de tierras raras como $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ es originada mayormente desde las subredes de las tierras raras. La tabla 1.1 enlista las propiedades de típicos imanes permanentes industriales.

Tabla 1.1. Algunos imanes permanentes industriales (adaptado de [9]).

| Material | Nombre común | $\mu_0 M_r$ (T) | $\mu_0 H_c$ (T) | $(BH)_{\max}$ (kJ m^{-3}) | T_C ($^{\circ}\text{C}$) |
|-------------------------------------|--------------|--------------------|--------------------|---|---------------------------------|
| Fe-Co | Co-acero | 1.07 | 0.02 | 6 | 887 |
| Fe-Co-Al-Ni | Alnico 5 | 1.05 | 0.06 | 44 | 880 |
| $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | Ferrita | 0.42 | 0.31 | 34 | 469 |
| SmCo_5 | Sm-Co | 0.87 | 0.80 | 144 | 723 |
| $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ | Nd-Fe-B | 1.23 | 1.21 | 290 | 312 |

Cualquier imán permanente requiere de una microestructura o nanoestructura la cual impida la nucleación y el crecimiento de los dominios de inversión. Esto puede ilustrarse con el caso de un imán de $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ sinterizado con una cierta orientación, donde las cristalitas alineadas de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, con un tamaño aproximado de $10 \mu\text{m}$, están separadas por una fase con fronteras de grano ricas en neodimio. Cada cristalita es multidominio en estado virgen, pero un campo de saturación en el primer cuadrante (del ciclo de histéresis) remueve las paredes y la nucleación de los dominios de inversión en el segundo cuadrante es inhibida por a

anisotropía uniaxial. Además, la fase en la frontera de grano inhibe la propagación de la magnetización de inversión de grano a grano. Otro ejemplo claro de cómo afecta la microestructura a las propiedades magnéticas es el de los imanes fabricados a partir de ferritas, los cuales poseen cristalitas de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, orientadas o isotrópicas, embebidas en una matriz polimérica no magnética; una ferrita densa sinterizada puede tener un producto de energía de 34 kJ m^{-3} (4.3 MG Oe) mientras que el valor para un imán isotrópico fabricado a partir de la misma ferrita es de 5 kJ m^{-3} (0.6 MG Oe) [9].

Ya que el producto de energía aumenta con el cuadrado de la magnetización, cualquier reducción del momento magnético por unidad de volumen, debida por ejemplo a una alineación imperfecta de los cristales o a una dilución no magnética, degrada rápidamente las propiedades magnéticas. Un imán isotrópico compuesto de pequeños cristales uniaxiales no interactuantes posee una remanencia $M_r \leq M_s/2$, entonces el producto de energía se reduce por un factor de cuatro comparado con un imán completamente alineado de la misma densidad.

1.5.1.1 Producto de energía

Como ya se ha mencionado, el rendimiento técnico de los imanes duros es determinado por su producto de energía máximo, $(BH)_{\text{max}}$, el cuál es una propiedad extrínseca [9]. Este parámetro se ha incrementado de manera significativa a lo largo del siglo XX [1] y puede ser definido como la “máxima energía magnética almacenada en el material” [10]. Experimentalmente se obtiene a partir del segundo cuadrante del lazo de histéresis B - H , como se muestra en la figura 1.11. Los límites superiores independientes del producto de energía son $\mu_0 B_c M_r$ y $\mu_0 M_r^2/4$, lo que indica que la remanencia y la coercitividad, ambas, deben ser grandes para producir un imán permanente útil. En imanes permanentes es preferible un ciclo de histéresis rectangular, con un alto valor de $(BH)_{\text{max}}$, ya que indica que se necesita mayor energía para desmagnetizar al material [3].

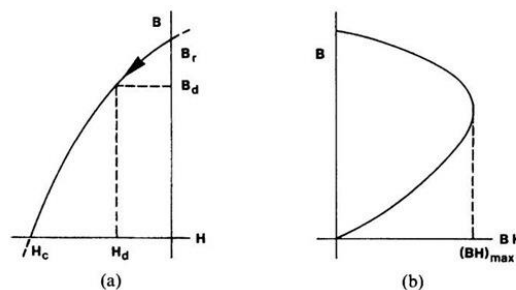


Figura 1.11. (a) Curva de desmagnetización de un material ferromagnético (Segundo cuadrante en un diagrama B - H). (b) Producto de energía, BH , en función de la inducción, B [11].

1.6 Hexaferrita de Bario

Como se mencionó anteriormente (sección 1.5.1), uno de los principales materiales magnéticos permanentes corresponde al grupo de los óxidos de hierro, particularmente a las ferritas hexagonales. Existen muchos óxidos ferrimagnéticos hexagonales, ferritas hexagonales tipo $MFe_{12}O_{19}$, pero los únicos de importancia comercial son la ferrita de bario ($BaFe_{12}O_{19}$ ó $BaO \cdot 6Fe_2O_3$) y la ferrita de estroncio ($SrFe_{12}O_{19}$ ó $SrO \cdot 6Fe_2O_3$) [8]. Ambas combinan bajos costos con un desempeño magnético permanente razonable. También existen variaciones de éstas las cuales contienen otros cationes (sustituyentes o dopantes) como plomo, zinc, níquel y magnesio. Estos tipos de imanes los encontramos desde los que adornan las puertas de los refrigeradores hasta los que operan pequeños motores, como actuadores y en altavoces. La principal desventaja de estas ferritas cerámicas es su estructura ferrimagnética, la cual conduce a una magnetización espontánea bastante baja, $\mu_0 M_r \approx 0.5$ T [9]. El compuesto $BaFe_{12}O_{19}$ es conocido con diversos nombres tales como ferrita de bario, hexaferrita, hexaferrita de bario, ferrita tipo M o BaM.

1.6.1 Estructura cristalina

Las ferritas hexagonales son materiales ferrimagnéticos y sus propiedades magnéticas están intrínsecamente ligadas a sus estructuras cristalinas. Estos compuestos poseen una estructura cristalina tipo *magnetoplumbita*, mineral descrito por primera vez en 1925. En 1938 se dedujo su estructura cristalina como hexagonal con una composición $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$. Debido a su estructura, las ferritas hexagonales poseen una dirección preferencial de magnetización, es decir una anisotropía magnetocristalina, que es paralela al eje c del cristal hexagonal (figura 1.12).

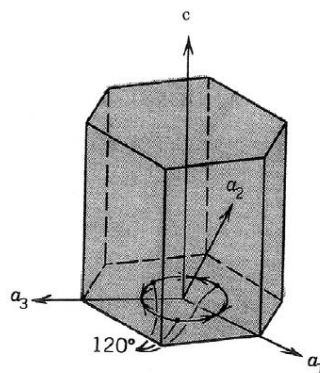


Figura 1.12. Estructura cristalina hexagonal, mostrando los parámetros a y c [3].

La celda unitaria de la ferrita de bario contiene dos unidades fórmula, o una cantidad total de $2 \times 32 = 64$ átomos. Es muy larga en la dirección c , con $c = 2.32$ nm y $a = 0.588$ nm [8]. Los iones Ba^{2+} y O^{2-} son grandes ambos, de alrededor del mismo tamaño y no magnéticos; ordenados en un arreglo compacto. Los iones más pequeños Fe^{3+} están localizados en los intersticios.

Debido a la complejidad en la estructura de las hexaferritas, éstas pueden entenderse en términos de conjuntos de bloques más sencillos. Una manera común de hacerlo es a partir de estructuras más simples, como es el caso de estructura espinela, con fórmula unitaria MeFe_2O_4 , donde Me es un ion metálico divalente (figura 1.13). La espinela es una estructura cúbica compacta, en la cual las posiciones de las capas de cuatro átomos de oxígeno se repiten cada tres capas verticales para formar una red ABCABC, estas capas se encuentran a aproximadamente 2.30 Å de distancia [3].

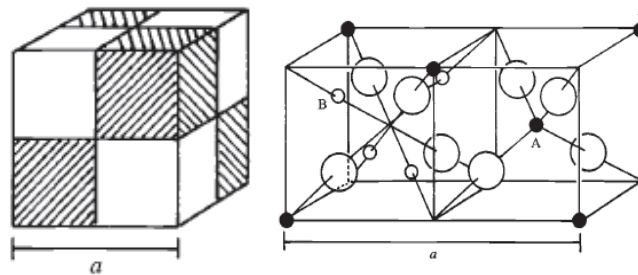


Figura 1.13. Estructura espinela dividida en octantes. La posición marcada como A representa un sitio intersticial tetraédrico y B uno octaédrico [7].

A partir de la estructura espinela podemos formar parte de la estructura de la hexaferrita. Pensemos en bloques, que llamaremos S, los cuales consisten en dos espinelas unitarias, por tanto tendrán una fórmula unitaria $\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$, y es equivalente a la unidad S_2 . Por lo tanto, cada bloque S consiste de dos capas de cuatro átomos de oxígeno con tres átomos metálicos entre cada capa; en cuatro sitios octaédricos, donde el catión está rodeado por seis aniones de oxígeno, y dos sitios tetraédricos, donde cuatro aniones de oxígeno rodean al catión [3].

Ahora pensemos en otro tipo de bloques, que llamaremos R, los cuales consisten de tres capas de cuatro átomos de oxígeno cada una, empaquetadas hexagonalmente, pero uno de los átomos de oxígeno en el centro de la capa es remplazado por un átomo de bario de tamaño similar, dando la fórmula unitaria $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$. El único átomo de bario en el bloque crea una asimetría en algunos de los sitios de cationes, dando como resultado cinco sitios octaédricos, sin sitios tetraédricos ya que son empujados hacia sitios octaédricos por el átomo de bario voluminoso, y un sitio bipiramidal trigonal pentacoordinado en el cual el catión está

rodeado por cinco aniones oxígeno, una posición única que sólo se encuentra en el bloque R.

La unidad molecular de la ferrita tipo M, a la cual pertenece la hexaferrita de bario, está hecha a partir de un bloque S y un bloque R, con una superposición de las capas de empaquetamiento hexagonal y cúbico. El plano basal que contiene el átomo de bario es un plano espejo, y los dos bloques S por encima y por debajo del bloque R están, por tanto, rotados 180° alrededor del eje c uno del otro. Entonces se requiere un bloque R espejo, R^* , para continuar la estructura, y es por esta razón que la celda unitaria requiere dos unidades moleculares M, dando la celda unitaria de la forma SRS^*R^* , donde $*$ = a una rotación del bloque en 180° alrededor del eje c , como se muestra en la figura 1.14 (a). Las vistas en perspectiva de la estructura se muestran en la figura 1.14 (b)-(c), mientras que los poliedros de la estructura M, que incluyen el sitio bipiramidal del bloque R, se presentan en la figura 1.14 (d). La figura 1.14 (e) representa el apilamiento de los bloques S y R en la estructura M.

1.6.2 Propiedades magnéticas

Los únicos iones magnéticos en la BaM son los iones Fe^{3+} , cada uno con un momento de $5 \mu_B$. Estos se encuentran localizados en los tres tipos diferentes de sitios cristalográficos: tetraédricos, octaédricos y bipiramidal, descritos en la sección anterior. Los iones Fe^{3+} poseen sus momentos magnéticos en posición normal al plano de las capas de oxígeno, y por lo tanto paralelo o antiparalelo al eje c de la celda hexagonal, el cual es la dirección $\langle 0001 \rangle$. De los 24 iones Fe^{3+} por celda, cuatro se encuentran en los sitios tetraédricos, 18 en los sitios octaédricos y dos en los sitios bipiramidales. Comenzando con las direcciones de los espines conocidas de los iones Fe^{3+} en las secciones cúbicas de la celda, y aplicando los principios conocidos que gobiernan las interacciones de superintercambio, uno puede proceder ion a ion, a lo largo de la celda, y predecir el dirección de sus momentos de espín, es decir, si es $[0001]$ o $[000\bar{1}]$. En este sentido se llega a un valor predicho, por celda, de 16 iones con espines en una dirección y 8 con espín en la otra. Por tanto, el momento magnético por celda predicho $(16 - 8)(5) = 40 \mu_B$ por celda o $20 \mu_B$ por molécula de $BaFe_{12}O_{19}$. Esta cantidad corresponde con 100 emu/g o $A \text{ m}^2/\text{kg}$, lo cual corresponde exactamente con el valor de magnetización de saturación medido a $\sim 0K$. A $20^\circ C$, este valor disminuye hasta 72 emu/g o $A \text{ m}^2/\text{kg}$ y la temperatura de Curie es $450^\circ C$ [8].

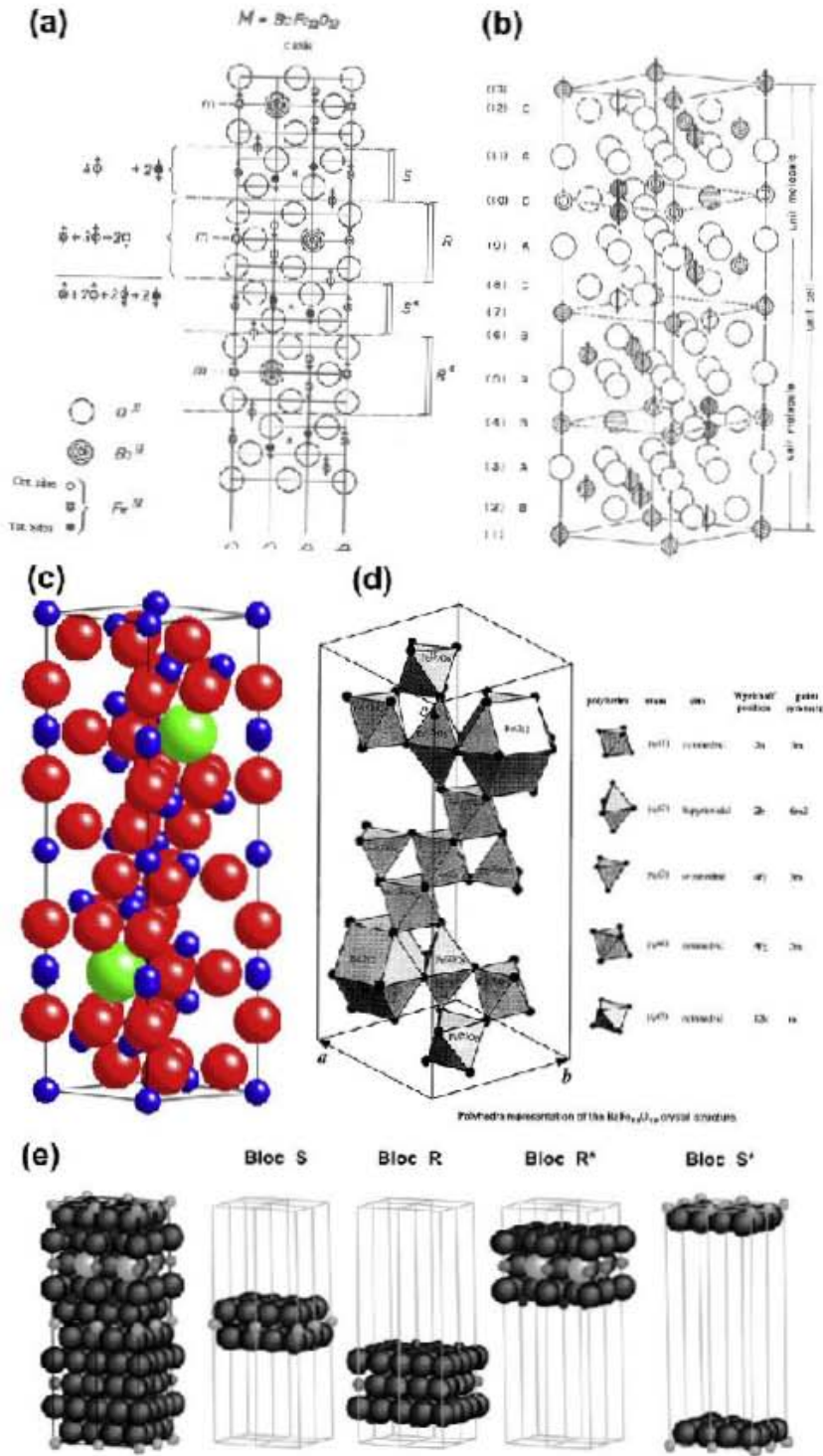


Figura 1.14. (a) Vista en sección transversal de la estructura de ferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) en la que las líneas verticales representan los ejes de simetría. (b) y (c) Vistas en perspectiva de la celda unitaria M, (d) Los poliedros de la celda unitaria M. (e) La secuencia de apilamiento RSR*S*. Las flechas indican las orientaciones de los momentos magnéticos de los cationes relativos al eje c, * = una rotación de 180° del bloque alrededor del eje c, m = plano espejo [3].

La BaM posee una anisotropía cristalina grande a lo largo del eje c. Si se encontrara en forma de partículas alineadas, de geometría esférica y monodominio, el campo de anisotropía de la hexaferrita de bario debería ser de 17 kOe (1350 kA m^{-1}) un valor muy grande comparado con los 310 Oe (25 kA m^{-1}) para magnetita [7]. El tamaño de grano de hexaferritas comerciales es típicamente de $1 \mu\text{m}$, lo cual es muy grande para pensar que se encuentran en el régimen de partículas monodominio. Considerando $K = 33 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$, $T_C = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ y $M_s = 380 \text{ emu/cm}^3$, se puede estimar un tamaño crítico de comportamiento monodominio del orden de 100 nm ($0.1 \mu\text{m}$) [8]. Por lo tanto, la inversión de la magnetización debe tomar lugar mediante nucleación y movimiento de paredes. La coercitividad podría, en principio, incrementarse haciendo las partículas más pequeñas y/o más suaves y con menos imperfecciones cristalinas, con la finalidad de disminuir el número de sitios para la nucleación de pared.

La coercitividad de las ferritas tipo M tiene una dependencia poco usual con la temperatura, es decir, la coercitividad aumenta conforme aumenta también la temperatura, pasando por un máximo alrededor de 500 K (mostrado en la figura 1.15); lo cual refleja la dependencia del campo de anisotropía con la temperatura. Los imanes de ferrita dependen de una estructura densa de granos isotrópicos muy finos, o de granos orientados, para incrementar su coercitividad [9]. La variación de la coercitividad como función del tamaño de partícula, presentada en la figura 1.16, muestra que las partículas más pequeñas, donde $2R$ es mucho menor a 100 nm, son superparamagnéticas. En la misma figura 1.16 es de notar que existe una región entre 100 y 1000 nm ($1 \mu\text{m}$) donde el comportamiento de la coercitividad es plano, es decir casi constante, antes de decaer como $1/R$ para partículas de mayor tamaño, esto es que para $D > 1000 \text{ nm}$ se puede considerar que $H_c \sim 1/D$.

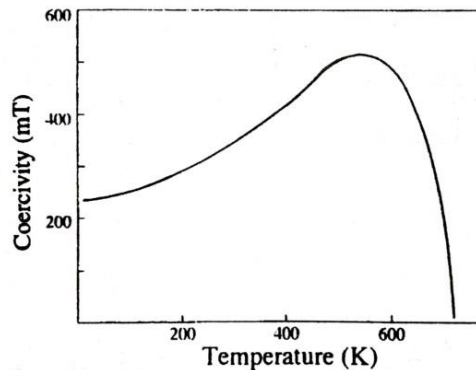


Figura 1.15. Dependencia de la coercitividad con la temperatura de polvo de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [9].

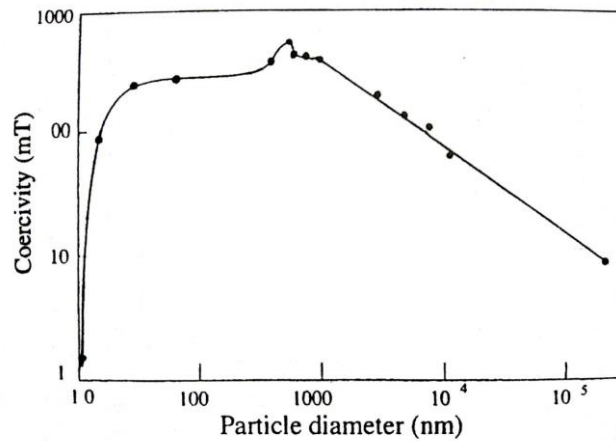
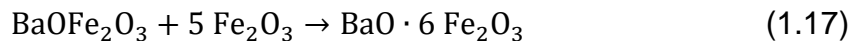
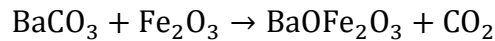


Figura 1.16. Variación de la coercitividad de BaFe₁₂O₁₉ como función del tamaño de partícula [9].

1.6.3 Método clásico de obtención de imanes de ferrita

El método clásico de preparación de BaM involucra la combustión de la mezcla estequiométrica de carbonato de bario (BaCO₃) y de óxido de hierro (α-Fe₂O₃) a altas temperaturas (superiores a 1200 °C). De manera práctica, la hexaferrita es formada mediante la mezcla, en medio seco o húmedo, de las correctas proporciones de BaCO₃ y de α-Fe₂O₃; seguido de una reacción llevada a cabo entre 1000 °C y 1350 °C, la cual puede considerarse que se desarrolla en dos etapas:



Posteriormente, la mezcla que ha reaccionado, es triturada y molida; el polvo es entonces prensado en un molde de la forma deseada. Si el objetivo es producir un imán anisotrópico con una orientación preferencial, durante la etapa de prensado, las partículas deben alinearse mediante la aplicación de un campo magnético a través de la cavidad del molde. Finalmente, la mezcla compactada es sinterizada a una temperatura en un intervalo entre 1100-1300 °C. Los pasos en la producción de imanes de ferrita son resumidos en la figura 1.17.

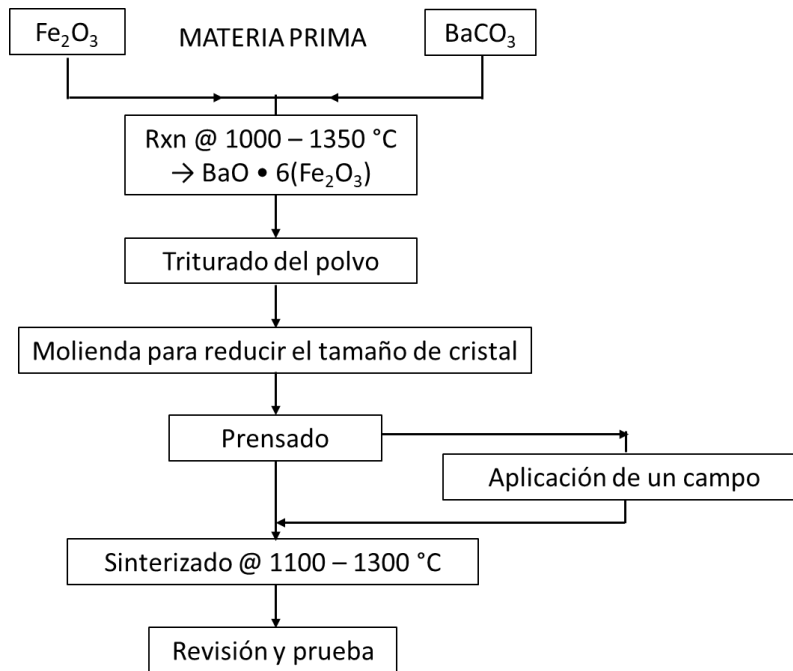


Figura 1.17 Producción de imanes cerámicos de ferrita (adaptado de [12]).

Los imanes permanentes de ferrita están fabricados en formas isotrópicas y anisotrópicas, disponiendo así de un amplio intervalo de propiedades. También son de mencionar las posibles variables de proceso, las cuales incluyen el tamaño de partícula, la naturaleza de las impurezas, la secuencia de molienda, la duración y temperaturas usadas en las etapas de reacción y sinterización. El proceso más sencillo es el utilizado para imanes isotrópicos, en el cual el polvo molido se prensa en un molde simple sin la aplicación de un campo. Para imanes anisotrópicos es mejor utilizar un lecho húmedo en el cual el fluido actúa como un lubricante que permite el alineamiento del polvo con el campo magnético aplicado.

Como se presentó en la sección anterior (1.6.2), en la BaM el campo coercitivo es inverso al tamaño de grano dentro de cierto intervalo; sin embargo, es difícil obtener partículas ultrafinas ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) y monodispersas por el método cerámico convencional (reacción en estado sólido), ya que al requerir una alta temperatura de calcinación ($> 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) ésta induce sinterización y agregación de partículas [13]. En el caso de partículas ultrafinas se pueden esperar propiedades magnéticas peculiares en comparación con las observadas en materiales sinterizados (tabla 1.2). Por una parte el valor de H_c aumenta mientras que las pérdidas magnéticas disminuyen y, por otro lado, los valores de la magnetización de saturación y los campos coercitivos se observan inferiores a los esperados para este tipo de partículas. Este comportamiento puede explicarse a través de efectos de superficie, tamaño y morfología de la partícula, impurezas o defectos cristalográficos, inclusive por efecto de un comportamiento de tipo

superparamagnético (sección 1.7.1.3). En cualquier caso, las propiedades magnéticas de estos materiales dependen de la microestructura y ésta depende del método de preparación [14].

En las últimas décadas, una gran variedad de métodos químicos se han desarrollado para obtener partículas pequeñas de óxidos mezclados; todos requieren de un proceso a baja temperatura con el objetivo de controlar el crecimiento de las partículas en una primera etapa de síntesis. Sin embargo, la obtención de partículas de tamaños pequeños y homogéneos, con una alta pureza química o en un estado cristalino reúne una gran variedad de complejidades [14]. Algunos de estos métodos químicos de bajas temperaturas reportados para la formación de partículas ultrafinas de hexaferrita de bario son: coprecipitación, hidrotermal, sol-gel, microemulsión, precursor de citrato, cristalización vítrea, sonoquímico y activación mecanoquímica, entre muchos otros [5]. En la tabla 1.2 se presenta un resumen de diversos trabajos reportados sobre la síntesis de hexaferrita de bario.

Tabla 1.2. Algunos trabajos reportados sobre síntesis de hexaferrita de bario por diferentes métodos, tamaños de grano/partícula obtenidos y parámetros magnéticos.

| Composición | Método de síntesis | $D_{\text{grano/partícula}}$ | M_s (emu/g) | H_c (kOe) | $(BH)_{\text{max}}$ (kJ/m ³) | Ref. |
|------------------------------------|---|------------------------------|------------------|----------------|---|------|
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Sol-gel, 900 °C | 200 nm | 55.7 | 5.9 | - | [15] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Fundición de sales, 700 °C | 100 nm | 61.5 | 4.7 | - | [16] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Síntesis hidrotermal, 1000 °C | 1-1.5 µm | 61.8 | 2.3 | - | [17] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Cristalización en gel, 950 °C | 100 nm | 52.1 | 4.52 | - | [18] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Sol-gel (fibras), 1000 °C | < 1 µm | 63.8 | 5.38 | - | [19] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Síntesis hidrotermal, 250°C/2-25h | 1-3 µm | 40-52 | 1.35-1.45 | - | [20] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Síntesis por combustión y sinterización a 1100 °C | - | 50.3 | 3 | 3.6 | [21] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Sol-gel y calcinación a 1100 °C | 50-400 nm | 71.15-71.63 | 4.94-6.46 | - | [22] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Rocío pirolítico ultrasónico, 850-950 °C | 29-44 nm | 48.8-63.2 | 4.6-5.74 | - | [23] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Método química con citrato de sodio, 900 °C | 0.5-1 µm | 51.43 | 5.2 | - | [24] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Reacción en estado sólido, 1100-1175 °C | < 1 µm | 54-59 | 3.3-3.74 | - | [25] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Síntesis por estado sólido y sinterización a 1300 °C | 0.35-0.55 µm | 49.08 | 1.005 | - | [26] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Co-precipitación a < 50 °C y calcinación a 600-900 °C | 20-100 nm | Hasta 60 | Hasta 5.25 | - | [27] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Síntesis hidrotermal, 180-280 °C | 50 nm | 40 | 1.2 | - | [28] |

| | | | | | | |
|---|--|---------------|-------------|------------|------------|------|
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Co-precipitación a 90 °C y calcinación a 500-1200 °C | 37-87 nm | Hasta 46 | Hasta 5.28 | - | [29] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Sol-gel y calcinación a 950 °C | 40-300 nm | Hasta 65.3 | Hasta 5.3 | Hasta 7.6 | [30] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Método del precursor de oxalato y calcinación a 900-1200 °C | 1-20 μm | Hasta 70.25 | Hasta 0.84 | - | [31] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Activación mecánica y calcinación a 750-1000 °C | 130-300 nm | Hasta 40 | Hasta 4.5 | - | [32] |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | Co-precipitación modificado y sinterización por SPS a 800 °C (nanocintas) | 100-300 nm | 65.5 | 1.4 | - | [33] |
| BaMeFe ₁₁ O ₁₉ (Me = Fe, Al, Bi, Cr y Mn) | Método hidrotermal dinámico (220 °C por 8 h) y calcinación a 900-1000 °C (por 2 horas) | 400 nm - 2 μm | Hasta 61.1 | Hasta 4.3 | Hasta 7.47 | [34] |

1.7 Nanopartículas

En las últimas décadas, han surgido nuevas orientaciones en la investigación moderna, ampliamente definidas como “*ciencia a nanoescala*” y “*nanotecnología*”. Estas nuevas tendencias involucran la habilidad para fabricar, caracterizar y manipular estructuras artificiales cuyas características están controladas a nivel nanométrico. Los materiales en nanoescala frecuentemente muestran un comportamiento intermedio entre el de un sólido macroscópico y el de un sistema atómico o molecular. Ya que el número de átomos en la superficie del cristal representa una fracción significativa del número total de átomos en el sistema, será, por lo tanto, una gran influencia en las propiedades globales del cristal.

Para entender muchas de las propiedades observadas en los sistemas nanométricos, es necesario hacerlo mediante las leyes de la mecánica cuántica. Un aspecto fundamental de la mecánica cuántica es la dualidad onda-partícula, introducida por *de Broglie*. Cuando el tamaño de un sistema físico comienza a ser comparable con la longitud de onda de las partículas que interactúan con dicho sistema, el comportamiento de las partículas se describe mejor por las reglas de la mecánica cuántica. Toda la información necesaria acerca de la partícula se obtiene por la resolución de su ecuación de *Schrödinger*. Las soluciones de esta ecuación representan los estados físicos posibles en los cuales se puede encontrar el sistema.

Utilizando el concepto de dualidad onda-partícula se puede, por ejemplo, dar una explicación simple del comportamiento de las cargas en un nanocristal semiconductor. En un semiconductor inorgánico macroscópico, los electrones de

la banda de conducción son libres de moverse a través del cristal, y su movimiento puede describirse satisfactoriamente con una combinación lineal de ondas planas cuya longitud de onda es generalmente del orden de nanómetros. Esto significa que, cuando el tamaño de un sólido semiconductor es comparable con estas longitudes de onda, un portador libre confinado en esta estructura se comportará como una partícula en un pozo de potencial. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger en cada caso son las ondas estacionarias confinadas en el pozo de potencial y las energías asociadas con dos distintas longitudes de onda son, en general, diferentes y discontinuas. Esto significa que las energías de la partícula no pueden tomar cualquier valor arbitrario, y que el sistema exhibe un espectro de niveles de energía discretos. El sistema es entonces referido como *confinamiento cuántico*. En la figura 1.18 se observa cómo, al unir muchos átomos juntos hasta llegar a un sólido macroscópico, los niveles de energía discretos en los orbitales moleculares se unen formando bandas de energía.

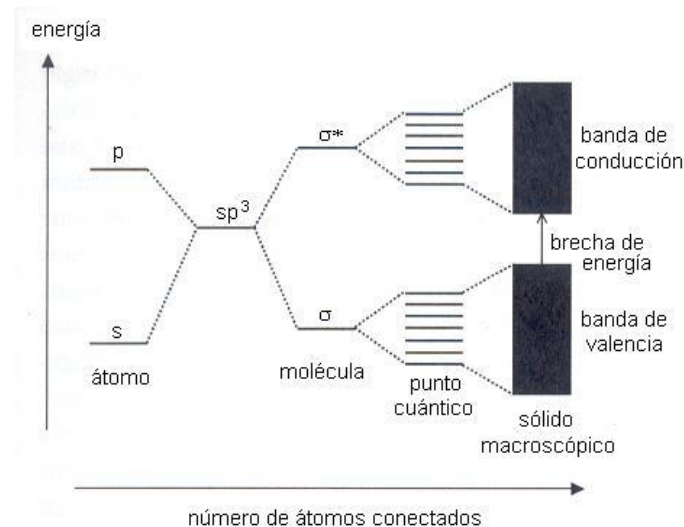


Figura 1.18. Niveles de energía electrónicos según el número de átomos ligados (adaptado de [35]).

A la par del interés que han despertado los sistemas a nivel nanométrico, se han desarrollado una serie de métodos generales para la síntesis de nanopartículas, la mayoría de ellos pueden ser también utilizados para la preparación de partículas magnéticas. Una característica esencial en su síntesis es la preparación de partículas de un tamaño y forma definidos, por lo menos, la dispersión debe ser pequeña y controlable ya que las características magnéticas de las partículas, dependen del tamaño de las mismas, ya que como se ha mencionado anteriormente, los parámetros magnéticos varían en función del tamaño de las partículas, sin embargo es importante profundizar en algunos conceptos de interés para el desarrollo de este trabajo.

1.7.1 Magnetismo en nanopartículas

1.7.1.1 Partículas monodominio

Recordemos que el campo coercitivo es la propiedad más sensible en los materiales ferromagnéticos y uno de los más importantes criterios de selección para aplicaciones prácticas. Se observa que, en general, el campo coercitivo en partículas ferromagnéticas pequeñas se incrementa conforme la partícula disminuye su tamaño. El incremento del campo coercitivo con la reducción del tamaño de partícula ha sido considerado como evidencia substancial de la existencia de partículas monodominio. Sin embargo, en partículas con tamaños menores a un valor característico, es decir a un diámetro crítico D_{sd} , pueden observar la disminución en el campo coercitivo con la disminución del tamaño si la temperatura es mayor que la llamada *temperatura de bloqueo*, T_B , definida más adelante (sección 1.7.1.3).

El estado multidominio es energéticamente favorable si la energía consumida para la formación de las paredes de dominio es menor que la diferencia entre las energías magnetostáticas de los estados mono- y multidominio. Como las dimensiones de la muestra se ven disminuidas, las contribuciones relativas de los diferentes términos que contribuyen a la energía total de la muestra ferromagnética cambian, y la energía de las paredes de dominio comienzan a ser más importantes que la energía magnetostática. Existe un tamaño crítico de la muestra, D_{sd} , al cual es favorable energéticamente eliminar las paredes de dominio. Una partícula con un tamaño menor al tamaño crítico de partícula, debe consistir de un monodominio magnético (llamado partícula monodominio). La configuración de la magnetización, dentro de una partícula monodominio depende fuertemente de la anisotropía magnética y de la forma de la partícula, algunos ejemplos de esto se ilustran en la figura 1.19.

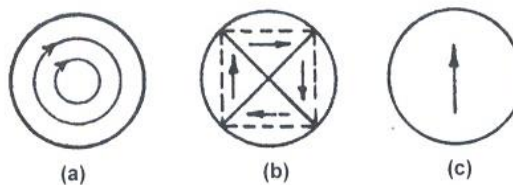


Figura 1.19. Tipos de magnetización en esferas pequeñas. (a) Anisotropía baja; (b) anisotropía alta en un cristal cúbico; y (c) partícula monodominio de un cristal uniaxial [36].

Si la partícula ferromagnética de forma esférica (o elipsoidal) tiene una anisotropía cristalina tan pequeña que pueda considerarse despreciable, se espera que el momento magnético atómico se posicionen a lo largo de anillos cerrados (figura 1.19 (a)), así el momento magnético total de la partícula es igual a cero. Por otra parte, si la anisotropía es relativamente alta, se espera que la mayoría de los

momentos magnéticos se sitúen en las direcciones fáciles de magnetización, (figura 1.19 (b)), por ejemplo para el caso de una anisotropía uniaxial fuerte, la partícula monodominio tendrá una magnetización uniforme a lo largo del único eje fácil y actuar incluso como un imán permanente (figura 1.19 (c))

1.7.1.2 Efectos de forma

En general, el estado de mínima energía de una partícula magnética depende de su tamaño, forma y, valor y carácter de su anisotropía (uniaxial o no). La forma de las nanopartículas puede influir en sus propiedades magnéticas de diferentes maneras. Por ejemplo, la electrodinámica clásica nos enseña que la magnetización homogénea es factible solamente para cuerpos elipsoidales, por lo tanto, la partícula monodominio ideal tiene que ser elipsoidal. Las distorsiones en la forma de la partícula puede inducir anisotropía adicional, estabilizando (o desestabilizando) el estado monodominio. Pequeñas desviaciones en la uniformidad del campo de magnetización dentro de las nanopartículas pueden jugar un papel esencial en la determinación de sus propiedades magnéticas (susceptibilidad, anisotropía, características de histéresis, etc.). Los efectos de superficie también pueden ser dependientes de la forma ya que el número relativo de átomos superficiales depende de la forma de las partículas.

Independientemente de la forma de la partícula, si su tamaño es pequeño comparado con el espesor de la pared, δ_w , y la longitud de intercambio, l_{ex} , el intercambio dominará sobre todos los mecanismos de interacción. Cada elemento de volumen de la partícula está estrechamente acoplado con todas las demás partes de la muestra. Las desviaciones grandes de la magnetización, provenientes del estado uniforme, son energéticamente desfavorables dado que los gastos asociados a la energía de interacción de corto alcance no pueden ser compensados por la interacción magnetostática de largo alcance, por lo tanto una primera aproximación de la configuración de todas las partículas, las cuales son pequeñas en comparación con la longitud de intercambio, es en estado uniforme.

Un ejemplo más de los efectos de forma en las propiedades magnéticas de nanopartículas es la sensibilidad de las interacciones dipolo-dipolo (magnetostáticas) entre las partículas según su forma. La interacción magnetostática de largo alcance es a menudo tratada de manera simplista, como si cada nanopartícula fuera un dipolo individual.

1.7.1.3 Superparamagnetismo

Aunque las nanopartículas reales pueden tener una estructura magnética compleja (no uniforme), por lo general un conjunto de partículas monodominio no interactuantes se comportan como un material paramagnético clásico, con un

momento magnético efectivo muy alto ($\sim 10^3 - 10^4 \mu_B$) por partícula. Si tenemos este conjunto de partículas a una temperatura T dada, en un campo aplicado H , y suponiendo que se alcanza el equilibrio termodinámico, habrá una distribución de Boltzmann de las orientaciones de μ con respecto a H . El momento promedio del conjunto en la dirección del campo es igual a

$$\langle \mu \rangle = \mu \cdot \Lambda(\mu H / kT) = \mu \cdot (\coth(\mu H / kT) - kT / \mu H) \quad (1.18)$$

Donde Λ es la función de Langevin y k es la constante de Boltzmann. Dado que la ecuación (1.18) es típica de un paramagnético clásico y μ es la magnetización total de la nanopartícula y, por tanto, mucho mayor que cualquier momento magnético atómico, el comportamiento de la magnetización de este modo ha sido llamado superparamagnetismo. La ecuación (1.18) puede utilizarse para la determinación del momento magnético y la magnetización promedio, $M_s = \mu / V$, de nanopartículas superparamagnéticas (donde V es el volumen de la partícula).

La ecuación (1.18) es válida si la energía térmica (suministrada a la temperatura en la que se realiza el experimento) es suficiente para equilibrar la magnetización de un sistema acoplado en un tiempo corto, en comparación con el del experimento. Esto es posible en el caso de una energía de anisotropía despreciable. Sin embargo, las partículas monodominio reales no son generalmente isotrópicas en sus propiedades, sino que existen contribuciones anisotrópicas en su energía; éstas pueden provenir de la forma de la nanopartícula, esfuerzos externos impuestos debido al entorno y a la deformación de la red en las capas superficiales de la partícula y de la estructura cristalina en sí misma (anisotropía magnetocristalina).

La energía de anisotropía en una partícula monodominio es proporcional, en una primera aproximación, a su volumen V . Para el caso más simple de la anisotropía uniaxial la barrera de energía asociada, apartando las direcciones de fácil magnetización, es proporcional a KV , donde K es la constante de anisotropía. Con la disminución del tamaño de partícula, la energía de anisotropía disminuye y, para un tamaño de partícula menor que un valor característico, ésta comienza a ser muy baja hasta ser comparable o menor que la energía térmica $k_B T$. Esto implica que la barrera de energía necesaria para la inversión de la magnetización pueda ser superada, y así el momento magnético total de la partícula pueda fluctuar térmicamente, como un momento magnético atómico simple en un material paramagnético. El momento magnético total de la partícula puede rotar libremente, mientras que los momentos magnéticos dentro de la partícula permanecen acoplados magnéticamente (ferro- o antiferromagnéticamente). En este caso, un conjunto de nanopartículas acopladas pueden aproximarse rápidamente al equilibrio térmico si el campo magnético externo o la temperatura cambian.

El comportamiento magnético observado en un conjunto de nanopartículas acopladas depende del valor del tiempo de medición (τ_m) (o “ventana de tiempo”) de la técnica experimental específica con respecto al tiempo de relajación (τ), el cual está asociado con las barreras de energía que se superen. En el caso de nanopartículas monodominio no interactuantes con simetría magnética uniaxial, el tiempo de relajación está dado por la ley de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a / k_B T) \quad (1.19)$$

Donde E_a es la energía de activación. El valor de τ_0 está típicamente en el intervalo entre $10^{-13} - 10^{-9}$ segundos. Si $\tau_m \gg \tau$, la relajación aparece más rápido que el tiempo promedio de la orientación de la magnetización y, observado en una ventana de tiempo experimental, el conjunto de partículas se comporta como un sistema paramagnético (estado superparamagnético). Ciertamente, no hay histéresis en el estado superparamagnético. Por el contrario, si $\tau_m \ll \tau$, la relajación aparece más lenta que las propiedades fuera del equilibrio termodinámico y la muestra se observa con orden magnético (estado bloqueado). La temperatura de bloqueo T_B , que separa esos dos estados, se define como la temperatura a la cual $\tau_m = \tau$.

El valor exacto de T_B es en cierto modo ambiguo, debido a la desigualdad de partículas y a la elección bastante arbitraria de τ_m . Además de que T_B no tiene una definición única ya que los valores de τ_m dependen de la técnica experimental que se utilice. Por ejemplo, en espectroscopía Mössbauer, τ_m es típicamente de unos pocos nanosegundos (10^{-9} s), mientras que en medidas de magnetización estáticas, τ_m es típicamente del orden de 1s. Así, las mismas nanopartículas pueden observarse en un estado superparamagnético en experimentos de magnetización estática y, a la misma temperatura, observarse en estado bloqueado en experimentos de espectroscopia Mössbauer. En cualquier caso, la T_B aumenta con el incremento del tamaño de la nanopartícula y, para un tamaño dado, se incrementa con la disminución del tiempo de medición.

1.7.1.4. Imanes permanentes nanoestructurados

Una clase interesante de imanes permanentes son los materiales nanoestructurados anisotrópicos. Un ejemplo de estos materiales lo observamos en la aleación mecánica de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Fe}$. Esencialmente, estos materiales consisten en granos fuertemente acoplados cuyos radios son típicamente del orden de 50 nm o menos. Desde un punto de vista fundamental, estas nanoestructuras están íntimamente relacionadas con los imanes amorfos ya que su comportamiento refleja una competencia entre las contribuciones de intercambio y de anisotropía.

En estos materiales, esencialmente, la interacción de intercambio favorece la alineación paralela de los espines mientras que, debido a que existe una disposición aleatoria de los ejes fáciles, ésta tiende a desalinearse los espines. En los imanes permanentes el intercambio intergranular aumenta la remanencia mientras que reduce la coercitividad [9]; sin embargo en el caso de las aplicaciones como medios de grabación magnética este intercambio intergranular no es deseable, ya que esto reduce la densidad de almacenamiento factible por la formación de extensas regiones magnéticas acopladas por intercambio.

Los imanes nanocristalinos pueden ser tratados, en una aproximación burda, como un conjunto de partículas desalineadas y no interactuante donde el eje fácil es diferente en cada grano pero la magnetización local es paralela a dicho eje. En la práctica, esta aproximación puede usarse para describir el régimen débilmente acoplado, donde la anisotropía domina o, bien, el acoplamiento de intercambio intergranular es muy débil. Además se puede considerar al ciclo de histéresis como la superposición de los lazos de los granos individuales y así pensar que el ancho del ciclo está determinado por las coercitividades de los granos individuales. Esto significa que, con un diseño apropiado, un imán nanoestructurado con orientación aleatoria, podrían alcanzar altas coercitividades.

Es posible mejorar la remanencia de un ensamble de granos mediante intercambio intergranular, ya que el intercambio favorece el alineamiento paralelo de los espines a lo largo del imán. Por otra parte, interacciones intergranulares muy fuertes ocasionan que la inversión magnética se convierta en un efecto cooperativo que involucre a muchos granos, lo cual se vería acompañado de una fuerte reducción de la coercitividad.

1.8. Método de hidrólisis forzada en poliol

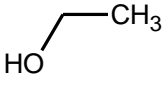
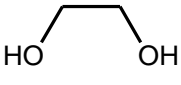
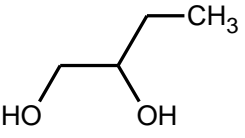
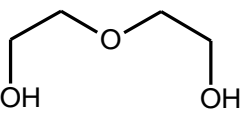
El método de *hidrólisis forzada en poliol*, conocido también simplemente como *método poliol* [37], es un método de síntesis de nanopartículas con una distribución de tamaño estrecha, de acuerdo con lo informado en la literatura; además se ha observado que estas nanopartículas poseen una alta cristalinidad e incluso se reporta un buen control en el tamaño promedio y forma de las mismas [38].

Este método de síntesis, clasificado como de “química suave”, se origina debido al interés en la producción de partículas metálicas de tamaño reducido para aplicaciones tecnológicas. Fiévet *et. al.* lo describieron en 1989 como: “un nuevo proceso para preparar polvos finamente divididos de metales fácilmente reducibles (como los metales preciosos y el cobre) o metales menos reducibles (como cobalto, níquel, cadmio o plomo) por precipitación en polioles líquidos” [39]. El

método consiste básicamente en la disolución de una sal inorgánica (cloruros, nitratos, acetatos, etc.), la cual posee al metal que se desea obtener (por ejemplo, sales de hierro, cobalto, zinc, etc), en un alcohol polihídrico (es decir, un α -diol) o poliol (dietilenglicol, propanediol, tetraetilenglicol, etc). Esta mezcla se calienta hasta la ebullición, donde se mantiene en reacción durante unas horas hasta obtener las nanopartículas como un precipitado, el cual se puede separar posteriormente por métodos físicos (centrifugación).

Utilizar un poliol como disolvente ofrece dos principales ventajas: altas constantes dieléctricas que permiten disolver diversos compuestos inorgánicos, y altos puntos de ebullición (tabla 1.3), lo que ofrece un amplio intervalo de temperaturas de operación (desde 25°C hasta la temperatura de ebullición del poliol empleado) para preparar compuestos inorgánicos a relativa baja temperatura. Este intervalo permite reacciones que no pueden llevarse a cabo en solución acuosa a presión atmosférica [40]. Además, debido a sus propiedades quelantes, los polioles también son disolventes capaces de formar complejos de coordinación con muchos cationes metálicos. Por lo tanto, por una parte, pueden formar especies intermedias reactivas y, por otra, adsorber sobre la superficie de las partículas en crecimiento, evitando así la agregación de las mismas [41].

Tabla 1.3. Valores de la constante dieléctrica y punto de ebullición de algunos disolventes.

| | <i>Agua</i> | <i>Etanol</i> | <i>1,2- etanediol</i> | <i>1,2- butanediol</i> | <i>Dietilenglicol</i> |
|----------------------|------------------|---|---|--|---|
| Molécula | H ₂ O |  |  |  |  |
| T _{eb} (°C) | 100 | 78.5 | 198 | 192 | 245 |
| ϵ_r | 78.5 | 24 | 38 | 22 | 32 |

Otra ventaja que posee este método de síntesis, como está reportado ampliamente en la literatura, es la versatilidad del mismo [42]. A través de la modificación de los parámetros que intervienen en la síntesis, tales como: el tipo de poliol utilizado como medio de reacción, las sales de partida, la temperatura y rapidez de calentamiento, la concentración de las sales o la relación entre los metales y la cantidad de agua, entre otros, es posible obtener nanopartículas metálicas, óxidos o sales de hidroxilo, controlando la estructura y composición del material deseado [43], el tamaño y la morfología de las nanopartículas [44] o incluso su estado de agregación (monodispersas o en cúmulos) [45].

En nuestro particular interés en la obtención de óxidos, un parámetro importante en la síntesis por el método de poliol es la relación de hidrólisis (h), definida como

“la relación molar agua/metal(es)” [43]. En el proceso de síntesis, al aumentar la temperatura y alcanzar el punto de ebullición del poliol, éste actúa como un agente reductor favoreciendo la formación de partículas metálicas. Sin embargo al agregar agua a nuestro sistema cerrado, el agua permanece en la solución y el poder reductor del poliol se inhibe, lo cual estabiliza las fases intermedias de reacción, precipitando como óxidos y no como metales [46]. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que este efecto dependerá de cada sistema, es decir de las sales utilizadas y del medio poliol [44]. La figura 1.20 presenta un esquema general del proceso de obtención de óxidos, o hidróxidos, partiendo de sal de acetato (Ac) de cierto metal (M).

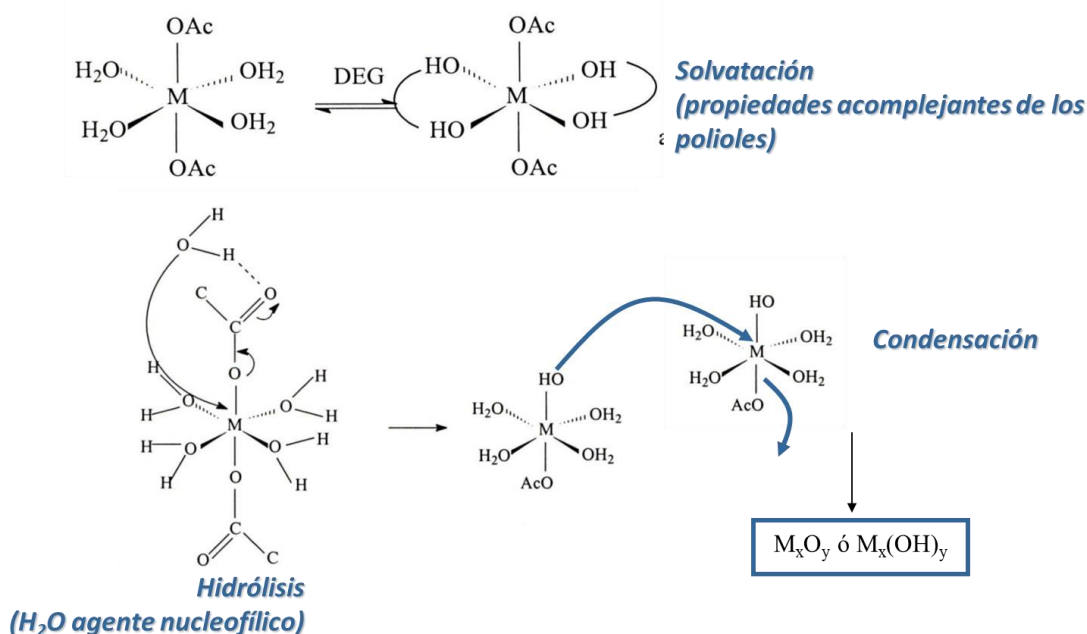


Figura 1.20. Esquema de las reacciones de solvatación, hidrólisis y condensación, presentes en el proceso de obtención de óxidos (o hidróxidos) mediante el método poliol (adaptado de [47]).

Un ejemplo de la influencia de los parámetros en la síntesis por este método lo observamos en el trabajo de Poul, *et. al.* [46], donde se evalúa la influencia del anión presente en los reactivos para favorecer la síntesis de óxidos. También se evalúa la influencia de la relación de hidrólisis, la temperatura de reacción y el tipo de poliol utilizado. El efecto que estos parámetros tienen sobre el producto de síntesis también se estudia en función del catión de la sal de partida, es decir, para la obtención de óxidos de zinc, por ejemplo, la influencia de dichos parámetros puede variar en comparación con los necesarios para la obtención de óxido de cobalto.

1.9. Técnica de Sinterización Activada/Asistida por Corriente Eléctrica

La segunda etapa de este trabajo consiste en la formación de sólidos densos a partir de las muestras en polvo descritas en la sección anterior. La consolidación, o sinterización, de las muestras en polvo es indispensable en muchas aplicaciones en electrónica, como se tiene informado en la literatura [3],[48]. Sin embargo, se sabe que el valor de algunos parámetros magnéticos, como la coercitividad, disminuyen en gran medida con el incremento de las temperaturas de sinterización en los métodos convencionales, por lo que se han buscado alternativas que contrarresten este efecto [49].

Una de estas alternativas la presenta la Técnica de Sinterización Activada/Asistida por Corriente Eléctrica, o ECAS (por las siglas en inglés de *Electric Current Activated/Assisted Sintering*), ya que es utilizada para obtener materiales densos a relativas bajas temperaturas, e incluso permite la obtención de sólidos nanoestructurados [50]. La creciente importancia del método ECAS como herramienta de consolidación de polvos está demostrada por el gran número de artículos publicados que, como se muestra en la figura 1.21, presenta un crecimiento exponencial a partir del año 1999.

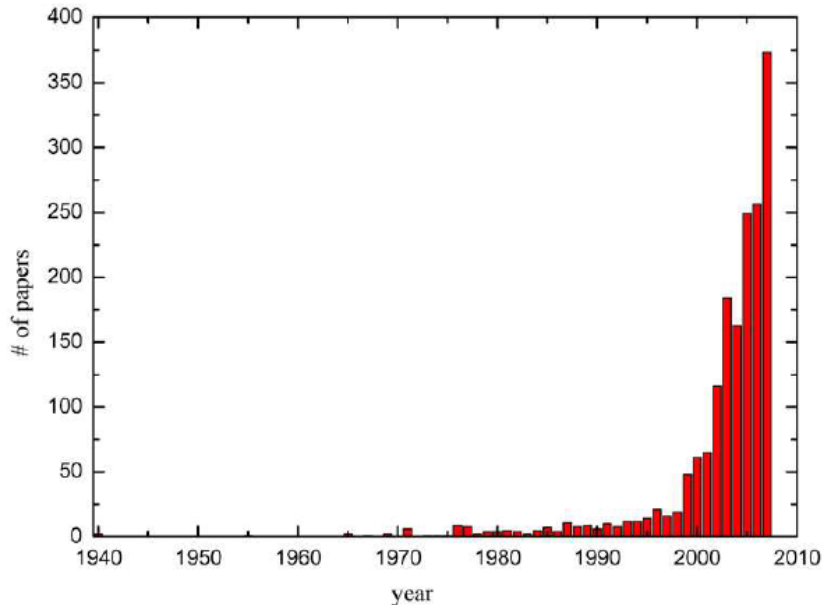


Figura1.21. Número de publicaciones relacionadas con los procesos ECAS [50].

Este creciente interés se basa en que esta técnica se caracteriza por tener ventajas tecnológicas y económicas sobre los métodos convencionales de sinterización, por ejemplo: gran rapidez de calentamiento (alcanzando hasta 1000

°C/min), temperaturas de sinterización bajas, tiempos de retención cortos (de fracciones de segundos a minutos), consolidación de polvos de difícil sinterización, eliminación de la necesidad de aditivos de sinterización, compactación en frío no necesaria, menor sensibilidad en las características de los polvos de partida y marcadas mejoras en las propiedades de los materiales consolidados. En particular, temperaturas y tiempos de procesamiento cortos dan la posibilidad de sinterizar polvos nanométricos con densidades cercanas a la teórica, reducidos crecimientos de grano y fronteras de grano limpias.

La técnica ECAS consiste, de manera general, en insertar el material en polvo (o un compacto en frío) dentro de un contenedor (molde, tubo, etc.) el cual es calentado y mantenido a la temperatura deseada, mientras se aplica una presión (típicamente de manera uniaxial) durante un intervalo de tiempo dado. El calor se proporciona mediante el paso de una corriente eléctrica a través del polvo y/o su contenedor, aprovechando así el consecuente efecto Joule.

Los polvos que se desea consolidar pueden ser eléctricamente conductores o aislantes. En el caso de los polvos conductores el contenedor puede ser conductor o aislante, pero en el caso de los polvos que son aislantes eléctricos el contenedor necesariamente debe ser conductor, con la finalidad de garantizar el cierre del circuito eléctrico. Los polvos conductores son calentados por efecto Joule y por transferencia de calor desde el contenedor y los electrodos, mientras que los polvos aislantes sólo son calentados por este último mecanismo. Los contenedores conductores pueden ser de grafito, cerámica o acero; los más utilizados son los de grafito aunque esto limita los niveles de presión aplicada, generalmente a 100 MPa, y proporciona un componente reductor al ambiente de sinterización.

Respecto a las características de la corriente aplicada, se han reportado diversas clasificaciones de los procesos ECAS. Sin embargo, en la opinión de algunos autores [50], las diversas técnicas de consolidación que hacen uso de corriente eléctrica, pueden dividirse en dos principales categorías: 1) Sinterización por resistencia o RS (por las siglas en inglés para *Resistance Sintering*) y; 2) Sinterización por descarga eléctrica o EDS (por las siglas en inglés para *Electric Discharge Sintering*).

La primera técnica (RS) involucra la aplicación de un voltaje bajo (del orden de decenas de volts) y corrientes altas (del orden de miles de amperes) que puede ser directa (DC), alterna (AC), rectificadas (RC), pulsada, etc. Por otro lado, el modo EDS usa la energía eléctrica en una batería de condensadores y posteriormente suministrada al polvo compactado. Con respecto a RS, durante la técnica EDS están típicamente involucrados altos voltajes y corrientes mayores,

siendo la energía eléctrica descargada a través de unos pocos pulsos intensos. Además el cambio de corriente con el tiempo (di/dt) durante el proceso EDS tiene el potencial de proporcionar una contribución significativa a la compactación por aprovechamiento de fenómenos electromagnéticos.

Durante los años de investigaciones científicas realizadas en los procesos RS, diversos nombres y acrónimos se han introducido en el diseño del proceso. La figura 1.22 muestra la distribución relativa de las diferentes designaciones adoptadas. Es importante mencionar que debe hacerse una distinción cuando se utiliza el término “plasma” para designar a uno de los diferentes procesos RS, de hecho en este caso la muestra no se encuentra inmersa en un ambiente de plasma externo, como en el caso del sinterizado de plasma real o en la sinterización por microondas.

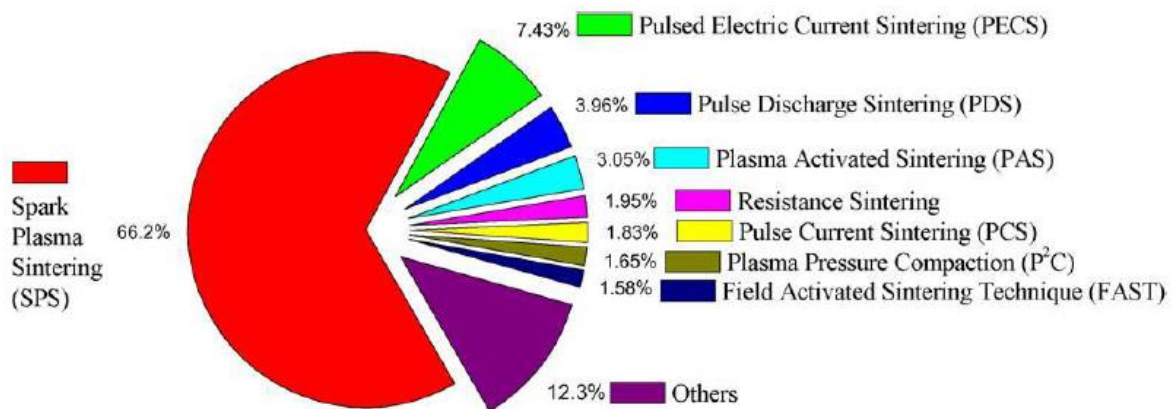


Figura 1.22 Designación de los procesos de sinterización por resistencia (RS) [50].

Sin embargo no es una excepción que diferentes nombres y acrónimos sean utilizados para indicar procesos que involucran la misma forma de corriente eléctrica o la utilización del mismo aparato. Por otro lado, en algunos casos se han utilizado diferentes nombres para designar procesos RS donde se aplican diferentes tipos de corriente o se han empleado diferentes aparatos.

Objetivos

Con base en los antecedentes presentados, el presente trabajo de investigación tiene como objetivos:

Generales:

- Obtener sólidos nanoestructurados del hexaferrita de bario, como material magnético con potenciales aplicaciones en imanes permanentes.
- Buscar una mejora en las propiedades magnéticas, acorde a lo publicado para sistemas similares.

Particulares:

- Preparación mediante la combinación de métodos de síntesis: precursores nanométricos por química suave (método poliol) y posterior sinterización activada por corriente pulsada (SPS).
- Determinar los parámetros óptimos utilizados en la síntesis en poliol que conduzcan a la obtención de sólidos de hexaferrita de bario nanoestructurados y de una sola fase.
- Determinar los parámetros óptimos utilizados en el proceso de sinterización que permitan la obtención de sólidos de hexaferrita de bario nanoestructurados y de una sola fase.
- Caracterizar magnéticamente los sólidos obtenidos para verificar que éstos cumplan con las características deseadas en un imán permanente.

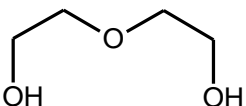
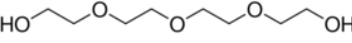
2. Procedimiento experimental

2.1 Síntesis de nanopartículas por el método poliol

Para la obtención de los precursores, es decir las nanopartículas, se hizo uso de dos tipos de sales de bario, con la finalidad de comparar la influencia del cambio de anión en nuestro sistema. Las sales de bario utilizadas fueron: nitrato de bario $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ marca *Alfa Aesar* con una pureza de 99 %; e hidróxido de bario hidratado $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ marca *Sigma Aldrich* con una pureza de 99.995 %. Por su parte, la sal de hierro utilizada se mantuvo sin variaciones, esta sal fue nitrato de hierro (III) nonahidratado $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ marca *Sigma Aldrich* con una pureza ≥ 98 %. Las respectivas sales de bario y hierro fueron disueltas en 500 mL de poliol, en la proporción estequiométrica correspondiente con la composición de la hexaferrita de bario (Ba:Fe 1:12).

En lo que respecta al disolvente, se emplearon dos tipos de poliol: dietilenglicol (DEG) y tetraetilenglicol (TTEG) ambos marca *Sigma Aldrich* con una pureza de 99 %; los valores de temperatura de ebullición y constante dieléctrica se presentan en la Tabla 2.1. Para el caso de las reacciones en las cuales se modificó el valor de la relación de hidrólisis, h , fue necesario agregar un excedente de agua de algunos mililitros. El volumen correspondiente a la cantidad de agua adicionada se restó del volumen de poliol colocado para mantener un volumen total de 500 mL.

Tabla 2.1. Propiedades de los polioles utilizados en las síntesis de nanopartículas.

| | <i>Dietilenglicol</i> | <i>Tetraetilenglicol</i> |
|----------------------|---|--|
| Molécula |  |  |
| T_{eb} (°C) | 245 | 328 |
| ϵ_r | 32 | 16 |
| PM (g/mol) | 106.12 | 194.23 |
| ρ (g/mL) | 1.118 | 1.125 |

El proceso de disolución de las sales se llevó a cabo durante tres horas con inyección de gas argón en la solución y agitación mecánica, a temperatura ambiente. Una vez disueltas las sales en el medio poliol, el flujo de gas fue retirado y la disolución fue calentada, con una rapidez de 6 °C/min, hasta su punto de ebullición, temperatura a la cual se dejó reaccionar durante tres horas más, manteniendo en condiciones de reflujo y agitación mecánica. La figura 2.1 muestra

un esquema y una fotografía del equipo utilizado en la síntesis de polioli. Una vez concluida la reacción, el sistema de calentamiento es apagado y el producto de la reacción, que es ahora una suspensión, se mantiene en agitación hasta llegar a temperatura ambiente.

Finalmente, la suspensión obtenida se lleva a centrifugación para separar las partículas obtenidas del medio de reacción. En este trabajo se utilizó una centrifuga marca *Beckman Coulter*, modelo *Allegra 64R*, operada a 22 000 rpm durante 20 min. Una vez removido el exceso de polioli, las partículas se lavaron por triplicado con etanol, con la finalidad de eliminar restos de disolvente, y el polvo separado se somete a un proceso de secado en estufa a 70 °C, en atmósfera de aire, toda una noche y molido en un mortero de ágata. Todas las reacciones realizadas en este trabajo se llevaron a cabo en el laboratorio *ITODYS* (por las siglas de *Traitements, Organisation et Dynamique des Systèmes*) de la Universidad de Paris 7, en Paris, Francia.

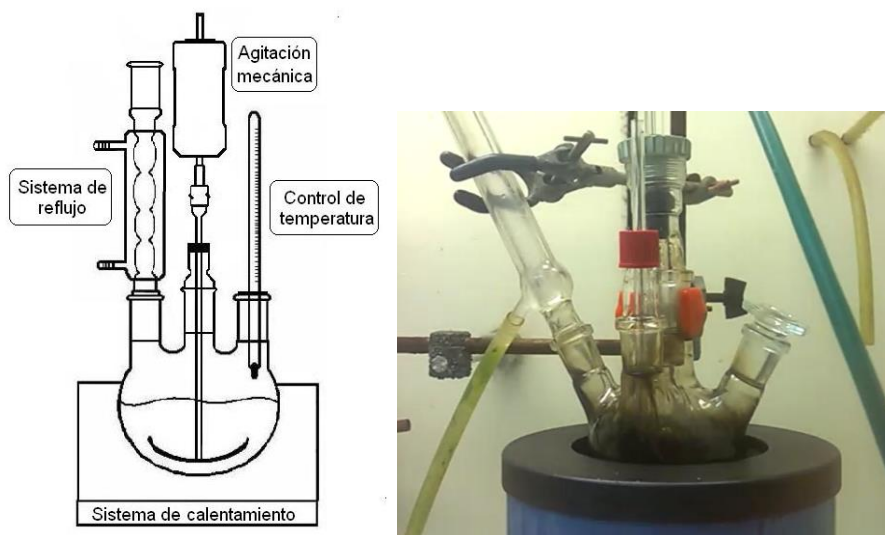


Figura 2.1. Sistema utilizado en la síntesis de nanopartículas por el método de polioli.

2.2 Tratamiento térmico de los polvos precursores

Después de la obtención de los polvos, éstos fueron calcinados en un horno a 800 °C, en atmósfera de aire, antes de someterlos al proceso de sinterización o consolidación. Este tratamiento térmico es necesario para la eliminación completa de material orgánico en los polvos, este material orgánico puede ser restos de disolvente o subproductos de reacción no eliminados con los lavados. La presencia de estos residuos puede ocasionar una explosión del molde de grafito utilizado en la sinterización, debido a la volatilización de éstos a altas temperaturas, típicamente a $T \geq 300$ °C, como se ha observado en trabajos

anteriores. La figura 2.2 muestra el perfil de temperatura del proceso de calcinación de los polvos obtenidos en las reacciones de síntesis.

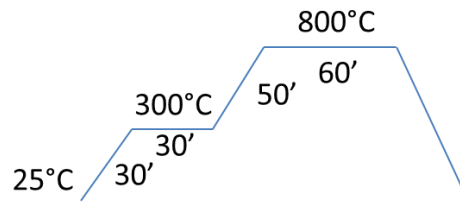


Figura 2.2. Perfil de temperatura al cual se calcinan los polvos obtenidos en la síntesis.

2.3 Obtención de los sólidos nanoestructurados (pastillas)

En el presente trabajo de investigación, la consolidación de las muestras en polvo se llevó a cabo haciendo uso del proceso ECAS - RS que, como ya se mencionó anteriormente, también se conoce como técnica *Spark Plasma Sintering*, o SPS. En la figura 2.3 se muestra la configuración básica de un sistema SPS. El sistema consta de un mecanismo de presurización vertical uniaxial, electrodos de pulsos especialmente diseñados con enfriador de agua incorporado, cámara de vacío refrigerada con agua, mecanismo de control de atmósferas de vacío/aire/argón, generador especial de pulsos DC, unidad de control de la refrigeración con agua, unidad de medición de la posición, unidad de medición de la temperatura, una unidad de aplicación de presión y varias unidades de bloqueo de seguridad [51].

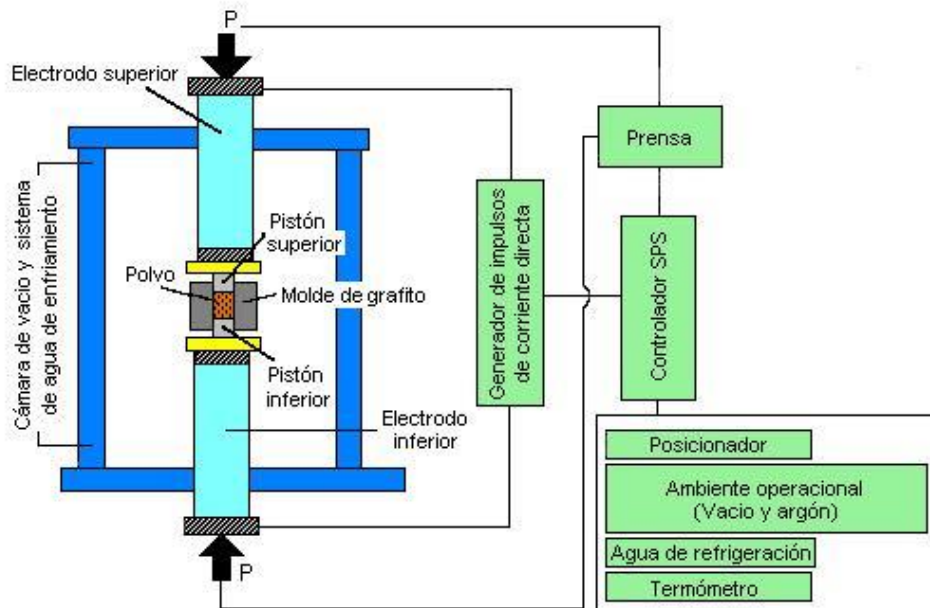


Figura 2.3. Configuración de un sistema SPS (Adaptado de [51]).

El proceso de sinterización de todas las muestras se llevó a cabo en condiciones de vacío, utilizando el equipo *SPS DR SINTER 515S SYNTEX* ubicado en el ICMPE (siglas para *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est*), CNRS, Thiais, Francia. Un gramo de la muestra en polvo es colocado dentro del dado de moldeo de 8 milímetros de diámetro interno, el cual es previamente recubierto con papel de grafito (*papyex*). Posteriormente este dado se coloca dentro de la cámara de vacío donde finalmente se aplicarán la presión y temperatura deseadas para consolidar el material. Ningún campo externo es aplicado para fomentar la alineación de las partículas, por lo que los sólidos obtenidos son isotrópicos. En este trabajo el proceso de sinterización se desarrolló utilizando dos tipos de condiciones, las cuales se describen a continuación.

Dado que uno de los objetivos de este trabajo es mantener los granos en escala nanométrica, se optó por utilizar inicialmente una temperatura de sinterización muy baja, es decir 290 °C, suficiente para consolidar los polvos. Una vez alcanzada la temperatura deseada, ésta se mantuvo por un tiempo de 8 minutos y, a manera de compensación por la temperatura baja, se aplicó una presión alta, es decir 600 MPa. En este caso, se utilizó un molde de carburo de tungsteno, ya que el grafito está limitado a una presión aplicada de 100 MPa. La figura 2.4 presenta los perfiles de presión y temperatura del proceso de sinterización.

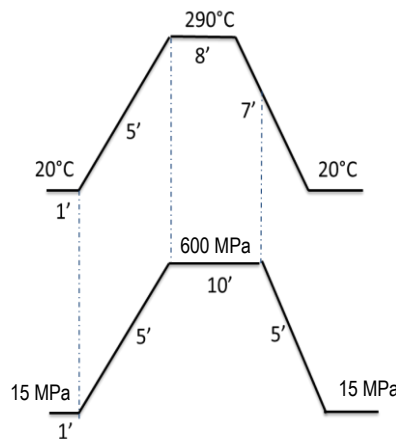


Figura 2.4. Proceso SPS utilizando baja temperatura (290 °C) y alta presión (600 MPa).

Con la finalidad de asegurar la obtención de la fase de BaM, se obtuvo un segundo lote de muestras utilizando una temperatura de sinterización de 800 °C (la misma que se utilizó para la calcinación), la cual se mantuvo durante 5 minutos, el tiempo se redujo con respecto al proceso anteriormente descrito a fin de evitar un crecimiento del tamaño de grano. Debido a que el aumento en la temperatura limita la presión aplicada en el sistema (por el tipo de contenedor, que en este caso fue un dado de grafito), para el proceso a altas temperaturas la presión

aplicada se redujo a 100 MPa (5.2 kN). Este proceso de sinterización se esquematiza en la figura 2.5.

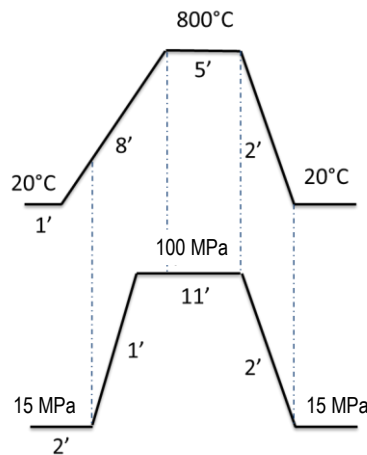


Figura 2.5. Proceso SPS utilizando alta temperatura (800 °C) y relativa baja presión (100 MPa).

2.4 Caracterización

Las muestras obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y magnetometría de muestra vibrante (VSM), técnicas que se describen a continuación con mayor detalle.

2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) en polvos es quizá la técnica más utilizada para la caracterización de materiales. Como su nombre lo indica, la muestra es, por lo general, en forma de polvo, aunque también es ampliamente utilizada para el estudio de partículas en suspensiones líquidas o sólidos policristalinos (materiales macroscópicos o películas delgadas) [52].

El término “polvo” se refiere a que los dominios cristalinos están orientados aleatoriamente en la muestra. En un patrón de difracción de RX, las posiciones y las intensidades en los picos son utilizadas para identificar la estructura fundamental (o fase) del material. Por ejemplo, las líneas de difracción del grafito serían diferentes a las de diamante aunque ambos están formados de átomos de carbono. Esta identificación de fases es importante porque, como ya se ha mencionado, las propiedades del material son altamente dependientes de la estructura cristalina.

En la actualidad, la radiación incidente más común en los equipos de DRX es la que proviene de una lámpara de cobre, sin embargo, para los compuestos que

contienen hierro, cuando se utiliza este tipo de radiación se observa el fenómeno de fluorescencia, por lo que la señal obtenida se atenúa y se corre el riesgo de perder información valiosa sobre la estructura de nuestro material; es por ello que en este trabajo, la caracterización por difracción de rayos x se llevó a cabo utilizando un equipo *Panalytical XPerPro* (ubicado en el laboratorio ITODYS) con un detector multicanal (*X'celerator*) usando radiación Co-K α ($\lambda = 1.7889 \text{ \AA}$) en el intervalo de $15^\circ > 2\theta < 100^\circ$ utilizando un paso de 0.25 durante 2s. Para el análisis a diferentes temperaturas *in situ* es necesario colocar una platina especial, la cual se calienta a las temperaturas programadas, además de realizarlo en condiciones de atmósfera inerte para evitar el deterioro del equipo.

El análisis de los patrones de difracción obtenidos se llevó a cabo utilizando refinamientos *Rietveld* con la ayuda del programa de cómputo *Material Analysis Using Diffraction* (MAUD), desarrollado por Lutterotti y colaboradores [53], [54]. El programa MAUD fue desarrollado para analizar espectros de difracción/reflectividad, basado principalmente en el método Rietveld [55], pero no limitado a éste, ya que el análisis se complementa simultáneamente con diferentes espectros por transformada de Fourier (multiespectro); lo que permite obtener simultáneamente la estructura cristalina, composición y microestructura de las fases analizadas, y los parámetros de textura y estrés residual (microesfuerzos). El programa utiliza el método RITA/RISTA y difiere de otros programas similares en la manera de abordar el efecto de ensanchamiento de pico, (ocasionado en este caso por la disminución del tamaño de partícula) ya que separa las contribuciones provenientes del equipo de las de la muestra. Eso facilita la eliminación de las aberraciones debidas al equipo en futuros análisis.

2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica es otra de las técnicas más utilizadas en la caracterización de materiales, ya que nos permite observar la morfología de los materiales sintetizados y/o corroborar el tamaño promedio de las partículas o granos del mismo. En este trabajo la información sobre el tamaño y la morfología de nuestros materiales sinterizados fue obtenida a partir de un microscopio electrónico de barrido *JEOL-JSM 6100* operado entre 20 y 35 kV, ubicado en el laboratorio ITODYS.

2.4.3 Densidad

Para determinar la densidad de los sólidos obtenidos después del proceso de sinterización (SPS) se utilizó un picnómetro marca *Micromeritics*, modelo *AccuPyc II 1340*, ubicado en el laboratorio ITODYS. Los cálculos de la densidad se llevan a cabo utilizando el método de desplazamiento de gas, el cual es más preciso y reproducible que el método tradicional de desplazamiento de agua de

Arquímedes. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (20 °C) y utilizando helio como gas de desplazamiento; el valor reportado es el valor promedio de las mediciones de 10 ciclos por cada muestra.

2.4.4 Magnetometría SQUID y VSM

Un dispositivo superconductor de interferencia cuántica o SQUID (por las siglas en inglés de *Superconducting Quantum Interference Device*), es un instrumento electrónico que puede ser utilizado para medir un cambio en el campo magnético con una resolución extremadamente alta [56]. Un dispositivo SQUID consiste en una o más uniones Josephson y los elementos electrónicos asociados. Una unión Josephson (UJ) es un vínculo débil entre dos superconductores que puede soportar una corriente por debajo de su corriente crítica, I_c . Sin considerar la clasificación del SQUID, los cuales pueden ser DC o RF (AC), las UJs permiten que la impedancia en los anillos SQUID sea una función periódica del flujo magnético vinculado al anillo SQUID, de modo que la señal modulada pueda ser aplicada [57]. En la figura 2.6 se muestra el esquema de un SQUID-RF.

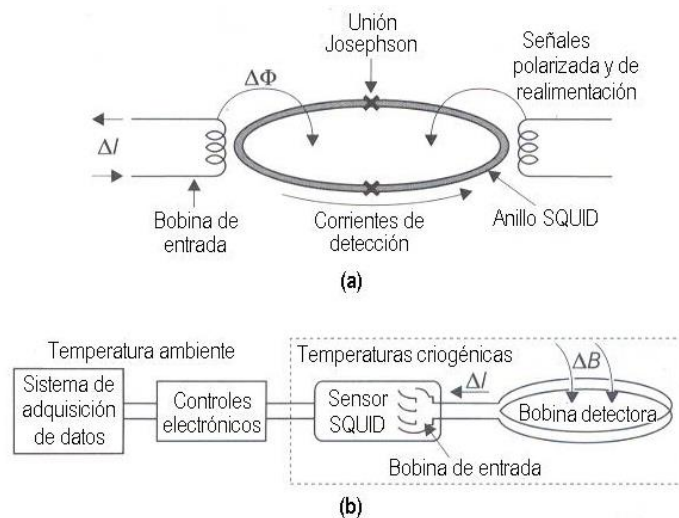


Figura 2.6. Diagrama de bloques de (a) un sensor SQUID y (b) un magnetómetro SQUID (Adaptado de [57]).

Por otra parte, el instrumento de medición de las propiedades magnéticas de un material más comúnmente utilizado es el Magnetómetro de Muestra Vibrante (o VSM (por las siglas en inglés de *Vibrating Sample Magnetometer*) [58]. La magnetometría de muestra vibrante es una técnica mediante la cual la inducción magnética es medida debido al movimiento relativo entre un arreglo de unas bobinas sensoras y la muestra (figura 2.7). En este arreglo, la muestra magnética oscila en la cercanía de una configuración de bobinas sensoras, esta oscilación genera un cambio de flujo magnético en el interior de las bobinas. De acuerdo a la ley de inducción de Faraday, en las bobinas se inducirá un voltaje proporcional a

la magnetización de la muestra, la cual estará en función de un campo magnético externo (H), generado por un electroimán. De manera que para obtener la magnetización (M) de un material, basta con conocer el volumen o masa de la muestra y una constante (K) que depende tanto de la geometría de las bobinas, como de su ubicación en el espacio, lo cual depende del equipo utilizado.

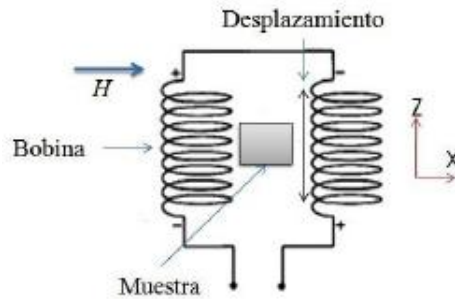


Figura 2.7. Arreglo entre las bobinas sensoras y la muestra en un VSM [59].

La caracterización magnética de los materiales consolidados se realizó en el Laboratorio de Física y Estudio de los Materiales, de la Escuela Superior de Física y de Química Industriales de París, Francia, haciendo uso de un equipo SQUID marca *Quantum Design* modelo MPMS®3, operado en modo VSM. Los ciclos de histéresis fueron medidos a temperatura ambiente con un campo máximo aplicado de 7 Tesla.

3. Resultados y análisis

3.1 Síntesis de nanopartículas

3.1.1 Selección de reactivos

La etapa inicial de este trabajo consistió en analizar la influencia de las sales reactivas en la formación de hexaferrita de bario, manteniendo fijos los parámetros poliol y relación de hidrólisis, h . Para ello se realizaron dos primeros lotes de partículas: en el primero fueron utilizadas las sales de nitrato de bario y hierro, $(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, estas muestras se identificaron como GBNN); y en segundo lugar se utilizó hidróxido de bario y nitrato de hierro $(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, estas muestras se identificaron como GBHN). En ambas síntesis se utilizó tetraetilenglicol (TTEG) como disolvente y un valor de $h = 9$, correspondiente con el agua contenida en los reactivos. Una vez obtenido el polvo seco se realizó un estudio de difracción de rayos X variando la temperatura *in situ*, los resultados para ambas muestras se presentan a continuación.

3.1.1.1 Nanopartículas sintetizadas a partir de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en TTEG (muestra GBNN)

Los patrones de difracción obtenidos a diferentes temperaturas se presentan en la figura 3.1. En ella se observa que el polvo obtenido directamente de la reacción (marcado en la figura como “*ap*”) presenta como fase mayoritaria una estructura tipo espinela, la cual puede asociarse con magnetita (Fe_3O_4 , JCPD 98-015-9976). También se observan picos a ángulos bajos, los cuales están asociados a fases orgánicas, debidas al medio de reacción (poliol), que permanecen a pesar del proceso de lavado de las nanopartículas. En la misma figura, 3.1, se observa que estos picos desaparecen por arriba de 300 °C.

La fase de magnetita permanece como fase mayoritaria hasta los 600 °C; sin embargo, a 400 °C aparece un pico a $2\theta = 39^\circ$, lo cual indica la formación de una nueva fase. Este pico corresponde al pico más intenso de otro óxido de hierro, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 98-008-2134), el cual, como se menciona en los antecedentes de este trabajo, es un precursor en la formación de hexaferrita. El otro precursor de hexaferrita es la ferrita de bario (BaFe_2O_4 , JCPDS 98-000-2769) cuyo pico de difracción más intenso a $2\theta = 32^\circ$ comienza a aparecer a 600 °C.

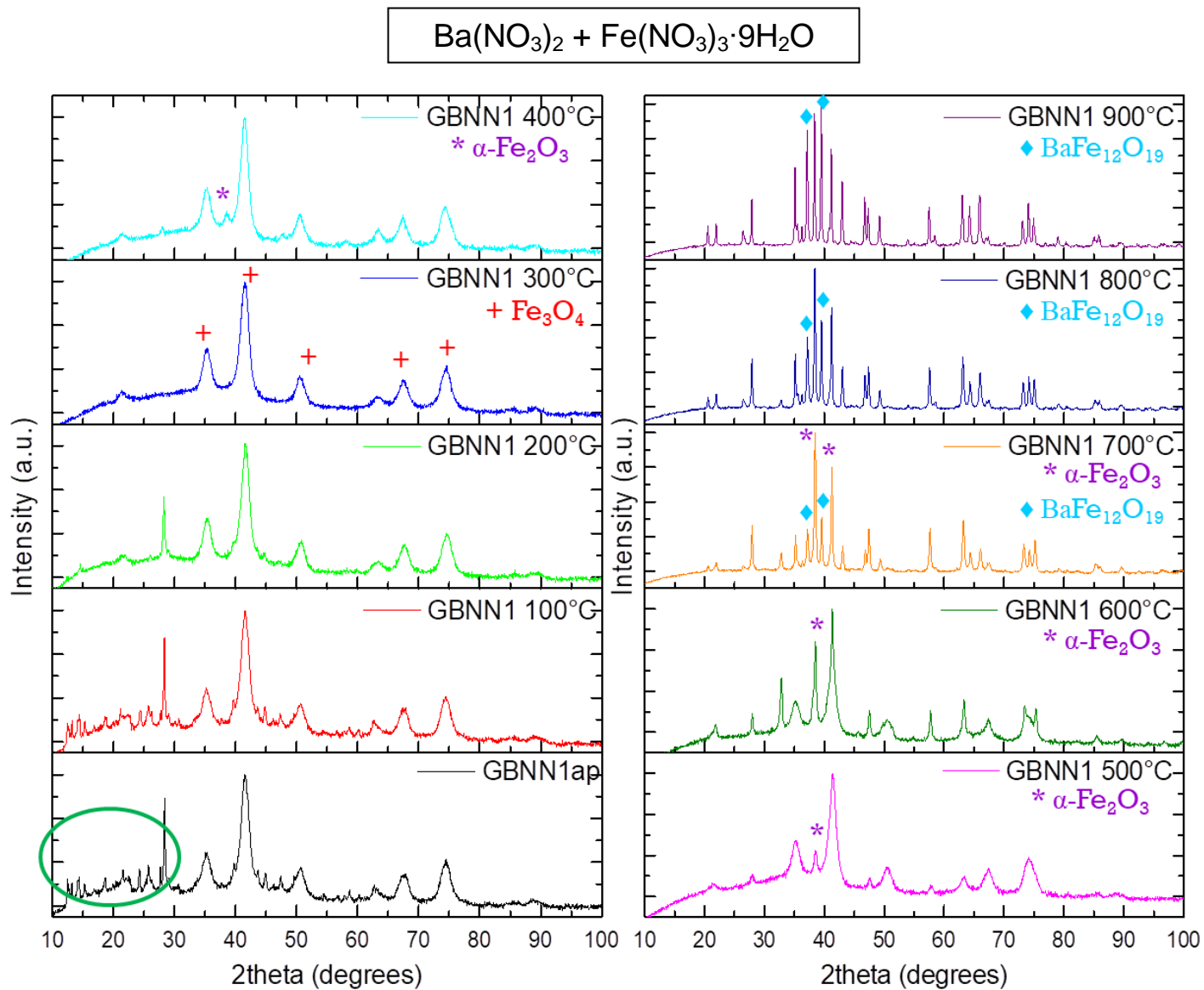


Figura 3.1. Patrones de difracción de la muestra GBNN1, a partir de Ba(NO₃)₂, obtenidos *in-situ* a diferentes temperaturas (entre 20 y 900 °C).

Finalmente, es en el patrón de difracción obtenido a 700 °C donde comienzan a observarse indicios de la formación de hexaferrita de bario, con la aparición de picos en $2\theta = 37^\circ$ y 39° ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, JCPDS 98-006-0984), los cuales aumentan en intensidad conforme se aumenta la temperatura. Es de notar que aún a la máxima temperatura aplicada (900°C) se observa la presencia de picos de difracción de las fases precursoras, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y BaFe_2O_4 , las cuales se espera eliminar con el proceso de sinterización.

3.1.1.2 Nanopartículas sintetizadas a partir de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en TTEG (muestra GBHN)

El estudio de difracción a diferentes temperaturas para la muestra obtenida a partir de hidróxido de bario se presenta en la figura 3.2. Los resultados observados son muy similares al de la primera muestra, es decir, también en el patrón marcado como “ap” se observan picos de difracción a ángulos bajos, incluso en mayor cantidad, mismos que desaparecen a 300 °C y se asocian, de igual manera, a la presencia de fases orgánicas. Se observa como fase mayoritaria la misma estructura tipo espinela, asociada a magnetita, que permanece hasta 600 °C con el pico de mayor intensidad. Observando cuidadosamente, notamos que a 400 °C comienza a aparecer un pico a $2\theta = 39^\circ$, indicando la formación de hematita y a 600 °C comienza a aparecer a $2\theta = 32^\circ$, el pico que indica el inicio de la formación de ferrita de bario (BaFe_2O_4). En esta muestra, de manera similar a la anterior, a 700 °C comienza la formación de hexaferrita de bario, con la aparición de picos en $2\theta = 37^\circ$ y 39° , aumentando en intensidad conforme aumenta la temperatura, aunque tampoco se alcanza una fase única a 900°C.

De este estudio podemos concluir que en ambos casos, sin importar el reactivo utilizado en la síntesis, los polvos obtenidos directamente de la reacción son principalmente nanopartículas de magnetita, así como una cantidad importante de fases orgánicas derivadas del proceso de síntesis. Al calentar las muestras se observa, por medio de los patrones de difracción, que los polvos pasan por un proceso de transformación de fases, pasando de magnetita a hematita, además de la aparición de la fase de ferrita de bario. Estas fases son necesarias para la formación de hexaferrita de bario, misma que comienza a aparecer a una temperatura de 700 °C, se vuelve mayoritaria a 800 °C y continua aumentando aunque sin llegar a convertirse en fase única aun cuando se apliquen 900 °C. Los porcentajes de hexaferrita obtenidos a la temperatura de 900 °C son: 60% en el caso de la muestra a partir de nitratos y 70% en la muestra obtenida a partir del hidróxido de bario.

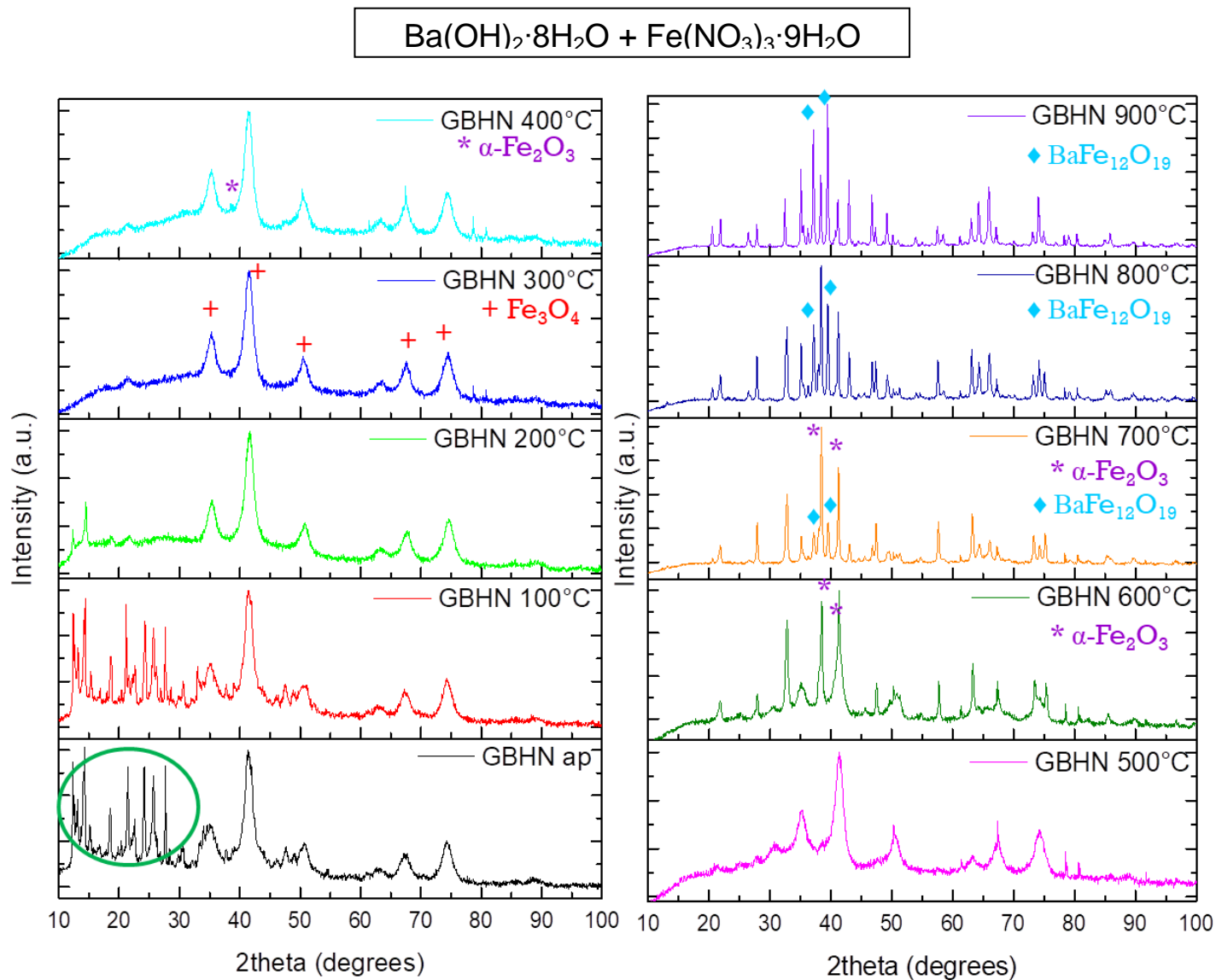


Figura 3.2. Patrones de difracción de la muestra GBHN, a partir de Ba(OH)_2 , obtenidos *in-situ* a diferentes temperaturas (ente 20 - 900 °C).

De acuerdo a la literatura y lo presentado en los antecedentes sobre este sistema (sección 1.6), es muy probable que aplicando temperaturas superiores a 900 °C la cantidad de hexaferrita aumente; sin embargo también lo haría el tamaño de las partículas y, de acuerdo al objetivo de formar sólidos nanoestructurados, se considera que este aumento en la temperatura sería contraproducente. Por esta razón se determinó que las muestras serían calcinadas a 800 °C, proceso ya descrito en la sección 2.2, antes de ser sometidas al proceso de sinterización, donde se espera que la reacción de formación de hexaferrita continúe. A continuación se presenta un estudio más detallado sólo de los polvos calcinados.

3.1.1.3 Comparación en las fases presentes, después de calcar a 800 °C, entre las muestras GBNN y GBHN

En la figura 3.3 se muestran los patrones de difracción de las muestras obtenidas por las dos rutas anteriormente mencionadas. En ambas muestras se observa la presencia de tres fases: hexaferrita de bario ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, JCPDS 98-006-0984), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, JCPDS 98-008-2134) y ferrita de bario (BaFe_2O_4 , JCPDS 98-000-2769).

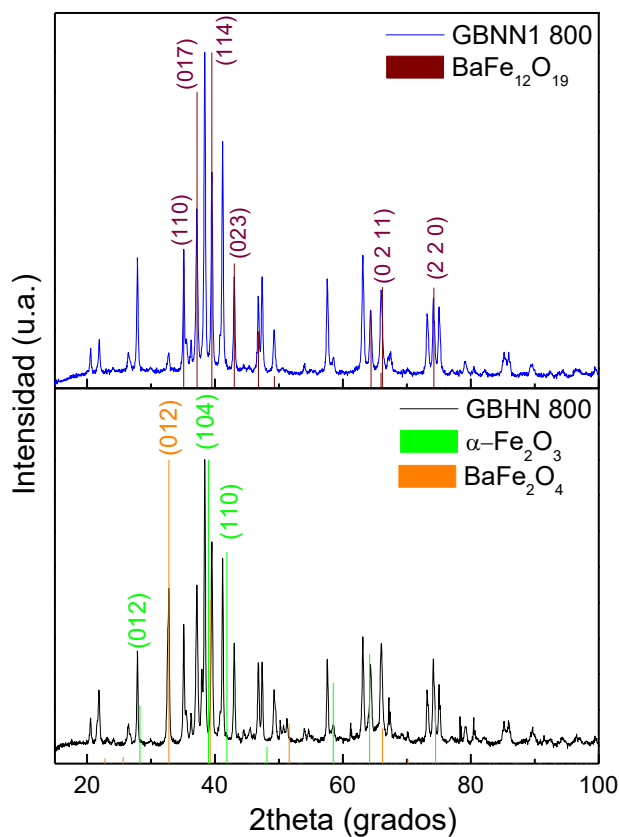


Figura 3.3. Análisis de los patrones de difracción entre las muestras GBNN1 y GBHN, ambas calcinadas a 800 °C.

El proceso de calcinación promueve la conocida transformación (en medio oxidante, aire) de magnetita en hematita. En ambos casos es de notarse la formación de la fase deseada, sin embargo no como fase mayoritaria ya que, como se observó anteriormente, la temperatura de calcinación (800 °C) no es suficiente para completar la formación de hexaferrita; sin embargo la presencia de los precursores en la formación de ésta (hematita y ferrita de bario) permite pensar que durante el proceso SPS podría conseguirse aumentar el porcentaje de la fase hexaferrita y formar los sólidos monofásicos nanoestructurados que se desean.

La figura 3.4 muestra el análisis realizado con el programa de cómputo MAUD, para determinar el porcentaje presente de cada una de las fases en la muestra a partir de nitratos (GBNN1). En este caso se observa que la fase mayoritaria, con 60% en masa, es la hematita, seguida de la hexaferrita con un 35% y finalmente un 5% de ferrita de bario.

Por otra parte, la figura 3.5 muestra el análisis realizado a la muestra sintetizada a partir de hidróxido de bario (GBHN), donde, de igual manera, se observa que la fase mayoritaria, con un 55% en masa, es la hematita, seguida de la hexaferrita con un 30% y finalmente un 55% de ferrita de bario. En la tabla 3.1 se presenta el comparativo de estos resultados así como los parámetros de refinamiento

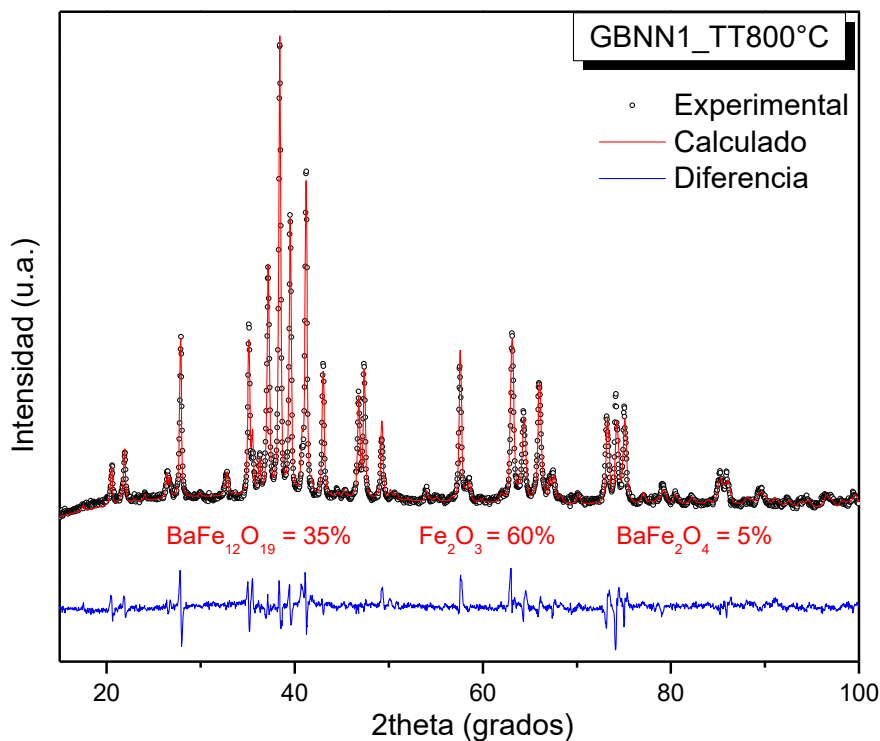


Figura 3.4. Análisis de las fases presentes, con el programa MAUD, a la muestra GBNN1 calcinada a 800 °C.

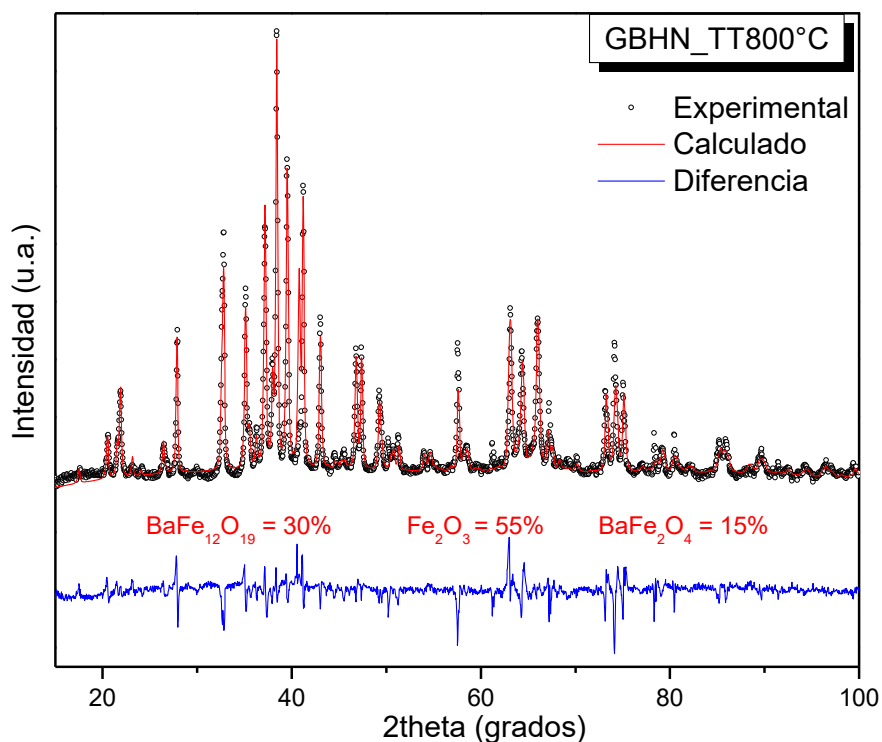


Fig 3.5. Análisis de las fases presentes, con el programa MAUD, a la muestra GBHN calcinada a 800 °C.

Tabla 3.1. Comparación del análisis de fases con el programa MAUD, para las muestras calcinadas a 800 °C, y parámetros de refinamiento.

| Muestra | % BaFe ₁₂ O ₁₉ | % α-Fe ₂ O ₃ | % BaFe ₂ O ₄ | sig | R _{wp} (%) | R _b (%) |
|---------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----|---------------------|--------------------|
| GBNN1 | 35 | 60 | 5 | 2.7 | 4.3 | 2.8 |
| GBHN | 30 | 55 | 15 | 4.1 | 6.8 | 3.8 |

Comparando ambos resultados (tabla 3.1) podemos concluir que a pesar de que la muestra GBNN1 presenta una aparente mayoría en el porcentaje de fase de hexaferrita, 60%, existe una diferencia más significativa en el porcentaje de la fase de ferrita de bario entre ambas muestras. De manera que, si los precursores para la formación de hexaferrita son BaFe₂O₄ y α-Fe₂O₃, es notorio que la muestra GBNN1 estará más limitada en continuar la formación de hexaferrita una vez que los polvos sean llevados al proceso de sinterización, ya que sólo posee un 5% de BaFe₂O₄ para continuar reaccionando con la hematita, por lo que podemos pensar que la muestra GBHN permitiría una mayor formación de la fase deseada durante el proceso de sinterización.

Finalmente, basándonos en los resultados presentados, se tomó la decisión de llevar a cabo las siguientes síntesis utilizando como reactivos de partida, el hidróxido de bario y el nitrato de hierro. Es importante mencionar que durante la preparación de la muestra a partir de los nitratos de bario y de hierro se observó que el nitrato de bario resultó difícil de solubilizar en el medio poliol, por lo que consideramos que existe la posibilidad de una pérdida de bario en la muestra preparada a partir de estas sales (muestra GBNN)

3.1.2 Efecto de medio de reacción y relación de hidrólisis

3.1.2.1 Comparación entre nanopartículas obtenidas a partir de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en TTEG y DEG

Una vez seleccionados los reactivos de partida, se realizaron nuevas reacciones utilizando dos tipos de poliol, con la finalidad de estudiar el efecto que tiene este parámetro en la obtención de nanopartículas de hexaferrita de bario. En la primera reacción se utilizó nuevamente TTEG y en la segunda el disolvente utilizado fue dietilenglicol (DEG), ya que este último posee una constante dieléctrica mayor (tabla 2.1). Los demás parámetros y condiciones de síntesis se mantuvieron iguales, es decir $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $h = 9$. En este caso, debido a que se determinó que todas las muestras serían tratadas térmicamente, sólo se muestran (figuras 3.6 y 3.7) los patrones de DRX de los polvos calcinados a 800 °C, analizados con MAUD. En la tabla 3.2 se presenta el comparativo de las fases presentes en ambas muestras, así como los parámetros de refinamiento.

Comparando los porcentajes de las fases presentes en ambas muestras una vez que se tratan térmicamente (tabla 2.2), observamos que no existe una diferencia significativa en el porcentaje de hexaferrita si sólo se modifica el medio de reacción, es decir que pesar de las diferencias en las propiedades del TTEG y DEG, principalmente en su constante dieléctrica la cual podría ayudar a una mejor disolución de la sal y con esto evitar pérdidas de bario, esto no parece tener influencia en la cantidad final de la fase de hexaferrita que se obtiene.

Tabla 3.2. Comparación del análisis de fases con el programa MAUD, para las muestras preparadas en diferente medio de reacción y parámetros de refinamiento.

| Muestra | Poliol | % $BaFe_{12}O_{19}$ | % α - Fe_2O_3 | % $BaFe_2O_4$ | sig | R_{wp} (%) | R_b (%) |
|--------------|--------|---------------------|------------------------|---------------|-----|--------------|-----------|
| GBHN2 | TTEG | 68 | 24 | 8 | 1.6 | 6.1 | 4.6 |
| GBHND | DEG | 65 | 30 | 5 | 4.1 | 4.7 | 3.0 |

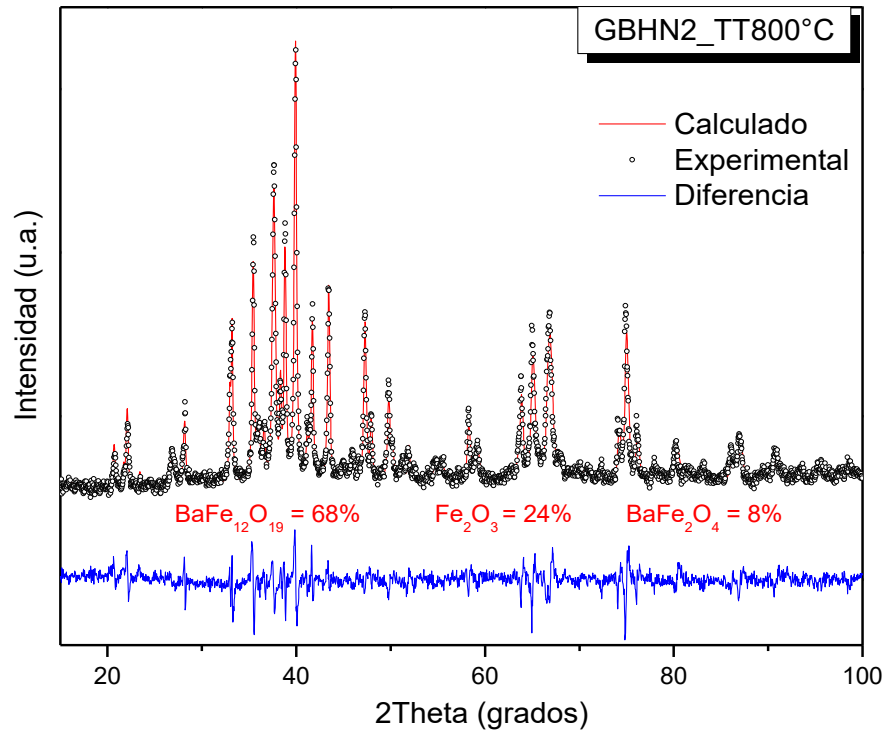


Figura 3.6. Análisis de las fases presentes en la muestra obtenida en medio TTEG.

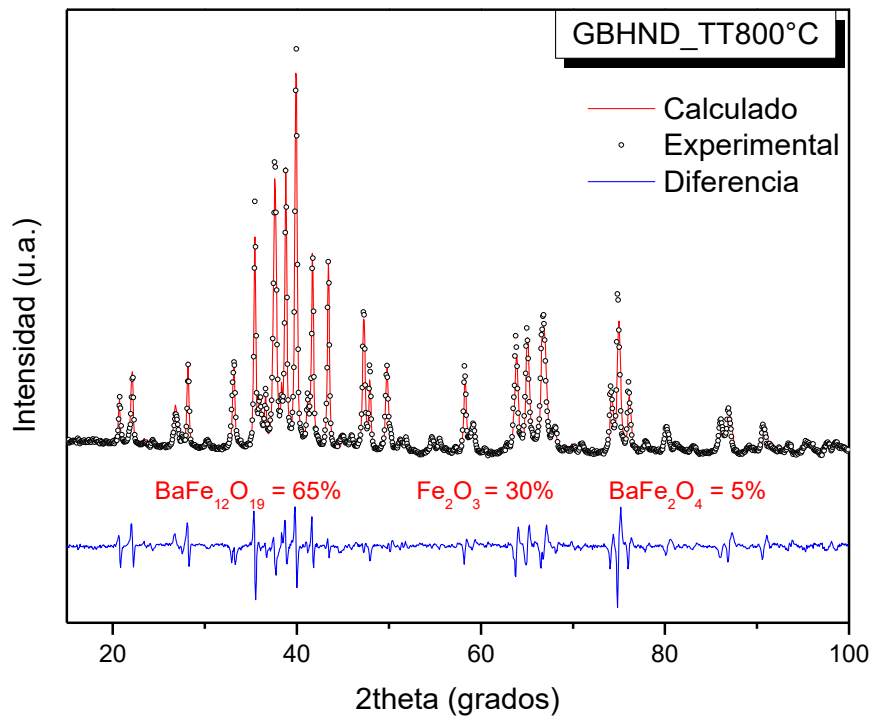


Figura 3.7. Análisis de las fases presentes en la muestra obtenida a partir de hidróxido de Ba en medio DEG.

3.1.2.2 Nanopartículas obtenidas a partir de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, en TTEG/DEG modificando la relación de hidrólisis, $h = 15$

Como se menciona en la sección 1.8 donde se describe el método de síntesis, la relación de hidrólisis es un parámetro que influye significativamente en la formación de óxidos. Debido a que los reactivos utilizados son hidratados se debe considerar esa agua presente en la solución, de manera que el valor de la relación de hidrólisis que se había mantenido era $h = 9$.

En esta etapa se decidió aumentar el valor de la hidrólisis a $h = 15$, agregando agua destilada en la solución, y observar si existe un efecto en nuestro sistema. Se llevaron a cabo nuevas reacciones utilizando $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y como disolventes, en un primer caso, TTEG y, en un segundo caso, DEG, ambas se realizaron fijando el valor de h en 15.

La figura 3.8 presenta el refinamiento del patrón de DRX de la muestra elaborada en TTEG. El análisis de este patrón arroja un porcentaje en masa de 79% para la fase hexaferrita contra un 18% de hematita y un 3% de ferrita de bario. Comparado este resultado con el obtenido para el caso de la muestra sintetizada con el mismo poliol pero con una relación de hidrólisis más baja, se observa un aumento en el porcentaje de la fase deseada.

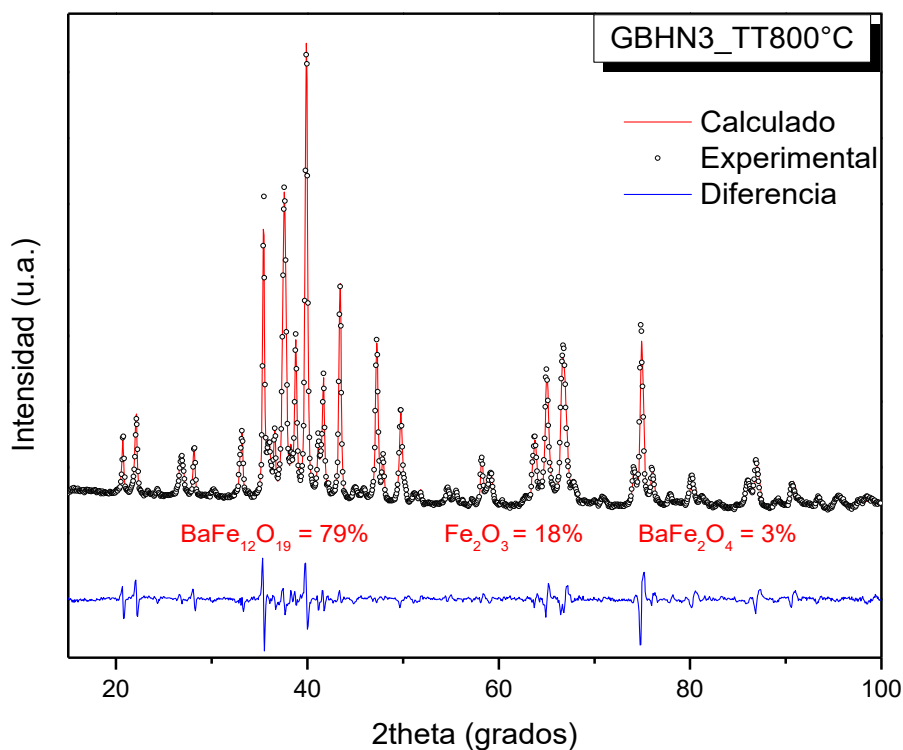


Figura 3.8. Análisis de las fases presentes en la muestra obtenida en medio TTEG con $h = 15$.

Por otra parte en el caso de la reacción realizada en medio DEG, el refinamiento del patrón de DRX, mostrado en la figura 3.9, arroja como fase mayoritaria a la hematita, con un porcentaje igual a 65, contra un 25% de hexaferrita y un 10% de ferrita de bario. Comparado con el resultado obtenido para la muestra sintetizada con el mismo poliol pero con una relación de hidrólisis más baja, se observa una disminución significativa en el porcentaje de la fase deseada, comportamiento contrario a lo que ocurre en el caso de la reacción en medio TTEG.

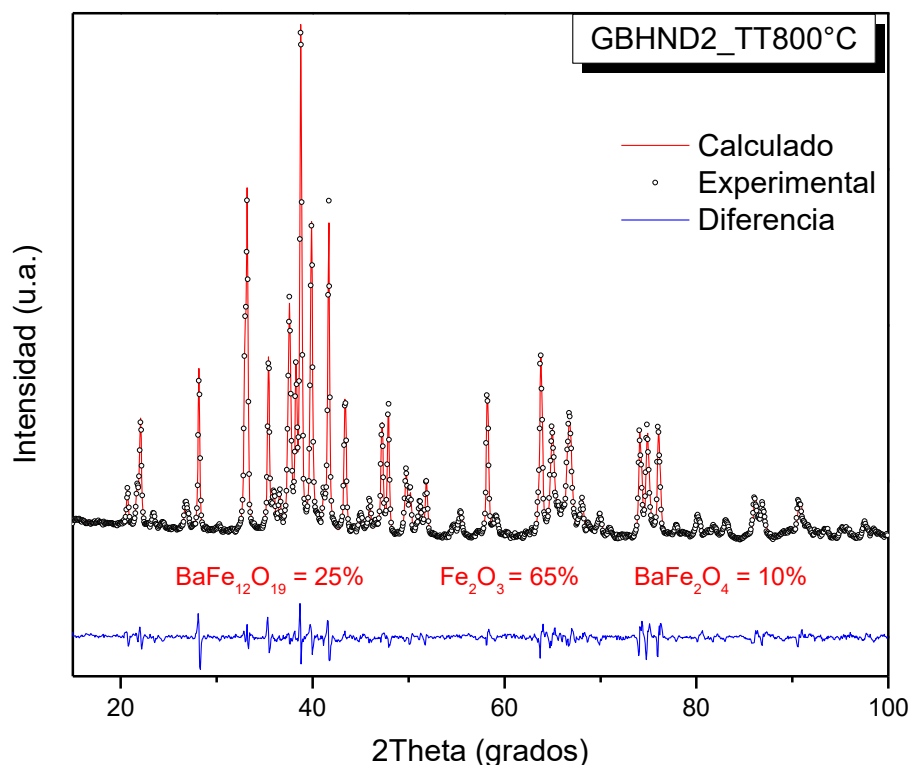


Figura 3.9. Análisis de las fases presentes en la muestra obtenida en medio DEG con $h = 15$.

El resumen de las composiciones presentes en las NPs calcinadas se presenta en la tabla 3.3. Comparando las diferentes muestras, podemos concluir que las muestras preparadas con una relación de hidrólisis baja ($h = 9$), independientemente del poliol utilizado en la reacción (TTEG o DEG), después del tratamiento térmico presentan porcentajes semejantes de las distintas fases presentes, en donde la fase mayoritaria, en ambos casos, es hexaferrita de bario, sin embargo, el porcentaje obtenido es menor al 70 %.

Por otra parte, en las muestras con una relación de hidrólisis alta ($h = 15$), se observa una fuerte dependencia del medio poliol con la cantidad de hexaferrita obtenida; esto es, mientras que para la muestra sintetizada en TTEG al aumentar h también se aumenta la cantidad de fase hexaferrita (~80%), en la muestra

sintetizada en DEG se observa el efecto contrario, ya que al aumentar el valor de h disminuye considerablemente la cantidad de la fase hexaferrita (sólo se tiene un 25%). Esto se debe, en parte, a que al aumentar la cantidad de agua presente en el medio de reacción se modifica también la temperatura de ebullición de la disolución. Mientras que en el caso de la reacción con TTEG la temperatura de ebullición es más alta y esta sólo se modificó en alrededor de 5 °C, en el DEG la temperatura de ebullición es menor y al agregar más agua esta temperatura disminuyó en 15 °C. Además, debido al tamaño de la molécula de polioliol y las reacciones involucradas en el proceso de síntesis, es probable que los mecanismos de reacción se vean afectados por la presencia de agua de manera diferente en cada caso, como se ha visto en otros casos de sistemas con metales de transición. Sin embargo, debido a la falta de información en sistemas con metales alcalinotérreos, sería necesario hacer un estudio de la cinética de reacción en nuestro sistema lo cual, por el momento, no es objetivo de este trabajo.

Del refinamiento con MAUD también se obtuvieron los tamaños de cristalita para cada una de las muestras, los cuales pueden asociarse al tamaño de las partículas, confirmando que a pesar del tratamiento térmico, éstas se encuentran en el intervalo de la escala nanométrica (<100 nm).

Tabla 3.3. Comparación de los porcentajes de fases obtenidos para las muestras sintetizadas en diferente medio y con diferente relación de hidrólisis.

| Muestra | Polioliol | h | %BaFe ₁₂ O ₁₉ | % α -Fe ₂ O ₃ | %BaFe ₂ O ₄ | D _{DRX} (nm) | sig | R _{wp} (%) | R _b (%) |
|---------------|-----------|-----|-------------------------------------|--|-----------------------------------|-----------------------|-----|---------------------|--------------------|
| GBHN2 | TTEG | 9 | 68 | 24 | 8 | 55.9 | 1.6 | 6.1 | 4.6 |
| GBHN3 | TTEG | 15 | 79 | 18 | 3 | 62.2 | 3.1 | 3.4 | 2.2 |
| GBHND | DEG | 9 | 65 | 30 | 5 | 64.0 | 4.1 | 4.7 | 3.0 |
| GBHND2 | DEG | 15 | 25 | 65 | 10 | 93.2 | 3.8 | 4.1 | 2.9 |

Finalmente, de esta sección de resultados presentados podemos concluir que se han encontrado las condiciones de síntesis más favorables en vías de obtener un precursor para la formación de sólidos nanoestructurados de hexaferrita de bario. Estas condiciones son: a partir de las sales de nitrato de hierro e hidróxido de bario en medio tetraetilenglicol y ajustando el valor de la relación de hidrólisis a 15. Con la finalidad dar seguimiento al proceso completo, es decir síntesis + consolidación, las cuatro muestras presentadas en la tabla 3.3 serán consolidadas por el proceso SPS.

3.2 Sólidos obtenidos por SPS

Como se mencionó en la sección 2.3, la consolidación de los polvos se llevó a cabo bajo dos condiciones de temperatura y presión diferentes. A continuación se presentan los resultados para cada una de las condiciones del proceso.

3.2.1 Sólidos obtenidos a $T = 290\text{ °C}$ y $P = 600\text{ MPa}$

El proceso de sinterización se comenzó por los polvos que, después del tratamiento a 800 °C , presentaron la menor cantidad de fase de hexaferrita. Como ya se ha mencionado, se espera que el proceso SPS favorezca un aumento en la presencia de la fase deseada. Las muestras con los porcentajes más bajos de hexaferrita son aquellas preparadas en medio DEG. La tabla 3.4 presenta las condiciones de preparación de los polvos de partida (descritas en la sección anterior, 3.1), el porcentaje de fase presente después de la calcinación y el nombre dado a la pastilla obtenida. La nomenclatura de las pastillas se reducirá a una letra D o T, dependiendo si estas se obtuvieron a partir de los polvos sintetizados en medio DEG o TTEG respectivamente; y un número el cual corresponde al orden en que fueron obtenidas, nótese que éste no es consecutivo ya que en este trabajo sólo se presentan las muestras representativas de nuestro estudio.

Tabla 3.4. Parámetros de síntesis de los polvos de partida, composición y nomenclatura de las pastillas obtenidas (a partir de ellos) a 290 °C y 600 MPa .

| Muestra | Poliol | h | %BaFe ₁₂ O ₁₉ (polvo calcinado) | Pastilla |
|---------------|--------|-----|--|----------|
| GBHND2 | DEG | 15 | 25 | D5 |
| GBHND | DEG | 9 | 65 | D16 |

La figura 3.10 presenta el patrón de DRX de la pastilla denominada D5 así como el porcentaje de fases obtenido a partir del refinamiento con el programa MAUD. Como se puede observar, la muestra presenta un aumento significativo del porcentaje de la fase de hexaferrita después del proceso de sinterización, pasando de un 25%, en el polvo de partida, a un 43%. La fase de hematita se mantiene en un 50% y el 7% restante es de fase BaFe₂O₄. Con este resultado se puede notar que a pesar de que la temperatura de sinterización es baja, el proceso de reacción de formación de hexaferrita se continuó en el proceso SPS, y que como se esperaba, la consolidación favorece el aumento en el porcentaje de la fase deseada.

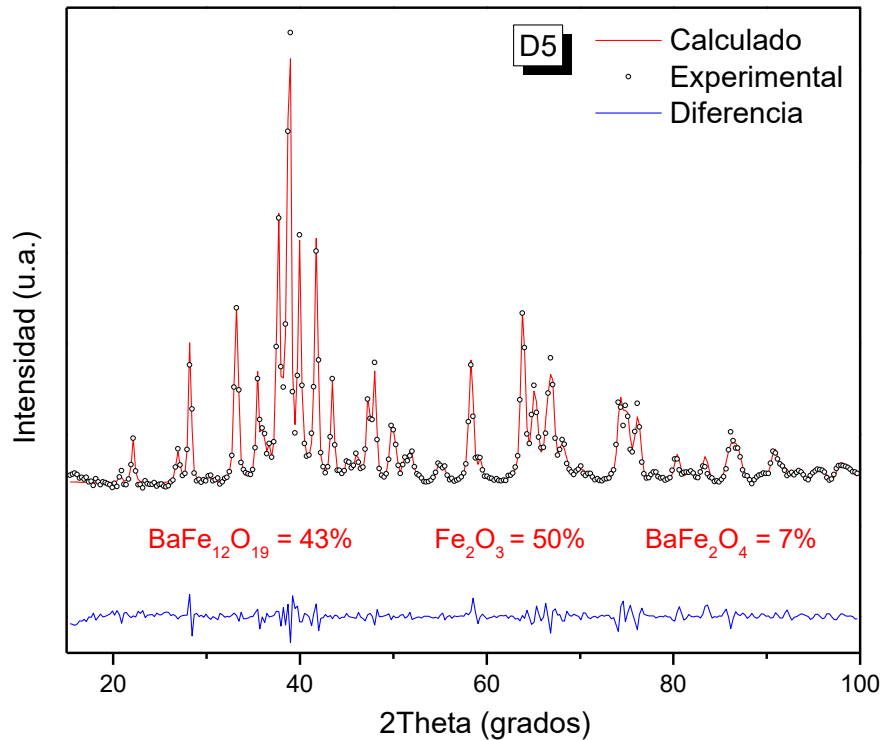


Figura 3.10. Refinamiento del patrón de difracción de la pastilla D5.

La figura 3.11 muestra las imágenes obtenidas por microscopía para la pastilla D5 así como la representación (histograma) de la distribución de tamaños. En las imágenes se observa la formación de un sólido de alta densidad, e incluso se aprecian dos formas de grano distintas; por una parte, pequeños granos de forma irregular, y por otra unas estructuras de tamaño mayor con forma de placas (enmarcadas en la figura), lo cual puede asociarse a la presencia de las dos fases principales, hematita y hexaferrita. Por su parte el histograma muestra que la distribución de tamaños promedio de los granos es amplia, además de existir dos puntos de acumulación lo que se relaciona con dos tamaños preferenciales en la muestra, 71 y 111 nm, lo que nuevamente puede asociarse a las dos fases presentes en la muestra.

Por otra parte, la figura 3.12 presenta el patrón de DRX de las pastillas sinterizadas a partir de la muestra GBHND, que se convierte en D16 (Tabla 3.4), así como el refinamiento mediante el programa MAUD. Esta pastilla contiene un factor $h = 9$, menor al utilizado en la muestra presentada anteriormente, D5.

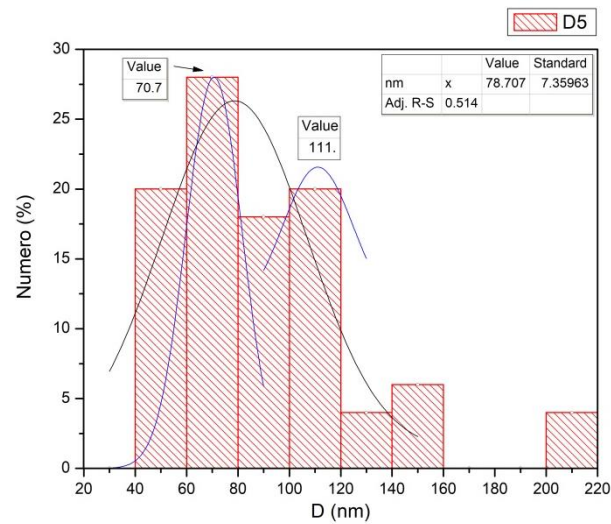
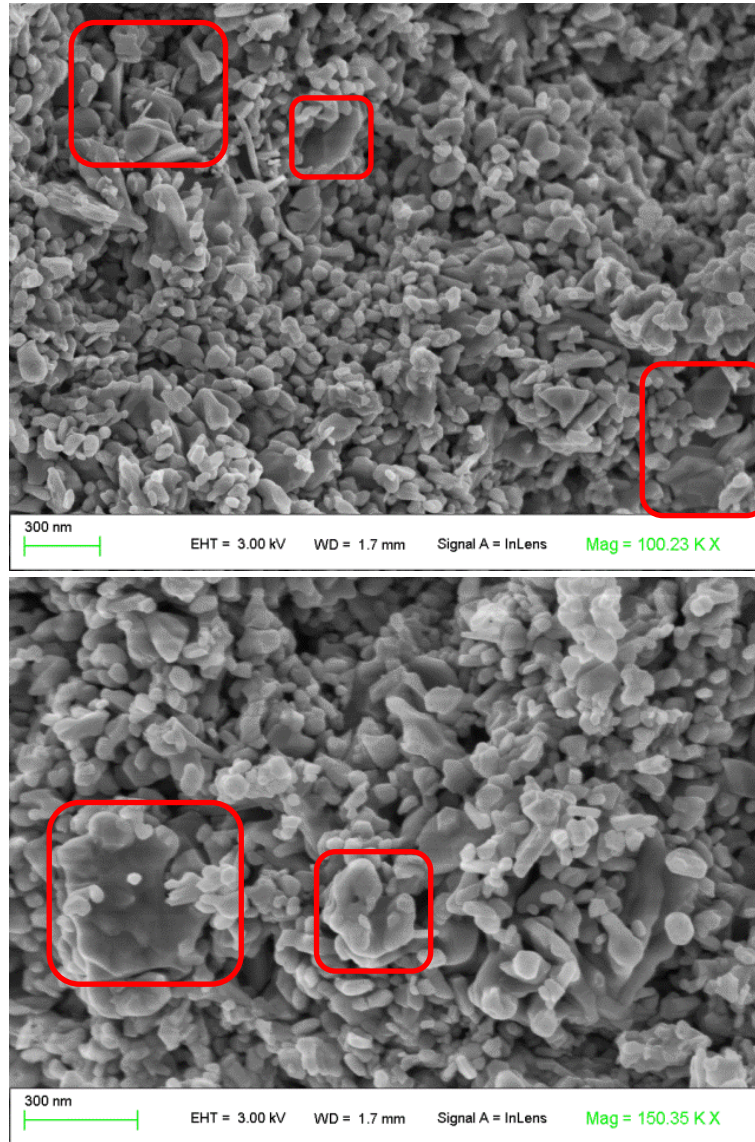


Figura 3.11. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la pastilla D5.

Comparado con el polvo precursor de esta fase y contrario a lo observado en el caso anterior, D16 no presenta un aumento significativo del porcentaje de la fase de hexaferrita después del proceso de sinterización, manteniéndose en un 66%. La fase de hematita se mantiene en un 30% y la fase BaFe_2O_4 con un 4%. Este resultado indica que la combinación de baja temperatura de sinterización y factor de hidratación h reducido sólo permite la consolidación del polvo sin alterar en apariencia su composición de fases.

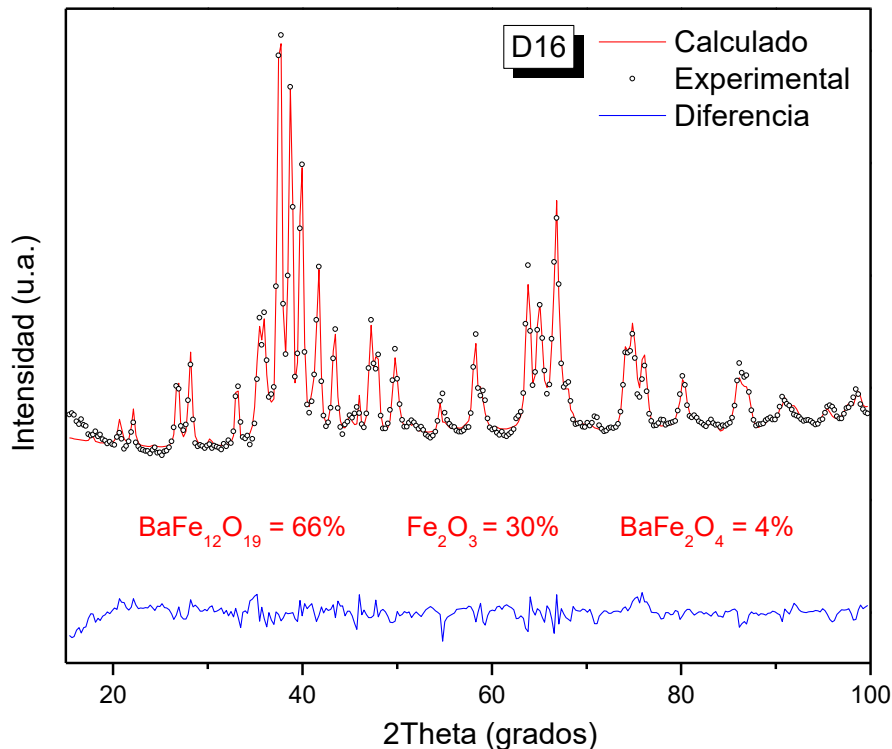


Figura 3.12. Refinamiento del patrón de difracción de la pastilla D16.

Las imágenes obtenidas por microscopía para la pastilla D16 se muestran en la figura 3.13, así como el histograma que representa la distribución del tamaño de grano de la muestra. En este caso también se observa la formación de un sólido de alta densidad en la misma configuración de dos tipos de granos: pequeños de forma irregular y placas que incluso presentan forma hexagonal (marcadas en la misma figura). El histograma nuevamente presenta dos puntos de acumulación relacionados con dos tamaños preferenciales en la muestra, 57 y 146 nm, lo que nuevamente puede asociarse a las dos fases mayoritarias presentes en la muestra, hematita y hexaferrita.

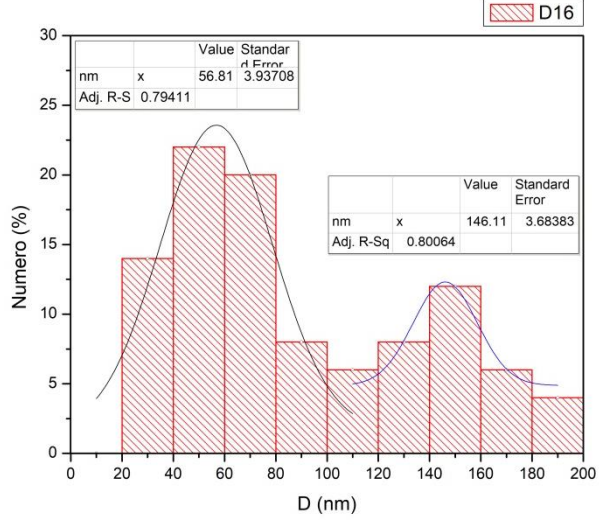
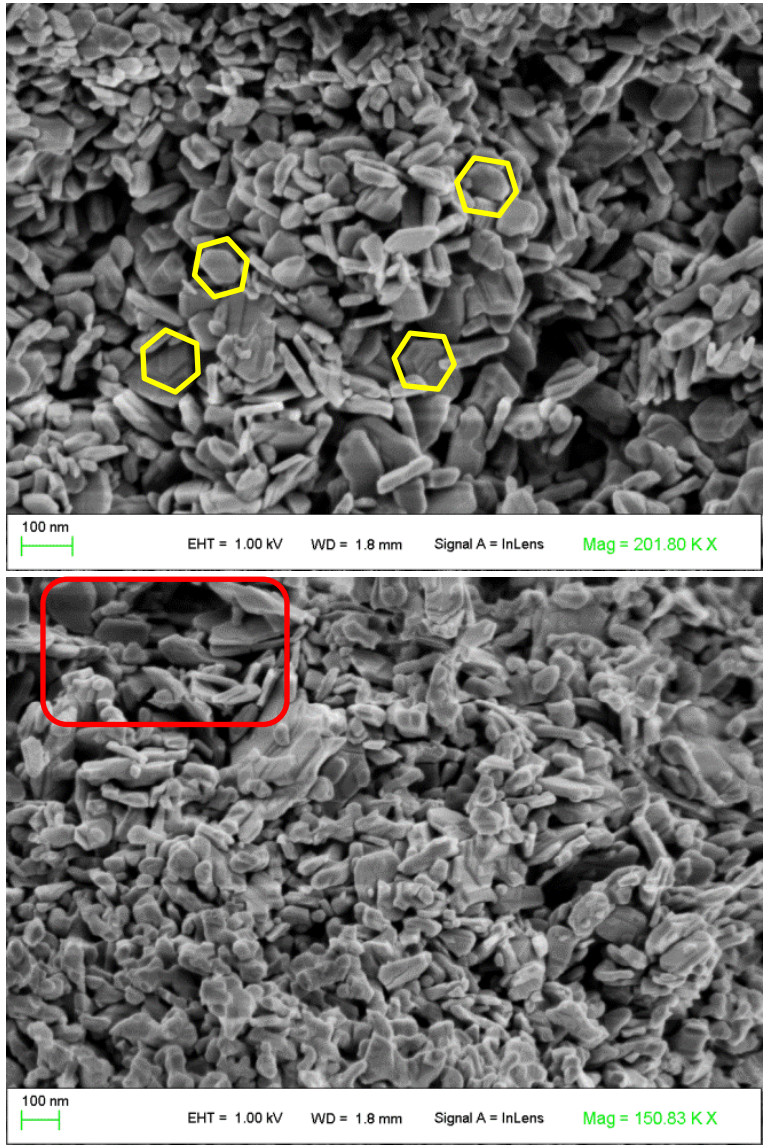


Figura 3.13. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la muestra D16.

Para seguir con el estudio sistemático, se consolidaron bajo las mismas condiciones (290°C y 600 MPa), los polvos preparados en medio TTEG. Las condiciones de preparación de los polvos precursores (también descritas con mayor detalle en la sección 3.1), porcentaje de fases presente después de la calcinación y el nombre dado a la pastilla obtenida a partir de dichos polvos se presentan en la tabla 3.5, recordando que el nombre de las pastillas comenzará con una letra T por haberse realizado a partir de precursores sintetizados en medio TTEG. Cabe mencionar que estas muestras son las que después del tratamiento a 800 °C, presentaron una mayor cantidad de fase de hexaferrita en los polvos.

Tabla 3.5. Parámetros de síntesis de los polvos de partida, composición y nomenclatura de las pastillas obtenidas (a partir de ellos) a 290 °C y 600 MPa.

| Muestra | Poliol | <i>h</i> | %BaFe ₁₂ O ₁₉ (polvo calcinado) | Pastilla |
|--------------|--------|----------|--|----------|
| GBHN2 | TTEG | 9 | 68 | T4 |
| GBHN3 | TTEG | 15 | 79 | T15 |

La figura 3.14 presenta el patrón de DRX de la pastilla sinterizadas a partir de la muestra GBHN2, ahora llamada T4, así como el refinamiento mediante el programa MAUD. Comparando con el valor de la tabla 3.4, es decir el porcentaje inicial de la fase hexaferrita, con el porcentaje obtenido a partir del refinamiento del patrón de DRX de la pastilla, se puede observar que después del proceso de sinterización esta pastilla no presenta un aumento en el porcentaje de la fase de hexaferrita; por el contrario, este porcentaje parece disminuir, aunque no de manera significativa, pasando de un 68% a un 63%. Por el contrario, la fase hematita es la que aumenta de un 24 a 31%, mientras que BaFe₂O₄ se mantiene casi sin variaciones en un 6%. Este resultado indica que, para esta muestra, la temperatura de sinterización únicamente consolida el polvo pero no produce un aumento de hexaferrita, alejándonos del objetivo planteado, es decir, de la producción de un sólido nanoestructurado de hexaferrita de bario.

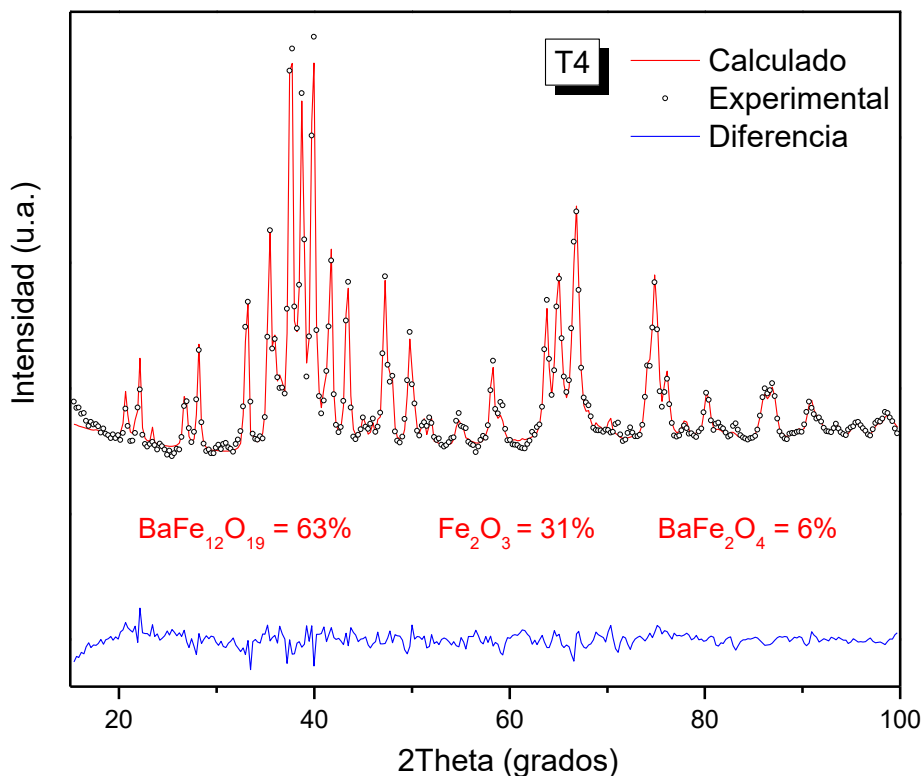


Figura 3.14. Refinamiento del patrón de difracción de la pastilla T4.

La figura 3.15 muestra las imágenes de microscopía de la pastilla T4 y su respectiva representación gráfica de la distribución de tamaño de grano. También en estas las imágenes se observa un sólido de alta densidad y, de igual manera que en los dos casos anteriores, la formación de pequeños granos de forma irregular y de estructuras de tamaño mayor con forma de placas (marcadas en la figura). Sin embargo, a pesar de tener la misma configuración de dos tipos de granos y presentar un porcentaje de fases similar a la muestra D16, el histograma muestra un solo punto de acumulación (en 96 nm).

La presencia de un solo punto de acumulación en el histograma puede deberse a que la distribución de tamaños de las placas (las cuales son de mayor tamaño en general) es más amplia, por lo que queda solapada con la distribución del tamaño de los granos más pequeños y no se aprecia el segundo punto de acumulación, como ocurre con las muestras anteriores (D5 y D16).

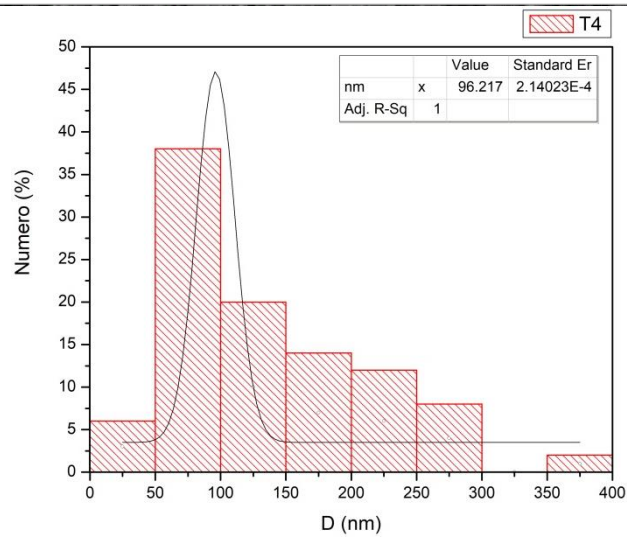
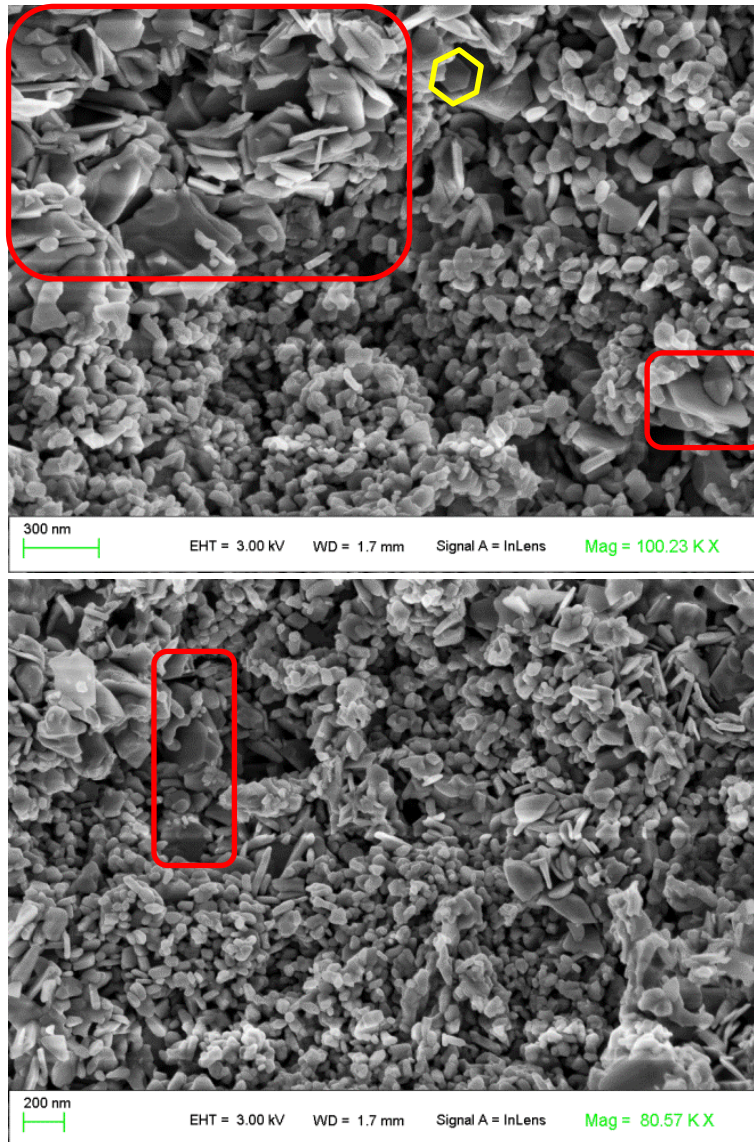


Figura 3.15. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la muestra T4.

Para finalizar, se presenta en la figura 3.16 el patrón de DRX, así como el refinamiento del mismo mediante el programa MAUD, de la pastilla sinterizada a partir de la muestra GBHN3, con un valor de $h = 15$ (Tabla 3.5). Esta muestra, ahora denominada T15, no muestra un cambio significativo en su composición de fases después del proceso de sinterización, de acuerdo a lo observado en DRX, pasando de un 79% a un 77% de hexaferrita; nuevamente se observa que la temperatura de sinterización sólo permite la consolidación del polvo sin alterar significativamente su composición.

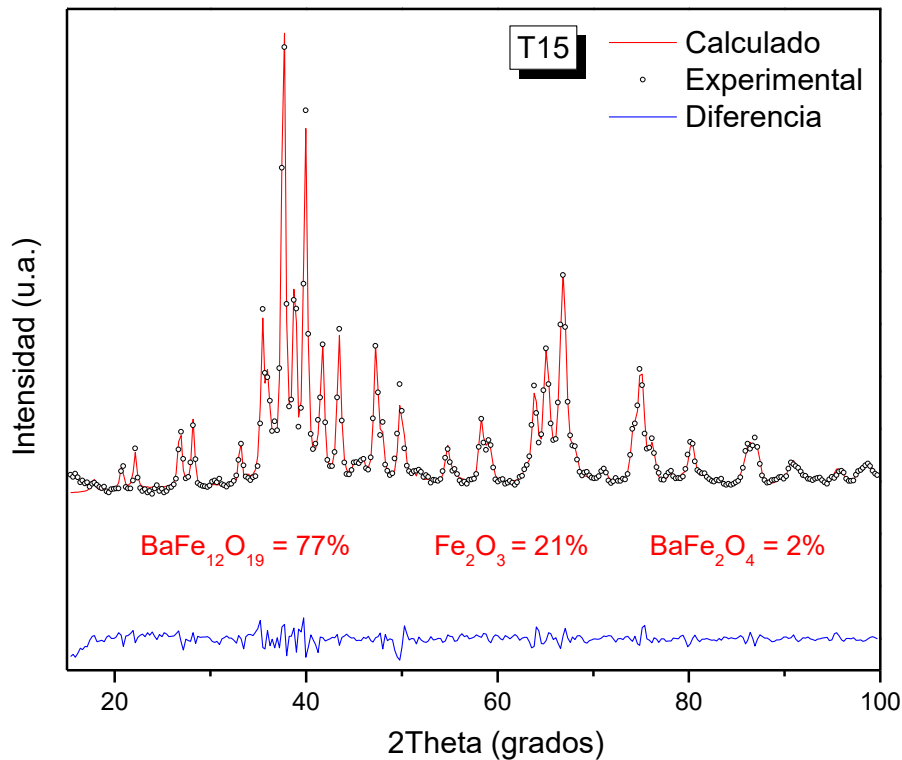


Figura 3.16. Refinamiento del patrón de difracción de la pastilla T15.

Las imágenes obtenidas por microscopía y la gráfica de la distribución de tamaño de grano para la pastilla T15 se muestran en la figura 3.17. Una vez más se observa la formación de un sólido de alta densidad; en este caso la formación de los granos parece ser más regular, en cuanto a forma y tamaño se refiere, y con una distribución de tamaño promedio estrecha. Sin embargo, el histograma presenta nuevamente dos puntos de acumulación en 69 y 104 nm, asociados a las dos fases hematita y hexaferrita presentes en la muestra.

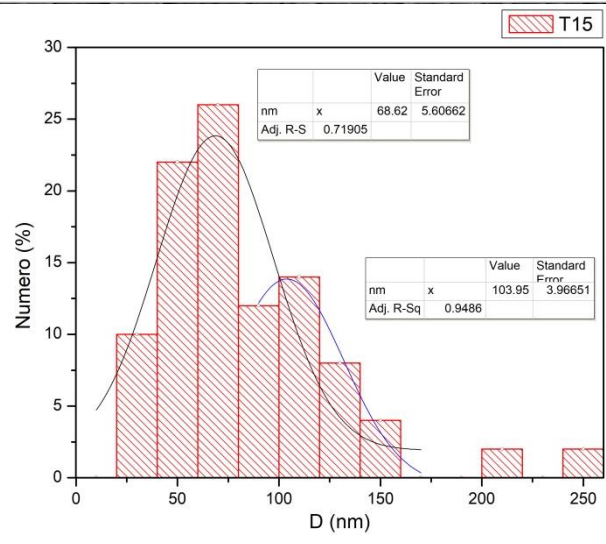
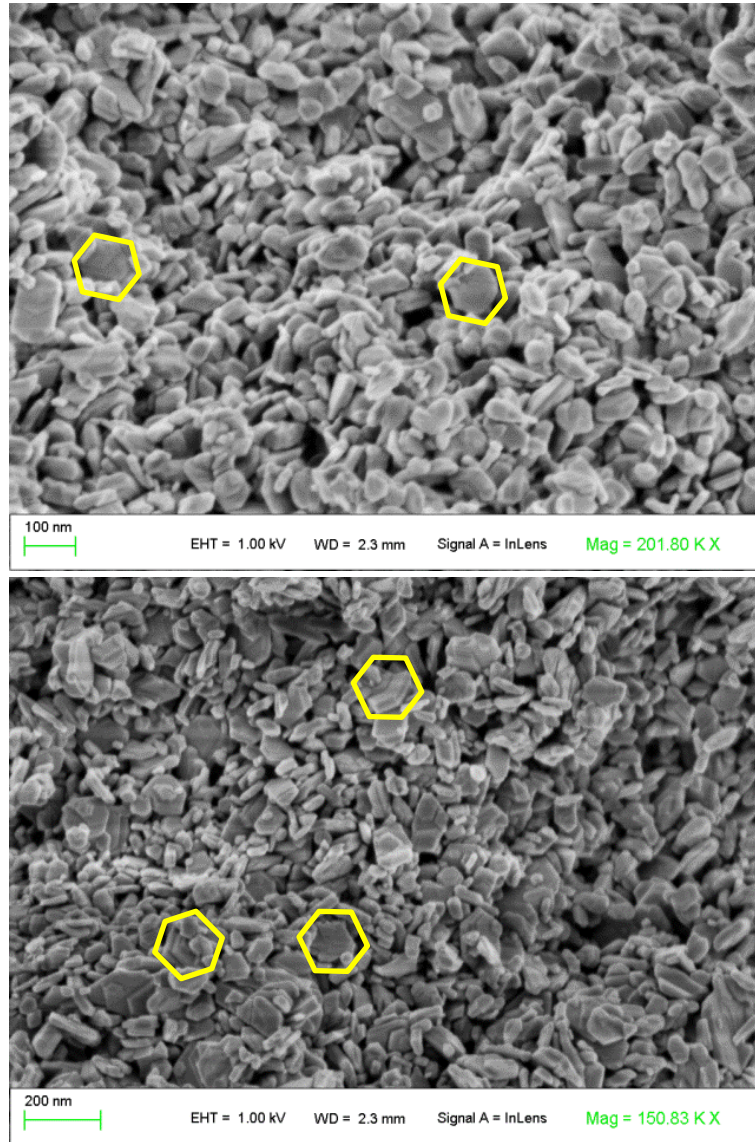


Figura 3.17. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la muestra T15.

A manera de resumen, en la tabla 3.6 se muestran las composiciones de fases de las muestras sinterizadas a $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 600\text{ MPa}$. Los porcentajes se obtuvieron del refinamiento de los patrones de DRX mediante el uso del programa MAUD, cuyos parámetros de refinamiento también se presentan en la tabla 3.6. En esta tabla se observa que, en estas condiciones de sinterización, el porcentaje de hexaferrita más alto alcanzado es 77%, que presenta la pastilla formada a partir del polvo sintetizado en medio TTEG con $h = 15$, es decir la muestra T15. Sin embargo, como se ha mencionado, el proceso de consolidación de las muestras obtenidas en esta etapa no presentó una variación significativa en la composición de fases.

Tabla 3.6. Composición (% en peso) de las muestras sinterizadas a $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 600 MPa , parámetros de refinamiento y densidad medida.

| Pastilla | %BaFe ₁₂ O ₁₉ | %α-Fe ₂ O ₃ | %BaFe ₂ O ₄ | sig | R _{wp} (%) | R _b (%) | Densidad (g/cm ³) | D _{grano} (nm) |
|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----|------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|
| D5 | 43 | 50 | 7 | 2.9 | 2.7 | 1.9 | 5.5619±0.0617 | 78.71±7.35 |
| D16 | 66 | 30 | 4 | 3.1 | 3.3 | 2.4 | 5.2903±0.1002 | 56.81±3.93; 146.11±3.68 |
| T4 | 63 | 31 | 6 | 2.6 | 2.9 | 2.2 | 5.4247±0.0374 | 96.21±0.002 |
| T15 | 77 | 21 | 2 | 2.4 | 2.5 | 1.9 | 5.8029±0.0803 | 68.62±5.61; 103.95±3.97 |

A estas condiciones de sinterización ($290\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 600 MPa) podemos observar que, de manera general, a pesar de obtener sólidos densos con un tamaño promedio de grano reducido, la composición de fases se mantiene casi invariable. Sólo en el caso donde el porcentaje inicial de hexaferrita es muy bajo, <30% en la pastilla D5, el proceso de sinterización favoreció un aumento en el porcentaje de hexaferrita. Para el resto de las muestras (con porcentajes iniciales de hexaferrita >50%) la temperatura empleada parece no tener efecto en la composición final de fases, sin embargo, se puede considerar que la alta presión aplicada favorece la densificación de las muestras, aun cuando la temperatura fue insuficiente para promover la continuación de la reacción de formación de hexaferrita. Debido a esto último, se decidió realizar un nuevo lote de muestras, partiendo de los mismos polvos precursores, pero modificando las condiciones de sinterización.

3.2.2 Sólidos obtenidos a $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 100\text{ MPa}$

Las condiciones y el proceso de sinterización para la obtención de un nuevo lote de muestras se han detallado en la sección 2.3. De la misma manera que en las pastillas preparadas anteriormente, se presentan los resultados de la caracterización por DRX y la composición de los materiales obtenidos mediante el

refinamiento con ayuda del programa MAUD. También se tomaron imágenes de microscopía para observar la estructura granular de las pastillas.

Nuevamente, en primer lugar serán analizadas las muestras obtenidas a partir de los polvos que, después de la calcinación, presentaron la menor proporción de fase de hexaferrita, es decir, las muestras que fueron preparadas en medio DEG. La tabla 3.7 presenta las condiciones de preparación de los polvos de partida (detallada en la sección 2.1), el porcentaje de fase hexaferrita presente después de la calcinación y el nombre dado a la pastilla obtenida con las nuevas condiciones de sinterización, alta temperatura y menor presión aplicada.

Recordemos que la nomenclatura de las pastillas se reduce a una letra D o T, dependiendo si estas se obtuvieron a partir de los polvos sintetizados en medio DEG o TTEG respectivamente; y un número el cual corresponde al orden en que fueron obtenidas, el cual no es consecutivo ya que en este trabajo sólo se presentan las muestras representativas de nuestro estudio.

Tabla 3.7. Parámetros de síntesis de los polvos de partida, composición y nomenclatura de las pastillas obtenidas a 800 °C y 100 MPa.

| Muestra | Poliol | <i>h</i> | %BaFe ₁₂ O ₁₉ (polvo calcinado) | Pastilla |
|---------------|--------|----------|--|----------|
| GBHND2 | DEG | 15 | 25 | D17 |
| GBHND | DEG | 9 | 65 | D11 |

En la figura 3.18 se muestra el patrón de DRX de la pastilla sinterizada a partir del polvo GBHND2, ahora pastilla D17 (tabla 3.7), así como el refinamiento mediante el programa MAUD. En este caso vemos un aumento del porcentaje de la fase hexaferrita en casi tres veces su valor, al pasar de 25% inicial hasta un 65%. La cantidad de hematita se reduce consecuentemente de 65% a 30% y también la cantidad de BaFe₂O₄ se reduce de 10% a 5%. Es claro que con el aumento de temperatura se favorece aún más el aumento de la fase hexaferrita, ya que si se compara este resultado con el obtenido para el mismo polvo precursor pero en condiciones de menor temperatura (290 °C, pastilla D5), es a la temperatura mayor donde se obtiene también un mayor porcentaje de esta fase, aun cuando en ambos exista un incremento del porcentaje de hexaferrita.

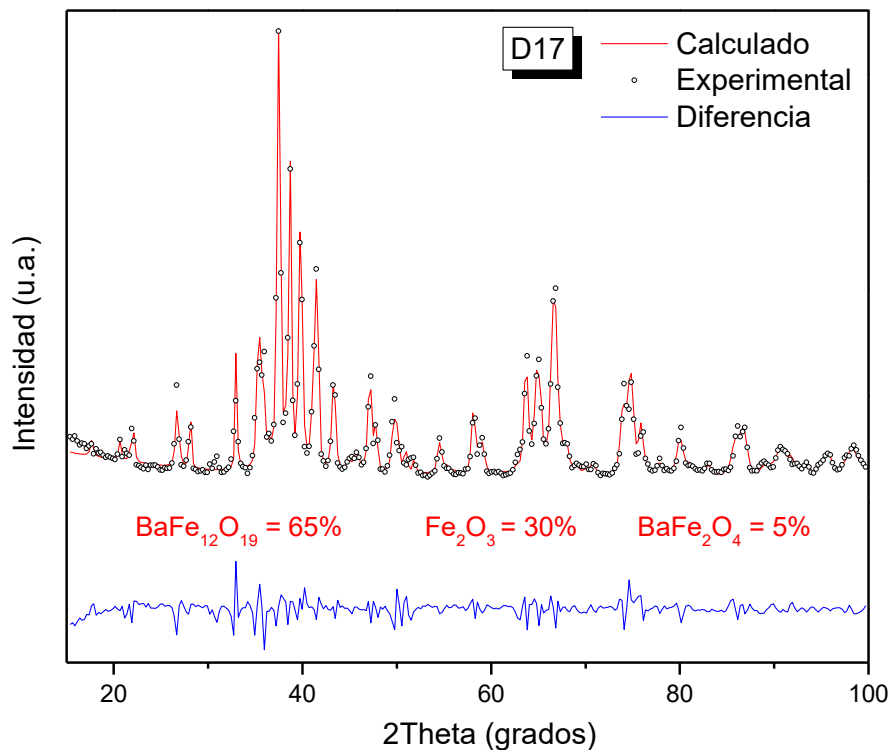


Figura 3.18. Refinamiento del patrón de DRX de la pastilla D17 consolidada a 800 °C y 100 MPa.

Las micrografías obtenidas para la pastilla D17, así como la gráfica que representa la distribución de los tamaños de grano, se muestran en la figura 3.19. Se observa la formación de un sólido de alta densidad, incluso mayor cohesión con respecto a su contraparte a baja temperatura, y con ello granos de forma más regular por lo que no es posible diferenciar dos tipos de grano y la distribución del tamaño de los granos parece estrecharse.

El histograma tampoco presenta doubles puntos de acumulación, sino uno solo a 125 nm. En esta muestra, se observa que a pesar de haber aumentado la temperatura de sinterización, y con ello favorecer el aumento en la fase hexaferrita, se puede mantener un control en el crecimiento de los granos del sólido obtenido y con ello un tamaño reducido del mismo.

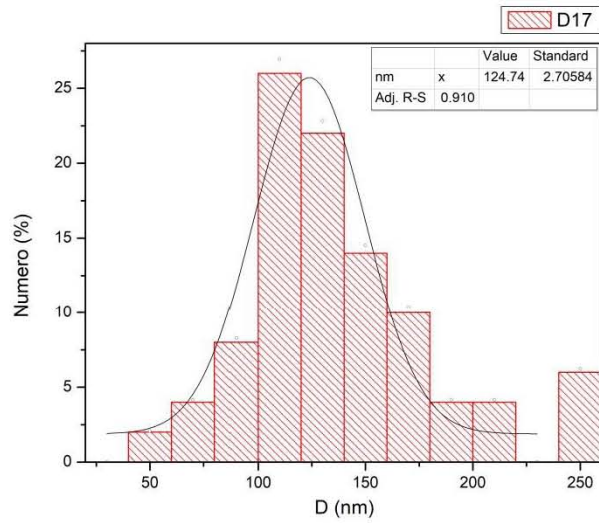
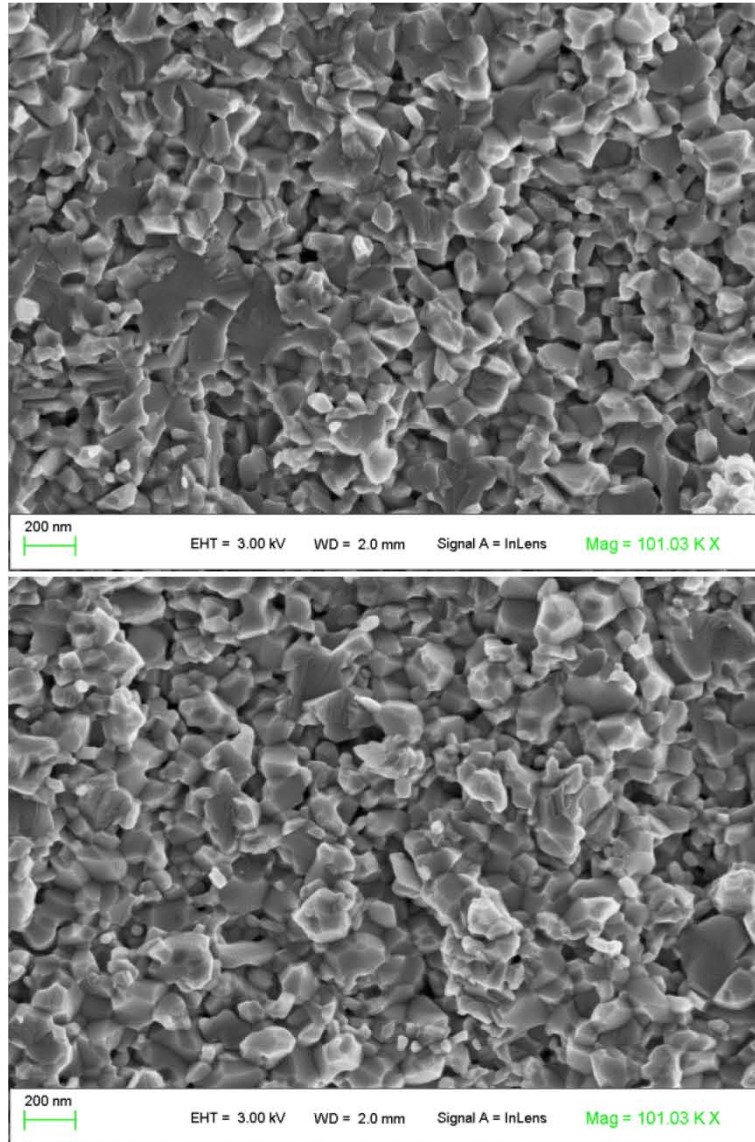


Figura 3.19. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la muestra D17.

Por otra parte, la figura 3.20 muestra el patrón de DRX de la pastilla sinterizada a partir del polvo GBHND, ahora pastilla D11 (tabla 3.7), así como el refinamiento mediante el programa MAUD. En contraste con la consolidación de este mismo precursor pero a baja temperatura (pastilla D16), se observa un aumento significativo del porcentaje de la fase hexaferrita al pasar de 65% inicial a un 95%. Esta pastilla sólo presenta como fase secundaria un 5% de hematita, con lo cual se ratifica que el aumento en la temperatura de sinterización favorece la continuidad en la formación de fase hexaferrita, lo cual nos acerca a nuestro objetivo de formar un material monofásico.

Las micrografías obtenidas por MEB para la pastilla D17 son presentadas en la figura 3.21, junto con el histograma de la distribución de tamaño de grano. Estas imágenes también dan evidencia de la formación de un sólido de alta densidad, de mayor cohesión con respecto a su contraparte a baja temperatura, y con ello granos de forma más regular (es posible incluso distinguir granos de forma hexagonal marcados en la misma figura). El histograma muestra un tamaño promedio de los granos de 111 nm, con lo que se muestra nuevamente que a pesar de la alta temperatura de sinterización el tamaño de los granos del sólido no se incrementa demasiado.

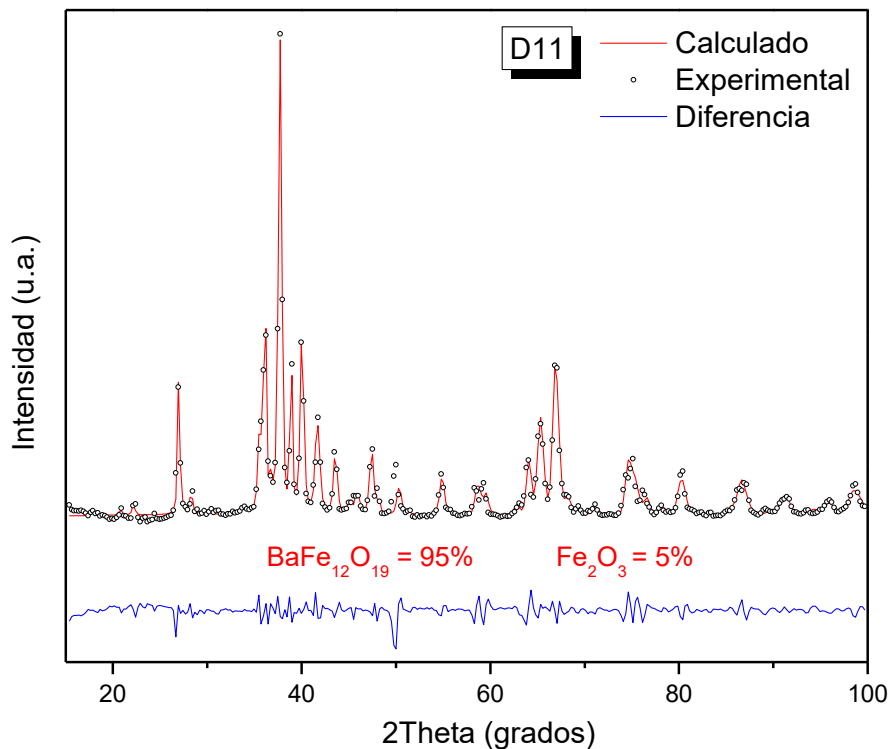


Figura 3.20. Refinamiento del patrón de difracción de la pastilla D11.

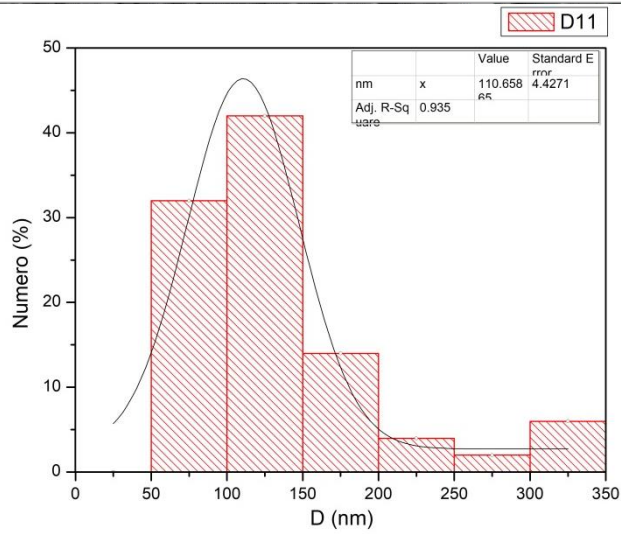
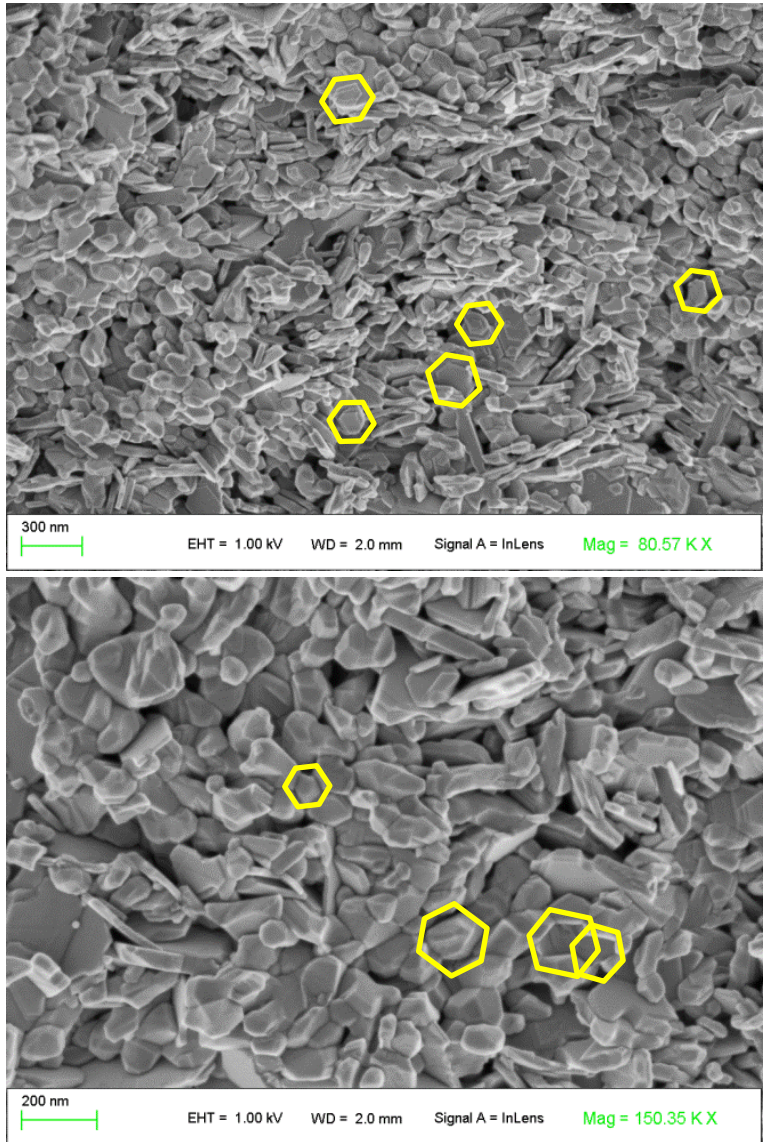


Figura 3.21. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la muestra D11.

También fueron obtenidas las pastillas a partir de los polvos preparados en medio TTEG, cuyas condiciones de preparación, porcentaje de fase presente después de la calcinación y el nombre dado a la pastilla obtenida en las nuevas condiciones de sinterización se presentan en la tabla 3.8. Recordando, nuevamente, que estas muestras son las que después de la calcinación a 800 °C, presentaron una mayor fracción de fase de hexaferrita.

Tabla 3.8. Parámetros de síntesis de los polvos de partida, composición y nomenclatura de las pastillas obtenidas a 800 °C y 100 MPa.

| Muestra | Poliol | <i>h</i> | %BaFe₁₂O₁₉ (polvo calcinado) | Pastilla |
|----------------|---------------|-----------------|---|-----------------|
| GBHN2 | TTEG | 9 | 68 | T10 |
| GBHN3 | TTEG | 15 | 79 | T8 |

La figura 3.22 presenta el patrón de DRX de la pastilla sinterizadas a partir de la muestra GBHN2, denominada T10 (tabla 3.8), así como el refinamiento mediante el programa MAUD. En este caso llama la atención la aparición de una fase que, si bien aparece en las muestras obtenidas directamente de la reacción, no se encontraba presente en las muestras calcinadas; nos referimos a la magnetita (Fe₃O₄, JCPDS 98-015-9976). Sin embargo, no es de sorprender la aparición de esta fase, ya que, como se mencionó en las características de esta técnica de sinterización (sección 1.9), existen condiciones reductoras dentro del dado de moldeo. Los efectos de una atmósfera reductora en muestras sinterizadas por este proceso se encuentran informados previamente en la literatura [60],[61], aunque no como fase mayoritaria, como es en este caso que la pastilla muestra un 50% en peso, mientras que la hexaferrita sólo un 40% y la hematita el 10% restante.

En este caso el aumento de la temperatura parece contraproducente ya que no sólo no contribuyó a la formación de hexaferrita, sino que incrementó las condiciones reductoras del sistema ocasionando la formación de magnetita, la cual en nuestro caso es un producto no deseado, y alejándonos de nuestro objetivo de obtener un sólido monofásico de hexaferrita.

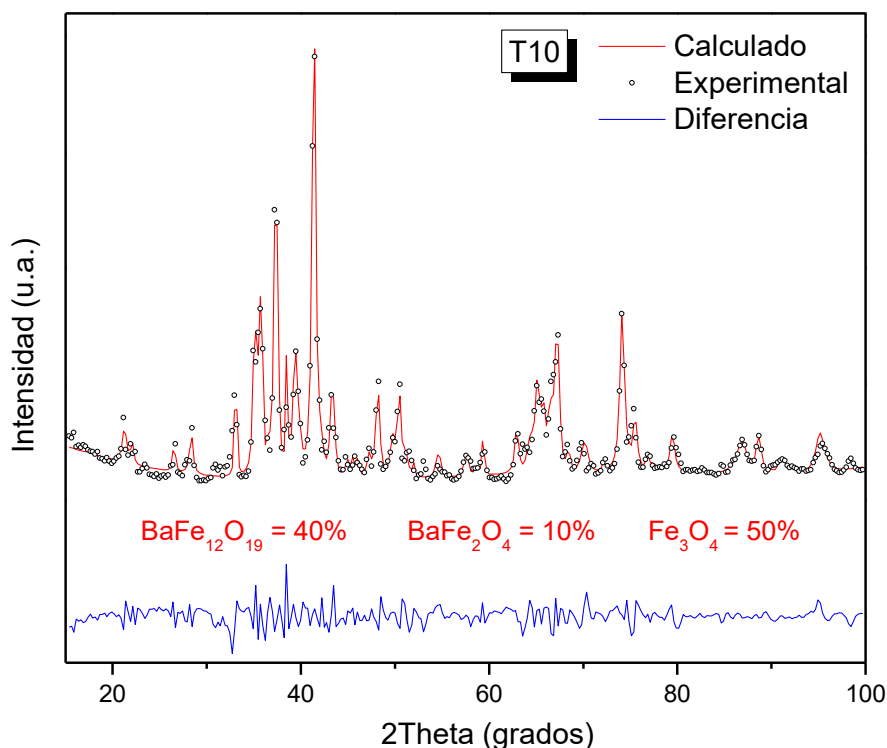


Figura 3.22. Refinamiento del patrón de difracción de la pastilla T10.

Las imágenes de microscopía de la pastilla T10, así como la gráfica de la distribución de tamaños, se presentan en la figura 3.19. Estas imágenes muestran, respecto a otras muestras, una disminución en la porosidad y un mayor tamaño promedio de los granos, alcanzando un valor promedio de 258 nm, de acuerdo a lo que muestra el histograma.

Además del tamaño, la forma de los granos también parece modificarse como consecuencia del aumento en la temperatura, se observan zonas que presentar mayor irregularidad en la forma (marcadas en un recuadro en la figura), aunque en otras zonas se mantiene como un material facetado. En este caso a pesar de tener dos fases casi en la misma proporción, no es posible distinguir una diferencia clara en la forma de los granos, la cual se pudiera asociar a una u otra de las fases mayoritarias presentes en la pastilla.

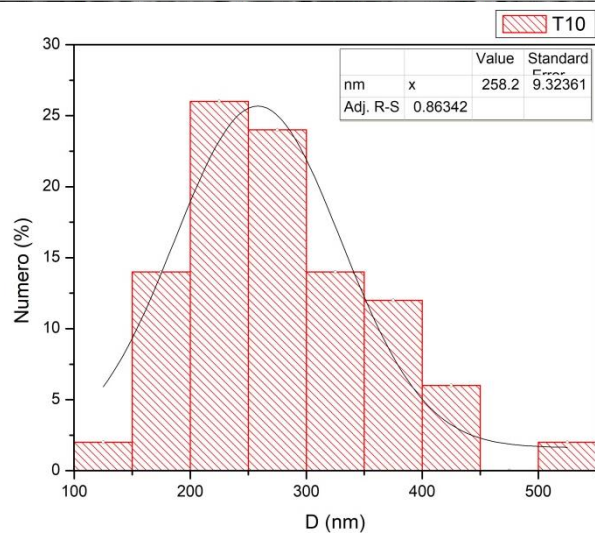
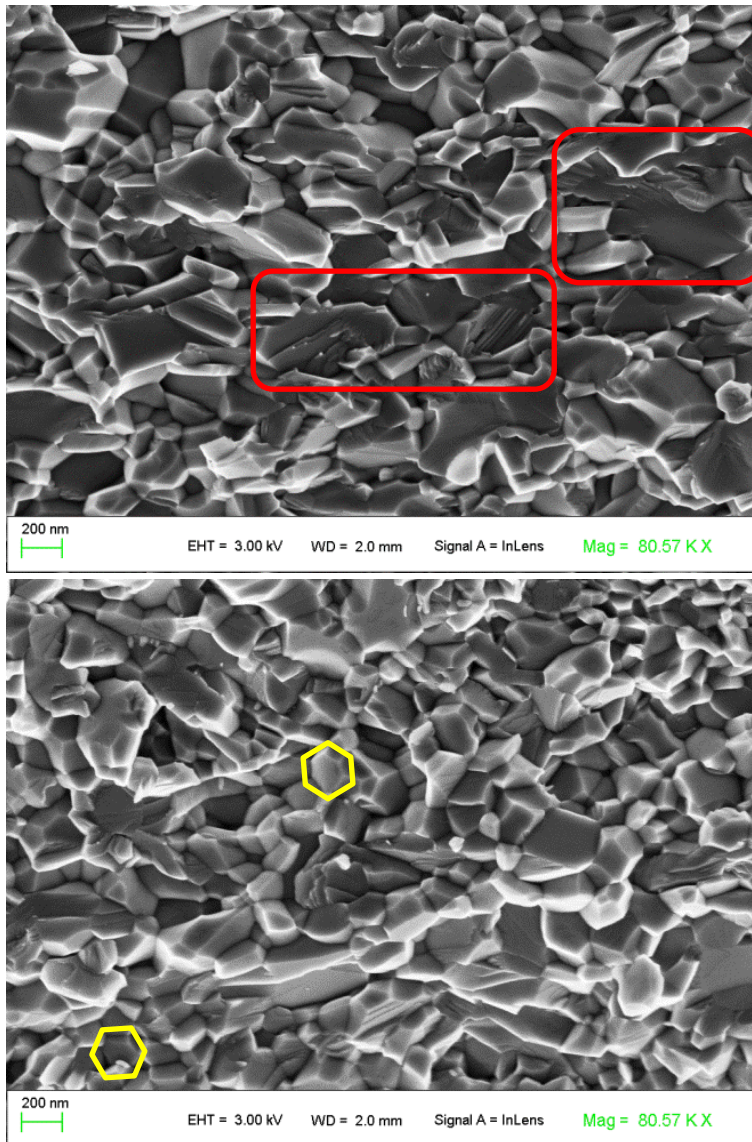


Figura 3.23. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la muestra T10.

Finalmente, en la figura 3.24 se presenta el patrón de DRX de la pastilla sinterizadas a partir de la muestra GBHN3, llamada T8 (tabla 3.8), así como el refinamiento mediante el programa MAUD. El refinamiento en el porcentaje de fases indica que en este caso se logró la formación de un material virtualmente puro, ya que el porcentaje de hexaferrita es de 99% con trazas de hematita (1%). En este caso es notorio que la temperatura alta favorece la formación de la fase de hexaferrita, a diferencia de la muestra anterior (T10). En el caso de la muestra T10 cuyo valor de h es más reducido (para T10 se tiene $h = 9$, mientras que para T8 $h = 15$), se favorece la reducción a Fe^{2+} y por tanto, la formación de magnetita. Con esto se puede dar por alcanzado el objetivo de obtener un material monofásico de hexaferrita de bario.

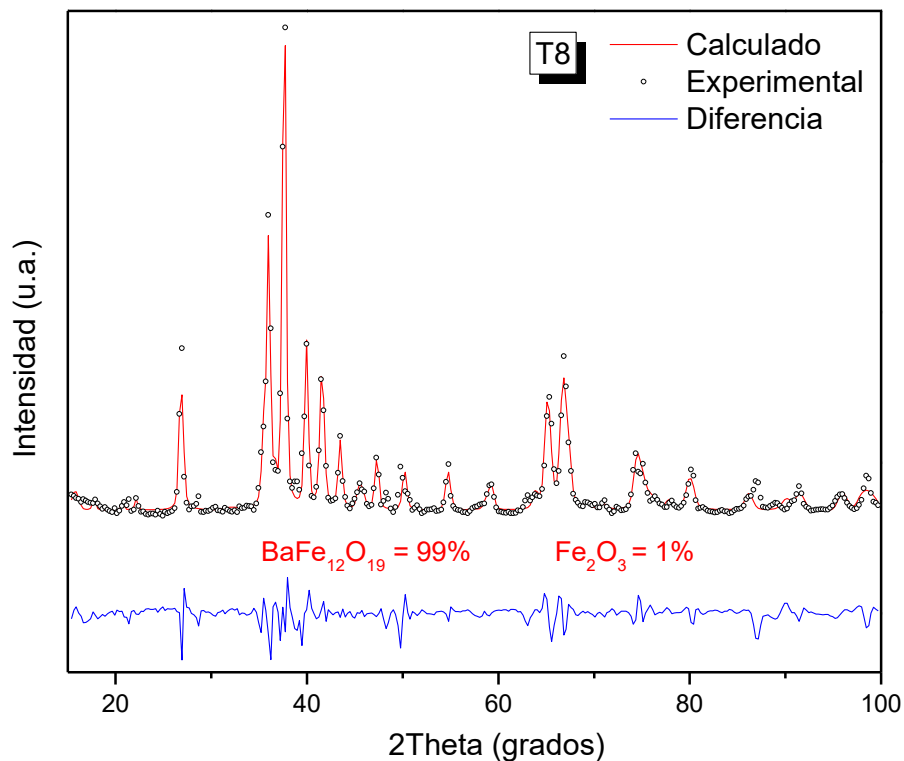


Figura 3.24. Refinamiento del patrón de difracción de la pastilla T8.

Por su parte las imágenes de microscopía, presentadas en figura 3.25, muestran un material denso, sin embargo se observan dos tipos de cohesión para la misma muestra que además, como ya se mencionó, es prácticamente monofásica. La imagen superior presenta estructuras de tipo laminar y de mayor tamaño mientras que la inferior muestra granos más pequeños y definidos. La imagen de microscopía presentada en la figura 3.26 muestra las dos regiones observadas en la muestra.

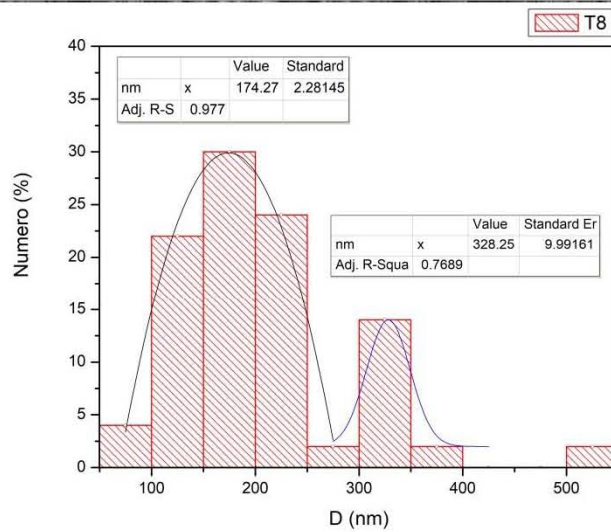
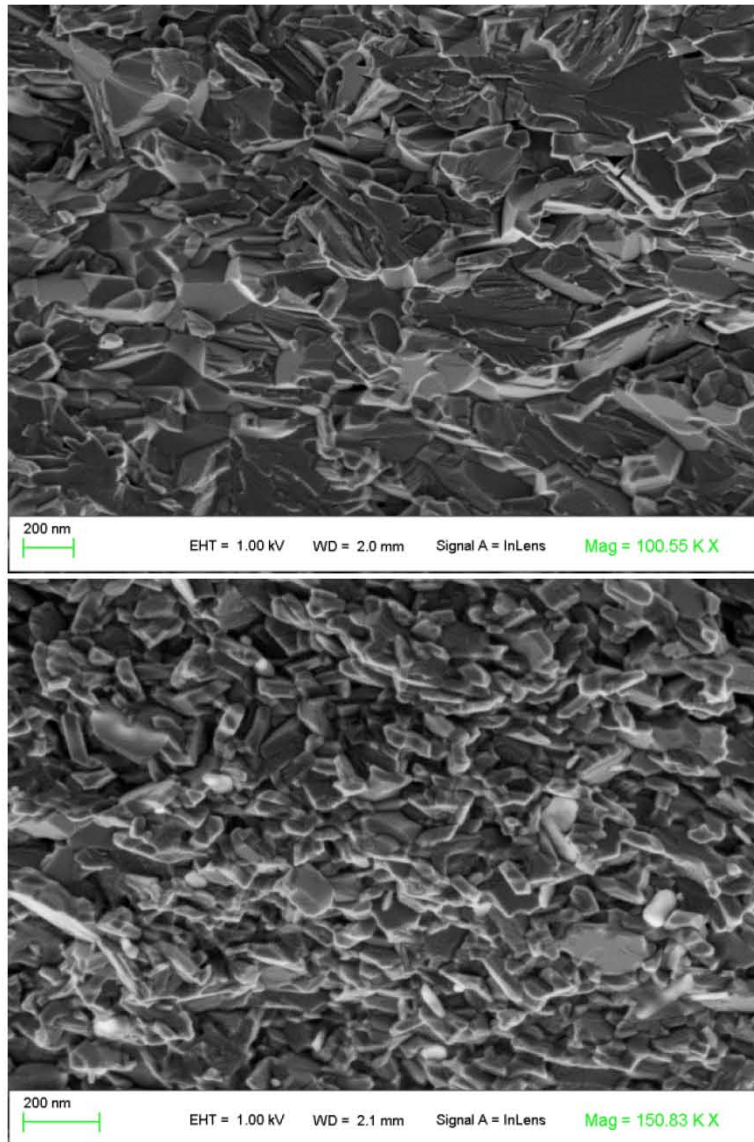


Figura 3.25. Imágenes de microscopía (MEB) y distribución de tamaño de grano de la muestra T8.

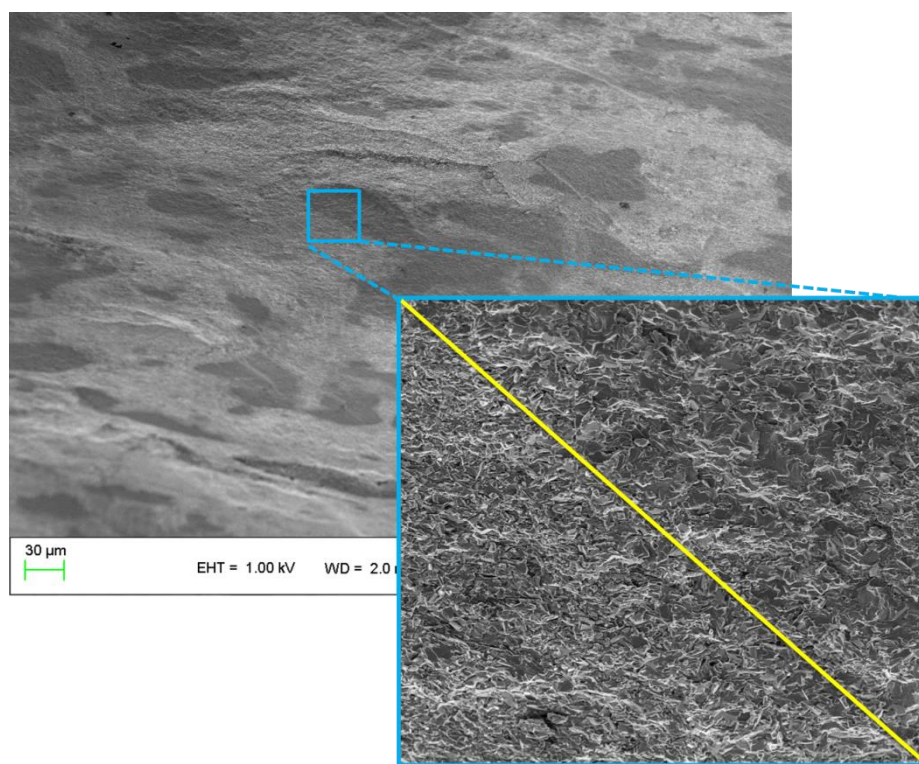


Figura 3.26. Imagen de microscopía de la muestra T8 donde se observan dos regiones de cohesión en la misma muestra.

En el caso del análisis del tamaño promedio del grano, para esta muestra en particular (presentado también en la figura 3.25), tomar solamente una u otra región sesgaría los resultados, por lo que se presenta el análisis conjunto y por ellos se muestran dos puntos de acumulación en el histograma que en este caso no corresponden con dos fases sino con las dos zonas de cohesión que se observan en las imágenes de microscopía (figura 3.26).

A manera de resumen, en la tabla 3.9 se muestran las composiciones de fases de las muestras sinterizadas a $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $P = 100\text{ MPa}$. En ella se observa que la pastilla formada a partir del polvo sintetizado en medio TTEG con $h = 15$ presenta un material virtualmente puro. Además las imágenes de microscopía de esta pastilla muestran tamaños promedio de granos reducidos ($<350\text{ nm}$), con lo cual una parte del objetivo principal de este trabajo se da por cumplido satisfactoriamente, encontrando los parámetros, tanto de la síntesis como del proceso de sinterización, que conducen a la obtención de un sólido denso nanoestructurado de ferrita de bario.

Tabla 3.9. Composición (% en peso) de las muestras sinterizadas a 800 °C y 100 MPa, parámetros de refinamiento y densidad medida.

| Pastilla | %BaFe ₁₂ O ₁₉ | %α-Fe ₂ O ₃ | %BaFe ₂ O ₄ | %Fe ₃ O ₄ | sig | R _{wp} (%) | R _b (%) | Densidad (g/cm ³) | D _{grano} (nm) |
|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----|------------------------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| D17 | 65 | 30 | 5 | 0 | 4.1 | 4.4 | 2.9 | 5.2903±0.1002 | 124.74±2.71 |
| D11 | 95 | 5 | 0 | 0 | 4.5 | 4.7 | 3.2 | 5.2747±0.0513 | 110.66±4.43 |
| T10 | 40 | 0 | 10 | 50 | 6.8 | 7.9 | 4.9 | 5.1880±0.0259 | 258.21±9.32 |
| T8 | 99 | 1 | 0 | 0 | 5.0 | 5.3 | 3.9 | 5.0993±0.0526 | 174.27±2.28; 328.25±9.99 |

Aunque ligeramente menor a la muestra T8, la pastilla D11 también presenta un alto porcentaje de hexaferrita (95%) e incluso un tamaño promedio de grano menor (111 nm). Esto nos lleva a resaltar que las pastillas obtenidas a partir de los polvos preparados en medio DEG (D11 y D17) son las que presentan tamaños de grano menor, aun después del proceso de sinterización a alta temperatura.

Por otra parte, la pastilla T10 merece una mención especial ya que en este caso a pesar de haber utilizado un polvo cuya composición inicial mostraba a la hexaferrita en un 68%, el sólido final contiene 40% de esta fase, ya que el proceso SPS favoreció la reducción, regresando el sistema a una fase mayoritaria de magnetita, tal y como se obtienen las muestras en polvo directamente de la reacción en poliol. A pesar de que en sistemas semejantes al nuestro se ha reportado la presencia de magnetita, esta fase se encuentra por debajo del 30% [60] y no como fase mayoritaria, como es nuestro caso. Este resultado puede asociarse a la influencia del factor h en la obtención de los polvos precursores.

Resumiendo lo mostrado en esta sección, en la tabla 3.10 se presentan los porcentajes de las fases presentes en todas las pastillas obtenidas, es decir las muestras sinterizadas en ambas condiciones del proceso SPS: a 290 y 800 °C con una presión aplicada de 600 y 100 MPa, respectivamente. Se observa que, en general, el proceso a mayor temperatura favorece el aumento en la formación de hexaferrita. Sólo en el caso de las muestras obtenidas en TTEG y con un valor de $h = 9$ la temperatura favoreció las condiciones reductoras permitiendo la aparición de un porcentaje importante de magnetita.

Tabla 3.10. Composición (% en peso) de las muestras sinterizadas.

| Polvo | Poliol | <i>h</i> | Pastilla | T _{SPS} (°C) | P _{SPS} (MPa) | %BaFe ₁₂ O ₁₉ | %α-Fe ₂ O ₃ | %BaFe ₂ O ₄ | |
|--------|--------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----|
| GBHND | DEG | 9 | D16 | 290 | 600 | 66 | 30 | 4 | |
| | | | D11 | 800 | 100 | 95 | 5 | 0 | |
| GBHND2 | | 15 | D5 | 290 | 600 | 43 | 50 | 7 | |
| | | | D17 | 800 | 100 | 65 | 30 | 5 | |
| GBHN2 | | TTEG | 9 | T4 | 290 | 600 | 63 | 31 | 6 |
| | | | | T10* | 800 | 100 | 40 | 0 | 10 |
| GBHN3 | 15 | | T15 | 290 | 600 | 77 | 21 | 2 | |
| | | | T8 | 800 | 100 | 99 | 1 | 0 | |

*Esta muestra contiene 50% de magnetita (Fe₃O₄)

Hasta ahora se han presentado los resultados de la caracterización estructural de los sólidos obtenidos a través de los diferentes precursores preparados en medio poliol, en ellos se observa que cada uno de los parámetros tanto de síntesis como de consolidación influye de manera directa en la composición y estructura de nuestros materiales. Una vez cumplido el objetivo de preparar un sólido nanoestructurado monofásico (de hexaferrita de bario), se presentan los resultados de la caracterización magnética, esperando observar como la variedad de composiciones y estructura se ven reflejadas en las propiedades magnéticas de los materiales obtenidos.

3.3 Caracterización Magnética

La motivación principal de este trabajo es la mejora en las propiedades magnéticas de este tipo de materiales, además producidos por métodos de síntesis novedosos. De esta manera, una vez realizada la caracterización estructural de las pastillas obtenidas mediante el proceso de SPS, se presentan los ciclos de histéresis magnética de estas muestras (figura 3.27), los cuales, como se describe en la sección 2.4.4, se obtuvieron mediante el uso de la técnica de Magnetometría de Muestra Vibrante.

Con base en los resultados de DRX, presentados en la sección anterior, donde se observa que las muestras sinterizadas contienen más de una fase magnética (tabla 3.11), y de acuerdo a la composición de fases de las mismas, es necesario tomar en cuenta el efecto de dilución magnética. Debido a que las fases hematita y ferrita de bario (BaFe₂O₄) no contribuyen en el momento magnético del material, por ser materiales antiferromagnéticos, el valor de la magnetización (remanente, Mr, y de saturación, Ms) se ve disminuido en función del porcentaje de las fases presente en las pastillas.

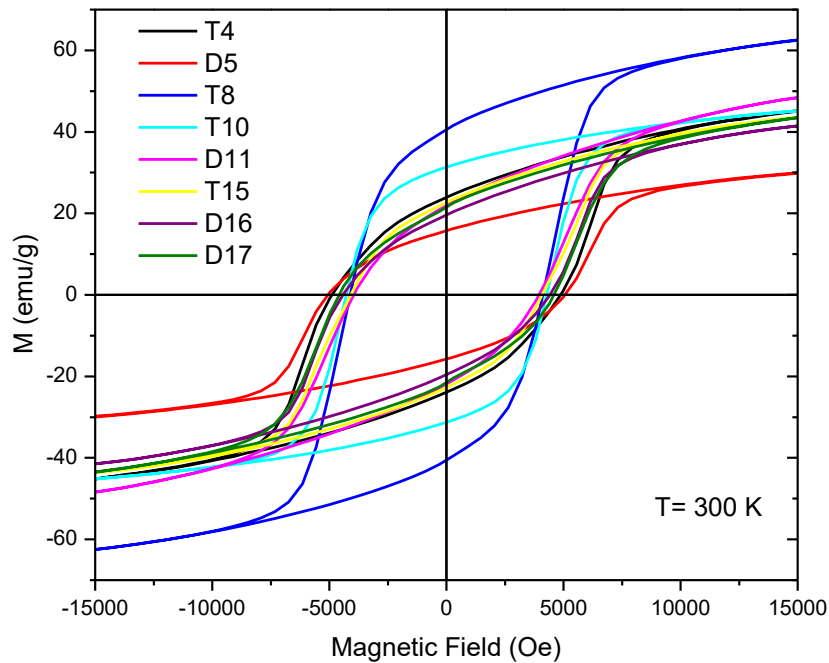


Figura 3.27. Ciclos de histéresis de todas las muestras consolidadas por SPS.

Así, suponiendo un efecto de dilución simple, si graficamos el valor de M_s obtenido en función del porcentaje en masa de hexaferrita (figura 3.28), se esperaría un comportamiento lineal en la disminución del valor de M_s (tendencia marcada en la misma figura). Las muestras que se alejan de este comportamiento presentan probablemente algún fenómeno adicional a la dilución simple, el cual tratará de explicarse en cada caso conforme se vayan presentando los resultados, mismos que mostrarán en el orden marcado en la tabla 3.11.

Tabla 3.11. Porcentaje (en peso) de fases y tamaño promedio de grano de las muestras sinterizadas.

| Pastilla | %BaFe ₁₂ O ₁₉ | % α -Fe ₂ O ₃ | %BaFe ₂ O ₄ | D _{grano} (nm) |
|-------------|-------------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------|
| T8 | 99 | 1 | 0 | 174;328 |
| D11 | 95 | 5 | 0 | 111 |
| T15 | 77 | 21 | 2 | 69;104 |
| D16 | 66 | 30 | 4 | 57;146 |
| D17 | 65 | 30 | 5 | 125 |
| T4 | 63 | 31 | 6 | 96 |
| D5 | 43 | 50 | 7 | 79 |
| T10* | 40 | 0 | 10 | 258 |

*Esta muestra contiene 50% de magnetita (Fe₃O₄)

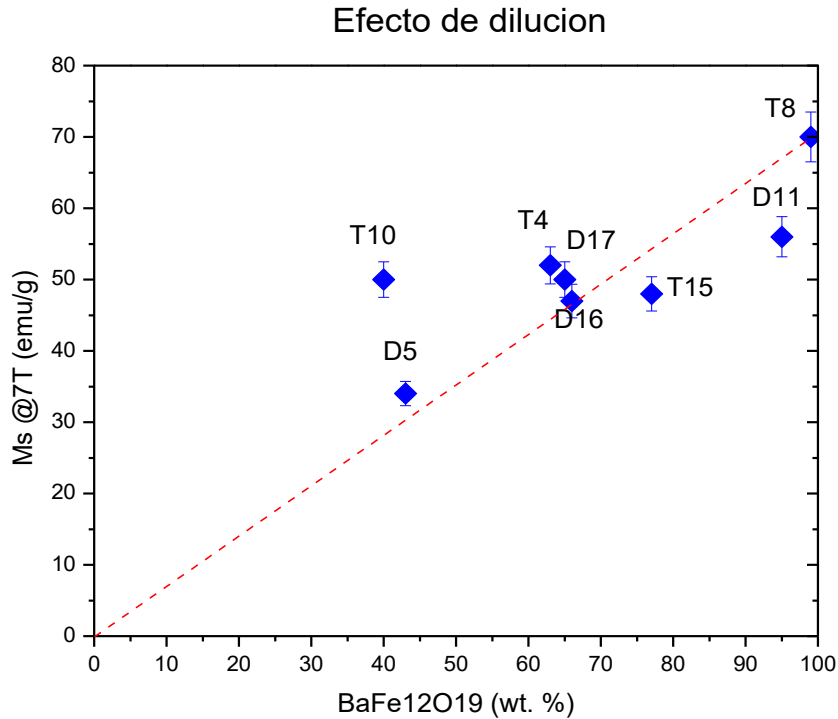


Figura 3.28. Variación esperada en Ms en función del porcentaje en masa de hexaferrita.

3.3.1 Ciclos de histéresis magnética

Pastilla T8. La figura 3.29 muestra el ciclo de histéresis de la pastilla T8 cuya composición es virtualmente (99%) hexaferrita pura, de acuerdo al refinamiento del patrón de DRX. Esta muestra presenta un valor de magnetización de saturación (al campo máximo aplicado, mostrado en recuadro en la figura 3.29) de 70 emu/g, y un valor de Hc de 4.1 kOe, lo cual está de acuerdo con los valores reportados para este material en *bulk*, $M_s = 72$ emu/g y $H_c = 6.7$ kOe [5],[8]. Incluso podemos observar que estos valores de Ms y Hc son superiores a los informados en la literatura para sistemas cuyos tamaños de grano/partícula son del mismo orden de magnitud (tabla 1.2). Adicional a estos valores de magnetización y coercitividad, es posible observar una forma rectangular de su ciclo de histéresis, por lo que, al realizar el cálculo correspondiente se obtiene un valor de $(BH)_{max} = 10.9$ kJ/m³, cumpliendo así con las propiedades magnéticas deseadas en un imán permanente.

En este caso el tamaño de grano promedio reportado, 174 y 328 nm, se encuentra por encima del tamaño crítico (100 nm) y, de acuerdo a la figura 1.16, en el intervalo de tamaño de grano donde la coercitividad se mantiene casi constante al variar el tamaño de grano. Sin embargo, las dos regiones observadas en las imágenes de microscopía parecen influir en el valor de la coercitividad, ya que

recordemos que los mecanismos de coercitividad que predominan en este régimen (multidominio) son la nucleación y el movimiento de las paredes. De esta manera, a pesar de tener una sola composición de fases, el tenerla en dos regiones con tamaños (y cohesión) diferentes aparentemente permite tener un valor alto de coercitividad. Para tener la certeza de cómo influye esta estructura del material en los parámetros magnéticos, específicamente la coercitividad, es necesario un estudio sistemático variando esta configuración de granos, lo cual no es el objetivo inicial de nuestro proyecto, pero no se descarta ahondar en ello en el futuro.

De esta manera, con la obtención de esta muestra se cumple satisfactoriamente con el objetivo de este trabajo, al encontrar los parámetros pertinentes, de síntesis y SPS, que permiten la obtención de un material monofásico, denso y nanoestructurado con propiedades magnéticas incluso mejores a las reportadas recientemente por Stingaciu *et. al.*, para muestras de hexaferrita de estroncio sinterizadas también por SPS, con un valores de $(BH)_{max}$ en el intervalo de 3.5 - 4.6 kJ/m³ [60].

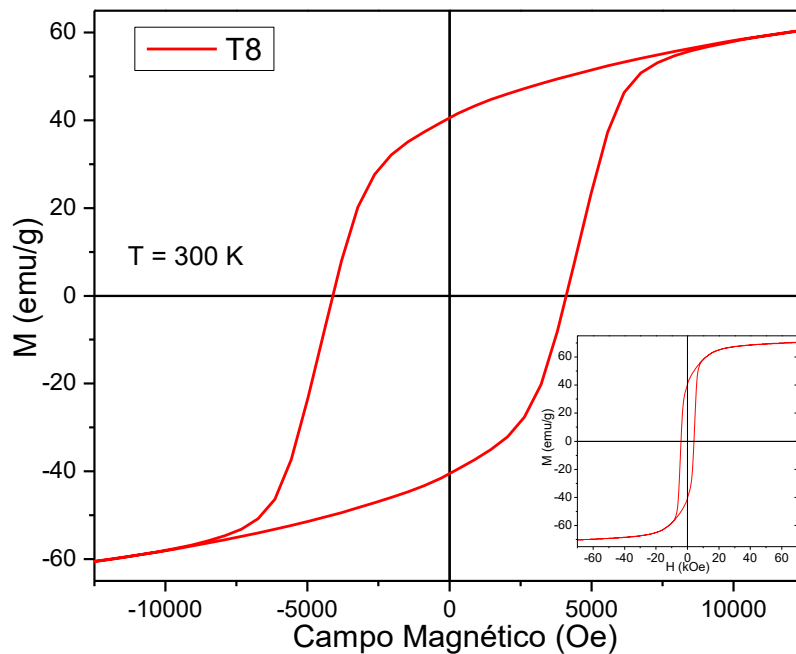


Figura 3.29 Ciclo de histéresis de la pastilla T8.

Pastilla D11. Es notorio que a pesar de tener un porcentaje alto de hexaferrita de bario (95%), esta muestra presenta un valor bajo de magnetización, el cual incluso se desvía del comportamiento esperado, por el efecto de dilución antes mencionado, y de acuerdo a la tendencia lineal marcada en la figura 3.28. Además del contenido de hexaferrita de bario esta muestra presenta una mínima fracción de hematita (5%). El ciclo de histéresis, presentado en la figura 3.30, muestra un valor de M_s de 56 emu/g y un H_c de 3.9 kOe. En la misma figura se observa en el recuadro el mismo ciclo al campo máximo aplicado.

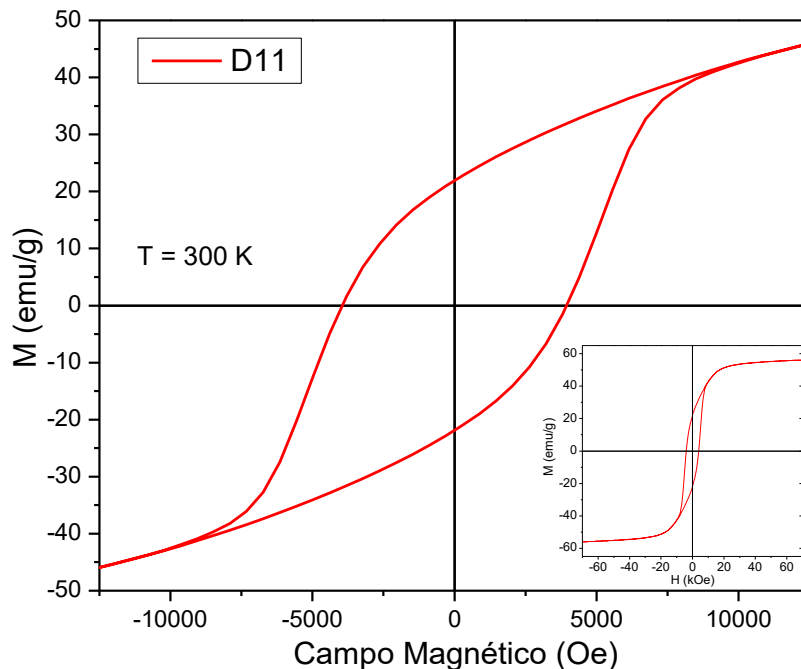


Figura 3.30. Ciclo de histéresis de la pastilla D11.

El valor bajo de M_s , inferior al del valor esperado, puede explicarse debido al tamaño promedio de grano para esta muestra, el cual es menor (~ 110 nm) en comparación con la muestra T8 (>170 nm). En este caso al encontrarse muy cerca del tamaño crítico (100 nm), es probable que exista una contribución importante de granos que se encuentren en el estado superparamagnético, granos pequeños que se pueden observar en las imágenes de microscopía. El régimen superparamagnético reflejado en un valor bajo en la magnetización, para partículas de hexaferrita de bario con tamaños inferiores a 100 nm, ya se tiene informado en la literatura [3]. Los mecanismos de coercitividad y desmagnetización también serán afectados por estas contribuciones de los granos con tamaños menores al diámetro crítico.

Es de observarse también que, comparado con la muestra T8, la forma del ciclo de histéresis de esta muestra es menos rectangular, lo que, sumado al bajo valor de magnetización, repercute en el valor calculado de $(BH)_{max}$, 3.5 kJ/m^3 . Con esto queda claro que no sólo es importante la obtención de un porcentaje alto de hexaferrita, también es importante un control de la estructura del material que favorezca la mejora de las propiedades magnéticas de éste.

De igual manera que en la muestra anterior, para tener resultados contundentes sobre la manera en que esta configuración estructural afecta a las propiedades magnéticas en este sistema, sería necesario profundizar en estudio del comportamiento de los granos con tamaños inferiores a 100 nm , sin embargo, esto nuevamente no es el objetivo de este trabajo y no se descarta ahondar en ello como una continuación de este proyecto.

Pastilla T15. En la figura 3.31 se presenta el ciclo de histéresis de la muestra T15, en recuadro se muestra el mismo ciclo al campo máximo aplicado. Esta muestra contiene una cantidad mucho menor de hexaferrita comparada con las muestras anteriores, 77% , mientras que presenta además 21% de hematita y 2% de BaFe_2O_4 . Esta composición se ve reflejada en un valor bajo de M_s , 48 emu/g , incluso menor al esperado (figura 3.28) considerando la dilución magnética, debido a la presencia de fases que no contribuyen al momento magnético medido.

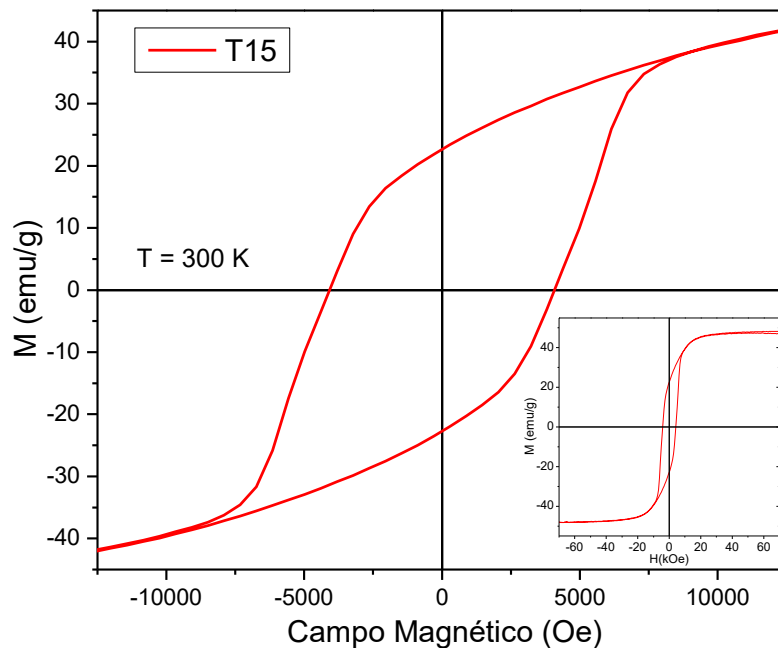


Figura 3.31. Ciclo de histéresis de la pastilla T15.

Al igual que la muestra D11, presenta tamaños promedio de grano pequeños (69 y 104 nm) lo que explica el valor de M_s inferior de lo esperado, nuevamente debido a contribuciones de tipo superparamagnéticas. Sin embargo, el efecto de dilución no parece influir en el valor de H_c , el cual tiene un valor igual a 4.1 kOe, el cual es incluso ligeramente mayor al de la muestra D11 (3.9 kOe). Sumado a la forma del ciclo de histéresis, con tendencia rectangular, conduce a un valor calculado de $(BH)_{max} = 4.5 \text{ kJ/m}^3$, también mayor al de la muestra D11.

Si observamos los ciclos de histéresis de la figura 3.27 se observa que conforme se aumenta el porcentaje de hematita en las muestras, el valor de H_c aumenta, con excepción de la muestra con el menor porcentaje de hexaferrita T10. En apariencia, el efecto de dilución permite endurecer el material. Lo cual puede ser entendido en términos del aislamiento de los granos de hexaferrita rodeados por un material antiferromagnético (hematita), lo cual rompe la continuidad del flujo magnético entre los granos ferrimagnéticos (hexaferrita). Un efecto similar se tiene reportado en ferrita de cobalto mezclado con una fase no magnética [62].

Pastilla D16. La muestra D16, cuya composición de fases es 66% hexaferrita, 30% de hematita y 4% de BaFe_2O_4 , presenta un valor de $M_s = 47 \text{ emu/g}$ y un $H_c = 4.4 \text{ kOe}$. En la figura 3.32 se presenta el ciclo de histéresis de esta muestra y en el recuadro el mismo ciclo al campo máximo aplicado. El valor de M_s es aproximado al esperado de acuerdo a la dilución magnética (como se observa en la gráfica 3.28) debida a la composición del material. El tamaño de grano promedio (57 y 146 nm) parece no tener alguna influencia en el valor de la M_s , por lo que nuevamente puede asociarse a cada fase un tamaño promedio, de manera que el valor de 146 nm que correspondería a la fase de hexaferrita nuevamente se aleja del tamaño crítico de esta fase. Sin embargo, a pesar del alto valor de H_c , la forma rectangular del ciclo de histéresis se pierde en esta muestra, reflejándose en la disminución del valor calculado de $(BH)_{max}$ hasta 2.8 kJ/m^3 .

Pastilla D17. Esta muestra, cuya composición es muy similar a la anterior, con 65% hexaferrita, 30% de hematita y 5% de BaFe_2O_4 , también presenta valores de M_s y H_c muy similares, es decir, 50 emu/g y 4.6 kOe , respectivamente. El valor del tamaño promedio de grano es de 125 nm lo que permite observar un valor de M_s aproximado al esperado por la composición de la muestra (figura 3.28). El ciclo de histéresis de esta muestra se presenta en la figura 3.33 y en recuadro se presenta el mismo ciclo al campo máximo aplicado. Sin embargo, la forma del ciclo es ligeramente diferente al de la muestra D16 por lo que el valor calculado de $(BH)_{max}$ aumenta ligeramente a 3.3 kJ/m^3 .

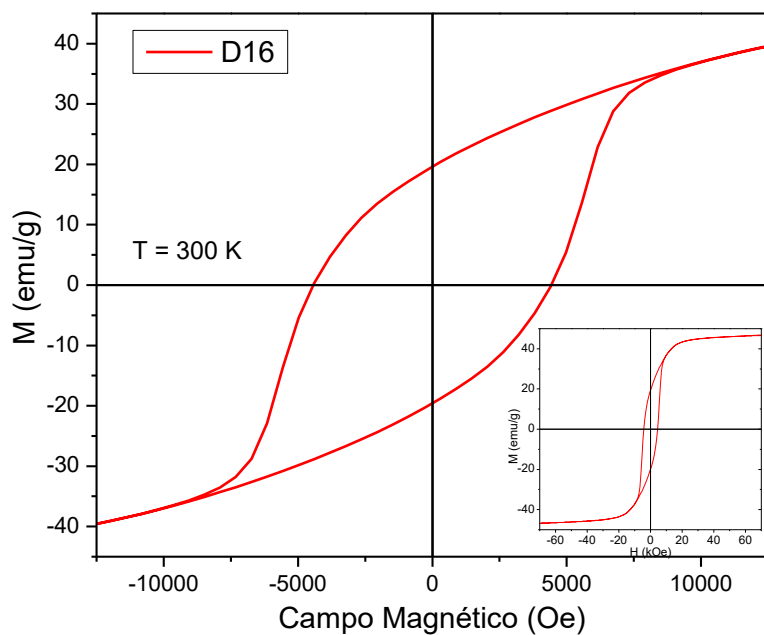


Figura 3.32. Ciclo de histéresis de la pastilla D16.

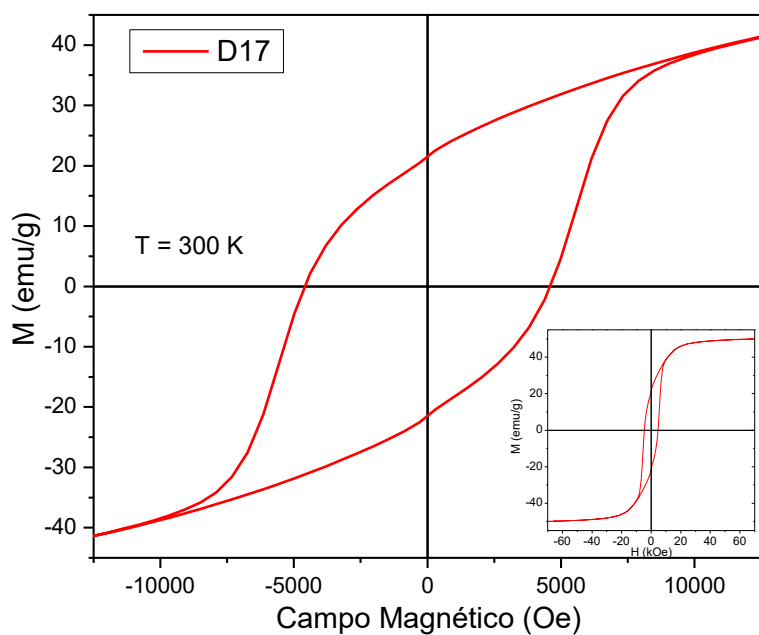


Figura 3.33. Ciclo de histéresis de la pastilla D17.

Pastilla T4. Esta muestra también presenta una composición muy similar a las dos muestras anteriores, con 63% hexaferrita, 31% de hematita y 6% de BaFe_2O_4 . El valor de M_s se mantiene similar, 52 emu/g, mientras que el valor de H_c se incrementa a 4.9 kOe. El ciclo de histéresis se presenta en la figura 3.34 y en recuadro también se muestra la medición al campo máximo.

El tamaño promedio de grano es de 96 nm, el cual se asocia a la fase de hematita principalmente, sin embargo en las imágenes de microscopía se observan regiones de estructuras de mayor tamaño (figura 3.15), pero al no ser un porcentaje mayoritario, estas estructuras no se reflejan en el histograma de la distribución de tamaño de grano. Dichas estructuras se asocian con la fase de hexaferrita. Adicionalmente, la forma del ciclo es visiblemente más rectangular, dando lugar a un valor calculado de $(BH)_{\text{max}} = 4.5 \text{ kJ/m}^3$.

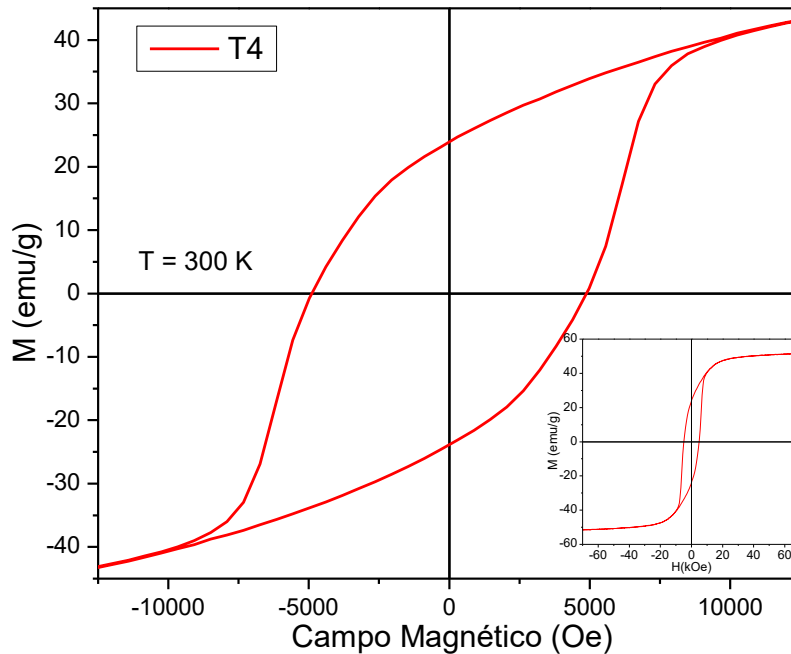


Figura 3.34. Ciclo de histéresis de la pastilla T4.

Pastilla D5. Por otra parte, la muestra D5 con apenas un 43% de hexaferrita contra un 50% de hematita, presenta un valor de M_s mucho menor, de 34 emu/g, acorde a lo esperado para esta composición (figura 3.28). En el histograma de la distribución de tamaños se observan dos puntos de acumulación a 70 y 111 nm, correspondientes con ambas fases mayoritarias, hematita y hexaferrita respectivamente.

Sin embargo, el valor de H_c aumenta hasta 5 kOe (figura 3.35), valor muy similar a la muestra anterior. Como ya se mencionó, el valor de H_c aumenta conforme también lo hace el porcentaje de hematita debido al aislamiento de la fase ferrimagnética por parte de la fase antiferromagnética, dando el valor de H_c más alto para esta muestra, la cual también posee el porcentaje más alto de hematita. A pesar del alto contenido de la fase antiferromagnética (hematita) en la composición de esta muestra, la hematita no parece estar acoplada (ni en esta ni en las otras muestras presentadas) ya que no se observa asimetría en los ciclos de histéresis, lo cual es característico del acoplamiento antiferro-ferrimagnético, conocido como *exchange bias*, pero tampoco se observa un hombro en el segundo cuadrante del ciclo ya que la contribución de la fase antiferromagnética a la magnetización total de la muestra es mínima, para partículas del orden de nanómetros los valores de magnetización (medidos a temperatura ambiente) son del orden de unidades de emu/g o menos [63],[64].

En esta muestra, a pesar de mostrar el mayor valor de H_c , el valor tan bajo de magnetización y la forma del ciclo de histéresis, menos rectangular, dan como resultado un valor calculado de $(BH)_{max} = 2.1 \text{ kJ/m}^3$.

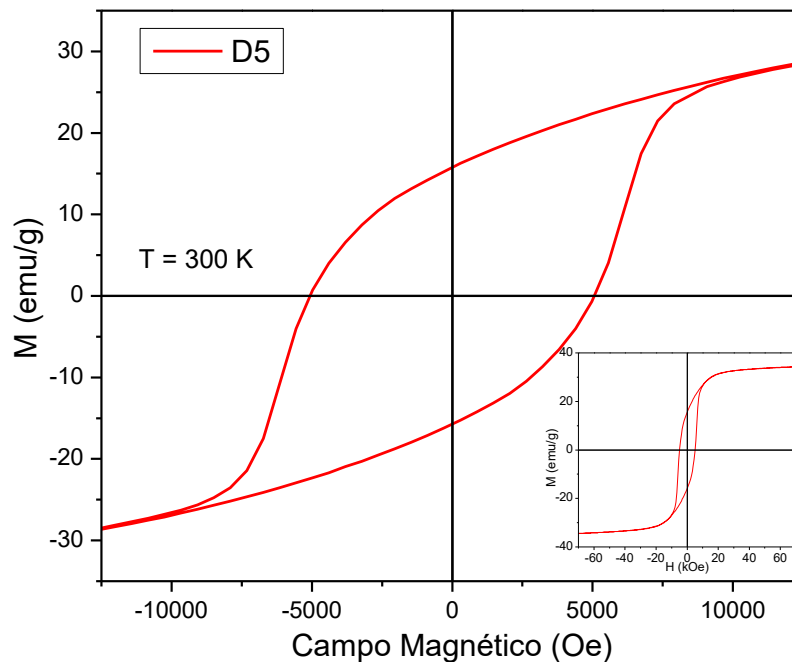


Figura 3.35. Ciclo de histéresis de la pastilla D5.

Pastilla T10. Finalmente, llegamos a la pastilla con el menor contenido de hexaferrita, al presentar sólo un 40% de esta fase. Sin embargo recordemos que esta muestra presenta la singularidad de haber formado, durante el proceso SPS, una cantidad importante de magnetita (50% en peso) y sólo un 10% de ferrita de bario. El ciclo de histéresis de esta muestra es presentado en la figura 3.36, y en recuadro el mismo ciclo pero al campo máximo aplicado. Esta muestra exhibe el valor más alto de tamaño promedio de grano de todas las muestras consolidadas (de 258 nm), y presenta una distribución homogénea de las fases además de una buena cohesión de los granos, como lo muestran las imágenes de microscopía (figura 3.23).

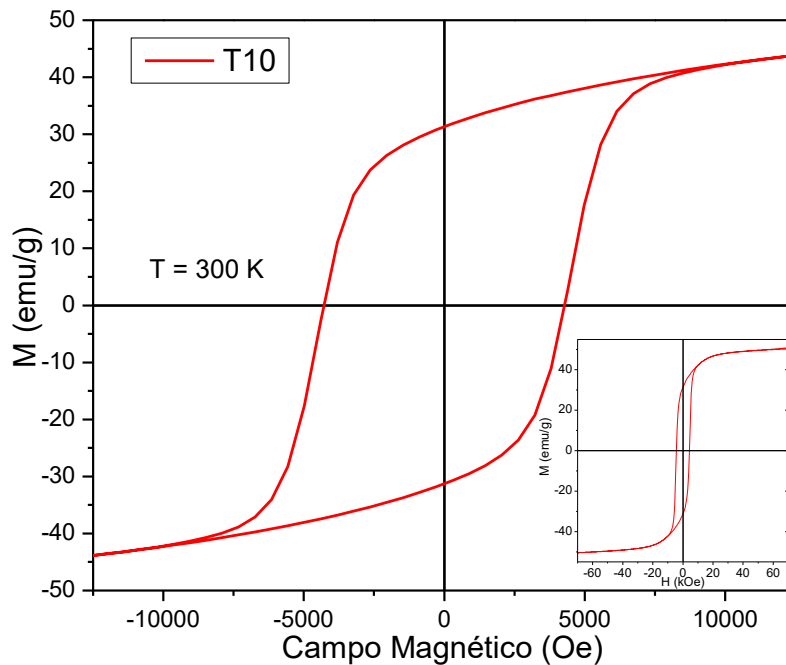


Figura 3.36. Ciclo de histéresis de la pastilla T10.

A pesar del bajo contenido de hexaferrita de bario, esta muestra presenta una M_s de 50 emu/g (un valor más alto que muestras incluso con mayor cantidad de hexaferrita) y un H_c de 4.3 kOe. El aumento en el valor de M_s se debe a la presencia de magnetita en una cantidad importante. La magnetita es un material ferrimagnético suave con un alto valor de magnetización (con un valor de M_s de 90 emu/g [7]) el cual contribuye con el aumento del valor total de la magnetización de la muestra, ya que durante las mediciones magnéticas es detectada la contribución de todos los momentos magnéticos provenientes de ambas fases ferrimagnéticas presentes. Además es notable que a pesar de que el valor de H_c

de la magnetita es bajo (típicamente menor a 200 Oe), el valor de Hc es similar al del T8, es decir al material virtualmente puro. En el caso de la muestra T10 es 0.2 kOe mayor, lo cual puede atribuirse a la diferencia en la distribución de los tamaños de grano de ambas muestras ya que en el caso de la muestra T8 tenemos regiones con tamaños promedio de grano por encima de 300 nm, mientras que en la muestra T10 este tamaño es menor (~250 nm) y la distribución más homogénea.

Es importante resaltar que, a pesar de tener la presencia de dos fases ferrimagnéticas diferentes, una fase magnéticamente suave y otra magnéticamente dura, no existen irregularidades en la continuidad del ciclo de histéresis, lo que comúnmente se conoce como “*shoulder*” o escalones en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis. Estos escalones aparecen en el valor de Hc del material suave, en este caso la magnetita. Sin embargo en este caso se observa una curva continua, lo cual puede explicarse por un acoplamiento entre las dos fases ferrimagnéticas. La fase suave es controlada por la fase dura y el material se comporta como una sola entidad magnética. Este fenómeno es conocido como *spring magnet*, y permite mantener un valor alto de Hc, el de la fase dura, mientras el valor de magnetización es incrementado [65].

Estos valores altos de magnetización y Hc, aunado a la forma del ciclo de histéresis, conducen a un valor calculado de $(BH)_{max} = 7.4 \text{ kJ/m}^3$, el cual sólo está por debajo del valor de T8. Es interesante observar cómo estas muestras (T8 y T10) con una composición tan diferente presentan propiedades magnéticas similares. El comparativo de ambas muestras se presenta en la figura 3.37.

La muestra T10 nos indica que a pesar de su composición de fases (no consistente con la deseada como objetivo principal de este trabajo), presenta un acoplamiento de fases ferrimagnéticas que favorece el mejoramiento de las propiedades magnéticas de ambas fases por separado, las cuales son incluso comparables con un material casi 100% de hexaferrita de bario.

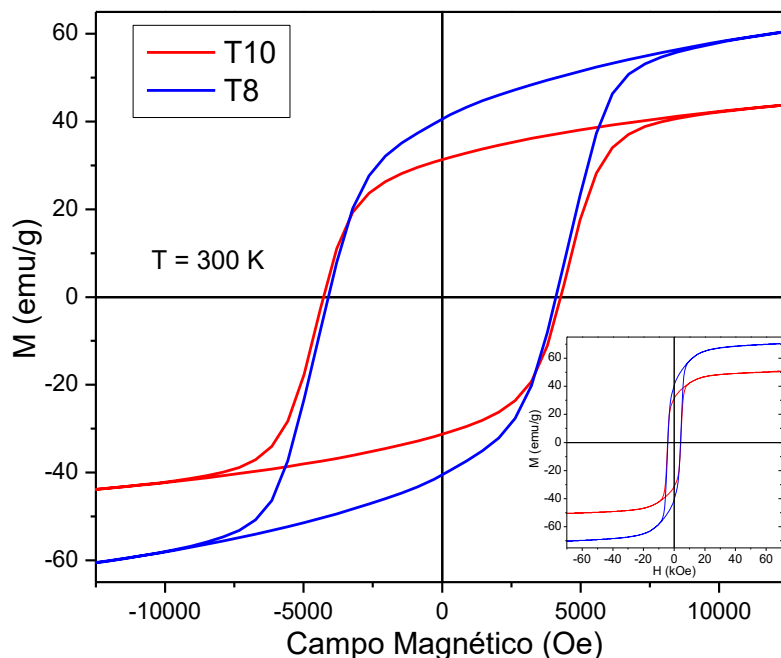


Figura 3.37. Comparación entre los ciclos de histéresis de las muestras T8 y T10.

Con la finalidad de ejemplificar un caso en el cual este acoplamiento no existe, en la figura 3.38 se presenta el ciclo de histéresis y el refinamiento al patrón de DRX de otra pastilla, elaborada en las mismas condiciones de SPS que la muestra T10 pero los polvos precursores se obtuvieron en diferentes condiciones de síntesis.

Esta pastilla, nombrada T7, se obtuvo a partir del polvo precursor en cuya síntesis se utilizaron como reactivos los nitratos de bario y de hierro, además se usó como disolvente TTEG (muestra en polvo llamada GBNN3) y también calcinada a 800 °C antes de ser sometida al proceso SPS. En este caso, de igual manera que en la muestra T10, se observa la presencia de magnetita, aunque en menor porcentaje (12%), suficiente para observar un pequeño escalón en el segundo cuadrante del ciclo de histéresis, como se observa en la figura 3.38 (a). Este escalón manifiesta el comportamiento independiente de la fase suave (fases no acopladas).

Este resultado, además de ejemplo para observar un material cuyas fases magnéticas no se encuentran acopladas, también indica que la decisión de utilizar como reactivo hidróxido de bario en lugar del nitrato de bario para la obtención de un polvo precursor que nos condujera a la posterior producción de sólidos monofásicos de hexaferrita de bario fue acertada.

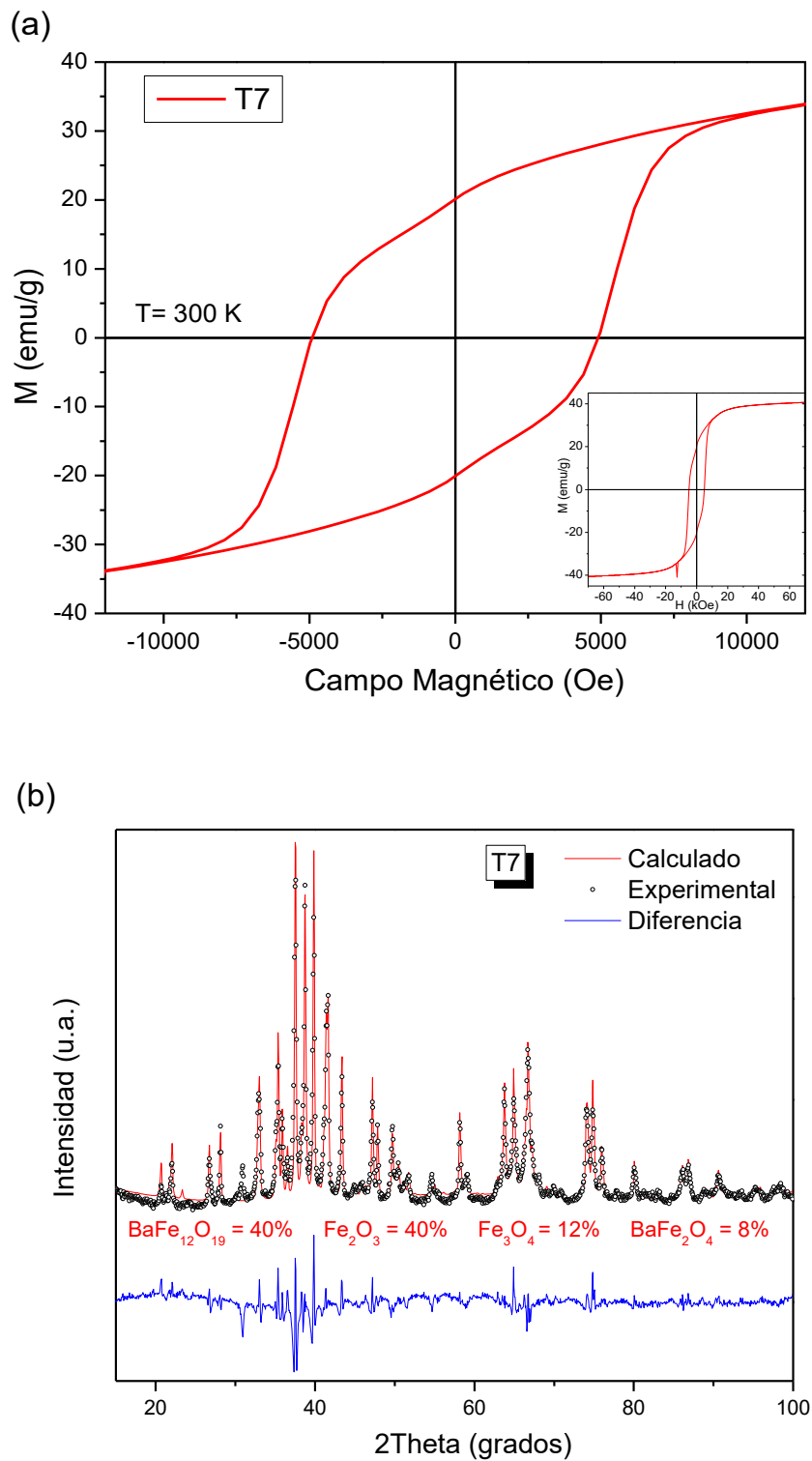


Figura 3.38. (a) Ciclo de histéresis y (b) patrón de DRX de la pastilla D7.

El resumen de los parámetros magnéticos de todas las muestras sinterizadas se presenta en la tabla 3.12. Este análisis nos lleva a la conclusión de que, la mejora en las propiedades magnéticas no sólo se alcanza a través de la búsqueda de un material de una sola fase, incluso la presencia de otras fases permite el incremento en el valor de algún parámetro magnético; por ejemplo en el caso de la coercitividad, éste presenta un valor máximo para el material con mayor cantidad de hematita, material en principio no deseado. En cuanto a lo referente a la magnetización, se observa que en las condiciones adecuadas, la presencia de un material suave, en este caso magnetita, incrementó su valor sin detrimento de otros parámetros, como la coercitividad.

Tabla 3.12. Composición de fases y parámetros magnéticos de los sólidos obtenidos por combinación de química suave y proceso SPS.

| Pastilla | %BaFe ₁₂ O ₁₉ | %α-Fe ₂ O ₃ | %BaFe ₂ O ₄ | Ms @7T (emu/g) | Hc (kOe) | BH _{max} ³ (kJ/m ³) |
|----------|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------|--|
| T8 | 99 | 1 | 0 | 70 | 4.1 | 10.97 |
| D11 | 95 | 5 | 0 | 56 | 3.9 | 3.48 |
| T15 | 77 | 21 | 2 | 48 | 4.1 | 4.51 |
| D16 | 66 | 30 | 4 | 47 | 4.4 | 2.82 |
| D17 | 65 | 30 | 5 | 50 | 4.6 | 3.34 |
| T4 | 63 | 31 | 6 | 52 | 4.9 | 4.52 |
| D5 | 43 | 50 | 7 | 34 | 5.0 | 2.13 |
| T10* | 40 | 0 | 10 | 50 | 4.3 | 7.43 |

*Esta muestra contiene 50% de magnetita (Fe₃O₄)

La microestructura de los materiales obtenidos es otro parámetro importante que no podemos dejar de lado, ya que la forma, el tamaño promedio de los granos y la distribución de éstos, están directamente relacionados con los parámetros magnéticos, como se muestra en los resultados presentados de las pastillas elaboradas por SPS. A su vez, la microestructura está íntimamente relacionada con el método de preparación y, como se ha mostrado en este trabajo, las condiciones de obtención de las muestras, por lo que es importante considerar todos los parámetros involucrados en la producción de nuestros materiales.

4. Discusión general y perspectivas

4.1 Síntesis de nanopartículas

De acuerdo a los resultados obtenidos en el primera etapa del este trabajo cabe resaltar que el sistema estudiado, hexaferrita de bario implica un grado de dificultad mayor para la síntesis en medio poliol. Aun cuando se modificaron diversos parámetros de síntesis (tales como reactivos, disolvente y relación de hidrólisis) se observa que la energía suministrada al sistema es insuficiente para la formación de la fase deseada de manera directa. Fue necesario suministrar energía extra, mediante el tratamiento térmico, para observar la formación de la fase de hexaferrita de bario. Debido a la complejidad de la celda de hexaferrita de bario y al tamaño del catión mismo, los mecanismos de reacción parecen insuficientes para la formación de la estructura de manera directa. Sin embargo, las partículas obtenidas tuvieron éxito como precursores para la formación del material deseado.

La propuesta de hacer uso del método poliol se hizo con base en la experiencia de ambos grupos de trabajo en la síntesis de nanopartículas de otros óxidos de hierro, los cuales han sido ampliamente informados en la literatura. Sin embargo, la falta de antecedentes de sistemas en cuya composición se encuentran metales alcalinotérreos, particularmente bario, abre la posibilidad de seguir explorando la síntesis de nanopartículas de sistemas similares estudiando la influencia de otros parámetros no considerados en este trabajo, como pueden ser: la concentración o la relación estequiométrica Fe/Ba.

Tampoco se descarta el uso de otros métodos de síntesis que permitan la obtención de nanopartículas de hexaferrita de bario de manera directa, es decir, sin necesidad de un tratamiento térmico posterior. Incluso se propone como trabajo a futuro la obtención de precursores por diferentes métodos y/o mismos métodos y diferentes tamaños de partícula, para determinar si esto tendrá influencia en el proceso de sinterización, es decir, si se favorecen el crecimiento de los granos, la producción de segundas fases, orientaciones preferenciales, segregaciones de fases, etc.

4.2 Sinterización por SPS

El proceso de consolidación de los polvos cumplió con el objetivo de obtener sólidos densos y con un tamaño reducido de los granos (inferiores a 400 nm), de acuerdo a los resultados de la caracterización realizada a las pastillas obtenidas. Las diferentes condiciones de presión y temperatura aplicadas a nuestro sistema

mostraron diferencias significativas en los materiales obtenidos. En general, las bajas temperaturas y altas presiones, aplicadas en el proceso SPS, permiten la consolidación del polvo pero no favorecen la formación de la fase hexaferrita. Las temperaturas más altas permiten continuar la reacción de formación de hexaferrita pero las condiciones reductoras, inherentes al sistema, parecen acentuarse. En lo referente al tamaño promedio de grano se cumplió la expectativa, al tener tamaños de grano reducidos, incluso para las temperaturas de operación más altas.

Una vez observados los resultados de nuestro estudio, en lo que respecta al proceso SPS también aparecieron aspectos no considerados inicialmente en nuestro estudio, mismos que se ponen a consideración como una propuesta en la ampliación de este trabajo.

Por una parte, se observa que las temperaturas bajas (290 °C) no favorecen la continuación de la formación de hexaferrita, pero si favorecen la densificación del material, por lo que en el caso de contar con precursores de la fase deseada (obtenidos, por ejemplo, mediante el uso de otro método de síntesis), esta temperatura es suficiente para la formación de sólidos. Una ventaja de mantener una temperatura baja en el proceso SPS es que sería posible la elaboración de sólidos anisotrópicos, es decir de sólidos con una orientación preferencial. Para la elaboración de estos materiales, mediante SPS, es necesario hacer uso de un electroimán el cual no soporta temperaturas de operación muy altas ni tiempos de operación prolongados.

Por otro lado, se observó que en algunas muestras una temperatura alta de operación en el proceso SPS favorece las condiciones reductoras dentro del dado de moldeo, lo cual favorece la formación de otras fases (como la magnetita) que, como lo muestran los resultados presentados en este trabajo, acopladas a la fase inicial pueden producir materiales con propiedades de interés no solo científico sino para aplicaciones específicas. Sin embargo, este tipo de estudios donde es posible modificar la composición del material al mismo tiempo que se lleva a cabo el proceso de consolidación, lo que se conoce como proceso *SPS reactivo*, implica un estudio por sí mismo de las condiciones que permitan un buen control en la obtención de las fases y en la microestructura del material.

4.3 Propiedades magnéticas

Dado que el objetivo de este trabajo era corroborar que la metodología propuesta (método de síntesis más proceso de consolidación) permitiera la obtención de un material nanoestructurado, monofásico y además con miras a poder aplicarse como imán permanente, se realizaron las mediciones de los ciclos de histéresis (a temperatura ambiente) de las muestras obtenidas. La muestra que, en lo que en

composición y estructura se refiere, se acercó a las características deseadas presentó también las propiedades magnéticas que satisfacen nuestro objetivo inicial.

La medición de la magnetización en función de un campo aplicado (ciclo de histéresis) se hizo extensiva al resto de las muestras obtenidas y presentadas en este trabajo, observando propiedades magnéticas interesantes de acuerdo a la composición la estructura de cada una de las muestras. Estas propiedades incluso podrían ser exploradas en función de la variación un solo parámetro, con la finalidad de obtener mayor información sobre cómo afecta cada uno de los parámetros de síntesis y consolidación en a propiedades magnéticas del material, lo cual también rebasa los alcances de nuestra propuesta inicial.

Es incluso necesario continuar con la caracterización magnética de algunas muestras que, aun cuando no formaban parte de nuestro objetivo inicial, despertaron un interés particular, como es el caso de la muestra que presenta el comportamiento *spring magnet*.

5. Conclusiones

- ✓ Con el protocolo propuesto, es decir, la combinación de síntesis de nanopartículas mediante el método poliol y su posterior consolidación haciendo uso de la técnica SPS, con los parámetros adecuados; es posible la obtención de un cerámico de alta densidad de hexaferrita de bario, al 99 % (en masa) de pureza, con propiedades magnéticas mejores a las reportadas en materiales similares.
- ✓ Los parámetros necesarios para la obtención del sólido prácticamente monofásico fueron: Síntesis a partir de hidróxido de bario y nitrato de hierro en medio TTEG con un valor de $h = 15$, calcinación del polvo a 800 °C y su posterior consolidación por SPS a 800 °C y 100 MPa.
- ✓ A pesar de que la formación de la fase de hexaferrita de bario no se logra de manera directa mediante la reacción en poliol, como ocurre para otro tipo de óxidos de hierro (por ejemplo ferritas tipo espinela), es posible obtener polvos con porcentajes cercanos al 80% de esta fase después de una calcinación a una relativa baja temperatura.
- ✓ Cada uno de los parámetros involucrados en la síntesis en poliol influye de manera directa en la formación de los precursores de consolidación y, por consiguiente, en el resultado final del proceso de obtención de sólidos. Un ejemplo claro de esto es la relación de hidrólisis. Cuando el medio de reacción es DEG, si el valor de h aumenta, la cantidad de hexaferrita (después de la calcinación) disminuye, mientras que si el medio de reacción es TTEG este comportamiento es inverso.
- ✓ La técnica SPS permite obtener a bajas temperaturas, en este caso a 290 °C, y en tiempos muy cortos, sólidos densos con un tamaño de grano controlado. Desafortunadamente esta temperatura no es suficiente para modificar la composición de los polvos sinterizados, y sólo permite la densificación de éstos.
- ✓ Una temperatura de sinterización más alta, 800 °C, modifica la composición de los polvos precursores, además de consolidarlos. De manera general, promueve la formación de hexaferrita de bario en nuestro sistema. Sin embargo, las condiciones reductoras inherentes al proceso SPS pueden

llevar a la formación de fases no deseadas, en este caso a la formación de hematita y/o magnetita.

- ✓ Un tamaño de grano muy reducido en nuestros materiales, incluso si se obtiene la composición de fases deseada, implica una disminución en el valor de la magnetización, no deseable para el tipo de aplicaciones que se tienen pensadas para este tipo de materiales. Por lo que el control en el tamaño de los granos, con los parámetros de síntesis y SPS, también se convierte en un factor importante.
- ✓ Las propiedades magnéticas nos indican que, a pesar de que el material monofásico presenta el valor más alto del producto de energía, $(BH)_{max}$; la presencia de fases secundarias nos lleva comportamientos interesantes, como es el incremento de algún parámetro magnético (H_c o M_s), inclusive se puede tener un fenómeno de acoplamiento de intercambio entre estas fases dando lugar a fenómenos magnéticos de interés tecnológico, como lo es el *spring magnet*.
- ✓ Podemos decir que el objetivo de este trabajo de investigación se cumplió satisfactoriamente, sin embargo, es aún más grato observar que en el camino a él se deja abierta la posibilidad al estudio en la manipulación de las propiedades magnéticas de estos materiales, como una función de su composición y estructura, en miras al diseño de nuevos materiales para aplicaciones específicas de gran interés científico y tecnológico.
- ✓ Los resultados presentados en este trabajo son de carácter novedoso, ya que durante su desarrollo se exploraron nuevas alternativas en la preparación de materiales magnéticos que cumplen con las demandas actuales en el área, por lo que pensamos que es meritorio para sustentar el grado de Doctor en Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

Bibliografía

- [1] J. M. D. Coey, "Magnetic materials," *J. Alloys Compd.*, vol. 326, no. 1–2, pp. 2–6, 2001.
- [2] R. Skomski and J. M. D. Coey, "Magnetic anisotropy — How much is enough for a permanent magnet?," *Scr. Mater.*, vol. 112, pp. 3–8, 2016.
- [3] R. C. Pullar, "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 7, pp. 1191–1334, 2012.
- [4] C. Piccirillo, "Decoded Science," *Hexagonal Ferrites: From Fridge Magnets to High Tech Uses*, 2012. [Online]. Available: <https://www.decodedscience.org/hexagonal-ferrites-from-fridge-magnets-to-high-tech-uses/14002>. [Accessed: 01-Jun-2017].
- [5] M. Radwan, M. M. Rashad, and M. M. Hessien, "Synthesis and characterization of barium hexaferrite nanoparticles," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 181, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 106–109, 2007.
- [6] M. Drofenik *et al.*, "The hydrothermal synthesis of super-paramagnetic barium hexaferrite particles," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 127, no. 3, pp. 415–419, 2011.
- [7] R. Valenzuela, *Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, 2005.
- [8] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, Second. USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [9] R. Skomski and J. M. D. Coey, *Permanent Magnetism*, Illustrate. New York: Taylor & Francis Group, 1999.
- [10] "Supermagnete," *Frequently Asked Questions. What does maximum energy product mean?* [Online]. Available: <https://www.supermagnete.de/eng/faq/What-does-maximum-energy-product-mean>. [Accessed: 20-Jul-2006].
- [11] "What-when-how. In Depth Tutorials and Information," *Applications (Magnetic Properties of Materials) Part 1*. [Online]. Available: <http://what-when-how.com/electronic-properties-of-materials/applications-magnetic-properties-of-materials-part-1/>. [Accessed: 20-Jul-2006].
- [12] P. Campbell, *Permanent magnet materials and their application*. Cambridge University Press, 1996.
- [13] W. Zhong, W. Ding, Y. Jiang, N. Zhang, J. Zhang, and Y. Du, "Preparation

and Magnetic Properties of Barium Hexaferrite Nanoparticles Produced by the Citrate Process,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, no. 3, pp. 3258–3262, 1997.

- [14] S. Castro, M. Gayoso, J. Rivas, J. M. Greneche, J. Mira, and C. Rodríguez, “Structural and magnetic properties of barium hexaferrite nanostructured particles prepared by the combustion method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 152, pp. 61–69, 1996.
- [15] C. Sürig, C.; Bonnenberg, D.; Hempel, K. A.; Karduck, P.; Klaar, H.J.; Sauer, “Effects of Variations in Stoichiometry on M-Type Hexaferrites,” *J. Phys. IV*, vol. 7, no. C1, pp. C1-315-C1-316, 1997.
- [16] C. S. Wang, F. L. Wei, M. Lu, D. H. Han, and Z. Yang, “Structure and magnetic properties of Zn — Ti-substituted Ba-ferrite particles for magnetic recording,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 183, pp. 241–246, 1998.
- [17] X. Liu, J. Wang, L. M. Gan, and S. C. Ng, “Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 195, no. 2, pp. 452–459, 1999.
- [18] C. Sudakar, G. N. Subbanna, and T. R. N. Kutty, “Wet chemical synthesis of multicomponent hexaferrites by gel-to-crystallite conversion and their magnetic properties,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 263, no. 3, pp. 253–268, 2003.
- [19] R. C. Pullar and A. K. Bhattacharya, “The magnetic properties of aligned M hexa-ferrite fibres,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 300, no. 2, pp. 490–499, 2006.
- [20] Y. Liu, M. G. B. Drew, J. Wang, M. Zhang, and Y. Liu, “Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminum-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactants,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 3, pp. 366–374, 2010.
- [21] K. S. Martirosyan, E. Galstyan, S. M. Hossain, Y.-J. Wang, and D. Litvinov, “Barium hexaferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 1, pp. 8–13, 2011.
- [22] Z. Durmus, “A Comparative Study on Magnetostructural Properties of Barium Hexaferrite Powders Prepared by Polyethylene Glycol,” *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–8, 2014.
- [23] G.-H. An *et al.*, “Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis,” *J. Alloys Compd.*, vol. 583, pp. 145–150, 2014.
- [24] D. Chen, Y. Liu, Y. Li, K. Yang, and H. Zhang, “Microstructure and magnetic properties of Al-doped barium ferrite with sodium citrate as chelate agent,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 337–338, pp. 65–69, 2013.

- [25] J.-F. Li, Jie; Zhang, Huai-Wu; Li, Yuan-Xun; Li, Qiang; Qin, "Study on the structural and magnetic properties of La-doped barium ferrites," *Acta Phys. Sin.*, vol. 61, no. 22, p. 227501, 2012.
- [26] V. V Soman, V. M. Nanoti, and D. K. Kulkarni, "Dielectric and magnetic properties of Mg – Ti substituted barium hexaferrite," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 5713–5723, 2013.
- [27] J. Y. Kwak, C. S. Lee, D. Kim, and Y. Il Kim, "Characteristics of barium hexaferrite nanoparticles prepared by temperature-controlled chemical coprecipitation," *J. Korean Chem. Soc.*, vol. 56, no. 5, pp. 609–616, 2012.
- [28] M. Drofenik, M. Kristl, A. Žnidaršič, D. Hanžel, and D. Lisjak, "Hydrothermal synthesis of Ba-hexaferrite nanoparticles," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 7, pp. 2057–2061, 2007.
- [29] Z. Mosleh, P. Kameli, M. Ranjbar, and H. Salamati, "Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 5, pp. 7279–7284, 2014.
- [30] P. M. Md Gazzali and G. Chandrasekaran, "Enhancement of hard magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ nanoparticles," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 25, no. 2, pp. 702–709, 2014.
- [31] Q. Mohsen, "Factors Affecting the Synthesis and Formation of Single-Phase Barium Hexaferrite by a Technique of Oxalate Precursor," *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 914–921, 2010.
- [32] A. Hodaie, A. Ataie, and E. Mostafavi, "Intermediate milling energy optimization to enhance the characteristics of barium hexaferrite magnetic nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 640, pp. 162–168, 2015.
- [33] W. Y. Zhao, Q. J. Zhang, X. F. Tang, H. Bin Cheng, and P. C. Zhai, "Nanostructural M -type barium hexaferrite synthesized by spark plasma sintering method," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 8, pp. 99–102, 2006.
- [34] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, A. Pasko, and F. Mazaleyrat, "Effect of non-magnetic and magnetic trivalent ion substitutions on BaM-ferrite properties synthesized by hydrothermal method," *J. Alloys Compd.*, vol. 671, pp. 245–253, 2016.
- [35] G. Schmid, *Nanoparticles. From Theory to Application*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [36] S. P. Gubin, *Magnetic Nanoparticles*. Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [37] M. Siemons, T. Weirich, J. Mayer, and U. Simon, "Preparation of nanosized perovskite-type oxides via polyol method," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 630, no. 12, pp. 2083–2089, 2004.

- [38] Z. Beji *et al.*, "Synthesis of nickel-zinc ferrite nanoparticles in polyol: Morphological, structural and magnetic studies," *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 203, no. 3, pp. 504–512, 2006.
- [39] F. Fievet, J. P. Lagier, and M. Figlarz, "Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process," *MRS Bull.*, vol. 14, no. 12, pp. 29–34.
- [40] D. Jézéquel, J. Guenot, N. Jouini, and F. Fiévet, "Submicrometer zinc oxide particles: Elaboration in polyol medium and morphological characteristics," *J. Mater. Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 77–83, 1995.
- [41] T. (eds. . Brayner, Roberta; Fiévet, Fernand; Coradin, *Nanomaterials: A Danger or a Promise? A Chemical and Biological Perspective*. Springer US, 2013.
- [42] C. Feldmann, "Polyol-Mediated Synthesis of Nanoscale Functional Materials," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 13, no. 2, pp. 101–107, 2003.
- [43] S. Ammar *et al.*, "Influence of the synthesis parameters on the cationic distribution of ZnFe₂O₄ nanoparticles obtained by forced hydrolysis in polyol medium," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 345–346, pp. 658–662, 2004.
- [44] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fiévet, and F. Villain, "Metastable solid solutions in the system ZnO-CoO: Synthesis by hydrolysis in polyol medium and study of the morphological characteristics," *Solid State Sci.*, vol. 3, no. 1–2, pp. 31–42, 2001.
- [45] T. Gaudisson *et al.*, "On the microstructural and magnetic properties of fine-grained CoFe₂O₄ ceramics produced by combining polyol process and spark plasma sintering," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 370, pp. 87–95, 2014.
- [46] L. Poul, S. Ammar, N. Jouini, F. Fievet, and F. Villain, "Synthesis of inorganic compounds (metal, oxide and hydroxide) in polyol medium: A versatile route related to the sol-gel process," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1–3, pp. 261–265, 2003.
- [47] S. Ammar, "Size and shape tuned inorganic nanoparticles produced by polyol process." p. 44, 2012.
- [48] P. Shepherd, K. K. Mallick, and R. J. Green, "Magnetic and structural properties of M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 311, no. 2, pp. 683–692, 2007.
- [49] G. Obara, H. Yamamoto, M. Tani, and M. Tokita, "Magnetic properties of spark plasma sintering magnets using fine powders prepared by mechanical compounding method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 239, no. 1–3, pp. 464–467, 2002.
- [50] R. Orrù, R. Licheri, A. M. Locci, A. Cincotti, and G. Cao,

- “Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering,” *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 63, no. 4–6, pp. 127–287, 2009.
- [51] M. Tokita, “Mechanism of Spark Plasma Sintering,” in *Proceedings of the International Symposium on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials*, 1997, pp. 69–76.
- [52] M. R. L. UC Santa Barbara, “MATERIALS RESEARCH LABORATORY AT UCSB: AN NSF MRSEC,” *X-ray Basics*, 2017. [Online]. Available: <http://www.mrl.ucsb.edu/centralfacilities/x-ray/basics>.
- [53] H. R. Wenk, S. Matthies, and L. Lutterotti, “Texture Analysis from Diffraction Spectra,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 157–162, pp. 473–480, 1994.
- [54] M. Ferrari and L. Lutterotti, “Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction,” *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 11, pp. 7246–7255, 1994.
- [55] R. A. Young, Ed., *The Rietveld method*, IUCr Monog. Oxford Science Publications, 1994.
- [56] Y. Iwasa, *Case Studies in Superconducting Magnets: Design and Operational Issues*. Springer Science & Business Media, 1994.
- [57] A. R. Jha, *Superconductor Technology: Applications to Microwave, Electro-Optics, Electrical Machines, and Propulsion Systems*. New York: Wiley-Interscience, 1998.
- [58] A. Rosales Rivera, J. A. Restrepo, M. A. Sanin, and O. E. Patiño, “Desarrollo de un Magnetómetro de Muestra Vibrante,” *Rev. Colomb. Física*, vol. 38, no. 1, pp. 77–80, 2006.
- [59] L. S. Avilés Félix and A. Gutarra Espinoza, “Implementación de un Magnetómetro de Muestra Vibrante para la caracterización de Materiales Magnéticos,” Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, 2010.
- [60] M. Stingaciu, M. Topole, P. McGuinness, and M. Christensen, “Magnetic properties of ball-milled SrFe₁₂O₁₉ particles consolidated by Spark-Plasma Sintering,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 14112, 2015.
- [61] R. Valenzuela, T. Gaudisson, and S. Ammar, “Severe reduction of Ni-Zn ferrites during consolidation by Spark Plasma Sintering (SPS),” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 400, pp. 311–314, 2016.
- [62] U. Acevedo, T. Gaudisson, R. Ortega-Zempoalteca, S. Nowak, S. Ammar, and R. Valenzuela, “Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by spark plasma sintering,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 17B519, 2013.
- [63] Z. Jing, D. Han, and S. Wu, “Morphological evolution of hematite

nanoparticles with and without surfactant by hydrothermal method,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 7, pp. 804–807, 2005.

- [64] S. Giri, S. Samanta, S. Maji, S. Ganguli, and A. Bhaumik, “Magnetic properties of α -Fe₂O₃ nanoparticle synthesized by a new hydrothermal method,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 296–302, 2005.
- [65] E. F. Kneller and R. Hawig, “The exchange-spring magnet: A new material principle for permanent magnets,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 27, no. 4, pp. 3588–3600, 1991.

Producción científica

Derivada directamente de este trabajo

Publicaciones:

Artículo de Investigación.

1. G. Vázquez-Victorio, N. Flores-Martínez, G. Franceschin, S. Nowak, S. Ammar and R. Valenzuela. "Low-temperature short-time SPS process to produce fine-grained high-coercivity barium hexaferrite ceramics from polyol nanoparticles". *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 31, 347-351 (2018). <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-017-4219-x>.

Capítulo en libro.

1. G. Franceschin, N. Flores-Martínez, G. Vázquez-Victorio, S. Ammar and R. Valenzuela. "Sintering and Reactive Sintering by Spark Plasma Sintering". Capítulo 6 del libro "Sintering of Functional Materials", editorial InTechOpen Access Publisher, editado por Igor Shishkovsky, ISBN 978-953-51-3757-3, Print ISBN 978-953-51-3756-6, 124-145, febrero 2018. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68871>.

Participación en congresos:

International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT 2017, 15-19 octubre 2017, Huatulco, Oax. México.

R. Valenzuela, G. Vázquez-Victorio, N. Flores-Martínez, G. Franceschin, S. Perez-Quiros, T. Gaudisson, S. Nowak and S. Ammar.
"Anisotropic Exchange Coupling in Nanostructured Oxides" (oral, invited).

International Materials Research Congress, Cancún, Q. Roo, México, Agosto 2017.

G. Vázquez-Victorio, M. Bañobre, J. Rivas, S. Ammar and R. Valenzuela.
"The Verwey transition in magnetite" (oral, invited)

15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, Budapest, Hungría, 9-13 julio 2017.

G. Vázquez-Victorio, N. Flores-Martínez, S. Nowak, G. Franceschin, S. Ammar and R. Valenzuela.
"Magnetic exchange coupling in RSPS-consolidated hexaferrites" (poster)

12th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology Nanotech 2016, P. Vallarta, Jal. México, 14-18 noviembre 2016.

G. Vázquez-Victorio, S. Nowak, G. Franceschin, S. Ammar and R. Valenzuela.

“Low Temperature-short time SPS processes to produce fine-grained high coercivity barium hexaferrite ceramics” (poster)

10th International School on Nanosciences, Country club d’Etiolles, Île de France, Francia, 19-24 junio 2016.

G. Vázquez-Victorio, N. Flores-Martínez, G. Franceschin, S. Nowak, S. Ammar and R. Valenzuela.

“Microstructural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ ceramics produced by a combination of soft chemistry and spark plasma sintering” (poster)

Derivada del trabajo total de los estudios de posgrado

Publicaciones:

Artículos de Investigación.

1. R. Ortega-Zempoalteca, Y. Flores-Arias, G. Vázquez-Victorio, T. Gaudisson, S. Ammar, Z. Vargas-Osorio, U. Acevedo-Salas and R. Valenzuela. “The effects of spark plasma sintering consolidation on the ferromagnetic resonance spectra (FMR) of Ni-Zn ferrites”. *Physica Status Solidi A* 211 (5), 1062-1066 (2014). <http://10.1002/pssa.201300762>.
2. T. Gaudisson, G. Vázquez-Victorio, M. Bañobre-López, S. Nowak, J. Rivas, S. Ammar, F. Mazaleyrat and R. Valenzuela. “The Verwey transition in nanostructured magnetite produced by a combination of chimie douce and spark plasma sintering”. *Journal of Applied Physics* 115, 17E117 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4863164>.
3. B. Cruz-Franco, T. Gaudisson, S. Ammar, A.M. Bolarín-Miró, F. Sánchez de Jesús, F. Mazaleyrat, S. Nowak, G. Vázquez-Victorio, R. Ortega-Zempoalteca and R. Valenzuela. “Magnetic properties of nanostructured spinel ferrites”. *IEEE Transactions on Magnetics* 59 (4) 2800106 pp- 1-5 (2014). doi: 10.1109/TMAG.2013.2283875.
4. Y. Flores-Arias, G. Vázquez-Victorio, R. Ortega-Zempoalteca, U. Acevedo-Salas, S. Ammar and R. Valenzuela. “Magnetic phase transitions in ferrite nanoparticles characterized by electron spin resonance”. *Journal of Applied Physics* 117 (17), 17A503-1 a 3 (2015). <http://dx.doi.org/10.1063/1.4916935>.

Capítulo en libro.

1. G. Vázquez-Victorio, U. Acevedo-Salas and R. Valenzuela (Invited) “Microwave Absorption in Nanostructured Spinel Ferrites”. Capítulo 7 del libro: “Ferromagnetic Resonance: Theory and Applications”, editorial InTech Open Access Publisher, editado por Orhan Yalcin, págs. 169-194. ISBN 980-953-307-956-6, Julio 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/56058>.

Participación en congresos:

International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT 2015, 18-22 octubre 2015, Huatulco, Oax. México.

R. Valenzuela, I. Ziti, R. Díaz-Pardo and G. Vázquez-Victorio.
“*Some applications of electron spin resonance (ESR) in Materials Science*”
(Oral, Invitado)

20th International Conference on Magnetism, Barcelona, España, 5-10 julio 2015.

R. Díaz-Pardo, S. Bierlich, G. Vázquez-Victorio, J. Töpfer and R. Valenzuela.
“*Ferromagnetic resonance of magnetic sublattices in Sc-substituted barium hexaferrite*” (poster).

59th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Honolulu, Hawaii, USA, 3-7 noviembre 2014.

Y. Flores-Arias, G. Vázquez-Victorio, R. Ortega-Zempoalteca, S. Ammar, and R. Valenzuela
“*Magnetic phase transitions in ferrite nanoparticles characterized by electron spin resonance (ESR)*” (oral)

International Conference on Microwave Magnetics, Sendai, Japón, 29 junio-3 julio 2014

G. Vázquez-Victorio, Z. Vargas-Osorio, T. Gaudisson, S. Ammar and R. Valenzuela
“*The Verwey transition in nanostructured magnetite as observed by ferromagnetic resonance measurements*” (oral).

International Conference on Polyol Mediated Synthesis, Paris, France, 22-25 junio 2014

1. Yesica Flores-Arias, Irais López-Bonilla, Gabriela Vázquez-Victorio, Raúl Ortega-Zempoalteca, Souad Ammar, and Raul Valenzuela
“*Magnetic phase transitions in ferrite nanoparticles as observed by electron spin resonance (ESR)*” (Oral)
2. G. Vázquez-Victorio, S. Ammar, R. Ortega-Zempoalteca and R. Valenzuela
“*Magnetic properties of zinc ferrite (ZnFe₂O₄) nanoparticles produced by polyol synthesis*” (poster)

58th Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Denver, Co, USA, 4-8 noviembre 2013

T. Gaudisson, G. Vázquez-Victorio, M. Bañobre-López, J. Rivas, S. Ammar and R. Valenzuela
“*The Verwey transition in nanostructured magnetite produced by a combination of chimie douce and spark plasma sintering*” (oral)

Donostia International Conference on Nanoscaled Magnetism and Applications, San Sebastián, España, 9-13 septiembre 2013

R. Valenzuela, S. Ammar, G. Vázquez-Victorio, S. Nowak, F. Herbst and R. Ortega-Zempoalteca.

“Low field microwave absorption (LFMA) in nanostructured ferrites” (oral, invited)

International Conference on Polymers and Advanced Materials, Huatulco, Oax. México, 13-17 octubre 2013

R. Valenzuela, S. Ammar, T. Gaudisson, S. Nowak, U. Acevedo-Salas, Y. Regaieg, G. Vázquez-Victorio and R. Ortega-Zempoalteca

“Consolidation of magnetic nanoparticles by spark plasma sintering” (Oral, invited)

XXII International Materials Reserch Congress, Cancún, Q. Roo, 13-17 agosto 2013.

J. Rivas, M. Bañobre-López, G. Vázquez-Victorio, T. Gaudisson, S. Ammar, Z. Vargas and R. Valenzuela

“Magnetothermal effects in high-density nanostructured ferrites” (oral)

11th International Conference on Ferrites, Okinawa, Japón, 14-18 abril 2013.

B. Cruz-Franco, F. Sánchez de Jesús, A.M. Bolarín-Miró, R. Ortega-Zempoalteca, G. Vázquez-Victorio, U. Acevedo-Salas, S. Ammar and R. Valenzuela.

“Magnetic properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles obtained by the polyol method” (oral).

*Low-Temperature Short-Time SPS
Processes to Produce Fine-Grained High-
Coercivity Barium Hexaferrite Ceramics
from Polyol Nanoparticles*

**G. Vázquez-Victorio, N. Flores-
Martínez, G. Franceschin, S. Nowak,
S. Ammar & R. Valenzuela**

**Journal of Superconductivity and
Novel Magnetism**
Incorporating Novel Magnetism

ISSN 1557-1939

J Supercond Nov Magn
DOI 10.1007/s10948-017-4219-x



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Low-Temperature Short-Time SPS Processes to Produce Fine-Grained High-Coercivity Barium Hexaferrite Ceramics from Polyol Nanoparticles

G. Vázquez-Victorio^{1,2} · N. Flores-Martínez² · G. Franceschin²  · S. Nowak² · S. Ammar²  · R. Valenzuela^{1,2} 

Received: 14 June 2017 / Accepted: 20 June 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract Barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) ceramics were obtained by combination of polyol-synthesized precursors subsequently consolidated by spark plasma sintering (SPS) at a low temperature (800 °C). X-ray powder diffraction studies showed the influence of the experimental parameters to produce a virtually single- or multiphase material. The room temperature magnetic properties exhibited interesting variety of properties, including exchange coupling (spring magnet) between hexaferrite and other magnetic phases. The saturation magnetization and coercive field, at room temperature, are in the 34–70 emu/g and 4.1–5.0 kOe ranges, respectively. The combination of strong coercive field and magnetization resulted in a maximum energy product $[(\text{BH})_{\text{max}}] = 10.9 \text{ kJ/m}^3$ for the sample with the highest $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ content.

Keywords Barium hexaferrite · Reactive spark plasma sintering · Nanostructures · Permanent magnet

1 Introduction

In spite of impressive progress in rare earth permanent magnet (PM) technology, bulk hexaferrites $\text{M}^{2+}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (M^{2+} is a divalent cation, typically Ba, Sr) retain a dominant fraction

of the world permanent magnets' market, due to their inexpensive primary sources and a well-known "mature" technology [1]. Many efforts in the research activity are currently oriented to the enhancement of magnetic properties of these materials mainly by cation substitutions [2, 3] and reduction to the nanometric size range [4–6]. Another aspect with intense research activity is the investigations on preparation technology by means of inexpensive methods at lower sintering temperatures [7]. Recent developments on soft chemistry and sintering are leading to more performing nanostructured hexaferrites, through an appropriate control of microstructure.

In this work, we show that a combination of polyol-synthesized precursors subsequently consolidated by reactive spark plasma sintering (RSPS) can lead to materials with a very high energy product, and hence, a large variety of PM applications. The experimental parameters can be tailored to produce a virtually pure hexagonal, free from other iron oxide phases. A detailed analysis of the magnetic properties of obtained materials shows additionally that multiphase materials can provide an interesting variety of properties, including exchange coupling between magnetic phases [8]. Such materials can be useful in many applications. Here, we report results obtained from selected samples; the complete study involves a much larger investigation, which will be published later.

2 Experimental

2.1 Preparation of M-type Barium Hexaferrite Nanoparticles by Polyol Process (Precursors)

According to the classical procedure [9, 10], barium hydroxide, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, and iron nitrate, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,

✉ G. Vázquez-Victorio
gvazquezvic@gmail.com

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México 04510, México

² Laboratoire ITODYS, Sorbonne Paris Cité, CNRS-UMR, Université de Paris-Diderot, 7086, Paris, 75205, France

were dissolved in the stoichiometric ratio in a polyol. In this work, we used diethylene glycol (DEG) for some samples, and tetraethylene glycol (TTEG) for others as described in Table 1. We also tested the effects of the hydrolysis ratio h , which is defined as the water-to-metal molar total ratio. Taking into account that the water provided by the reagents led to $h = 9$; in some cases, extra water was added to reach $h = 15$, as described also in Table 1. The solution was carried out under argon atmosphere and mechanical stirring for 4 h. The mixture was heated up to its boiling point at a 6 °C/min heating rate under mechanical stirring, and maintained in reflux for 3 h more. The resulting suspension was then allowed to cool down to room temperature and the precipitated solid was recuperated by centrifugation, washed three times with ethanol, and was then left drying overnight at 60 °C. All powders were annealed in air at 800 °C for 1 h and subsequently used as starting materials to produce nanostructured barium ferrite ceramics by RSPS process.

2.2 BaFe₁₂O₁₉ Consolidation by RSPS

The consolidation of all powders was performed under vacuum using an SPS apparatus, model Dr. Sinter 511S Syntex. In order to test the effects of RSPS parameters, two main protocols were used: a high-pressure low-temperature one, by sintering at 290 °C for 8 min at 600 MPa (sample D5), and the opposite, i.e., high temperature (800 °C for 5 min) at a relatively low pressure, 100 MPa (samples T10 and T8). The pellets were then polished to remove any traces of carbon paper (“papiex”) used during the consolidation process.

2.3 Characterization

Structural characterization were performed by x-ray diffraction (XRD) using a Panalytical XpertPro equipped with a multichannel detector (X'celerator) using Co-K α radiation ($\lambda = 1.7889$ Å) in the 15°–100° 2θ range and a scan step of 0.25 for 2 s. A quantitative phase analysis was carried out using Rietveld refinements with the MAUD software. Information about the particles size and morphology were obtained from scanning electron microscopy (SEM) investigations using a JEOL-JSM 6100 microscope. Magnetic

hysteresis loops for RSPS-consolidated pellets were measured at room temperature in a maximum applied field of 7 Tesla using a Quantum Design MPMS[®]3 SQUID magnetometer in VSM mode.

3 Results and Discussion

3.1 Polyol Synthesis

After annealing at 800 °C, the XRD patterns of powders revealed the presence of the desired BaFe₁₂O₁₉ phase (JCPDS 98-006-0984), with variable amounts of other phases, α -Fe₂O₃ (JCPDS 98-008-2134) and BaFe₂O₄ (JCPDS 98-000-2769), as shown in Fig. 1. The results of the XRD analysis as a function of synthesis parameters have been gathered in Table 1.

D5 sample was synthesized with DEG and $h = 15$; it showed some ferrite (BaFe₂O₄), a low content of hexaferrite, and a large amount of hematite. DEG was changed by TTEG and to reduce the hematite content, we tested an h value of 9 (no water added in addition to water provided by the reagents) to obtain sample T10; the amount of hexaferrite increased. As TTEG seemed to favor the hexaferrite content, we increased again the h value to 15, resulting in an even larger content of the desired hexaferrite phase, sample T8. These samples were then sintered by RSPS, as explained below.

3.2 Sintered Ceramics

The relevant parameters and results from RSPS can be found in Table 2. We first carried out RSPS at very low temperature (290 °C, for 8 min) and very high pressure

Table 1 Synthesis parameters of polyol method and composition of RSPS precursor (powders) after annealing at 800 °C

| Sample | Polyol | Hydrolysis ratio (h) | BaFe ₁₂ O ₁₉ (wt%) | α -Fe ₂ O ₃ (wt%) | BaFe ₂ O ₄ (wt%) |
|--------|--------|--------------------------|--|--|--|
| D5 | DEG | 15 | 25 | 65 | 10 |
| T10 | TTEG | 9 | 68 | 24 | 8 |
| T8 | TTEG | 15 | 79 | 18 | 3 |

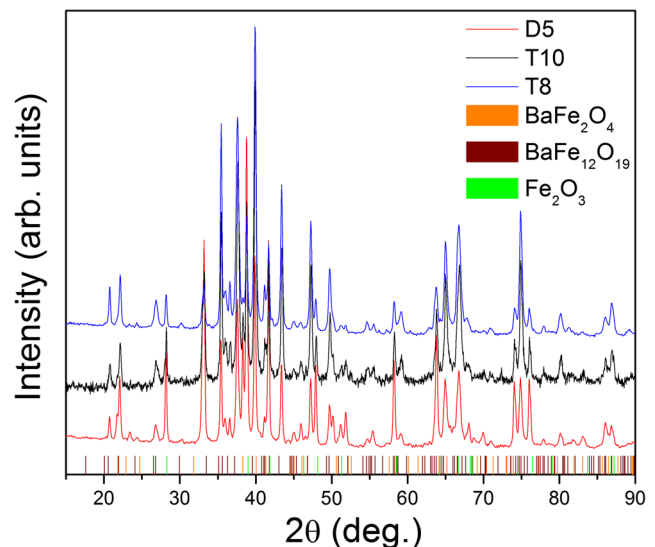


Fig. 1 XRD patterns of annealing powders before SPS process

Table 2 RSPS parameters, composition, and density of final pellets

| Sample | Temperature (°C) | Time (min) | Pressure (MPa) | BaFe ₁₂ O ₁₉ (wt%) | α-Fe ₂ O ₃ (wt%) | BaFe ₂ O ₄ (wt%) | Fe ₃ O ₄ (wt%) | Density (g/cm ³) |
|--------|------------------|------------|----------------|--|--|--|--------------------------------------|------------------------------|
| D5 | 290 | 8 | 600 | 43 | 50 | 7 | 0 | 5.56 |
| T10 | 800 | 5 | 100 | 40 | 0 | 10 | 50 | 5.18 |
| T8 | 800 | 5 | 100 | 99 | 1 | 0 | 0 | 5.09 |

(600 MPa) for D5 sample. This low temperature was selected in order to avoid the grain growth, and a high pressure was proposed to reach a dense material. Refined XRD patterns (Fig. 2) showed an increase in hexaferrite phase (43 wt%) in spite of the low sintering *T*. Hexaferrite was accompanied by hematite and a small amount of Ba ferrite.

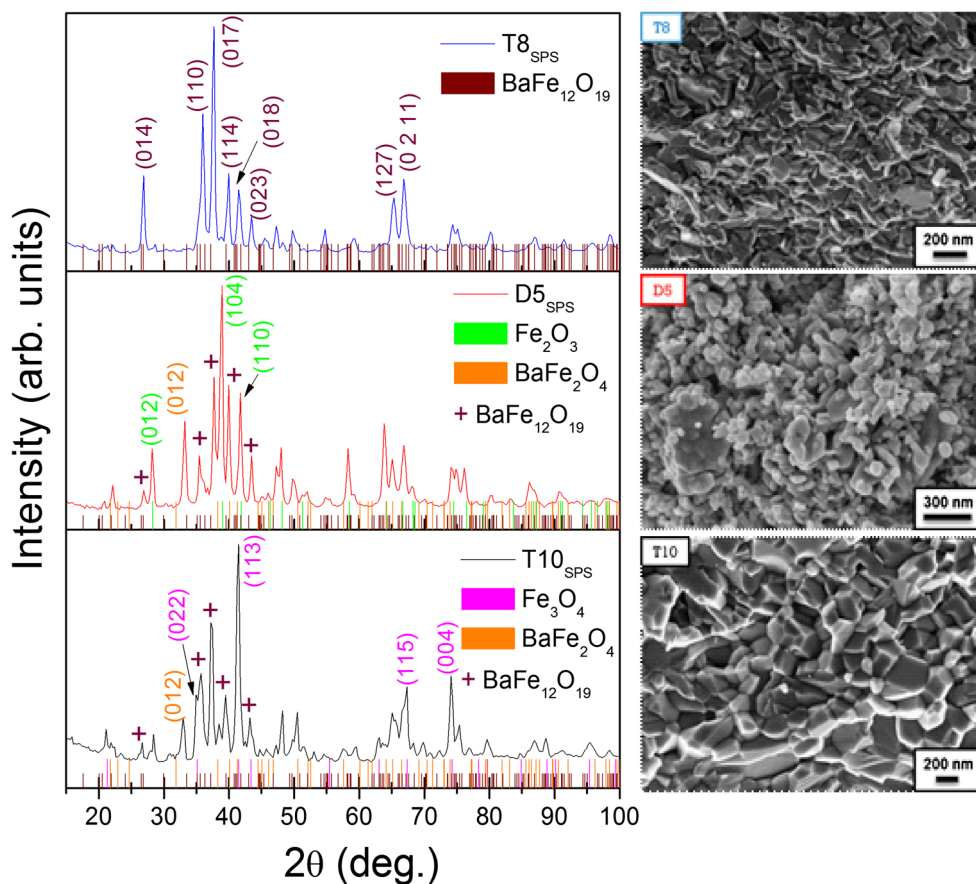
We then sintered the NPs synthesized with a reduced hydrolysis ratio (*h* = 9), which is labeled as T10. RSPS was carried out at a high temperature (800 °C, for 5 min) and low pressure (100 MPa). The XRD analysis revealed the absence of hematite, but a considerable amount of its reduced phase, magnetite (JCPDS 98-015-9976) was found, see Table 2. The formation of magnetite during the consolidation by the SPS process has been previously reported [11] and attributed to the strong reducing character of SPS [12]. Additional to magnetite, T10 sample contained about

10 wt% of BaFe₂O₄. Therefore, a decrease in the hydrolysis ratio did not favored the formation of hexaferrite.

We then decided to carry out RSPS in the same conditions (800 °C, for 5 min and low pressure, 100 MPa), for the T8 sample, which possessed a high hydrolysis ratio (*h* = 15). This time, XRD pattern showed a single phase (99 wt%, with just traces of Ba ferrite) with all diffraction peaks assigned to BaFe₁₂O₁₉ phase, as appears in Fig. 2.

The morphological information about samples was obtained from the SEM micrographs, shown in Fig. 2. D5 sample revealed irregular grain shapes with a small size as expected for this sample sintered at very low temperature. Micrographs from T10 and T8 samples showed a faceted material with larger grain size, in agreement with the increase in sintering temperature, and there is clear evidence that some grains have coalesced to form larger grains due to the high temperature. In all cases, the samples exhibited,

Fig. 2 XRD patterns and SEM images of final pellets



however, an average grain size below 500 nm, lower than the values found in literature for sintered $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ samples with classic methods [13]. This is a direct consequence of the short sintering time and low temperature involved in RSPS [14].

Figure 3 shows the magnetic hysteresis loop for T8 sample. Saturation magnetization ($M_s = 70 \text{ emu/g}$) and coercive field ($H_c = 4.1 \text{ kOe}$) are in good agreement with the bulk values reported for barium hexaferrite ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) [1]. The combination of strong coercive field and magnetization and the tendency to a square loop resulted in the largest energy value found in this work, $(\text{BH})_{\text{max}} = 10.9 \text{ kJ/m}^3$. This is larger than the typical reported values for polycrystalline, not-oriented samples [11]. With the pertinent preparation parameters, RSPS can therefore produce a single-phase, dense, nanostructured material with improved magnetic properties. For comparison, the magnetic parameters of all samples have been gathered in Table 3.

The analysis of the magnetic properties of other samples is quite meaningful. The D5 sample values of M_s and H_c are 34 emu/g and 5 kOe , respectively. A decrease in magnetization value (both saturation and remanent) is observed, due to the presence of the antiferromagnetic (AF) phase (hematite). This dilution effect, in addition to the small grain size obtained by the low sintering temperature used, exhibited the highest H_c value reported in this investigation. This result can be understood in terms of the isolation of small, single-domain hexaferrite grains surrounded by AF hematite grains, which break the tendency to continuity in magnetic flux between ferrimagnetic grains. A similar effect has been observed in cobalt ferrite mixed with a non-magnetic phase [15]. The $(\text{BH})_{\text{max}}$ value decreased to 2.1 kJ/m^3 due to the decrease in M_r value and a reduction of the square shape in the hysteresis loop, see Fig. 3.

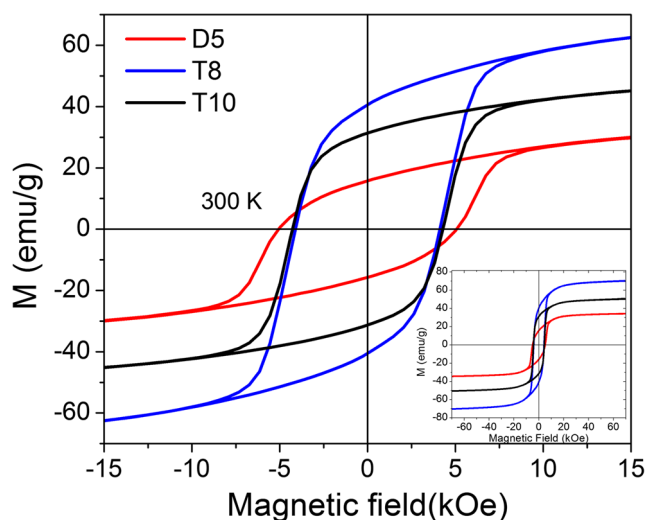


Fig. 3 Hysteresis loops of consolidated ceramics at room temperature

Table 3 Magnetic properties at room temperature of consolidated samples

| Sample | H_c (kOe) | M_s at 7 T (emu/g) | M_r (emu/g) | $(\text{BH})_{\text{max}}$ (kJ/m^3) |
|--------|-------------|----------------------|---------------|--|
| D5 | 5 | 34 | 16 | 2.1 |
| T10 | 4.3 | 50 | 31 | 7.4 |
| T8 | 4.1 | 70 | 41 | 10.9 |

Last but not least, T10 sample presents $M_s = 50 \text{ emu/g}$ and $H_c = 4.3 \text{ kOe}$. In spite of the low content of barium hexaferrite, M_s value increases due to the amount of magnetite ($M_s = 90 \text{ emu/g}$ [16]) formed during the RSPS process. Magnetite was formed because of a low hydrolysis ratio and the RSPS reducing conditions. RSPS is indeed a reductive process, as recently shown in the case of Ni–Zn ferrite sintering [12]. Magnetite is a soft material with a higher magnetization value and during measurements, it is the total value of magnetization (contribution of all magnetic moments in the volume) which is detected. However, what is remarkable is that in spite of the low value of H_c of magnetite (typically below 200 Oe), the coercive field value of this sample is high, comparable to sample T8 (virtually pure hexaferrite phase). The absence of a “shoulder” in the hysteresis loop (at the expected value of the coercive field of magnetite) and the presence of a single H_c , as shown in Fig. 3, can be explained by an exchange coupling between the two ferrimagnetic phases. The soft phase is “driven” by the hard phase and the material behaves as a single magnetic entity. This phenomenon is known as *spring magnet* and allows to maintain a high H_c value while increasing the magnetization value [8]. The $(\text{BH})_{\text{max}}$ is 7.4 kJ/m^3 , a high value for a sample with such low content of hard magnetic material.

4 Conclusions

By means of a good choice of preparation parameters, the combination of polyol-synthesized NPs, subsequently consolidated by reactive spark plasma sintering (RSPS) can lead to single-phase nanostructured barium hexaferrite with enhanced magnetic properties. These parameters included, for the polyol synthesis, the use of tetraethylene glycol and a hydrolysis ratio of 15. For the RSPS sintering, the optimal conditions were $800 \text{ }^\circ\text{C}$ at a pressure of 100 MPa for 5 min. As expected, the single-phase hexaferrite obtained exhibited a high energy product $(\text{BH})_{\text{max}}$. Variations in these parameters resulted in other phases present in the final material, in addition to the hexagonal ferrite. A careful analysis of such materials showed unusual magnetic properties; a very high coercive field as a consequence of the dilution

of small hexaferrite grains, as well as evidence of exchange coupling (also known as spring magnets) associated with the presence of a soft ferrimagnetic phase (magnetite). The synthesis and sintering parameters involved in this proposed process therefore allow the tailoring of magnetic properties, and can provide novel materials for specific applications.

References

1. Pullar, R.C.: Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.* **57**(7), 1191–1334 (2012). doi:[10.1016/j.pmatsci.2012.04.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001)
2. Haq, A., Anis-ur-Rehman, M.: Effect of Pb on structural and magnetic properties of Ba-hexaferrite. *Physica B* **407**, 822–826 (2012). doi:[10.1016/j.physb.2011.11.038](https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.11.038)
3. Ghzaiel, T.B., Dhaoui, W., Pasko, A., Mazaleyrat, F.: Effect of non-magnetic and magnetic trivalent ion substitutions on BaM-ferrite properties synthesized by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **671**, 245–253 (2016). doi:[10.1016/j.jallcom.2016.02.071](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.071)
4. González-Carreño, T., Morales, M.P., Serna, C.J.: Barium ferrite nanoparticles prepared directly by aerosol pyrolysis. *Mater. Lett.* **43**(3), 97–101 (2000). doi:[10.1016/S0167-577X\(99\)00238-4](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00238-4)
5. Xu, P., Han, X., Wang, M.: Synthesis and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles by a reverse microemulsion technique. *J. Phys. Chem. C* **111**(16), 5866–5870 (2007)
6. Drogenik, M., Ban, I., Makovec, D., Žnidaršič, A., Jagličić, Z., Hanžel, D., Lisjak, D.: The hydrothermal synthesis of superparamagnetic barium hexaferrite particles. *Mater. Chem. Phys.* **127**, 415–419 (2011). doi:[10.1016/j.matchemphys.2011.02.037](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.02.037)
7. Orrù, R., Licheri, R., Locci, A.M., Cincotti, A., Cao, G.: Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater. Sci. Eng., R* **63**(4), 127–287 (2009). doi:[10.1016/j.mser.2008.09.003](https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003)
8. Kneller, E.F., Hawig, R.: The exchange-spring magnet: a new principle for permanent magnets. *IEEE Trans. Mag.* **27**(4), 3588–3600 (1991). doi:[10.1109/20.102931](https://doi.org/10.1109/20.102931)
9. Beji, Z., Smiri, L.S., Yaacoub, N., Greneche, J.M., Menguy, N., Ammar, S., Fievet, F.: Annealing effect on the magnetic properties of polyol-made Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Chem. Mater.* **22**(4), 1350–1366 (2010). doi:[10.1021/cm901969c](https://doi.org/10.1021/cm901969c)
10. Gaudisson, T., Acevedo, U., Nowak, S., Yaacoub, N., Greneche, J.M., Ammar, S., Valenzuela, R.: Combining soft chemistry and spark plasma sintering to produce highly dense and finely grained soft ferrimagnetic Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**(10), 3094–3099 (2013). doi:[10.1111/jace.12452](https://doi.org/10.1111/jace.12452)
11. Stingaciu, M., et al.: Magnetic properties of ball-milled SrFe₁₂O₁₉ particles consolidated by Spark-Plasma Sintering. *Sci. Rep.* **5**, 14112 (2015). doi:[10.1038/srep14112](https://doi.org/10.1038/srep14112)
12. Valenzuela, R., Gaudisson, T., Ammar, S.: Severe reduction of Ni-Zn ferrites during consolidation by spark plasma sintering (SPS). *J. Magn. Magn. Mater.* **400**, 311–314 (2016). doi:[10.1016/j.jmmm.2015.07.044](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.044)
13. Shepherd, P., Mallick, K.K., Green, R.J.: Magnetic and structural properties of M-type barium hexaferrite prepared by coprecipitation. *J. Magn. Magn. Mater.* **311**(2), 683–692 (2007). doi:[10.1016/j.jmmm.2006.08.046](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.08.046)
14. Franceschin, G., Flores-Martínez, N., Vázquez-Victorio, G., Ammar, S., Valenzuela, R.: Sintering and reactive sintering by spark plasma sintering (SPS). In: Shishkovsky, I.V. (ed.) *Sintering*. Intechopen (In Press)
15. Acevedo, U., Gaudisson, T., Ortega-Zempoalteca, R., Nowak, S., Ammar, S., Valenzuela, R.: Magnetic properties of ferrite-titanate nanostructured composites synthesized by the polyol method and consolidated by spark plasma sintering. *J. Appl. Phys.* **113**, 17B519 (2013). doi:[10.1063/1.4798604](https://doi.org/10.1063/1.4798604)
16. Valenzuela, R.: *Magnetic Ceramics*, p. 129. Cambridge University Press, Cambridge (2005)