

Correlación entre la microestructura de ferritas de bario tipo-M dopadas con Co^{2+} y Sn^{4+} y sus propiedades estructurales y magnéticas

Correlation Among the Microstructure of Barium Ferrites Type-M Doped with Co^{2+} and Sn^{4+} and their Structural and Magnetic Properties

Dr. Pedro A. Mariño-Castellanos^I, Lic. Carlos Pupo-Palma^I, Lic. Renier Ladrón de Guevara-Viltres^{II}, Lic. Yuset Guerra-Dávila^{III}

pamarcast@facing.uho.edu.cu; cpupo@facing.uho.edu.cu; renier.ladrondeguevara@kaust.edu.sa

^IDepartamento de Física-Química-Electrónica, Universidad de Holguín, Cuba; ^{II}Centro Nacional de Investigaciones Sismológicas, Santiago de Cuba, Cuba; ^{III}Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais – CCEN – UFPE - Brasil

● Resumen

Las hexaferritas de bario tipo M, cuya fórmula química es $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, son uno de los compuestos magnéticos de mayor uso en el mundo, debido a las facilidades en su obtención y a sus propiedades físicas, tales como elevada resistividad, gran coercitividad, relativa baja saturación magnética y alta retentividad. Su estructura cristalina es similar a la del mineral magnetoplumbita. En este trabajo fueron obtenidas por el método cerámico tradicional, muestras de hexaferritas de bario tipo M según la fórmula química estequiométrica $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, con $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,3$. Se presentan los resultados de un estudio, donde se expone la correlación entre la microestructura del sistema y sus propiedades estructurales y magnéticas. Además, estos se comparan con los resultados de las predicciones obtenidas de la aplicación a este sistema de un modelo fenomenológico sobre distribución de los sitios cristalográficos.

Palabras clave: hexaferrita tipo M, modelo fenomenológico de ocupación de sitios, magnetización de saturación.

● Abstract

Barium hexaferrites type M, whose chemical formula is $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, are one of the magnetic compounds of more use in the world due to the facilities in its obtaining and to its physical properties, such as high resistivity, great coercitivity, relative low magnetic saturation and high retentivity. Their crystalline structure is similar to that of the mineral magnetoplumbita. In this work samples of barium hexaferrites type M were obtained by the traditional ceramic method, according to the stoichiometric chemical formula $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, with $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,3$. It is showed up the results of a study, where the correlation is exposed between the microstructure of the system and its structural and magnetic properties. Also, it is compared with the results of the obtained predictions from the application to this system of a phenomenological model of site occupancy.

Keywords: type-M hexaferrites, model of site occupancy, the saturation magnetization.

● Introducción

Las hexaferritas de bario tipo M (BaM), cuya fórmula química es $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, son las ferritas de mayor empleo en la elaboración de imanes permanentes para la industria. Su estructura cristalina es similar a la del mineral magnetoplumbita y tienen una celda unidad hexagonal formada por 10 capas de oxígeno; la longitud del eje c es de aproximadamente 23 Å y la del eje a de 6 Å /1-8/. En esta estructura los cationes metálicos están distribuidos en cinco sitios diferentes (subredes), los cuales tienen número de coordinación diferente y se designan como: bipiramidal (subred 2b), tetraédrico (subred $4f_1$) y tres octaédricas (subredes 2a, $4f_2$ y 12k). Las direcciones opuestas de los espines en los sitios $4f_1$ y $4f_2$ son las causantes de su estructura ferrimagnética /1, 9/. Este material se ha convertido en uno de los compuestos magnéticos de mayor uso en el mundo debido a sus propiedades y facilidades en su obtención.

Por ejemplo, el óxido de hierro-III y el carbonato de bario, materias primas mayormente empleadas en su elaboración, son abundantes y baratas. Su densidad en comparación con las de otros materiales magnéticos a base de aleaciones de metales es baja (4,6-5,28 g/cm³) /13/, y presenta una elevada resistividad (10^6 - $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$), por lo que se puede considerar como aislante (a altas frecuencias) o semiconductor, al quedar libre de pérdidas considerables por radiofrecuencias cuando se trabaja en campos magnéticos alternos.

La gran coercitividad de la BaMes, quizás, una de las propiedades fundamentales para su empleo con fines industriales o científicos. Además, posee una relativa baja saturación magnética y alta retentividad, lo que permite la construcción de imanes de poco espesor sin que ocurra autodesmagnetización. La curva de magnetización es prácticamente lineal, y se aproxima o coincide con la curva de permeabilidad reversible /14, 15/.

Debido a su amplio campo de aplicaciones, los estudios sobre esta ferrita se convierten en uno de los más frecuentes dentro de los ferrimagnéticos. La mayoría de las investigaciones actuales en este tema tratan sobre el mejoramiento de determinadas propiedades de este material en dependencia de su

empleo potencial, ya sea modificando los diferentes métodos de obtención (síntesis hidrotérmica, método del precursor, cristalización de precursores vítreos, coprecipitación, técnicas de sol-gel, síntesis por técnicas de auto-combustión, mezclado a altas energías y método cerámico tradicional), o actuando directamente en su estructura mediante la utilización de dopantes, sobre la cual se han realizado numerosos trabajos en los que se ha empleado escandio /20-23/, calcio /10/, titanio /3, 6, 7, 16/, galio /10/, indio /10/, cobalto /11, 24, 25/, bismuto /26, 27/, cromo /28, 29/, antimonio /30/ y aluminio /31-33/ para sustituir los cationes Fe^{3+} en la estructura de la hexaferrita de bario tipo M.

En este trabajo se muestran los resultados de un estudio, donde se expone la correlación entre la microestructura del sistema $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, con $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,3$ y sus propiedades estructurales y magnéticas. Además, estos se comparan con los resultados de las predicciones obtenidas de la aplicación a este sistema de un modelo fenomenológico sobre distribución de los sitios cristalográficos.

● Materiales y métodos

Las cerámicas de ferritas fueron obtenidas por el método cerámico tradicional (reacción en fase sólida). Los materiales de partida utilizados fueron BaCO_3 , Fe_2O_3 , y SnO_2 , todos con pureza química superior al 98 %. Estos polvos fueron mezclados a partir de su razón estequiométrica según las fórmulas químicas $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, con composición del ion dopante de $x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 1,3$.

La molienda de los polvos de partida fue realizada con un molino de bola en un medio húmedo de etanol durante 8 h. Los valores de la temperatura y tiempo de calcinación elegidos fueron de 1 000 °C durante 8 h, y la velocidad de calentamiento de 20 °C/min.

El polvo calcinado fue molido en un medio húmedo de etanol durante 4 h en un molino de bolas, y secado durante 24 h. Posteriormente, fue tamizado a 80 mesh, y se agregaron 3 gotas por gramo de peso de alcohol polivinílico (PVA) como aglutinante. Luego, se prensó en una matriz cilíndrica de 9 mm de diámetro a una presión de 2,6 t/cm². Finalmente, las

pastillas obtenidas se sinterizaron a 1 200 °C durante 60 min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La caracterización estructural, tanto de las muestras en polvo como de las cerámicas, fue realizada fundamentalmente a partir de los patrones de difracción de rayos X, obtenidos en un difractor del tipo HZG-4-1, cuyos parámetros principales de trabajo fueron: radiación: Co ($\lambda(k_{\alpha 1}) = 1,7889 \text{ \AA}$); intensidad fijada por abertura: $V = 30 \text{ kV}$, $I = 30 \text{ mA}$, punto a punto con paso de $0,02^\circ$; y hendidura de entrada de $0,52 \text{ mm}$ y salida de $0,44 \text{ mm}$.

Para la determinación de las fases presentes en cada muestra, fue utilizado el método de Hanawalt y el programa Match Phase Identification from Powder Diffraction.

La densidad de cada muestra sinterizada se determinó mediante las mediciones de sus dimensiones y su masa. Su densidad teórica se dispuso teniendo en cuenta su estequiometría en sistemas con fórmula química $\text{BaFe}_{(12-2x)}\text{A}_x\text{B}_x\text{O}_{19}$, donde $\text{A} = \text{Co}^{2+}$ y $\text{B} = \text{Sn}^{4+}$.

Para la determinación del tamaño aparente de los granos fue asumido que los mismos son cilindros que conservan la simetría de la celda hexagonal, y fue empleado el método Scherrer:

$$d = \frac{0,91 \lambda}{b \cos \theta_m} \quad (1)$$

donde b es el ancho a la media altura para reflexiones no superpuestas del material, y θ_m , el ángulo correspondiente al máximo de intensidad de la reflexión escogida /38/.

La caracterización magnética se realizó con un magnetómetro de muestra rotante /17, 18/.

Modelo fenomenológico

En las soluciones sólidas sustitucionales, los átomos del elemento dopante sustituyen a los átomos del otro elemento, ocupando los mismos lugares de este en la red cristalina /40/. La determinación de la sustancia como catión sustituto se escoge de manera tal que mantengan la neutralidad eléctrica del compuesto.

Los dopantes deben poseer un radio iónico "similar" al del catión original /14/. Las leyes de Hummer-Rothery /40/ son utilizadas como criterio de la capacidad de un ión para actuar como dopante.

En este modelo se asume, en primera aproximación, que cada catión puede ser representado por esferas rígidas, caracterizadas por un radio iónico que es función del número de coordinación del sitio donde se encuentra en la estructura, su valencia y su número atómico.

Cada magnitud a tener en cuenta en el proceso de interacción entre un dopante y un sitio dado en una estructura puede ser representada por una distribución estadística conocida, siendo el centro de la distribución el valor de la magnitud para el catión que ocupa el sitio.

Por último, se asume que no existe interacción entre los sitios, lo que implica que el proceso de interacción entre un dopante y un sitio cristalográfico dado es independiente de lo que suceda en los demás.

En el modelo se definen dos tipos de parámetros:

- *Tipo I*: Todos los parámetros que definen tanto al catión como a su posición dentro de la estructura analizada es decir, el radio iónico, la valencia, el número atómico del catión y respecto a su posición dentro de la estructura; el número de posiciones cristalográficas en la estructura, el número de sitios cristalográficos, el número de posiciones en cada sitio cristalográfico y el número de coordinación para cada sitio cristalográfico del catión que se desea sustituir.

- *Tipo II*: Parámetros proporcionales a la probabilidad de encontrar al catión en una posición determinada, la concentración del dopante y el catión en los diferentes sitios cristalográficos y la densidad electrónica alrededor de cada posición cristalográfica.

La relación que debe existir entre los parámetros de tipo I se expresa a través de la primera y tercera ley de Hume-Rothery, la segunda regla de Pauling /40/ y el número atómico efectivo.

Como lo que se desea es la mayor "similitud" entre el catión ocupante del sitio y el dopante, se puede

asumir que estos parámetros siguen una distribución normal cuyo valor esperado coincide con el valor de la magnitud para el catión que ocupa el sitio en la estructura, y el ancho a la media altura de la distribución (σ) tenga en cuenta las consideraciones de las reglas de Pauling o las condiciones experimentales específicas.

Los parámetros de tipo II se expresan a través de una distribución binomial /41/ y constituyen el parámetro de la distribución de concentración del catión que ocupa el sitio en la estructura, de forma tal que la suma de la concentración del catión que ocupa el sitio y el dopante es igual a la unidad.

De las distribuciones asumidas en el modelo /41, 42/ para las diferentes dependencias o factores en la ocupación de un sitio cristalográfico, se pueden determinar las probabilidades asociadas a cada uno de estos factores.

Para conocer la posibilidad que tiene el dopante de ocupar el sitio se tendrá que buscar un parámetro que dé una medida cuantitativa de la facilidad de realizar la sustitución relacionada con todos los factores descritos (seis factores de tipo I, un factor de tipo II y el factor de «llenado» de la estructura). Este parámetro se denominará índice de sustitución del dopante en el sitio i -ésimo $IS_{xDj}(i)$ y se define como la probabilidad que tiene el dopante de ocupar el sitio i -ésimo teniendo en cuenta que todos los factores se cumplan simultáneamente.

Por otra parte, como en una misma estructura puede tenerse más de un sitio cristalográfico donde el ión dopante puede alojarse, será conveniente definir otro parámetro que caracterice todas las posibles ocupaciones. A este parámetro se le denominará probabilidad de sustitución relativa en el sitio i -ésimo ($PS_{xDj}(i)$).

Otros parámetros de interés en este modelo están relacionados con la distribución de cationes por fórmula unidad, por lo que resulta conveniente definir el parámetro $C_{xDj}(i)$ como la cantidad de cationes del dopante (o del catión original ($C_C(xDj,i)$)) en el sitio i -ésimo por fórmula unidad y la $FO_{xDj}(i)$ como la fracción de ocupación del dopante (o del catión original) en el sitio i -ésimo por fórmula unidad respecto al número total de cationes que caben en ese sitio.

En el caso de dos dopantes introducidos simultáneamente en la estructura cristalina los factores de tipo I no cambian en comparación con el caso de un único dopante, pues solo caracterizan a cada uno de los dopantes, pero estas expresiones se duplicarían:

$$IS_{Dj}^G(i) = \frac{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dj)}}{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dj)} + \prod_{k=1}^6 F_{(k,Dp)}} \quad (2)$$

$$IS_{Dp}^G(i) = \frac{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dp)}}{\prod_{k=1}^6 F_{(k,Dj)} + \prod_{k=1}^6 F_{(k,Dp)}} \quad (3)$$

y para el catión original, el índice gaussiano de sustitución en cada sitio será:

$$IS_{Dp,Dj}^G(i) = \prod_{k=1}^6 F_{(k,C)} \quad (4)$$

El factor de tipo II (función de la concentración de cada dopante) se define, para cada dopante, mediante la expresión:

$$F_{xDjFU}(i) = 1 - P_{aCat}(xDj,i) \quad (5)$$

siendo $P_{aCat}(xDj,i) = N(i)(aCat)(1 - aCat)^{(N(i)-1)}$.

Aquí $F_{xDjFU}(i)$ es el factor de concentración del dopante por fórmula unidad en un sitio cristalográfico, $P_{aCat}(xDj,i)$ es la probabilidad de que el catión original ocupe el sitio i -ésimo, $aCat$ es la concentración del catión que ocupa el sitio por fórmula unidad, $N(i)$ el número de posiciones en cada sitio por fórmula unidad y $xDjFU$ es la cantidad de dopante por fórmula unidad.

El factor de concentración de la pareja es la sumatoria de los mismos:

$$F_{xDpxDjFU}(i) = F_{xDp}(i) + F_{xDj}(i) \quad (6)$$

y para el catión original es:

$$F_C(xDp, xDj, i) = 2 - F_{xDpxDjFU} \quad (7)$$

El índice de sustitución del dopante en el sitio i -ésimo para cada dopante y para el catión original es

el producto del factor resultante de los parámetros de tipo I, por el parámetro de tipo II, y por el factor de llenado:

$$IS_{xDp}(xDj, i) = IS_{xDp}^G F_{xDpFU}(i) F_{II}(i) \quad (8)$$

$$IS_{xDj}(xDp, i) = IS_{xDj}^G F_{xDjFU}(i) F_{II}(i), \quad (8a)$$

$$IS_C(xDp, xDj, i) = IS_C^G(xDp, xDj, i) F_C(xDp, xDj, i) F_{II}(i) \quad (8b)$$

De manera que el índice de sustitución relativa para el caso del catión original sería: y normalizando la ecuación respecto a la muestra sin dopar, se obtendrá:

$$IS_C^R(xDp, xDj, i) = \frac{IS_C(xDp, xDj, i)}{\sum_{i=1}^5 IS_C(xDp, xDj, i)}, \quad (8c)$$

$$g_C(xDp, xDj, i) = \frac{IS_C^R(xDp, xDj, i)}{IS_C^R(i)} \quad (9)$$

El parámetro de población fraccional para cada dopante es igual a:

$$g_{xDp}(xDj, i) = (1 - g_C(xDp, xDj, i)) \left(\frac{IS_{xDp}(xDj, i)}{IS_{xDp}(xDj, i) + IS_{xDj}(xDp, i)} \right), \quad (9a)$$

$$g_{xDj}(xDp, i) = (1 - g_C(xDp, xDj, i)) \left(\frac{IS_{xDj}(xDp, i)}{IS_{xDp}(xDj, i) + IS_{xDj}(xDp, i)} \right) \quad (9b)$$

De este modo la probabilidad de sustitución relativa del catión original para el sitio i-ésimo es:

$$PS_C(xDp, xDj, i) = g_C(xDp, xDj, i) F_{II}(i), \quad (10)$$

obteniéndose una ecuación análoga para el mismo parámetro en el caso de cada catión dopante en el sitio i-ésimo. La cantidad de cationes en cada sitio para el caso de dos dopante quedaría:

$$C_C(xDp, xDj, i) = \left(N_E - \left(\frac{V_{(Dj)} + V_{(Dp)}}{V_{(cat)}} x \right) \right) PS_C(xDp, xDj, i) \quad (11)$$

La cantidad total de dopantes en cada sitio [56, 81, 118, 128] queda de la forma siguiente:

$$C_{xDp, xDj}(i) = N(i) - C_C(xDp, xDj, i) \quad (12)$$

y la cantidad de cada dopante por sitio sería:

$$C_{xDp}(xDj, i) = C_{xDp, xDj}(i) PS_{xDp}(xDj, i), \quad (12a)$$

$$C_{xDj}(xDp, i) = C_{xDp, xDj}(i) PS_{xDj}(xDp, i) \quad (12b)$$

La fracción de ocupación de cada dopante por sitio, resultará:

$$FO_{xDp}(xDj, i) = \frac{C_{xDp}(xDj, i)}{N(i)}, \quad (13)$$

$$FO_{xDj}(xDp, i) = \frac{C_{xDj}(xDp, i)}{N(i)} \quad (13a)$$

La fracción de ocupación del catión original en cada sitio finalmente será:

$$FO_C(xDp, xDj, i) = \frac{C_C(xDp, xDj, i)}{N(i)} \quad (13b)$$

Las expresiones desde la (12) hasta la (13b) son también análogas a las utilizadas en [56, 128] al interpretar la data de la espectrometría Mössbauer para el caso de dopajes con un par de dopantes.

Los resultados aportados por el modelo fenomenológico–estadístico representan los valores a obtener en el caso de sustituciones ideales, que además no involucran ningún método de obtención. Es por ello que existe la posibilidad de que surjan desviaciones entre el experimento y la teoría.

La caracterización estructural se efectuó mediante el análisis de Rietveld, empleando el programa FULLPROF SUITE-2008. De la información obtenida del refinamiento de cada uno de los patrones de difracción se utilizaron los resultados del análisis cuantitativo de fases, los parámetros de la red, el volumen de la fase de BaM dopada, el ancho a la media altura de cada reflexión, la distribución de átomos, los parámetros de población y las posiciones atómicas.

La ocupación de cada sitio (n_s) se expresó como el producto del parámetro de población (g) y la multiplicidad del sitio (m_s) dividida por la multiplicidad de la posición general (M_s):

$$n_s = \frac{gm_s}{M_s} \quad (14)$$

El parámetro de población fraccional (g) varía desde cero (sitio vacío) hasta uno (sitio ocupado completamente) y es un parámetro que depende de las propiedades físico-químicas del catión en cuestión.

La densidad teórica de un compuesto se calculó a través de la expresión:

$$\rho_{teo} = 1,66 \frac{nzM}{V_{CU}} \quad (15)$$

donde n es el número mínimo de moléculas por celda unidad, V_{CU} el volumen de la misma y z es un entero variable que corresponde al número de moléculas con masa M en la parte asimétrica de la celda unidad.

También es importante, por su influencia en los parámetros magnéticos extrínsecos, el cálculo del tanto por ciento de porosidad (FP) de cada muestra, que es igual a:

$$FP = \left(1 - \frac{\rho_{exp}}{\rho_{teo}} \right) * 100 \quad (16)$$

● Resultados y discusión

Caracterización microestructural

Distribución de cationes en los sitios del Fe³⁺ en las muestras de BaM dopadas con Co²⁺ y Sn⁴⁺

En las figuras 1-3 se muestran las distribuciones de cationes de Co²⁺, Fe³⁺, y Sn⁴⁺, respectivamente, en las posiciones cristalográficas del hierro-3+ en el interior de la estructura de la BaMCS_x. En las tres figuras es posible observar la disminución de las coincidencias entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales con el aumento de la concentración del dopante debido al aumento de la distorsión del enrejado cristalino. Con el aumento de la concentración del dopante, se produce un incremento de la distorsión del enrejado cristalino.

Se aprecia, además, que en las tres figuras predicciones y experimentos poseen el mismo tipo de dependencia para $x \leq 0,7$ (1,4 total de dopante por fórmula unidad).

Para concentraciones mayores se ha sobrepasado el límite elástico de la celda y el modelo no puede predecir la distribución de cationes.

En la figura 1 se observa una buena congruencia entre las predicciones del modelo y los resultados experimentales en las posiciones 2b y 4fvi en el rango de concentraciones $0 \leq x \leq 0,7$.

Para los sitios 2a y 4fiv las coincidencias entre ambos resultados es solamente para el rango $0 \leq x \leq 0,5$; lo cual se debe a que el primer sitio hacia donde va el Fe³⁺ es al 12k, siendo también el de mayor cantidad respecto a los demás sitios, condicionando la distribución de cationes en las posiciones cristalográficas restantes.

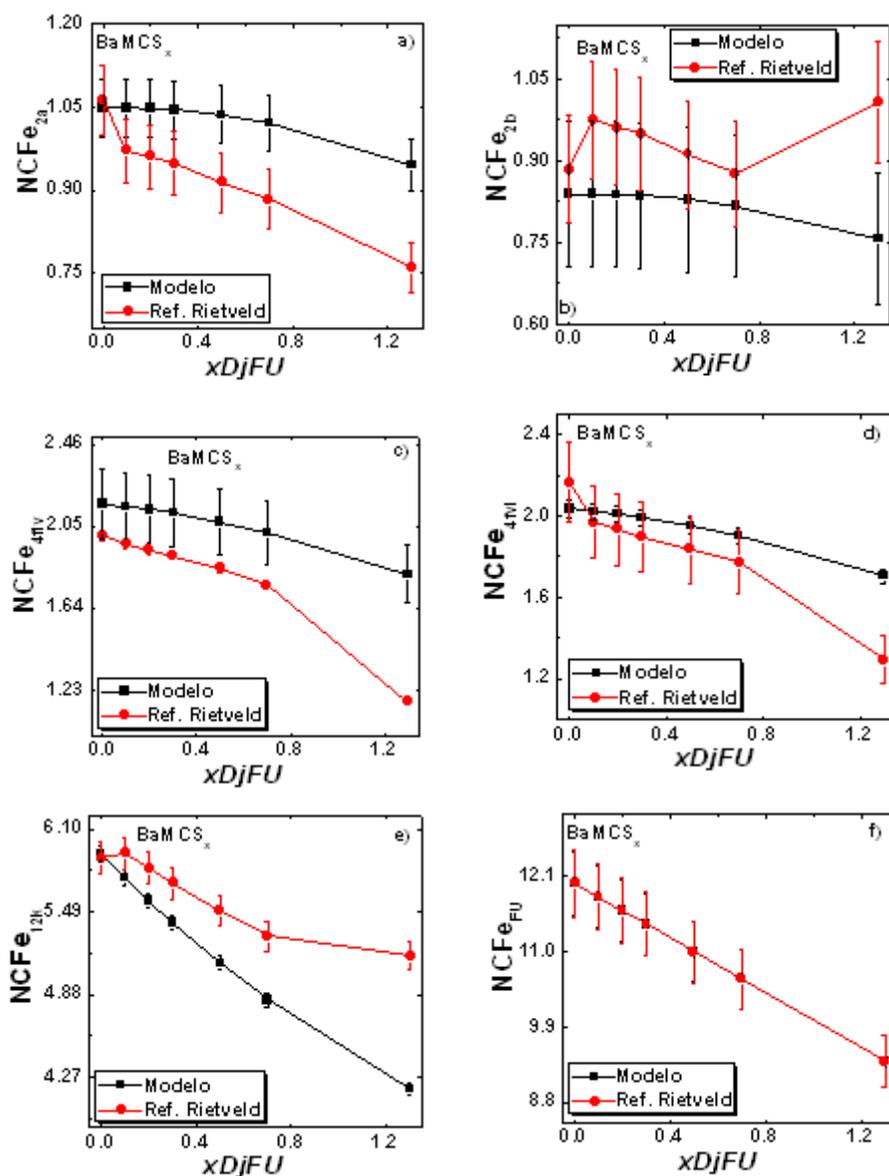


Fig. 1 Comparación entre los resultados experimentales de la distribución de Fe³⁺, determinados por el método de Rietveld, y las predicciones del modelo para el sistema BaMCS_x.
a) posición cristalográfica 2a, b) posición cristalográfica 2b, c) posición cristalográfica 4fv,
d) posición cristalográfica 4fvi, e) posición cristalográfica 12k, y f) la cantidad de Fe³⁺ por fórmula unidad.
Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

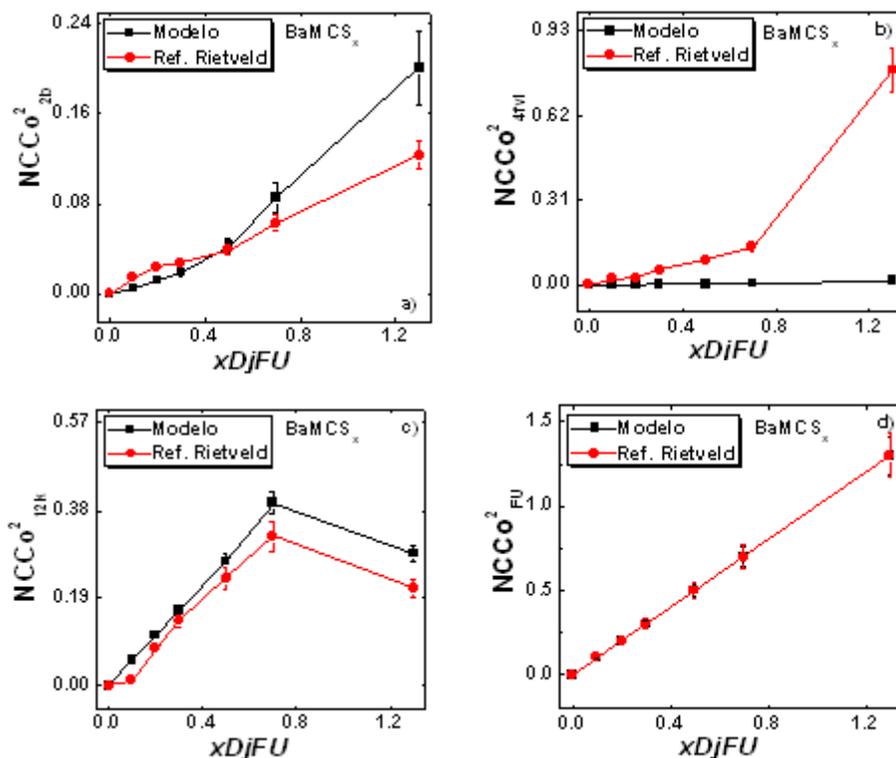


Fig. 2 Comparación entre los resultados experimentales de la distribución de Co^{2+} en los sitios del hierro-3+, determinados por el método de Rietveld, y las predicciones del modelo para el sistema BaMCS_x .

Leyenda: a) posición cristalográfica 2b, b) posición cristalográfica 4fvi, c) posición cristalográfica 12k, y d) la cantidad de Co^{2+} por fórmula unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

En la figura 2 se observa que los sitios preferenciales para el catión Co^{2+} son el 12k, 2b y el 4fvi. La posición octaédrica 4fvi es predicha por el modelo como una posición no ocupada por este ión, lo cual se debe a que esta aproximación

fenomenológica considera que cada sitio es llenado con independencia de lo que ocurra en los restantes. La cantidad de cobalto-2+ predicha por el modelo para el sitio bipiramidal se cumple experimentalmente para $x \leq 0,7$.

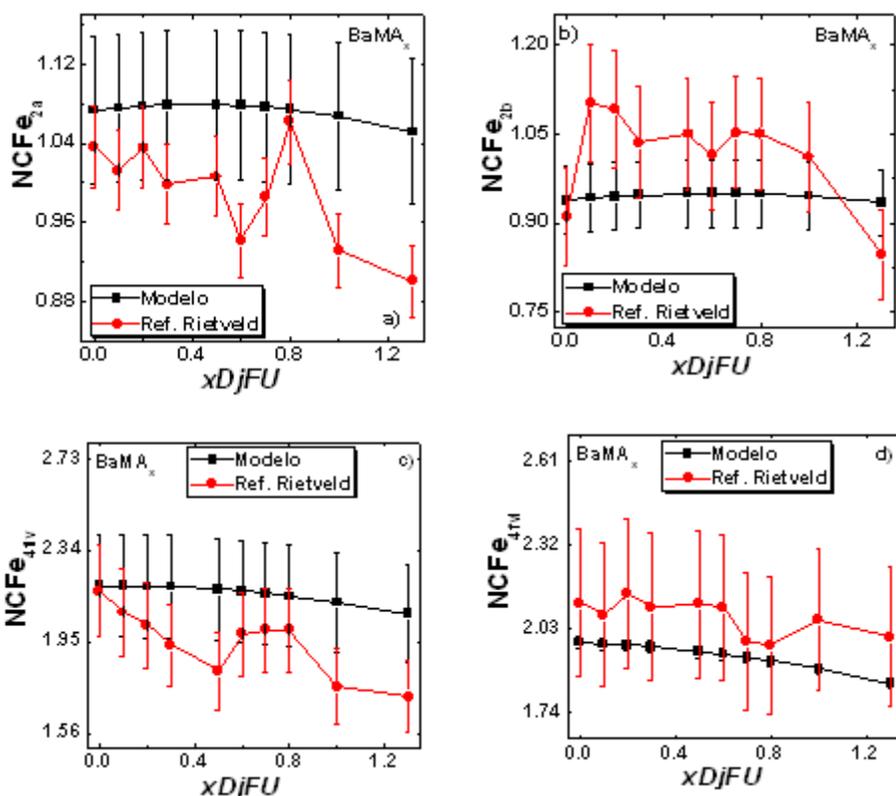


Fig.3 Comparación entre los resultados experimentales de la distribución de Fe^{3+} , determinados por el método de Rietveld, y las predicciones del modelo para el sistema BaMA_x .

a) posición cristalográfica 2a, b) posición cristalográfica 2b, c) posición cristalográfica 4fv, d) posición cristalográfica 4fvi, e) posición cristalográfica 12k, y f) la cantidad de Fe^{3+} por fórmula unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

La distribución experimental del catión de estaño $-4+$, en la figura 3, coincide con las predicciones del modelo para valores de la cantidad de cada dopante menores o iguales a 0,2 en los sitios 12k, 2a y 2b; lo cual se debe a que el número atómico efectivo del Co^{2+} es más cercano al catión original que el del Sn^{4+} .

Caracterización estructural

En la figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos X refinados por el método de Rietveld para cada una de las muestras del sistema BaMCS_x . Las muestras con $x = 0,0; 0,1; 0,2$ y $0,5$ tienen todas las reflexiones características de la hexaferrita de bario tipo

M. En general, en esta figura se aprecian variaciones de la intensidad relativa respecto a la muestra sin dopar, que señalan la ocurrencia de sustituciones, así como cambios en las posiciones de las líneas (se incrementan con la cantidad de dopante) hasta que implican distorsiones notables de la celda unidad, debido en primer lugar a la presencia de dos dopantes y a que la diferencia entre el radio iónico medio de la pareja de dopantes (Co^{2+} , Sn^{4+}) respecto al Fe^{3+} es de 12 %.

Para $x \leq 0,5$ por cada dopante (el doble por fórmula unidad) la intensidad relativa en los respectivos patrones comienza a tener variaciones más evidentes como consecuencia

de mayores cambios en las posiciones atómicas refinables y el enrejado cristalino comienza a distorsionarse debido a diferencias más

importantes en los parámetros de la red y otros compuestos van aumentando la probabilidad de formación a partir de los compuestos iniciales.

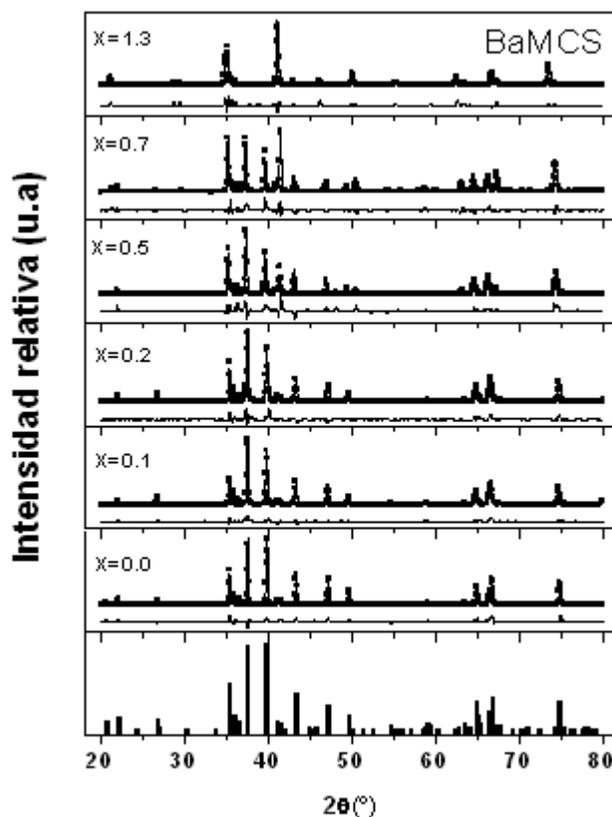


Fig. 4 Patrones de difracción de rayos X refinados en función de 2θ utilizando la concentración por fórmula unidad como parámetro para las muestras del sistema BaMCS_x.

Los puntos, las líneas continuas y las líneas situadas debajo de cada patrón representan los perfiles observados, calculados y su diferencia (observados-calculados), respectivamente.

Para la muestra con $x = 1,3$ ya no aparecen los dos picos característicos de la BaM ((107) y (114)) debido a que la red cristalina se ha distorsionado tanto que ya no corresponde a la hexaferrita de Bario M; proceso que ha ido ocurriendo paulatinamente con el aumento de la concentración de la pareja de dopantes.

También es importante notar que esta "ruptura" con la celda unidad más característica

de la BaM ocurre para una concentración de dopante mayor de un 20 % respecto a las doce posiciones del catión Fe^{3+} en la referida estructura.

En las figuras 5 a) y b) se reportan los parámetros de la red de la celda hexagonal de la BaM en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad.

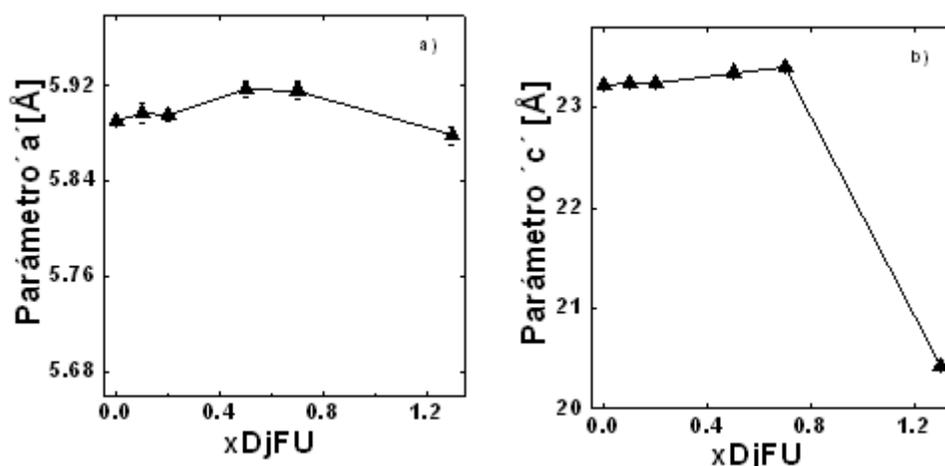


Fig. 5 Parámetros de la red en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. a) Parámetro a, b) Parámetro c. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

En general, al comparar estos resultados con los desplazamientos observados en los patrones (ver figura 4), donde se muestra la existencia de cambios en la red cristalina con el incremento de la cantidad de dopante, se nota la poca sensibilidad del parámetro "a" en este rango de concentración de las sustituciones. Para valores de $x > 0,7$, la estructura comienza a distorsionarse, produciéndose una disminución más rápida del referido parámetro.

El comportamiento del parámetro "c" (figura 5 b) es análogo al anterior por idénticas razones hasta $x \leq 0,7$. A partir de este valor, se produce una caída brusca en este parámetro que es inversamente proporcional a la variación de las coordenadas atómicas en el sitio cristalográfico 12k fundamentalmente. En las figuras 6 a) y b) se muestra el comportamiento de la relación "c/a" y el volumen de la celda elemental, respectivamente, con el contenido del dopante.

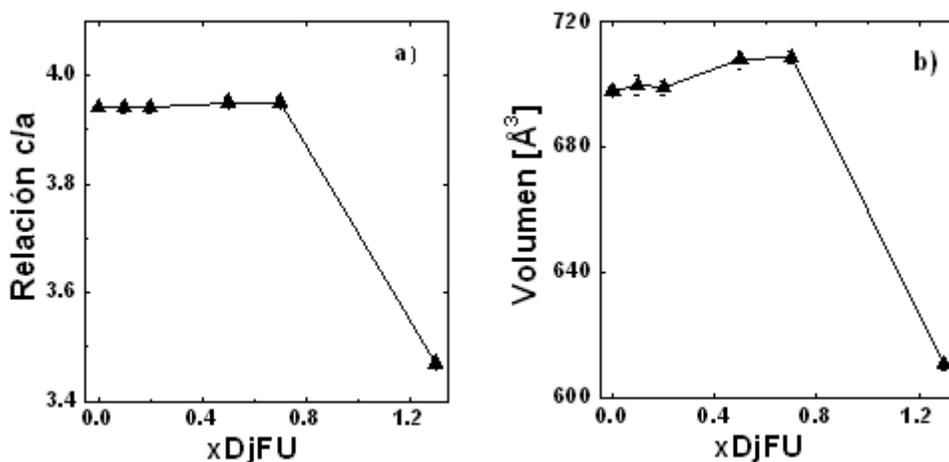


Fig. 6 Parámetros de la red en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. a) Relación "c/a" y b) Volumen de la celda unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

Como se observa en la figura 6 a), la relación c/a tiene un comportamiento análogo a lo explicado en la figura 5.

En la figura 6 b) se observa que el volumen de la red posee similar dependencia que el parámetro "a", de lo cual se infiere la influencia tanto de los factores fenomenológicos como de concentración, prevaleciendo para $x \leq 0,7$ los factores propiamente fenomenológicos.

En las figuras 7 a) y b) se reportan la densidad experimental y teórica, respectivamente, para todas

las muestras en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad.

La densidad experimental (parámetro extrínseco) depende de algunos parámetros microestructurales, tales como la forma y tamaño del grano, la porosidad, entre otros, además de su dependencia del tipo y concentración de los dopantes. Esta densidad (figura 3.4 a)) decrece, primero de manera brusca para $x \leq 0,1$ y posteriormente monótonamente con la concentración.

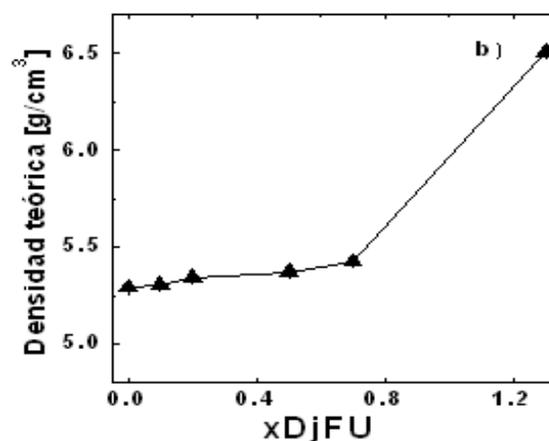
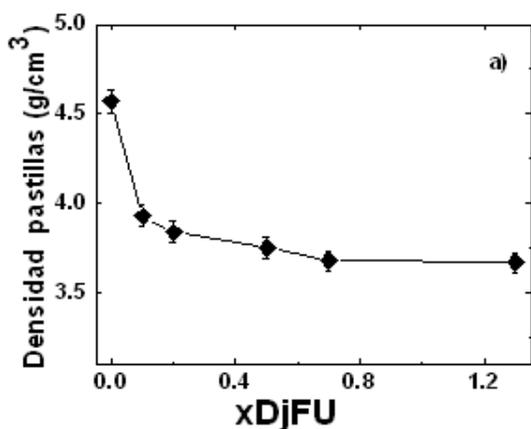


Fig. 7 a) Densidad de las pastillas y b) Densidad obtenida de la DRX, en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

La disminución de la porosidad está asociada al Sn^{4+} ; al inhibir el crecimiento de los granos. La densidad teórica (figura 7 b)) crece de forma ligeramente no lineal para $x \leq 0,7$ y aumenta de forma brusca para $x > 0,7$.

Se observa en las figuras 8 a) y b) la dependencia del tamaño promedio de las cristalitas y el coeficiente de tensión en la estructura cristalina, respectivamente; con la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. En la mayoría de las muestras el tamaño promedio de las cristalitas (figura 8 a)) es menor de $0,30 \mu\text{m}$ y varía poco con su concentración. Las discrepancias más significativas con el comportamiento anterior existen en el rango de concentraciones $0 \geq x \geq 0,5$ debido a un mayor índice de sustitución a dichas concentraciones para estos dopantes.

Dado que una mayor distorsión del enrejado cristalino implica un mayor coeficiente de tensión; la figura 8 b) es congruente con todo lo planteado con anterioridad, es decir; en este sistema, dopado con una pareja de dopantes, el coeficiente de tensión aumenta de manera significativa para $x \geq 0,5$

En la figura 9 se muestran las fracciones de poros en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. La fracción de poros en cada muestra posee un comportamiento inverso respecto a la densidad experimental (ver figura 7 a)) debido a que son dos magnitudes extrínsecas fuertemente correlacionadas. El aumento brusco de este parámetro en el rango de concentración del dopante entre 0,0 y 0,1, por fórmula unidad, depende del tipo de dopante y de su número atómico efectivo.

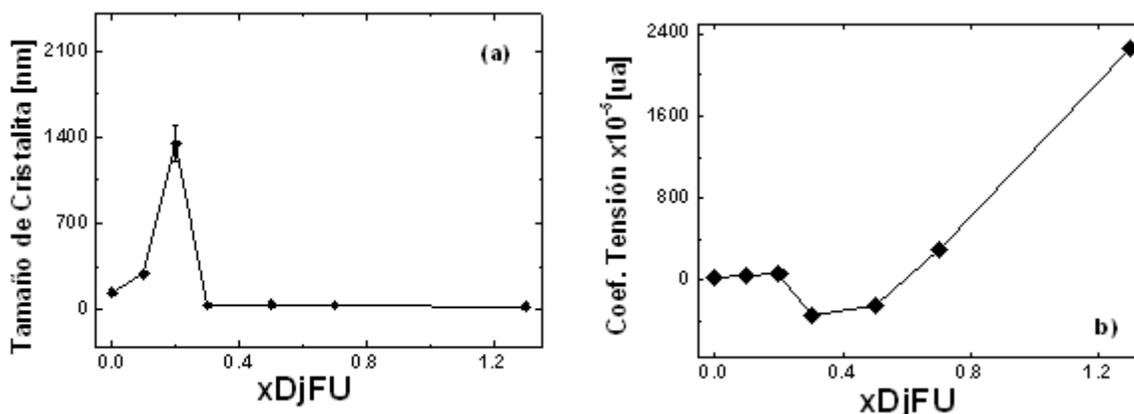


Fig. 8 a) Tamaño promedio de las cristalitas, y b) Coeficiente de tensión, en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

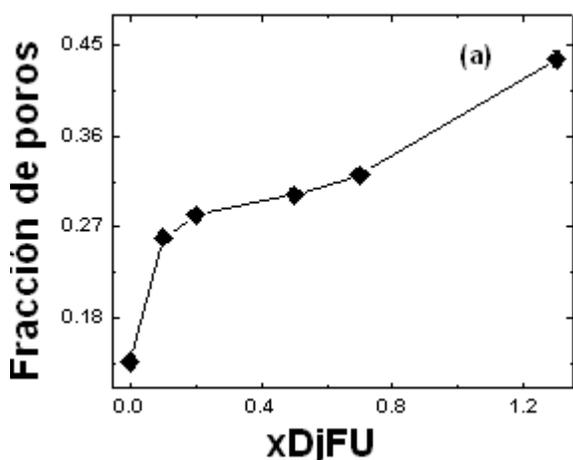


Fig. 9 Fracción de poros, en función de la cantidad de cada dopante por fórmula unidad. Las líneas entre los puntos experimentales son guías visuales.

Para valores entre $0,1 < x \leq 0,7$ crece con la concentración, debido a la compensación del efecto de la ocupación de los sitios cristalográficos por los dopantes (registrado a través del parámetro fracción de ocupación), entre los sitios octaédrico y

bipiramidal, por un lado; y por el otro, a su dependencia con las condiciones de calcinación y sinterización; no dependiendo, en general, de los parámetros. Para valores de $x \geq 0,7$ se produce una variación de la dependencia a causa de la distorsión de la red para estas cantidades de la pareja de dopantes.

El hecho de que este sistema tienda a aumentar el volumen de poros con la concentración se explica por el crecimiento irregular de los granos, lo que da lugar a una morfología de granos que no favorece la densificación de las cerámicas.

Caracterización magnética

Cálculo de la magnetización de saturación teórica a partir de los resultados del modelo fenomenológico

Asumiendo un arreglo colineal de los dominios magnéticos en los sitios del Fe^{3+} en el interior de la BaM se puede calcular el valor teórico de la magnetización de saturación [16, 18] a través de la expresión:

$$M_S = \mu_{Fe^{3+}(2a)} + \mu_{Fe^{3+}(2b)} - 2\mu_{Fe^{3+}(4f1)} - 2\mu_{Fe^{3+}(4f2)} + 6\mu_{Fe^{3+}(12k)} \quad (17)$$

donde $\mu_{Fe^{3+}}$ es el valor estándar del momento magnético de un ion de Fe^{3+} , y dado que el momento magnético de cada ion de Fe^{3+} a 0 K es de 5 (es el magnetón de Bohr) se tendrá una magnetización de

saturación neta a esta temperatura de 20 por fórmula unidad para la $BaFe_{12}O_{19}$ pura a esta temperatura. Extendiendo la expresión anterior para el caso de la BaM dopada con dos dopantes se tendrá:

$$M_s = \sum_{i=1}^5 (CCS_i * \mu_{Fe^{3+}} + CDS_i D_j * \mu_{D_j} + CDS_i D_p * \mu_{D_p}) \quad (18)$$

Magnetización de saturación y anisotropía

En la figura 10 se muestra el comportamiento de la magnetización de saturación con la concentración del dopante por fórmula unidad para la hexaferrita de bario pura y el sistema que se estudia. Se reportan los valores de magnetización teórica predicha de acuerdo con las expresiones (17) y (18) según el modelo de distribución de cationes por sitios y los valores experimentales obtenidos de las mediciones en el MMR, respectivamente.

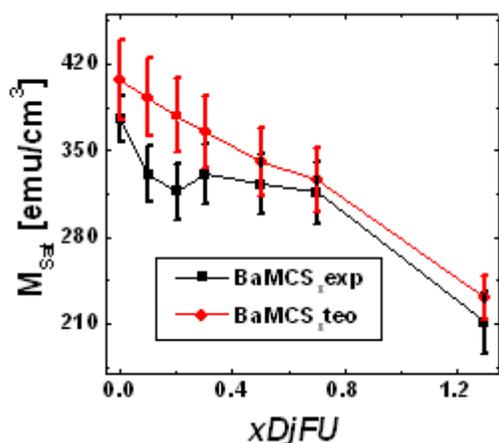


Fig. 10 Magnetización de saturación experimental y teórica, en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad. Nótese que 1 emu/cm^3 equivale a 10^3 A/m . Las líneas entre los puntos son guías visuales.

Se observa un decrecimiento lineal con la concentración, cuya pendiente depende en proporción inversa al aumento de la fracción de ocupación de los cationes sustitutos en las posiciones 12k y 4fiv [146, 147]. Los menores valores de la magnetización de saturación se deben a la mayor cantidad de los dopantes en los sitios 12k y 4fiv. Es, además, más evidente la superposición de varias fases magnéticas en el rango $0,5 \leq x \leq 1,3$, donde se nota la diferencia entre el comportamiento teórico y experimental [146].

En la figura 11 se reportan las constantes de anisotropía magnética, K_1 (figura 11a)), K_2 (figura 11b)), las constantes del material W_1 (figura 11c)), W_2 (figura 11d)) (W_0 (figura 11e)) y el coeficiente de

textura del material (Ctex figura 11f)) respectivamente, en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad.

En la figura 11a) se observa que la dependencia de K_1 con la cantidad de dopante presenta un máximo en el rango $0,3 \leq x \leq 0,5$ justificado por una mayor fracción de poros (ver figura 9) y un tamaño promedio de sus cristalitas (ver figura 8a)) que provoca poros pequeños con una importante contribución a la anisotropía magnética [146], pero su comportamiento se debe básicamente a la proporción de dopante que va al sitio 2b (19 %) modulado por la fracción de ocupación de los restantes sitios.

Para este sistema se cumple que $W_0 \geq W_1 \geq W_2$, mostrándose que las constantes del material están fuertemente regidas por el comportamiento de las constantes de anisotropía magnética y provocando que, aunque las muestras desde el punto de vista cristalográfico posean una débil anisotropía, desde el punto de vista magnético tengan un componente anisotrópico apreciable.

En la tabla 1 se reporta el tipo de anisotropía y el campo de anisotropía para todas las muestras, donde se observa que tanto el tipo de anisotropía como el campo de anisotropía varían con la concentración del dopante.

TABLA 1. TIPO DE ANISOTROPÍA Y CAMPO DE ANISOTROPÍA (HAN)

BaMCS _x	Tipo de Anisotropía	Han [10^4 Oe] ($7,96 \cdot 10^5 \text{ A/m}$)
0,0	Eje fácil	$2,3 \pm 0,3$
0,1	Eje fácil	$2,8 \pm 0,2$
0,2	Eje fácil	$2,5 \pm 0,1$
0,3	Plano fácil	$4,6 \pm 0,5$
0,5	Plano fácil	$4,8 \pm 0,9$
0,7	Eje fácil	$2,2 \pm 0,2$
1,3	Eje fácil	$1,8 \pm 0,1$

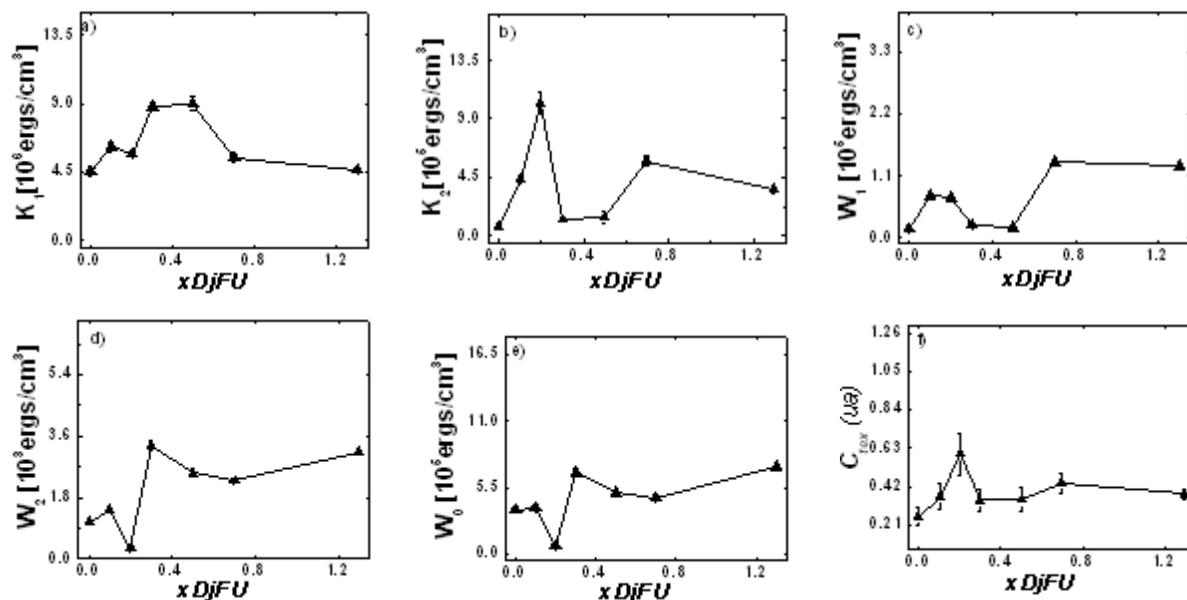


Fig. 11 Las constantes de anisotropía magnética, las constantes del material y el coeficiente de textura del material en el plano de medición en función de la cantidad de dopante por fórmula unidad.
 a) Constante de anisotropía "K1" b) Constante de anisotropía "K2", c) Constante del material "W1", d) Constante del material "W2", e) Constante del material "W0" y f) Coeficiente de textura "Ctex". Nótese que 1 erg/cm^3 equivale a 10^{-1} J/m^3 . Las líneas entre los puntos son guías visuales.

Para la BaM el campo de anisotropía calculado es algo mayor que el reportado en la referencia /17/, lo cual se debe a la presencia de huecos, inclusiones y pequeñas fracciones de otras fases presentes en la muestra, que contribuyen de forma apreciable a la anisotropía de la muestra como un todo.

Para este sistema, el máximo es debido a cambios en el tipo de anisotropía y también a puntos de inflexión en las curvas de constante de anisotropía magnética "K1" con la cantidad de dopante por fórmula unidad (ver figura 11a).



Conclusiones

Las propiedades estructurales y magnéticas de la ferrita para $0,0 \leq x \leq 1,3$ son funciones de la distribución, en los sitios cristalográficos del hierro, tanto de los dopantes como del catión original. A su vez, esta distribución es función del tipo dopante.

La comparación entre la magnetización de saturación predicha y determinada experimentalmente demuestra que el rol

fundamental en su dependencia con la concentración y tipo de dopante lo juega la distribución de cationes en los sitios Fe^{3+} en el interior de las estructuras estudiadas.

Tanto las propiedades estructurales como magnéticas dependen del acoplamiento colectivo de los cationes influyentes en toda la estructura, y no de la cantidad de cationes en un sitio particular, aunque el aporte a las propiedades de cada sitio sea diferente.



Bibliografía

1. NARANG, S. B.; HUDIARA, I. S. "Microwave dielectric properties of M-type barium, calcium and strontium hexaferrites substituted with Co and Ti". *J. Ceram. Processing Research*. 2006, 7(2), p. 113.
2. SORT, J.; NOGUÉS, J.; SURIÑACH, S.; MUÑOZ, J. S.; BARÓ, M. D. "Coercivity enhancement in ball-milled and heat-treated Sr-ferrites with iron sulphide". *J. Metastable Nanocryst. Maters*. 2003, 15-16, p. 599.
3. HERNÁNDEZ-GÓMEZ, P.; DE-FRANCISCO, C.; BRABERS, V. A. M.; DALDEROP, J. H. J. "Thermal expansion of Ti-substituted barium hexaferrite". *J. Appl. Phys*. 2000, 87, p. 3576.

4. PARK, S. I.; LEE, S. W.; KIM, Ch. S.; OH, Y. J. "Crystallographic and magnetic properties of Sr-Ba hexaferrites". *J. Korean Phys. Soc.* 1997, 30(1), p. 193.
5. PIEPER, M. W.; MOREL, A.; KOOLS, F. "NMR analysis of La+Co doped M-type hexaferrites". *J. Magn. Magn. Mater.* 2002, 242 (Apr.), p. 1408.
6. KAWAI, Y.; BRABERS, V. A. M.; SIMSA, Z.; DALDEROP, J. H. J. "Ultrasonic attenuation in a BaTiFe₁₁O₁₉ single crystal". *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, 196-197, p. 309.
7. BRABERS, V. A. M.; STEVENS, A. A. E.; DALDEROP, J. H. J.; SIMSA, Z. "Magnetization and magnetic anisotropy of BaFe_{12-x}Ti_xO₁₉ hexaferrites". *J. Magn. Magn. Mater.* 1999, 196-197, p. 312.
8. ABO-EL-ATA, A. M.; EL-HITI, M. A. "Dielectric behavior in BaCo_xZn_xFe_{12-2x}O₁₉". *J. Phys. III France.* 1997, 7, p. 883.
9. LIMA, R. C.; SILVEIRA-PINHO, M.; GREGORI, M. L.; REIS-NUNES, R. C.; OGASAWARA, T. "Effect of double substituted M-barium hexaferrites on microwave absorption properties". *Mater. Sci-Poland.* 2004, 22(3), p. 245.
10. POPA, P. D.; REZLESCU, E.; DOROFTEI, C.; REZLESCU, N. "Influence of calcium on properties of strontium and barium ferrites for magnetic media prepared by combustion". *J. Optoelect. Adv. Mater.* 2005, 76, p. 1553.
11. DOROFTEI, C.; REZLESCU, E.; POPA, P. D.; REZLESCU, N. "Heat-treatment influence on the microstructure and magnetic properties of rare-earth substituted SrFe₁₂O₁₉". *Cryst. Res. Technol.* 2006, 41(1), p. 1112.
12. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; SOMARRIBA-JARQUE, J. C.; ANGLADA-RIVERA, J. "Magnetic and microstructural properties of the BaFe_{(12-(4/3)x)}Sn⁴⁺O₁₉ ceramic system". *Physica B.* 2005, 362, p. 95.
13. KUPFERLING, M., *et al.* "Structural phase transition and magnetic anisotropy of La-substituted M-type Sr hexaferrites". *Phys. Rev. B.* 2006, 73, p. 144408.
14. MEAZ, T. M.; BENDER-KOCH, C. "X-ray diffraction and Mössbauer Spectroscopic Study of BaCo_{0.5}xZn_{0.5}Ti_xFe_{12-2x}O₁₉ (M-type hexagonal ferrite)". *Egypt J. Sol.* 2003, 26, p. 197.
15. ZLATKOV, B. S.; NIKOLIC, M. V.; ALEKSIC, O.; DANNINGER, H.; HALWAX, E. "A study of magneto-crystalline alignment in sintered barium hexaferrite fabricated by powder injection molding". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2009, 321, p. 330-333.
16. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; ANGLADA-RIVERA, J.; CRUZ-FUENTES, A.; LORA-SERRANO, R. "Magnetic and microstructural properties of the Ti⁴⁺-doped Barium hexaferrite". *J. Magn. Magn. Mater.* 2004, 280, p. 214.
17. KREISEL, J.; VINCENT, H.; TASSET, F.; PATE, M.; GANNE, J. P. "An investigation of the magnetic anisotropy change in BaFe_{12-2x}Ti_xCo_xO₁₉ single crystals". *J. Magn. Magn. Mater.* 2001, 224, p. 17.
18. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; ROMAGUERA-BARCELAY, Y.; OROZCO-MELGAR, G.; FERNÁNDEZ-DIEGUEZ, M. "Obtención y caracterización estructural de la hexaferrita de barrio tipo M dopada con Al³⁺, Co³⁺ y (Al³⁺+Co³⁺)". *Revista Cubana de Química.* 2005, XVIII, p. 184.
19. GEILER, A., *et al.* "Consequences of magnetic anisotropy in realizing practical microwave hexaferrite devices". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 2012, 324, p. 3393-3397.
20. KAMZIN, A. S.; ROZEMBAUM, V. L.; OL'KHOIV, P. "Mössbauer studies of the surface and bulk magnetic structure of scandium-substituted Ba-M-type hexaferrites". *Phys. Solid State.* 1999, 41, p. 433.
21. KAMZIN, A. S. "Surface magnetism of Sc-substituted Ba-M hexaferrites". *J. Exp. Theor. Phys.* 1999, 89, p. 890.
22. CHESNOKOV, G.; NAIDEN, E. P. "Influence of Diamagnetic Cations Sc³⁺ on the Magnetoelastic Energy of M-Type Hexaferrites". *Phys. Solid State.* 2001, 43(9), p. 1728.
23. CLARK, T. M.; EVANS, B. J.; THOMPSON, G. K. "Fe Mössbauer spectroscopic investigation of complex magnetic structures in Ga, Sc, and In substituted M-type hexagonal ferrites". *J. Appl. Phys.* 1999, 85(8), p. 5229.
24. TEH, G. B.; NAGALINGAM, S.; JEFFERSON, D. A. "Preparation and studies of Co(II) and Co(III)-substituted barium ferrite prepared by sol-gel method". *Maters. Chem. Phys.* 2007, 101, p. 158.
25. TEH, G. B.; JEFFERSON, D. A. "High-resolution transmission electron microscopy studies of sol-gel-derived cobalt-substituted barium ferrite". *J. Solid State Chem.* 2002, 167, p. 254.
26. PAL, M.; BRAHMA, P.; CHAKRABORTY, B. R.; CHAKRABORTY, D. "DC conductivity in barium hexaferrites doped with bismuth oxide". *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997, Part. 1-Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap. 36, p. 2163.
27. WINOTAI, P.; THONGMEE, S.; TANG, I. M. "Cation distribution in bismuth-doped M-type barium hexaferrite". *Mater. Res. Bull.* 2000, 35, p. 1747.
28. KIM, C. S.; AN, S. Y.; SON, J. H.; LEE, J. G.; OAK, H. N. "Magnetic properties of Cr³⁺ substituted BaFe₁₂O₁₉ powders grown by a Sol-Gel method". *IEEE Trans. Magn.* 1999, 35, p. 3160.
29. OUNNUNKAD, S.; WINOTAI, P. "Properties of Cr-substituted M-type barium ferrites prepared by nitrate-citrate gel-auto combustion process". *J. Magn. Magn. Mater.* 2006, 301, p. 292.
30. BRAHMA, P.; BANERJEE, S.; CHAKRABORTY, R.; CHAKRABORTY, D. "Small polaron and bipolaron transport in antimony oxide doped barium hexaferrites". *J. Appl. Phys.* 2000, 88, p. 6526.
31. THONGMEE, S.; OSOTCHAN, T.; WINOTAI, P.; TANG, I. M. "Fluctuations in the local fields due to Al³⁺ ions substitution in the M-type barium hexaferrites, BaFe_{12-x}Al_xO₁₉". *Int. J. Mod. Phys.* 1998, B 12, p. 2847.
32. MISHRA, D.; ANAND, S.; PANDA, R. K.; DAS, R. P. "X-ray diffraction studies on aluminum-substituted barium hexaferrite". *Mater. Lett.* 2004, 58, p. 1147.
33. CHOI, D. H.; AN, S. Y.; LEE, S. W.; SHIM, I. B.; KIM, Ch. S. "Site occupancy and anisotropy distribution of Al

-
- substituted Ba-ferrite with high coercivity". *Phys. Stat. Sol.* 2004, 241(b), p. 1736.
34. SURYANARAYANA, C. "Mechanical alloying and milling; Progress in Materials Science". 2001, 46, p. 1.
35. *Physical Ceramic*. Chiang, Y.M.; Birnie, D. P. (eds.). New York: Wiley, 1997, 13, 110, p. 267
36. BASHKIROV, Sh. Sh.; LIBERMAN, A. B.; VALIULLIN, A. A.; ZARIPOSA, L. D.; KOKIN, S. V. "Effect of Mn²⁺ ions on the magnetic microstructure of hexaferrites". *Phys. Solid. State*. 2000, 42(1), p. 79.
37. CANAVOS, G. C. (trad. Urbina-Medal, E. G.). "Probabilidad y estadística. Aplicaciones y métodos". Mc Graw/ Interamericana de Mexico, S. A. de C. V., 1988, 88, p. 130.
38. AN, S. Y.; SHIM, I. B.; KIM, C. S. "Mössbauer and magnetic properties of Co-Ti substituted barium hexaferrite nanoparticles". *J. Appl. Phys.* 2002, 91, p. 8465.
39. GRUSCOVÁ, A., *et al.* "Mössbauer study of microstructure and magnetic properties (Co, Ni)-Zr substituted Ba ferrite particles". *Hyperfine interactions*. 2004, 156/157, p. 187.
40. LEE, I. K.; SUR, J. Ch.; SHIM, I.; KIM, Ch. S. "The Effect of Manganese Substituted M-type Hexagonal Ba-ferrite". *J. Magnetics*. 2009, 14(2), p. 93.
41. LI, Z. W., *et al.* "Site preference and magnetic properties for a perpendicular recording material: BaFe_{12-x}Zn_x/2Zr_x/2O₁₉ nanoparticles". *PHYS. REV. B*. 2000, 62, p. 6530.
42. MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; BOLDELOIS, A.; GUERRA-DÁVILA, Y.; DÍAZ, J. A.; MORENO-BORGES, A. C. "Propiedades microestructurales y magnéticas de hexaferritas de bario tipo M dopadas con Sn⁴⁺. Resultados teóricos y experimentales". *Revista Cubana de Química*. 2010, XXII-3, p. 72.