

## Efecto del estroncio en los campos de transición magnética de hexaferritas tipo Y

### Effect of strontium in the magnetic transition fields of Y-type hexaferrite

A. Vázquez López <sup>a</sup>, J. P. Martínez Pérez <sup>a</sup>, A. M. Bolarín Miró <sup>a</sup>, C.A. Cortés- Escobedo <sup>b</sup>  
M. Ramírez Cardona <sup>b</sup>, F. Sánchez De Jesús <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

<sup>b</sup> Centro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Politécnico Nacional 02250. Ciudad de México, México.

#### Resumen

Las hexaferritas tipo y son materiales cerámicos magnéticos, los cuales poseen una estructura cristalina compleja con grupo espacial  $R-3m$ , lo que da origen a que se presenten distintas fases magnéticas en función de la composición química y la temperatura. El aspecto más interesante desde el punto de vista tecnológico es la ferroelectricidad producida mediante spin que poseen algunas de las fases magnéticas de las hexaferritas tipo y, lo cual les confiere propiedades multiferroicas magnetoeléctricas. Con la finalidad de entender el mecanismo que da origen a las fases magnéticas en el presente trabajo se estudia el efecto de la concentración de  $Sr^{2+}$  en el campo de transición magnética de hexaferritas tipo y con composición química  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  con  $x = 1.0, 1.1$  y  $1.3$ .

#### Palabras Clave:

Multiferroico, Hexaferrita tipo Y, Níquel, Fases magnéticas, magnetoeléctrico.

#### Abstract

Y type hexaferrites are magnetic ceramic materials, which have a complex crystalline structure with space group  $R-3m$ , which gives rise to different temperature and stoichiometry dependent magnetic phases. From the technological point of view, the most interesting property is the spin driven ferroelectricity that some of the magnetic phases of y type hexaferrites possess, which gives them multiferroic magnetolectric properties. In order to understand the mechanism that gives rise to the magnetic phases, this work describes the effect of  $Sr^{2+}$  concentration on the magnetic transitions of y-type hexaferrites with chemical composition  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  with  $x = 1.0, 1.1$  and  $1.3$  are studied.

#### Keywords:

Multiferroic, Y type hexaferrite, Nickel, Magnetic Phases, magnetoelectric.

## 1. Introducción

Las hexaferritas tipo-Y con fórmula general  $(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}$  (donde Me es un metal de transición divalente), cristalizan en un sistema complejo a través de bloques tipo espinela y tetragonal, para conformar una estructura hexagonal con grupo espacial  $R-3m$  (Mohammed et al, 2022). La estructura magnética este tipo tan particular de hexaferritas está íntimamente ligada con la estructura cristalina, de tal modo que modificaciones estructurales inducen cambios en el comportamiento magnético. El modelo de la estructura magnética se explica mediante un ordenamiento de momentos de espín grandes L y pequeños S, apilados a lo largo del eje c, los cuales coinciden con los bloques cristalinos espinela y tetragonal. Las hexaferritas tipo Y poseen múltiples fases magnéticas, las cuales están caracterizadas por el vector de propagación de la dirección de los momentos L y S. La magnetización total de la estructura

está en función del momento magnético de cada uno de los momentos magnéticos L y S (Rocquefelte et al. 2013).

Algunas de las fases magnéticas poseen además ferroelectricidad inducida mediante espín, lo cual hace que el material sea un multiferroico tipo II con posible acoplamiento entre los órdenes eléctrico y magnético (Kocsis et al., 2020; F. Wang et al., 2012). Este tipo de materiales son de suma importancia para el desarrollo de dispositivos electrónicos más rápidos y de mayor capacidad (Martínez et al. 2022)

Con base en lo comentado anteriormente, numerosas investigaciones se han centrado en el estudio del control de las fases magnéticas mediante la modificación de la composición química, con la finalidad de estabilizar alguna de las fases ferroeléctricas a temperatura ambiente, lo cual permitiría la disposición de materiales multiferroicos con acoplamiento magnetoeléctrico a temperatura ambiente. En este contexto, la hexaferrita con fórmula  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Co_2Fe_{12}O_{22}$ , exhibe ferroelectricidad inducida por la fase magnética longitudinal

\*Autor para la correspondencia: [garcial@uaeh.edu.mx](mailto:garcial@uaeh.edu.mx)

Correo electrónico: [alhexlv@gmail.com](mailto:alhexlv@gmail.com) (Alexis Vázquez López), [jpablomartinezc137@gmail.com](mailto:jpablomartinezc137@gmail.com) (Juan Pablo Martínez Pérez), [anabolarin@msn.com](mailto:anabolarin@msn.com) (Ana María Bolarín Miró), [mramirez@uaeh.edu.mx](mailto:mramirez@uaeh.edu.mx) (Márius Ramírez-Cardona), [fsanchez@uaeh.edu.mx](mailto:fsanchez@uaeh.edu.mx) (Félix Sánchez De Jesús)

cónica alterna (ALC), que se estabiliza al aplicar un campo magnético y cuya polarización eléctrica, también es modulable mediante el campo magnético aplicado (G. Wang et al., 2015). El orden magnético en las hexaferritas tipo Y se puede modificar mediante el dopaje o sustitución de alguna de sus posiciones por cationes de diferentes propiedades, especialmente tamaño, lo cual en una primera estancia distorsiona la estructura cristalina, lo cual induce modificaciones en las transiciones magnéticas y su interacción. Otra composición con comportamiento magnetoelectrico es  $Ba_{0.4}Sr_{1.6}Mg_2Fe_{12}O_{22}$  en la que la ferroelectricidad y la interacción entre los bloques magnéticos se modifican cambiando la proporción de  $Ba^{2+}$  y  $Sr^{2+}$  (Park et al., 2021; Zhai et al., 2017), lo cual resulta de interés dado que se puede modular y por tanto, controlar.

En el presente trabajo se estudia la influencia de la proporción de  $Sr^{2+}$  en las hexaferritas tipo-Y de níquel sintetizadas mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico con las composiciones  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  con  $x = 1.0, 1.1$  y  $1.3$ . Se espera que la proporción de estroncio module el campo de activación de las fases magnéticas potencialmente magnetoelectricas debido que la cantidad de  $Sr^{2+}$  y en particular proporción de  $Ba^{2+} - Sr^{2+}$  permite modificar la interacción entre los bloques magnéticos.

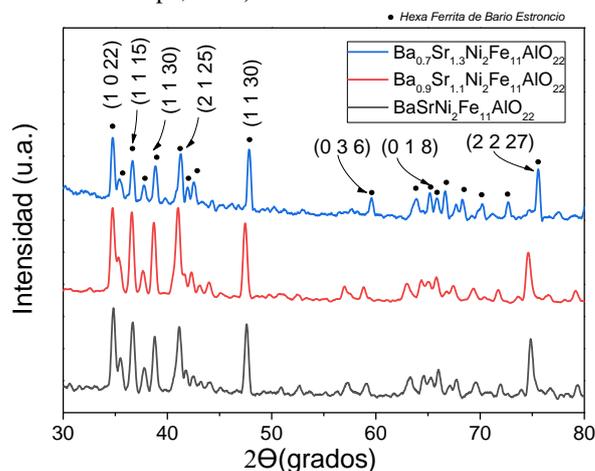
## 2. Desarrollo experimental

El dopaje de hexaferritas tipo Y con composición química  $Ba_{(2-x)}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  con  $x = 1.0, 1.1$  y  $1.3$ , se llevó a cabo mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico, utilizando bolas de acero como medio de molienda. 5 gramos de mezclas estequiométricas de óxidos precursores Sigma Aldrich ( $Al_2O_3 >99.9$  wt %,  $Fe_2O_3 >99.9$  wt %,  $NiO >99.9$  wt %,  $BaO >99.9$  wt % and  $SrO >99.9$  wt %) con diferente contenido de  $Sr^{2+}$  fueron depositados en viales de acero con una relación de bolas: polvo de 10:1 y posteriormente sometidos a una molienda de alta energía durante cinco horas en un molino Spex 8000 D en intervalos de 90 minutos para evitar el sobrecalentamiento del sistema. Posterior a la molienda los polvos molidos se trataron térmicamente durante 4h a una temperatura de  $1100$  °C. Finalmente se manufacturaron compactos cilíndricos mediante presión uniaxial (800 MPa) y sinterización a una temperatura de  $1100$  °C durante 4 h. La estructura cristalina de los compactos fue caracterizada mediante difracción de rayos x utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance con un with  $CuK_{\alpha 1}$  ( $\lambda = 1.5405980$  Å) en incrementos de  $0.02^\circ$  ( $2\theta$ ) en un intervalo de  $20^\circ$ - $80^\circ$ . Los ciclos de histéresis fueron obtenidos mediante un Magnetómetro de Muestra Vibrante (MMV) Microsense EV7. La caracterización dieléctrica se realizó utilizando un medidor de inductancia, capacitancia y resistencias, LCR meter por sus siglas en inglés, marca Hioki, modelo 3532-50 en condiciones de temperatura ambiente y un rango de frecuencia desde  $50$  hasta  $5 \times 10^6$  Hz.

## 3. Resultados

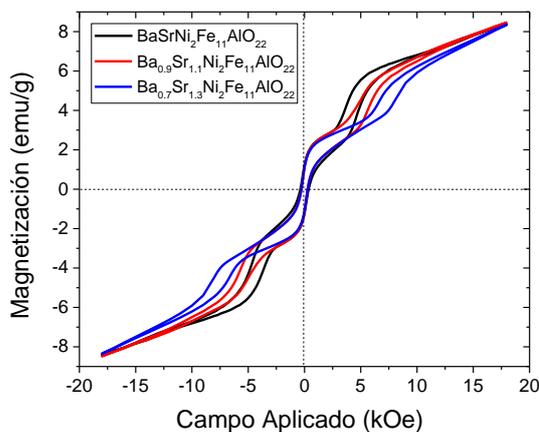
En la Figura 1 se presentan los resultados de difracción de RX de los polvos sintetizados mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico a  $1100$  °C durante 2 h de mezclas de óxidos con composición química  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$ , modificando el contenido de  $Sr^{2+}$  ( $x$ ) con valores de 1, 1.1 y 1.3 mol.

A partir de un análisis cualitativo, realizado a los patrones de difracción de rayos x obtenidos con radiación  $CoK_{\alpha 1}$  ( $\lambda=1.79003$  Å), se puede observar en la Figura 1, que todas las muestras exhiben los picos de difracción correspondiente al grupo espacial  $R-3m$  (COD # 96-100-8435), característico de las ferritas tipo-Y, lo cual confirma una síntesis exitosa mediante el método seleccionado. Los picos de los difractogramas muestran una tendencia a desplazarse hacia ángulos de difracción ( $2$ -theta) mayores, con el aumento en la concentración de estroncio, el desplazamiento de los picos correspondo con una disminución de las distancias interplanares de acuerdo con la ley de Bragg:  $n\lambda=2dsen\theta$ , esto se atribuye a una reducción en el volumen de la celda unitaria, debido al menor radio iónico del ión  $Sr^{2+}$ , el cual es de  $1.13$  Å, en comparación al del  $Ba^{2+}$  el cual es de  $1.35$  Å (Housecroft & Sharpe, 2008)



**Figura 1:** Difractogramas de polvos de hexaferritas tipo Y de composición química  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  con  $x = 1.0, 1.1$  y  $1.3$ .

En relación al comportamiento magnético de los materiales sintetizados, los ciclos de histéresis magnéticos presentados en la Figura 2, confirman que se trata de hexaferritas tipo Y, las cuales exhiben la activación de diferentes bloques magnéticos en función del campo aplicado, en este caso particular se activan dos transiciones diferentes. En términos generales se aprecia que la transición entre las diferentes fases magnéticas se desplaza hacia mayores campos magnéticos aplicados, al incrementar la proporción de estroncio en la composición, lo cual indica la sensible influencia de la modificación en la cantidad de estroncio sobre las interacciones magnéticas entre los diferentes bloques.

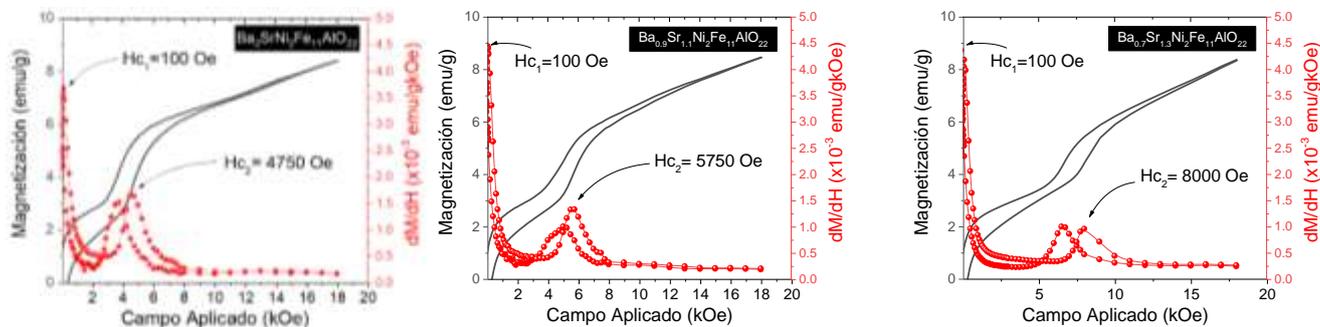


**Figura 2:** Ciclos de histéresis magnética de polvos de hexaferritas tipo Y de composición química  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  con  $x$  de 1.0, 1.1 y 1.3.

Con la finalidad de cuantificar el efecto de la proporción de estroncio sobre los umbrales de transición magnéticos para la activación de las diferentes fases magnéticas, se muestra en la Figura 3 la derivada de la magnetización respecto al campo aplicado del cuadrante positivo del ciclo de histéresis magnético mostrado en la figura 3.

Tal como se aprecia en la figura 2, en todas las composiciones se activan dos fases magnéticas, la primera al aplicar un campo magnético alrededor de 100 Oe y que no se ve afectada por la composición, y la segunda, que varía con la composición, y se

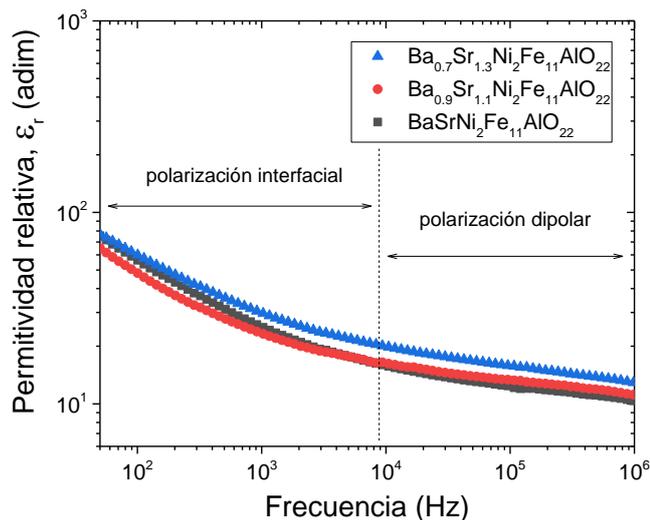
observa al aplicar campos de 4750 Oe, 5750 Oe y 8000 Oe, para niveles de estroncio (x) igual a 1, 1.1 y 1.3, respectivamente. En estos materiales, existen fuertes interacciones de intercambio ferromagnético perpendiculares al eje c; las diferencias encontradas en estas interacciones dependen de los radios iónicos promedio de los sitios Ba/Sr intermedios, que afectan el ángulo de enlace Fe-O-Fe que separa a los bloques magnéticos Ly S, produciendo modulaciones en las interacciones de superintercambio, controlando así al campo de activación de las fases magnéticas.



**Figura 3:** Determinación de los umbrales de activación de las transiciones magnéticas en hexaferritas  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  para diferentes niveles de estroncio: (a)  $x = 1.0$ , (b)  $1.1$  y (c)  $1.3$ .

Los resultados de comportamiento dieléctrico se presentan en la Figura 4, donde se grafican la permitividad relativa de cada una de las composiciones estudiadas en el rango de 100 Hz a 1 MHz.

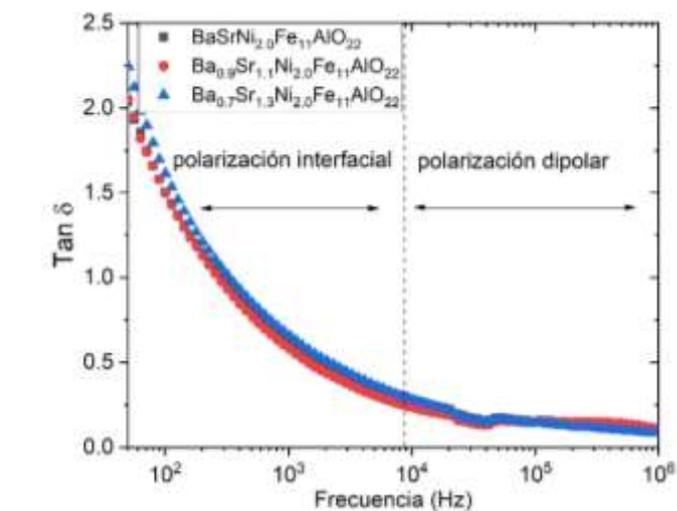
kHz, marcado en la figura como una línea discontinua vertical. Las pérdidas dieléctricas, expresadas como  $\tan \delta$ , se muestran en la figura 5, donde se aprecia que el comportamiento concuerda con las pérdidas debido a corriente de fuga característico de la polarización interfacial producida por cargas móviles.



**Figura 4:** Variación de la permitividad relativa respecto a la frecuencia de las hexaferritas  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  con  $x = 1.0$ ,  $1.1$  y  $1.3$ .

La permitividad dieléctrica de las hexaferritas en el rango de frecuencias analizada está dominada por dos mecanismos de polarización que contribuyen a la polarización total:

La polarización interfacial y la polarización dipolar. La polarización interfacial es el mecanismo con mayor magnitud a bajas frecuencias, alcanzando valores de permitividad relativa alrededor de  $\epsilon_r = 100$  a  $100000$  Hz para la todas las composiciones. Por su parte, la polarización interfacial deja de contribuir a la polarización total en frecuencias mayores a  $100$



**Figura 5:** Variación de la  $\tan \delta$  respecto a la frecuencia de las hexaferritas  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  con  $x = 1.0$ ,  $1.1$  y  $1.3$ .

La polarización dipolar se encuentra presente en todo el rango de frecuencias estudiado, pero particularmente, en frecuencias por encima de  $100$  kHz es la principal contribución a la polarización total del material, alcanzando valores de permitividad relativa  $\epsilon_r = 25$  en frecuencias mayores de  $100$  kHz.

El incremento en el nivel de estroncio tiene un efecto sobre ambos mecanismos de polarización disminuyendo su

magnitud y por lo tanto disminuyendo la permitividad relativa del material a lo largo de todo el rango de frecuencias estudiado.

#### 4. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente hexaferritas tipo Y con fórmula  $Ba_{2-x}Sr_xNi_2Fe_{11}AlO_{22}$  variando la proporción de  $Sr^{2+}$  (x) de 1 a 1.3, mediante molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Los resultados permiten concluir que la modificación de la proporción de estroncio en la hexaferrita, modifica sustancialmente las propiedades magnéticas, debido a la modificación de los parámetros de la celda unitaria, produciendo un cambio en las interacciones de superintercambio del material, lo cual disminuye la magnitud de la magnetización específica y 1 modificación en el campo de transición magnética hacia campos de mayor magnitud. Adicionalmente se concluyó que la proporción de estroncio también modifica las propiedades de transporte de carga así como la polarización dipolar, lo cual produce un aumento en la permitividad relativa con el incremento de cationes de estroncio en la celda unitaria. Los resultados permiten concluir que las hexaferritas de níquel estudiadas son susceptibles a la modulación de sus propiedades magnéticas y dieléctricas variando la proporción de estroncio en la estructura, lo cual las hace candidatas de estudio para obtener materiales multiferroicos a temperatura ambiente.

#### Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

#### Referencias

- Housecroft, C. E., & Sharpe, A. G. (2008). En *Inorganic Chemistry* (Tercera ed., pág. 162). Madrid, España: Person Prentice Hall. ISBN 9780131755536
- Kocsis, V., Nakajima, T., Matsuda, M., Kikkawa, A., Kaneko, Y., Takashima, J., Kakurai, K., Arima, T., Tokunaga, Y., Tokura, Y., & Taguchi, Y. (2020). Stability of multiferroic phase and magnetization-polarization coupling in Y-type hexaferrite crystals. *Physical Review B*, *101*(7), 1–17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.075136>
- Martínez-Pérez J.P., Bolarín-Miró, A.M. Cortés- Escobedo C.A., Sánchez-De Jesús F. Magnetodielectric coupling in barium titanate-cobalt ferrite composites obtained via thermally-assisted high-energy ball milling. *Ceramics International*. 48-7 (2022) 9527-9533. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.12.150>
- Mohammed I., Mohammed J., Sharma A., Mahajan H., Kaur A., A.K. Srivastava, Influence of  $Mn^{2+}$ -substitution on the structural, morphological and magnetic properties of  $Co_2Y$  strontium hexaferrites, *Materials Today: Proceedings*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.514>
- Park, C. B., Shin, K. W., Chun, S. H., Lee, J. H., Oh, Y. S., Disseler, S. M., Heikes, C. A., Ratcliff, W. D., Noh, W. S., Park, J. H., & Kim, K. H. (2021). Control of magnetoelectric coupling in the  $Co_2Y$ -type hexaferrites. *Physical Review Materials*, *5*(3), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.034412>
- Rocquefelte X, Schwarz K., Blaha P., Kumar S., Van Den Brink J., Roomerature spin-spiral multiferroicity in high-pressure cupric oxide, *Nat. Commun.* 4 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms3511>.
- Wang, F., Zou, T., Yan, L. Q., Liu, Y., & Sun, Y. (2012). Low magnetic field reversal of electric polarization in a Y-type hexaferrite. *Applied Physics Letters*, *100*(12), 17–22. <https://doi.org/10.1063/1.3697636>
- Wang, G., Cao, S., Cao, Y., Hu, S., Wang, X., Feng, Z., Kang, B., Chai, Y., Zhang, J., & Ren, W. (2015). Magnetic field controllable electric polarization in Y-type hexaferrite  $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Co_2Fe_{12}O_{22}$ . *Journal of Applied Physics*, *118*(9), 0–5. <https://doi.org/10.1063/1.4929956>
- Zhai, K., Wu, Y., Shen, S., Tian, W., Cao, H., Chai, Y., Chakoumakos, B. C., Shang, D., Yan, L., Wang, F., & Sun, Y. (2017). Giant magnetoelectric effects achieved by tuning spin cone symmetry in Y-type hexaferrites. *Nature Communications*, *8*(1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00637-x>