

## **Estudio comparativo de las propiedades magnéticas de ferritas hexagonales de Bario obtenidas por los métodos de coprecipitación y microemulsión**

P.E. García-Casillas, J. A. Matutes-Aquino, B.J. Palla, D.O. Shah.

Por el método de coprecipitación química se obtuvo un precursor formado por hidróxidos y carbonatos de hierro y bario que al calcinarlo a temperaturas superiores a 730°C se transforma en ferrita de bario. Al calcinar el precursor durante 2 horas se obtuvo la magnetización máxima de 59.1 emu/g para la temperatura de 925°C. Por el método de microemulsión se obtuvo un precursor fino de hidróxidos y carbonatos de hierro y bario que al calcinarlo a temperaturas superiores a 760°C se transforma en ferrita de bario. Al calcinar el precursor durante 12 horas se obtuvo la magnetización máxima de 60.5 emu/g para la temperatura de 925°C. La coercitividad intrínseca del polvo de ferrita de bario obtenido por microemulsión resultó ser un 20% menor que la coercitividad intrínseca del polvo de ferrita de bario obtenido por coprecipitación. Esta menor coercitividad debe favorecer al método de microemulsión para la producción de partículas de ferrita de bario que sirvan como medio de grabación magnética perpendicular.

Palabras claves: Materiales magnéticos, nanoparticulas, ferrita de bario, microemulsion, coprecipitación.

### **Introducción**

La ferrita de bario continúa siendo el material más utilizado en aplicaciones para imanes permanentes por su bajo costo, anisotropía magnetocristalina elevada, alta

temperatura de Curie, excelente estabilidad química y su resistencia a la corrosión (1,2).

Además, la ferrita de bario tiene grandes perspectivas como medio para grabación magnética perpendicular de alta densidad. En esta aplicación se requieren partículas magnéticas de composición homogénea, con su eje de magnetización fácil perpendicular al medio de grabación y capaces de resistir los altos campos desmagnetizantes que se crean. Las partículas hexagonales de ferrita de bario, con su eje c de fácil magnetización perpendicular a la cara hexagonal, resulta ser una buena opción (3-5). Pero la coercitividad de las partículas hexagonales de ferrita de bario es demasiado elevada, lo cual impide una escritura exitosa por las cabezas disponibles. Por lo anterior, es de interés práctico lograr una disminución de la coercitividad intrínseca de las partículas de ferrita de bario usando un método de fabricación adecuado o mediante sustituciones controladas del hierro por otros cationes como, por ejemplo, el cobalto, el titanio el zinc y el estaño. En grabación magnética de alta densidad es deseable que el tamaño de las partículas de ferrita de bario sea menor que 0.1  $\mu\text{m}$  pero no llegar a las decenas de nanómetros pues se comportarían superparamagnéticamente, excluyendo su uso como medio de grabación magnética (6-10).

En este trabajo se compara el efecto de dos métodos químicos de fabricación sobre las propiedades magnéticas de las partículas de ferrita de bario para su uso en medios de grabación magnética perpendicular.

### **Procedimiento experimental**

Para obtener los polvos de ferrita de bario por el método de coprecipitación química,



se preparó una solución acuosa que contiene 60.63 gramos de nitrato férrico nanohidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) y 3.558 gramos de nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ). En la ferrita de bario,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , existe una proporción de 12:1 para los iones de hierro y bario. Sin embargo, como el carbonato de bario es parcialmente soluble en agua se utilizó una proporción de 11:1 para los iones de hierro y bario para compensar el bario que quedó disuelto en la solución.

El precipitado se formó al añadir a la solución que contiene las sales metálicas una solución alcalina que contiene 50 gramos de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y 12.5 gramos de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). El precipitado se lavó varias veces con agua desionizada y se secó a una temperatura de aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ . Finalmente se calcinó a  $925^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

Para obtener la ferrita de bario por el método de microemulsión se prepararon dos microemulsiones de agua en n-octano de composiciones idénticas. De esta manera se asegura que el tamaño de las gotas acuosas es el mismo en las dos microemulsiones y en la mezcla de ambas. En ambas microemulsiones se usó como fase dispersante n-octano con una fracción en peso de 0.529, como surfactante el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) con una fracción en peso de 0.145 y como co-surfactante el 1-butanol con una fracción en peso de 0.120. La fase acuosa en ambas microemulsiones tiene una fracción en peso de 0.206. En la microemulsión 1 la fase acuosa contiene una mezcla de nitrato férrico ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) y nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) con una relación molar de 12:1. En la microemulsión 2 se disolvió el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) con una relación en peso de 5:1. Al mezclar las

dos microemulsiones la precipitación ocurre en el interior de las nanogotas de la fase acuosa dispersa. La capa de surfactante actúa como una barrera que limita el crecimiento de las partículas. La figura 1 representa el mecanismo de reacción en microemulsión generalmente aceptado para microemulsiones de agua en aceite. En este tipo de microemulsiones las nanogotas de agua están rodeadas de una capa de moléculas de surfactante con sus colas de hidrocarburo dirigidas hacia el exterior de las nanogotas acuosas y en contacto con la fase olea. Las microemulsiones son de agua en aceite, y no microemulsiones de aceite en agua ni tampoco microemulsiones bicontinuas. Para verificar lo anterior observamos que la separación de fases ocurre cuando se adiciona agua al sistema, pero no cuando se adiciona n-octano. Además, la conductividad eléctrica de las microemulsiones es baja, lo cual indica que la fase continua es la fase olea. Si la fase continua fuera el agua, entonces la conductividad eléctrica sería muy alta. Por mediciones de dispersión dinámica de la luz se determinó que el tamaño de las nanogotas se encuentra en el rango 10-25 nm. En el método de dispersión dinámica de la luz el tamaño de las gotas se obtiene calculando el coeficiente de difusión de las gotas a partir de la función de autocorrelación de los datos de dispersión (9). Los reactantes afectan ligeramente la estructura de la microemulsión. El nitrato de bario y el nitrato férrico incrementan la solubilidad de la fase acuosa en la microemulsión con respecto al agua pura. Esto significa que las sales ayudan a estabilizar la microemulsión. Sin embargo, el hidróxido de sodio y el carbonato de sodio disminuyen la solubilidad de la fase acuosa. Esto implica que el tamaño de las gotas en estas microemulsiones es mayor que cuando se usa agua pura, aunque el tamaño de las gotas sigue siendo menor que 50-100 nm. La mezcla de las dos microemulsiones

para producir partículas tiene entonces un tamaño de gota de equilibrio que se encuentra entre los tamaños de gotas de las microemulsiones de partida. Esto es así porque las microemulsiones tienen la misma composición al inicio (9).

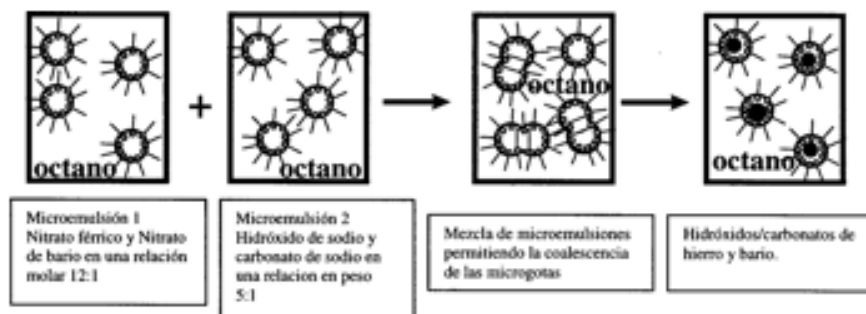


Figura 1. Representación del mecanismo de reacción en microemulsión.

El precursor se separó del resto de la microemulsión mediante centrifugación a 10000 r.p.m. durante 10 minutos, posteriormente se lavó, primero con una mezcla 1:1 de metanol y cloroformo y después con metanol al 100% para eliminar los posibles restos de n-octano y surfactante. Las partículas se secaron a 100°C y después se calcinaron a 925°C durante 12 horas para obtener la ferrita de bario. El tiempo elegido de tratamiento de 12 horas permitió que las partículas crecieran hasta un tamaño donde su comportamiento no es superparamagético, ya que la dirección de la magnetización de las partículas superparamagnéticas fluctúa en el tiempo y no permite usarlas para fines de grabación magnética.

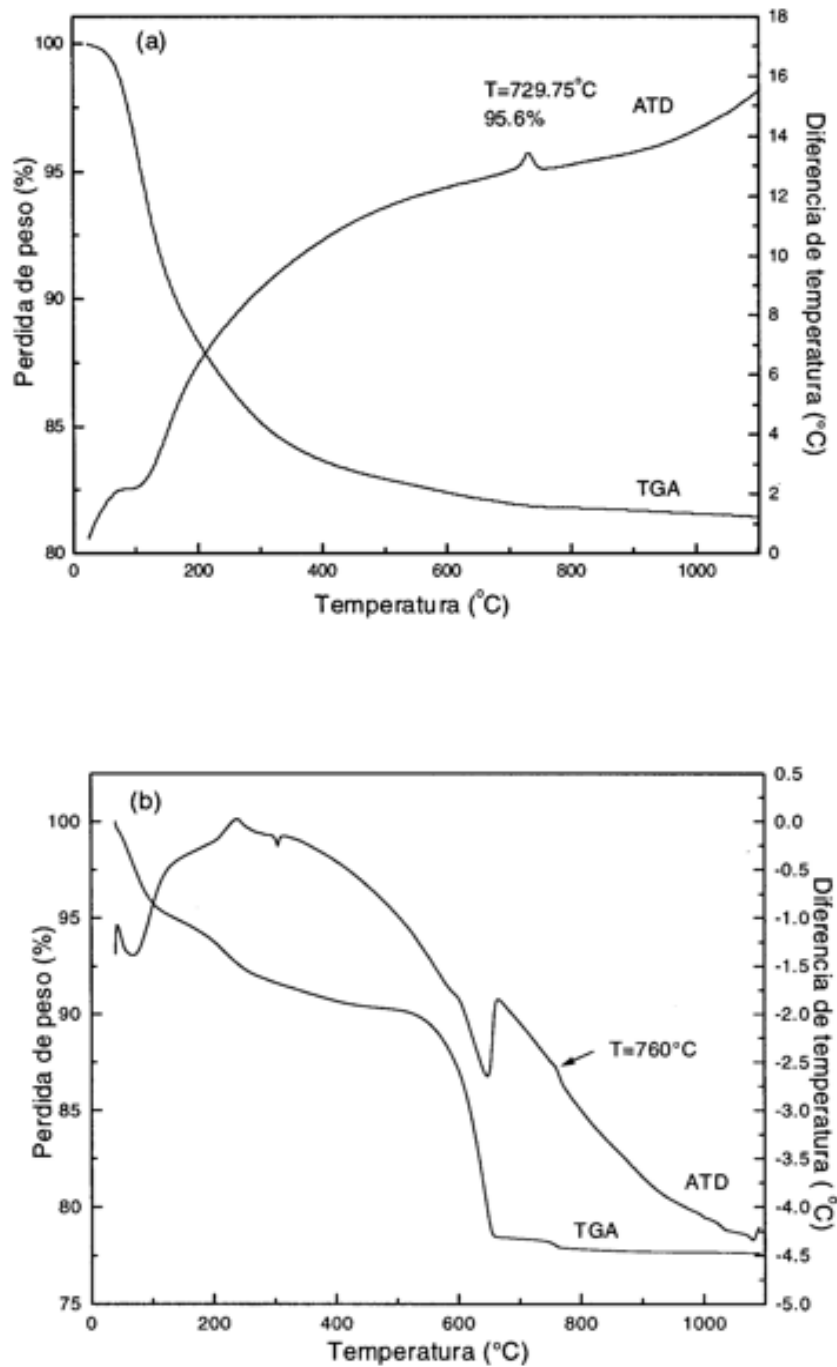


Figura 2. Curvas de análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG) del precursor obtenido por (a) coprecipitación y (b) microemulsión.

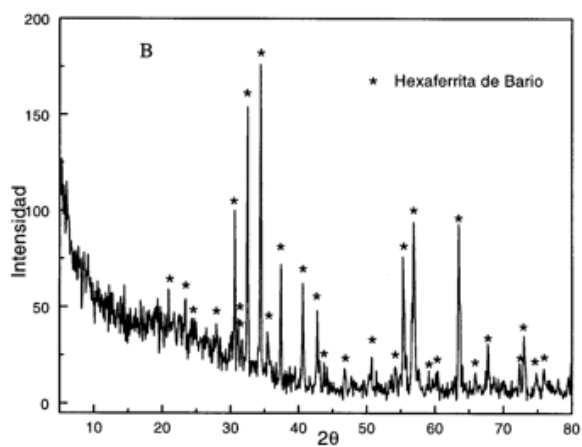
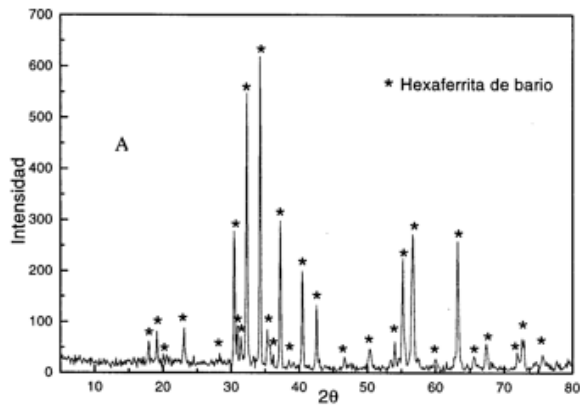


Figura 3. Patrones de difracción de rayos X de los polvos de ferrita de bario obtenida por (a) coprecipitación y (b) microemulsión.

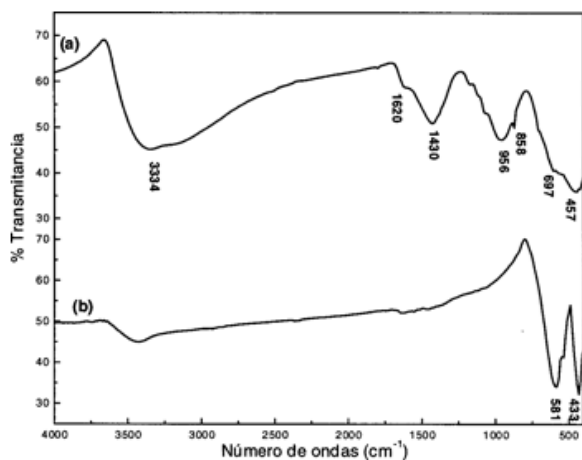


Figura 4. Espectros FT-IR (a) del precursor y (b) de la ferrita de bario obtenida por coprecipitación química.

TABLA I. VALORES DE  $\sigma_{max}$ ,  $\sigma_r$  Y  $H_c$  PARA  $BaFe_{12}O_{19}$  OBTENIDA POR MICROEMULSIÓN Y COPRECIPITACIÓN.

Método	$\sigma_{max}$ (emu/g)	$\sigma_r$ (emu/g)	$H_c$ (KOe)
Microemulsión	60.4	33.0	4.3
Coprecipitación	59.1	31.7	5.4

TABLA II. PARÁMETROS HIPÉRFINOS DE LA FERRITA DE BARIO OBTENIDA POR MICROEMULSIÓN Y COPRECIPITACIÓN.

Sitio cristalográfico, orientación del espín	Método de obtención	$H_n$ (KOe)	$\Delta\delta$ (cm/s)	$\Delta Q$ (cm/s)
12k, espín arriba	Microemulsión	416.8	0.4621	0.4210
	Coprecipitación	417.8	0.361	0.428
4f <sub>1</sub> , espín abajo	Microemulsión	490.5	0.3764	0.2373
	Coprecipitación	492.5	0.275	0.218
4f <sub>2</sub> , espín abajo	Microemulsión	516.5	0.5021	0.1750
	Coprecipitación	520.3	0.384	0.192
2a, espín arriba	Microemulsión	512.9	0.3871	0.0292
	Coprecipitación	508.2	0.370	0.087
2b, espín arriba	Microemulsión	383.5	0.5143	2.5076
	Coprecipitación	403.2	0.35	2.09

La temperatura del inicio de la transformación de los pre- cursores a ferrita de bario se determinó mediante análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD), con un instrumento analizador modelo TA-2960. Los precursores se calentaron desde temperatura ambiente hasta 1100°C, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min en una atmósfera estática de aire.

Tanto el precursor como los polvos calcinados se analizaron en un espectrofotómetro de infrarrojo (FT-IR) marca magna-IR 750 serie II utilizando bromuro de potasio (KBr) como disolvente.



Las fases cristalinas presentes se identificaron por difracción de rayos X (DRX), en un difractómetro Siemens D5000 a temperatura ambiente, utilizando una fuente de radiación Cu-K $\alpha$ .

Los ciclos de histéresis y la curva inicial de magnetización de cada muestra se midieron con un magnetómetro de muestra vibrante modelo 9600 de la firma LDJ Electronics, aplicando un campo máximo de 16 kOe. A partir de los ciclos de histéresis se determinaron la magnetización máxima,  $\sigma_{max}$ , y la coercitividad intrínseca,  $H_c$ .

Los espectros Mossbauer se midieron a temperatura ambiente en un espectrómetro marca Austin Scientific Associates en geometría de transmisión y con régimen de aceleración constante utilizando una fuente de Co<sup>57</sup> en Rh. Todos los corrimientos isoméricos fueron medidos con respecto al  $\alpha$ -Fe. Los espectros Mossbauer se ajustaron con un programa de mínimos cuadrados, utilizando un modelo de 5 sextetos con forma de línea lorentziana y con relaciones de intensidad 3:2:1:1:2:3 para las 6 líneas de cada sexteto. Estos 5 sextetos describen los 5 sitios cristalográficos diferentes 12k, 4f<sub>1</sub>, 4f<sub>2</sub>, 2a y 2b ocupados por el hierro. Durante el ajuste de los espectros se variaron el corrimiento isomérico ( $\Delta\delta$ ), el desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ), el campo magnético hiperfino ( $H_{\eta}$ ), el ancho de la línea ( $\Gamma$ ) y las intensidades de los sextetos.

## Resultados y discusión

La figura 2(a) de las curvas ATD/ATG para el precursor obtenido por coprecipitación química muestra una pérdida de peso de aproximadamente el 17% en el rango de 90-700°C debido a la eliminación de agua. A 730°C, el ATD muestra un pico exotérmico asociado al desprendimiento de CO<sub>2</sub> y a la formación de ferrita de bario.

La figura 2(b), de las curvas de ATD/ATG para el precursor obtenido por microemulsión, muestra una pérdida de peso en el rango de 90-150°C debido a la eliminación de agua. El ATD muestra un pico ancho en el rango de 150-550°C acompañado de una pérdida de peso del 10% debido a la volatilización del 1-butanol y del CTAB. En el rango de 600-650°C, el ATD muestra un pico endotérmico acompañado con una pérdida de peso del 12% debido a la volatilización del n-octano. A la temperatura de 760°C se observa un pico exotérmico debido a la formación de la ferrita de bario y desprendimiento de CO<sub>2</sub>.

El precursor obtenido por coprecipitación química se calcinó

a las temperaturas de 700, 800, 900, 925, 950, 1000, 1100°C durante dos horas. Se midió la magnetización máxima y la coercitividad intrínseca para todas las temperaturas de calcinación encontrando la mejor combinación de propiedades para la temperatura de 925°C. Asimismo, el precursor obtenido por microemulsión se calcinó a las temperaturas de 900, 925, 950, 1000, 1100°C durante 3, 6, 9, 12 y 15 horas. En este caso la mejor combinación de propiedades se obtuvo para la calcinación a la temperatura de 925°C durante 12 hrs.

La figura 3(a) muestra el patrón de difracción de rayos X del precursor calcinado obtenido mediante coprecipitación química, en donde los picos difractados corresponden a la ferrita de bario. La figura 3(b) muestra el patrón de difracción de los polvos calcinados del precursor obtenido por microemulsión. Los picos corresponden a la ferrita de bario y en ángulos pequeños se observa un pico ancho debido a un residuo amorfo.



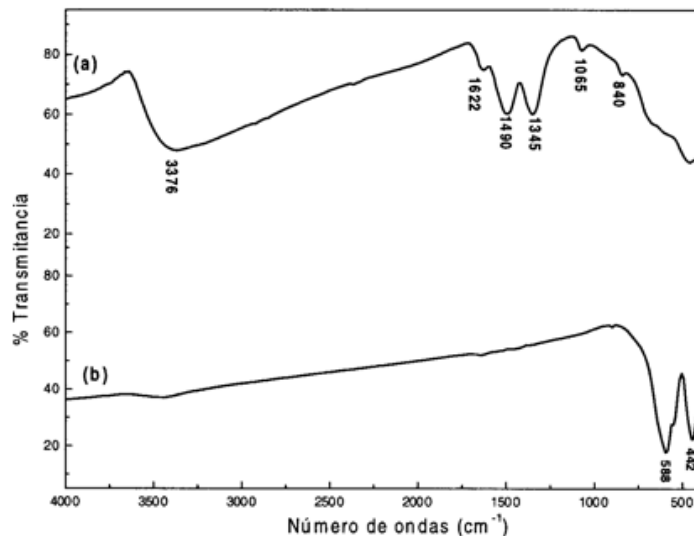


Figura 5. Espectro FT-IR (a) del precursor y (b) de la ferrita de bario obtenida por microemulsión.

La figura 4(a) muestra los espectros infrarrojos (FT-IR) del precursor obtenido por coprecipitación química, las bandas de absorción a 3340 y 1620  $\text{cm}^{-1}$  son atribuidas a las vibraciones O-H y las bandas de absorción a 1430, 858, 697  $\text{cm}^{-1}$  corresponden al carbonato. La figura 4(b) del espectro FT-IR del precursor calcinado muestra las bandas a 580 y 435  $\text{cm}^{-1}$  características de la ferrita de bario.

La figura 5(a) muestra los espectros FT-IR del precursor obtenido por el método de microemulsión. Las bandas de absorción a 1490, 1345, 1065 y 840  $\text{cm}^{-1}$  se deben a los residuos orgánicos del CTAB y al n-octano (-CH, -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, C-O-H y -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>). Las bandas de absorción a 3376 y 1622  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración O-H. La figura 5(b) del espectro FT-IR del polvo calcinado muestra las vibraciones características de la ferrita de bario a 588 y 442  $\text{cm}^{-1}$ . El patrón de difracción de ambos tipos de precursores (no mostrados en este trabajo) es característico de un material amorfo a los rayos X.

Por lo tanto, en ambos métodos de fabricación el precursor está formado por una mezcla amorfa de hidróxidos y carbonatos de hierro y bario.

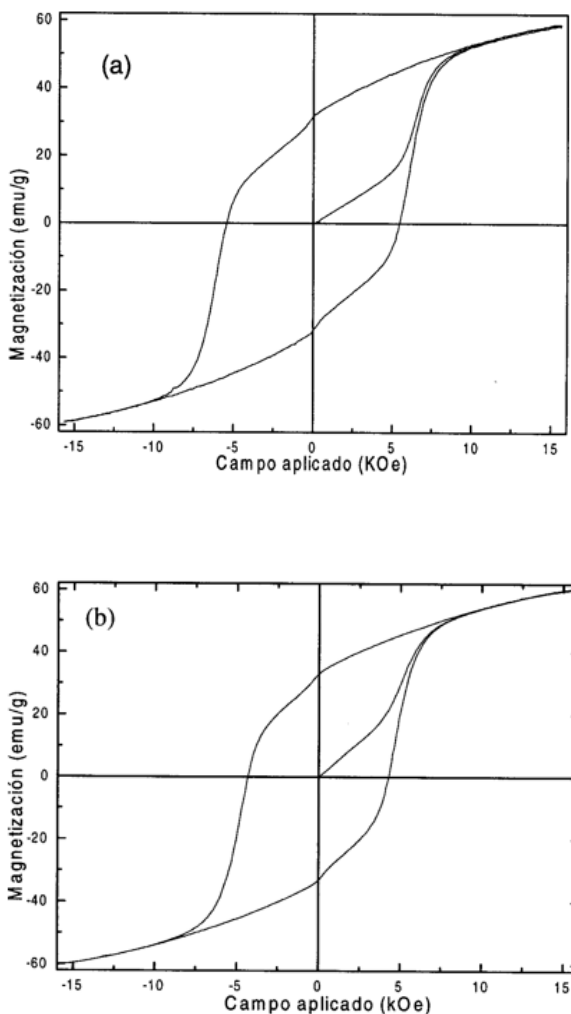


Figura 6. Ciclos de histéresis de la ferrita de bario obtenida por (a) coprecipitación y (b) microemulsión.

A partir de los ciclos de histéresis de la ferrita de bario obtenida por ambos métodos, figuras 6 (a) y (b), se obtuvieron valores de la magnetización máxima ( $\sigma_{max}$ ), remanencia ( $\sigma_r$ ) y la coercitividad ( $H_c$ ) que se muestran en la tabla I. La magnetización máxima obtenida por ambos métodos es muy similar, pero existe una diferencia

significativa en la coercitividad intrínseca, siendo un 20% mayor en el caso de los polvos obtenidos mediante coprecipitación.

La figura 7 muestra los espectros Mossbauer (representados con puntos) y los ajustes teóricos (líneas continuas) característicos de la ferrita de bario. La magnitud del efecto Mossbauer ( $\epsilon\%$ ) es un poco menor para la ferrita obtenida por el método de microemulsión debido al residuo amorfo detectado por difracción de rayos X. La tabla II muestra los valores del corrimiento isomérico ( $\Delta\delta$ ), desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ) y el campo magnético hiperfino ( $H_H$ ). Estos valores corresponden a los valores reportados y aceptados para esta fase (11).

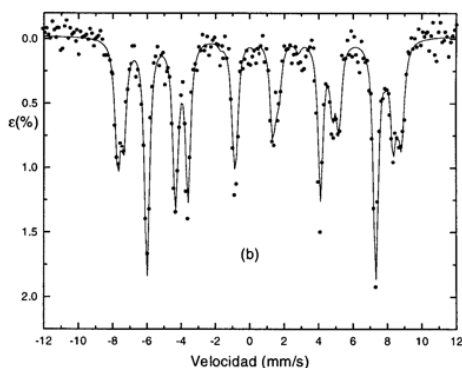
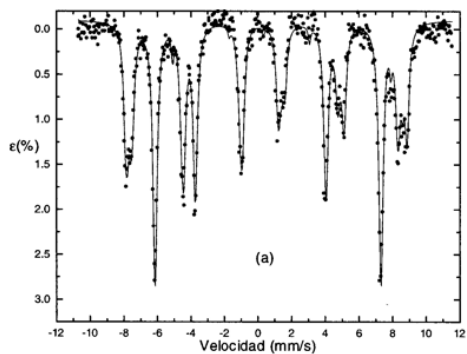


Figura 7. Espectro Mossbauer de la ferrita de bario obtenida por (a) coprecipitación y (b) microemulsión.

Las secuencias del corrimiento isomérico ( $\Delta\delta$ ) y del campo hiperfino ( $H_n$ ) para la celda hexagonal de la ferrita de bario son  $\Delta\delta(2a) \geq \Delta\delta(12k) > \Delta\delta(4f_1)$  y  $H_n(2a) > H_n(4f_1)$  respectivamente (11). Esta secuencia se deduce a partir de las posiciones del  $Fe^{3+}$  en sitios tetraédricos ( $4f_1$ ) y del  $Fe^{3+}$  en sitios octaédricos (2a) que pertenecen completamente al bloque S con estructura espínela ( $\Delta\delta_{oct} > \Delta\delta_{tet}$ ,  $H_{oct} > H_{tet}$ ). En los sitios octaédricos del  $Fe^{3+}$  (12k) que se encuentra en la intercara de los bloques R y S, su corrimiento isomérico ( $\Delta\delta$ ) es mayor que el de los  $Fe^{3+}$  en sitios tetraédricos ( $4f_1$ ), y similar al del  $Fe^{3+}$  en sitios octaédricos (2a). La ferrita de bario obtenida mediante coprecipitación cumple tanto la secuencia del corrimiento isomérico ( $\Delta\delta$ ) como la del campo hiperfino ( $H_n$ ), pero para la ferrita de bario obtenida por microemulsión el valor del corrimiento isomérico es mayor en los sitios  $Fe^{3+}(12k)$  que en los sitios  $Fe^{3+}(2a)$ .

## Conclusiones

El precursor obtenido por ambos métodos es una mezcla amorfa de hidróxidos/carbonatos de hierro y bario.

El precursor obtenido por coprecipitación química inicia su transformación a la temperatura de 730°C y el precursor obtenido por microemulsión inicia su transformación a 760°C.

La magnetización máxima de la ferrita de bario obtenida por microemulsión y coprecipitación es similar y cercana a 60 emu/g.

Las partículas obtenidas mediante microemulsion poseen una fuerza coercitiva menor en un 20% a las obtenidas mediante coprecipitación, lo cual puede ser útil en aplicaciones como medio de grabación perpendicular.

### **Bibliografía**

1. Cullity, B.D., Introduction to Magnetic Materials, Addison-Wesley, Reading, MA (1972).
2. V.V. Pamkov, M.Pernet, P. Germe and P. Mollard, "Fine Hexaferrite Particles for Perpendicular Recording Prepared by the Coprecipitation Method in the Presence of an Inert Component", J. Magn. Magn. Mater. 120 69-72 (1993)
3. N. Sugita, M. Maekawa, Y Ohta, K. Okinaka and N. Nagai, "Advances in Fine Magnetic Particles for High Density Recording", IEEE Trans. Magn., 31 2854-2858. (1995)
4. Xiangyuan Liu, John wang, Leong-Ming Gan, Sen-Choon Ng, Jun Ding, "An Ultrafine Barium Ferrite Powder of High Coercivity from Water-in-oil Microemulsion", J. Magn. Magn. Mater. 184 344-354. (1998)
5. Manisha V. rane, D.Bahadur, A.K: Nigam, C.M. Srivastava, "Mossbauer and FT-IR Studies on Non-stoichiometric Barium Hexaferrites", J. Magn. Magn. Mater. 192 288-296. (1999)
6. D.E. Speliotis, "Distinctive characteristic of barium ferrite media", IEEE Trans. Magn., 23 3143-3145. (1997)
7. Dennis E Speliotis, "Performance of MP++ and BaFe++Tapes in High Density Recording Applications", IEEE Trans. Magn., 31 2877-3619. (1995)



8. V. Pillai, P. Kumar and D.O. Shah, " Magnetic Properties of Barium Ferrite Synthesized Using a Microemulsion Mediated Process", *J. Magn. Magn. Mater*, 116 299-304. (1992)
9. V.K. Pillai in : *Synthesis of Magnetic Oxide Nanoparticles Using Microemulsions* (Thesis for the degree of PhD, University of Florida, U.S.A. 1995).
10. V. Pillai, D.O. Shah, " Synthesis of High-coercivity Cobalt Ferrite Particles Using Water-in-oil Microemulsion", *J. Magn. Magn. Mater*, 163 243-348. (1996)
11. B.J. Evans, F. Grandjean, A.P. Lilot, R.H. Vogel and A. Gerard, "<sup>57</sup>Fe hiper- fine interaction parameters and selected magnetic properties of high purity M<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M= Sr, Ba)", *J. Magn. Magn. Mater*, 67 123-129. (1987)