



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Fabricación y caracterización de cerámicas ferrimagnéticas:
Hexaferritas de fase Y con sustitución de Magnesio**

Autor: José María Carrascal Rojo

Tutor/es: Pablo Hernández Gómez

Índice

1. INTRODUCCIÓN	3
2. RESUMEN	4
3. ABSTRACT	4
4. FUNDAMENTO TEÓRICO	5
4.1. Magnetismo	5
4.2. Tipos de comportamiento magnético:	6
4.3. Ferritas	8
4.4. Estructura de las ferritas hexagonales	9
4.5. Aplicaciones de las ferritas	13
5. MÉTODOS EXPERIMENTALES	15
5.1. Método cerámico	15
5.2. Difracción de rayos X.....	17
5.3. Método de medición de ciclos de histéresis.....	18
5.4. Preparación de las muestras	20
5.5. Obtención de ferritas hexagonales	21
6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS	23
6.1. Difracción de Rayos X	23
6.2. Ciclo de histéresis	26
7. CONCLUSIONES	34
8. LISTADO DE FIGURAS	35
9. LISTADO DE TABLAS	36
10. BIBLIOGRAFÍA	37

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo está orientado al estudio de materiales magnéticos, más concretamente las ferritas hexagonales de tipo Y, cuyas fases del material pueden variar dependiendo de la temperatura de sinterización a la que sean sometidas. Para ello es necesario disponer de una metodología sencilla que permita evaluarlos a distintas concentraciones de los compuestos a utilizar.

Las hexaferritas de tipo Y de magnesio con distintas concentraciones de bario y estroncio cambian la dirección de imanación por una cierta estructura helimagnética, apareciendo una polarización eléctrica al aplicar un campo magnético.

La investigación se ha establecido en tres procedimientos: por una parte, el método cerámico, donde se han fabricado y puesto a punto las ferritas bajo estudio. A continuación, el estudio de los ciclos de histéresis de cada tipo de material y por último, su análisis por difracción de Rayos X.

Finalmente, el trabajo se acompañará de un apéndice con el resto de información, figuras y tablas.

2. RESUMEN

Los materiales ferrimagnéticos son materiales magnéticos que no fueron metidos dentro de esta categoría hasta 1948. La sencillez en su estructura y su bajo coste de producción, además de la posibilidad de ajustar sus propiedades físicas gracias a las modificaciones realizadas en su composición han logrado que en la práctica sean solo superados en importancia por los materiales ferromagnéticos. Cabe destacar su papel fundamental tanto en imanes permanentes como en dispositivos de alta frecuencia.

Las ferritas son las substancias ferrimagnéticas más importantes. Se desarrollaron como materiales magnéticos comercialmente útiles principalmente entre los años 1933-1945 por Snoek y sus colaboradores en los laboratorios de investigación Philips en los Países Bajos.

Las ferritas hexagonales de tipo Y son materiales magnéticos blandos. Se pueden sinterizar a temperaturas inferiores al resto de ferritas hexagonales. Su uso práctico en el diseño de dispositivos se ha extendido en los últimos años debido a su sencilla maleabilidad y su módico precio.

3. ABSTRACT

The ferrimagnetic materials are magnetic materials that they had not been introduced in this category until 1948. The simplicity of their structure and their low price of production, as well as the possibility of change their physical characteristic thanks to the modifications make in their compositions have achieved that they are only exceded by the ferromagnetic materials. It's important to emphasize their fundamental role in production of permanent magnets and high frequency devices.

The ferrites are the most important ferrimagnetic materials. They went carried out commercially between 1933-1945 by Snoek and his collaborator in the Philips laboratory in the Netherlands.

The type-Y hexaferrites are weak magnetic materials. They can be sintered to lower temperatures than the rest of hexaferrites. Their practical use in the design of devices has been increased the last years because of their malleability and their reasonable price.

4. FUNDAMENTO TEÓRICO

4.1. Magnetismo

El comportamiento magnético de los átomos y moléculas viene determinado por el momento dipolar magnético. El potencial vector magnético se obtiene como suma de distintos multipolos magnéticos. Guarda dependencia con la distancia, decreciendo más rápidamente con cada contribución de cada término. Mientras que cada monopolo depende de la distancia, del origen de coordenadas elegido y su término monopolar es nulo dado a que las líneas de corriente son cerradas, el término dipolar es independiente del origen seleccionado y dependiente de la distribución de corriente que crea a su alrededor y la geometría de esta distribución.

$$\vec{A}(r) = \vec{A}_m(r) + \vec{A}_d(r) + \vec{A}_c(r) + \dots \quad (1)$$

El dipolo magnético se expresa de la siguiente manera:

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \int \vec{r} \times \vec{J}(r) dv \quad (2)$$

Al aplicar un campo magnético al medio, éste se imana. Caracterizamos esta respuesta del medio mediante el vector Magnetización, definido como el momento dipolar magnético por unidad de volumen:

$$\vec{M} = \frac{d\vec{m}}{d\vec{v}} \quad (3)$$

A partir del campo de inducción y el de magnetización podemos definir el vector intensidad del campo magnético, cuyo rotacional depende solamente de la densidad de corriente.

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (4)$$

Reordenando la ecuación:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu\vec{H} \quad (5)$$

Siendo μ la permeabilidad del medio y μ_0 la permeabilidad del vacío.

La susceptibilidad magnética viene dada por el cociente entre el vector magnetización y el vector de intensidad magnética:

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (6)$$

La susceptibilidad indica cómo responde un material ante un campo magnético aplicado y variará en función del tipo de material magnético a estudiar. En materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos sin embargo, su respuesta se mide con la imanación y los ciclos de histéresis. En caso de materiales anisótropos, la susceptibilidad se convierte en un tensor.

4.2. Tipos de comportamiento magnético:

Podemos distinguir distintos tipos de materiales según su comportamiento magnético.

✓ *Diamagnetismo*

Este comportamiento aparece en sistemas cuyos átomos o moléculas no poseen momento permanente. El campo aplicado induce una imanación muy débil y en sentido opuesto al mismo. La susceptibilidad magnética es débil y negativa, además de ser independiente de la temperatura. Entre ellos destacan gases nobles como el Helio y el Argón o gases diatómicos como H₂ y N₂.

✓ *Paramagnetismo*

Este comportamiento es característico de materiales cuyos momentos magnéticos se alinean paralelamente al campo magnético. Este campo induce una imanación débil y en su mismo sentido en todo el rango de temperaturas. Además, en todo su rango térmico, supone una susceptibilidad magnética débil y positiva.

Existen dos tipos de paramagnetismo: paramagnetismo de Curie (dependiente de la temperatura) y paramagnetismo de Pauli, el cual es independiente de la temperatura.

La ley de Curie viene dada por la siguiente ecuación donde C es una constante positiva:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (7)$$

✓ *Antiferromagnetismo*

Este comportamiento aparece en sistemas cuyos átomos presentan momento dipolar permanente. Estos momentos atómicos se acoplan entre sí de forma antiparalela, produciéndose cancelación mutua. El campo aplicado induce una débil imanación y positiva en todo el rango de temperaturas. La susceptibilidad magnética presenta un máximo a una cierta temperatura, denominada temperatura de Néel.

✓ *Ferromagnetismo*

Este comportamiento aparece en materiales cuyos átomos y moléculas poseen momento dipolar permanente y existe un fuerte acoplamiento entre dichos dipolos, los cuales, por debajo de una determinada temperatura, es capaz de alinearlos paralelamente entre sí. Presentan imanación permanente. En la región ferromagnética se presenta una distribución de dominios, y por encima de la temperatura de Curie, el acoplamiento paralelo se rompe y pasan a presentar un comportamiento paramagnético obedeciendo la ley de tipo Curie-Weiss:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (8)$$

Donde $T \geq \theta$, llamando θ a la constante de Weiss.

La imanación espontánea decrece gradualmente con la temperatura hasta anularse a la temperatura de Curie.

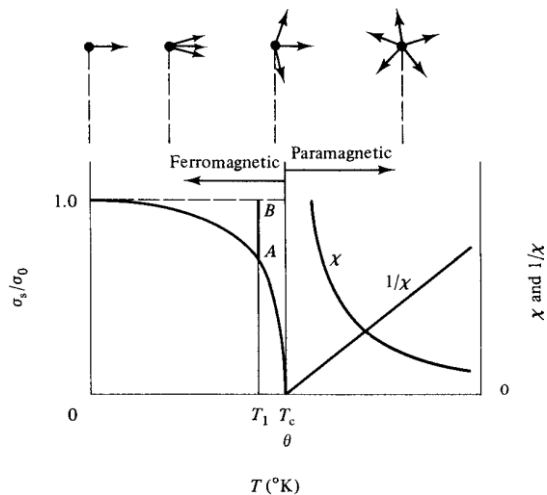


Figura 1. Curvas de magnetización y susceptibilidad alrededor de la temperatura de Curie

✓ **Ferrimagnetismo**

Este comportamiento aparece en materiales donde sus átomos presentan momento dipolar permanente acoplándose entre sí de forma antiparalela. No se produce cancelación mutua. Es característico de materiales que presentan imanación espontánea por debajo de una cierta temperatura, como consecuencia del acoplamiento antiparalelo de sus momentos atómicos. Por encima de la temperatura de Curie, el acoplamiento antiparalelo se rompe y pasa a tener un comportamiento paramagnético. Además, al igual que los ferromagnéticos, la imanación espontánea decrece con la temperatura hasta anularse a la temperatura de Curie. Presentan ciclo de histéresis ante la aplicación de un campo externo.

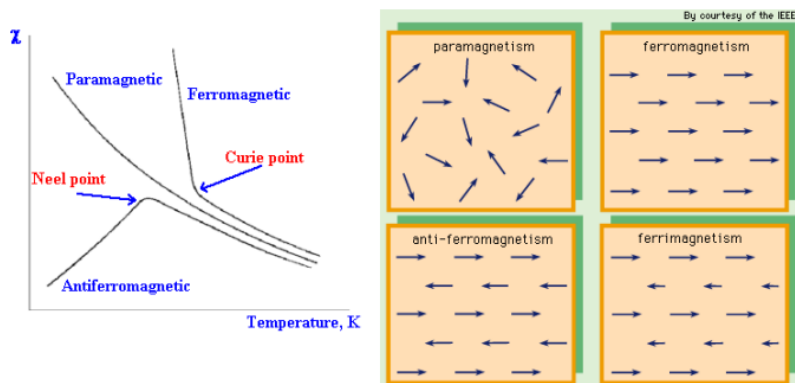


Figura 2. Susceptibilidad y comportamiento de dipolos para distintos tipos de materiales

En 2008, Taniguchi reportó la coexistencia de polarización ferroeléctrica y magnetización espontánea en una muestra de Ba_2Mg_2Y , con un valor nulo de campo aplicado y por debajo de una temperatura de 200K. Además para un campo magnético pequeño (<0.02 T), a una inversión de la magnetización le acompañó una inversión de la polarización eléctrica, mediante la fijación de las paredes de los dominios ferrimagnéticos y ferromagnéticos. Esto fue atribuido a un cambio del estado ferrimagnético de espín colineal a un estado helicoidal no colineal. Tanto la magnetización como la polarización exhibieron bucles de histéresis que indicaban transiciones de fase [4].

4.3. Ferritas

Desde que el hombre neolítico comenzó a usar una piedra imán suspendida para navegar, la humanidad se ha iniciado en el uso de materiales magnéticos de distintos tipos. Sin embargo, no fue hasta la llegada de la electricidad cuando los procesos magnéticos comenzaron a entenderse. Hoy en día, se sabe que la magnetita, Fe_3O_4 , esa “piedra imán” es un mineral de hierro perteneciente a una clase estructural llamada espinelas. Pequeñas partículas de magnetita se han encontrado en animales como aves o humanos, lo cual podría explicar la orientación de las aves en sus migraciones o la posible sensibilidad del hombre al campo magnético.

Los óxidos con magnetismo ordenado constituyen uno de los tipos de materiales magnéticos más interesantes dado a la combinación de sus propiedades magnéticas con presentar una baja conductividad eléctrica. Por ello, se pueden utilizar en aplicaciones en las que estén involucrados campos magnéticos de alta frecuencia (bajas pérdidas por corriente inducida).

Las propiedades ferrimagnéticas de los compuestos de tipo magnetoplumbita se basan en la interacción de Fe-O-Fe, por lo que no es de esperar un efecto notable sobre las propiedades magnéticas por el reemplazo de un ion Ba. Sin embargo, pueden verse influenciadas en cierta medida por los cambios en las distancias o el ángulo entre Fe-O-Fe que surgen de la sustitución, lo cual llevaría a diferencias entre BaM, SrM y PbM.

Es conocido que la mayor parte de las ferritas son óxidos mixtos de hierro y otros cationes. Podemos hacer una división en tres categorías de éstos:

- Ferritas espinelas: correspondientes a óxidos de hierro y uno o varios cationes del grupo de elementos de transición. Son materiales magnéticamente blandos (ciclos de histéresis estrechos). No suelen presentar punto de compensación. Poseen conductividad baja y pueden utilizarse hasta frecuencias de radiofrecuencia. Tienen estructura cúbica compacta con posiciones tetraédricas y octaédricas.

Su composición química nominal viene dada por: $\text{M}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, donde M^{2+} representa un ion divalente. En caso de que M correspondiese al ion ferroso, Fe^{2+} , es el material antes mencionado, conocido como magnetita. Aplicaciones en transformadores de baja frecuencia.

- Granates: tienen la misma estructura del mineral granate $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$. Su composición nominal viene dada por: $\{\text{R}_3^{3+}\}_c[\text{Fe}_2^{3+}]_a(\text{Fe}_3^{3+})_d\text{O}_{12}$, donde R^{3+} representan un ion trivalente del grupo de las tierras raras y las letras c, a, d son las posiciones dodecaédricas, octaédricas y tetraédricas respectivamente. Por ejemplo, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Presentan punto de compensación. Son materiales blandos, aislantes. Admiten sustituciones en los iones trivalentes de hierro por galio y aluminio. Debido a su alta resistividad, se pueden utilizar hasta frecuencias de microondas. Aplicaciones en burbujas magnéticas.

- Ferritas Hexagonales: también algunas conocidas como magnetoplumbitas, están compuestas de óxidos de hierro y uno o varios cationes del grupo del bario y de los elementos de transición. Por ejemplo, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Son materiales duros (ciclos de histéresis anchos), por tanto, son utilizados como imanes permanentes. No presentan punto de compensación. Su barato coste unido a su maleabilidad para darles forma los hace ideales para su uso práctico.

Los materiales magnéticos duros se diferencian de los blandos en su estructura cristalina, lo cual afecta a su comportamiento magnético. En la estructura hexagonal, las interacciones magnéticas orientan el momento magnético total a lo largo del eje c, a diferencia de las ferritas blandas, que bajo una estructura cúbica, todas sus caras son equivalentes y es más sencillo que se produzca el cambio de dirección magnética de un eje a otro.

Por último, cabe mencionar que diferentes aleaciones binarias entre un metal de transición y un elemento de tierra rara (pesada) pueden llegar a presentar orden ferrimagnético. Estos compuestos presentan punto de compensación. En el caso de una tierra rara ligera suelen presentar orden ferromagnético.

A continuación, nos centraremos en la estructura de las ferritas hexagonales, que son las estudiadas en este trabajo.

4.4. Estructura de las ferritas hexagonales

El término ferrita suele referirse a todos los óxidos magnéticos que contienen hierro como la mayor componente metálica. La producción mundial de óxidos de hierro es de 800.000 t/año, siendo la mitad destinada a la fabricación de ferritas.

En torno al año 1960, aleaciones como AlNiCo competía con la producción de hexaferritas. Sin embargo, el precio de las segundas fue el detonante de su alzamiento, pasando las aleaciones a un segundo plano.

Estas estructuras de hexaferritas se describen en tres básicos bloques: tipo S ($\text{Me}^{2+}\text{Fe}_4\text{O}_8$; bloque espinela), donde Me denota el ion divalente, tipo R $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$, y tipo T $[(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}]$.

- Bloque S:

Consiste en dos bloques de espinela. Cada uno está formado por dos capas de cuatro átomos de oxígeno entre las que se encuentran tres átomos metálicos. Los átomos se distribuyen en 4 posiciones octaédricas donde un catión metálico está rodeado por 6 aniones de oxígeno, y 2 posiciones tetraédricas con 4 aniones de oxígeno rodeando un catión metálico.

- Bloque R:

Caracterizado por tres capas hexagonales compactas de 4 átomos de oxígeno cada una, siendo uno de estos átomos de la capa del medio reemplazado por un átomo de bario. Hay 5 posiciones octaédricas y 5 posiciones de estructura bipiramidal trigonal donde el catión está rodeado de 5 aniones de oxígeno.

- Bloque T:

Consiste en 4 capas de oxígeno con el reemplazo de un átomo de bario por uno de oxígeno en cada una de las dos capas del medio. Hay 6 posiciones octaédricas y 2 posiciones tetraédricas.

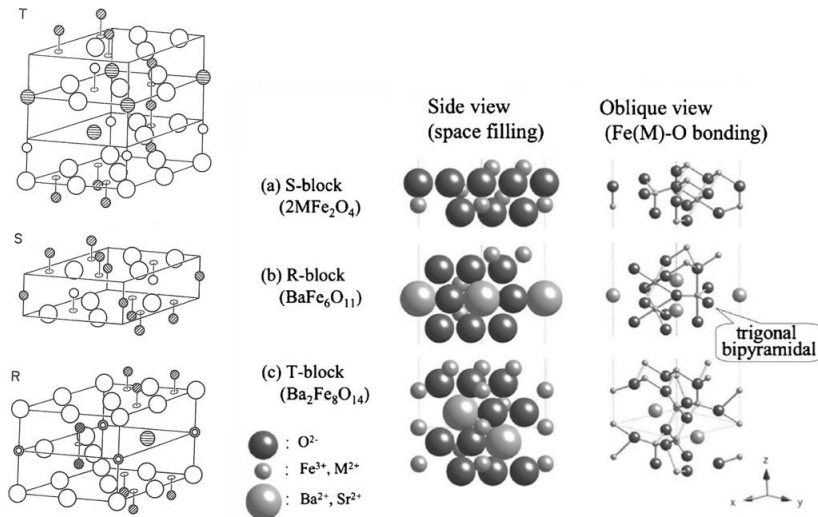


Figura 3. Vista en perspectiva, vista de perfil y vista oblicua de los bloques S, R y T

Además, las hexaferritas son clasificadas en seis clases dependiendo de su estructura química y secuencia de apilamiento: Tipo-M $[(Ba,Sr)Fe_{12}O_{19}]$, (SRS*R*); Tipo-W $[(Ba,Sr)Me_2Fe_{16}O_{19}]$, (SSRS*S*R*); Tipo-X $[(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{28}O_{46}]$, (3(SRS*S*R*)); Tipo-Y $[(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}]$, (3(ST)); Tipo-Z $[(Ba,Sr)_3Me_2Fe_{24}O_{41}]$, (STSR*S*T*S*R*); Tipo-U $[(Ba,Sr)_4Me_2Fe_{36}O_{60}]$, (SRS*R*S*T).

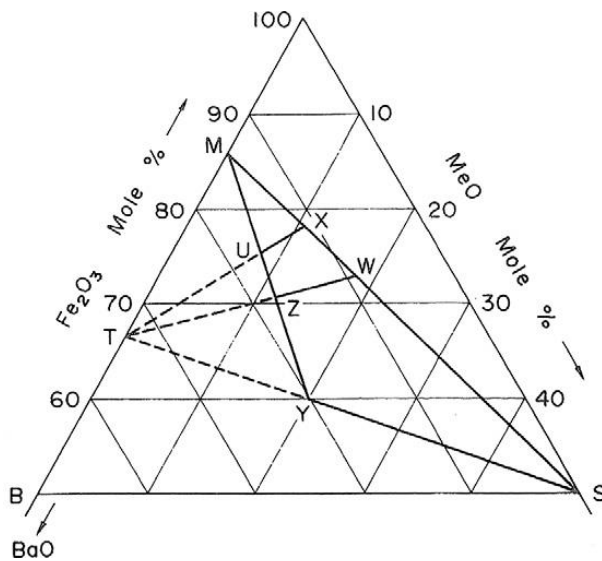


Figura 4. Diagrama de composición de las ferritas hexagonales

Para describir un cristal hexagonal son necesarios cuatro índices de Milles: h, j, k y l. El eje principal está en la dirección (0001) a lo largo de la longitud del cristal, y los otros tres ejes se encuentran en la base, perpendiculares a este eje y separados una distancia de 120° entre cada uno. El eje principal se denota con la letra "c", mientras los otros 3 ejes son iguales, nombrados con el parámetro "a", consiguiendo definir así la totalidad de las dimensiones del cristal.

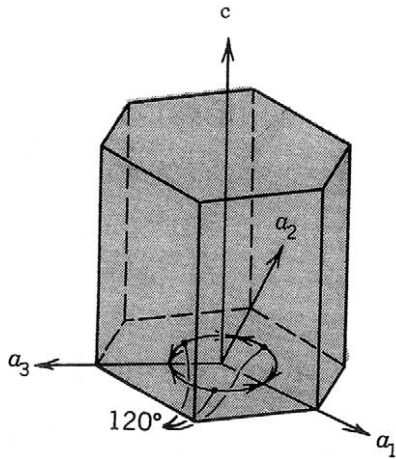


Figura 5. Parámetros de celda a y c de un cristal hexagonal

A continuación, se analizará la estructura de los compuestos a estudiar en este trabajo.

- Estructura de la ferrita hexagonal tipo M

Hoy en día, las hexaferritas tipo M copan prácticamente el mercado de imanes permanentes. Este tipo de ferritas tienen la estructura cristalina de la magnetoplumbita. Está formada por un par de unidades celdillas M rotadas 180° una respecto a la otra sobre el eje c , completando así 10 capas. Puede observarse esta celdilla M en (b), (c) y (d) de la figura 6. Su composición por bloques corresponde a la estructura RSR^*S^* , siendo R^* y S^* una rotación de 180° respectivamente de los bloques R y S alrededor del eje c . Es conocido que las ferritas de tipo M son materiales magnéticos duros, cuyos ciclos de histéresis son anchos.

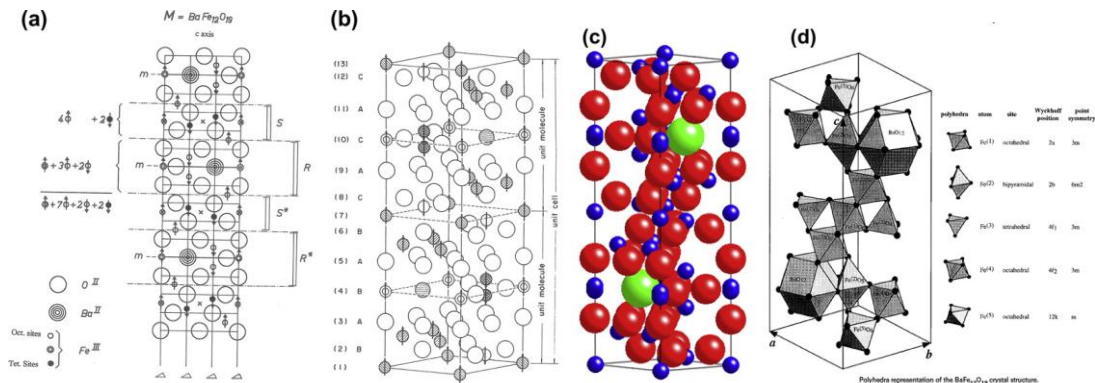


Figura 6. Vistas transversal y en perspectiva de la estructura de tipo M (rojo = O, azul = Fe, verde = Ba)

- Estructura de la ferrita hexagonal tipo Y

Este tipo de ferrita es en la que se centra este estudio. En esta ocasión la unidad molecular estará compuesta por un total de 6 capas. La celdilla unitaria consta de 3 unidades ST, correspondiente a un bloque S y un bloque T. Ésta tiene simetría hexagonal compuesta de 18 capas de oxígeno. Hay cuatro capas sucesivas de cuatro cationes de oxígeno, seguidas por dos capas, caracterizadas por tres iones de oxígeno

y un ion de bario cada una de ellas. Su estructura puede ser visualizada en la figura 7. La hexaferrita tipo Y es un material magnético blando en VHF y UHF.

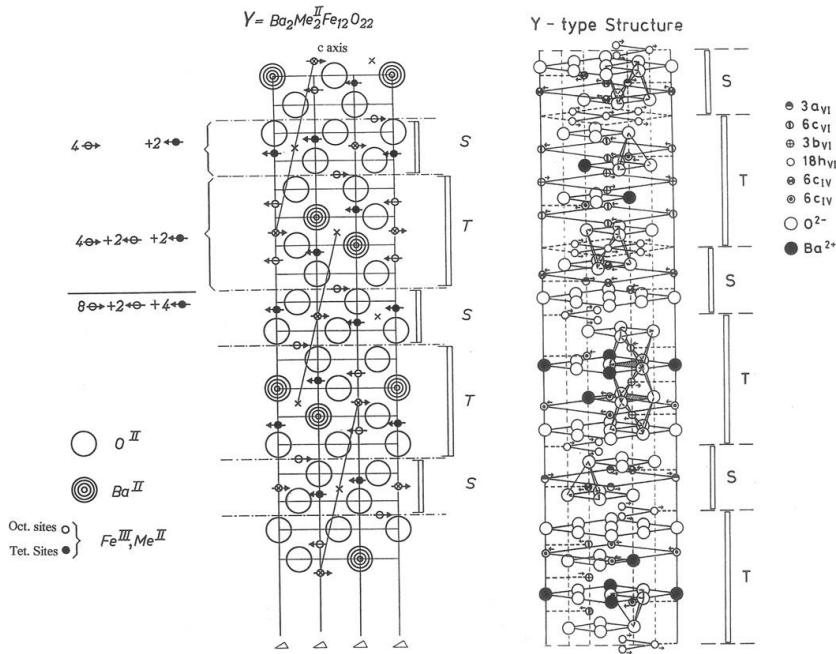


Figura 7. Vistas transversal y en perspectiva de la ferrita tipo Y

- Estructura de la ferrita hexagonal tipo Z

Este tipo de ferrita es de los compuestos más complejos de la familia de hexaferritas y tiene alta permeabilidad hasta la región de GHz, estabilidad térmica y gran resistividad. Se considera una suma de la ferrita M y la ferrita Y. Su estructura cristalina contiene 33 capas. La celdilla unidad consta una estructura de bloques compuesta por dos unidades moleculares: STSR^{*}T^{*}S^{*}R^{*} donde ^{*}, representa un giro de 180° alrededor del eje c. Su estructura se representa en la figura 8. Estas ferritas son de gran utilidad para núcleos inductores o en comunicaciones en UHF en la región de microondas debido a la resonancia ferromagnética en frecuencias de GHz.

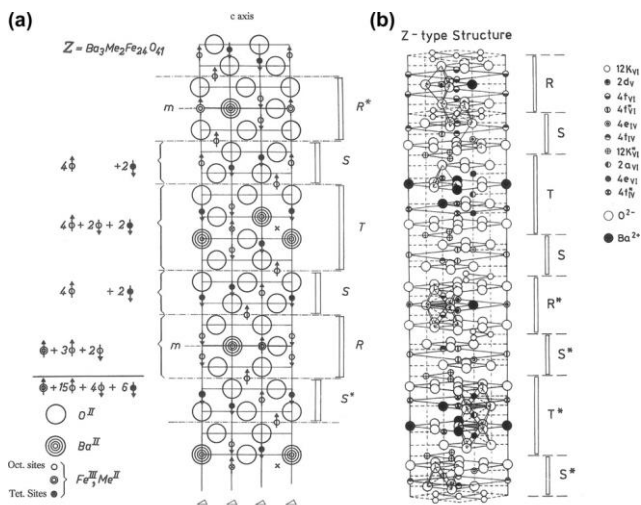


Figura 8. Vistas en transversal y en perspectiva de la ferrita tipo Z

Las hexaferritas con fase tipo Y y Z presentan un enorme acoplamiento magnetoeléctrico entre el magnetismo y la ferroelectricidad a causa de las transiciones de espín de las fases helimagnéticas longitudinal a transversal y los bajos campos magnéticos para cambiar la polarización eléctrica.

4.5. Aplicaciones de las ferritas

Las ferritas pertenecen a una importante clase de materiales magnéticos que se han sinterizado y caracterizado por su importancia en el sector tecnológico e industrial. Los parámetros que hacen a las ferritas desempeñar el papel que tienen hoy en día son consecuencia de su rentabilidad, de su estabilidad química y su fácil sinterización con una amplia gama de propiedades magnéticas que cubren los requisitos para una infinidad de aplicaciones.

Entre sus funciones podemos encontrar núcleos de transformadores, chips inductores de multicapa (MLCI), filtros de alta calidad, componentes pasivos de dispositivos de alta frecuencia o imanes permanentes.

Las ferritas hexagonales de tipo Y, en las cuales centraremos nuestro trabajo, fueron las primeras descubiertas que poseen un plano fácil de magnetización perpendicular al eje c a temperatura ambiente. Han ganado importancia en los años recientes debido a sus propiedades multiferroicas. La hexaferrita tipo Y se puede sinterizar a una temperatura más baja que el resto de hexaferritas, lo cual es un requisito esencial para el diseño de dispositivos.

Gran cantidad de ferritas hexagonales son materiales magnéticos duros. Sin embargo, las ferritas tipo Y son materiales magnéticos blandos, que toman importancia en rangos de alta frecuencia (VHF) y ultra alta frecuencia (UHF). Aparte, tienen una frecuencia de corte en el rango de los GHz, un orden de magnitud mayor que las ferritas espinela.

Las hexaferritas también pueden encontrarse en aplicaciones médicas, por ejemplo, para las componentes en la resonancia magnética nuclear y las implantes biomédicos, pero la toxicidad de algunos de los elementos componentes, particularmente el bario, limita su uso en aplicaciones donde deben insertarse en el cuerpo humano como partículas o fluidos.

- Imanes permanentes

Los imanes permanentes de mayor calidad están hechos de aleaciones de metales de las tierras raras, pero debido a su creciente escasez y su única fuente de producción (el 97% de los metales de tierras raras provienen de China), el coste de estos imanes ha aumentado recientemente hasta un 500%. Sin embargo, los imanes permanentes hechos de ferritas duras no son tan buenos, pero son mucho más baratos y fáciles de hacer.

Para imanes permanentes los materiales magnéticos deben ser duros magnéticamente y resistentes a la desmagnetización. Por lo tanto, deben tener dominios estables y gran remanencia y coercitividad. Las ferritas ideales para este tipo de aplicaciones son las de tipo M.

Global value growth of permanent magnets

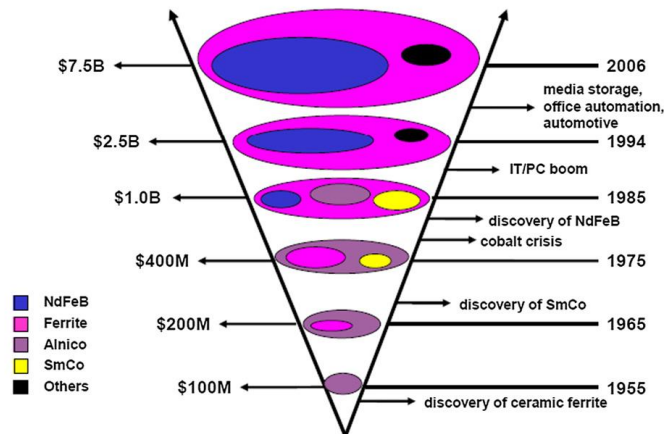


Figura 9. Crecimiento global de los imanes permanentes

Dispositivos eléctricos y microondas

En el mundo moderno existe una constante demanda de dispositivos de procesamiento de señales en comunicaciones móviles, detección e instrumentación de radares, satélites y GPS, comunicaciones inalámbricas, seguridad y defensa, automoción y aplicaciones anticollisiones hacen que aumente la producción de ferritas hexagonales. Algunas de las aplicaciones más importantes son su uso en antenas, circuladores, aisladores y desfasadores.

En la siguiente figura se observa las distintas bandas de frecuencias que Estados Unidos utiliza. Las frecuencias de especial interés son las utilizadas en el rango de 1 a 100 GHz.

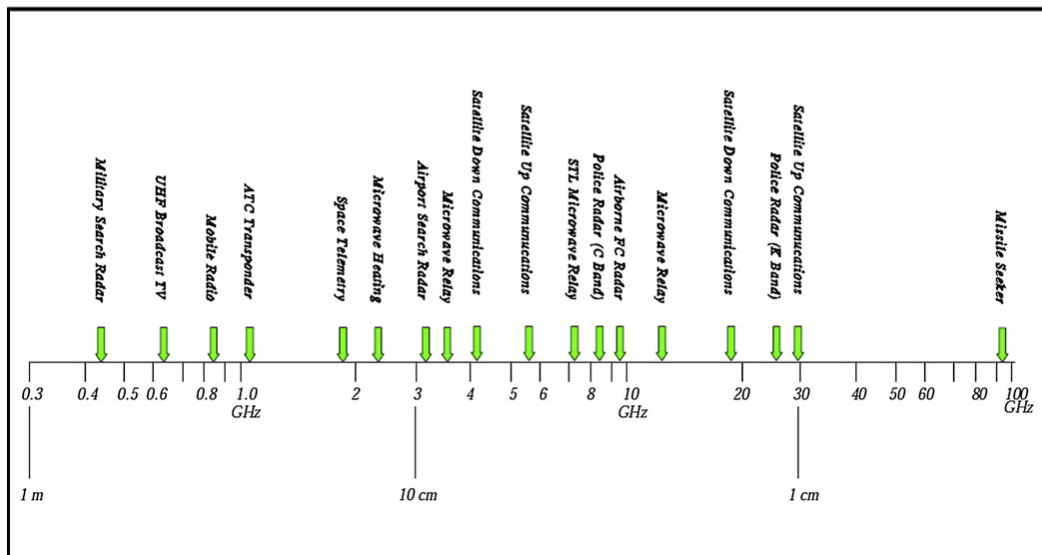


Figura 10. Uso de ferritas hexagonales en dispositivos de microondas en EEUU

- Aplicaciones magnetoeléctricas

Los materiales magnetoeléctricos ME, son aquellos donde coexiste el comportamiento magnético ordenador y la ferroelectricidad, de manera que el campo magnético afectará a la polarización y el campo eléctrico al orden magnético.

Una amplia gama de dispositivos puede surgir a partir de estos materiales:

Memorias magnéticas y almacenamiento de datos de lectura-escritura con doble campo.

Interruptores, sensores o activadores de campo magnético de alta sensibilidad.

Un gran desafío es encontrar materiales donde coexistan ferroelectricidad y ferromagnetismo con un acoplo directo entre ellos. Sin embargo, estos materiales son muy difíciles de fabricar porque las condiciones para obtener buenas propiedades ferromagnéticas son contrarias a las buenas propiedades ferroeléctricas.

Recientemente, un estudio chino reportó un efecto magnetoeléctrico en una muestra policristalina de hexaferrita tipo Y: $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Co_2Fe_{12}O_{22}$ [2]. Bajo campos magnéticos externos, el campo magnético induce polarización eléctrica observable hasta los 150 K, siendo su magnitud y su signo controlados por el campo magnético aplicado.

5. MÉTODOS EXPERIMENTALES

5.1. Método cerámico

Las técnicas de cerámica utilizadas para la fabricación de ferritas hexagonales implican el calentamiento de una mezcla de polvos de óxido y carbonato de bario para producir la fase o fases deseadas. Es la técnica utilizada a lo largo del trabajo.

Se puede dividir en 4 fases:

1. Mezcla de compuestos

El producto de la mezcla de nuestras materias primas, una vez ya pesadas las cantidades exactas, es molido y pulverizado para la obtención de un resultado homogéneo y fino. Si el material ha sido mezclado a nivel iónico o atómico, la cristalización se produce a temperaturas más bajas, que dará resultado a partículas más pequeñas y temperaturas de sinterización más bajas.

Este proceso puede llevarse a cabo por métodos húmedos, utilizando normalmente el agua, o en secos. En caso de procesos de mezclados húmedos deberá distinguirse entre la molienda por agitación o vibración y el mezclado en mezcladores de alta velocidad. En cambio, si el procesado es en seco, para la compactación de la mezcla se realiza en mezcladores de alto rendimiento, aplicando altas velocidades de giro o en molinos de bolas.

2. Moldeado y compactación

En esta segunda etapa buscamos dar la forma deseada a nuestra muestra. Para ello se utiliza la técnica del prensado para conseguir la estructura deseada de los polvos. Al inicio de este proceso, se utiliza algún líquido, en nuestro caso agua, para evitar la abrasión de las partículas con las paredes del troquel. En caso de humedecer demasiado la mezcla, durante el prensado se embarrará demasiado el troquel y la mezcla no será suficiente para su estudio, reiniciando el proceso de nuevo.

3. Sinterización

Esta operación es especialmente crítica, ya que determinará las propiedades finales del producto. Se someterá a un tratamiento térmico elegido con ayuda de un diagrama de fases, para obtener la fase deseada. Para altas temperaturas y tiempos de cocción prolongados aumentará el tamaño del grano, llegando a $50\mu\text{m}$ para fases de ferritas hexagonales tales como Y, W o Z.

El rango de temperaturas a tratar se fijará entre 900° y 1300° , valores entre los que la muestra adquirirá la estructura de la magnetoplumbita.

4. Mecanizado y pulimentado final

Exclusiva para fines industriales, cuya preparación es realizada para su futuro uso.

Además del método cerámico estándar, son conocidos otros métodos de obtención [1].

A pesar de llevar más de 50 años bajo estudio, las investigaciones sobre estos mecanismos están en aún en curso. Algunos de estos métodos, no usados en este trabajo, son la coprecipitación, el método de fusión de sal, síntesis hidrotérmica, el vitrocerámico o síntesis mediante precursores organometálicos.

Es conocido que, para mezclas no estequiométricas, según la temperatura de sinterización encontraremos más de una sola fase. En la siguiente foto podemos encontrar las distintas fases para distintas temperaturas.

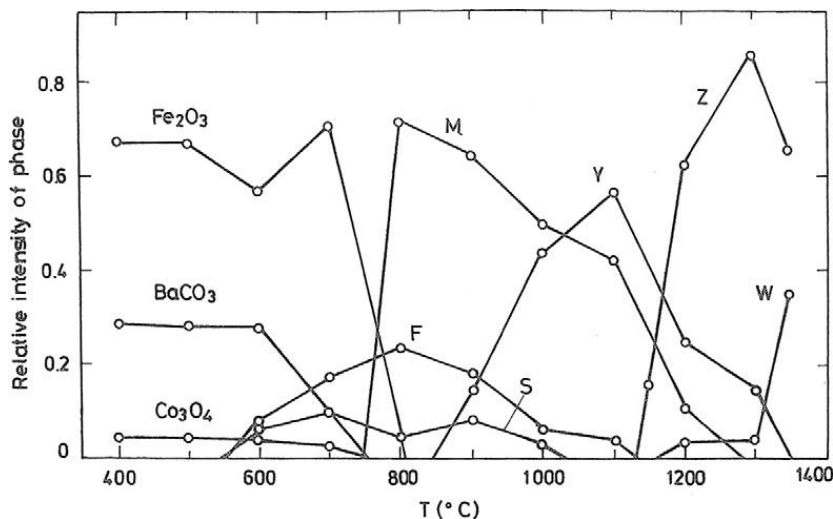


Figura 11. Tipos de Fase según compuesto y temperatura a partir del método cerámico

5.2. Difracción de rayos X

La difracción de rayos-X es utilizada para estudiar la pureza, la cristalinidad y la estructura de partículas sinterizadas. Una de ventajas es determinar el parámetro de red del sistema cristalino y estimar tanto el tamaño medio del cristal como la fase en la que se encuentra el material.

La difracción de rayos X o XRD es un fenómeno físico producido al interactuar un haz de rayos X de una cierta longitud de onda con una sustancia cristalina. Se basa en la dispersión coherente del haz por la materia y en la interferencia constructiva de ondas en fase dispersadas en distintas direcciones del espacio. Esto es posible dado que la longitud de onda de la radiación-X es del orden de las distancias interplanares en los sólidos cristalinos.

Uno de los modelos más conocidos para explicar la difracción de rayos X fue establecido por Bragg:

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\vartheta \quad (9)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, ϑ es el ángulo que forman el haz incidente y los distintos planos del cristal, d es la distancia entre los planos cristalinos y n es un número entero.

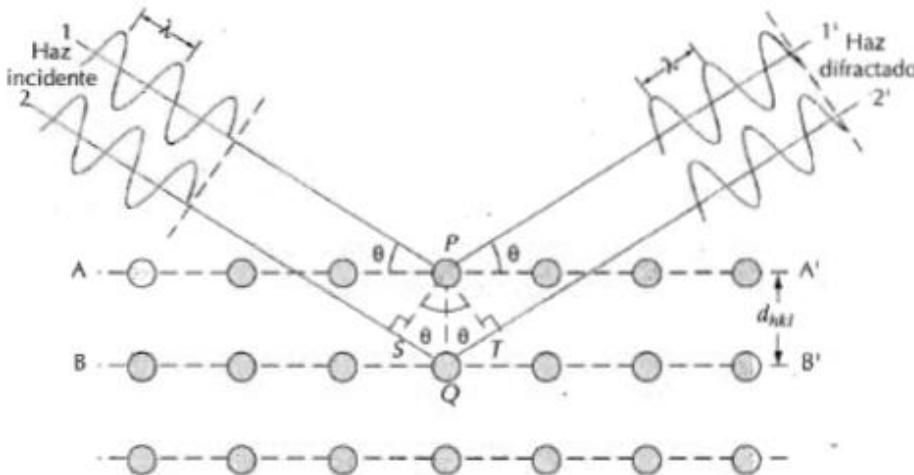


Figura 12. Difractómetro de Rayos X

En muestras multifásicas, la intensidad relativa representada en el difractograma es función de la concentración de las distintas fases presentes. Si se comparan los patrones de difracción registrados en bases de datos con nuestros difractogramas experimentales es posible identificar las distintas fases cristalinas presentes en nuestra mezcla.

A través de esta técnica, es posible calcular el parámetro de la celdilla unidad. Para describirla es necesario conocer las longitudes a , b , c y los ángulos α , β , γ que forman entre sí los vectores. Estas magnitudes son conocidas como parámetros de red.

Para cualquier tipo de red son conocidos sus listados de planos ordenados por índices de Miller. Por ejemplo, si fuera cúbica la simetría, se utiliza la expresión:

$$d_{hkl} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (10)$$

Donde a es la relación axial y $(h \ k \ l)$ son los índices de Miller, que determinan la posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos.

Por tanto, las distancias interplanar y el tamaño de nuestra celdilla al tratarse de una simetría hexagonal, vendrán dadas por las dos siguientes ecuaciones:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (11)$$

$$V_{cell} = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c \quad (12)$$

5.3. Método de medición de ciclos de histéresis

El término histéresis procede del griego y significa retraso. En magnetismo, este término hace referencia a las transiciones de fase de primer orden. Para esta parte se trabaja con una pequeña cantidad sinterizada de mezcla en polvo. El objetivo será la representación de la imanación del material frente al campo magnético aplicado. La representación del circuito a seguir es la siguiente:

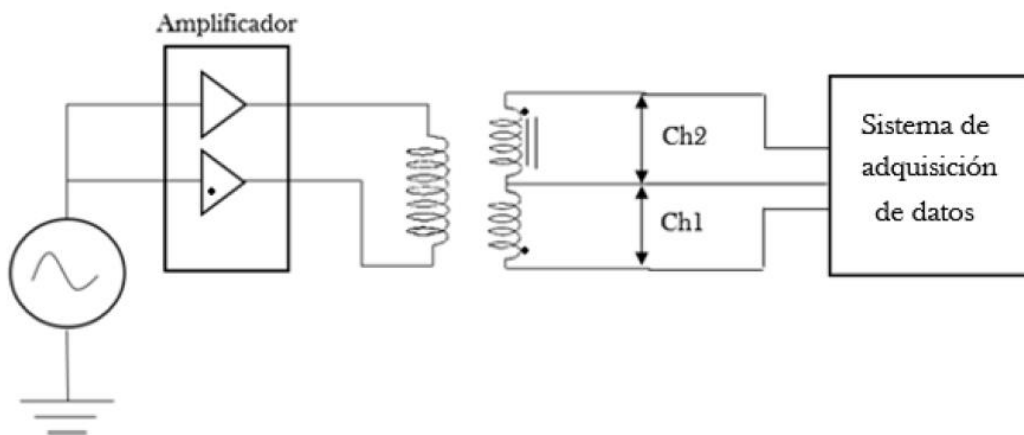


Figura 13. Esquema de montaje experimental en la medición de ciclos de histéresis

El material empleado a lo largo de la práctica consiste en:

- Amplificador de señal: amplificador de audio CrestAudio de 1000W.
- Generador de onda sinusoidal: Agilent 33220A.
- Sistema de adquisición de datos: Agilent U2542A.

-4 bobinas, iguales dos a dos. Las bobinas secundarias, más pequeñas, tienen un compartimento en su interior para la medición de la mezcla en polvo antes mencionada.

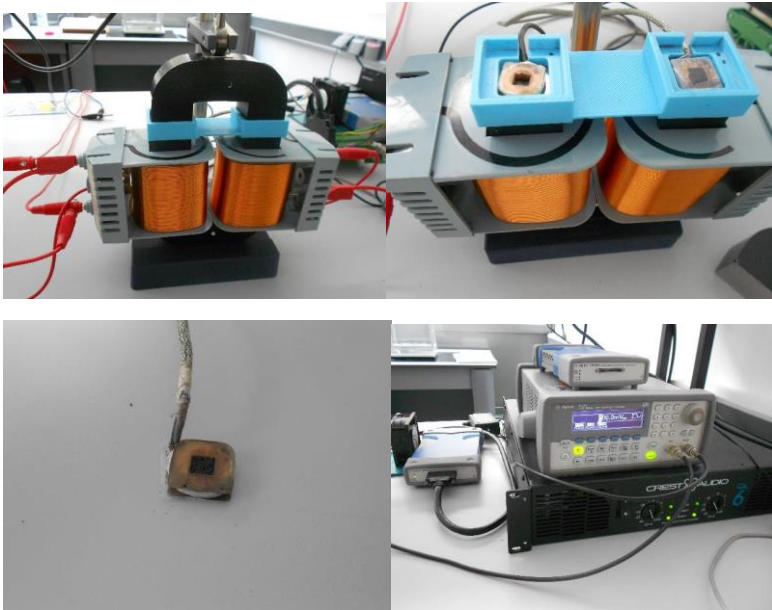


Figura 14. Componentes del circuito empleado en la medición del ciclo de histéresis

Inicialmente se genera una señal sinusoidal de 10 Hz hasta un voltaje de 500 mV. Se lleva a los dos canales del amplificador. Se formarán dos señales que, al estar en contrafase, se sumarán en los dos bobinados primarios, conectando las líneas de campo magnético mediante un núcleo magnético. Éste contendrá en su interior las bobinas secundarias desfasadas, con un compartimento vacío y otro con la muestra.

En definitiva, el campo magnético creado por el bobinado primario induce fuerzas electromotrices en el bobinado secundario, capturadas por el sistema de adquisición de datos, donde la información será representada mediante un programa específico para nuestro proceso. Esta información se procesará mediante circuitos RC, cuyos parámetros de los componentes pasivos R y C, son seleccionados para calcular la diferencia de potencial del condensador.

Es un circuito de pasa-baja, lo cual permitiría el paso de frecuencias más bajas a la frecuencia de corte sin pérdida de amplitud, y a más altas, se atenuarían (circuito integrador).

Aplicando la ley de Faraday para cada uno de los dos canales:

$$|\varepsilon| = N \frac{d\theta_m}{dt} \quad (13)$$

Siendo θ_m el flujo magnético y N el n° de espinas en una de las bobinas secundarias.

El voltaje calculado en el circuito integrador proviene de la siguiente expresión:

$$V = \frac{1}{C} \int I dt = \frac{1}{RC} \int \varepsilon dt = \frac{N\theta_m}{RC} = \frac{NS}{RC} B = \tau B \quad (14)$$

Donde S es la sección de la bobina y τ engloba a los parámetros N, S, R y C.

Mientras el canal 1 recoge la fuerza electromotriz de la bobina vacía, el canal 2 hace lo propio con el material magnético que se encuentra en su interior. Operando con la primera bobina:

$$V_1 = \tau B_0 = \tau \mu_0 H \quad (15)$$

Despejando:

$$\mu_0 H = \frac{V_1}{\tau} \quad (16)$$

Obteniendo así información del campo magnético H a través del canal 1.

Al mismo tiempo, el canal 2 mide la f.e.m de la bobina con el material magnético.

$$V_2 = \tau B = \tau \mu_0 (M + H) \quad (17)$$

$$\mu_0 M = \frac{V_2}{\tau} - \mu_0 H \quad (18)$$

Sustituyendo la ecuación correspondiente al canal 1:

$$\mu_0 M = \frac{V_2}{\tau} - \frac{V_1}{\tau} = \frac{V_2 - V_1}{\tau} \quad (19)$$

Pudiendo estudiar los valores de M y los de H para la representación de los ciclos de histéresis.

5.4. Preparación de las muestras

El objetivo inicial es conseguir ferritas hexagonales tipo Y con óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), carbonato de bario (BaCO_3), óxido de magnesio (MgO) y carbonato de estroncio (SrCO_3).

La fase Y de la ferrita hexagonal se nombra: $\text{Ba}_2 \text{Me}_2 \text{Fe}_{12} \text{O}_{22}$, donde Me representa el ion metálico 2+ y el bario puede sustituirse (total o parcialmente) por estroncio, calcio o plomo.

En este caso, usaremos el ion $\text{Me}=\text{Mg}$, mientras el bario se sustituirá por distintas proporciones de estroncio. Es posible debido a la similitud de sus radios iónicos. La sustitución progresiva de Ba por Sr conduce a una deformación de la red que aumenta los ángulos de enlace de superintercambio. A consecuencia, el compuesto puede llegar a exhibir distintas estructuras espirales magnéticas: cónica longitudinal (LC), cónica transversal (TC), tornillo, intermedios o colineales, algunos de los cuales permite la existencia de una polarización eléctrica inducida.

- Cálculo de proporciones de los materiales

Es necesario calcular las proporciones de los óxidos y carbonatos empleados. Nuestros cálculos se harán para una cantidad de 4 gramos de mezcla.

En primer lugar, se exponen las masas atómicas de nuestros diferentes elementos químicos:

Elemento	Ba	Sr	C	O	Mg	Fe
Masa atómica (u)	137,33	87,62	12,01	16,00	24,31	55,85

Tabla 1. Masas atómicas de los elementos químicos

Como fórmula general, utilizaremos esta expresión para distinguir las distintas cantidades de cada elemento:



Donde α variará entre los valores 0 y 2.

Se conocen también las masas moleculares de cada componente necesarias para el cálculo estequiométrico.

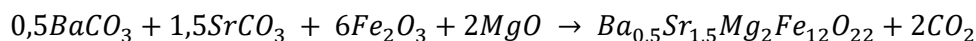
Componente	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SrCO ₃
Masa molar (g/mol)	197,33	159,69	40,30	147,63

Tabla 2. Masas moleculares de los compuestos

Mediante un cálculo por factores de conversión obtendremos las cantidades que se necesitaran de cada componente:

- Caso $\alpha=1,5$ (Ba05): Ba_{0,5} Sr_{1,5} Mg₂ Fe₁₂ O₂₂ cuya masa molar es 1270,82 g/mol.

La reacción por obtener:



Tras el sencillo cálculo estequiométrico se obtienen las cantidades de cada componente para 4 gramos de mezcla:

Componente	BaCO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SrCO ₃
Masa (g)	0,3105	3,0157	0,2537	0,6970

Tabla 3. Cantidades de compuesto para Ba05

Esta reacción tendrá unas pérdidas a la hora de calcinar de 0,277 g en forma de CO₂.

*Para el resto de valores de α se detallarán en el Apéndice.

5.5. Obtención de ferritas hexagonales

Inicialmente se procedió al pesaje de los componentes. Para ello se utilizó una balanza de precisión de $\pm 100\mu\text{g}$. Una vez obtenido los componentes con sus respectivas cantidades, se utilizó un mortero para moler, mezclar y homogenizar la muestra durante un período de tiempo aproximadamente de una hora para cada una de las muestras. Éstas tomaran un color rojizo y negro tras la mezcla.

Se almacena la muestra en un crisol y se calcina en un horno eléctrico a 900°C durante 8 horas en atmósfera de aire. Más tarde, se esperó unas 12 horas con el horno apagado

para su enfriamiento. Se molieron y todas las muestras tomaron un color más oscuro, caracterizándose un negro más oscuro para las muestras con más cantidad de carbonato de estroncio.

Terminada esta operación para las cinco muestras, se procedió a separar 0,9 gramos de cada producto, añadiendo unas 7 u 8 gotas de agua desionizada para aglutinar los polvos. Es de vital importancia no echar demasiado agua para que no se embarre el troquel y perder gran parte de nuestro material de trabajo. Posteriormente, se compacta en una prensa ejerciendo una presión de 10^6 Pa con ayuda de un troquel. Finalmente obtendremos una pieza cilíndrica muy frágil de aproximadamente 3 cm de largo y 5 mm de diámetro. Estas dimensiones pueden llegar a variar según la cantidad de muestra que se acumule en el troquel como barro.

Una vez se coloca nuestra pieza cilíndrica en el crisol, al lado de una pequeña muestra de 0,4 gramos en polvo, se introducirá en el horno durante 4 horas a distintas temperaturas. Como se separaron 3 muestras de cada tipo de ferrita, se seleccionó una temperatura de 1050°C , 1150°C y 1200°C para cada una de ellas. Para las composiciones a 1200°C con cierta cantidad de estroncio, el grano se vuelve más grueso, lo cual puede llegar a sugerir un cambio de fase.

Nuestras muestras en polvo se molerán con un mortero y se utilizará para caracterizarlas bajo un estudio por difracción de rayos X y realizar mediciones de ciclos de histéresis.



Figura 15. Muestras en polvo. Material empleado en la fabricación de ferritas. Balanza de precisión, troquel, mortero.

6. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

El estudio como se ha mencionado antes se dividirá en caracterizar los diafragmas obtenidos y en medir ciclos de histéresis a temperatura ambiente. A continuación se muestra una tabla sobre la formulación que se va a utilizar a lo largo de este capítulo.

$\alpha = 0$	Ba20	$Ba_2 Mg_2 Fe_{12} O_{22}$
$\alpha = 0,5$	Ba15	$Ba_{1,5} Sr_{0,5} Mg_2 Fe_{12} O_{22}$
$\alpha = 1$	Ba10	$Ba_1 Sr_1 Mg_2 Fe_{12} O_{22}$
$\alpha = 1,5$	Ba05	$Ba_{0,5} Sr_{1,5} Mg_2 Fe_{12} O_{22}$
$\alpha = 2$	Ba00	$Sr_2 Mg_2 Fe_{12} O_{22}$

Tabla 4. Formulación de las distintas muestras

6.1. Difracción de Rayos X

Se realizó una medición por difracción de rayos X con un difractómetro Bruker Discover 8 (laboratorio LTI de la Universidad de Valladolid) para caracterizar cinco de las muestras en forma de cilindro que se obtuvieron. Con estos difractogramas se buscó su interpretación comparándolos con resultados teóricos de muestras previamente estudiadas en el “Internacional Centre for Diffraction Data” [7].

Las muestras bajo estudio fueron Ba10 a 1150°C; Ba05 a 1200°C, 1150°C, 1050°C y Ba00 a 1150°C. Se eligieron muestras con predominancia de estroncio, ya que son las ideales para el estudio de sus propiedades multiferroicas. A continuación se muestran los difractogramas obtenidos.

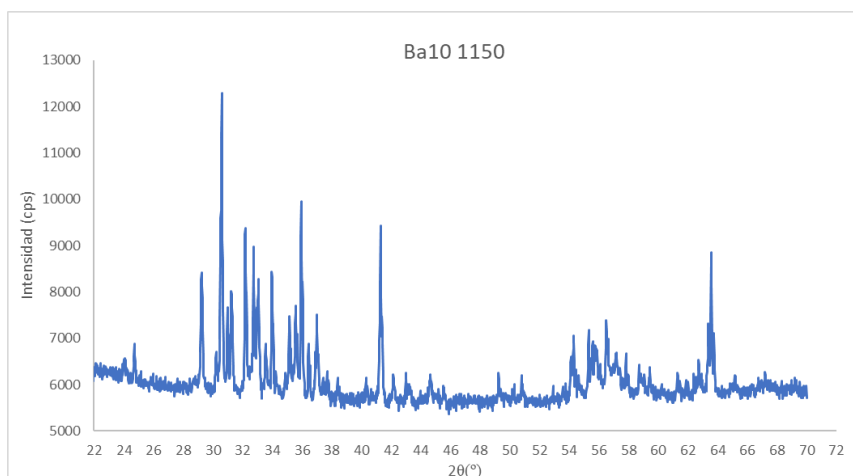


Figura 16. Difractograma de la muestra Ba10 a 1150°C

El difractograma de la figura 30 indica la muestra correspondiente al Ba10 a 1150°C. Tras su estudio, se observa que corresponde con la fase Y. Se observan picos característicos de esta fase a 30,552°, 35,848°, 41,222° y 63,599°.

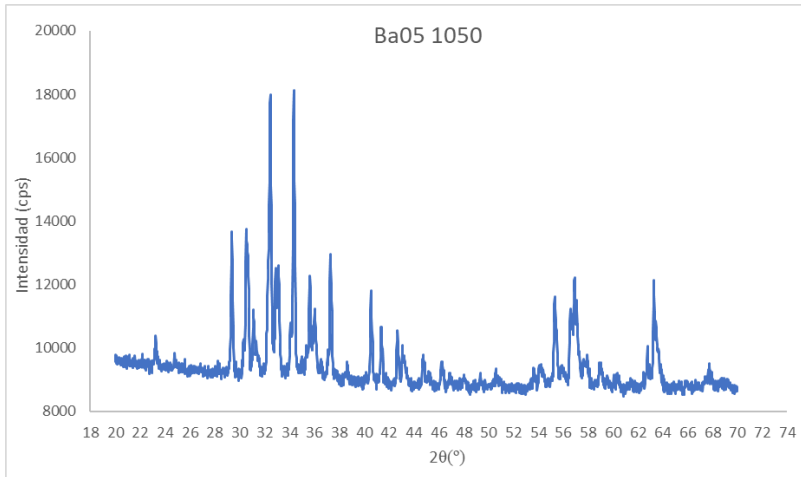


Figura 17. Difractograma de la muestra Ba05 a 1050°C

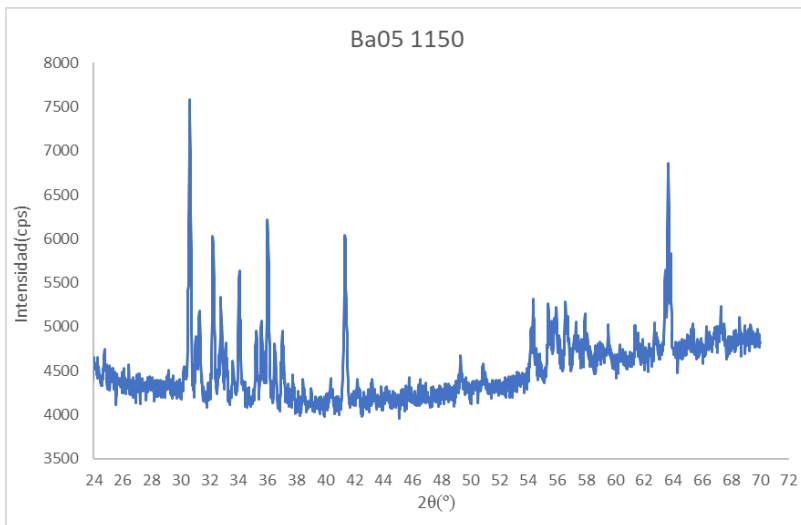


Figura 18. Difractograma de la muestra Ba05 a 1150°C

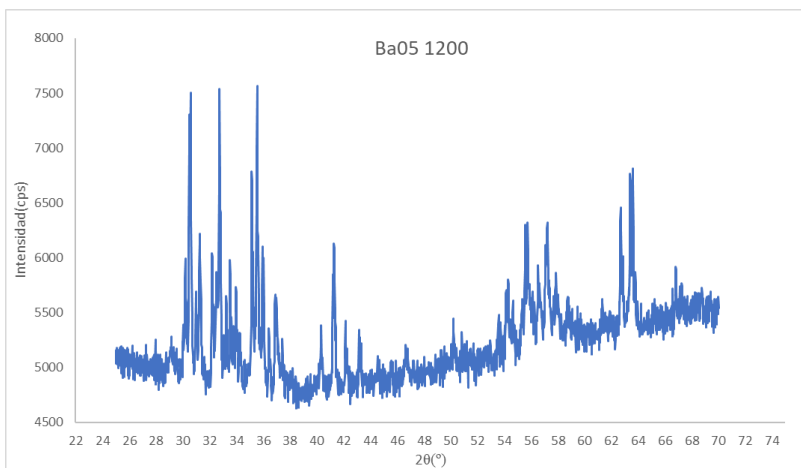


Figura 19. Difractograma de la muestra Ba05 a 1200°C

Los tres difractogramas previos corresponderían a la muestra Ba05, cada uno a una temperatura de sinterización diferente. Como se dijo previamente, es la muestra más interesante bajo estudio.

Analizando el Ba05 a 1050 °C, comparándolo a los picos correspondientes a la fase tipo M, confirmamos que a esta temperatura, la muestra corresponde a una fase M monofásica. Para una temperatura de 1150°C, nuestro difractograma corresponderá a la fase Y. Por último, para la temperatura de 1200 °C, en la muestra predominaría la fase Y, pero con algún pico característico de la fase Z.

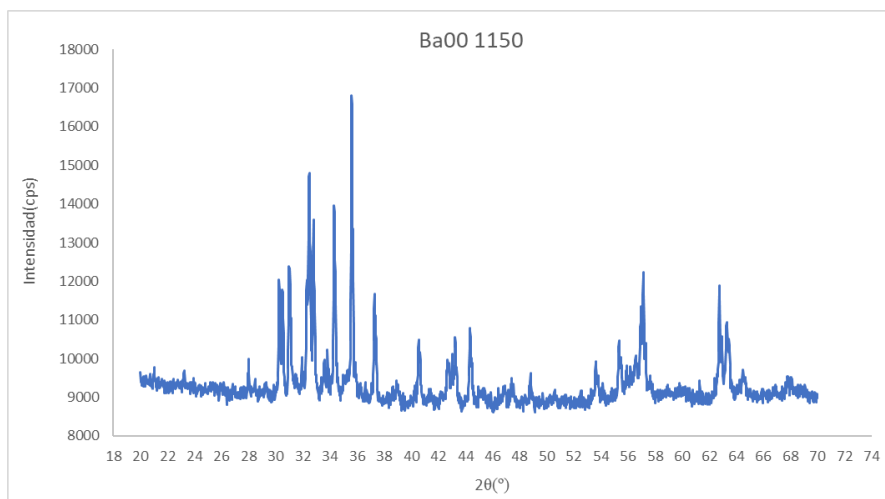


Figura 20. Difractograma de la muestra Ba00 a 1150°C

Finalmente, se analizó una muestra sin bario, Ba00, a una temperatura de 1150 °C. Éste correspondería a una fase mixta tipo M e Y, con picos característicos de ésta última como el de 35,85°, el cual no es propio de la fase M.

Además de suponer las posibles fases en las que se pueden encontrar las muestras, podemos hacer un pequeño análisis para el cálculo de los parámetros de red a y c a partir de las ecuaciones (9) y (11). A partir de un sistema de ecuaciones, para los valores $n = 1$, $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, se obtendrán los valores las muestras más representativas de la fase Y.

Para el Ba10 a 1150 °C se obtiene un $a = 5,914$ y $c = 41,980$.

Para el Ba05 a 1150 °C se obtiene un $a = 5,822$ y $c = 43,554$.

Para el Ba05 a 1200 °C se obtiene un $a = 5,846$ y $c = 43,367$.

Éstos se asemejan a los valores teóricos que se conocen de esta fase, donde $a = 5,852$ y $c = 43,627$ (todos los valores en medidas de Angstrom) [7]. Se visualiza que para una temperatura de 1150°C, la muestra con mayor porcentaje de bario es algo superior su parámetro de red “ a ” e inferior su eje “ c ”. Sin embargo, comparando las mismas muestras a diferente temperatura de sinterización, los valores de sus parámetros son muy próximos.

6.2. Ciclo de histéresis

En este trabajo, se representa la imanación por unidad de masa, por tanto, es necesario medir la masa (g) de la muestra en polvo alojada en el recipiente de la bobina secundaria.

	1050 °C	1150 °C	1200 °C
Ba20	0,1187	0,1576	0,2294
Ba15	0,1282	0,2199	0,2596
Ba10	0,1103	0,2699	0,3157
Ba05	0,1463	0,2342	0,2879
Ba00	0,1144	0,2297	0,3025

Tabla 5. Masa de muestras en polvo alojada en la bobina para medición ciclos histéresis

En el primer caso, se utilizará el método antes mencionado. El ciclo se representará tanto en el sistema internacional (SI), como en el sistema cegesimal (CGS). El motivo de esto recae en la amplia cantidad de papers y revistas científicas donde se siguen encontrando datos en sistema CGS. Además, para una representación más cualitativa de $H(M)$, representamos M por unidad de masa, que es independiente de la densidad del material.

A continuación, se da una representación de los distintos ciclos de histéresis para los distintos valores de α y según su temperatura.

- Según su composición:

- ❖ Para $\alpha=0$ (Ba20):

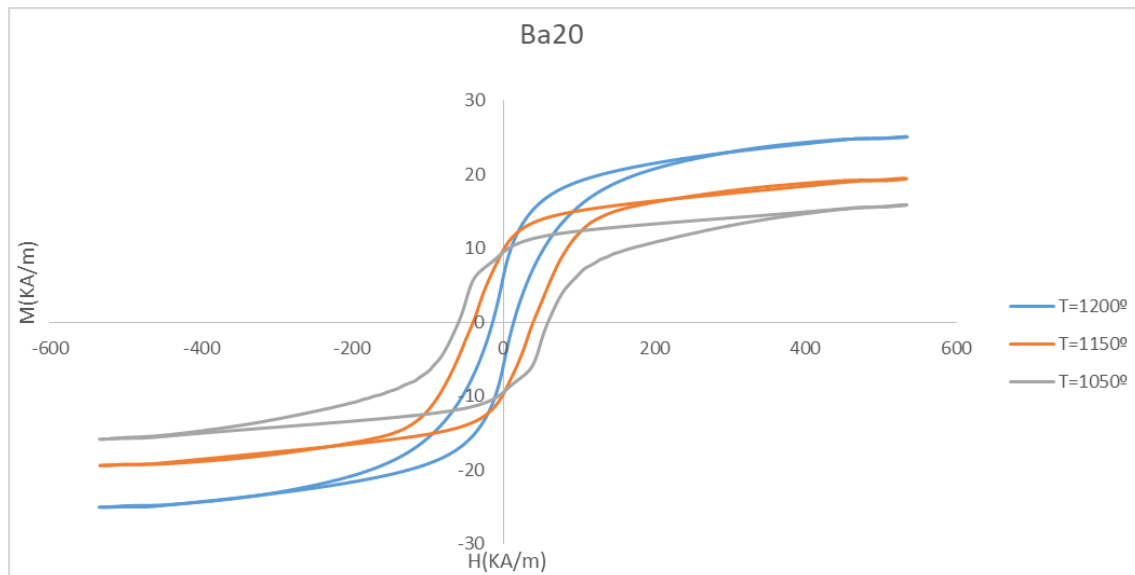


Figura 21. Ciclo de histéresis para Ba20 en SI

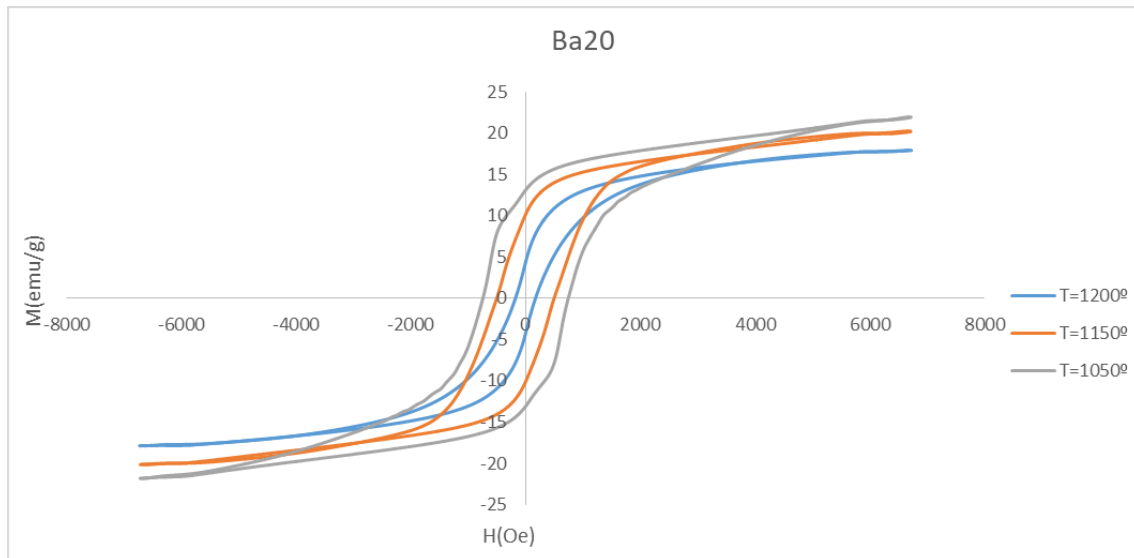


Figura 22. Ciclo de histéresis para Ba20 en CGS

Si se mira la magnetización en la representación en KA/m, nos damos cuenta que al incrementar la temperatura de sinterización, aumenta también el volumen que ocupa la muestra (afecta la densidad de la muestra) y la magnetización, llegando a la conclusión que la mejor forma de representación para la comparación de las gráficas entre sí será por unidad de masa (emu/g).

Se observa que para la temperatura de sinterización de 1050°C el ciclo de histéresis es ancho, lo cual hace indicar que seguramente pertenezca la muestra a una fase M. Conforme aumenta la temperatura, el ciclo se va estrechando, propio de materiales blandos y de la fase Y.

Para el resto de composiciones, se empieza a introducir estroncio a la vez que ha sido retirado bario de las muestras. Para las muestras de Ba15 y Ba10, los ciclos comienzan a ser más estrechos, siendo para el Ba10, una muestra de que es probable que la fase M haya prácticamente desaparecido (puede comprobarse en las figuras 4.1 y 6.1 del Apéndice). Para las temperaturas de 1200°C y 1150°C , el campo coercitivo es prácticamente nulo y no se retiene casi imanación. Esto concuerda con los resultados que se obtuvieron en difracción de rayos X donde a 1150°C el Ba10 estaba en fase Y.

❖ Para $\alpha=1,5$ (Ba05):

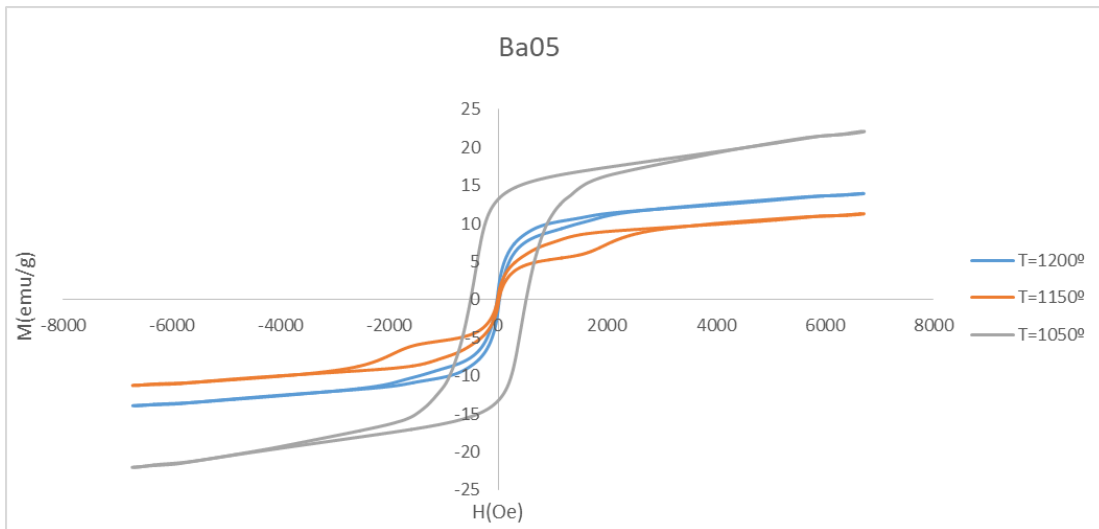


Figura 23. Ciclo de histéresis para Ba05 en CGS

En el caso del Ba05, el más interesante bajo nuestro estudio, se vuelve a observar unos ciclos estrechos a temperaturas de 1200°C y 1150°C. En esta ocasión, a la temperatura de 1150°C, se inician a observar unos lazos no presentes el resto de composiciones. Esto se da en los ciclos de histéresis cuando hay transiciones de espín. Al modificar la temperatura, se produce un cambio en el tamaño de la estructura. Este comportamiento se asocia a los materiales multiferroicos, siendo en las fases intermedias donde se da lugar a una polarización eléctrica. Comparando con los resultados previos de difracción, se observa que el ciclo ancho correspondería a la fase M a 1050°C mencionada previamente, y los ciclos a 1150°C y 1200°C tendrían un comportamiento de fase Y o en su predominancia.

Por último, para el Ba00, cuya muestra carece ya de bario, se observa que a la temperatura de sinterización 1150°C, no se observa un ciclo estrecho, como en los casos anteriores. Esto puede deberse a que a esta temperatura no se forme aún fase Y completa, sino que se encuentra la muestra principalmente en fase M, como se predijo en resultados previos. Por tanto, se puede hablar de que en los extremos, con muestras de sólo bario y sólo estroncio tienden a comportarse de manera diferente al resto de muestras intermedias.

○ Según su temperatura:

Una forma diferente de realizar el estudio de los ciclos de histéresis es estudiar las muestras en conjunto a una cierta temperatura. No se trabajará a 1250 °C ya que por trabajos previos [11], es conocido que para muestras semejantes a la nuestra, se pasa a fase Z.

❖ A 1200°C:

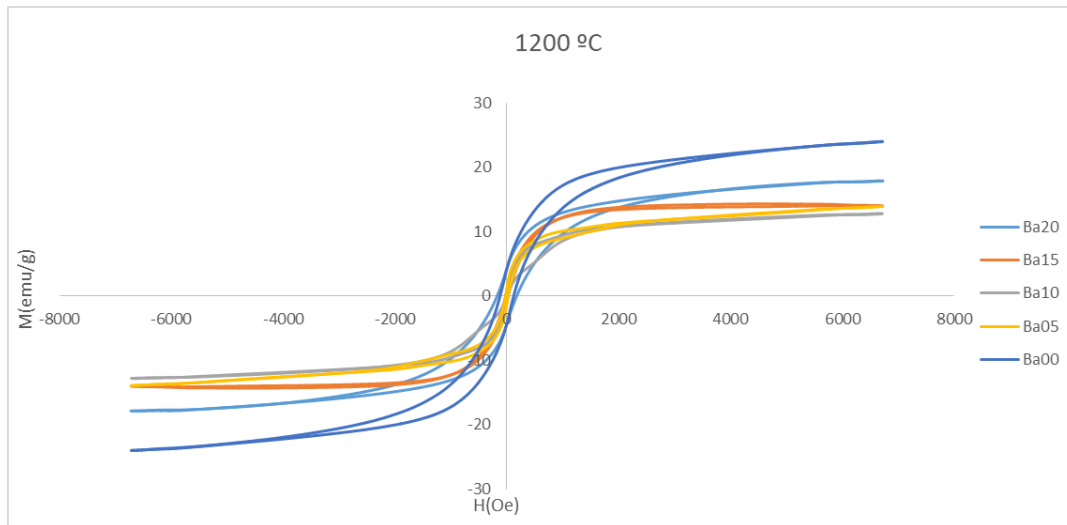


Figura 24. Ciclo de histéresis para 1200°C en CGS

A partir de este método se percata que los ciclos son estrechos en general. En la zona intermedia de composiciones el valor de la imanación máxima es similar. Se habla de imanación máxima y no de imanación de saturación ya que el valor del campo magnético era limitado y no sería del todo correcto citar este término.

❖ A 1150°C:

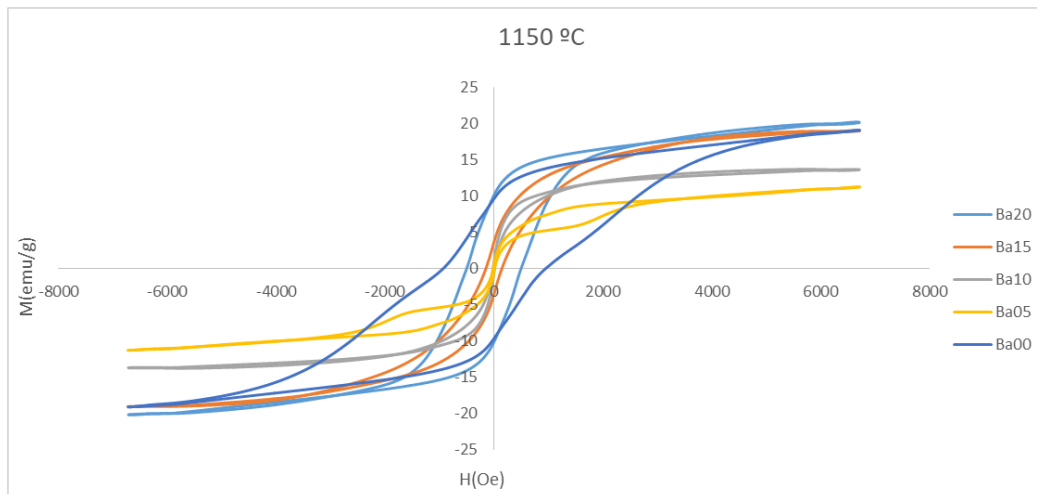


Figura 25. Ciclo de histéresis para 1150°C en CGS

A esta temperatura, se puede considerar que a partir del Ba05 se consigue ya una fase Y. Es fácil de visualizar que para Ba10 y Ba05, se producen las transiciones de espín antes mencionadas.

❖ A 1050°C:

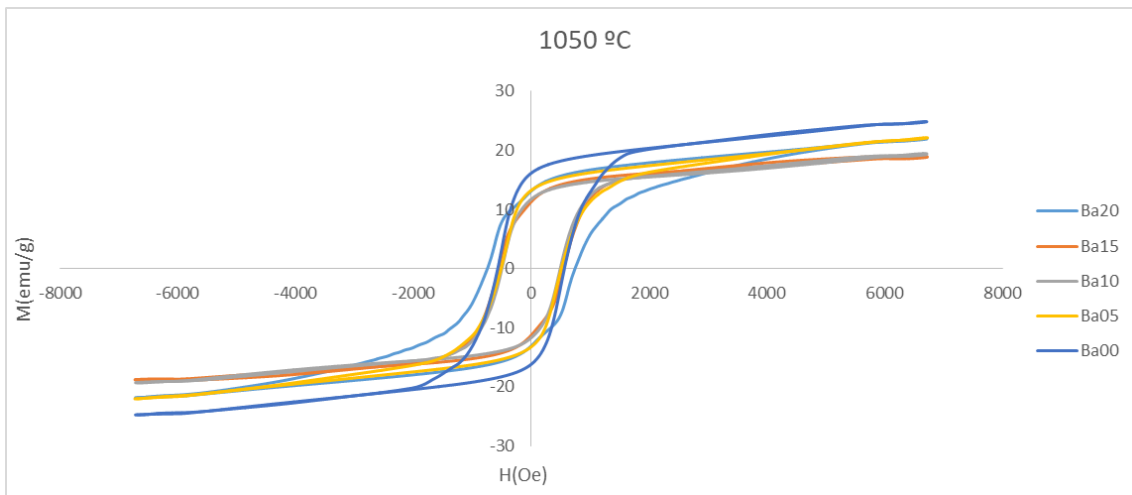


Figura 26. Ciclo de histéresis para 1050°C en CGS

Por último, al estudiar los ciclos de histéresis a 1050°C, la temperatura de sinterización más baja, se observa que el ciclo más ancho pertenece a la muestra con mayor porcentaje de bario. Es probable que la mayoría de las muestras a esta temperatura mantengan principalmente una fase M debido a sus ciclos de histéresis anchos y valores altos de sus campos coercitivos.

Una vez se obtienen las distintas gráficas para el estudio de los distintos ciclos de histéresis según su composición y su temperatura, se va a recuperar en forma de tabla los datos más característicos de cada una de las muestras en los distintos sistemas de unidades. Para nuestro estudio los datos más relevantes corresponden a la imanación máxima de la que hablamos anteriormente (M_s), la imanación de remanencia (M_r) y el campo coercitivo (H_c).

Para Ba20:

	1050°C	1150°C	1200°C
$M_s/(KA/m)$	15,92	19,49	25,11
$M_s/(emu/g)$	21,97	20,26	17,94
$M_r/(KA/m)$	9,49	9,78	6,06
$M_r/(emu/g)$	13,10	10,17	4,33
$H_c/(KA/m)$	59,10	39,87	13,99
$H_c/(Oe)$	742,67	501,07	175,78

Tabla 6. Valores de M_s, M_r, H_c para Ba20

Para Ba15:

	1050°C	1150°C	1200°C
$M_s/(KA/m)$	14,84	25,65	22,72
$M_s/(emu/g)$	18,96	19,11	14,34
$M_r/(KA/m)$	8,82	4,95	1,77
$M_r/(emu/g)$	11,27	3,69	1,11
$H_c/(KA/m)$	44,07	11,78	1,91
$H_c/(Oe)$	553,85	148,06	24,01

Tabla 7. Valores de M_s, M_r, H_c para Ba15

Para Ba10:

	1050°C	1150°C	1200°C
Ms/(KA/m)	13,10	22,66	24,75
Ms/(emu/g)	19,47	13,76	12,85
Mr/(KA/m)	7,90	1,61	1,87
Mr/(emu/g)	11,73	0,98	0,97
Hc/(KA/m)	39,55	1,20	1,57
Hc/(Oe)	496,94	15,14	19,71

Tabla 8. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba10

Para Ba05:

	1050°C	1150°C	1200°C
Ms/(KA/m)	19,76	16,18	24,54
Ms/(emu/g)	22,13	11,32	13,97
Mr/(KA/m)	11,83	0,86	2,33
Mr/(emu/g)	13,25	0,60	1,33
Hc/(KA/m)	40,51	1,02	1,99
Hc/(Oe)	509,07	12,85	25,05

Tabla 9. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba05

Para Ba00:

	1050°C	1150°C	1200°C
Ms/(KA/m)	17,15	26,85	44,43
Ms/(emu/g)	24,56	19,15	24,06
Mr/(KA/m)	11,47	13,51	7,87
Mr/(emu/g)	16,43	9,64	4,27
Hc/(KA/m)	45,15	74,51	9,73
Hc/(Oe)	567,38	936,40	122,25

Tabla 10. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba00

*El campo coercitivo se toma como valor absoluto.

Una vez se obtienen todos los valores, se procederá a su representación en sistema CGS, el cual es el más habitual para este tipo de estudios.

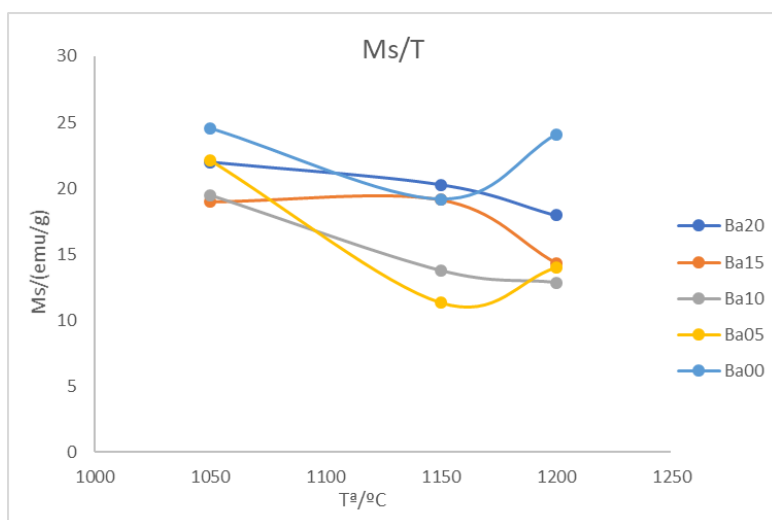


Figura 27. Ms en función de la temperatura de sinterización

La imanación de saturación (máxima) por unidad de masa debería ser constante para cada temperatura de sinterización debido a que su única diferencia es la sustitución de un átomo no magnético, el bario, por el estroncio.

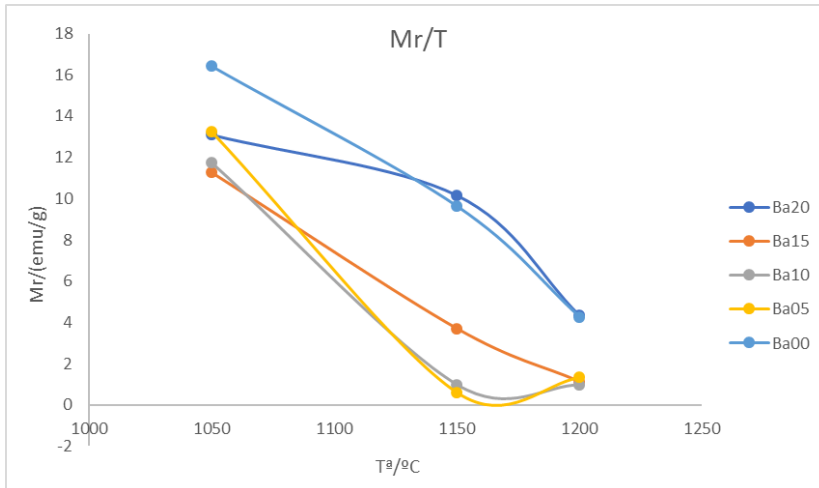


Figura 28. Mr en función de la temperatura de sinterización

Se observa que la remanencia tiende a disminuir conforme la temperatura de sinterización aumenta. Se observa que para el Ba10 y Ba05, sufre un mínimo aumento de la remanencia a la temperatura de 1200°C, prácticamente despreciable.

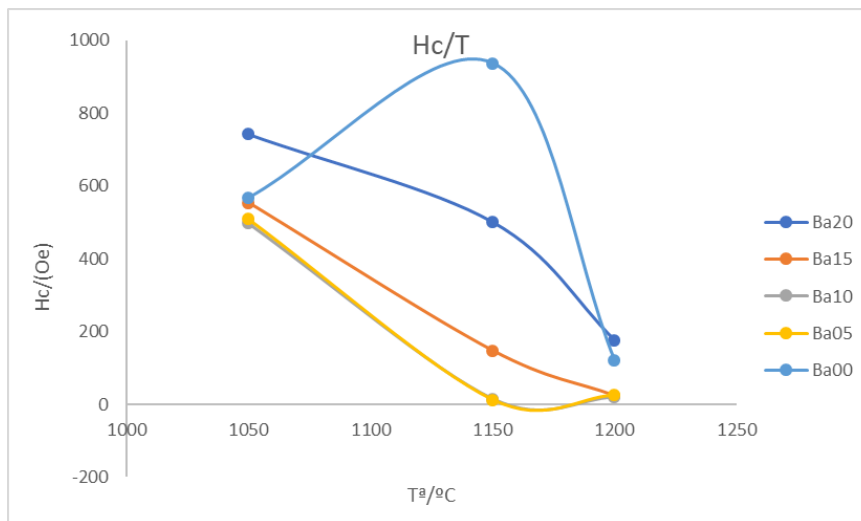


Figura 29. Hc en función de la temperatura de sinterización

De esta figura se entiende que a mayor temperatura de sinterización el campo coercitivo disminuye. Esto se debería a que el tamaño de grano crece con la temperatura. Sin embargo, se observa un aumento del campo para el valor de la muestra Ba00 a la temperatura de 1150°C. Esto podría deberse a los cambios de fases que se están produciendo a esa temperatura.

A continuación, se estudiarán los mismo parámetros frente a cada tipo de muestra (α). Cabe recordar que para un valor de $\alpha=0$ corresponde al Ba20, mientras que la muestra $\alpha=2$ correspondería a la muestra ha sido sustituida totalmente el bario por el estroncio, Ba00.

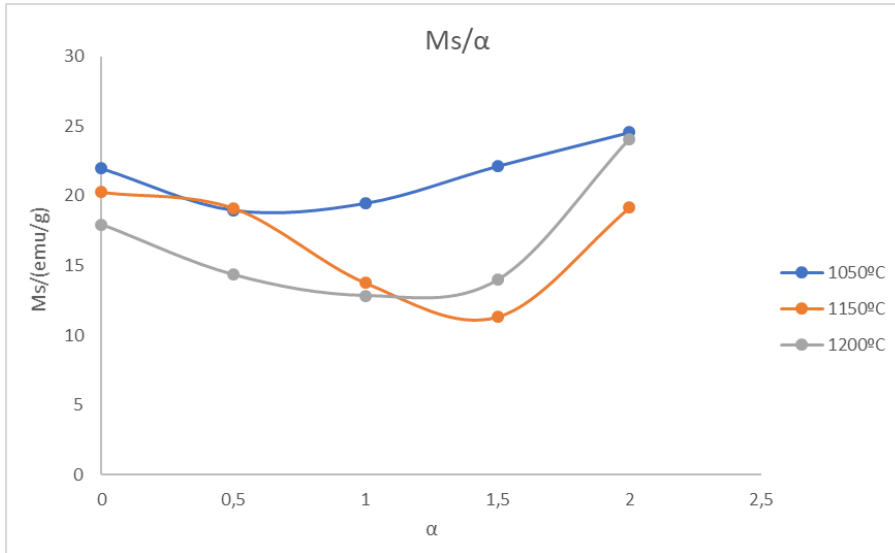


Figura 30. Ms en función de la cantidad de Ba de la muestra

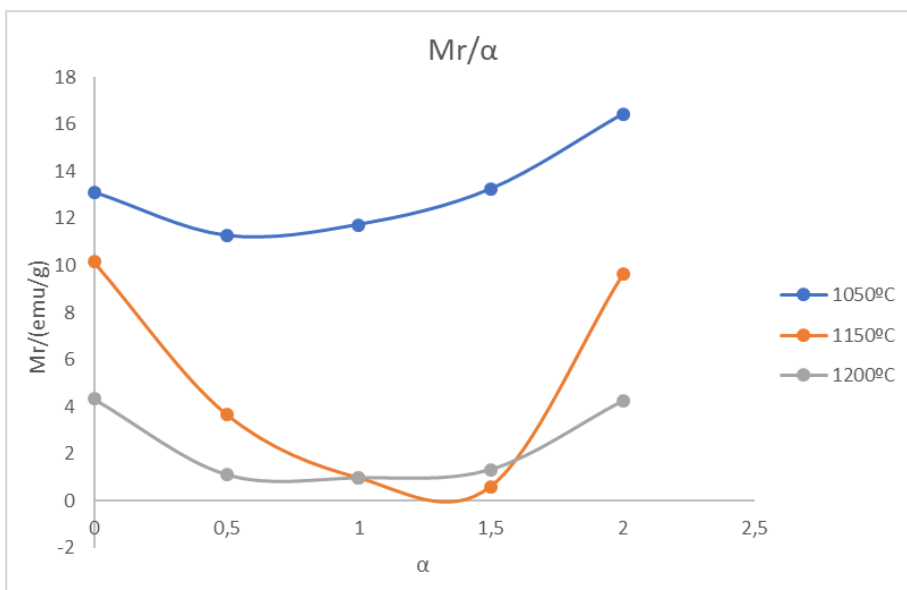


Figura 31. Mr en función de la cantidad de Ba de la muestra

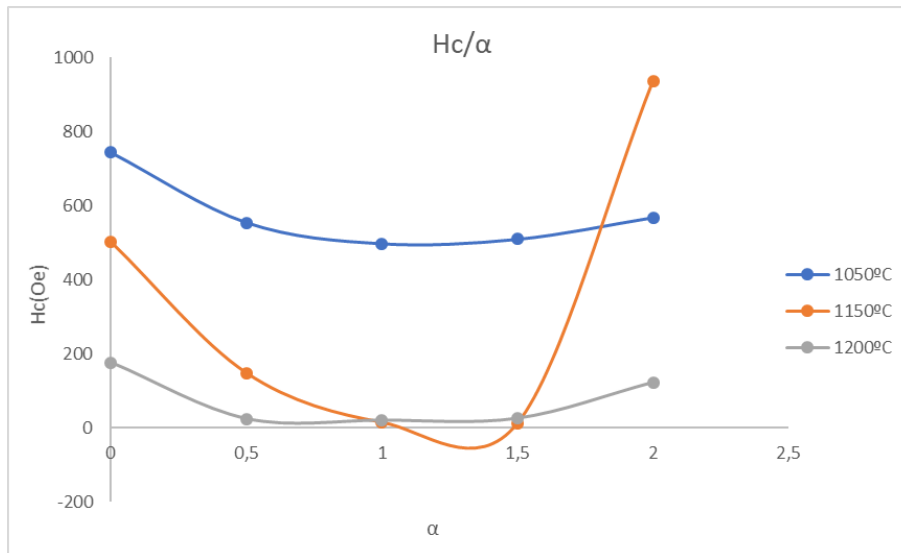


Figura 32. Hc en función de la cantidad de Ba de la muestra

F. Song publicó en 2010 una serie de artículos de estudios donde detalla la preparación de ferritas cuya composición fue $Ba_xSr_{1-x}M$ sinterizadas a una temperatura de 1000°C . En ellas observó como la imanación máxima y el campo coercitivo disminuía a medida que aumentaba la cantidad de bario de la muestra [12]. En nuestro caso, para una temperatura próxima a ésta y una composición similar, se observa una tendencia uniforme a mantenerse en estos valores. Se percibe que ésta se rompe para la temperatura de 1150°C , posiblemente debido al cambio de fase de M a Y producido principalmente en esta temperatura.

7. CONCLUSIONES

Se han fabricado varias series de muestras correspondientes a la fase Y de magnesio en el sistema bario-estroncio. Teniendo en cuenta la experiencia previa en este sistema con sustituciones metálicas, se han elegido temperaturas intermedias entre 1050°C a 1200°C .

En este trabajo se muestra que a temperatura 1050°C es insuficiente para formar la fase Y en algunas de las composiciones estudiándolas por caracterización estructural de rayos X y tras un estudio de los resultados de histéresis.

Se han medido los ciclos de histéresis de todas las muestras, encontrando un comportamiento bastante variable, teniendo en cuenta el rango de temperaturas y sobre todo, el rango de sustitución de bario y estroncio.

Como se ha mencionado previamente, las medidas de histéresis apuntan a que el rango de formación de la fase Y es más estrecho que otras familias similares.

Además se llega a la conclusión de que las composiciones más interesantes bajo el punto de vista de posibles aplicaciones multiferroicas son las composiciones de bario y estroncio por igual (Ba10) y las de Ba05. En ellas se observa que a la temperatura de 1150°C , los ciclos presentan unas formas que sugieren transiciones de espín a temperatura ambiente.

8. LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Curvas de magnetización y susceptibilidad alrededor de la temperatura de Curie	7
Figura 2. Susceptibilidad y comportamiento de dipolos para distintos tipos de materiales	7
Figura 3. Vista en perspectiva, vista de perfil y vista oblicua de los bloques S, R y T ..	10
Figura 4. Diagrama de composición de las ferritas hexagonales	10
Figura 5. Parámetros de celda a y c de un cristal hexagonal	11
Figura 6. Vistas transversal y en perspectiva de la estructura de tipo M (rojo = O, azul= Fe, verde= Ba)	11
Figura 7. Vistas transversal y en perspectiva de la ferrita tipo Y	12
Figura 8. Vistas en transversal y en perspectiva de la ferrita tipo Z.....	12
Figura 9. Crecimiento global de los imanes permanentes.....	14
Figura 10. Uso de ferritas hexagonales en dispositivos de microondas en EEUU.....	14
Figura 11. Tipos de Fase según compuesto y temperatura a partir del método cerámico.....	16
Figura 12. Difractómetro de Rayos X.....	17
Figura 13. Esquema de montaje experimental en la medición de ciclos de histéresis	18
Figura 14. Componentes del circuito empleado en la medición del ciclo de histéresis	19
Figura 15. Muestras en polvo. Material empleado en la fabricación de ferritas. Balanza de precisión, troquel, mortero.....	22
Figura 16. Difractograma de la muestra Ba10 a 1150°C	23
Figura 17. Difractograma de la muestra Ba05 a 1050°C	24
Figura 18. Difractograma de la muestra Ba05 a 1150°C	24
Figura 19. Difractograma de la muestra Ba05 a 1200°C	24
Figura 20. Difractograma de la muestra Ba00 a 1150°C	25
Figura 21. Ciclo de histéresis para Ba20 en SI	26
Figura 22. Ciclo de histéresis para Ba20 en CGS.....	27
Figura 23. Ciclo de histéresis para Ba05 en CGS.....	28
Figura 24. Ciclo de histéresis para 1200°C en CGS.....	29
Figura 25. Ciclo de histéresis para 1150°C en CGS.....	29
Figura 26. Ciclo de histéresis para 1050°C en CGS.....	30
Figura 27. Ms en función de la temperatura de sinterización.....	31
Figura 28. Mr en función de la temperatura de sinterización	32
Figura 29. Hc en función de la temperatura de sinterización	32
Figura 30. Ms en función de la cantidad de Ba de la muestra	33
Figura 31. Mr en función de la cantidad de Ba de la muestra.....	33
Figura 32. Hc en función de la cantidad de Ba de la muestra.....	34

9. LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Masas atómicas de los elementos químicos	20
Tabla 2. Masas moleculares de los compuestos.....	21
Tabla 3. Cantidades de compuesto para Ba05	21
Tabla 4. Formulación de las distintas muestras	23
Tabla 5. Masa de muestras en polvo alojada en la bobina para medición ciclos histéresis.....	26
Tabla 6. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba20	30
Tabla 7. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba15	30
Tabla 8. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba10	31
Tabla 9. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba05	31
Tabla 10. Valores de Ms,Mr,Hc para Ba00	31

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Dufour, J., Negro, C., Latorre, R., López-Mateos, F., & Formoso, A. (1995). Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. *Revista De Metalurgia*, 31(2), 111–119.
- [2] C Pullar, Robert. *Progress in Materials Science* 57. Elsevier (2012) 1191-1334.
- [3] Cullity B. D., Graham C. D., *Introduction to magnetic materials*. 2^o Edition. Wiley.
- [4] Rajshree B. Jotania and Hardev S. Virk. *Y-Type Hexaferrites: Structural, Dielectric and Magnetic Properties*. Department of Physics, University of Science, Gujarat University (2012).
- [5] Tsuyoshi Kimura. *Magnetoelectric Hexaferrites*. *Annual Review of Condensed Matter Physics*(2012). Volume 3, 93-110.
- [6] E. P. Wohlfarth. *Ferromagnetic materials. A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. Volume 3. North-Holland
- [7] JCPDS-International Centre of Diffraction Data.
- [8] Martha Pardavi-Horvath. *Microwave applications of soft ferrites*. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2000), 171-173
- [9] P. Hernández-Gómez, D. Martín, C.Torres, J.M Muñoz. *Broadband transverse susceptibility in multiferroic Y-type hexaferrite $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$* . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Volume 506.
- [10] G. Albanese. *Recent advances in hexagonal ferrites by the use of nuclear spectroscopic methods*. *Journal de Physique Colloques*, 1977, 38 (C1), pp.C1-85-C1-94.
- [11] Martín González, Daniel. *Fabricación y caracterización de cerámicas ferrimagnéticas*. Trabajo fin de grado, UVA (2016).
- [12] Song F, Shen X, Xiang J, Zhu Y. *Low magnetic field reversal of electric polarization in a Y-type hexaferrite*. *Journal of Alloys and Compounds*.
- [13] *Periodic Table of the Elements*.
- [14] Franco Jona, G. Shirane. *Ferroelectric crystals* (1993).
- [15] A.J. Moulson and J.M. Herbet. *Electroceramics: materials, properties, applications* (2003),469-546.
- [16] Latorre Darde, Ricardo. *Síntesis de hexaferritas de bario y de estroncio por oxiprecipitación de lejías ferrosas cloruradas*(1997). Tesis (20-31).
- [17] Suazo López, Marcos. *Fabricación y caracterización de ferritas hexagonales: fase Y con sustitución de Zn*. Trabajo fin de grado,UVA.
- [18] C. Suryanarayana M. Grant Norton. *X-Ray Diffraction, A practical Approach*. Springer Science+Business Media New York.
- [19] Min Zhang, Jianming Dai, Lihua Yin, Xiangkai Kong, Qiangchun Liu, Zhenfa Zi, Yuping Sun, *Journal of Alloys and Compounds* (2016).Volume 689, 75-80.