



Universidad de Valladolid
Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

**Fabricación y caracterización de cerámicas ferrimagnéticas:
Hexaferritas de fase Y**

Autor:

Daniel Martín González

Tutor:

Pablo Hernández Gómez

ÍNDICE

Resumen/Abstract	3
CAPÍTULO 1	4
1.1 Introducción	4
1.2 Tipos de comportamientos magnéticos	5
1.3 Ferritas	8
1.3.1 Tipos de ferritas.....	9
1.4 Estructura de las ferritas hexagonales	10
1.4.1 Estructura de la ferrita hexagonal tipo M ($BaFe_{12}O_{19}$)	13
1.4.2 Estructura de la ferrita hexagonal tipo Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$).....	15
1.4.3 Estructura de la ferrita hexagonal tipo Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$).....	16
1.5 Aplicaciones de las ferritas.....	18
CAPÍTULO 2	21
2.1 Método cerámico	21
2.2 Métodos especiales.....	22
2.3 Medición de los ciclos de histéresis.....	23
2.4 Preparación de muestras	26
2.4.1 Cálculo de las proporciones de cada componente	27
2.5 Obtención de las ferritas	32
CAPÍTULO 3	34
3.1 Presentación de resultados.....	34
3.2 Conclusiones.....	50
ANEXO A.....	51
Lista de figuras	52
Lista de tablas.....	54
BIBLIOGRAFÍA	55

Resumen

Los materiales ferrimagnéticos cerámicos son conocidos desde los años 50 y su uso está muy extendido por la sencillez y bajo coste de producción, y por la posibilidad de ajustar sus propiedades físicas con las adecuadas sustituciones en su composición, así como el amplio rango de aplicaciones que se emplean tanto en imanes permanentes como en dispositivos de alta frecuencia. En concreto, las ferritas hexagonales tipo Y de cobalto y con cierta sustitución de bario por estroncio poseen un comportamiento magnético especial, al cambiar la dirección de imanación por una estructura helimagnética, presentando el efecto magnetoelectrico (la aparición de polarización eléctrica cuando se aplica un campo magnético). Este efecto es de gran interés en la actualidad, y se está investigando sinterizar materiales que presenten esta propiedad a temperatura ambiente.

El trabajo comienza con una descripción teórica de las propiedades magnéticas de los materiales con especial interés en las ferritas hexagonales tipo Y, y sus aplicaciones actuales. El siguiente capítulo se centra en el procedimiento experimental de la fabricación de ferritas tipo Y y la medición de los ciclos de histéresis que presentan dichos materiales. Por último, se presentan los resultados obtenidos, comentando la relación existente entre estos y su fase cristalina.

Abstract

Ferrimagnetic ceramic materials are known since the 50s and its use is very extended for simplicity and low cost of production, and for the possibility of adjusting their physical properties whith appropriate substitutions in its composition, as well as the wide range of applications used in both permanet magnets and high frequency devices. In particular, hexagonal Y ferrites of cobalt and some substitution of barium stroncium have a special magnetic behavior, by changing the magnetization direction for a helimagnetic structure, presenting the magnetoelectric effect (the appearance of electric polarization when a magnetic field is applied). Nowadays, this effect is of great interest, and is being investigated to sinter materials having this property at room temperature.

This work begings with a theoretical description of the magnetic properties of materials with a special interest in hexagonal Y ferrites and their current applications. The following chapter focuses on the experimental procedure of producing Y ferrites and measuring the hysteresis loops having such materials. Finally, the results obtained are presented, discussing the relation between them and its crystalline phase.

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción

El comportamiento magnético de los átomos y moléculas viene determinado por el momento dipolar magnético. Éste depende solo de la distribución de corriente y es independiente del origen de coordenadas elegido. Se puede expresar de la siguiente manera:

$$\vec{m} = \frac{1}{2} \int \vec{r} \times \vec{J}(r) dv \quad (1.1)$$

La imanación del material se define como momento magnético por unidad de volumen:

$$M = \frac{m}{V} \quad (1.2)$$

La respuesta de un material ante un campo magnético H es una determinada magnetización o imanación. La respuesta ante este campo se puede evaluar también con la inducción magnética B . La relación entre estas magnitudes viene dada por:

$$B = \mu H = \mu_0(H + M) \quad (1.3)$$

Donde μ es la permeabilidad del medio y μ_0 es la permeabilidad del vacío y

El cociente entre M y H se le llama susceptibilidad magnética:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (1.4)$$

La susceptibilidad indica cómo responde un material ante un campo magnético aplicado.

Los átomos, iones o moléculas que componen la materia se pueden considerar formados por cargas eléctricas en movimiento describiendo órbitas cerradas. Por lo tanto, se podría definir una densidad de corriente atómica, que según su simetría dará lugar a dos tipos de átomos:

- Átomo magnético: posee momento dipolar permanente.
- Átomo no magnético: no posee momento dipolar permanente.

Se pueden distinguir 5 tipos de materiales según su comportamiento magnético, que se detallan a continuación [1].

1.2 Tipos de comportamientos magnéticos

→ Diamagnetismo

Es característico de los materiales cuyos átomos no tienen momento magnético permanente. Sobre todo, se da en sistemas con estructura de capas llenas, cuyos electrones están apareados.

Cuando se aplica un campo magnético a un material de este tipo, se induce una débil imanación en sentido opuesto al mismo, que no cambia con la temperatura. Es decir, son materiales con una susceptibilidad magnética débil y negativa.

→ Paramagnetismo

Es característico de los sistemas cuyos átomos tienen momento magnético permanente, pero que en ausencia de campo están orientados al azar. Esto da un momento neto igual a cero.

Cuando se le aplica un campo magnético, se induce una débil imanación en el sentido del mismo con una acusada dependencia de la temperatura. Es decir, son materiales con una susceptibilidad magnética débil y positiva dada por la ley de Curie:

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (1.5)$$

Con C una constante positiva.

→ Antiferromagnetismo

Es característico de los sistemas cuyos átomos poseen momento dipolar permanente, que en ausencia de campo se encuentran orientados antiparalelamente. Esto da un momento neto igual a cero.

Cuando se le aplica un campo magnético, se induce una débil imanación en el sentido del mismo. Este tipo de materiales, tienen una temperatura (temperatura de Neel) por encima de la cual se comportan como paramagnéticos. Para esta temperatura se produce un máximo en la susceptibilidad.

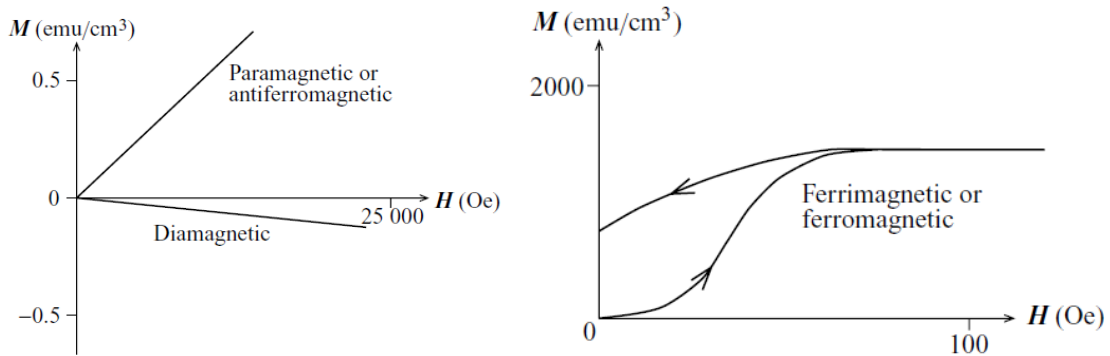


Figura 1. Respuesta característica de $M(H)$ para diferentes tipos de materiales magnéticos [1]

→ Ferromagnetismo

Es característico de los materiales con momento magnético neto permanente al presentar imanación espontánea porque sus momentos tienden a acoplarse paralelamente entre sí.

Cuando se le aplica campo magnético, se producen los denominados ciclos de histéresis (ver figura 2). Se puede representar B frente a H o M frente a H , aunque en este trabajo se usará la primera opción. De los ciclos de histéresis se obtienen los parámetros característicos:

- Imanación de saturación M_s : es la máxima imanación que puede alcanzar el material al aplicarle un campo externo H .
- Imanación remanente M_r : es la imanación que tiene el material cuando el campo externo se hace cero.
- Campo coercitivo intrínseco H_{ci} : es el campo que hay que aplicar a la muestra para anular la imanación remanente. A partir de ahora se referirá a él simplemente como H_c .

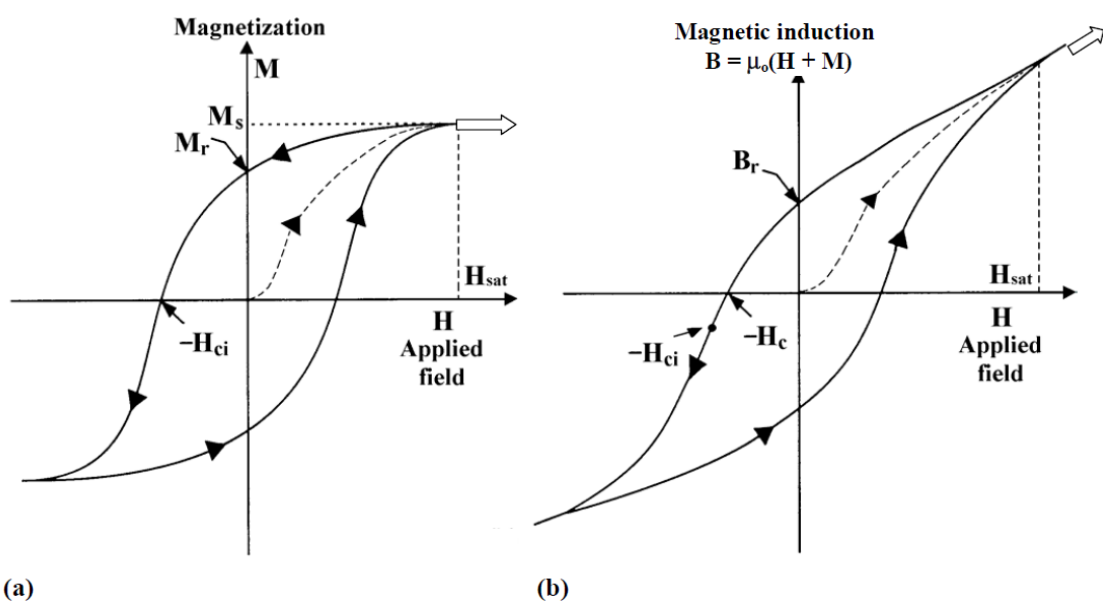


Figura 2. Curvas de histéresis características de materiales ferromagnéticos. (a) representa $M(H)$ (b) representa $B(H)$ [2]

Estos materiales no responden igual en todo el rango de temperaturas. Al superar la temperatura de Curie del material se rompe el acoplamiento paralelo entre los momentos magnéticos y se vuelve paramagnético. Entonces siguen la ley de Curie-Weiss:

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (1.6)$$

Con $T \geq \theta$

En la región ferromagnética el material se distribuye en una serie de dominios, en los que la imanación es uniforme e igual a M_s . Estos dominios se alinean paralelamente solo al aplicar un campo lo suficientemente grande, con lo que se alcanzaría la saturación.

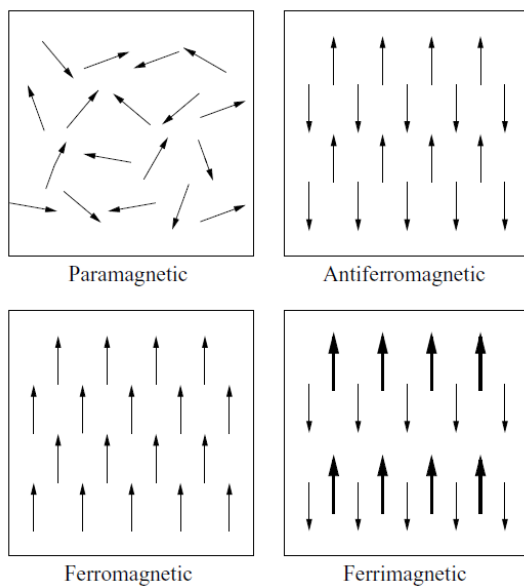


Figura 3. Alineación de los momentos magnéticos en materiales magnéticos [1]

→ Ferrimagnetismo

Es característico de los materiales con momento magnético neto permanente al presentar imanación espontánea porque sus momentos magnéticos tienen a acoplarse antiparalelamente sin producirse cancelación entre ellos.

Al igual que ocurre con el ferromagnetismo, se producen ciclos de histéresis cuando se aplica un campo externo. Por encima de la temperatura de Curie del material se rompe el acoplamiento de momentos y pasan a tener un comportamiento paramagnético. Para la región ferrimagnética el material está formado por dominios y el comportamiento es similar a los materiales ferromagnéticos.

1.3 Ferritas

Los materiales ferrimagnéticos son comúnmente llamados ferritas, siendo la magnetita (Fe_3O_4) quizá la más conocida por todos. Son en los que se va a centrar este trabajo por lo que se dará una descripción más detallada.

En el apartado anterior se han descrito brevemente estos materiales y comparándolos con los ferromagnéticos se puede ver una gran similitud. Sin embargo, la mayor diferencia entre estos materiales es que los ferromagnéticos en general son metales y por lo tanto buenos conductores, mientras que las ferritas son óxidos y por tanto buenos aislantes otorgándoles propiedades muy atractivas para numerosas aplicaciones.

Otra diferencia entre estos dos tipos de materiales se da en la imanación. Para el ferromagnetismo, ésta decrece gradualmente con la temperatura hasta anularse a una cierta temperatura, mientras que para las ferritas el comportamiento es algo más complejo. Incluso para algunos tipos de ferritas cerca de la temperatura de Curie aparece otra temperatura de compensación en la que la imanación se hace cero (figura 4.)

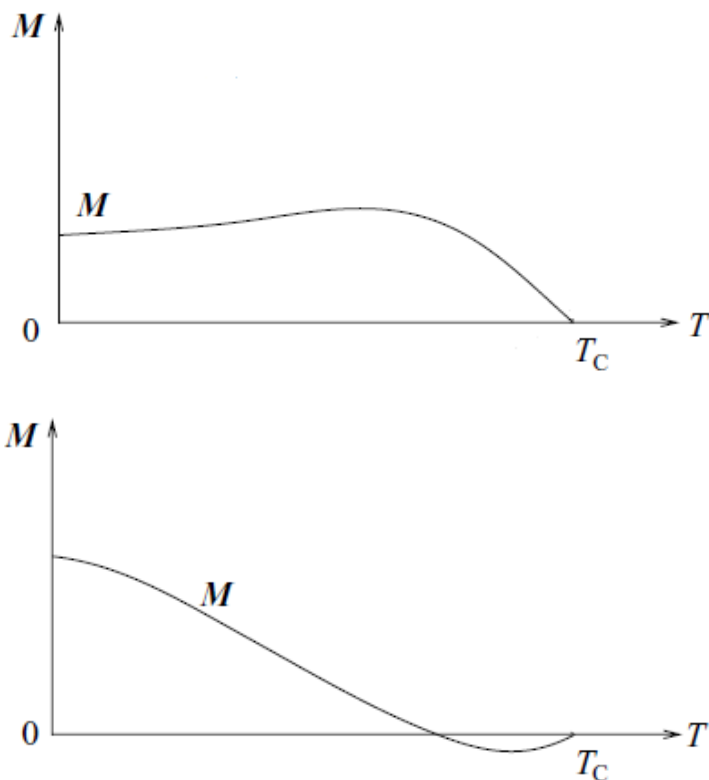


Figura 4. Imanación característica de los materiales ferrimagnéticos en función de la temperatura [1].

Las ferritas de mayor interés tecnológico aplicado son las ferritas de espinela, los granates y las ferritas hexagonales.

Se usan sobre todo para aplicaciones de alta frecuencia porque al aplicar un campo alterno no se inducen corrientes indeseables en materiales aislantes como éstos. Se da una descripción de estos materiales a continuación, centrado sobre todo en las ferritas hexagonales [1].

1.3.1 Tipos de ferritas

→ Ferritas espinela

Son ferritas de estructura cúbica con posiciones tetraédricas y octaédricas que responden a la fórmula $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ donde Me^{2+} representa un ión metálico divalente. Si Me es un ión ferroso se obtiene la magnetita (primer imán conocido por el hombre, con el que se fabricaron las primeras brújulas).

En general son materiales blandos (con ciclos de histéresis estrechos). Además, su alta permeabilidad y magnetización de saturación y la baja conductividad eléctrica les hacen apropiados para usarlos como núcleos para bobinas de inducción magnética operando a altas frecuencias. La alta permeabilidad concentra el flujo magnético dentro de la bobina mejorando su inductancia y su alta resistividad eléctrica reduce la formación de las corrientes inducidas.

→ Granates

Llamadas así estas ferritas por tener la misma estructura que la del mineral granate ($Mn_3Al_3Si_3O_{12}$). Estas ferritas responden a la fórmula $\{R_3^{3+}\}_c [Fe_2^{3+}]_a (Fe_3^{3+})_d O_{12}$ donde a representa posiciones octaédricas, d posiciones tetraédricas y c dodecaédricas. R representa al itrio o a una tierra rara desde Gd al Lu. Los iones trivalentes de hierro pueden ser fácilmente sustituidos por aluminio o galio.

La resistividad de los granates es muy alta por lo que se usan en aplicaciones de microondas. Además, algunas ferritas de este tipo poseen una temperatura de compensación que se puede aprovechar para aplicaciones más específicas.

→ Ferritas hexagonales

Por lo general son materiales duros (ciclos de histéresis anchos), por lo que son usados habitualmente como imanes permanentes. Esto unido a la poca costosa elaboración de estos materiales y la facilidad de darles cualquier forma a partir de granos de este material los hace muy usados.

Sin embargo, se verá más adelante que la ferrita hexagonal de este trabajo es blanda, teniendo unas aplicaciones más parecidas a los granates.

A continuación, se hace una descripción de la estructura de las ferritas hexagonales, que son las estudiadas en este trabajo [3], [4].

1.4 Estructura de las ferritas hexagonales

Las ferritas hexagonales se suelen clasificar en 6 grupos: tipo M ($BaFe_{12}O_{19}$), tipo W ($BaMe_2Fe_{16}O_{27}$), tipo U ($Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$), tipo X ($Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$), tipo Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$) y tipo Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$), donde Me representa iones metálicos divalentes. La composición de estas ferritas se puede representar en la figura 5.

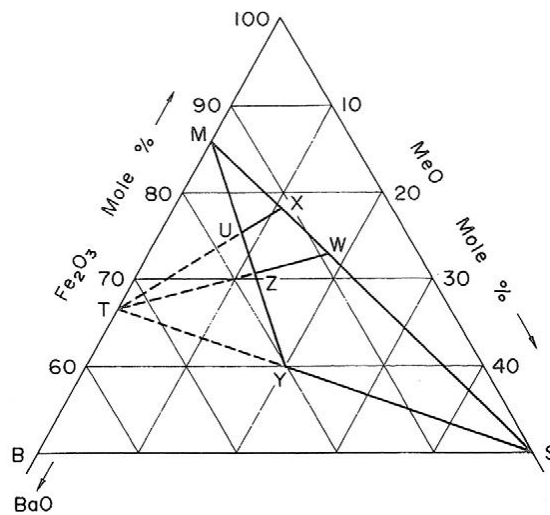


Figura 5. Diagrama de composición de las ferritas hexagonales [4].

Además de esos tipos de ferritas hexagonales hay muchos subgrupos caracterizados (ver por ejemplo [5]).

Para describir un cristal hexagonal, se necesitarían tres índices de Miller: h, j, k, l. El eje principal va en la dirección (0,0,0,1) a lo largo de la dirección del cristal, mientras que los otros tres se encuentran en la base, perpendiculares a este eje, y separados una distancia de 120° entre ellos. El eje principal se nombra con la letra “c”, mientras que los otros tres, son iguales, no haciendo falta más que un parámetro “a” para nombrarlos.

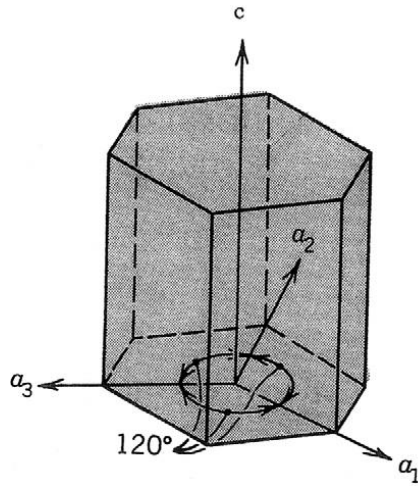


Figura 6. cristal hexagonal mostrando los parámetros a y c [4].

Las ferritas hexagonales tienen una dirección de magnetización preferida, siendo habitualmente paralela al eje c debido a la estructura cristalográfica. Esto se debe a que la anisotropía cristalina magnética es uniaxial. Este tipo de anisotropía permite que algunas ferritas no tengan la dirección de magnetización paralela al eje c. En lugar de eso tienen un plano de magnetización perpendicular al eje c, como es el caso de casi todas las ferritas de tipo Y a temperatura ambiente y todas las que contienen Co_2 . Las de Cu son las únicas ferritas tipo Y que han sido encontradas con un eje de magnetización paralela al eje c.

Además, las ferritas suelen tener rangos de temperatura en los que la anisotropía magnética cambia de dirección. Por ejemplo, en el caso de la ferrita tipo Y de cobalto, por debajo de -58°C tiene un cono de magnetización, en lugar de un plano como ocurre entre esta temperatura y la de Curie (ver figura 7). A esta anisotropía se la suele llamar helimagnética.

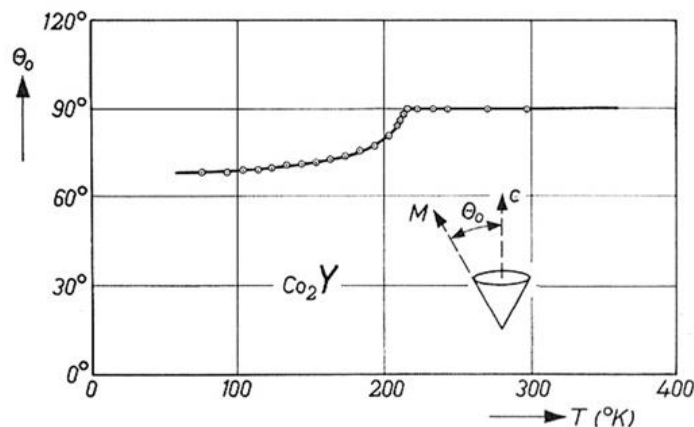


Figura 7. Representación del ángulo que forman M con el eje c en función de T [3] y [4].

Todas las ferritas hexagonales se pueden descomponer en dos o tres bloques básicos:

- **Bloque S:** Consiste en dos bloques de espinela. Tiene la fórmula $Me_2Fe_4O_8$ donde Me representa un ión metálico divalente (ver figura 8). Cada bloque S, está formado por dos capas de cuatro átomos de oxígeno entre las que se encuentran tres átomos metálicos. Estos átomos se distribuyen en 4 posiciones octaédricas donde un catión metálico está rodeado por 6 aniones de oxígeno, y 2 posiciones tetraédricas donde 4 aniones de oxígeno rodean un catión metálico.
- **Bloque R:** Consiste en 3 capas hexagonales compactas de cuatro átomos de oxígeno cada una, aunque uno de los átomos de oxígeno de la capa del medio es reemplazado por un átomo de bario, que da la fórmula: $BaFe_6O_{11}$. Hay 5 posiciones octaédricas y 5 posiciones de estructura bipiramidal trigonal donde el catión está rodeado de 5 aniones de oxígeno (ver figura 8).
- **Bloque T:** Consiste en 4 capas de oxígeno con un átomo de bario reemplazando uno de oxígeno en cada una de las dos capas del medio, que da la fórmula: $Ba_2Fe_8O_{14}$. Hay 2 posiciones tetraédricas y 6 posiciones octaédricas (ver figura 8).

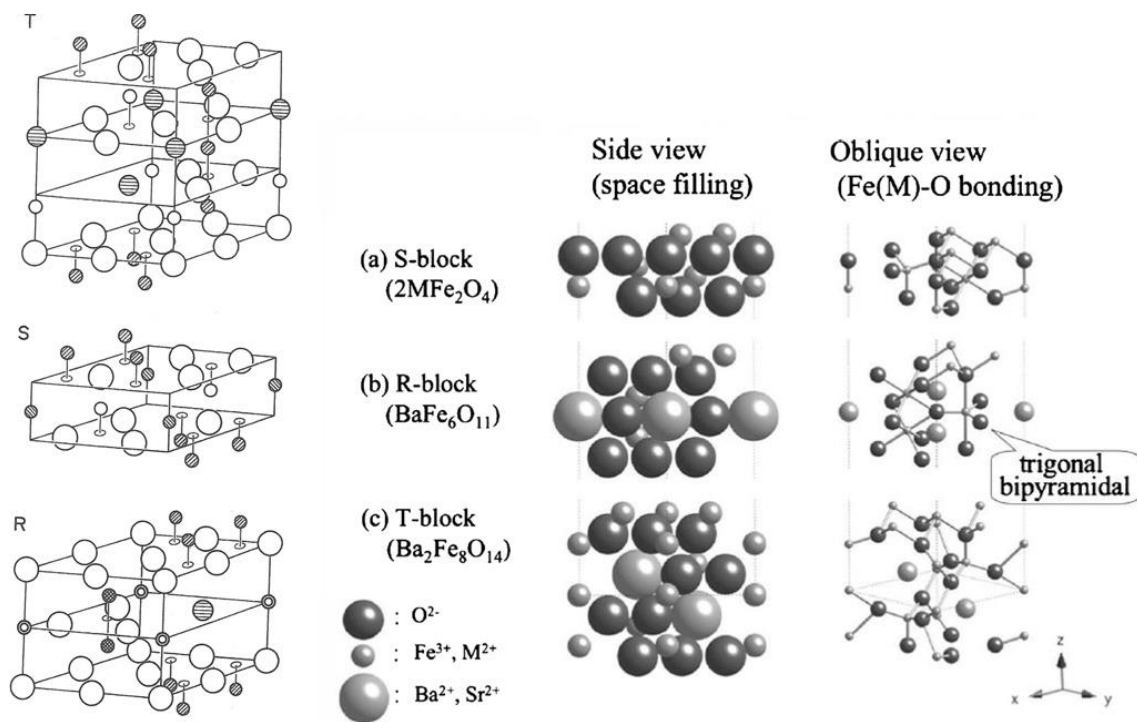


Figura 8. De izquierda a derecha: vista en perspectiva de los bloques R, S y T; vista de perfil y vista oblicua [4]

En la tabla 1 puede verse la orientación de los momentos magnéticos de cada bloque.

Block	Tetrahedral ions (surrounded by 4 oxygen ions)	Octahedral ions (surrounded by 6 oxygen ions)	Ions with fivefold coordination
R	—	3 \uparrow ϕ 2 \downarrow ϕ	1 \uparrow ϕ
S	2 \downarrow ϕ	4 \uparrow ϕ	—
T	2 \downarrow ϕ	4 \uparrow ϕ 2 \downarrow ϕ	—

Tabla 1. N° de iones metálicos en los distintos lugares de los bloques R, S y T. Las flechas indican las direcciones relativas de sus momentos magnéticos [3]

Vista la composición de cada bloque en los que se descomponen las ferritas hexagonales ya se puede analizar la estructura de los compuestos que se van a discutir en este trabajo [3], [4].

1.4.1 Estructura de la ferrita hexagonal tipo M ($BaFe_{12}O_{19}$)

El tipo M tiene la misma composición química que la magnetoplumbita: ($PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{22}$). Si se describe como una estructura por bloques, sería una composición RSR^*S^* , donde los bloques R^* y S^* se obtienen haciendo una rotación de 180° de los bloques R y S alrededor del eje c. El acoplo entre estos dos bloques da una estructura representada en la figura 9. La estructura resultante sería $2(BaFe_{12}O_{19})$, es decir, la celdilla unidad estaría compuesta por dos moléculas.

En la figura 9 pueden verse las orientaciones de los momentos magnéticos de la celdilla unidad. De ahí se deduce que la resultante de la magnetización de los iones está orientada en la dirección del eje c. Además, las ferritas tipo M son duras (con ciclos de histéresis anchos).

En la tabla 2 se pueden verse los valores característicos de algunas propiedades magnéticas de estos materiales comparadas con las de otras ferritas hexagonales. H_c no se precisa pues varía mucho con el método de fabricación.

Ferrite	Formula	M_s (A m ² kg ⁻¹)	H_c	Isotropic M_r/M_s	T_c (°C)
BaM	BaFe ₁₂ O ₁₉	72	High	0.50	450
SrM	SrFe ₁₂ O ₁₉	92-74	High	0.50	460
Co ₂ Y	Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	34	Low	0.38	340
Co ₂ Z	Ba ₃ Co ₂ Fe ₂₄ O ₄₁	50	V.low	n/a	410
Co ₂ W	BaCo ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	~50	Low	n/a	490
Co ₂ X	Ba ₂ Co ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	57	V.low	n/a	467
Co ₂ U	Ba ₄ Co ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	50	Low	n/a	434

Tabla 2. Comparación de algunas características magnéticas de BaM, SrM y ferritas hexagonales de cobalto a temperatura ambiente [4].

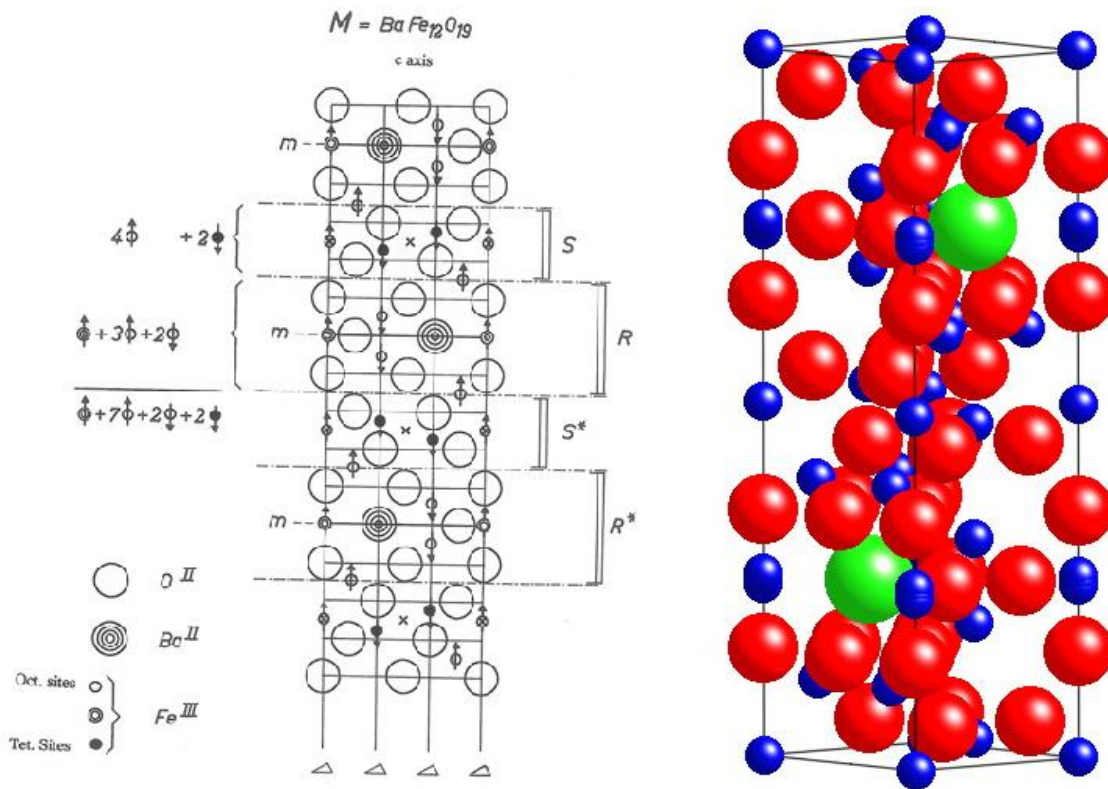


Figura 9. A la izquierda el corte transversal de la estructura tipo M [4]. A la derecha vista en perspectiva de la estructura tipo M (azul=Fe, rojo=O, verde= Ba [6])

1.4.2 Estructura de la ferrita hexagonal tipo Y ($Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$)

Es la fase en que se va a centrar este trabajo. Su estructura puede verse en la figura 10. La celdilla elemental más pequeña con simetría hexagonal contiene 18 capas de oxígeno. Sin embargo, si se consideraran los ejes oblicuos, la celdilla elemental más pequeña contendría solo 8 capas de oxígeno y tendría simetría romboédrica.

Atendiendo a la estructura por bloques, la estructura de esta ferrita es: (TS)''(TS)(TS)'(TS)''(TS)... donde cada ' significa una rotación de 120° [7]. Habitualmente se escribe simplemente $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ que viene representado por la fórmula unidad TS.

También se pueden ver en la figura 10 y en la tabla 3 la orientación de los momentos magnéticos, los cuales están orientados en el plano perpendicular al eje c. Esto es así para todas las ferritas de este tipo a temperatura ambiente excepto las de Cu.

Las ferritas de tipo Y son materiales magnéticos blandos. Se puede observar alguna propiedad magnética característica de esta fase en la tabla 2.

Atom	Position	Nb of ions/f.u.	Block	Coordination	Magnetic moment direction
Me1	6c* _{IV}	1	T	tetrahedral	← spin-down
Me2	6c _{IV}	1	S	tetrahedral	←
Me3	6c _{VI}	1	T	octahedral	←
Me4	3b _{VI}	0.5	S	octahedral	spin-up →
Me5	18h _{VI}	3	T-S	octahedral	→
Me6	3a _{VI}	0.5	T	octahedral	→

Tabla 3. Orientación del momento magnético de los iones del bloque TS de la fase Y: $BaMeFe_6O_{11}$ [7]

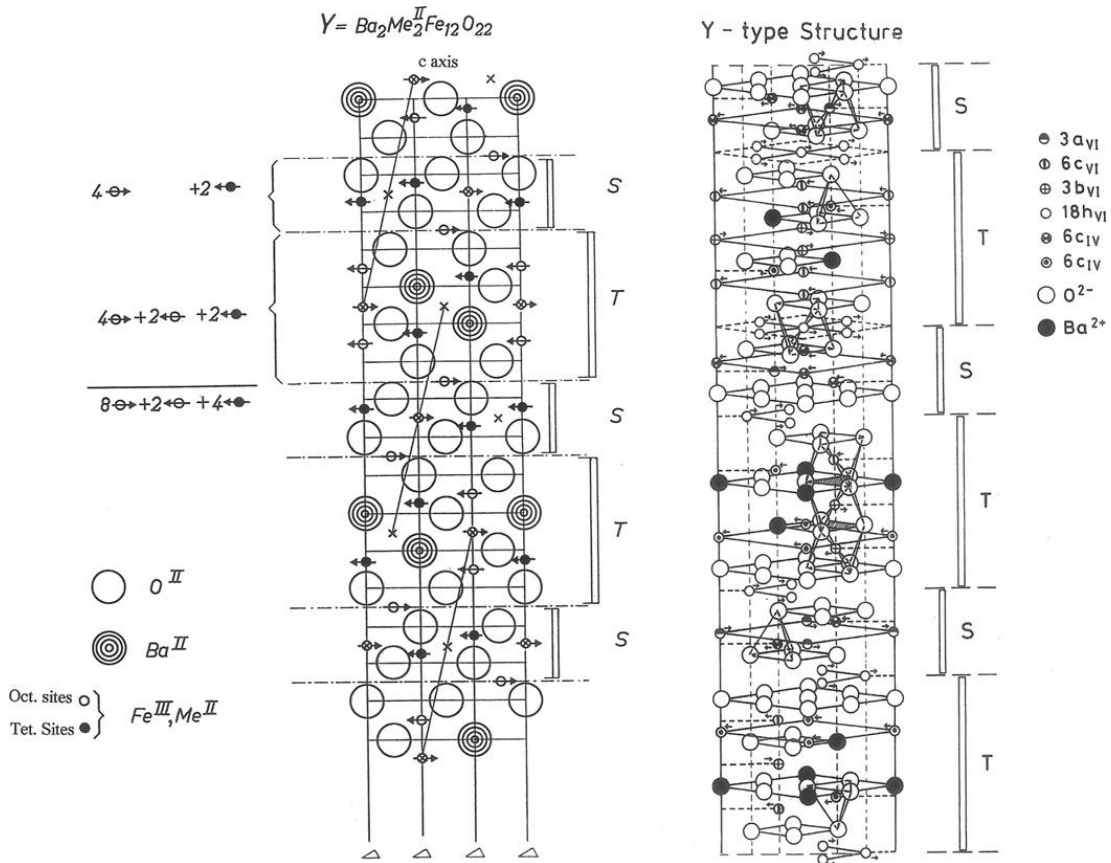


Figura 10. A la izquierda vista transversal de la ferrita tipo Y. A la derecha la vista en perspectiva [4]

1.4.3 Estructura de la ferrita hexagonal tipo Z ($Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$)

Esta estructura se puede estudiar como una composición de M+Y. Sin embargo, para representar la celdilla unidad hace falta dar la estructura de dos moléculas, que usando la estructura de bloques viene dado por: STSRS*T*S*R*, donde * representa un giro de 180° alrededor del eje c (ver figura 11).

Los momentos magnéticos de este tipo de ferrita están orientados en la dirección del eje c, excepto la ferrita tipo Z de cobalto, que están orientados en el plano perpendicular al eje c a temperatura ambiente. En este caso, este material, al igual que la ferrita tipo Y, es un material magnético blando.

Se puede ver algún valor magnético característico de este material en la tabla 2.

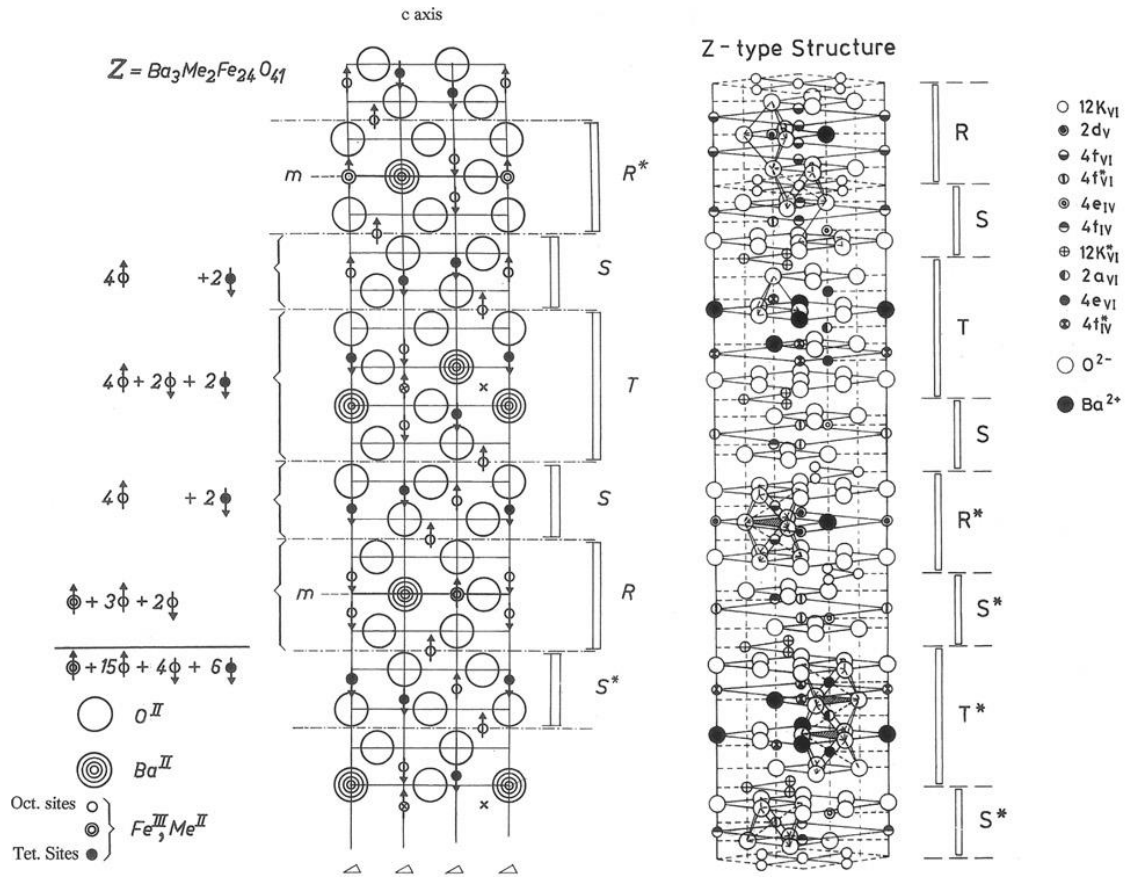


Figura 11. A la izquierda vista transversal de la ferrita tipo Z. A la derecha la vista en perspectiva [4].

1.5 Aplicaciones de las ferritas

En este apartado se darán aplicaciones de las ferritas hexagonales en general, pero buscando sobre todo las que sean favorables para la fase Y, que es en la que se centra el trabajo.

Las ferritas son unos materiales que no pueden ser reemplazadas por ningún otro material magnético por su bajo coste, estabilidad y amplio rango de aplicaciones en núcleos de transformadores, filtros de alta calidad, circuitos de altas frecuencias.

Las ferritas hexagonales de tipo Y fueron las primeras descubiertas en poseen un plano fácil de magnetización perpendicular al eje c a temperatura ambiente.

La mayoría de las ferritas hexagonales son materiales magnéticos duros. Sin embargo, las ferritas hexagonales de tipo Y son materiales magnéticos blandos, lo que es muy importante en muy alta frecuencia (VHF) y ultra alta frecuencia (UHF). Además, estas ferritas tienen una **frecuencia de corte en el rango de los GHz** de aproximadamente un orden de magnitud mayor que las ferritas de espinela. Por eso, las ferritas tipo Y son materiales muy apropiados en chips inductores multicapa (MLCI). [8]

Las ferritas con un plano de polarización no son buenos imanes permanentes, pero la combinación de una **alta permeabilidad** y **baja coercitividad** les hacen unos excelentes imanes blandos para el uso en dispositivos eléctricos, y además sufren **pocas pérdidas magnéticas a altas frecuencias** [4].

→ Dispositivos eléctricos y de microondas.

En el mundo moderno hay una demanda creciente de dispositivos de procesamiento de señal en comunicaciones móviles, detección por radar e instrumentación. Un uso más amplio de dispositivos de microondas en satélites, GPS, comunicaciones inalámbricas, seguridad y defensa, aeronáutica, automoción y aplicaciones de anti-colisión hacen que aumente la producción de estos dispositivos y baje su coste. Las frecuencias requeridas se van convirtiendo cada vez más grandes por lo que se requiere el uso de ferritas hexagonales. Las ferritas son ampliamente utilizadas dispositivos de microondas, aisladores, circuladores y desfasadores. [9], [4]

En la figura 12 pueden verse las bandas estándar de frecuencia internacionales y militares de US y los usos en microondas. Aquellas frecuencias de especial interés en las ferritas hexagonales se encuentran entre 1 y 110 GHz. [4]

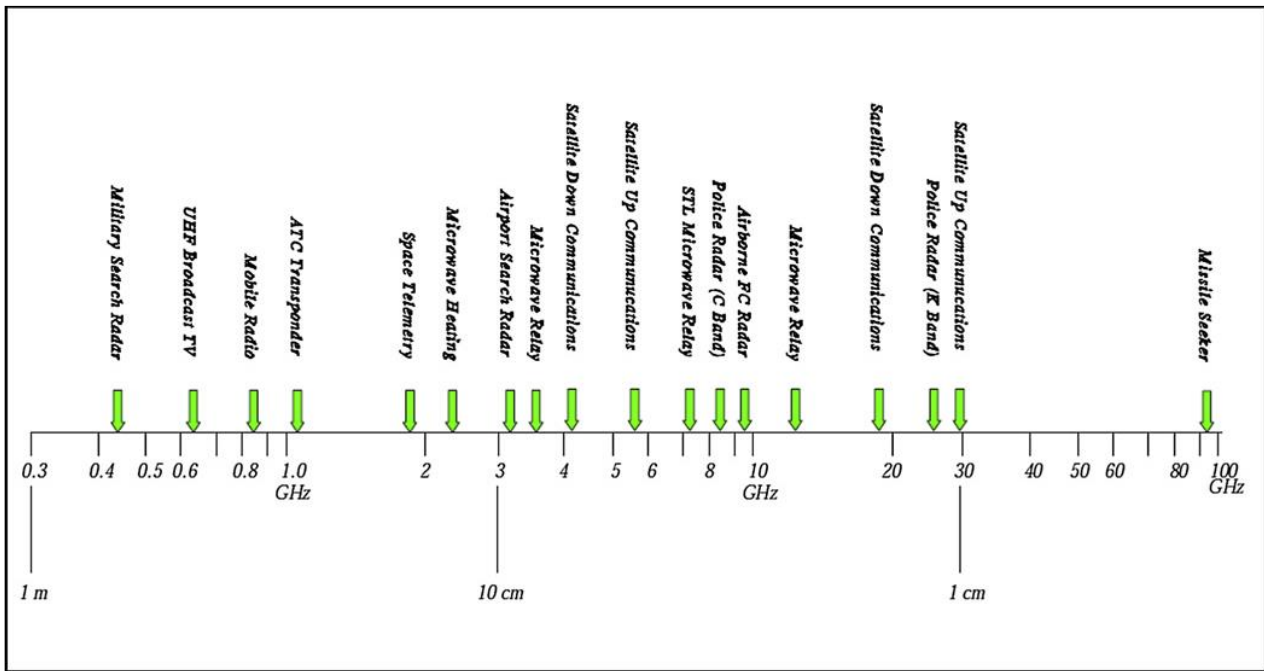


Figura 12. Algunos usos de ferritas hexagonales en dispositivos de microondas en U.S. [4]

→ Materiales magnetoeléctricos

Los materiales magnetoeléctricos ME, son aquellos en los que coexiste el comportamiento magnético ordenado y la ferroelectricidad, de modo que un campo magnético afecta a la polarización eléctrica y el campo eléctrico afecta al orden magnético.

Ha habido una explosión de interés en estos materiales en los últimos años porque tienen multitud de aplicaciones multifuncionales:

- Memorias magnéticas y almacenamiento de datos de lectura-escritura con doble campo.
- Interruptores, sensores, transductores.
- Absorción y resonancia controlada o adaptativa de campos electromagnéticos desde la radiofrecuencia a las microondas.
- Componentes de microondas sintonizables por campo como filtros, osciladores, variadores de fase y duplicadores.

Este comportamiento se puede obtener con composites de materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos, pero resulta muy interesante encontrar un único material donde coexistan ferroelectricidad y ferromagnetismo con acoplamiento directo entre ellos. Lamentablemente, estos materiales son muy difíciles de conseguir porque las condiciones para tener buenas propiedades ferromagnéticas se oponen a tener buenas propiedades ferroeléctricas. En la mayoría de estos casos los materiales que se encuentran se dan a muy bajas temperaturas (<50 K) o a campos aplicados muy altos (>1 T) [4].

Sin embargo, estudios recientes muestran un fuerte efecto ME en algunas ferritas hexagonales con un cono de magnetización (helimagnetismo) [10]. Concretamente se estudió la ferrita $Ba_{1,5}Sr_{0,5}Co_2Fe_{12}O_{22}$ y se comprobó que se puede controlar la magnitud y el signo de la polarización al aplicar un campo magnético hasta los 150K.

Actualmente se investigan composiciones similares con el fin de obtener este mismo efecto a temperatura ambiente.

CAPÍTULO 2

2.1 Método cerámico

La formación de las ferritas requiere la aplicación de diferentes técnicas (unas más complicadas que otras). Además, surge la importancia de la fabricación de estas ferritas con una única fase pues las impurezas pueden repercutir en sus propiedades en dispositivos de alta frecuencia. Encontrar compuestos con una única fase no siempre es posible o requirieren técnicas más sofisticadas [11], [12].

El método cerámico se puede dividir en 4 fases [4], [13]:

→ Mezcla de compuestos

Para la fabricación de una ferrita cerámica se parte de óxidos y carbonatos en polvo en diferentes proporciones. Estos polvos se mezclan y se muelen para obtener una mezcla fina y homogénea de los componentes. Para eliminar el carbono sobrante en forma de CO_2 se calcina a una temperatura determinada para cada compuesto.

Cabe destacar que, si se ha conseguido una mezcla de los componentes a nivel atómico o iónico, la cristalización ocurre a temperaturas más bajas, consiguiendo partículas más pequeñas y temperaturas de sinterización más bajas.

Existen principalmente dos métodos para realizar esta primera etapa: los procesos húmedos y los procesos secos. En los primeros, las mezclas usan una suspensión acuosa y la molienda se realiza en molinos de vibración. Una vez mezclados los componentes hay que eliminar el agua mediante procesos de secado. Para procesos secos, si se desea reducir el tamaño del grano, se recurre a molinos de bolas.

→ Moldeado y compactación

En esta etapa se procede al prensado para conseguir una estructura rígida de los polvos y la forma deseada de la muestra. La forma más común es introducir los polvos en un troquel y aplicar una determinada presión. Para ello a veces se recurre al uso de lubricantes para evitar la abrasión de las partículas con las paredes del troquel. Además, en ocasiones es preferible añadir algún líquido que lo que hace es reducir la presión necesaria para compactar la muestra.

→ Sinterización

Las muestras se someten a un tratamiento térmico elegido con la ayuda de diagramas de fase (si se dispone de él), para obtener la fase deseada del producto. Además, se ha de tener en cuenta que el tamaño de grano crece con el tiempo y con la temperatura de sinterización.

→ Mecanizado y pulimentado final

Esta fase está destinada únicamente para fines industriales, en la que se prepara la muestra para su futura utilización.

Además del método cerámico hay otros métodos más novedosos.

2.2 Métodos especiales

En los numerosos métodos de este tipo se suele añadir una solución acuosa a los componentes para mezclarlos. De esta forma se consiguen partículas más pequeñas y, por tanto, temperaturas de sinterización bastante inferiores. Entre ellos se encuentran el de la coprecipitación, sol-gel, hidrotermal.... No se detallarán, pues no se van a usar en este trabajo, pero se puede consultar la bibliografía para una explicación detallada [4].

Cabe destacar que para mezclas no estequiométricas generalmente no se obtiene una única fase de la ferrita hexagonal. Dependiendo de la temperatura de sinterizado, la siguiente gráfica muestra las diferentes fases que se pueden conseguir:

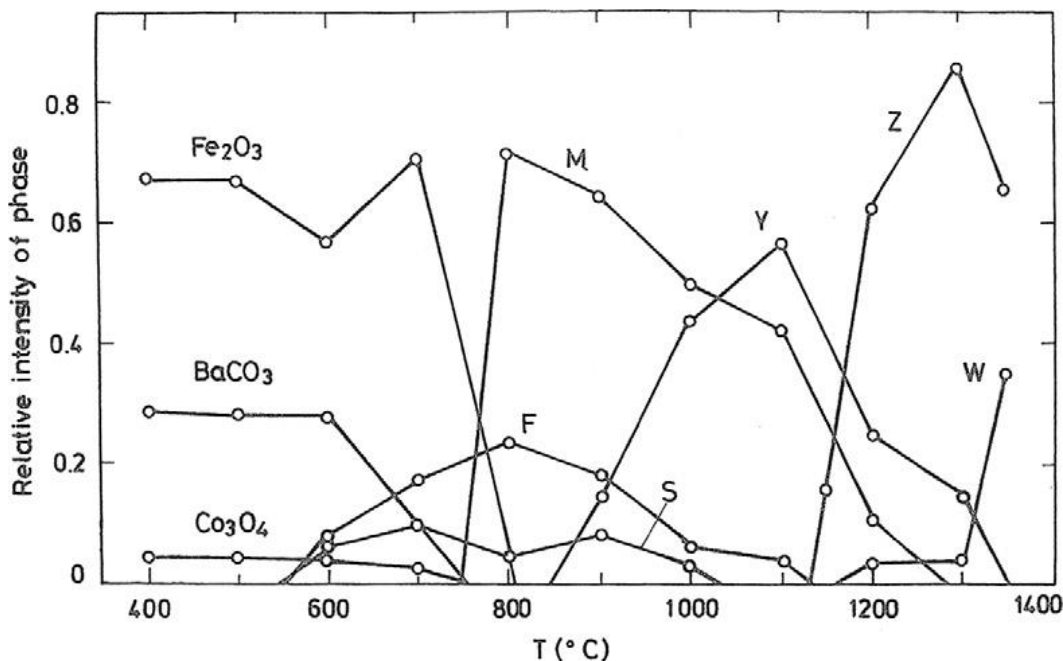


Figura 13. formación y estabilización de diferentes fases para muestras no estequiométricas a partir de BaO-Fe₂O₃-CoO por el método cerámico [4]

Por lo tanto, si se sinteriza un compuesto no estequiométrico a 1100°C para obtener la fase Y, solo se podrá obtener en aproximadamente un 60%. Sin embargo, esa gráfica solo es orientativa. Aun así, puede servir de referencia, para ver el rango de temperaturas a las que se forma cada fase. Por lo general a mayor concentración de Fe_2O_3 mayor es la temperatura de sinterización.

2.3 Medición de los ciclos de histéresis

El objetivo de este apartado es conseguir obtener la representación de la imanación del material frente al campo magnético aplicado, es decir, $M(H)$. Por lo tanto, hay que conseguir la lectura de un canal proporcional al campo magnético y otro a la imanación. El circuito empleado para ello se representa en la figura 14:

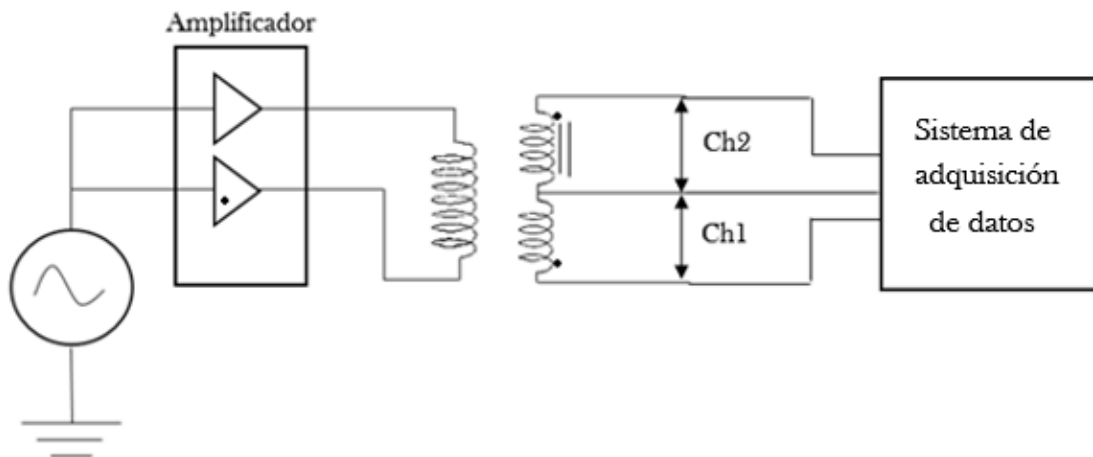


Figura 14. Esquema del montaje experimental en la medición de los ciclos de histéresis.

El material empleado consiste en:

- Generador de onda sinusoidal: Agilent 33220A.
- Amplificador de señal: amplificador de audio CrestAudio de 1000W.
- Sistema de adquisición de datos: Agilent U2542A.
- 4 bobinas, iguales dos a dos. Las dos bobinas más pequeñas (bobinas secundarias) tienen un compartimento en su interior de volumen $V = 0,16384 \text{ cm}^3$ en el que se le puede introducir la muestra magnética en polvo.

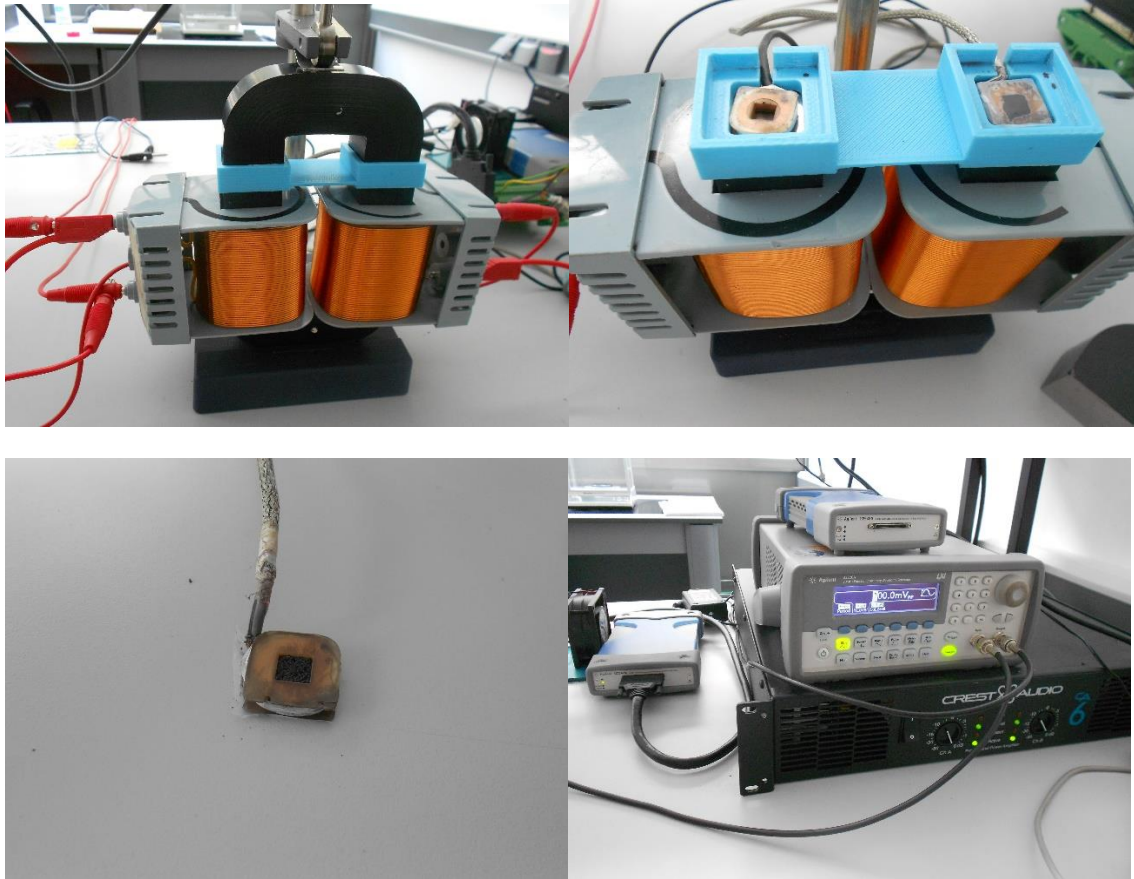


Figura 15. Componentes del circuito empleado en la medición de los ciclos de histéresis.

Se genera una señal sinusoidal de 50Hz de hasta 1,3V. Esta señal se lleva a los dos canales del amplificador. Las dos señales obtenidas, al estar en contrafase, se suman en los dos bobinados que forman el primario, estando conectadas las líneas de campo magnético mediante un núcleo magnético, como se ve en la figura 14. Además, en el interior de ese núcleo magnético se encuentran dos bobinados secundarios idénticos y desfasados uno del otro, teniendo uno de ellos la muestra que se quiere medir, y el otro vacío. De ese modo, el campo magnético creado por el primario induce sendas fuerzas electromotrices en los secundarios, que son capturadas en dos canales del sistema de adquisición de datos, el cual envía esa información a un ordenador de control.

En el ordenador se procesa esa información mediante sendos circuitos RC (ver figura 16). En el ordenador están seleccionados los parámetros R y C adecuados y calcula la diferencia de potencial del condensador.

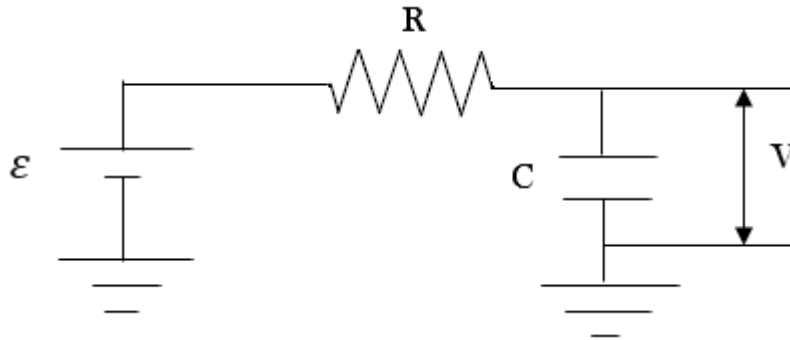


Figura 16. Circuito RC simulado por el ordenador

Este es un circuito pasa-baja, de modo que a frecuencias inferiores a la de corte la señal pasa sin pérdida de amplitud. Sin embargo, este circuito tiene la propiedad de que a frecuencias bastante superiores a la de corte, la diferencia de potencial entre los extremos del condensador es proporcional a la integral de la señal de entrada, que en este caso es la f.e.m. inducida de cada bobinado secundario. Por eso se le puede llamar también circuito integrador.

Para cada uno de los dos canales de acuerdo con la ley de Faraday, se sabe que

$$|\varepsilon| = N \frac{d\phi_m}{dt} \quad (2.1)$$

Donde N es el nº de espiras de una de las bobinas secundarias y ϕ_m es el flujo magnético.

El voltaje hallado por el ordenador en el circuito integrador es:

$$V = \frac{1}{C} \int I dt = \frac{1}{RC} \int \varepsilon dt = \frac{N\phi_m}{RC} = \frac{NS}{RC} B = kB \quad (2.2)$$

Con S la sección de la bobina. Además, los parámetros N, S, R y C se engloban en una misma constante k para los dos canales pues el procesamiento en ambos canales es idéntico.

Ahora bien, el canal 1 recoge la f.e.m. de la bobina vacía, mientras que el canal 2 hace lo propio con la bobina que tiene en su interior un material magnético. Por lo tanto:

$$V_1 = kB_0 = k\mu_0 H \quad (2.3)$$

$$\mu_0 H = \frac{V_1}{k} \quad (2.4)$$

Por tanto, de la medida del canal 1 se obtiene información del campo magnético H.

El canal 2 por su parte mide la f.e.m. de la bobina con el material magnético en estudio.

$$V_2 = kB = k\mu_0(H + M) \quad (2.5)$$

$$\mu_0H + \mu_0M = \frac{V_2}{k} \quad (2.6)$$

$$\mu_0M = \frac{V_2}{k} - \mu_0H \quad (2.7)$$

Sustituyendo la expresión (2.4) en la (2.7) resulta:

$$\mu_0M = \frac{V_2 - V_1}{k} \quad (2.8)$$

De este modo se ha conseguido una lectura de valores de M (2.8) y otra de H (2.4), que servirán para la representación de los ciclos de histéresis.

2.4 Preparación de muestras

Se pretenden conseguir ferritas hexagonales de tipo Y con óxido de hierro (III) (Fe_2O_3), óxido de cobalto (Co_3O_4), carbonato de bario ($BaCO_3$) y carbonato de estroncio (Co_3O_4).

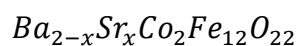
La fase Y tiene la forma: $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ donde el bario es posible sustituirlo (total o parcialmente) por calcio, estroncio o plomo y Me representa un ion metálico bivalente $2+$. [4]

Se usará en este trabajo como ion Me=Co mientras que el bario se sustituirá con diferentes proporciones de estroncio. Esto es posible hacerlo por la similitud de sus radios iónicos, que hace que no cambie su estructura significativamente:

Ion	Radio/Å
Sr^{++}	1,27
Ba^{++}	1,43

Tabla 4. Radios iónicos de Golschmidt

La sustitución de estroncio se hará de la siguiente manera:



Con x variando entre 0 y 2.

2.4.1 Cálculo de las proporciones de cada componente

De la figura 5 se observa que la proporción molar Ba : Co : Fe de la ferrita hexagonal de fase Y es 20% : 20% : 60%. Para llevar a cabo esta mezcla interesa averiguar la proporción en masa de los óxidos y carbonatos empleados. Los cálculos se harán para 4g de mezcla.

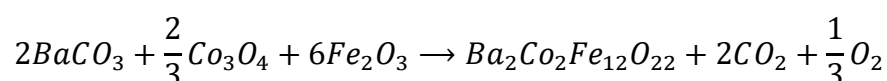
Para este proceso serán de ayuda las masas atómicas de los diferentes elementos:

Elemento	Masa atómica
Ba	137,33u
Sr	87,62u
C	12,01u
O	16,00u
Fe	55,85u
Co	58,93u

Tabla 5. Masas atómicas [14]

→ Para x=0 : $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$

La reacción será de la forma:



Se calcula la masa de cada componente para luego estimar la masa que se debe emplear para 4g.

$$2BaCO_3 = 394,68g$$

$$\frac{2}{3}Co_3O_4 = 160,53g$$

$$6Fe_2O_3 = 958,2g$$

La masa total es de 1513,41g. Por lo tanto, para 4g de mezcla:

$$2BaCO_3 \rightarrow 26,1\% \rightarrow 1,043g$$

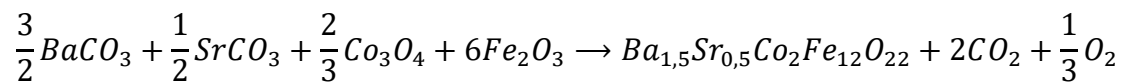
$$\frac{2}{3}Co_3O_4 \rightarrow 10,6\% \rightarrow 0,424g$$

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 63,3\% \rightarrow 2,533g$$

Esta reacción tendrá unas pérdidas a la hora de calcinar de 0,261g en forma de CO_2 y O_2 .

→ Para $x=0,5$: $Ba_{1,5}Sr_{0,5}Co_2Fe_{12}O_{22}$

La reacción será de la forma:



Se calcula la masa de cada componente para luego estimar la masa que se debe emplear para 4g.

$$\frac{3}{2}BaCO_3 = 296,01g$$

$$\frac{1}{2}SrCO_3 = 73,82g$$

$$\frac{2}{3}Co_3O_4 = 160,53g$$

$$6Fe_2O_3 = 958,2g$$

La masa total es de 1488,56g. Por lo tanto, para 4g de mezcla:

$$\frac{3}{2}BaCO_3 \rightarrow 19,9\% \rightarrow 0,796g$$

$$\frac{1}{2}SrCO_3 \rightarrow 5,0\% \rightarrow 0,198g$$

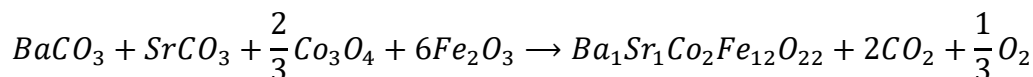
$$\frac{2}{3}Co_3O_4 \rightarrow 10,8\% \rightarrow 0,431g$$

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 64,4\% \rightarrow 2,575g$$

Esta reacción tendrá unas pérdidas a la hora de calcinar de 0,265g en forma de CO_2 y O_2 .

→ Para $x=1$: **$Ba_1Sr_1Co_2Fe_{12}O_{22}$**

La reacción será de la forma:



Se calcula la masa de cada componente para luego estimar la masa que se debe emplear para 4g.

$$BaCO_3 = 197,34g$$

$$SrCO_3 = 147,63g$$

$$\frac{2}{3}Co_3O_4 = 160,53g$$

$$6Fe_2O_3 = 958,2g$$

La masa total es de 1463,70g. Por lo tanto, para 4g de mezcla:

$$BaCO_3 \rightarrow 13,5\% \rightarrow 0,539g$$

$$SrCO_3 \rightarrow 10,1\% \rightarrow 0,403g$$

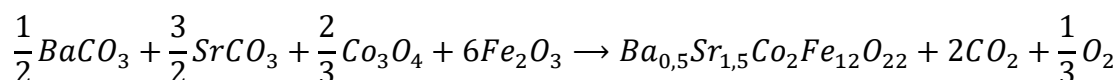
$$\frac{2}{3}Co_3O_4 \rightarrow 11,0\% \rightarrow 0,439g$$

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 65,5\% \rightarrow 2,619g$$

Esta reacción tendrá unas pérdidas a la hora de calcinar de 0,270g en forma de CO_2 y O_2 .

→ Para $x=1,5$: **$Ba_{0,5}Sr_{1,5}Co_2Fe_{12}O_{22}$**

La reacción será de la forma:



Se calcula la masa de cada componente para luego estimar la masa que se debe emplear para 4g.

$$\frac{1}{2}BaCO_3 = 98,67g$$

$$\frac{3}{2}SrCO_3 = 221,45g$$

$$\frac{2}{3}Co_3O_4 = 160,53g$$

$$6Fe_2O_3 = 958,2g$$

La masa total es de 1438,85g. Por lo tanto, para 4g de mezcla:

$$\frac{1}{2}BaCO_3 \rightarrow 68,6\% \rightarrow 0,274g$$

$$\frac{3}{2}SrCO_3 \rightarrow 15,4\% \rightarrow 0,616g$$

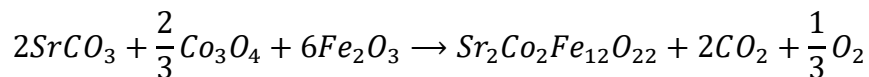
$$\frac{2}{3}Co_3O_4 \rightarrow 11,2\% \rightarrow 0,446g$$

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 66,6\% \rightarrow 2,664g$$

Esta reacción tendrá unas pérdidas a la hora de calcinar de 0,274g en forma de $2CO_2$ y O_2 .

→ Para $x=2$: $Sr_2Co_2Fe_{12}O_{22}$

La reacción será de la forma:



Se calcula la masa de cada componente para luego estimar la masa que se debe emplear para 4g.

$$2SrCO_3 = 295,26g$$

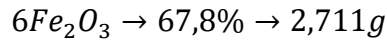
$$\frac{2}{3}Co_3O_4 = 160,53g$$

$$6Fe_2O_3 = 958,2g$$

La masa total es de 1413,99g. Por lo tanto, para 4g de mezcla:

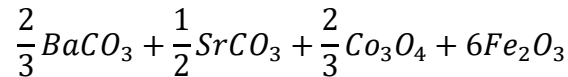
$$2SrCO_3 \rightarrow 20,9\% \rightarrow 0,835g$$

$$\frac{2}{3}Co_3O_4 \rightarrow 11,4\% \rightarrow 0,454g$$



Esta reacción tendrá unas pérdidas a la hora de calcinar de 0,279g en forma de CO_2 y O_2 .

→ Además, con el fin de comprobar el rango de validez de formación de la fase Y se fabricó una muestra no estequiométrica con la siguiente mezcla de componentes:



La reacción resultante es posible que sea una cierta mezcla de fase Y con fase M (figura 13).

Se calcula la masa de cada componente para luego estimar la masa que se debe emplear para 4g.

$$\frac{2}{3}BaCO_3 = 131,56g$$

$$\frac{1}{2}SrCO_3 = 73,82g$$

$$\frac{2}{3}Co_3O_4 = 160,53g$$

$$6Fe_2O_3 = 958,2g$$

La masa total es de 1324,11g. Por lo tanto, para 4g de mezcla:

$$\frac{2}{3}BaCO_3 \rightarrow 9,9\% \rightarrow 0,397g$$

$$\frac{1}{2}SrCO_3 \rightarrow 5,6\% \rightarrow 0,223g$$

$$\frac{2}{3}Co_3O_4 \rightarrow 12,1\% \rightarrow 0,485g$$

$$6Fe_2O_3 \rightarrow 72,4\% \rightarrow 2,895g$$

2.5 Obtención de las ferritas

Cada mezcla anterior se pesó con una balanza de precisión de $\pm 100\mu\text{g}$. Seguidamente, se utilizó un mortero para moler y mezclar cada una de las muestras durante aproximadamente una hora. Todas las muestras tenían un color marrón oscuro, proveniente del color rojizo del óxido de hierro y el color negro del óxido de cobalto. Los carbonatos son los dos de color blanco.

Se introdujo cada muestra en un crisol y se calcinó en un horno eléctrico a 900°C durante 8 horas en atmósfera de aire. Después, se dejó en el horno apagado enfriando lentamente durante unas 12 horas. A continuación, se retiraron las muestras del horno, y se molieron. El color de todas las muestras cambió a negro con la calcinación.

Una vez calcinadas las muestras se procede a sinterizarlas:

Por una parte, se obtendrá la ferrita en polvo, mientras que por otra parte se obtendrá una pieza de ferrita en forma cilíndrica, con ayuda de un troquel.



Figura 17. Material empleado en la fabricación de las ferritas. Balanza de precisión, mortero, troquel.

Se separan 0,8 gramos de cada producto, a los que se le añaden unas gotas de agua desionizada para aglutinar los polvos sin añadir ningún otro compuesto químico. Seguidamente se compacta ejerciendo una presión de 10^6Pa con ayuda de un troquel. De esta forma se obtiene una pieza cilíndrica de 5mm de diámetro por 3cm de largo, aunque muy frágil, de la denominada ferrita en verde.

Una vez obtenida la pieza cilíndrica, se introducen en un crisol tanto la muestra en polvo como la pieza y se meten en el horno 4 horas a 1050°C en atmósfera de aire. Pasado este tiempo se deja enfriando unas 12 horas se retiran las muestras y se muelen de nuevo con el mortero.

Se procede de igual manera para todas las muestras a las temperaturas de 1050°C, 1150°C y 1250°C. Según Bai [15], la formación de la fase Y para la ferrita hexagonal $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ ocurre a partir de 1050°C, por lo tanto se ha tomado esa temperatura de sinterización como referencia para todas las muestras pues no se dispone de un diagrama de fases para estas mezclas.

Las muestras recogidas continúan teniendo un color negruzco. Sin embargo, para las composiciones $x=1$, $x=1,5$ y $x=2$ a 1250°C, el color obtenido se volvió grisáceo y el grano más grueso, lo que sugiere un cambio de fase.

CAPÍTULO 3

3.1 Presentación de resultados

Se midieron los ciclos de histéresis de los diferentes compuestos de la forma relatada anteriormente.

En el caso de la representación de la imanación por unidad de masa, hay que tener cuidado de medir la masa de la muestra en polvo alojada en el recipiente de la bobina.

Para el compuesto con $x=0$ se midieron varios ciclos menores que se presentan a continuación tanto en el sistema internacional como en el cegesimal.

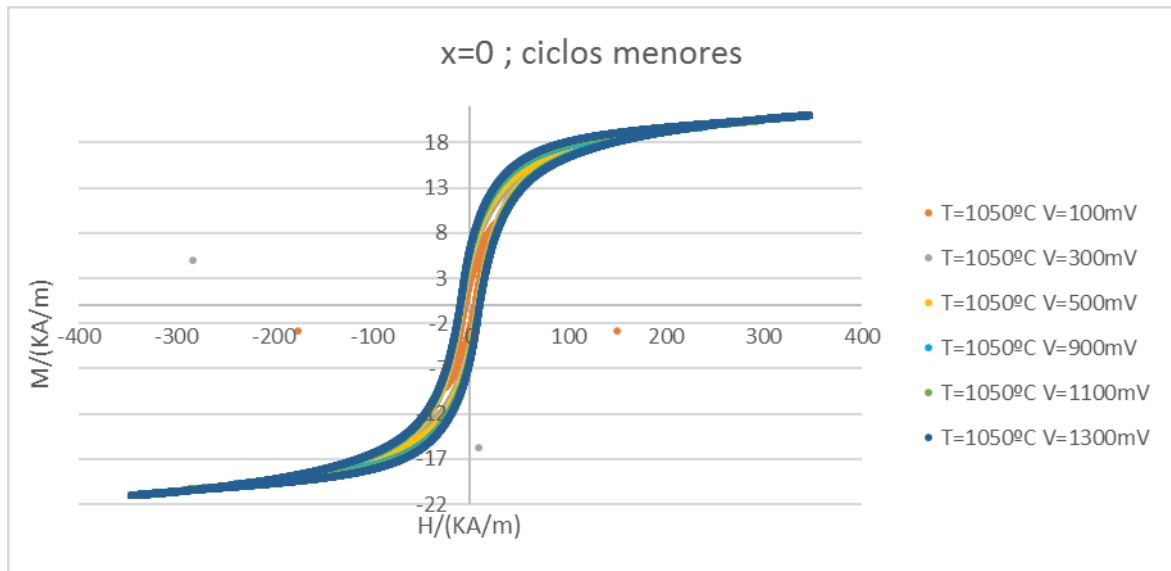


Figura 18. Ciclos menores de histéresis para $x=0$ en el SI

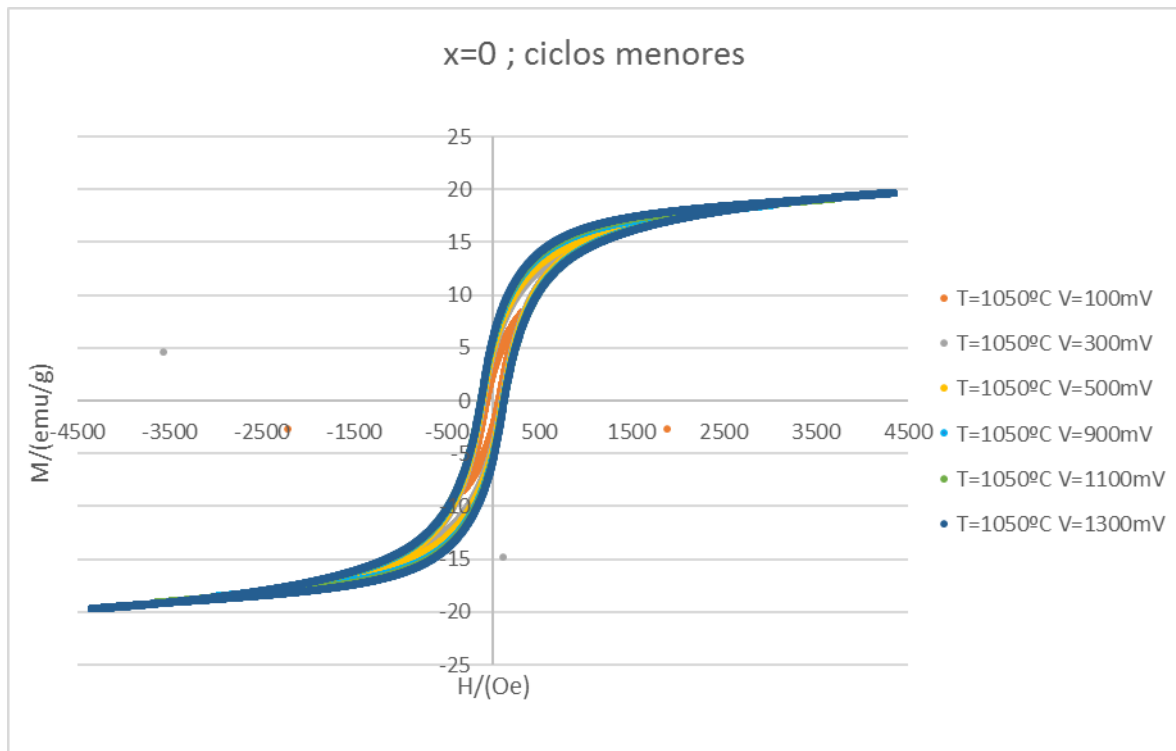


Figura 19. Ciclos menores de histéresis para $x=0$ en CGS

Al ir aumentando el voltaje del generador, el campo magnético aumenta y el ciclo va siendo más grande.

De las gráficas anteriores se aprecia que la imanación de saturación va creciendo con el campo aplicado. Dada la linealidad del amplificador, solo se pudo aplicar un voltaje de 1300V que corresponde a un campo magnético $H \approx 400 \text{ KA/m}$.

Además, con un campo menor al aplicado aparecería la región de Rayleigh, donde el ciclo de histéresis adquiere una forma lenticular. De la pendiente del eje mayor de ese ciclo se podía obtener la susceptibilidad magnética inicial.

Para el máximo campo aplicado permitido también se midieron los ciclos de histéresis de los compuestos obtenidos a las diferentes temperaturas de sinterización y la temperatura de calcinación. A continuación, se presentan representadas en los dos sistemas de unidades anteriores.

El motivo de representar el ciclo en unidades CGS se debe a dos motivos:

- A pesar de que en los textos científicos se recomienda el uso del SI, resulta muy habitual seguir encontrando estos datos en el sistema CGS.
- Para dar una representación más cualitativa de $H(M)$, se representa M por unidad de masa, que no depende de la densidad del material. Además, se puede ver en el

anexo A que M en emu/g es equivalente a la unidad correspondiente del SI: Am^2/Kg .

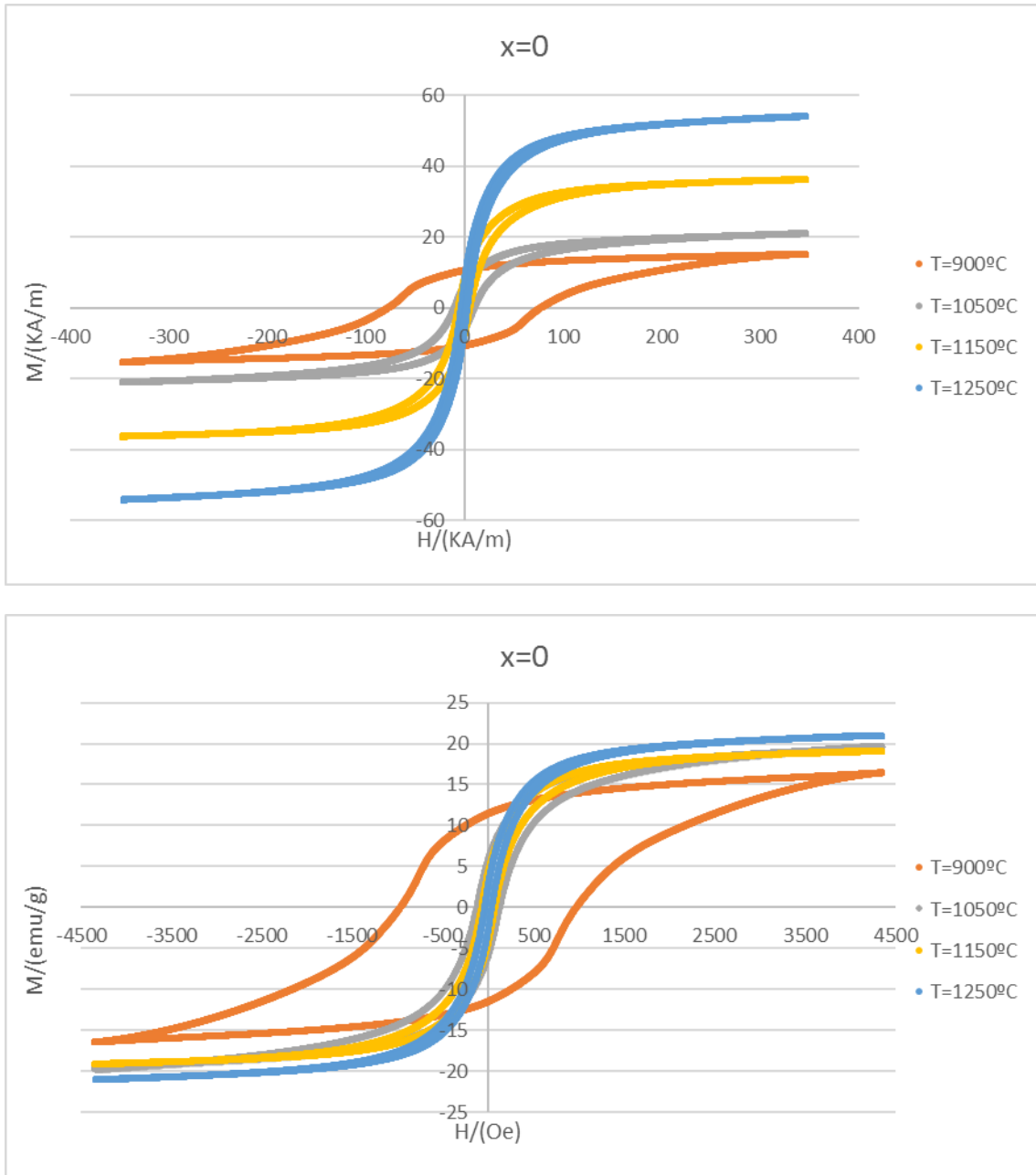


Figura 20. Ciclos de histéresis para $x=0$. Arriba en SI. Abajo en CGS

De estas gráficas se ve claramente como a la temperatura de calcinación el compuesto aún no ha alcanzado la fase Y, sino que seguramente habrá fase M mayoritariamente dado que el ciclo es notablemente ancho. Para las tres temperaturas de sinterización se obtienen

ciclos estrechos, lo que indica que, efectivamente las muestras corresponden a materiales blandos.

El resto de muestras realizadas se presentan a continuación:

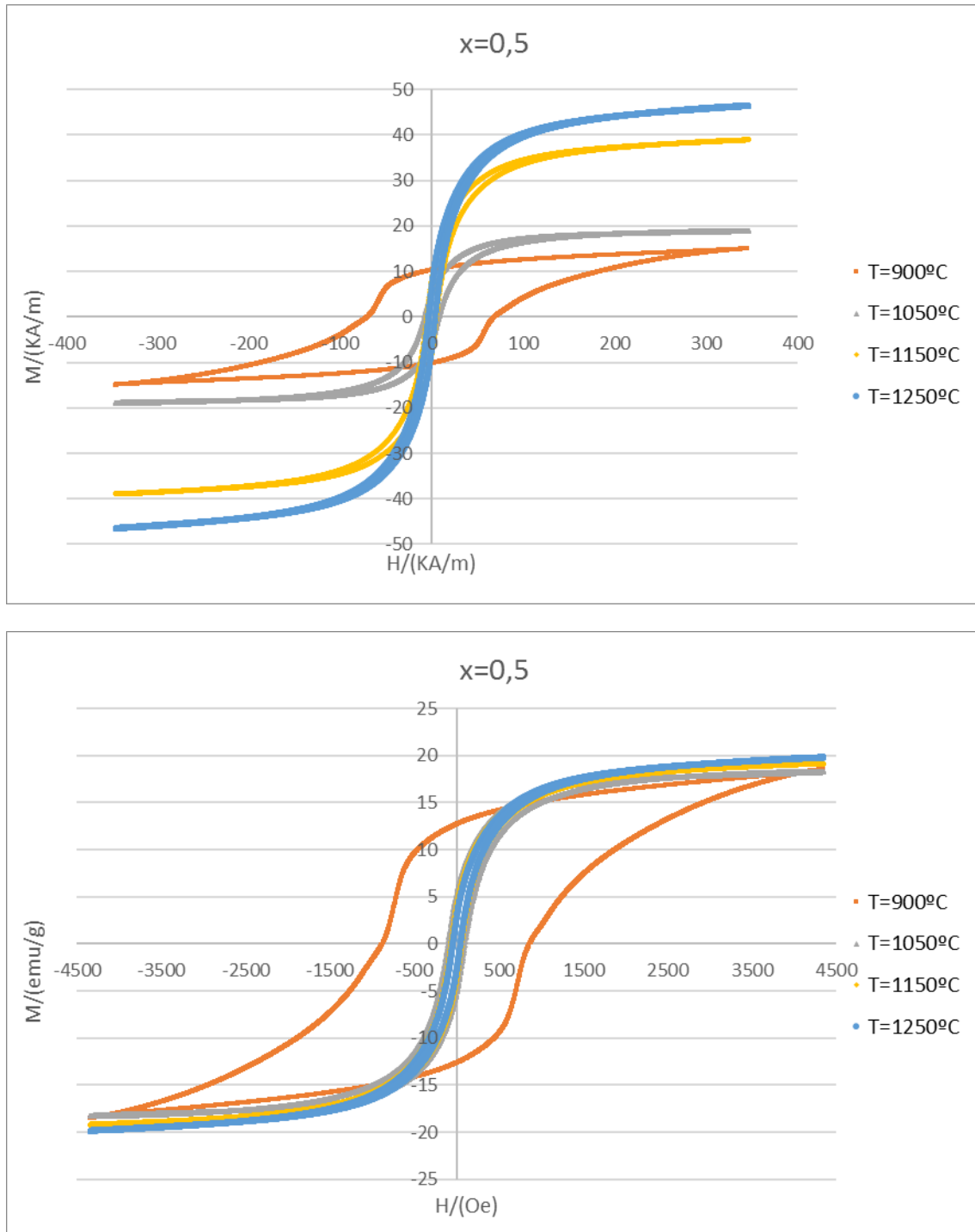


Figura 21. Ciclos de histéresis para $x=0,5$. Arriba en SI. Abajo en CGS

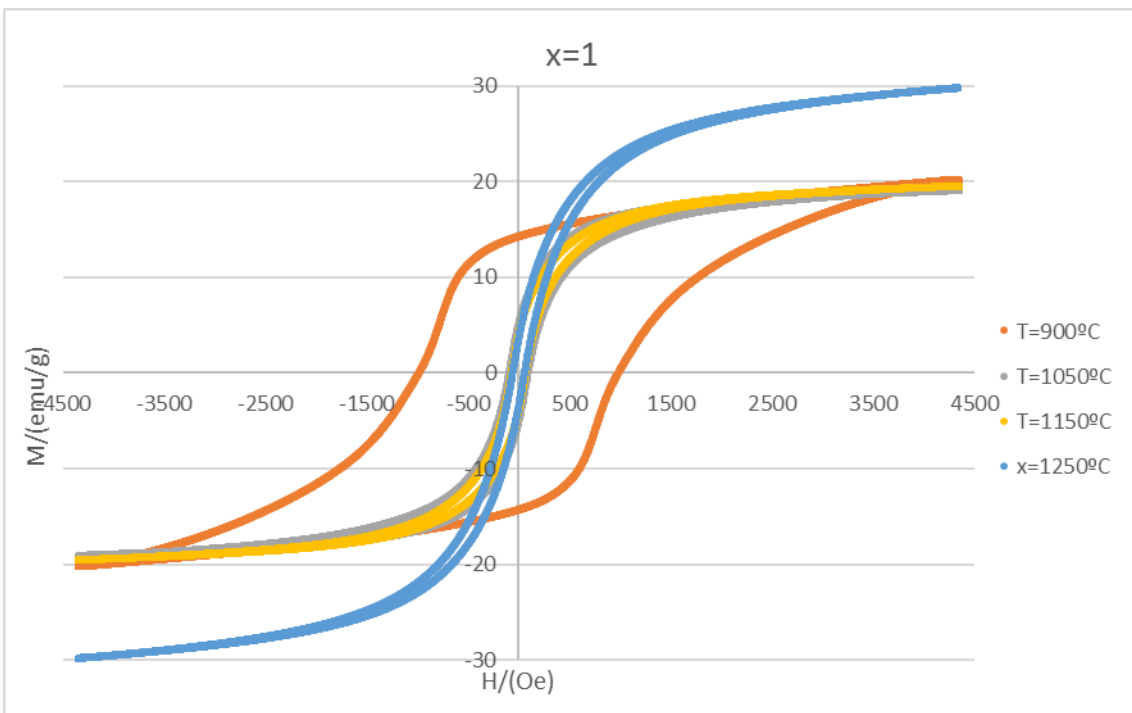
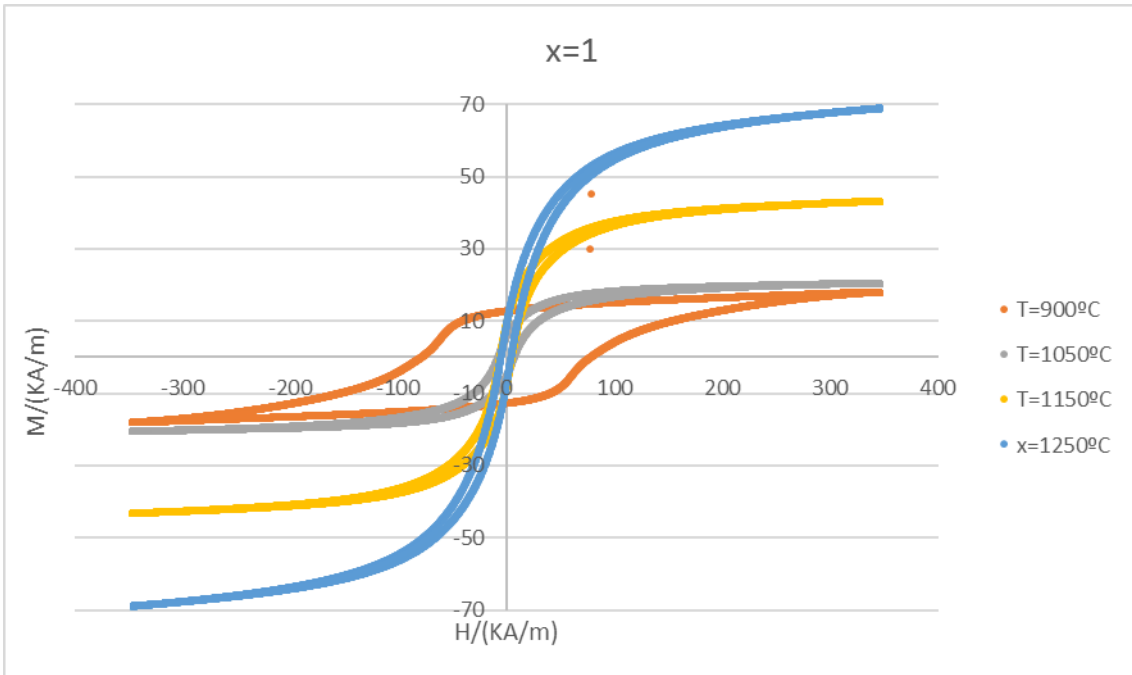


Figura 22. Ciclos de histéresis para $x=1$. Arriba en SI. Abajo en CGS

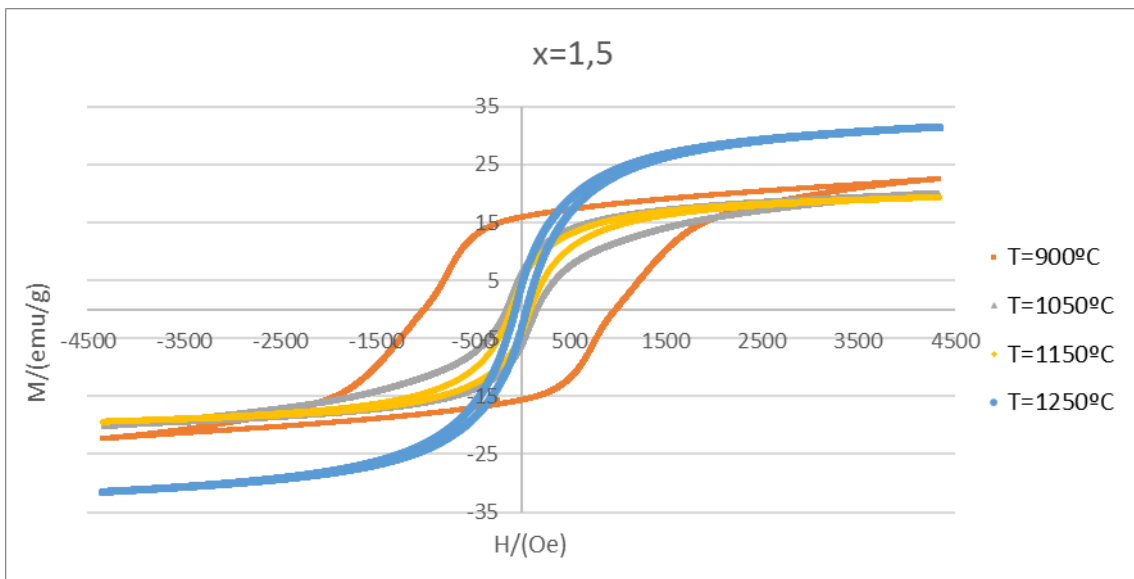
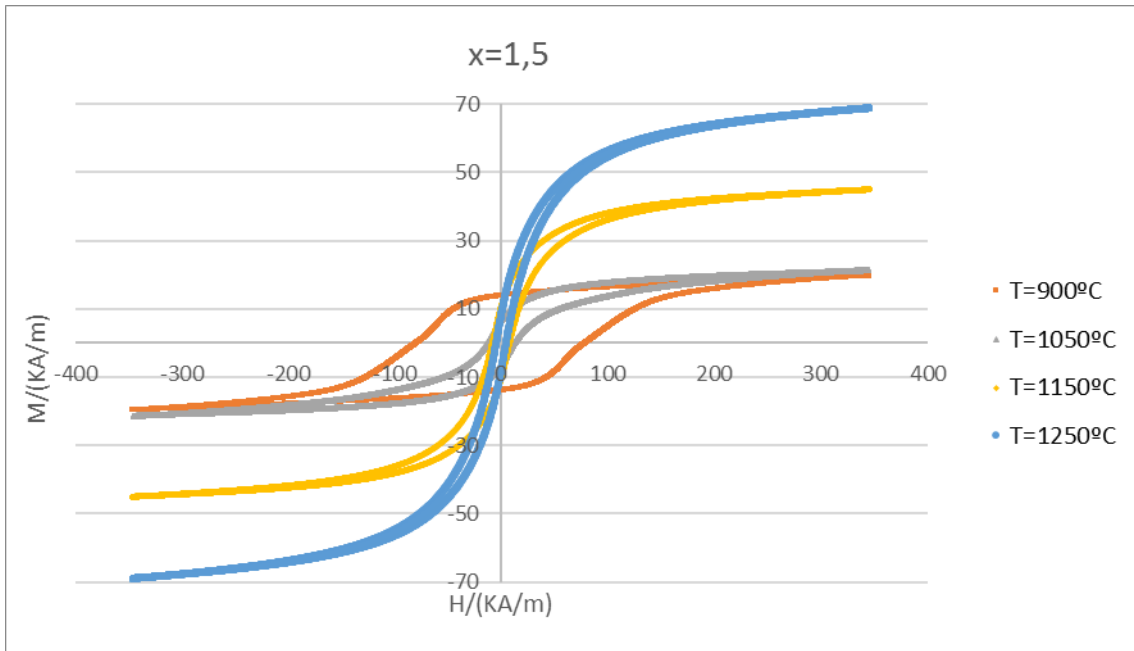


Figura 23. Ciclos de histéresis para $x=1,5$. Arriba en SI. Abajo en CGS

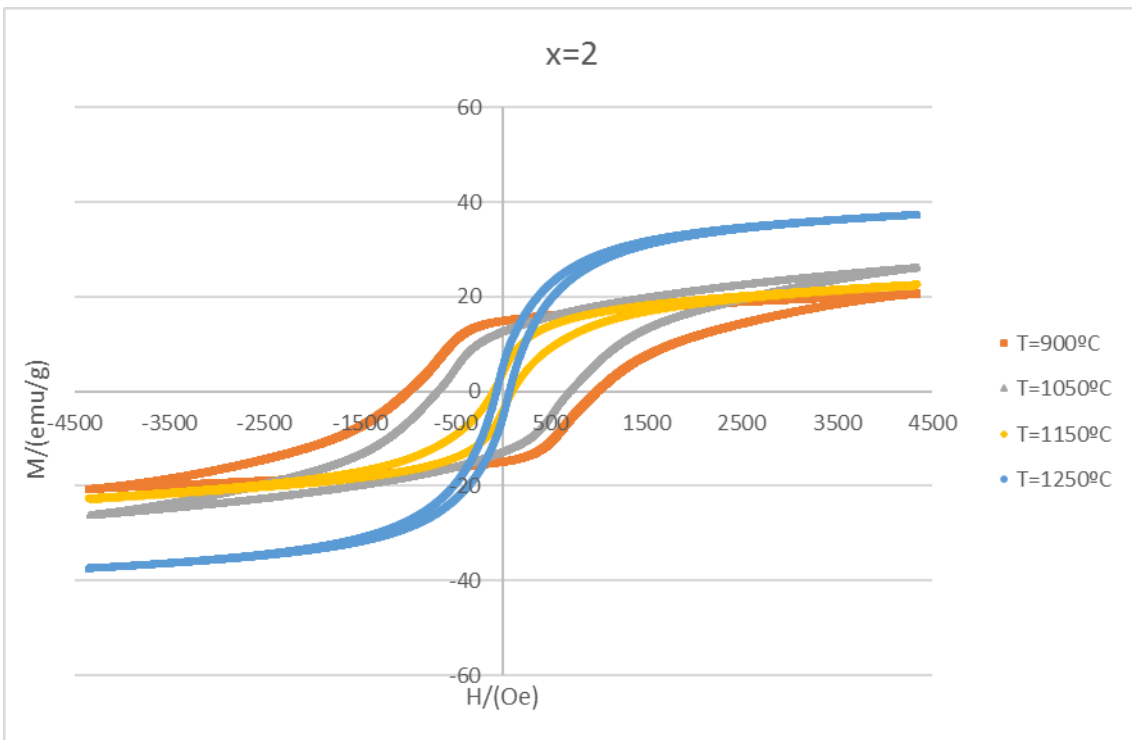
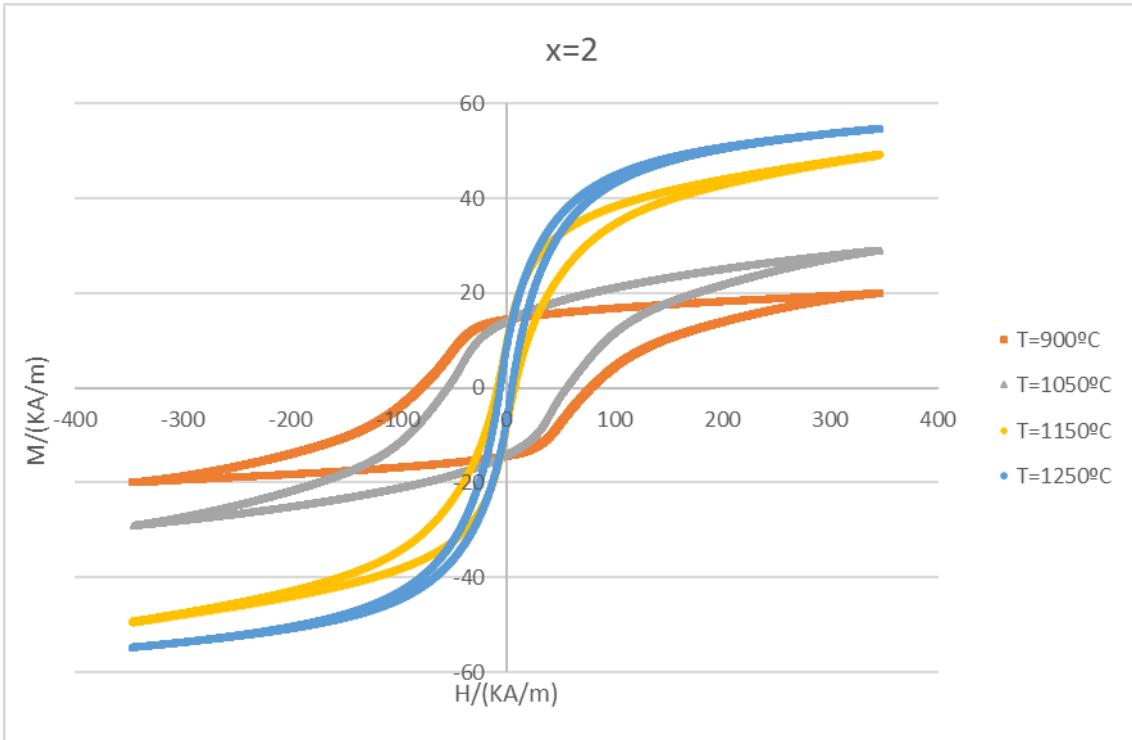


Figura 24. Ciclos de histéresis para $x=2$. Arriba en SI. Abajo en CGS

Para esta última muestra de $x=2$, se puede ver que el ciclo de histéresis a la temperatura de 1050°C no es estrecho, como en las otras dos temperaturas de sinterización. Esto parece indicar, que para esta composición a esa temperatura no se forma fase Y, sino que aún se encontrará en fase M principalmente.

De los ciclos de histéresis en el SI se aprecia claramente que la imanación de saturación aumenta con la temperatura de sinterización para cada mezcla. Esto es debido principalmente a que la densidad del producto aumenta con la temperatura de sinterización.

Para la muestra no estequiométrica, además de para las temperaturas anteriores se sintetizó a 1000°C . Los ciclos de histéresis son los siguientes:

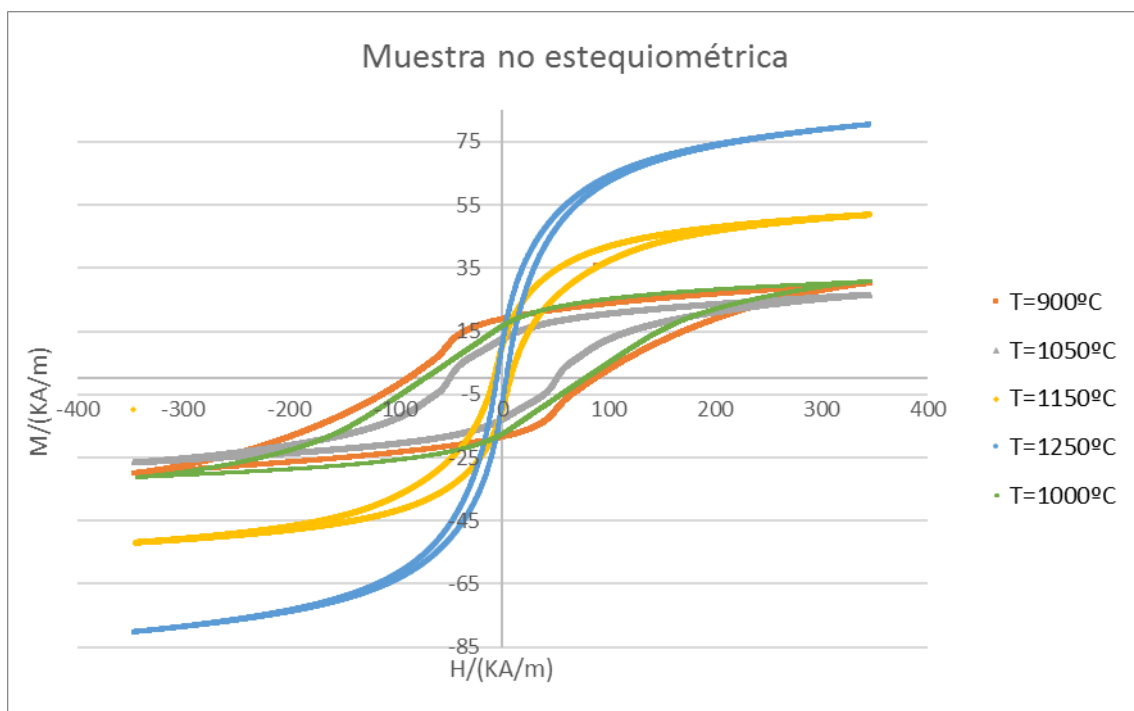


Figura 25. Ciclos de histéresis para la muestra no estequiométrica en SI

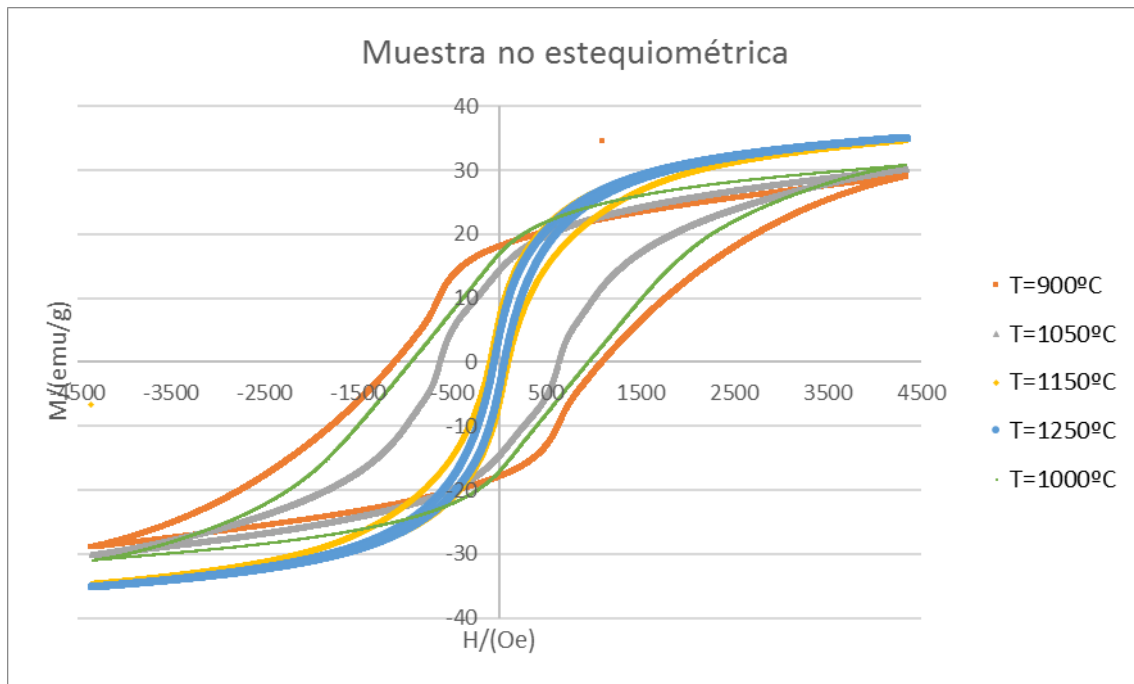


Figura 26. Ciclos de histéresis para la muestra no estequiométrica en CGS

Nuevamente, se observa que para las temperaturas de sinterización de 1000°C y 1050°C no se forma un ciclo estrecho. En el caso de T=1000°C el ciclo es de la forma del de 900°C lo que sugiere fase M. El caso de T=1050°C es más peculiar, pues parece que está formado por la superposición de un material duro y otro blando: M+Y.

De los ciclos de histéresis, se pueden obtener los valores de la imanación de saturación M_s , la imanación remanente M_r y el campo coercitivo H_c . A continuación, se muestran éstos valores:

	T=900°C	T=1050°C	T=1150°C	T=1250°C
$M_s/(KA/m)$	15,26	21,01	36,24	54,07
$M_s/(emu/g)$	16,45	19,67	19,09	20,99
$M_r/(KA/m)$	10,64	6,35	8,3	7,5
$M_r/(emu/g)$	11,47	5,95	4,4	2,9
$H_c/(KA/m)$	77,5	10,2	6	3,2
H_c/Oe	975	129	75,4	40

Tabla 6. Valores característicos para $x=0$

	T=900°C	T=1050°C	T=1150°C	T=1250°C
Ms/(KA/m)	14,98	18,92	38,94	46,44
Ms/(emu/g)	18,51	18,28	19,16	19,81
Mr/(KA/m)	10,25	5,6	8,3	6,9
Mr/(emu/g)	12,67	5,41	4,1	3
Hc/(KA/m)	69,7	8,2	5,3	3,7
Hc/Oe	875	103,1	66	47

Tabla 7. Valores característicos para $x=0,5$

	T=900°C	T=1050°C	T=1150°C	T=1250°C
Ms/(KA/m)	18,08	20,50	43,19	68,86
Ms/(emu/g)	20,22	19,08	19,52	29,77
Mr/(KA/m)	12,76	5,57	9	8,5
Mr/(emu/g)	14,27	5,18	4,1	3,7
Hc/(KA/m)	78,6	7,57	5,5	4,85
Hc/Oe	987	95,2	70	61

Tabla 8. Valores característicos para $x=1$

	T=900°C	T=1050°C	T=1150°C	T=1250°C
Ms/(KA/m)	19,70	21,33	44,99	68,86
Ms/(emu/g)	22,41	20,09	19,37	31,47
Mr/(KA/m)	13,87	6,74	10,8	8,6
Mr/(emu/g)	15,78	6,34	4,6	3,9
Hc/(KA/m)	79,1	12,6	8,3	4,9
Hc/Oe	994	158	104	61

Tabla 9. Valores característicos para $x=1,5$

	T=900°C	T=1050°C	T=1150°C	T=1250°C
Ms/(KA/m)	19,9899	29,043	49,257	54,68
Ms/(emu/g)	20,63	26,15	22,57	37,33
Mr/(KA/m)	14,41	14,15	9	8,3
Mr/(emu/g)	14,9	12,73	4,1	5,6
Hc/(KA/m)	79,3	55,3	8	5,6
Hc/Oe	995	695	101	71

Tabla 10. Valores característicos para $x=2$

	T=900°C	T=1000°C	T=1050°C	T=1150°C	T=1250°C
Ms/(KA/m)	30,12	31,02	26,533	51,88	80,28
Ms/(emu/g)	29,03	30,90	30,19	34,69	35,12
Mr/(KA/m)	18,67	17,13	12,72	10,4	9,8
Mr/(emu/g)	18	17,05	14,52	6,9	4,3
Hc/(KA/m)	87,5	75,31	50,6	7,9	4,7
Hc/(Oe)	1102	947	637	100	59

Tabla 11. Valores característicos para la composición no estequiométrica

La representación de estos valores excluyendo los datos que provienen de ciclos anchos de las muestras solamente calcinadas a 900°C y las sinterizadas a 1050°C de la muestra $x=2$ y la no estequiométrica, se ofrecen a continuación, en el sistema CGS, que es como habitualmente se representa:

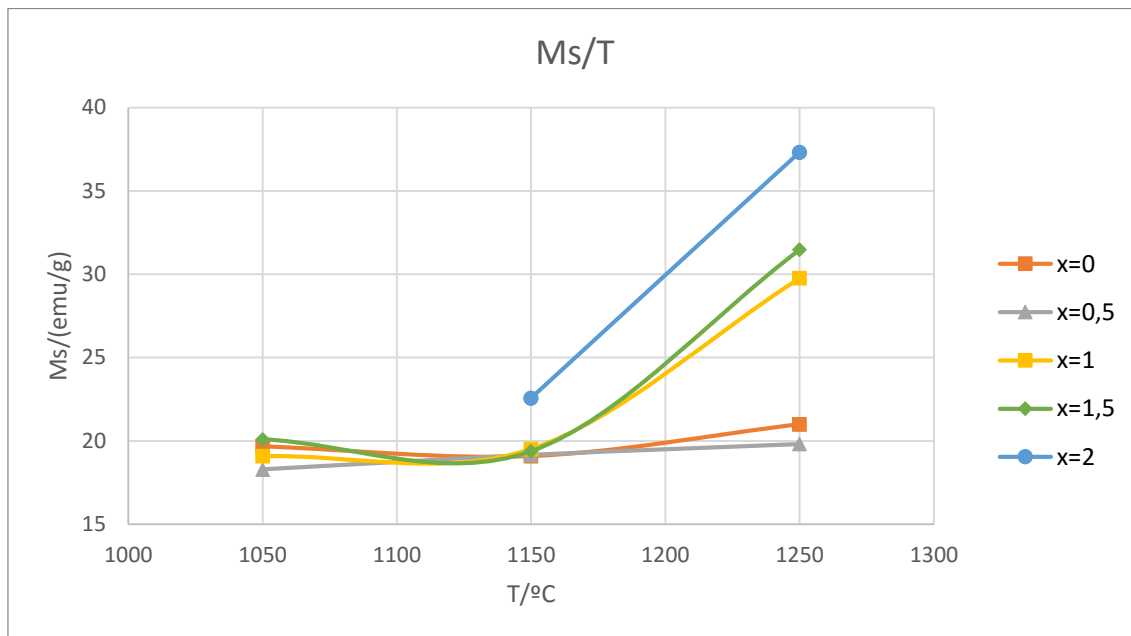


Figura 27. Ms en función de la temperatura de sinterización

La imanación de saturación por unidad de masa debería ser constante a cada temperatura de sinterización pues la única diferencia entre los compuestos es la sustitución de un átomo no magnético como es el Ba por Sr que tampoco es magnético. Para el caso de $x=1$ y $1,5$ a 1250°C y para las temperaturas medidas de $x=2$, esto no es así, lo que puede significar que ya no se tiene fase Y pura, sino que probablemente se encuentren en una fase Z+Y que también es un material magnético blando con mayor imanación de saturación que la fase Y, como se puede ver en la tabla 2.

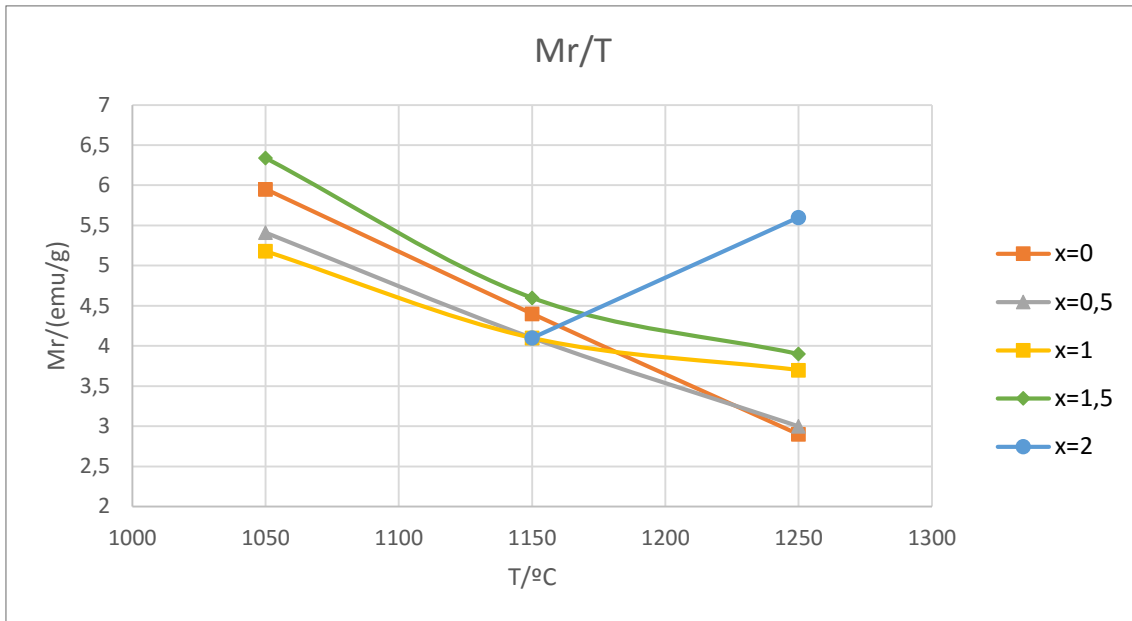


Figura 28. Mr en función de la temperatura de sinterización

De la figura 28 se observa que la remanencia tiende a disminuir con la temperatura de sinterización. La muestra x=2 es una excepción, pero ya se ha advertido que probablemente se encuentre en fase Y+Z teniendo otro comportamiento distinto.

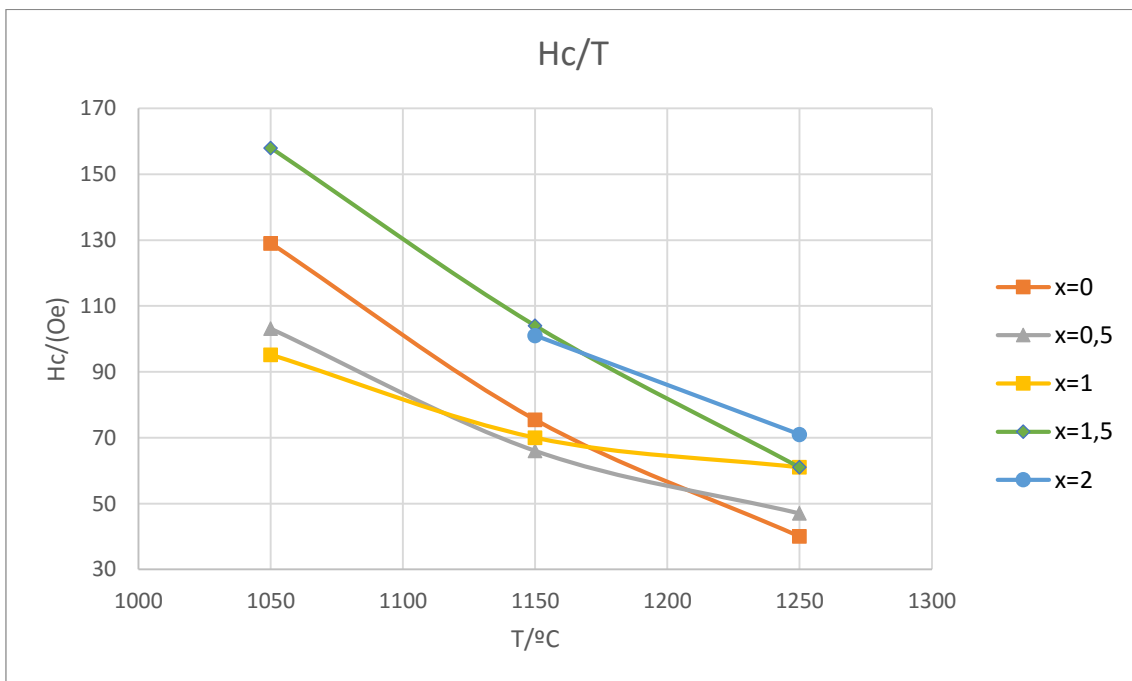


Figura 29. Hc en función de la temperatura de sinterización

De la figura 29 se observa que a mayor temperatura menor es el campo coercitivo. Esto se debe a que el tamaño del grano crece con la temperatura de sinterización.

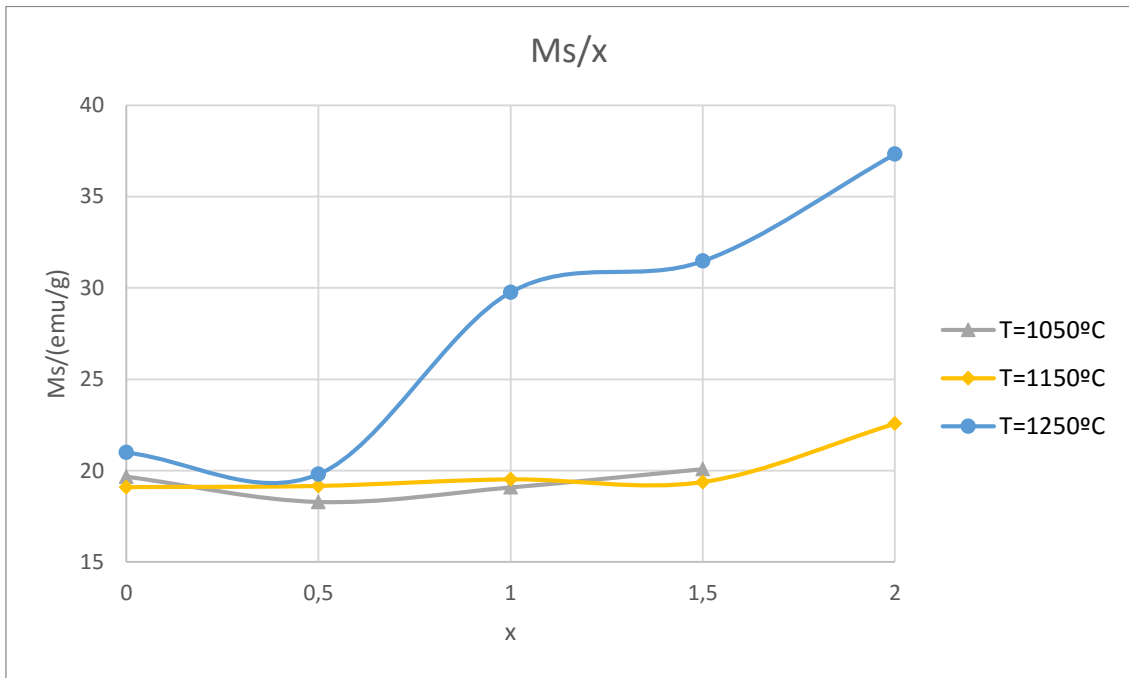


Figura 30. Ms en función del grado de sustitución de Sr

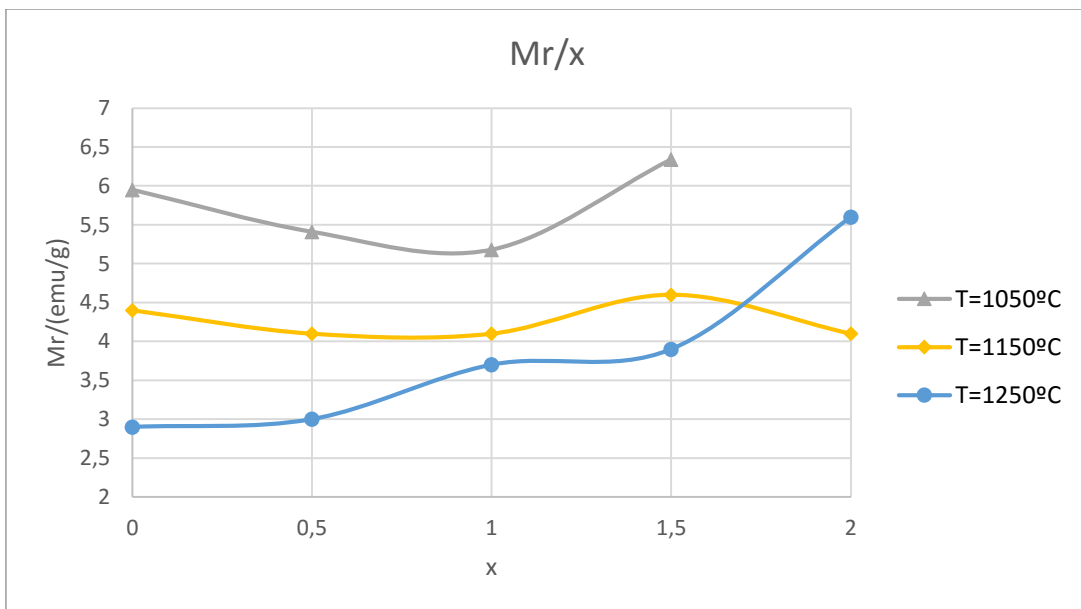


Figura 31. Mr en función del grado de sustitución de Sr

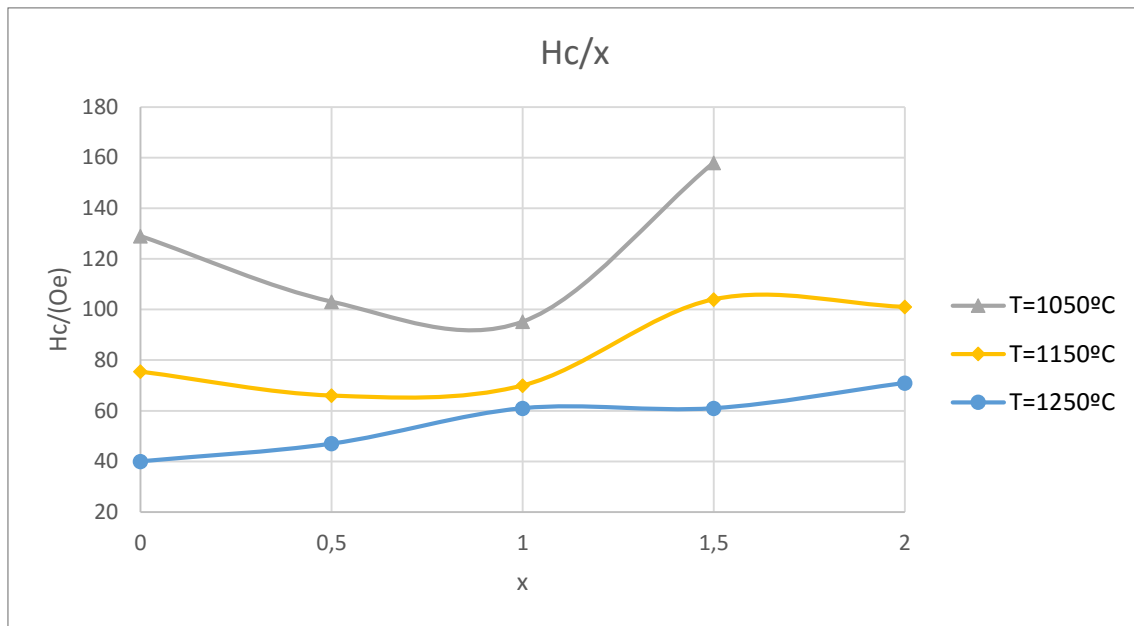


Figura 32. Hc en función del grado de sustitución de Sr

Los ciclos de histéresis obtenidos, puede verse que no en todos los casos son ciclos mayores, por las limitaciones encontradas en el equipo de medición. Aun así, se intentará comparar con los resultados realizados por otros investigadores de compuestos similares.

El valor de la imanación de saturación y remanente de la tabla 2 son superiores a las obtenidas en este trabajo porque el campo máximo aplicado aquí no ha sido suficiente para obtener ciclos mayores.

De estas 3 últimas gráficas se pueden extraer varias conclusiones.

Bai [16] realizó este mismo experimento con $Ba_{2-x}Sr_xZn_{1,2}Co_{0,4}Cu_{0,4}Fe_{12}O_{22}$ y obtuvo una tendencia similar de estas propiedades en función de la proporción de estroncio empleada. Para las ferritas sin bario Ms, Mr y Hc crecían rápidamente indicando que ya no pertenecen a la fase Y. Además, hizo pruebas de difracción de rayos X que dejaban ver que no se formaba fase Y con el grado de sustitución $x=2$. Los resultados numéricos no son comparables pues su proceso de formación del material, medición y compuesto son diferentes.

Se puede encontrar algún resultado coincidente realizado Pires Júnior [17] para $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (la ferrita Y sin estroncio) sinterizada a 1050°C y aplicándole un campo máximo similar al de este trabajo. El valor de la imanación de saturación obtenido en este trabajo fue algo inferior (19,7 frente a los 21,9emu/g encontrados Pires [17]), mientras que la imanación remanente y el campo coercitivo obtenidos aquí fueron algo superiores (Mr=5,95 frente a 4,73emu/g encontrado por Pires [17] y Hc=129 frente a 48Oe

encontrado por el mismo). Este autor calcinó directamente el producto a 1050°C, mientras que en este trabajo se hizo a 900°C sinterizándolo después a 1050°C. Se puede observar que esta ligera diferencia en la preparación del producto es suficiente para hacer variar las propiedades del mismo.

Savage [11] deduce de sus experimentos que a mayor proporción de Fe_2O_3 mayor es la temperatura de sinterización requerida de las feritas hexagonales. Esto se puede aplicar a los productos aquí realizados. En concreto la muestra no estequiométrica tiene un 72,4% de Fe_2O_3 y seguramente este sea el motivo por el cual no se ha conseguido ciclos de histéresis estrechos (que sugieren fase Y) hasta temperaturas de sinterización de 1150°C. Del resto de muestras fabricadas se encuentra que el que tiene mayor proporción de Fe_2O_3 con un 67,8% es la de $x=2$, con la cual no se consiguió ciclo de histéresis estrecho hasta los 1150°C.

Las fases Y, Z y U tienen estructuras bastante parecidas pues todas ellas tienen bloques TS. Por este motivo, a veces es inevitable encontrar materiales con mezcla de estas tres fases [11].

Con estas simples medidas se ve que aun habiendo usado mezclas estequiométricas no es tan sencillo obtener una fase pura.

Para la muestra no estequiométrica se obtienen las siguientes representaciones:

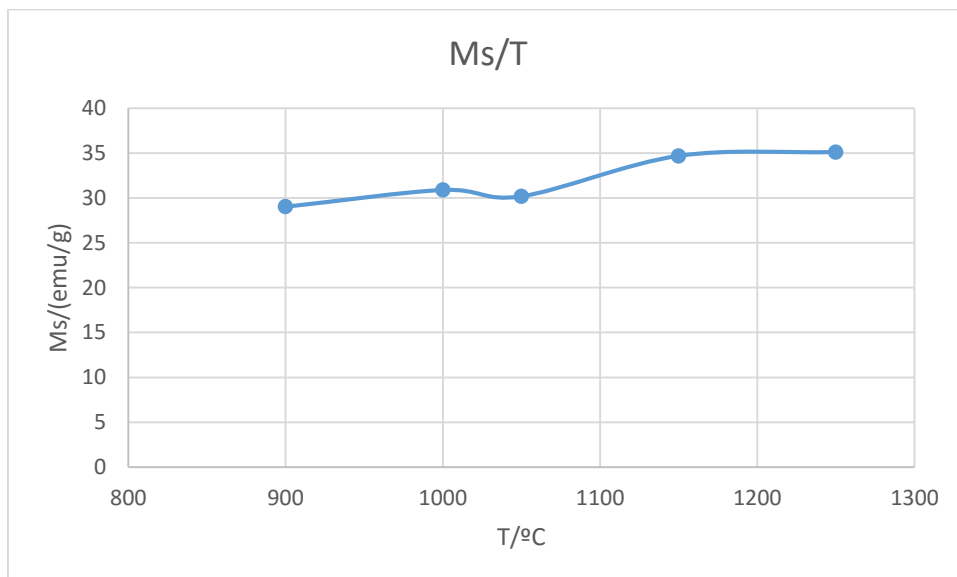


Figura 33. Ms en función de la temperatura de sinterización para la muestra no estequiométrica.

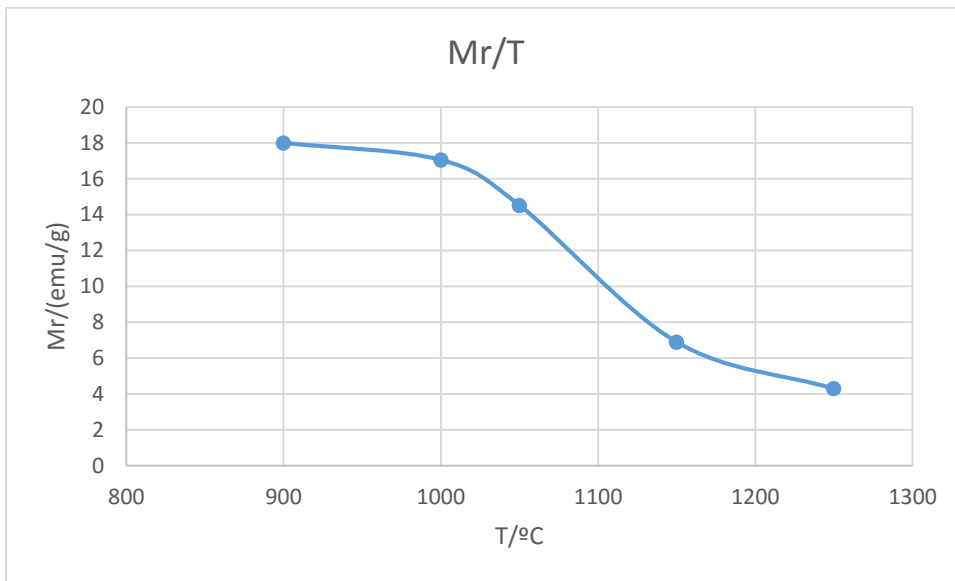


Figura 34. M_r en función de la temperatura de sinterización para la muestra no estequiométrica.

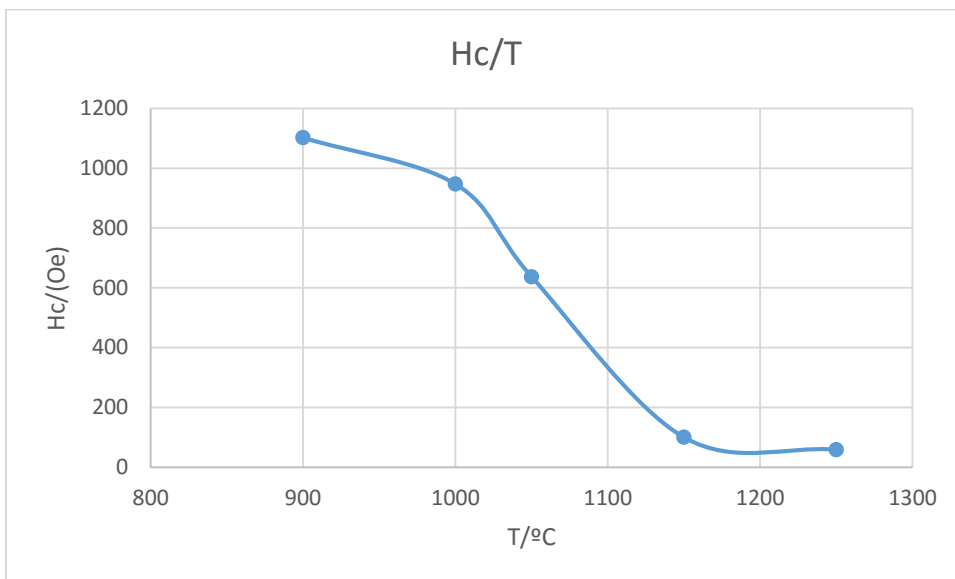


Figura 35. H_c en función de la temperatura de sinterización para la muestra no estequiométrica.

Se ve claramente que para esta muestra se obtienen valores de M_s superiores a las de la fase Y en los compuestos anteriores. Esto significa que esta muestra no se encuentra en una fase Y pura, sino que lo más probable es que sea mezcla de Y+Z para las temperaturas de sinterización de 1150°C y 1250°C, que son las correspondientes a los ciclos de histéresis estrechos (ver figura13).

3.2 Conclusiones

En este trabajo se han fabricado diferentes ferritas hexagonales buscando encontrar la fase Y. Se ha intentado deducir la fase resultante a partir de los ciclos de histéresis y un amplio apoyo de artículos publicados por otros investigadores, aunque hubiese estado más completo de haber medido la difracción de rayos X de dichas ferritas para saberlo con certeza. De hecho, este trabajo se ampliará en el futuro en el grupo de investigación donde se ha realizado, con medidas en frecuencia y temperatura de las muestras fabricadas, que no hubiera dado tiempo de ningún modo de haberlas realizado durante este TFG.

De los resultados obtenidos por histéresis de las muestras medidas y los comentarios realizados sobre las mismas gracias a los artículos encontrados en la bibliografía, se puede decir que el estroncio no se puede sustituir totalmente por bario si se quiere obtener una fase Y pura. Esto ocurre a pesar de que ambos átomos son no magnéticos pero la ligera diferencia de radios iónicos hace que se modifique la estructura y por tanto sus propiedades. Además, se puede decir que la temperatura ideal para la formación de la fase Y está entre 1050°C y 1150°C.

Se ha visto que las ferritas hexagonales tienen multitud de aplicaciones, y en especial la fase Y aquí estudiada, es un material idóneo en la aplicación de dispositivos de microondas por su alta permeabilidad magnética, bajo campo coercitivo y pequeñas pérdidas magnéticas. En especial ha cobrado interés en estos últimos años en aplicaciones magnetoeléctricas.

ANEXO A

Sistema de unidades magnéticas

Aunque se ha querido promover la utilización del SI, el sistema de unidades más habitual que se encuentra en los artículos es el CGS (centímetro-gramo-segundo), por lo que vendrá bien una tabla de conversión entre estos sistemas a lo largo de la lectura de este trabajo:

<i>Unidad</i>	<i>SI</i>	<i>Factor de conversión</i>	<i>CGS</i>
<i>Campo magnético (H)</i>	A/m	$4\pi/10^3$	Oe
<i>Inducción magnética (B)</i>	T	10^{-4}	G
<i>Imanación (M)</i>	A/m	10^{-3}	emu/cm^3
<i>Imanación por unidad de masa (M)</i>	Am^2/Kg	1	emu/g
<i>Momento magnético (m)</i>	Am^2	10^3	emu

Tabla 12. Conversión de unidades del SI al CGS

Lista de figuras

Figura 1. Respuesta característica de $M(H)$ para diferentes tipos de materiales magnéticos [1]	6
Figura 2. Curvas de histéresis características de materiales ferromagnéticos. (a) representa $M(H)$ (b) representa $B(H)$ [2]	6
Figura 3. Alineación de los momentos magnéticos en materiales magnéticos [1]	7
Figura 4. Imanación característica de los materiales ferrimagnéticos en función de la temperatura [1].	8
Figura 5. Diagrama de composición de las ferritas hexagonales [4].	10
Figura 6. cristal hexagonal mostrando los parámetros a y c [4].	11
Figura 7. Representación del ángulo que forman M con el eje c en función de T [3] y [4].	11
Figura 8. De izquierda a derecha: vista en perspectiva de los bloques R , S y T ; vista de perfil y vista oblicua [4]	12
Figura 9. A la izquierda el corte transversal de la estructura tipo M [4]. A la derecha vista en perspectiva de la estructura tipo M (azul= Fe , rojo= O , verde= Ba) [6].....	14
Figura 10. A la izquierda vista transversal de la ferrita tipo Y . A la derecha la vista en perspectiva [4]	16
Figura 11. A la izquierda vista transversal de la ferrita tipo Z . A la derecha la vista en perspectiva [4].	17
Figura 12. Algunos usos de ferritas hexagonales en dispositivos de microondas en U.S. [4]	19
Figura 13. formación y estabilización de diferentes fases para muestras no estequiométricas a partir de $BaO_Fe_2O_3_CoO$ por el método cerámico [4].....	22
Figura 14. Esquema del montaje experimental en la medición de los ciclos de histéresis.	23
Figura 15. Componentes del circuito empleado en la medición de los ciclos de histéresis.	24
Figura 16. Circuito RC simulado por el ordenador	25
Figura 17. Material empleado en la fabricación de las ferritas. Balanza de precisión, mortero, troquel.....	32
Figura 18. Ciclos menores de histéresis para $x=0$ en el SI	34
Figura 19. Ciclos menores de histéresis para $x=0$ en CGS	35
Figura 20. Ciclos de histéresis para $x=0$. Arriba en SI . Abajo en CGS	36
Figura 21. Ciclos de histéresis para $x=0,5$. Arriba en SI . Abajo en CGS	37
Figura 22. Ciclos de histéresis para $x=1$. Arriba en SI . Abajo en CGS	38
Figura 23. Ciclos de histéresis para $x=1,5$. Arriba en SI . Abajo en CGS	39
Figura 24. Ciclos de histéresis para $x=2$. Arriba en SI . Abajo en CGS	40
Figura 25. Ciclos de histéresis para la muestra no estequiométrica en SI	41
Figura 26. Ciclos de histéresis para la muestra no estequiométrica en CGS	42
Figura 27. M_s en función de la temperatura de sinterización.....	44
Figura 28. M_r en función de la temperatura de sinterización.....	45

Figura 29. Hc en función de la temperatura de sinterización.....	45
Figura 30. Ms en función del grado de sustitución de Sr.....	46
Figura 31. Mr en función del grado de sustitución de Sr.....	46
Figura 32. Hc en función del grado de sustitución de Sr.....	47
Figura 33. Ms en función de la temperatura de sinterización para la muestra no estequiométrica.....	48
Figura 34. Mr en función de la temperatura de sinterización para la muestra no estequiométrica.....	49
Figura 35. Hc en función de la temperatura de sinterización para la muestra no estequiométrica.....	49

Lista de tablas

Tabla 1. N° de iones metálicos en los distintos lugares de los bloques R, S y T. Las flechas indican las direcciones relativas de sus momentos magnéticos [3].....	13
Tabla 2. Comparación de algunas características magnéticas de BaM, SrM y ferritas hexagonales de cobalto a temperatura ambiente [4].	14
Tabla 3. Orientación del momento magnético de los iones del bloque TS de la fase Y: <i>BaMeFe6O11</i> [7]	15
Tabla 4. Radios iónicos de Golschmidt.....	26
Tabla 5. Masas atómicas [14]	27
Tabla 6. Valores característicos para $x=0$	42
Tabla 7. Valores característicos para $x=0,5$	43
Tabla 8. Valores característicos para $x=1$	43
Tabla 9. Valores característicos para $x=1,5$	43
Tabla 10. Valores característicos para $x=2$	43
Tabla 11. Valores característicos para la composición no estequiométrica	43
Tabla 12. Conversión de unidades del SI al CGS.....	51

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.A.Spaldin “Magnetic materials. Fundamentals and Applications” Ed. Cambridge University Press 2011.
- [2] <http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0210/0210657.pdf> (Julio 2016)
- [3] J. Smith, H.P.J.Wijn “Ferritas” Ed. Bibliotecas técnica Philips 1965.
- [4] R.C. Pullar Progress in Materials Science (2012),**57**,1191
- [5] R.O. Savage, A. Tauber Mat. Res. Bull. (1967),**2**,469
- [6] <http://som.web.cmu.edu/structures/S063-BaFe12O19.html> (Julio 2016)
- [7] A. Collomb, J. Muller, T. Fournier Mat. Res. Bull. (1993),**28**,621
- [8] G. Murtaza et al. Journal of Alloys and Compounds (2014),**602**,122
- [9] M. Pardavi-Horvath Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2000), **215-216**,171
- [10] G. Wang et al. J. Appl. Phys. (2015),**118**, 094102
- [11] R.O. Savage, A. Tauber Journal of The American Ceramic Society (1964),**47**,13
- [12] N. Momozawa et al. Journal of Crystal Growth (1987),**83**,403
- [13] C. Torres Memoria de licenciatura Universidad de Valladolid, (1995)
- [14] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/pertab/pertab.html> (Julio 2016)
- [15] Y. Baiet al. Materials Letters (2002),**57**,807
- [16] Y. Bai J.Am.Ceram.Soc. (2005),**88**,318
- [17] G.F.M. Pires Júnior et al. Journal of Alloys and Compounds (2010),**493**,326