

FACULTAD DE CIENCIAS
GRADO EN FÍSICA

TRABAJO FIN DE GRADO

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS HEXAGONALES: FASE Y CON SUSTITUCIÓN DE Zn



Universidad de Valladolid

AUTOR:
Marcos Suazo López

TUTOR:
Pablo Hernandez Gomez

Índice general

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes históricos	1
1.2. Fundamentos teóricos	2
1.2.1. Comportamientos magnéticos de la materia	2
1.2.2. Ferritas	9
1.2.3. Interés	14
2. Fabricación	17
2.1. Método Cerámico	18
2.1.1. Muestras Policristalinas	18
2.2. Preparación de las muestras	20
2.2.1. Cálculos estequiométricos	20
2.2.2. Obtención de las ferritas	25
3. Experimentación	27
3.1. Rayos X	27
3.2. Ciclos de Histéresis	28
4. Resultados y Conclusiones	33
4.1. Resultados de los Rayos X	33
4.2. Resultados de los ciclos de Histéresis	35
4.3. Conclusiones	42
A. Unidades y ecuaciones fundamentales	43
B. Programas Matlab relacionados con la histéresis	45
C. Programas Matlab relacionados con los Rayos X	49
D. Ciclos de histéresis medidos a 50 Hz	55
Índice de figuras	57
Índice de tablas	59
Bibliografía	61

Resumen

En los últimos años ha resurgido cierto interés por los materiales magnetoelectricos debido a la aparición de nuevos materiales que presentan este efecto a temperatura ambiente. Pudiéndose abrir las puertas a nuevas aplicaciones tecnológicas. En especial se han centrado la investigación en las ferritas hexagonales debido a la aparición de cierto tipo de estructuras ferrimagnéticas no colineales en algunas de ellas, que pueden mostrar el efecto magnetoelectrico. En este trabajo se fabrican varias ferritas hexagonales que tiene una fórmula química igual a $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$. Donde x representa un contenido variable de Estroncio. Mediante una caracterización de Rayos X y un estudio magnético se constata la existencia de estructuras magnéticas no colineales.

Abstract

During the last years, the interest in magnetoelectric materials has resurfaced because the emergence of new materials that present this effect at room temperature. Being able to open the doors to new technological applications. In particular, the research has focused on hexagonal ferrites due to emergence of certain types of non-collinear ferrimagnetic structures, which can show the magnetoelectric effect. In the present work have been manufactured some hexagonal ferrites with a chemical composition of $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$, where x represents a variable content of Strontium . Through an X-ray characterization and a magnetic study the existence of non-collinear magnetic structures is realized.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Antecedentes históricos

Los materiales magnéticos se conocen desde la antigüedad. El primer material magnético que se descubrió fue la Magnetita (Fe_3O_4). Hace más de 2500 años en Magnesia en la Antigua Grecia cuando el material atraía el hierro. Los griegos también sabían que si tocaban o frotaban con hierro la magnetita este se volvía magnético. En el siglo XI Sheng Kuo describió con perfección el compás de navegación o brújula. Reinventada un siglo después en Europa. El compás de navegación se usó en gran medida para navegar por los mares, permitiendo grandes viajes, como el de Cristóbal Colón a América [1],[2].

No fue hasta el año 1600 cuando se publica el primer tratado científico sobre el magnetismo, a mano de William Gilbert con su obra titulada "De Magnete". Ya en el siglo XIX Ampère fue capaz de producir efectos magnéticos utilizando electricidad. Este descubrimiento dio lugar a los grandes desarrollos llevados a cabo por Faraday y Maxwell permitiendo gran cantidad de innovaciones tecnológicas y descubrimientos [2].

No obstante a principios del siglo XIX solo se conocía el fenómeno del ferromagnetismo y no fue hasta finales del siglo XIX y a lo largo del siglo XX cuando surgieron diferentes teorías para explicar los diferentes comportamientos magnéticos de la materia. Dando cuenta que toda materia presenta algún tipo de comportamiento magnético, aunque en algunos casos despreciable. Aunque muchos desarrollos se hicieron de manera empírica, el desarrollo inicial de los materiales magnéticos y su explicación corrió a cargo de la metalurgia y la química inorgánica y no es hasta los años 60 cuando la mecánica cuántica contribuye a desarrollar nuevos materiales magnéticos. Una área de donde la mecánica cuántica a sido de capital importancia para el magnetismos es en la interacción con la radiación electromagnética [1].

En el año 1881 James Ewing estudió el fenómeno de la histéresis magnética en los materiales ferromagnéticos, fenómeno relacionado con la magnetización espontánea de estos materiales [1]. A finales del siglo XIX Pierre Curie determinó experimentalmente que la susceptibilidad magnética de las sales paramagnéticas depende inversamente proporcional a la temperatura, [5]. Curie también postulo el efecto magneto-eléctrico que consiste en el acoplamiento de fenómenos eléctricos y magnéticos dentro de un material [1], [3].

Después de la segunda guerra mundial surgió el interés por los óxidos magnéticos y más especialmente por las ferritas hexagonales desarrollados por J. L. Snoek debido a la gran cantidad de sustituciones que se pueden hacer en esta familia de compuestos, cuyo interés lleva hasta nuestros días [4].

1.2. Fundamentos teóricos

1.2.1. Comportamientos magnéticos de la materia

El comportamiento magnético de la materia es muy variado. Se clasifican en función de la respuesta que presentan a un campo magnético externo aplicado y al posible orden que pueden presentar los momentos magnéticos en un material. Los más importantes se presentan a continuación. [7],[6],[2],[1].

Diamagnetismo

Todos los materiales muestran algún grado de diamagnetismo, aunque en ocasiones despreciable, que se caracteriza por una débil y negativa susceptibilidad magnética (fig. 1.1). Para sustancia diamagnética, el campo magnético induce un momento magnético el cual se opone al campo magnético externo. Una característica de este tipo de materiales es que su susceptibilidad magnética no depende de la temperatura.

Átomos o compuestos con un momento magnético no efectivo, o materiales con capas electrónicas completamente llenas, tales que gases nobles, sólidos iónicos o semiconductores con fuertes enlaces covalentes, exhiben un comportamiento diamagnético. En todos estos materiales, las cargas eléctricas tienen una tendencia a blindar parcialmente el interior del cuerpo del campo magnético.

Aunque este comportamiento se puede explicar desde un punto de vista clásico mediante la ley de Lenz: la acción de un campo magnético en el movimiento orbital de un electrón causa una fuerza electromotriz en sentido opuesto, Es un comportamiento puramente cuántico.

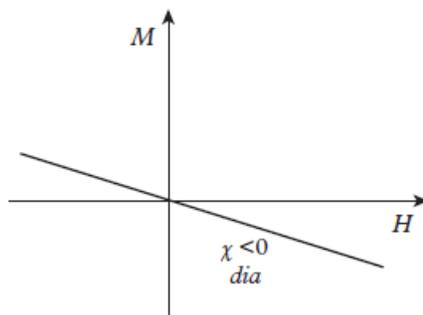


Figura 1.1: Magnetización, \mathbf{M} , como función del campo aplicado \mathbf{H} , de un diamagnético. La susceptibilidad a sido exagerada por claridad.[7]

Paramagnetismo

Considerando un grupo de átomos individuales con un momento magnético permanente, \mathbf{m} , entre los cuales no existe interacción de sus momentos magnéticos o es muy débil esta. Los momentos magnéticos son libres de tener cualquier dirección y sentido y a temperatura ambiente la energía térmica es suficiente para que tenga una dirección aleatoria. En estas condiciones y sin un campo magnético aplicado la magnetización neta es 0, $\mathbf{M} = \Sigma \mathbf{m} = \mathbf{0}$. Cuando un campo magnético externo es aplicado algunos de los momentos magnéticos rotan y se alinean paralelamente a lo largo de la dirección del campo aplicado, resultando en una imanación débil y en una susceptibilidad pequeña y positiva. A medida que el campo se incrementa, se alinean mas momentos paralelos al campo externo, produciendo un incremento lineal en la imanación, permaneciendo constante la susceptibilidad. Si variásemos la temperatura, manteniendo constante el campo magnético, debido al incremento de la agitación térmica, la imanación y la susceptibilidad magnética se reduce (Fig. 1.2 a). Este fenómeno es descrito por la ley de Curie del paramagnetismo, que da cuenta de que la temperatura absoluta (K) y la susceptibilidad magnética de un material paramagnético son inversamente proporcionales (Fig. 1.2 b), cuantitativamente:

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{1.1}$$

Donde C es una constante característica de cada material.

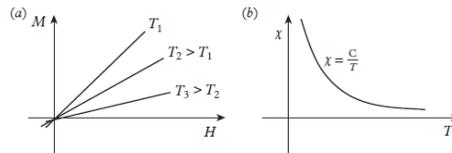


Figura 1.2: (a) Magnetización, \mathbf{M} , como función del campo aplicado \mathbf{H} , de un paramagnético. Mostramos también la dependencia de \mathbf{M} con la temperatura. (b) Ilustración de la ley de Curie χ frente a T [7]

Ferromagnetismo

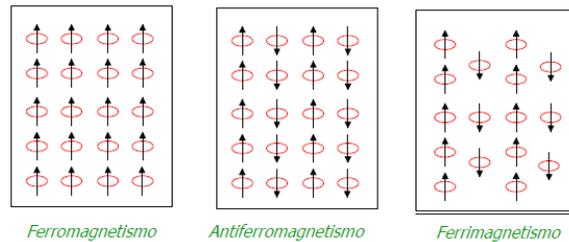


Figura 1.3: Esquematización de las estructuras de los momentos magnéticos de los materiales magnéticos ordenados

El ferromagnetismo es un comportamiento magnético ordenado, es decir, existe una estructura magnética dentro del material. Esta estructura se describe como una red de momentos apuntando todos a la misma dirección (fig. 1.3). Una de sus características es que presenta una imanación espontánea, sin campo magnético aplicado. Los átomos que conforman el material tienen un momento magnético permanente, pero ahora sí que existe una interacción de corto alcance entre los átomos vecinos dando como resultado el alineamiento paralelo de los momentos magnéticos del material. La interacción es mucho más fuerte que una interacción de dipolos magnéticos, es una interacción cuántica.

Un material ferromagnético con imanación espontánea se divide en regiones más pequeñas que tienen una imanación uniforme e igual al valor de la imanación espontánea pero cuya dirección y sentido varía en cada una de esas regiones, las cuales se denominan dominios. La suma de la imanación de cada uno de esos dominios da la imanación total del material.

A partir de cierta temperatura en estos materiales se la energía de la agitación térmica empieza a vencer la energía de las interacciones de los momentos magnéticos y se produce una transición de ferromagnetismo a paramagnetismo y el material se comportaría como un paramagnético. Esta temperatura se denomina temperatura de Curie, T_C .

La respuesta de un material de este tipo a un campo externo es no lineal, por lo general bi-evaluada. Estos materiales exhiben histéresis, la respuesta no sólo depende del valor del campo aplicado sino de sus valores anteriores. De hecho, si el campo se invirtiera, la magnetización no trazaría la misma dependencia del campo (M no es una función de valor único de H). Cuando se aplica un campo externo fuerte, los momentos magnéticos en todos los dominios se alinean en dirección de este campo y el material se magnetiza completamente a lo largo de la dirección del campo aplicado. Vamos a explicar en qué consiste un ciclo de histéresis: Un ciclo de histéresis es una representación de \mathbf{M} o \mathbf{B} frente a \mathbf{H} , (fig. 1.4). En la imagen mencionado se parte de un estado desmagnetizado, es decir, $\mathbf{H} = 0$ y $\mathbf{M} = 0$. A medida que aplicamos un campo \mathbf{H} cada vez mayor. Se modifican y eventualmente se eliminan las micro-estructuras de dominios magnetizadas en diferentes direcciones. Existen varios puntos de interés dentro de un ciclo de histéresis. Desde un estado desmagnetizado el primero que se alcanza es la magnetización de saturación M_s , que es el valor máximo que alcanza la magnetización de este material al aplicar continuamente un campo \mathbf{H} mayor. Si dejásemos de aplicar el campo \mathbf{H} , la magnetización permanecería en este revelando la magnetización espontánea, que se denomina magnetización remanente M_r . Si ahora aplicásemos un campo en sentido contrario se llegaría a un punto en el que se eliminaría toda la magnetización, denominado Campo coercitivo H_c . Si siguiésemos aplicando campo en este sentido se crearía una magnetización en sentido contrario al inicial hasta alcanzar una M_s de sentido contrario. Si quitásemos el campo y lo aplicáramos en el sentido inicial se cerraría el ciclo llegando a la magnetización de saturación inicial.

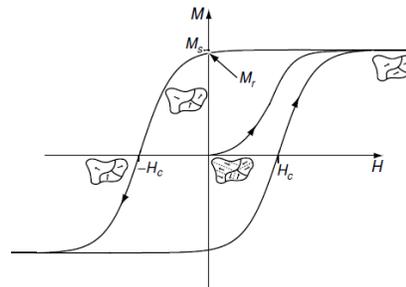


Figura 1.4: Representación de un ciclo de histéresis de \mathbf{M} frente a \mathbf{H} [1]

Los ciclos de histéresis son una característica central para el magnetismo técnico. Existe una clasificación

de los materiales ferromagnetismo según el ciclo de histéresis que dibujen estos: Se denominan materiales magnéticos duros aquellos en los que el ciclo de histéresis es ancho o tienen ciclos cuadrados, es decir, tienen un campo coercitivo muy grande. Por otro lado existen los materiales magnéticos blandos que son aquellos que tienen un ciclo muy estrecho y un campo coercitivo pequeño.

Debido a que la respuesta de estos materiales es no lineal, las medidas de la susceptibilidad de cada uno se hacen con campos muy bajos, sin alcanzar la saturación, dibujando ciclos de Rayleigh que son ciclos donde la magnetización es reversible. Para la permeabilidad magnética sucede algo similar, pero en este caso se calcula dependiendo en qué punto esté el ciclo.

Otra característica importante de estos materiales es que tienen anisotropía. La anisotropía magnética hace referencia al hecho de que las propiedades magnéticas de un material dependen de la dirección dentro del cristal en la cual son medidas. La anisotropía magnetocristalina es la más importante de todas y está relacionada con la estructura cristalina que presenta el cristal. Con todo esto, la magnetización de un ferromagnético prefiere extenderse a lo largo de ciertas direcciones cristalográficas. Se denomina eje fácil de imanación aquel en el cual un campo externo provoca la máxima imanación. Por el contrario si la imanación es mínima se denomina eje duro. En la figura 1.5 se muestran varios ejemplos de estos ejes.

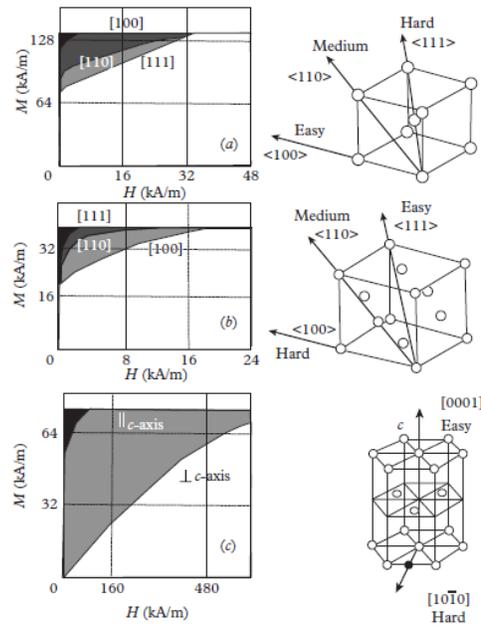


Figura 1.5: Curvas de imanación para el campo aplicado a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas. Las dos primeras son estructuras cúbicas y la última hexagonal[7]

Antiferromagnetismo

El antiferromagnetismo es otro tipo de comportamiento magnético ordenado (fig. 1.3). Los átomos presentan un momento magnético permanente. Se basa en que los momentos magnéticos están acoplados entre sí de forma anti-paralela, es decir, dentro de la red que forma un material existen dos subredes donde una subred apunta hacia arriba y la otra hacia abajo, dando lugar a la cancelación mutua de sus momentos

magnéticos. Estos materiales solo presentan imanación bajo un campo magnético aplicado y al aplicar un campo induce en una imanación positiva en todo el rango de temperaturas. La susceptibilidad magnética presenta un máximo a una cierta temperatura (temperatura de Néel) a partir de la cual el material se transforma en paramagnético.

Si aplicásemos un campo magnético lo suficientemente grande en una dirección de las subredes, los momentos magnéticos de la otra subred se invierten y toda la red apunta en la misma dirección, es decir, este comportamiento representa un cambio del orden magnético o "estado magnético" de antiferromagnético a ferromagnético. Este cambio se da a temperatura constante. A este tipo de transiciones se denominan transiciones metamagnéticas, [2].

Conviene indicar que en [2] o [1] una transición metamagnética es una transición de antiferromagnética a ferromagnética, pero en [3] o [16] considera que una transición metamagnética es aquella en la que se da un cambio del orden magnético de una muestra (estado magnético) debido a la aplicación de un campo magnético externo.

Desde un punto de vista más formal se puede considerar como antiferromagnético toda aquella sustancia en la cual sus momentos magnéticos presenten un cierto orden pero la imanación a escala microscópica se anula [2].

Ferrimagnetismo

El ferrimagnetismo también mantiene una cierta estructura magnético (fig. 1.3). En el antiferromagnetismo las dos subredes tenían valores equivalentes y se cancelaban mutuamente. En este caso las subredes siguen manteniendo un acoplo anti-paralelo, pero la imanación de cada subred no es de igual valor por lo tanto no se produce cancelación mutua. Estos materiales producen imanación espontánea y tiene ciclo de histéresis como los materiales ferromagnéticos.

Al alcanzar una cierta temperatura el acoplamiento se rompe y pasan a presentar un comportamiento paramagnético. Al igual que sucede con los ferromagnéticos esta se denomina temperatura de Curie, T_C .

La mayor parte de estos materiales son óxidos y por lo tanto son buenos aislantes. En contraste con los ferromagnéticos que la mayoría son metales y buenos conductores. Las ferritas son una un grupo de materiales con características ferrimagnéticas. Por lo general son óxidos mixtos de hierro y otras substituciones. En este trabajo se va a trabajar con ferritas hexagonales, que son óxidos de hierro con cationes del grupo del Bario y elementos de transición.

Helimagnetismo

En los esquemas mostrados en la figura 1.3 se muestra como estarían colocados los momentos magnéticos de cada "capa" de la estructura magnética. Se puede apreciar que la dirección de dos momentos de dos capas contiguas forman un ángulo de 0 o 180, que serian los materiales ferromagnéticos o antiferromagnéticos respectivamente. Estas estructuras tienen un ordenamiento paralelo o antiparalelo ideal. Se puede dar el caso de que los momentos magnéticos no sean completamente colineales con sus vecinos, si no que forman un ángulo diferente a 0 o 180 (Estructura no colineal). Este tipo de comportamiento se denomina helimagnetismo [1] o estructuras magnéticas en espiral/helicoidal [8], [?], [16].

Dentro de este tipo de comportamiento existen varias estructuras magnéticas en espiral. Por el término espiral, entendemos que los vectores del momento magnético se encuentran dentro de un plano tal que las componentes de este a lo largo de dos ejes en ángulos rectos en el plano tienen una variación periódica a lo largo de alguna dirección arbitraria en el cristal [16].

En la figura 1.6 se representan varias estructuras magnéticas de este tipo. La a es una estructura sinusoidal colineal y el resto son estructuras magnéticas de espiral no colineales en una matriz unidimensional de

momentos magnéticos \mathbf{S} . e_{ij} es el vector unitario que une las posiciones vecinas i y j y se encuentra a lo largo del vector de propagación \mathbf{q} de la estructura en espiral. $(S_i \times S_j)$ es el vector de quiralidad de espín o corriente de espín[17].*

El vector de quiralidad de espín es 0 para una estructura sinusoidal, ya que es una estructura colineal. La figura 1.6 *b* representa la estructura Proper-Screw, es una estructura no colineal, por lo tanto, $(S_i \times S_j)$ es diferente de 0 y este vector es paralelo a la dirección del vector de propagación. La La figura 1.6 *c* representa una estructura Cycloidal, estructura que también es no colineal, dando para el vector de la quiralidad de espín un valor no nulo y con dirección perpendicular al vector de propagación. Las estructuras *d* y *e* son mas complicadas, son estructuras de espiral cónicas, en estas estructuras coexiste una componente ferromagnética con una componente de Screw (Fig.1.6 *d*) y una componente Cicloidal (Fig.1.6 *e*). Además estas estructuras son obtenidas por la aplicación de pequeños campos magnéticos a estructuras de espiral tipo Screw o Cicloidal.

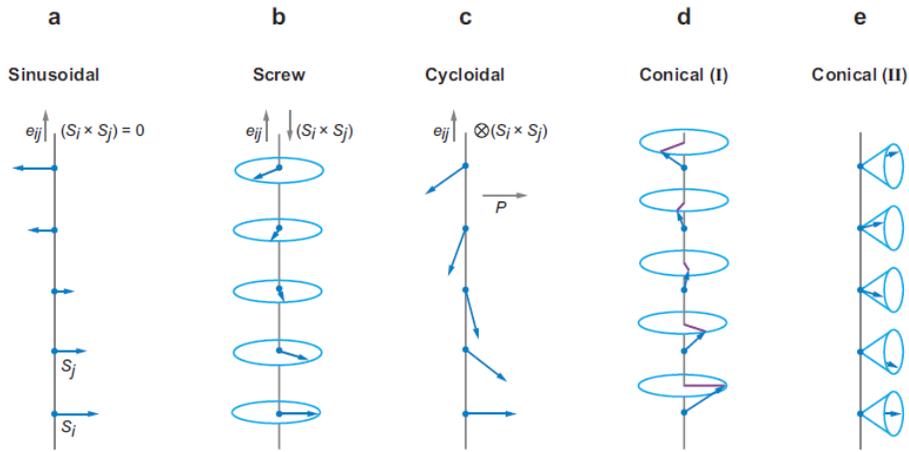


Figura 1.6: Ilustración esquemática de tipos de estructura magnética en espiral.[16]

En la figura 1.7 mostramos de una forma diferente los sistemas descritos en el párrafo anterior y la figura 1.6 para más claridad. Cónica (*I*) corresponde a una estructura Longitudinal-Cónica y Cónica (*II*) con una estructura Transversal-Cónica. También indicar que este tipo de estructuras tienen nombre diferentes en [1] o [8].

*Esta definición viene propiciada por la relación de la helicidad de un espín y la quiralidad, pero el término corriente de espín es mas general

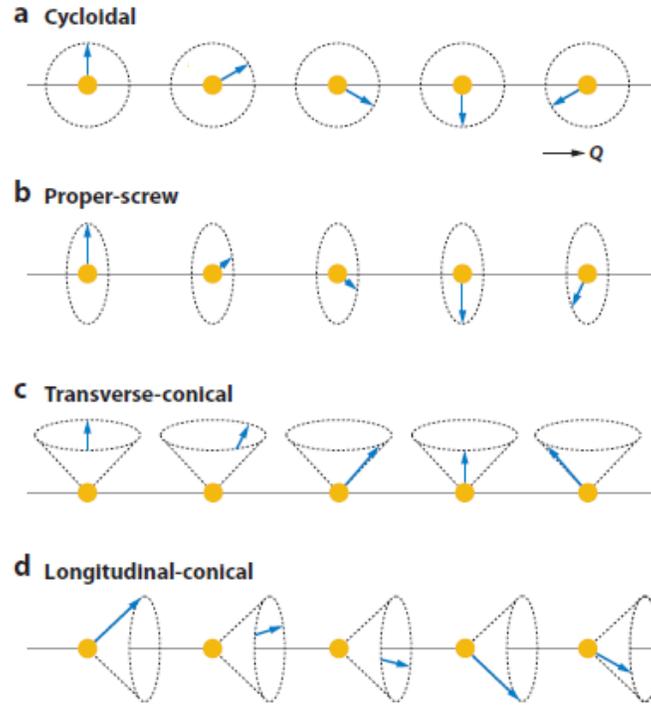


Figura 1.7: Ilustración esquemática de tipos de estructura magnética en espiral.[3]

Efecto Magnetoeléctrico

El efecto Magnetoeléctrico en su definición más general es el acoplamiento entre los campos eléctricos y magnéticos en determinados tipos de materiales [18]. Es decir, un campo magnético externo induce una polarización eléctrica o un campo eléctrico externo induce una magnetización [8]. La primera observación experimental de este efecto fue llevada a cabo por Astrov [19]. Uno de los problemas que se han tenido para estudiar este tipo de fenómeno es que se dan en temperaturas de trabajo muy bajas.

Para dar una cuantización de este efecto, se presenta el efecto magnetoeléctrico de primer orden (lineal) obtenido en un desarrollo de [18], pudiéndose obtener efectos magnetoeléctricos de orden mayor:

$$P_i = \sum_j \alpha_{ij} H_j \quad (1.2)$$

Siendo α_{ij} el coeficiente magnetoeléctrico.

En los últimos años se han encontrado nuevos materiales donde se muestran repentinos cambios de la polarización eléctrica debido a la aplicación de un campo magnético externo (efecto magnetoeléctrico), motivado por una transición magnética dentro del orden magnético del material [16]. Esta transición surge en estructuras magnéticas estudiadas en el apartado anterior. Uno de los mayores desafíos en el estado actual en este campo es diseñar o identificar materiales magnetoeléctricos que muestren una polarización ferroeléctrica por encima de la temperatura ambiente y que el acoplamiento sea muy intenso [3].

1.2.2. Ferritas

Las ferritas Son óxidos magnéticos que contiene el óxido férrico (Fe_2O_3) como su componente magnético básico. Debido a la cristalografía de las ferritas estas se pueden dividir en 2 tipos de ferritas, [9],[2]:

Ferritas cúbicas: Estas ferritas son del tipo espinela o del tipo granate. Las ferritas de tipo espinela son llamadas así por que tienen la misma estructura que el mineral espinela ($MgAl_2O_4$) y derivan de su fórmula general MFe_2O_4 , también se pueden representar como $MOFe_2O_3$. Donde M representa un ion de un metal divalente. La magnetita, $Fe_3O_4 (= FeO * Fe_2O_3)$, es un mineral de este tipo. Las ferritas del tipo granate se refieren a un grupo de óxidos mixtos que tienen la misma fórmula química que el mineral granate, $Mn_3Al_2Si_3O_{12} (= 3MnO * Al_2O_3 * 3SiO_2)$, que se presentan con un gran número de sustituciones.

Ferritas Hexagonales: La magnetoplumbita ($PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$) fue el primer mineral descrito con esta estructura,[8]. Aunque como material magnético se trabajan mas generalmente con ferritas hexagonales de Bario ($BaO * 6Fe_2O_3 = BaFe_{12}O_{19}$) o de Estroncio ($SrO * 6Fe_2O_3 = SrFe_{12}O_{19}$). También se denominan ferritas de Bario. Pueden existir de muchos tipo o sustituciones, en este trabajo se han fabricado una ferrita de tipo Y con sustituciones de Zinc, como veremos más adelante. Estas ferritas tienen solo dos parámetros de red: a , que es la anchura de plano hexagonal, y c , que es la altura de el cristal (fig. 1.5).

Por lo general las ferritas son fabricadas por métodos cerámicos simples. Las ferritas hexagonales son de gran importancia comercial y tecnológicamente. En especial las ferritas hexagonales de Bario es el material magnético que más se fabrica en el mundo, sobre 300000 toneladas al año[8].

Ferritas Hexagonales

Las ferritas hexagonales mas simples son las descritas arriba que son magnéticamente duras y se las suele nombrar como BaM o SrM . Estas ferritas pueden tener gran cantidad de sustituciones. La fórmula química nominal es[9]: $l(BaO) * m(MO) * n(Fe_2O_3)$ o $Ba_l^{2+} M_m^{2+} Fe_{2n}^{3+} O_{l+2m+3n}$ donde l , m y n son números enteros. B puede ser sustituido por los elementos químicos Ba , Sr , Pb y M por metales o tierras raras divalentes o una combinación de iones cuya valencia sea 2 [10].

Cuando se nombra una ferrita como BaM indicas que esta ferrita tiene una fase M , es decir una estructura cristalográfica predefinida, las principales y mas representativas se muestran en la tabla 1.1.

Fase	Fórmula química	Abreviatura	Eje de imanación fácil a T° amb.
M	$BaFe_{12}O_{19}$	BaM	c
W	$BaMe_2Fe_{16}O_{27}$	$Me_2 - W$	c
X	$Ba_2Me_2Fe_{28}O_{46}$	$Me_2 - X$	c
Y	$Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	$Me_2 - Y$	a
Z	$Ba_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	$Me_2 - Z$	c
U	$Ba_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	$Me_2 - U$	c

Tabla 1.1: Ferritas hexagonales principales.[8]

Todas estas fases se pueden representar en un diagrama de fases ternario para el sistema $BaO - MeO - Fe_2O_3$ (fig. 1.8). Los compuestos descritos en la figura son producidos por cocción a una temperatura superior a $1000^\circ C$ y la apropiada mezcla de óxidos representados en los vértices del diagrama. También es posible empezar por una mezcla de componentes, por ejemplo de carbonatos[4]. La ventaja que tienen estos diagramas es que nos presentan las proporciones de cada una de los componentes para alcanzar una fase determinada. Por ejemplo obtenerla fase con la que trabajaremos, la fase Y , tendremos que mezclar los óxidos con una relación $2MeO - 2BaO - 6Fe_2O_3$. También se puede reemplazar el BaO por SrO , PbO o

una mezcla de ambos, parcial o totalmente sin cambiar la estructura cristalina,[10].

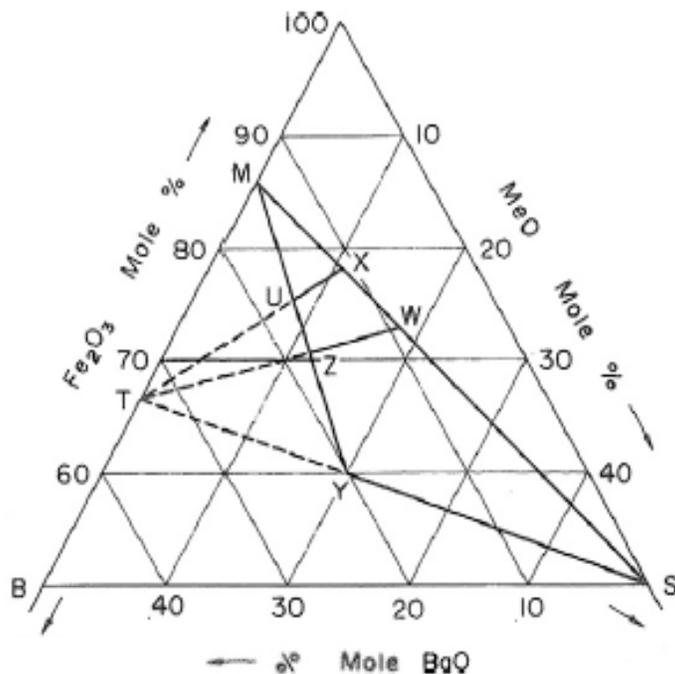


Figura 1.8: Diagrama de fases para el sistema $BaO - MeO - Fe_2O_3$ mostrando las relaciones de las composiciones químicas entre compuestos hexagonales ferrimagnéticos, [8].

Otra característica de estas ferritas es que no todas tienen el eje c como eje de anisotropía fácil. También depende del elemento químico que constituya la ferrita. En la tabla 1.1 se muestran cuales son los ejes de imanación fácil de este tipo de ferritas (Salvo para las ferritas de Cobalto y $Cu_2 - Y$ que cambian,[8]) a temperatura ambiente. Como vemos en esta tabla las ferritas de fase Y tienen una imanación fácil en el eje a , es decir, su imanación fácil es plana. Otra característica que resaltar es que la anisotropía magnética de estas ferritas cambia con la temperatura.

Las ferritas tienen una forma cristalina compleja. Para ello se ideó un sistema específico para describir las estructuras hexagonales. Este sistema está compuesto de tres bloques distintos (R, S, T) y sirve para representar más fácilmente estas ferritas. También tienen la ventaja que estos bloques tienen características magnéticas discretas que se pueden sumar para dar la magnetización de saturación de toda la ferrita, [8]. Veamos en qué consisten estos bloques.

Bloques R,S,T

Bloque **S**: Este bloque consiste en dos unidades de espinela y tiene la fórmula unidad de $Me_2Fe_4O_8$ (fig. 1.9). Cada bloque consiste en dos capas de cuatro átomos de Oxígeno con tres átomos metálicos entre cada

capa, en cuatro posiciones octaédricas donde el catión metálico está rodeado por seis aniones de Oxígeno y dos posiciones tetraédricas donde cuatro aniones de oxígeno rodean al catión metálico.

Bloque **R**: Su fórmula unidad es $BaFe_6O_{11}$ (fig. 1.9). Este bloque consiste en 3 capas empaquetadas hexagonalmente de cuatro átomos de oxígeno cada una, pero uno de los átomos de Oxígeno en la capa central es reemplazado por un átomo de Bario que tiene un tamaño similar. El átomo de bario crea una asimetría en algunas de las posiciones de los cationes resultando en cinco posiciones octaédricas, sin posiciones tetraédricas, ya que son empujados a posiciones octaédricas por el átomo de Bario y una posiciones bipiramidales trigonales en la cual el catión metálico es rodeadas por cinco Oxígenos, una posición única que solo se encuentra en el bloque **R**.

Bloque **T**: Tiene como fórmula unidad $Ba_2Fe_8O_{14}$ (fig. 1.9). Este bloque está compuesto por 4 capas de Oxígenos, con un átomo de Bario reemplazando un átomo de Oxígeno en las dos capas del medio. Debido a que hay dos átomos de Bario uno frente a otro en dos capas adyacentes, tanto el Bario y los cationes metálicos estarían en posiciones con un número de coordinación cinco son empujadas en direcciones opuestas. Esto reduce la posición bipiramidal trigonal a una posición tetraédrica, resultando en dos posiciones tetraédricas y seis posiciones octaédricas.

Las celdas unitarias reales de la mayoría de las ferritas hexagonales consisten en múltiplos de la fórmula

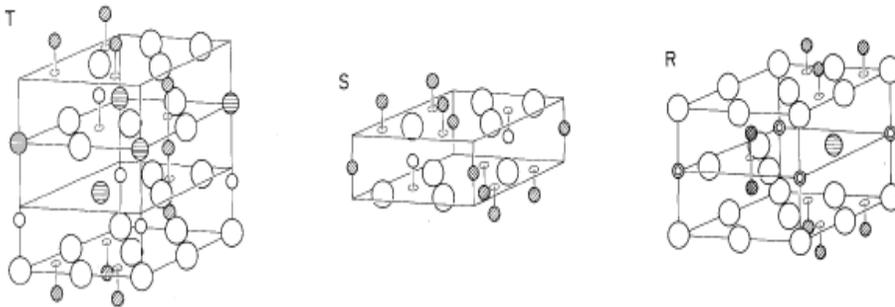


Figura 1.9: Representación de los bloques R, S, T , [10].

unidad de las ferritas. Dos fórmulas unidad para la ferrita M, W y Z. Tres fórmulas unidad para la ferrita X e Y. Pero solo una fórmula unidad para la ferrita U. Debido a la naturaleza compleja y al gran tamaño de las celdas unitarias, los cristales individuales de estas ferritas pueden ser muy grandes. Las diversas representaciones de la celda unitaria se resumen en la Tabla 1.2.

Fórmula unidad	Celda unitaria	Bloques de la Hexaferrita
M	$2M$	$SRS * R*$
W	$2W$	$SSRS * S * R*$
X	$3X$	$3(SRS * S * R*)$
Y	$3Y$	$3(ST)$
Z	$2Z$	$STSR * T * S * R*$
U	U	$SRS * R * S * T$

Tabla 1.2: Comparación de varias descripciones de las celdas unidad de las ferritas hexagonales. * =a una rotación del bloque de 180 a lo largo del eje c , [8].

Como hemos comentado estos bloques tiene valores independiente de magnetización debido a sus momentos magnéticos, [8]. Cada bloque **S** consiste en dos capas de 4 Oxígenos cada una, con tres cationes entre cada

capa. En posiciones octaédricas y tetraédricas teniendo momentos magnéticos en direcciones opuestas. Por lo tanto hay cuatro momentos en posiciones octaédricas y dos momentos tetraédricos en oposición, dando un valor total de dos momentos magnéticos (Fig. 1.10), [8].

Los Bloques **R** tienen 5 momentos octaédricos, pero debido al efecto del átomo de Bario dos de ellos están en posiciones tetraédricas distorsionadas. Entonces estos se oponen a los otros tres momentos de las posiciones octaédricas. El momento de la posición bipiramidal trigonal está alineado con tres de los momentos octaédricas, resultando en un total de dos momentos magnéticos (Fig. 1.10), [8].

EL bloque **T** tiene seis momentos en posiciones octaédricas y dos momentos en posiciones tetraédricas, pero ocurre que dos de los momentos octaédricos están alineados con los tetraédricos, resultado en computo total nulo de momentos magnéticos (Fig. 1.10), [8].

Bloque	Iones tetraédricos rodeado por 4 iones de Oxígeno	Iones octaédricos rodeado por 6 iones de Oxígeno	Posiciones bipiramidal trigonal	Total
R	—	3 \uparrow Φ 2 \downarrow Φ	1 \uparrow Φ	2 \uparrow Φ
S	2 \downarrow Φ	4 \uparrow Φ	—	2 \uparrow Φ
T	2 \downarrow Φ	4 \uparrow Φ 2 \downarrow Φ	—	—

Figura 1.10: Representación de los momentos magnéticos de los bloques *R*, *S*, *T*, [4].

Ferritas Hexagonales de tipo Y

Con todo lo visto hasta ahora nos vamos a centrar en las ferritas Hexagonales de fase Y. Que son las que estudiamos en este trabajo. Su composición química es $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$. Su estructura cristalina se muestra en la figura 1.11. Estas ferritas están formadas por los bloques **S** y **T**. La celda elemental más pequeña con simetría hexagonal está formada por 18 capas de oxígeno. La fórmula unidad de esta ferrita es un bloque *S* y un bloque *T*. Pero la celda unidad de esta ferrita consiste en 3 bloques de la fórmula unidad, es decir, $TST'S'T''S''$ donde ' significa que el correspondiente bloque es rotado 120° sobre el eje *c*, [3].

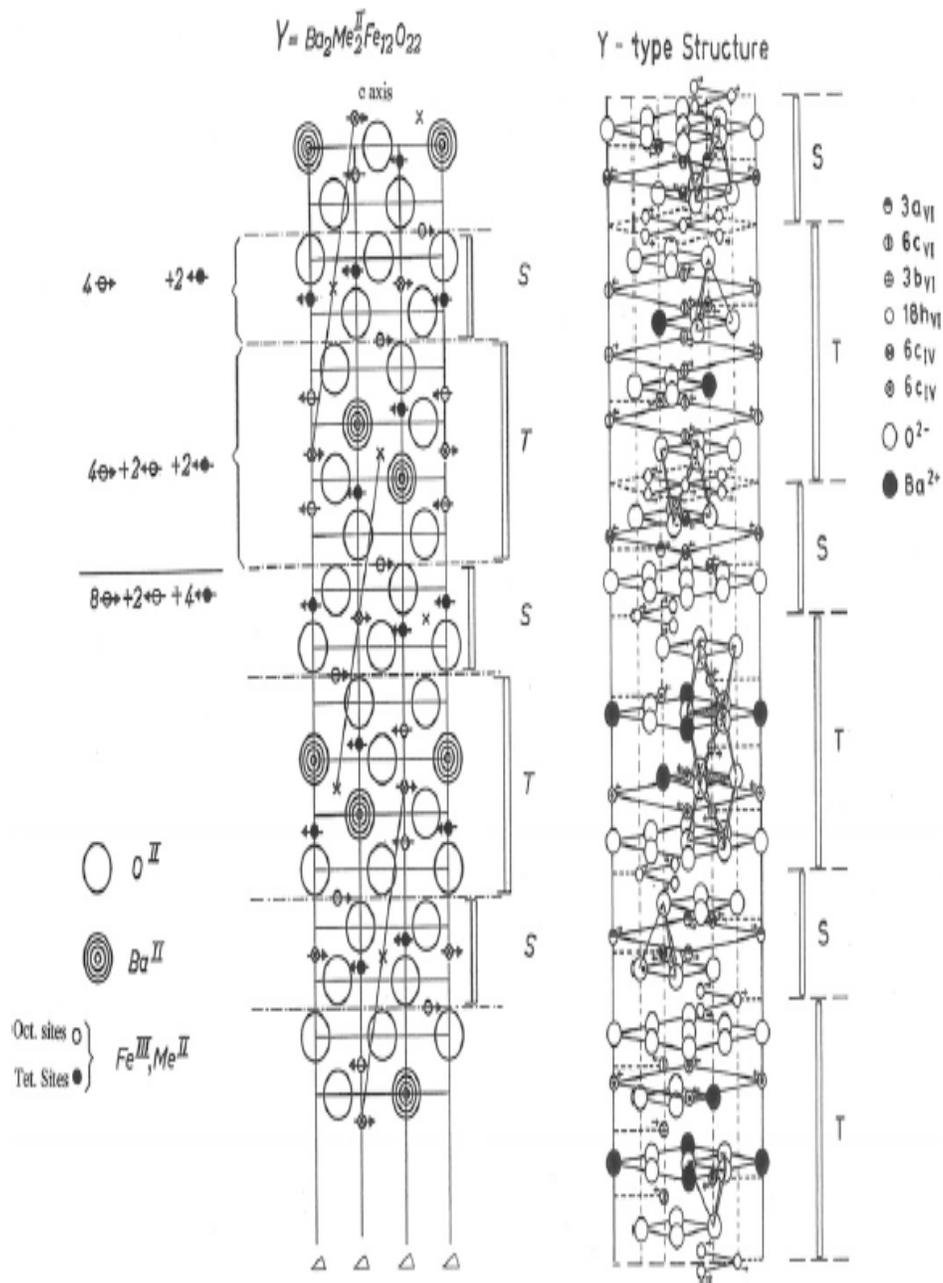


Figura 1.11: Estructura de la ferrita hexagonal de fase Y,[8].

Una de las características de esta ferrita es que es ferroplana a temperatura ambiente, es decir, que el eje fácil de imanación es el eje *a*. Como se puede ver en la figura 1.11 y con más claridad la dirección de cada posición en la figura 1.12. También resaltar que son materiales blandos, es decir, su ciclo de histéresis es estrecho, como veremos más adelante.

Sublattice	Coordination	Block	Number of ions per unit cell	Spin
6c _{IV}	tetrahedral	S	6	down
3a _{VI}	octahedral	S	3	up
18b _{VI}	octahedral	S-T	18	up
6c _{VI}	octahedral	T	6	down
6c _{IV}	tetrahedral	T	6	down
3b _{VI}	octahedral	T	3	up

Figura 1.12: Orientación del momento de cada posición de los iones metálicos. [10].

1.2.3. Interés

La mayoría de los estudios de las propiedades magnétoeléctricas están basadas en materiales compuestos [8]. También se han realizado estudios de materiales de fase única, es decir se han buscado materiales con propiedades intrínsecas magnetieléctricas ([3], [16]). En algunas ferritas hexagonales aparece el efecto magnétoeléctrico, ya que algunas tienen estructuras magnéticas como las explicadas en 1.2.1, [15]. El estudio de ferritas hexagonales a dado resultados muy prometedores de polarización inducida por un campo magnético externo. Este tipo de comportamientos se atribuye a estructuras magnéticas no colineales de espiral o helicoidales [8], [16].

Aunque la mayoría de las ferritas hexagonales tienen un orden ferrimagnético colineal, existen algunas ferritas hexagonales que poseen estructuras magnéticas ferrimagnéticas no colineales [3]. Las ferritas hexagonales de fase *Y* con sustituciones de Estroncio son una de ellas [8]. Una de estas ferritas es la ferrita de fase *Y* (Ba, Sr)₂Me₂Fe₁₂O₂₂ ([8], [16]) que en este TFG se va estudiar con el ion divalente de Zn. Esta elección viene motivada porque a temperatura ambiente puede que exista una estructura de espiral no colineal y por que al ser ferritas hexagonales tienen un eje cristalográfico largo.

En esta ferrita es conveniente considerar dos tipos de bloques diferentes a los bloques *S* y *T* explicados en 1.2.2. Uno de estos bloques es *L* con momento magnético grande μ_L , y el otro es el bloque S_μ que tiene un momento magnético pequeño μ_S , [8], [3] (Fig. 1.13). Así la ferrita hexagonal de fase *Y* se puede ver como capas alternantes de los bloques *L* y S_μ a lo largo del eje *c*. El bloque S_μ contiene átomos de Bario y Estroncio, mientras que el bloque *L* no. Dentro de cada uno de estos bloques los momentos de *Fe* y *Me* que se encuentran en el plano *ab* son colineales (Fig. 1.13 *d*). Si el cristal no tuviese Estroncio la estructura magnética sería ferrimagnética colineal, pero al contener Estroncio el sistema muestra a temperatura ambiente una estructura magnética tipo Screw (Siempre y cuando el contenido de *Sr* sea $x > 1$) entre los bloques *L* y S_μ y a lo largo del eje *c*. Un estudio experimental sistemático de que estructura tiene este material y en función de la temperatura y el campo se muestra en [20] y [21] (Figura 1.14). En el estudio muestran como aplicando un campo magnético externo se producen varias transiciones magnéticas y que a temperatura ambiente se dan esas transiciones. A temperatura ambiente, aplicando un campo, se dan estas transiciones magnéticas entre diferentes estructuras no colineales, aunque en un intervalo pequeño de campo. Dando como resultado final una estructura ferrimagnética colineal.

Por todo lo explicado hasta ahora se va a proceder a fabricar y caracterizar una ferrita hexagonal de fase *Y*, para ver si a temperatura ambiente existe una transición magnética, en la cual pueda existir el efecto magnétoeléctrico, aunque este efecto no se vaya a medir.

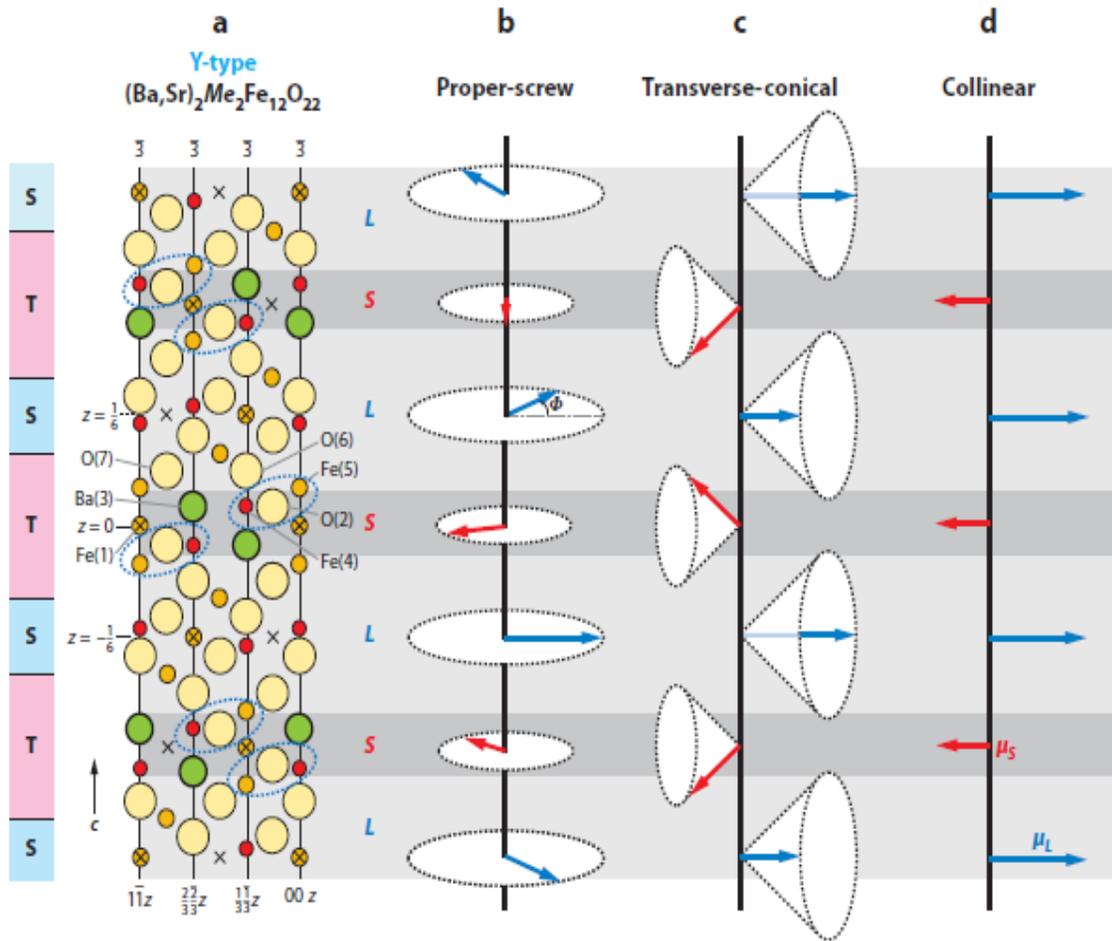


Figura 1.13: *a* estructura de la ferrita hexagonal de fase Y. *b* y *c* estructuras ferrimagnéticas no colineales. *d* estructura ferrimagnética colineal. Se puede observar la diferencia entre los bloques *S T* y *S_μ* y *L* [3]

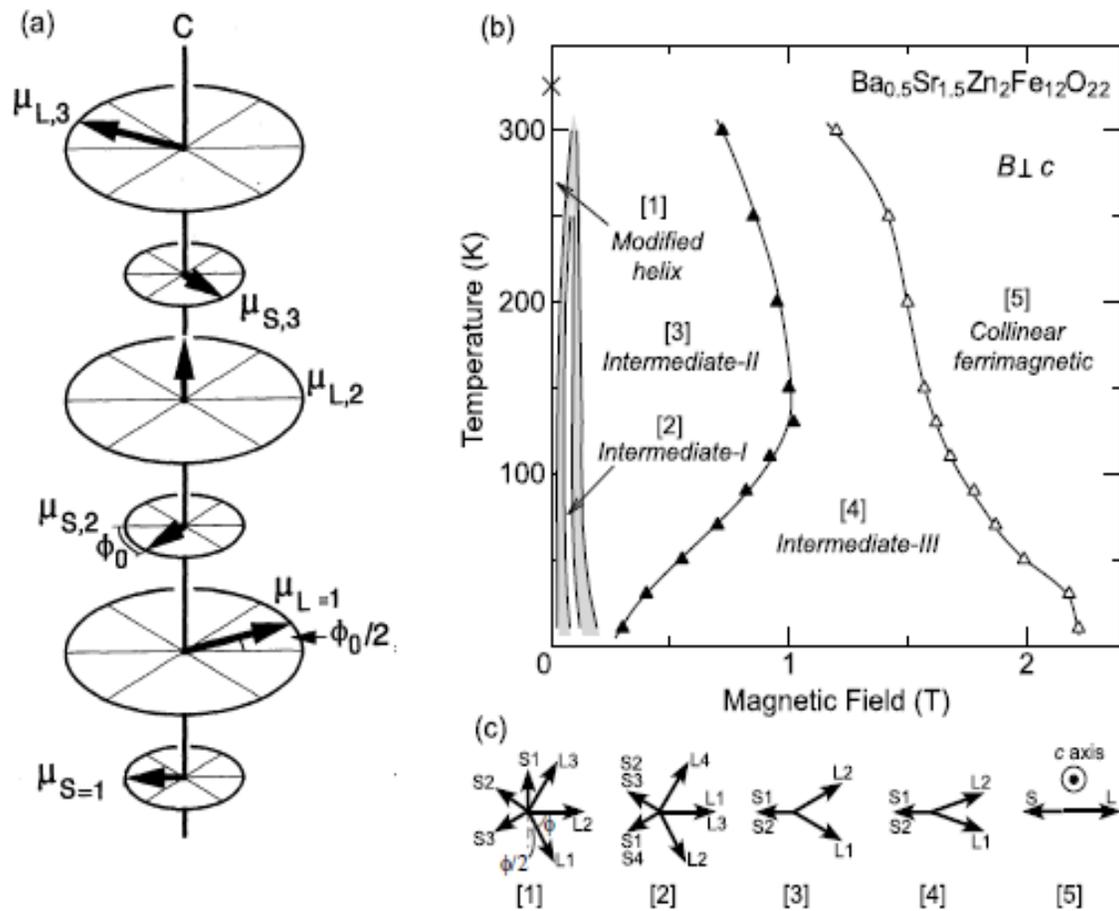


Figura 1.14: *a* Estructura de bloques L y S_μ a lo largo del eje cristalográfico largo, se puede observar que es de tipo Screw, [20]. *b* Diagrama de fases magnéticas *c* modelos propuestos para la evolución de estructuras magnéticas por la aplicación de un campo magnético, Reproducido en [22]

Capítulo 2

Fabricación

La fabricación de diferentes fases de ferritas hexagonales se lleva investigando desde los años 50, es un proceso complejo. Como podemos ver en la figura 1.8 las diferentes fases hexagonales se superponen y todas ellas necesitan temperaturas superiores de 1000°C para formarse (Excepto la fase M que a partir de 850°C se empieza a formar). Esto hace extremadamente difícil la obtención de una fase única para algunas de estas ferritas. A modo de ejemplo en la figura 2.1 se muestra como pueden variar con la temperatura las fases obtenidas y como muchas veces las muestras obtenidas son polifásicas.

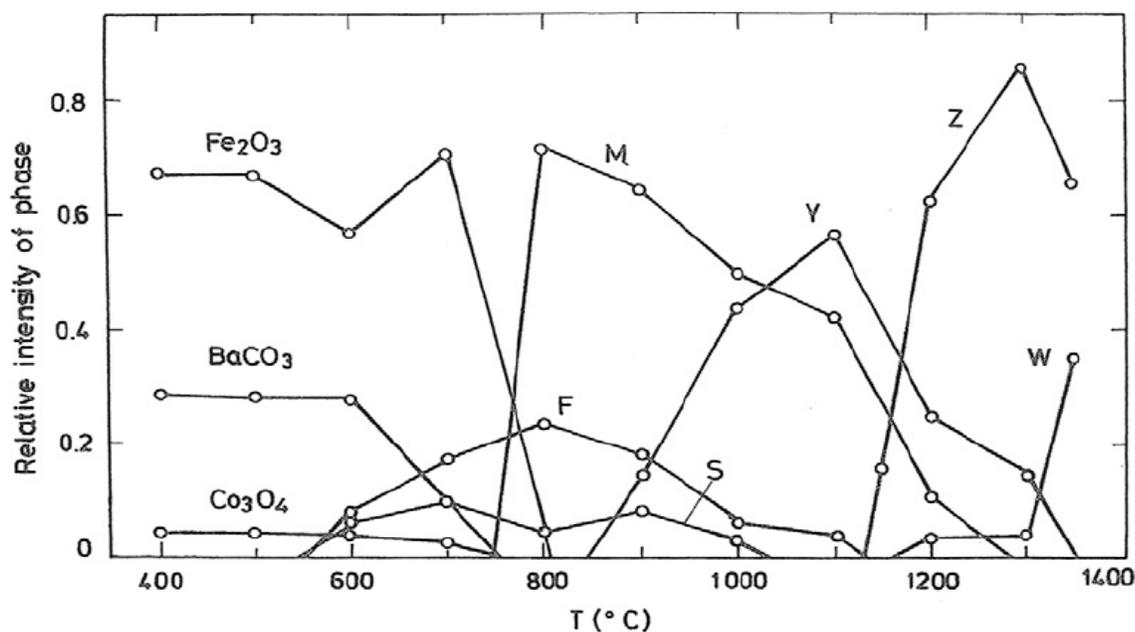


Figura 2.1: Formación y rangos de temperatura de estabilidad para las ferritas hexagonales y sus compuestos precursoros, fabricados por métodos cerámicos estándares $F = \alpha - Fe_2O_3$ y $S = \text{espinela}$, [8].

Otra cuestión a la hora de fabricar las muestras, es el método para fabricarlas. Existen muchos métodos y los resultados de cada uno son muy variados, [8]. En este trabajo se a usado el método cerámico estándar

por su sencillez a la hora de fabricar las muestras.

2.1. Método Cerámico

Este método es el más antiguo de todos y debido a este muchas veces se habla de materiales magnéticos cerámicos a todo tipo de ferritas, porque es el método que se usa para fabricar las cerámicas tradicionales. Este método se puede esquematizar en varias partes[2],[11]:

Material inicial: Se parte del óxido férrico Fe_2O_3 y cualquier óxido MO (BaO, SrO, MeO) en forma de polvo. También se pueden usar carbonatos ($BaCO_3, SrCO_3$); durante la cocción posterior, se emitirá CO_2 y se convertirán en óxidos.

Mezclado y molienda: Se pesan y mezclan los reactivos en la proporción indicada por la receta química. Aunque estén en forma de polvo, se tienen que mezclar hasta obtener una mezcla homogénea y compacta. El proceso de molienda puede ser húmedo; Esta operación se puede realizar en suspensión líquida (agua, alcohol) para favorecer un mejor mezclado de los reactivos, luego hay que secar la mezcla. También se puede hacer un proceso seco, es decir, sin añadir ningún aglutinante. Contra más pequeños sean los granos de los reactivos favorece mas la posterior cristalización. En ocasiones se usan molinos de bolas o molinos de vibratorios (Obteniendo mezclas mas homogéneas estos últimos, [11]) para mecanizar este proceso.

Calcinado: Este proceso puede ser opcional. Si los reactivos son carbonatados se usa para eliminar el CO_2 . La temperatura de calcinación se alcanza entre $800^\circ C - 900^\circ C$. Este proceso se lleva a cabo durante un largo periodo de tiempo, normalmente de 8 a 24 horas pero puede durar días. Depende mucho de los reactivos y de la calidad de la muestra que se quiera obtener El propósito de la calcinación es empezar el proceso de la formación de la estructura de ferrita. En adición, ayuda a que la mezcla sea más homogénea.

Troquelado: Una vez calcinados se vuelven a compactar para reducir el tamaño de los granos y también para sí queda algún óxido sin reaccionar se mezcle. Se le añade algún aglutinante para poder prensar el polvo obtenido y se le da la forma final deseada, generalmente introduciendo la en un molde con esta. Después con un troquel se aplica presión sobre la muestra y se retira del molde.

Sinterizado: Este proceso es el último y más crítico. La muestra se calienta a una temperatura de entre $1200 - 1400^\circ C$ durante un largo periodo de tiempo. en este proceso reaccionan todos los reactivos y se obtiene el producto deseado. El control de la temperatura y la atmósfera del horno es muy importante, porque estas variables tienen efectos marcados sobre las propiedades magnéticas del producto.

2.1.1. Muestras Policristalinas

En el apartado 1.2.2 hemos explicado como sería la estructura cristalográfica de las ferritas de fase Y atendiendo a la celda unidad de un cristal o monocristal. Un monocristal puede definirse explícitamente como un sólido homogéneo que consiste en un patrón tridimensional de partículas que se repite periódicamente[13].

A menudo, no es posible obtener monocristales que sean lo suficientemente grandes para trabajar con ellos de manera conveniente. El proceso de fabricación de monocristales es complejo y costoso, por lo que no sería apropiado para fabricación masiva. Por eso tiene sentido observar los fenómenos en policristales, dado que la fabricación es más sencilla. En esos casos, las propiedades físicas deben medirse en muestras policristalinas. Siempre existe una discrepancia o desacuerdo entre las propiedades físicas medidas de los monocristales y los policristales debido a los efectos microestructurales (La microestructura de un material policristalino se refiere a la morfología del grano (tamaño y forma de partícula) y la distribución de orientación de estos). Por tanto, las propiedades físicas medidas a partir de muestras policristalinas a veces se consideran menos fiables desde el punto de vista de la reproducibilidad [12]. A la hora de fabricar las muestras con el método cerámico estándar no se obtienen monocristales sino se obtiene muestras policristalinas [4].

Los cristales de una muestra policristalina están hechos con la misma celda unitaria que un monocristal, pero los granos de un cuerpo policristalino están separados entre sí por límites de grano. Se puede considerar que un policristal está formado por pequeñas regiones cristalinas, que se denominan granos, separadas por regiones de desorden, aunque debe destacarse que los límites de los granos no son totalmente incoherentes o amorfos. El tamaño de los granos es muy variado. Rara vez todos los granos que componen un policristal tienen el mismo tamaño, orientación o incluso forma. De hecho, los granos policristalinos son morfológicamente diferentes a los monocristales que lo componen [13].

Una característica de los policristales es que una muestra a granel que contiene un número suficientemente grande de granos, una distribución de orientación de grano completamente aleatoria muestra propiedades macroscópicas isotrópicas [12]. Las ferritas fabricados por el método cerámico cumplen esta propiedad, es decir, al estar los granos orientados aleatoriamente sus propiedades magnéticas no dependen de la dirección en la que queramos medir las propiedades del policristal [4].

Los materiales policristalinos poseen una textura o una distribución de la orientación del grano, y cada grano puede contener varios dominios magnéticos (Figura 2.2). Por lo tanto, podría esperarse que los granos vecinos, y los dominios dentro de ellos, interactúen magnéticamente de formas muy diferentes, dando lugar a una respuesta que dependerá mucho del tamaño y la textura del grano. Tal comportamiento se espera en los ciclos de histéresis. En la figura 2.2 se muestran ciclos de histéresis simulados para muestras policristalinas con diferentes texturas. Cuanto mayor es la desalineación entre los granos, menor es la magnetización que queda después de que se elimina el campo (remanencia), y menor es la magnitud del campo inverso requerido para la desmagnetización (coercitividad). Estos parámetros pueden ser controlados manipulando la microestructura y diseñar diferentes materiales con diferentes propiedades magnéticas [13].

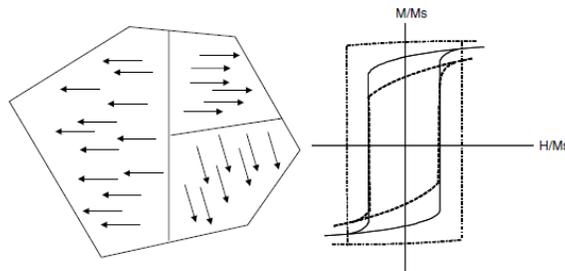


Figura 2.2: Izq: Dibujo esquemático de dominios magnéticos de un grano policristalino. Drcha: Ciclo de histéresis hipotético para diferentes muestras policristalinas con la misma fórmula química y diferente textura [13].

2.2. Preparación de las muestras

Se van a fabricar varias muestras de ferritas hexagonales de Bario con sustituciones de Estroncio tipo Y con una concentración variable, $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$ donde x en nuestro caso toma valores de: $x = 1, 3; 1, 5; 1, 7$. Para ello se calculan las masas de los reactivos y la masa de la ferrita final.

2.2.1. Cálculos estequiométricos

Primero vamos a dar las masas atómicas de cada elemento necesitado para las reacciones químicas:

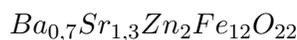
Elemento	Símbolo	Masa atómica
Bario	Ba	137,3274u
Estroncio	Sr	87,62u
Carbono	C	12,0107u
Oxígeno	O	15,9994u
Hierro	Fe	55,845u
Zinc	Zn	65,39u

Tabla 2.1: Masas atómicas de los elementos utilizados en unidades atómicas

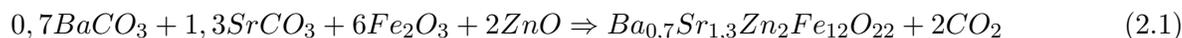
Los pesos atómicos de los reactivos utilizados y el producto producido (CO_2) :

Compuesto	Símbolo	Peso atómico
Carbonato de Bario	$BaCO_3$	197,3359u
Carbonato de Estroncio	$SrCO_3$	147,6289u
Dióxido Carbono	CO_2	44,0164u
Oxígeno molecular	O_2	31,9988u
Óxido de hierro (III)	Fe_2O_3	159,6882u
Óxido de zinc	ZnO	81,3894u

Tabla 2.2: Pesos atómicos de los reactivos utilizados en unidades atómicas



La primera reacción a calcular es:



Cuyos pesos atómicos de los productos son:

Compuesto	Símbolo	Peso atómico
Hexaferrita tipo Y - $Zn\ x = 1, 3$	$Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}$	1362,9417u
Dióxido Carbono	CO_2	44,0095u

Tabla 2.3: Pesos atómicos de los productos obtenidos en unidades atómicas

Se van a fabricar 5 gramos de la ferrita hexagonal $Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}$. Necesitamos entonces los gramos necesarios de cada reactivo, para ello realizamos la equivalencia de $u = 1g/mol$. Realizando equivalencias de unidades y teniendo en cuenta la reacción química, se obtiene para cada uno de los reactivos la cantidad de:

$$\begin{aligned} g \text{ de } BaCO_3 &= 5 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1362,9417 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{0,7 \text{ mol de } BaCO_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{197,3359 \text{ g de } BaCO_3}{1 \text{ mol de } BaCO_3} = \\ &= 0,5067 \text{ g de } BaCO_3 \end{aligned} \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} g \text{ de } SrCO_3 &= 5 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1362,9417 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{1,3 \text{ mol de } SrCO_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{147,6289 \text{ g de } SrCO_3}{1 \text{ mol de } SrCO_3} = \\ &= 0,7040 \text{ g de } SrCO_3 \end{aligned} \quad (2.3)$$

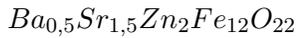
$$\begin{aligned} g \text{ de } Fe_2O_3 &= 5 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1362,9417 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{6 \text{ mol de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{159,6882 \text{ g de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Fe_2O_3} = \\ &= 3,5149 \text{ g de } Fe_2O_3 \end{aligned} \quad (2.4)$$

$$\begin{aligned} g \text{ de } ZnO &= 5 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1362,9417 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{2 \text{ mol de } ZnO}{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{81,3894 \text{ g de } ZnO}{1 \text{ mol de } ZnO} = \\ &= 0,5971 \text{ g de } ZnO \end{aligned} \quad (2.5)$$

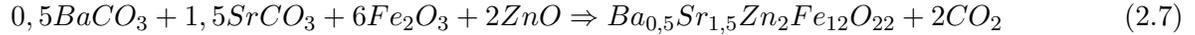
Si sumamos (2.2),(2.3),(2.4),(2.5) obtenemos la masa total de reactivos de 5,3227 g. Lo que indica que se van a producir cierta cantidad de CO_2 , además de los 5 gramos de $Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}$. Calculando está cantidad:

$$\begin{aligned} g \text{ de } CO_2 &= 5 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1362,9417 \text{ g de } Ba_{0,7}Sr_{1,3}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{2 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{44,0095 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = \\ &= 0,3229 \text{ g de } CO_2 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Nos queda un resultado para los reactivos y productos de 5,322 g. Por lo tanto consideramos que la equivalencia de masa es satisfecha en la reacción química.



la siguiente reacción es:



Cuyos pesos atómicos de los productos son:

Compuesto	Símbolo	Peso atómico
Hexaferrita tipo $Y - Zn$ $x = 1,5$	$Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$	1353u
Dióxido Carbono	CO_2	44,0095u

Tabla 2.4: Pesos atómicos de los productos obtenidos en unidades atómicas

Se van a fabricar 5 gramos de la ferrita hexagonal $Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$. Necesitamos entonces los gramos necesarios de cada reactivo, para ello realizamos la equivalencia de $u = 1g/mol$. Realizando equivalencias de unidades y teniendo en cuenta la reacción química, se obtiene para cada uno de los reactivos la cantidad de:

$$\begin{aligned} g \text{ de } BaCO_3 &= 5 g \text{ de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1353 g \text{ de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{0,5 \text{ mol de } BaCO_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{197,3359 g \text{ de } BaCO_3}{1 \text{ mol de } BaCO_3} = \\ &= 0,3646 g \text{ de } BaCO_3 \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} g \text{ de } SrCO_3 &= 5 g \text{ de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1353 g \text{ de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{1,5 \text{ mol de } SrCO_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{147,6289 g \text{ de } SrCO_3}{1 \text{ mol de } SrCO_3} = \\ &= 0,8183 g \text{ de } SrCO_3 \end{aligned} \quad (2.9)$$

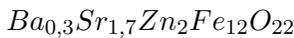
$$\begin{aligned} g \text{ de } Fe_2O_3 &= 5 g \text{ de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1353 g \text{ de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\ &\cdot \frac{6 \text{ mol de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{159,6882 g \text{ de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Fe_2O_3} = \\ &= 3,5407 g \text{ de } Fe_2O_3 \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$\begin{aligned}
g \text{ de } ZnO &= 5 \text{ g de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1353 \text{ g de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \\
&\quad \cdot \frac{2 \text{ mol de } ZnO}{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{81,3894 \text{ g de } ZnO}{1 \text{ mol de } ZnO} = \\
&= 0,6015 \text{ g de } ZnO
\end{aligned} \tag{2.11}$$

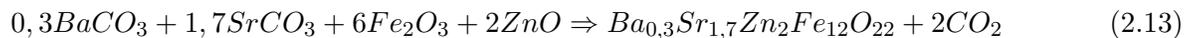
Si sumamos (2.8),(2.9),(2.10),(2.11) obtenemos la masa total de reactivos de 5,3251 g. Lo que indica que se van a producir cierta cantidad de CO_2 , además de los 5 gramos de $Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$. Calculando está cantidad:

$$\begin{aligned}
g \text{ de } CO_2 &= 5 \text{ g de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1353 \text{ g de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \\
&\quad \cdot \frac{2 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{44,0095 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = \\
&= 0,3252 \text{ g de } CO_2
\end{aligned} \tag{2.12}$$

Nos queda un resultado para los reactivos y productos de 5,325 g. Por lo tanto consideramos que la equivalencia de masa es satisfecha en la reacción química.



La última reacción a calcular es:



Cuyos pesos atómicos de los productos son:

Compuesto	Símbolo	Peso atómico
Hexaferrita tipo Y - Zn x = 1,7	$Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}$	1343,059u
Dióxido Carbono	CO_2	44,0095u

Tabla 2.5: Pesos atómicos de los productos obtenidos en unidades atómicas

Se van a fabricar 5 gramos de ferrita hexagonal $Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}$. Necesitamos entonces los gramos necesarios de cada reactivo, para ello realizamos la equivalencia de $u = 1g/mol$. Realizando equivalencias de unidades y teniendo en cuenta la reacción química, se obtiene para cada uno de los reactivos la cantidad de:

$$\begin{aligned}
 g \text{ de } BaCO_3 &= 5 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1343,059 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\
 &\cdot \frac{0,3 \text{ mol de } BaCO_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{197,3359 g \text{ de } BaCO_3}{1 \text{ mol de } BaCO_3} = \\
 &= 0,2203 g \text{ de } BaCO_3
 \end{aligned} \tag{2.14}$$

$$\begin{aligned}
 g \text{ de } SrCO_3 &= 5 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1343,059 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\
 &\cdot \frac{1,7 \text{ mol de } SrCO_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{147,6289 g \text{ de } SrCO_3}{1 \text{ mol de } SrCO_3} = \\
 &= 0,9343 g \text{ de } SrCO_3
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

$$\begin{aligned}
 g \text{ de } Fe_2O_3 &= 5 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1343,059 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\
 &\cdot \frac{6 \text{ mol de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{159,6882 g \text{ de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Fe_2O_3} = \\
 &= 3,5669 g \text{ de } Fe_2O_3
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

$$\begin{aligned}
 g \text{ de } ZnO &= 5 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1343,059 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\
 &\cdot \frac{2 \text{ mol de } ZnO}{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{81,3894 g \text{ de } ZnO}{1 \text{ mol de } ZnO} = \\
 &= 0,6059 g \text{ de } ZnO
 \end{aligned} \tag{2.17}$$

Si sumamos (2.14),(2.15),(2.16),(2.17) obtenemos la masa total de reactivos de 5,3274 g. Lo que indica que se van a producir cierta cantidad de CO_2 , además de los 5 gramos de $Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}$. Calculando está cantidad:

$$\begin{aligned}
 g \text{ de } CO_2 &= 5 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22} \cdot \frac{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}}{1343,059 g \text{ de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \\
 &\cdot \frac{2 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } Ba_{0,3}Sr_{1,7}Zn_2Fe_{12}O_{22}} \cdot \frac{44,0095 g \text{ de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = \\
 &= 0,3276 g \text{ de } CO_2
 \end{aligned} \tag{2.18}$$

Nos queda un resultado para los reactivos y productos de 5,327 g. Por lo tanto consideramos que la equivalencia de masa es satisfecha en la reacción química.

2.2.2. Obtención de las ferritas

El proceso para obtener estas ferritas es el explicado en el apartado 2.1. A la hora de mezclar los reactivos lo hacemos con una balanza de precisión de $\pm 100\mu g$. Se coge una placa Petri se destara en la balanza y se va echando el reactivo poco a poco hasta alcanzar la masa que se quiera alcanzar de cada reactivo, teniendo cuidado de no contaminarlo. Esta masa se vuelca en mortero de vidrio. Así con cada uno de los reactivos. Una vez pesados todos, se mezclan en un mortero de cristal y se les muele para que quede homogénea la mezcla. Con cada una de las muestras se estuvo 40 minutos.

Una vez obtenidas todas las muestras se vuelcan en crisoles y se calcinan para eliminar el CO_2 de estas. Para ello usamos un horno de resistencias durante 12 horas a $900^{\circ}C$ en atmósfera de aire. Luego una vez se acaba este proceso se apaga el horno y se deja que se enfríen poco a poco. Una vez sacadas las muestras del horno se vuelven a volcar en el mortero. una por una, y se les muele un poco para así machacar los trozos de la mezcla que se hallan apelmazado y también para reducir el tamaño del grano.

De cada una de estas muestras se tienen que conseguir dos productos. Por una parte se obtendrá ferrita en polvo, para su posterior análisis mediante rayos X y ciclos de histéresis. Por otra parte se obtiene una ferrita compacta en forma cilíndrica.

Para obtener la ferrita cilíndrica se cogen 0,8 gramos de cada producto calcinado y se le añaden algunas gotas de agua desionizada para aglutinar los polvos sin añadir ningún compuesto químico. Se mezcla bien y mediante unos moldes se les da la forma deseada en un troquel. Para ello se aplica una presión de $1,5 - 2 \text{Bares}$. Se deja la pieza durante 5 minutos en el troquel a esa presión y se saca la pieza del troquel. La forma de la ferrita será de $5mm$ de diámetro y $2cm$ de largo. Esta ferrita es muy frágil y hay que tratarla con cuidado para que no se rompa.

El último paso es la sinterización, que es transformar la mezcla en el compuesto que deseamos. En este caso queremos obtener ferritas de fase Y para ello se calentamos en material durante 4 horas y a tres temperaturas diferentes, $1050C$, $1150C$, $1250C$. Este proceso se lleva a cabo en atmósfera de aire. Luego dejamos enfriar las muestras lentamente. Los polvos obtenidos para su posterior análisis se vuelven a moler con el mortero. Para cada sustancia del apartado 2.2.1 se tiene que realizar este proceso 3 veces, debido a que a cada temperatura de sinterización se tienen que obtener 3 muestras de diferentes composición ($x = 1, 3; 1, 5; 1, 7$) y así asegurarnos de que obtenemos la deseada fase Y .

Capítulo 3

Experimentación

3.1. Rayos X

El estudio de la estructura cristalina de un material se puede llevar a cabo mediante la difracción de Rayos X. Esto es una radiación electromagnética de alta energía, con una longitud de onda corta. Debido principalmente a que la distancia interatómica en un sólido son del orden de Angstrom $\text{\AA} = 10^{-10}m$, entonces la radiación electromagnética debe tener una longitud de onda al menos así de corta. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable a las constantes de red de un cristal, podemos encontrar haces difractados en direcciones bastantes diferentes de la dirección incidente de rayos X. La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda [23].

La radiación incidente se refleja de forma especular desde planos paralelos de átomos en el cristal, y que cada plano refleja solo una fracción muy pequeña de la radiación. Los haces difractados se encuentran cuando las reflexiones de planos paralelos de átomos interfieren constructivamente (Figura 3.1). Los planos de una celda están espaciados a una distancia d . Cuando la radiación incide en un plano, la diferencia de trayectoria para los rayos reflejados desde planos adyacentes es $2d\text{sen}(\theta)$, donde θ se mide desde el plano. La interferencia constructiva de la radiación de planos sucesivos ocurre cuando la diferencia de trayectoria es un número entero de longitudes de onda λ . Esto es la ley de Bragg mostrada en la ecuación 3.1. Aunque la reflexión de cada plano es especular, solo para ciertos valores de θ las reflexiones de todos los planos paralelos periódicos se sumarán en fase para dar un haz reflejado fuerte.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (3.1)$$

En la ecuación 3.1 se muestra d_{hkl} , esto es porque la distancia entre planos cristalográficos paralelos está relacionados con los índices de Miller (hkl). Que es una notación cristalográfica para designar una familia de planos paralelos equiespaciados y que se prolongan por el cristal. Dependiendo de la estructura cristalográfica la relación de d_{hkl} con los índices (hkl) es diferente. En este trabajo al trabajar con una estructura hexagonal esta relación tiene la forma mostrada en la ecuación 3.2 obtenida de [24].

$$\frac{1}{(d_{hkl})^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Los rayos X de las muestras se llevaron a cabo en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales (LTI) de la UVa. Mediante el equipo de difracción de Rayos X (DRX) Bruker Discover D8. Para generar los rayos X

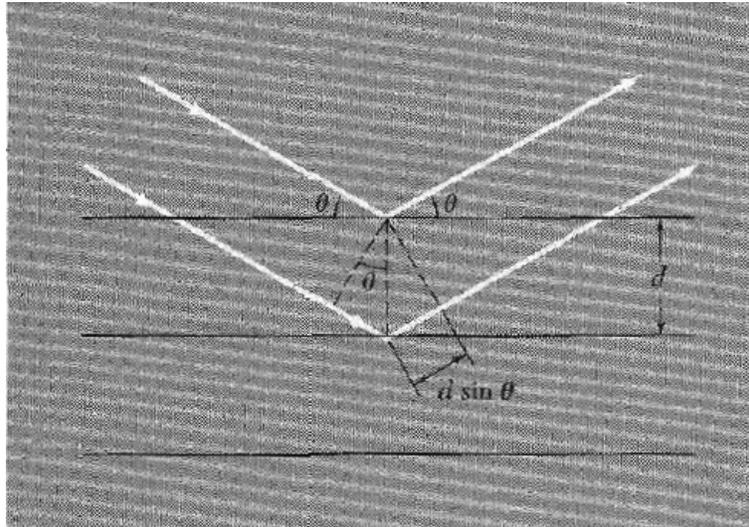


Figura 3.1: Reflexión de haces de rayos X en planos cristalográficos. d es la distancia entre planos atómicos y $2\pi n$ es la diferencia de fase entre la reflexión de planos sucesivos. [23].

hace impactar sobre una placa metálica (Anticátodo) un haz de electrones acelerados mediante un potencial externo extremadamente alto. Esta emisión se produce por que los electrones poseen suficiente energía para arrancar los electrones en los orbitales más profundos de los átomos del anticátodo. Entonces, los electrones de los orbitales más alejados del núcleo saltan a los orbitales profundos y se emiten los rayos X. La frecuencia de radiación es característica de cada metal que forma el anticátodo.

El anticátodo es de Cobre y está formada por dos radiaciones denominadas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ de valores 1,5406 y 1,54439. Pero esta radiación se considera que es monocromática con una longitud de onda media $\lambda = 1,54184$. La técnica utilizada se basa en la medida de los espaciados d_{hkl} variando el ángulo θ . Este difractómetro analiza muestras policristalinas girando un porta muestras a una velocidad de θ/min a la vez que un gira al doble de velocidad $2\theta/min$. El haz incidente es colimado y tras sufrir una reflexión en la muestra llega al detector que registra la intensidad de radiación. Los datos entregados son el ángulo al que se ha producido la difracción y la intensidad con la que se ha producido.

3.2. Ciclos de Histéresis

Para medir los ciclos de histéresis vamos a usar el mismo método que [14]. Se quiere conseguir una representación de $M(H)$. Para ello usamos un circuito igual al de la figura 3.2.

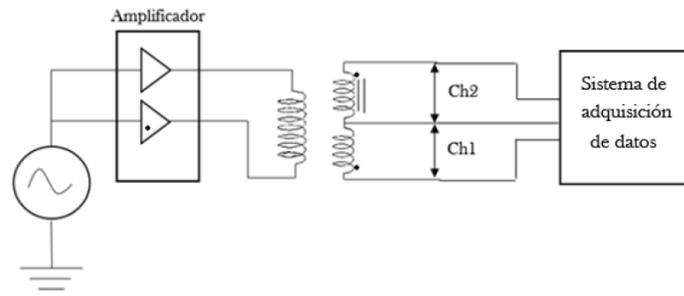


Figura 3.2: Representación esquemática del montaje experimental en la medición de los ciclos de histéresis

El material utilizado se presenta en la figura 3.3 y son los siguientes elementos:

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

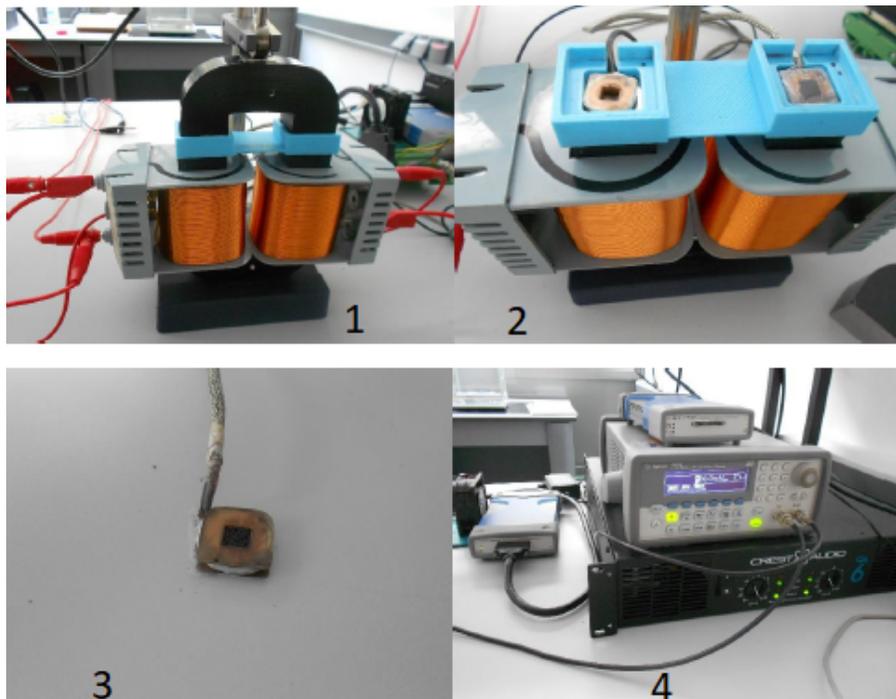


Figura 3.3: Componentes del circuito empleado

Generamos una señal sinusoidal con el generador. Esta se lleva a los dos canales del amplificador. Las dos señales del amplificador están en contra-fase (Tienen un desfase entre ellas de π) y son sumadas en los dos bobinados que forman el primario. Las líneas de campo magnético entre las dos bobinas se conectan mediante un núcleo magnético (Fig. 3.31). En el interior del núcleo magnético se encuentran dos bobinados secundarios idénticos y desfasados (Fig. 3.32), teniendo uno de ellos la muestra que se quiere medir y el otro vacío. Entonces, 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.

Estas señales se procesan en el ordenador mediante la simulación de circuitos RC (Fig. 3.4). en el ordenador se seleccionan los parámetros adecuados de R y C . También se calcula la diferencia de potencial del condensador. El circuito de la figura 3.4 es un circuito pasa-baja, de modo que a frecuencias inferiores que la de corte la señal pasa sin pérdida de amplitud. Sin embargo, a frecuencias bastantes superiores a las 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 llama también circuito integrador.

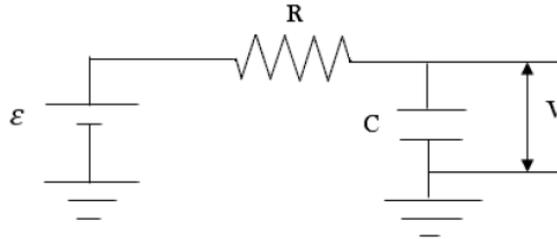


Figura 3.4: Circuito RC integrado por el ordenador

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

$$|\varepsilon| = N \frac{d\phi_m}{dt} \quad (3.3)$$

Donde N es el número 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:

$$V = \frac{1}{C} \int I dt = \frac{1}{RC} \int \varepsilon dt = \frac{N\phi_m}{RC} = \frac{NS}{RC} B = kB \quad (3.4)$$

Donde S es la sección de la bobina. Los parámetros N , S , R y C se engloban en una misma constante k para los dos canales pues el procesamiento en ambos canales no es idéntico.

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. Tenemos entonces en el canal 1:

$$V_1 = kB_0 = k\mu_0 H \quad (3.5)$$

$$\mu_0 H = \frac{V_1}{k} \quad (3.6)$$

Dando la medida del canal 1 la información correspondiente del campo magnético H generado por las bobinas primarias. En el canal 2 se mide la f.e.m de la bobina con el material magnético a estudiar:

$$V_2 = kB = k\mu_0(H + M) \quad (3.7)$$

$$\mu_0H + \mu_0M = \frac{V_2}{k} \quad (3.8)$$

$$\mu_0M = \frac{V_2}{k} - \mu_0H \quad (3.9)$$

Y substituyendo 3.6 en 3.9 obtenemos:

$$\mu_0M = \frac{V_2 - V_1}{k} \quad (3.10)$$

Así obtenemos la lectura de los valores de μ_0M (3.10) y de μ_0H (3.6) que se usarán para la representación de los ciclos de histéresis.

Indicar que la señal del generador nunca debe sobre pasar de los 1,3 V ya que se tiene que mantener la linealidad del amplificador. El campo que hemos obtenido es de entorno a $400KA/m$

Capítulo 4

Resultados y Conclusiones

4.1. Resultados de los Rayos X

Las muestras analizadas mediante Rayos X son tres, ya que al variar muy poco la cantidad de Estroncio en las tres series, cabe esperar que la fase que se forme va a depender esencialmente de la temperatura de sinterización. Estas muestras una sustitución de Estroncio de $x = 1, 5$. Al ser una muestra policristalina cabe esperar que puedan existir otras fases o compuestos en las muestras, por ello se va a comparar no solo con la fase Y si no también con otras sustancias. Se presentan los diagramas de difracción comparados con patrones de difracción estándar del JCPDS-International Centre for Diffraction Data. Los patrones utilizados son: fase Y, fase Z, $BaFe_2O_4$ y Fe_2O_3 .

Se realizó un programa de ordenador (Apéndice C) para representar las comparaciones entre los diferentes

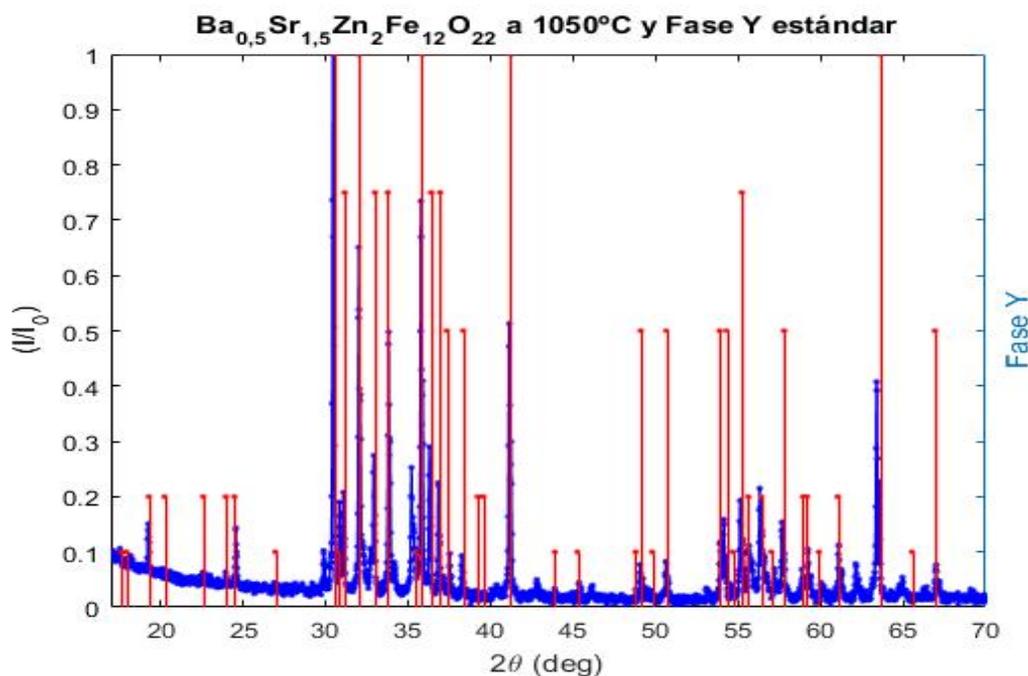


Figura 4.1: Diagrama de difracción de rayos X. Muestra a $1050^\circ C$ versus diagrama estándar de fase Y

difractogramas experimentales y los patrones. En el programa se normalizaron ambos difractogramas a 1 para que sea más sencilla la comparación, también se eliminó el ruido generado en el difractograma experimental. En la fig 4.1 comprueba que a 1050°C obtiene la fase Y. Para calcular los parámetros de red de la red hexagonal se procedió a buscar los planos cristalográficos que presentan difracción en el patrón experimental, para ello se creó otro programa, que te daba una mejor resolución de los ángulos que coincidían entre ambos difractogramas (Apéndice C), se comparaban visualmente y se anotaba el ángulo y los planos cristalográficos. Una vez obtenidos los planos y el ángulo al que difractan mediante las ecuaciones 3.1 y 3.2 se calculan los parámetros de red con otro programa (Apéndice C). Dando como resultado un $a = 5,8735$ y un $c = 43,426$ parámetros bastante coincidentes con los parámetros proporcionados en la ficha de la fase Y ($a = 5,8522$ y un $c = 43,627$).

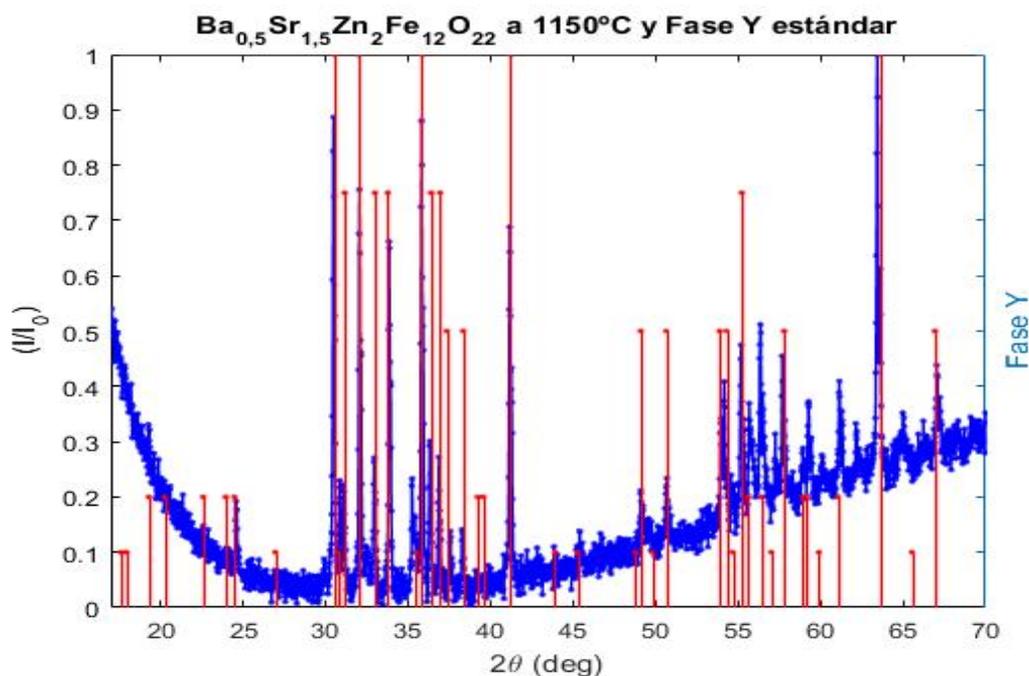


Figura 4.2: Diagrama de difracción de rayos X. Muestra a 1150°C versus diagrama estándar de fase Y

En la figura 4.2 se muestran la comparación para la muestras de 1150°C . Se puede observar que a esta temperatura todavía se tiene fase Y. Aquí el procedimiento fue el mismo que el descrito anteriormente obteniéndose unos parámetros de red similares $a = 5,8611$ y $c = 43,406$.

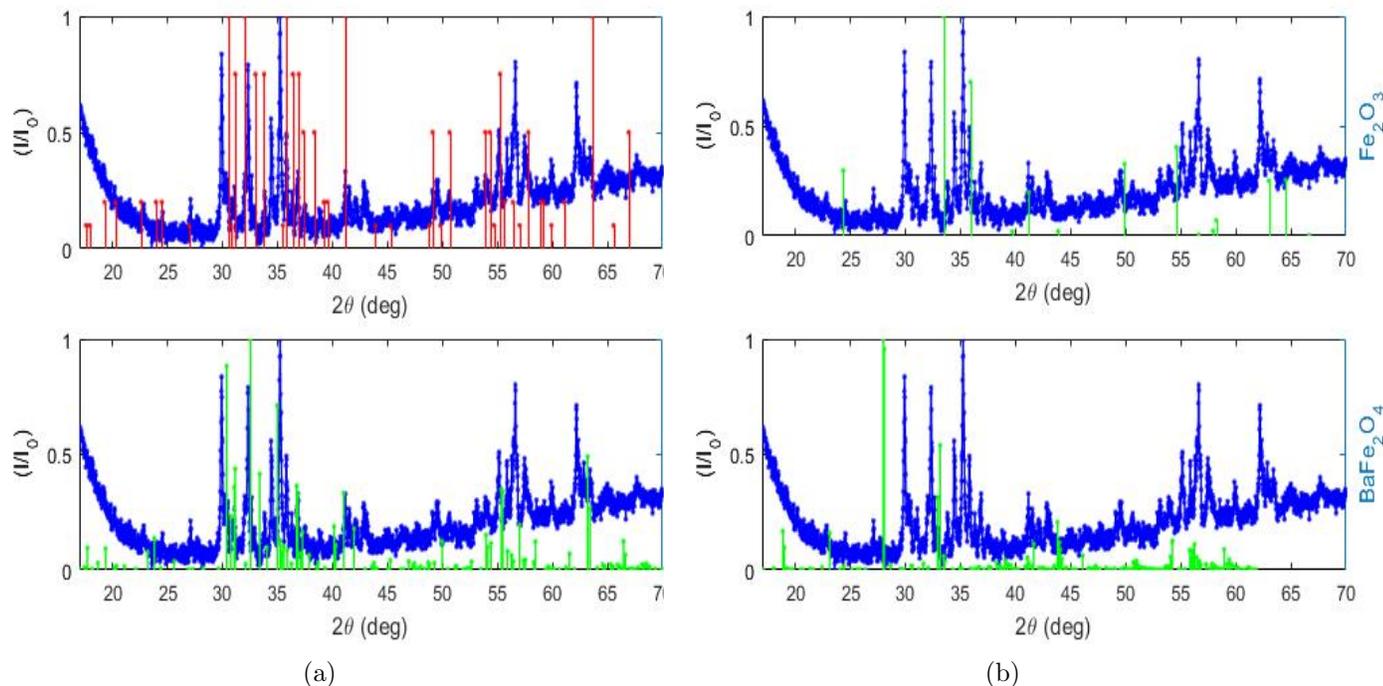


Figura 4.3: Diagrama de difracción de rayos X. Muestra a 1250°C versus diagramas estándar

En la figura 4.3 se muestra todos los patrones de Rayos X con el de la muestra a 1250°C . Se puede observar que el resultado es diferente a los dos anteriores. La fase *Y* (Figura 4.3a superior) ha dejado de existir, o si existe es muy residual. Por lo tanto a 1250°C se ha producido un cambio de fase. En la figura 4.3a inferior se puede observar que se aproxima a una fase *Z*. Aunque como la reacción química que se calculó fue para obtener una fase *Y*, cabe esperar que la fase *Z* obtenida no sea pura, es decir, que existan otros compuestos en la muestra. Aún así se procedió de la misma manera que en los dos casos anteriores para calcular los parámetros de red de la fase *Z*. Eso sí se refinó más el programa para obtener los planos cristalográficos (Apéndice C) y se obtuvieron unos parámetros de red de $a = 5,905$ y $c = 52,681$. Similares a los proporcionados por el patrón para la fase *Z* $a = 5,885$ y $c = 52,301$.

4.2. Resultados de los ciclos de Histéresis

Se van a presentar los resultados de los ciclos de histéresis. El sistema nos da los ciclos $M - H$ en Tesla en los dos ejes. Al procesarlos sacamos $M - H$ en unidades del SI. A la hora de hacer el experimento medimos la masa de cada muestra, así podemos mostrar también la imanación por unidad de masa ($\sigma - H$) y hacer comparables las medidas que se hacen, puesto que la densidad de cada muestra es diferente. La representación $\sigma - H$ en el sistema CGS porque es relativamente frecuente encontrarla así en la literatura. Se midieron a 10Hz y a 50Hz , pero los ciclos de 50Hz no muestran grandes variaciones, por lo que se incluyen en el anexo D. Se presentan varios ciclos en cada una de las gráficas, estos han sido representados por el programa mostrado en el apéndice B.

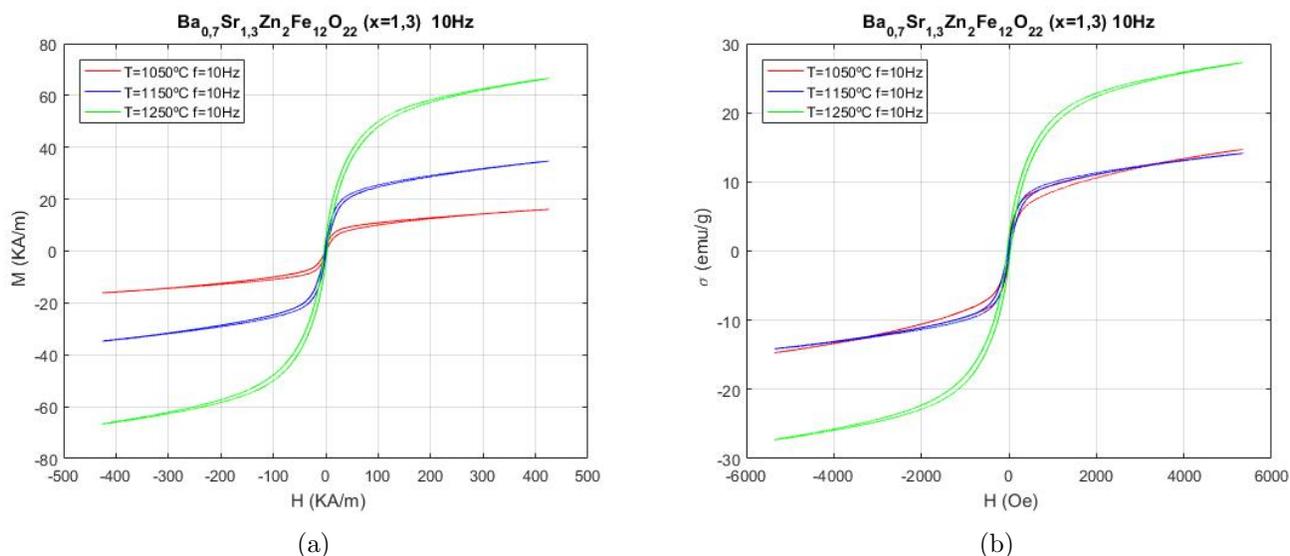
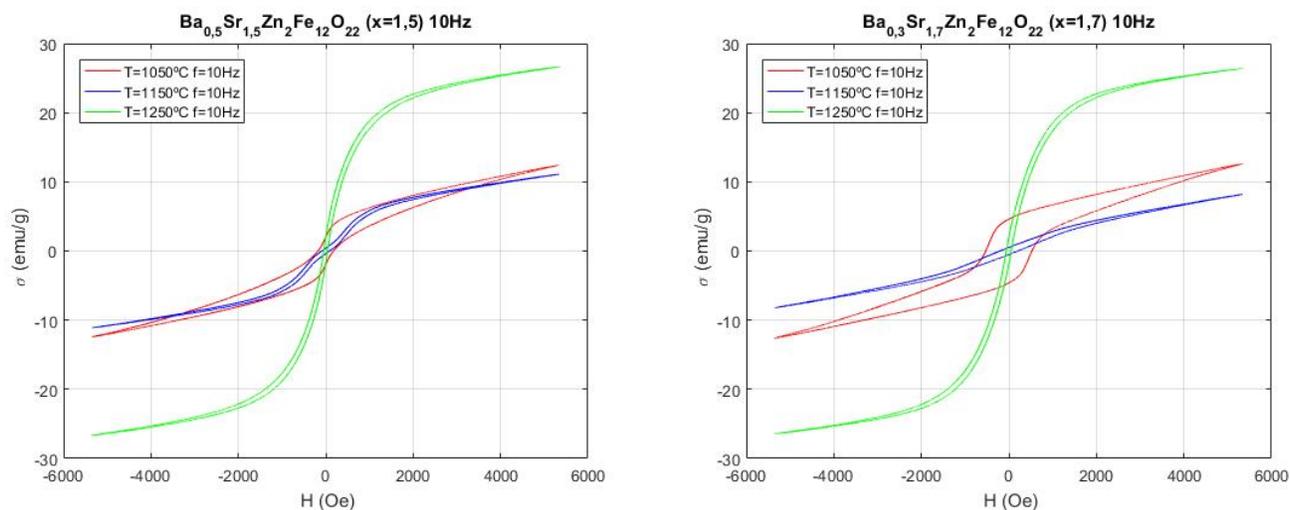


Figura 4.4: Ciclos de histéresis de las muestras con un grado de sustituciones de Sr a $x = 1,3$ a diferente temperatura de sinterización



(a) Muestras con un grado de sustitución de Sr de $x = 1,5$ (b) Muestras con un grado de sustitución de Sr de $x = 1,7$

Figura 4.5: Ciclos de histéresis de las muestras con un mismo grado de sustitución de Sr y diferente temperatura de sinterización

En las figuras 4.4 se muestran los ciclos de histéresis en $M - H$ y $\sigma - H$ de las muestras fabricadas con un mismo grado de sustitución de Estroncio y a diferente temperatura de sinterización. Comparando las figuras *a* y *b* se puede observar que en la figura *a* el comportamiento $M - H$ es completamente diferente en cada una de las temperaturas de sinterización y en la figura *a* el comportamiento $\sigma - H$ es el mismo para las temperaturas de sinterización de 1050°C y 1150°C (Ciclos rojos y azul) y a 1250°C (Ciclo verde) es completamente diferente, mostrando que las temperaturas de sinterización de 1050°C y 1150°C dan una misma fase *Y* y la temperatura de sinterización de 1250°C da una fase diferente. Este resultado es una motivación para representar los ciclos de histéresis como $(\sigma - H)$, es decir, teniendo en cuenta la imanación por unidad de masa. Por esa razón se midió la masa en cada una de las muestras representadas en los ciclos de histéresis. Las representaciones se pueden hacer a un mismo grado de sustitución de Estroncio y

a diferente temperatura de sinterización, como se muestra en las figuras 4.4 y 4.5. O de la forma contraria, representar a la misma temperatura de sinterización las variaciones del grado de sustitución de Estroncio. Opción a la que se ha optado en este trabajo:

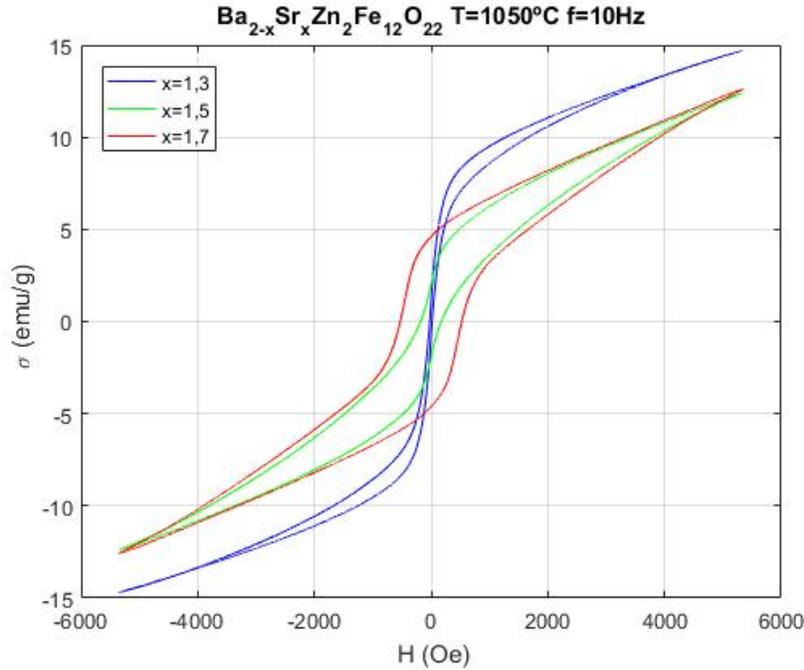


Figura 4.6: Ciclos de histéresis de las muestras a 1050°C

Se puede observar que existen diferentes tipos de respuestas al campo magnético. En el análisis de los rayos X se supuso que el grado de sustitución de Estroncio no afectaría a la fase obtenida. y que a esta temperatura se obtiene la fase Y. El comportamiento del ciclo para $x = 1,7$ (Rojo) difiere bastante de los otros dos ciclos, debido sobre todo a que el ciclo $x = 1,7$ parece un ciclo de histéresis normal, no cambia su curvatura y tampoco muestra ensanchamientos.

Por esta razón se realizó una búsqueda bibliográfica que pudiese explicar este comportamiento. Los resultados presentados en [26] y [25] indican que el grado de sustitución de Estroncio sí que afecta a la obtención de una fase Y. En [26] se realizó un estudio sistemático de como afecta el grado de sustitución de Estroncio fabricando muestras mediante el método cerámico estándar y con diferentes temperaturas de sinterización. Concluyendo que para el grado de sustitución de Estroncio mayor que $x = 1,8$ la fase Y deja de existir. No muestran lo que sucede en una sustitución $x = 1,7$, pero una de las temperaturas de sinterización a la que trabajan es a 1050°C, indicando que si $x = 2$ se obtiene ferritas de espinela y fase M.

Aunque el grado de sustitución que hemos empleado es ligeramente inferior al límite descrito por [26], el uso de una misma temperatura de sinterización que en el citado artículo y los resultados de los ciclos de histéresis se concluye que la muestra no es una fase Y, aunque si que sea un material ferrimagnético.

En La muestra que tiene una sustitución de Estroncio de $x = 1,3$ (Ciclo Azul) se puede observar que el ciclo se ensancha entorno al origen. El análisis de Rayos X indica que esta muestra es una fase Y. Por lo visto en el apartado 1.2.3 la fase Y a temperatura ambiente y sin campo aplicado sugiere que es una estructura magnética no colineal de tipo Screw, ya que no hay manera de saberlo con certeza simplemente midiendo los ciclos de histéresis.

El cambio ensanchamiento en el ciclo de histéresis es debido a que existe una transición magnética. En [21] se estudia las transiciones magnéticas en una cristal único a lo largo del eje c para una sustitución de $x = 1,03$

y $x = 1,496$ a temperatura ambiente y con un campo aplicado de hasta 20KOe ($2T$). Dando como resultado diferentes estructuras magnéticas, como las mostradas en 1.14 c. En [21] muestran que para $x = 1,03$ y $x = 1,496$ se da una primera transición magnética entorno a 10emu/g y a 2emu/g respectivamente. Esto nos indica que con una sustitución intermedia como es ($x = 1,3$) se dan también transiciones magnéticas. Estas transiciones irán modificando la estructura magnética como en 1.14 c (No se tienen por qué dar todas), pero la parte más alejada parece indicar que la estructura final que se alcanza es ferrimagnética colineal. En el ciclo de histéresis $x = 1,5$ (Ciclo en verde) se puede observar que existe un ensanchamiento del ciclo, lo que indica que se da una transición magnética, terminando como el ciclo de histéresis de $x = 1,7$, lo que parece indicar que la transición se produce a una estructura ferrimagnética colineal.

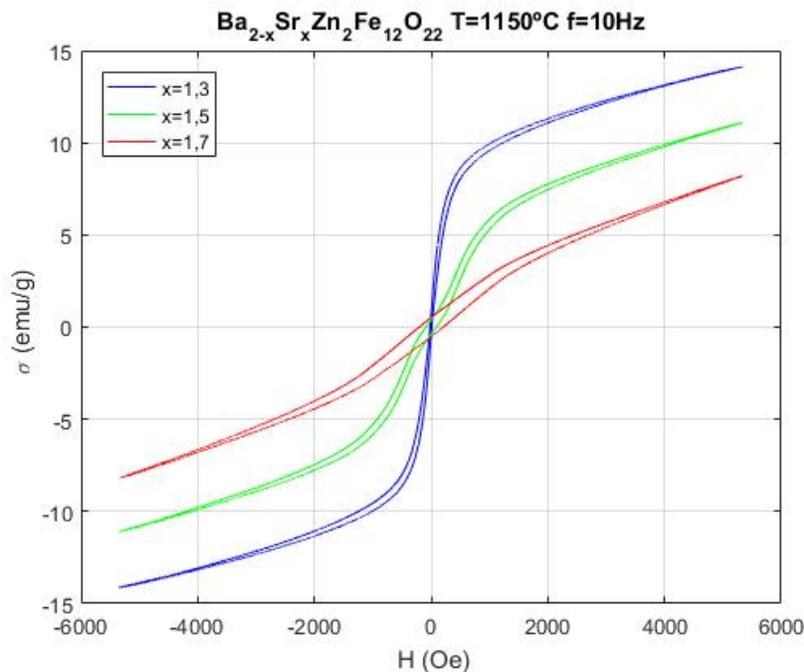


Figura 4.7: Ciclos de histéresis de las muestras a 1150°C

En la figura 4.7 se muestran los ciclos de histéresis de las muestras fabricadas a una temperatura de sinterización de 1150°C . El análisis expuesto de los rayos X indicó que aquí conseguíamos una fase Y. Los resultados obtenidos son similares a los de las muestras anteriores. A un grado de sustitución de $x = 1,3$ se muestran transiciones magnéticas, por lo tanto el orden magnético de partida es ferrimagnético no colineal, puede que sea una estructura de tipo Screw y que en los extremos se llega a una estructura ferrimagnética colineal. En $x = 1,5$ se ve que el ciclo cambia de curvatura entorno al origen, dándose transición magnéticas y pudiendo resultar en una estructura final ferrimagnética colineal. Este resultado se ha obtenido en [27] y en la figura 1.14 parece indicar que se obtiene el mismo resultado. Analizando $x = 1,7$, se puede observar que no existen ni ensanchamientos ni curvaturas de los ciclos de histéresis. Lo expuesto en el análisis del ciclo de histéresis de $x = 1,7$ a 1050°C indica que puede que no sea una fase Y. En [8] se menciona que para un $x > 1,6$ en una ferrita de fase Y se muestra un comportamiento ferrimagnético colineal. Concluimos entonces que para una sustitución de $x = 1,7$ y temperatura de sinterización 1150°C obtenemos una fase Y pero con comportamiento ferrimagnético colineal.

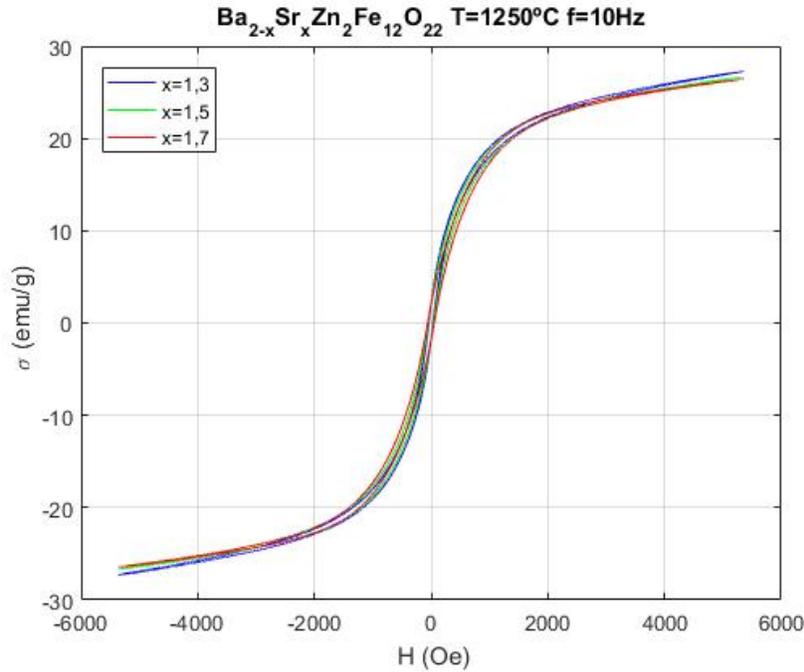


Figura 4.8: Ciclos de histéresis de las muestras a 1250°C

En la figura 4.8 se muestran los ciclos de histéresis de las ferritas a 1250°C. El análisis de los rayos X nos mostró que en gran medida lo que predominaba era la fase Z. En las gráficas se ve casi no hay distinción del comportamiento magnético debido a las sustituciones de Estroncio. También se observa que no existen transiciones magnéticas. En estas muestras al ser mayoritariamente de fase Z y al no tener un ciclo de histéresis peculiar, sugiere que el orden magnético es ferrimagnético colineal.

En los ciclos de histéresis se puede observar diferentes puntos de interés, tales como magnetización remanente (M_r o σ_r), campo coercitivo (H_c) o magnetización de saturación (M_s o σ_s). En este caso se ha creado un programa (Apéndice B) que analiza directamente los datos obtenidos para dar un valor más exacto de estas variables mostrados en las tablas 4.1, 4.2, 4.3 y en las figuras 4.9 y 4.10 se representan en función del grado de sustitución de estroncio y de la temperatura de sinterización. Indicar que aunque no se alcance la saturación se ha tomado el valor máximo que ha alcanzado M en el ciclo.

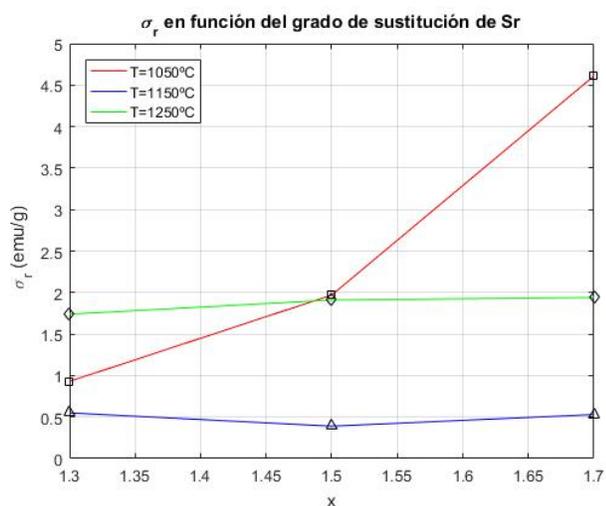
Propiedad	$T = 1050^\circ C$	$T = 1150^\circ C$	$T = 1250^\circ C$
$M_r(KA/m)$	1,02	1,35	4,62
$\sigma_r(emu/g)$	0,93	0,55	1,74
$H_c(KA/m)$	1,57	1,12	2,85
$H_c(Oe)$	19,74	14,08	35,86
$M_s(KA/m)$	16,07	34,70	66,65
$\sigma_s(emu/g)$	14,68	14,22	27,27

Tabla 4.1: Valores característicos para $x = 1,3$

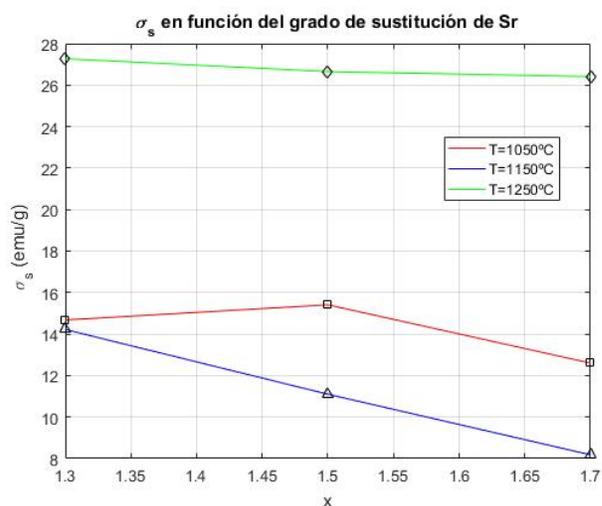
Propiedad	$T = 1050^{\circ}C$	$T = 1150^{\circ}C$	$T = 1250^{\circ}C$
$M_r(KA/m)$	2,48	0,93	4,42
$\sigma_r(emu/g)$	1,97	0,39	1,91
$H_c(KA/m)$	28,05	6,94	3,52
$H_c(Oe)$	176,251	87,23	44,25
$M_s(KA/m)$	15,60	26,34	61,59
$\sigma_s(emu/g)$	15,41	11,10	26,65

Tabla 4.2: Valores característicos para $x = 1,5$

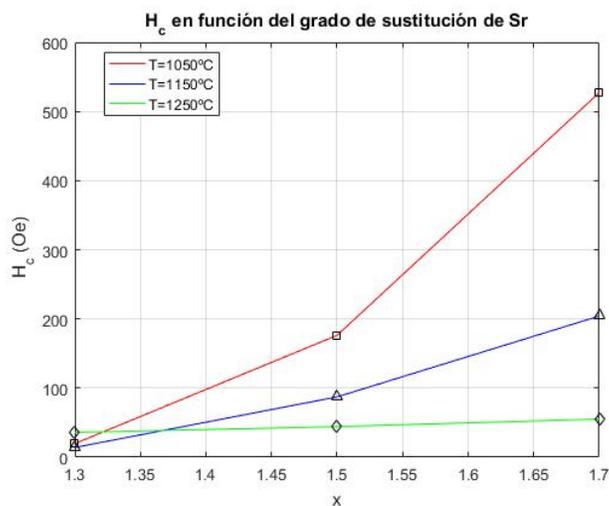
Propiedad	$T = 1050^{\circ}C$	$T = 1150^{\circ}C$	$T = 1250^{\circ}C$
$M_r(KA/m)$	5,25	1,19	4,51
$\sigma_r(emu/g)$	4,61	0,53	1,94
$H_c(KA/m)$	41,96	16,24	4,36
$H_c(Oe)$	527,33	204,08	55,11
$M_s(KA/m)$	14,32	18,50	61,44
$\sigma_s(emu/g)$	12,60	8,18	26,41

Tabla 4.3: Valores característicos para $x = 1,7$ 

(a)



(b)



(c)

Figura 4.9: Parámetros característicos en función del grado de sustitución de Estroncio

En la figura 4.9 se muestran la imanación remanente, de saturación por unidad de masa y el campo coercitivo según el grado de sustitución de Estroncio. Indicar que cada función corresponde a una temperatura de sinterización diferente. Las sustituciones que hemos realizado han sido de elementos no magnéticos. Estas variables deberían ser constantes. Pero la fase influye también en estas variables. Se puede observar que estas variables para la temperatura de $T = 1250^{\circ}C$ el cambio que se tiene es mínimo, lo que sugiere que a esta temperatura se obtiene la misma fase (Z). En [26] se muestra que los valores de la fase Y σ_r son menores que 5 emu/g , que el campo H_c es menor de $200Oe$, y que σ_s permanece más o menos constante entorno a 40 emu/g , valor que no se alcanza. Se observa también que en σ_r a $T = 1150^{\circ}C$ permanece constante y que H_c en $x = 1,7$ y $T = 1150^{\circ}C$ es de entorno a $200Oe$, lo que indica que con en esta muestra si que se obtiene una fase Y. Aunque la saturación no sea contante, no se ha llegado a alcanzar, por lo que tampoco se pueden obtener conclusiones.

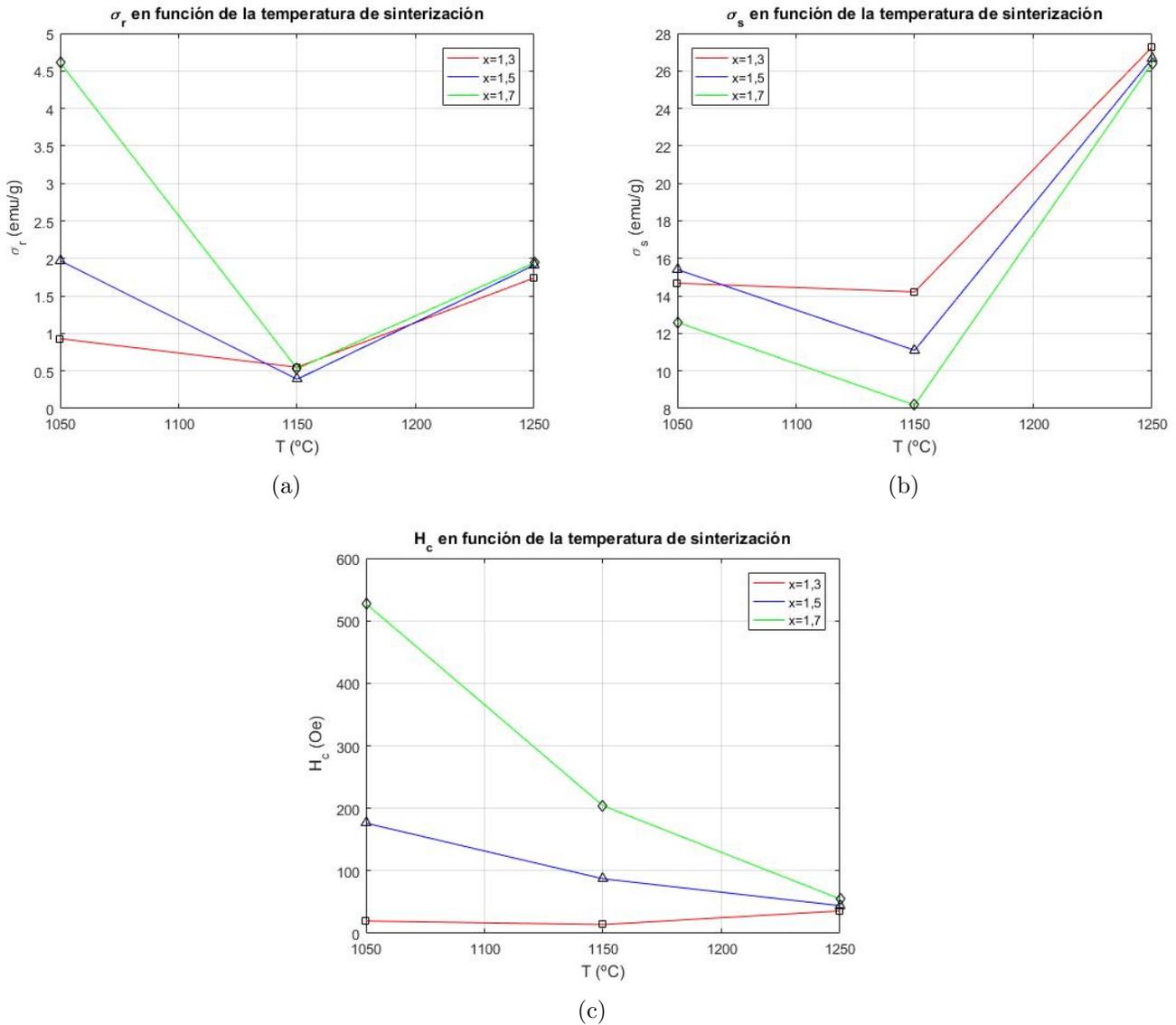


Figura 4.10: Parámetros característicos en función de la temperatura de sinterización

En la figura 4.10 se representa las mismas variables anteriores pero en función de la temperatura de sinterización.

rización. Es decir, cada función depende del grado de sustitución de Estroncio. Se puede observar que para la temperatura de sinterización de $T = 1250^{\circ}C$ todos los valores están agrupados entorna a un punto. Lo que indica que es una misma fase, la fase Z . A la temperatura de $T = 1050^{\circ}C$ hay más disonancia, como hemos explicado con anterioridad, a $T = 1050^{\circ}C$ con una sustitución de $x = 1,7$ no obtenemos la fase Y . Respecto a los puntos en los que la temperatura es de $T = 1150^{\circ}C$ se obtienen valores un poco variados, pero se concluye que en $x = 1,7$ y $T = 1150^{\circ}C$ se obtiene una fase Y y que a la temperatura de $T = 1050^{\circ}C$ existen sustancias que no han terminado de reaccionar.

4.3. Conclusiones

En el objetivo de este TFG era fabricar ferritas hexagonales de fase Y con diferentes sustituciones de Estroncio y darlas una caracterización magnética. Para ello se fabricaron varias muestras policristalinas de $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$ con varias sustituciones. Su caracterización se realizó primero mediante rayos X para determinar si estábamos trabajando con una ferrita hexagonal de fase Y . Después mediante el análisis de los ciclos de histéresis se caracterizó magnéticamente las muestras.

Aunque no se realizó un estudio de rayos X a todas las muestras, se ha visto que la fase Y estaba presente a la temperaturas de sinterización de $T = 1050^{\circ}C$ y $T = 1150^{\circ}C$. A la temperatura de $T = 1250^{\circ}C$ se vio que la fase predominante era la fase Z .

Aunque en el análisis de los ciclos de histéresis no se haya llegado al punto de saturación, se puede concluir que el comportamiento de las ferritas de fase Y en función del grado de sustitución de Estroncio es muy variado. Siendo las ferritas con sustituciones de $x = 1,5$ y $x = 1,3$ a temperaturas de sinterización de $T = 1050^{\circ}C$ y $T = 1150^{\circ}C$ las más interesantes, ya que muestran cierto tipo de transiciones magnéticas para campos magnéticos bajos.

También se mostró que este tipo de transiciones magnéticas se da en muestras policristalinas, lo que hace que sirvan para posibles aplicaciones tecnológicas, debido al bajo coste y la facilidad de fabricación que se tiene al fabricar muestras policristalinas. Aunque sean necesario realizar estudios más exhaustivos de este tipo de muestras o similares.

Los resultados obtenidos están en consonancia con las fuentes bibliográficas mostradas, mostrando que este tipo de ferritas se están estudiando en la actualidad. Tanto en el grupo donde se realizó este trabajo, como a nivel internacional. Debido a su posible uso en el estudio del efecto magnetoelectrico a temperatura ambiente y con un fuerte acoplamiento.

Apéndice A

Unidades y ecuaciones fundamentales

El objeto fundamental en magnetismo es el momento magnético \mathbf{m} . [1], [6]. El momento magnético es equivalente al dipolo magnético creado por una corriente. Por lo tanto el momento magnético se puede definir con una relación con la corriente, de manera generalizada:

$$\mathbf{m} = \frac{1}{2} \int \mathbf{r} \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) d^3r \quad (\text{A.1})$$

Donde $\mathbf{j}(\mathbf{r})$ es la densidad de corriente en el punto \mathbf{r} . En el SI \mathbf{m} se mide en Am^2 y en el sistema CGS en $\frac{erg}{oersted}$, comúnmente llamado *emu* (electromagnetic unit of magnetic moment) [2]. Cuando se tratan cantidades volúmenes pequeños, como las celdas unidad, el momento magnético suele ser dado en magnetones de Bohr, μ_B , donde $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} Am^2$ o $\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} emu$

El momento magnético se usa para escalas microscópicas, para escalas macroscópicas definimos la magnetización o imanación \mathbf{M} como el número de momentos magnéticos por unidad de volumen:

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{m}}{V} \quad (\text{A.2})$$

\mathbf{M} se mide en $\frac{A}{m}$ en el SI o en $\frac{emu}{cm^3}$. Algunas veces es mas conveniente expresar la magnetización por unidad de masa en vez de por unidad de volumen. Debido a que la masa es independiente de la temperatura y el volumen no. Entonces definimos una magnetización por gramo σ como, [2] :

$$\sigma = \frac{M}{p} \equiv \left[\frac{Am^2}{kg} \right] \equiv \left[\frac{emu}{g} \right] \quad (\text{A.3})$$

Esta magnitud da cuenta de la respuesta de un material magnético a un campo magnético externo \mathbf{H}

Para facilitar una comparación de la respuesta y de la clasificación de los materiales en distintas categorías magnéticas, se añaden dos variables distintas [7]. La susceptibilidad magnética χ es definida como la proporción de la magnetización de la muestra a un campo aplicado. En el caso especial que el material tenga una respuesta lineal, \mathbf{M} es lineal en comparación del campo magnético aplicado \mathbf{H} y la susceptibilidad es dada por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (\text{A.4})$$

En el SI, χ es adimensional y en el sistema CGS, [2], $[\chi] = [emu cm^{-3} Oe^{-1}]$ Alternativamente, la permeabilidad magnética μ , es definida como la proporción de la inducción \mathbf{B} total de la muestra a un campo aplicado \mathbf{H}

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (\text{A.5})$$

En el caso de materiales lineales, en el SI:

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H = \mu H \quad (\text{A.6})$$

donde, $\mu_r = 1 + \chi$, es la permeabilidad relativa del medio. En el sistema CGS , [2],

$$B = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H \quad (\text{A.7})$$

Tener en cuenta que para los imanes, \mathbf{B} y \mathbf{M} no son funciones uni-valuadas de H . Y por lo tanto, μ y χ no son constantes y toman diferentes valores como una función del campo aplicado y la temperatura.

Apéndice B

Programas Matlab relacionados con la histéresis

Representación de los ciclos de histéresis

```
%Representación de los ciclos de histéresis de 3 tablas de datos
%Importación de datos
filename = 'C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\YZn datos\YZn_x=1.5_1050_10Hz.txt;';
delimiter = ',';
formatSpec = '%f%f%[\n\r]';
fileID = fopen(filename,'r');
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter', delimiter, 'EmptyValue' ,NaN,
'ReturnOnError', false);%%Esto es de la línea de código anterior
fclose(fileID);
%Se renombran los datos
H_YZn_x1c5_1050_10Hz = dataArray(:, 1);
M_YZn_x1c5_1050_10Hz = dataArray(:, 2);
%Conversión de unidades específica y representación
clearvars filename delimiter formatSpec fileID dataArray ans;
H=H_YZn_x1c5_1050_10Hz/(4*pi*10^(-4));
M=M_YZn_x1c5_1050_10Hz/(4*pi*10^(-4));
figure
plot(H,M,'r','DisplayName','T=1050°C f=10Hz')
title('Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22} (x=1,5) 10Hz')
grid on
ylabel(' M (KA/m)')
xlabel(' H (KA/m)')
hold on
%Importación de datos
filename = 'C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\YZn datos\YZn_x=1.5_1150_10Hz.txt;';
delimiter = ',';
formatSpec = '%f%f%[\n\r]';
fileID = fopen(filename,'r');
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter', delimiter, 'EmptyValue' ,NaN,
```

```

'ReturnOnError', false);%%Esto es de la línea de código anterior
fclose(fileID);
%Se renombran los datos
H_YZn_x1c5_1150_10Hz = dataArray(:, 1);
M_YZn_x1c5_1150_10Hz = dataArray(:, 2);
%Conversión de unidades específica y representación
H2=H_YZn_x1c5_1150_10Hz/(4*pi*10^(-4));
M2=M_YZn_x1c5_1150_10Hz/(4*pi*10^(-4));
plot(H2,M2,'b','DisplayName','T=1150°C f=10Hz')
hold on
%Importación de datos
filename = 'C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\YZn datos\YZn_x=1.5_1250_10Hz.txt;';
delimiter = ',';
formatSpec = '%f%f%[\n\r]';
fileID = fopen(filename,'r');
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter', delimiter, 'EmptyValue', NaN,
'ReturnOnError', false);%%Esto es de la línea de código anterior
fclose(fileID);
%Se renombran los datos
H_YZn_x1c5_1250_10Hz = dataArray(:, 1);
M_YZn_x1c5_1250_10Hz = dataArray(:, 2);
%Conversión de unidades específica y representación
H3=H_YZn_x1c5_1250_10Hz/(4*pi*10^(-4));
M3=M_YZn_x1c5_1250_10Hz/(4*pi*10^(-4));
plot(H3,M3,'g','DisplayName','T=1250°C f=10Hz')
legend('Location','northwest','Orientation','vertical')
hold off

```

Cálculo de magnetización remanente, de saturación, campo máximo alcanzado y campo coercitivo

```

%Programa diseñado para calcular la magnetización remanente, de saturación, el
%campo máximo alcanzado y el campo coercitivo.
%Como la magnetización remanente y el campo coercitivo es aquel en el que
% H y M son cero respectivamente hemos buscado los cambios de signo en los datos
%proporcionados ya que indica que hemos pasado por el punto H=0 o M=0. con estos
$ valores hemos trazado una recta y calculado la constante que corresponde a
%Mr y Hc. Luego se ha calculado la media de estos valores.
%Se ha supuesto que la variación entre estos datos es infinitesimal y por
%tanto que se pueden aproximar a una recta.
%Cargamos el fichero de datos
format long
filename = 'C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\YZn datos\YZn_x=1.3_1050_10Hz.txt;';
delimiter = ',';
formatSpec = '%f%f%[\n\r]';
fileID = fopen(filename,'r');
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter', delimiter, 'EmptyValue', NaN,
'ReturnOnError', false);%%Esto es de la línea de código anterior

```

```

fclose(fileID);
data(:,1) = dataArray{:, 1}; %H
data(:,2) = dataArray{:, 2}; %M
%Buscar los cambios de signos en H en los datos adquiridos
n=1;
for i=1:(length(data)-1)
if data(i,1)>0 && data(i+1,1)<0
res(n,:)=data(i,:);
res(n+1,:)=data(i+1,:);
n=n+2;
elseif data(i,1)<0 && data(i+1, 1)>0
res(n,:)=data(i,:);
res(n+1,:)=data(i+1,:);
n=n+2;
end
end
%Calcular magnetización remanente (Mr==(H=0)) en ambos puntos
n=1;
for i=1:2
%mm1 = (mb - ma)/(hb - ha)
mm1(i,1) = (res(1+n,2) - res(n,2))/(res(1+n,1) - res(n,1));
%mm2 = (ma - mb)/(ha - hb)
mm2(i,1) = (res(n,2) - res(1+n,2))/(res(n,1) - res(1+n,1));
%c = (ma - mm1*ha + mb - mm2*hb)/2
c(i,1) = (res(n,2) - mm1(i,1)*res(n,1) + res(n+1,2) - mm2(i,1)*res(n+1,1))/2;
%SI
Mr1(i,1) = c(i,1)/(4*pi*10(-4));
%CGS (cambiar masa en cada caso)
Mr2(i,1) = c(i,1)*130379.729/179.4;
n=n+2;
end
%Media de valores y resultado de la magnetización remanente en KA/m y emu/g
MRSI=(abs(Mr1(1,1))+abs(Mr1(2,1)))/2
MRCGS=(abs(Mr2(1,1))+abs(Mr2(2,1)))/2
%Buscar los cambios de signos en M en los datos adquiridos
n=1;
for i=1:(length(data)-1)
if data(i,2)>0 && data(i+1,2)<0
res1(n,:)=data(i,:);
res1(n+1,:)=data(i+1,:);
n=n+2;
elseif data(i,2)<0 && data(i+1,2)>0
res1(n,:)=data(i,:);
res1(n+1,:)=data(i+1,:);
n=n+2;
end

end
n=1;

```

```

for i=1:2
%Calcular el campo coercitivo (Hc==(M=0)) en ambos puntos
%mm1 = (hb - ha)/(mb - ma )
m1(i,1) = (res1(1+n,1) - res1(n,1))/(res1(1+n,2) - res1(n,2));
%mm2 = (ha - hb)/(ma - mb )
m2(i,1) = (res1(n,1) - res1(1+n,1))/(res1(n,2) - res1(1+n,2));
%c = (ha - mm1*ma + hb - mm2*mb)/2
c(i,1)=(res1(n,1)-m1(i,1)*res1(n,2)+res1(1+n,1)-m2(i,1)*res1(n+1,2))/2;
%SI
Hc1(i,1) = c(i,1)/(4*pi*10^(-4));
%CGS
Hc2(i,1) = c(i,1)*(10^(4));
n=n+2;
end
%Media de valores y resultado de campo coercitivo en KA/m y Oe
HCSI=(abs(Hc1(1,1))+abs(Hc1(2,1)))/2
HCCGS=(abs(Hc2(1,1))+abs(Hc2(2,1)))/2
%Magnetización de saturación en KA/m y emu/g
ms=(max(data(:,2))+abs(min(data(:,2))))/2;
%SI
MSSI = ms/(4*pi*10^(-4))
%CGS (cambiar masa en cada caso)
MSCGS = ms*130379.729/179.4
%Máximo de campo alcanzado en KA/m y Oe
hs=(max(data(:,1))+abs(min(data(:,1))))/2;
%SI
HTSI = hs/(4*pi*10^(-4))
%CGS
HTCGS = hs*(10^(4))

```

Apéndice C

Programas Matlab relacionados con los Rayos X

Comparación gráfica de el difractograma experimental con los diferentes patrones

```
%Representación de los difractogramas obtenidos con los diferentes patrones
%para analizar cual es la fase obtenida. Las cuentas están normalizadas a 1
%para hacer mas sencillo el analisis. También se ha eliminado el ruido de
%las muestras
data = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\xrd_zn\YZnX1_51250modi.txt')
B=data(:,2);
Bmin = min(B);
Ib = data(:,2)- Bmin;
Ib = Ib*(1/max(Ib));
figure
subplot(2,1,1,'align');
plot(data(:,1),Ib,'-b.', 'LineWidth',1)
xlim([17 70])
hold on
dataF_Y = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\RayosX\XRD_Fase_Y.txt');
B1=dataF_Y(:,2);
Bmin1 = min(B1);
Ib1 = dataF_Y(:,2);
Ib1 = Ib1*(1/max(Ib1));
stem(dataF_Y(:,1),Ib1,'-r.', 'LineWidth',1)
xlim([17 70])
ylabel('I/I_0')
yyaxis right
ylabel('Fase Y')
xlabel('2\theta (deg)')
set(gca,'YTickLabel',[])
hold on
dataF_Z = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\RayosX\XRD_Fase_Z.txt');
B2=dataF_Z(:,2);
```

```

Bmin2 = min(B2);
Ib2 = dataF_Z(:,2);
Ib2 = Ib2*(1/max(Ib2));
subplot(2,1,2);
plot(data(:,1),Ib,'-b.', 'LineWidth',1)
hold on
stem(dataF_Z(:,1),Ib2,'-g.', 'LineWidth',1)
xlim([17 70])
ylabel('(I/I_0)')
yyaxis right
ylabel('Fase Z')
xlabel('2\theta (deg)')
set(gca,'YTickLabel',[])
data0_H = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\RayosX\XRD_Fe203.txt');
B3=data0_H(:,2);
Bmin3 = min(B3);
Ib3 = data0_H(:,2);
Ib3 = Ib3*(1/max(Ib3));
figure
subplot(2,1,1);
plot(data(:,1),Ib,'-b.', 'LineWidth',0.01)
hold on
stem(data0_H(:,1),Ib3,'-g.', 'LineWidth',1)
xlim([17 70])
ylabel('(I/I_0)')
yyaxis right
ylabel('Fe_20_3')
xlabel('2\theta (deg)')
set(gca,'YTickLabel',[])
dataM_F = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\RayosX\XRD_BaFe204.txt');
B4=dataM_F(:,2);
Bmin4 = min(B4);
Ib4 = dataM_F(:,2);
Ib4 = Ib4*(1/max(Ib4));
subplot(2,1,2,'align');
plot(data(:,1),Ib,'-b.', 'LineWidth',1)
hold on
stem(dataM_F(:,1),Ib4,'-g.', 'LineWidth',1)
xlim([17 70])
xlabel('2\theta (deg)')
ylabel('(I/I_0)')
yyaxis right
ylabel('BaFe_20_4')
set(gca,'YTickLabel',[])

```

Programa creado para poder comparar los picos principales obtenidos con los de un patrón

```

%El objetivo de este programa es cribar un poco los picos principales de
%los datos experimentales para así asignarles un plano cristalográfico y
%poder calcular los parametros de red a y c con el programa parámetros.m
%Importación de datos
%data = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\xrd_zn\Y-Zn_1050modi.txt');
data = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\xrd_zn\YZnX1_51250modi.txt') ;
%data = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\xrd_zn\YZn1150modi.txt') ;
%Con f indicamos cuantos picos vamos a comparar de cada una de las muestras
f=300;% 100 para fase Y 300 para fase Z
%aquí clasificamos estos picos de mayor a menor
dvals = sort(data(:,2), 'descend');
lar = dvals(1:f);
a=unique(lar,'stable');
b=1;
n=1;
for t=1:length(a)
[i,j] = find(a(t,1)==data);
for d=1:length(i)
B(d,n) = i(d,1);
res(n,1)= data(i(d,1),1);
res(n,2)= data(i(d,1),2);
n=n+1;
end
end
%Ahora hacemos lo mismo para los patrones de difraccion. Pero aqui se han
%escogido los picos del patron mas altos, por que aquellos con una
%intensidad muy baja pueden suponer un problema
datao = importdata('C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\RayosX\XRD_Fase_Z.txt');
g=40;%19 para fase Y, 40 para fase Z, 25 Fe2O3 y 40 para Ba2Fe14O22
dvalsq = sort(datao(:,2), 'descend');
larq = dvalsq(1:g);
a=unique(larq,'stable');
b=1;
n=1;
for t=1:length(a)
[i,j] = find(a(t,1)==datao);
for d=1:length(i)
B(d,n) = i(d,1);
resZ(n,1)= datao(i(d,1),1);
resZ(n,2)= datao(i(d,1),2);
n=n+1;
end
end
%Ahora con la función finpeaks escogemos aquellos que guardan la separación
%marcada, para poder clarificar que picos nos interesan. Se ha normalizado
%la función a los valores de intensidad dados por los patrones
des = sortrows(res,1);

```

```

figure
[pks(:,2),pks(:,1)]=findpeaks(des(:,2),des(:,1),'MinPeakDistance',0.12);
22/02/21 7:36 C:\Users\Marcos\Desk...\comparacionpicos.m 2 of 2
%separación de 1 para fase Y 0.12 faseZ
X=pks(:,2);
Ibpks = pks(:,2)- min(X);
Ibpks = Ibpks*(1000/max(Ibpks));
stem(pks(:,1),Ibpks,'-b.','LineWidth',1)
hold on
stem(resZ(:,1),resZ(:,2),'-r.','LineWidth',1)
title('pks 2');
%Comparar manualmente la grafica para sacar los planos cristalógraficos
%correspondientes y meterles en la matriz sol . Acto seguido luego copiar
%y pegarlo en txt para usarlo en el programa parametros.m
landa=1.54184;
for t=1:length(pks(:,1))
dhkl(t,1)=landa/(2*sind(pks(t,1)/2));
sol(t,1) =pks(t,1);
sol(t,2) =pks(t,2);
sol(t,3) =dhkl(t,1);
end

```

Calculo de los parámetros de red a y c

```

%Una vez creado la tabla en el programa comparacionpicos.m se creó este
%programa para así calcular los parámetros de red a y c de la ferrita
%hexagonal
%% Importación de datos
filename = 'C:\Users\Marcos\Desktop\TFG\xrd_zn\fasexrd1250.txt';
delimiter = '\t';
formatSpec = '%s%s%s%s%s%s%[\n\r]';
fileID = fopen(filename,'r');
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter', delimiter, 'ReturnOnError',
false);%%Esto es de la línea de código anterior
fclose(fileID);
raw = repmat({''},length(dataArray{1}),length(dataArray)-1);
for col=1:length(dataArray)-1
raw(1:length(dataArray{col}),col) = dataArray{col};
end
numericData = NaN(size(dataArray{1},1),size(dataArray,2));
for col=[1,2,3,4,5,6]
rowData = dataArray{col};
for row=1:size(rowData, 1);
regexstr = '(?<prefix>.*?)(?<numbers>([-]*(\d+[\.]*)+[\,]{0,1}\d*[eEdD]{0,1}[-
+]*\d*[i]{0,1})|([-]*(\d+[\.]*)*[\,]{1,1}\d+[eEdD]{0,1}[-+]*\d*[i]{0,1}))(?<suffix>
*)';%%Esto es de la línea de código anterior
try
result = regexp(rowData{row}, regexstr, 'names');

```

```

numbers = result.numbers;
invalidThousandsSeparator = false;
if any(numbers=='.'');
thousandsRegExp = '^\\d+?(\\.\\d{3})*\\.{0,1}\\d*$';
if isempty(regex(numbers, thousandsRegExp, 'once'));
numbers = NaN;
invalidThousandsSeparator = true;
end
end
if ~invalidThousandsSeparator;
numbers = strrep(numbers, '.', '');
numbers = strrep(numbers, ',', '.');
numbers = textscan(numbers, '%f');
numericData(row, col) = numbers{1};
raw{row, col} = numbers{1};
end
catch me
end
end
end
R = cellfun(@(x) ~isnumeric(x) && ~islogical(x),raw);
raw(R) = {NaN};
x2tita = cell2mat(raw(:, 1));
puntos = cell2mat(raw(:, 2));
d = cell2mat(raw(:, 3));
h = cell2mat(raw(:, 4));
k = cell2mat(raw(:, 5));
l = cell2mat(raw(:, 6));
clearvars filename delimiter formatSpec fileID dataArray ans raw col numericData
rowData row regexstr result numbers invalidThousandsSeparator thousandsRegExp me R;%%
Esto es de la línea de código anterior
%Cargamos los datos para trabajar con ellos
for i=1:length(d)
tabla(i,1)= x2tita(i,1);
tabla(i,2)= puntos(i,1);
tabla(i,3)= d(i,1);
tabla(i,4)=h(i,1);
tabla(i,5)=k(i,1);
tabla(i,6)=l(i,1);
end
%Aqui se empieza a trabajaar con ellos para realizar mas simple el cálculo
%posterior
for i=1:length(d)
res(i,1)= (1/(tabla(i,3)^2));
res(i,2) = (4/3)*((tabla(i,4))^2+(tabla(i,4)*tabla(i,5))+(tabla(i,5))^2);
res(i,3)= (tabla(i,6)^2);
end
for i=1:length(d)
res2(i,1)= res(i,1)/res(i,1);

```

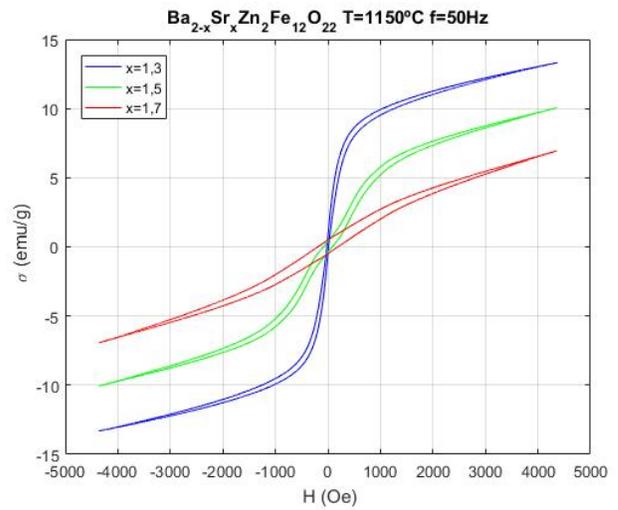
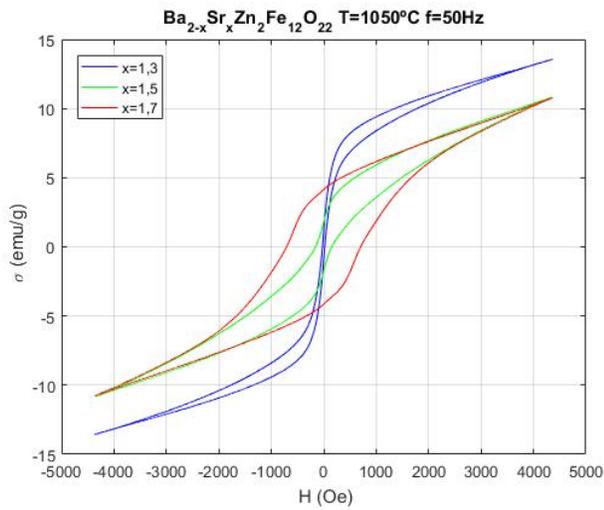
```

res2(i,2) = res(i,2)/res(i,1);
res2(i,3)= res(i,3)/res(i,1);
end
%Se clacula los parámetros de red a y c de cada uno de los ángulos
%a los cuales ha habido difracción en nuestras muestras. Esto lo
%conseguimos resolviendo repetidamente un sistema lineal de dos ecuaciones
%ya que tenemos dos incógnitas, se resuelve el sistema con los datos de la
%fila i con la de la fila i+1. Si algún índice de miller es 0 se tiene en
%cuenta.
for i=1:length(res2)
if (i==length(res2))
n=i-length(res2)+1;
aaa(i,1)=sqrt( (res2(n,2)*res2(i,3) - res2(n,3)*res2(i,2))/(res2(i,3) - res2
(n,3)))%%Esto es de la línea de código anterior
aaa(i,2)=sqrt( (res2(n,2)*res2(i,3) - res2(n,3)*res2(i,2))/(res2(n,2) - res2
(i,2)))%%Esto es de la línea de código anterior
if res2(i-length(res2)+1,3)==0 && res2(i,3)==0
aaa(i,1)=sqrt(res2(i,2))
aaa(i,2)=sqrt( (res2(i-1,2)*res2(i,3) - res2(i-1,3)*res2(i,2))/(res2(i-
1,2) - res2(i,2)))%%Esto es de la línea de código anterior
end
elseif (res2(i,2)==0)
aaa(i,1)=sqrt( (res2(i+1,2)*res2(i,3) - res2(i+1,3)*res2(i,2))/(res2(i,3)
- res2(i+1,3)))%%Esto es de la línea de código anterior
aaa(i,2)=sqrt(res2(i,3))
elseif(res2(i,3)==0)
aaa(i,1)=sqrt(res2(i,2))
aaa(i,2)=sqrt( (res2(i+1,2)*res2(i,3) - res2(i+1,3)*res2(i,2))/(res2(i+1,
2) - res2(i,2)))%%Esto es de la línea de código anterior
else
aaa(i,1)=sqrt( (res2(i+1,2)*res2(i,3) - res2(i+1,3)*res2(i,2))/(res2(i,3) -
res2(i+1,3)))%%Esto es de la línea de código anterior
aaa(i,2)=sqrt( (res2(i+1,2)*res2(i,3) - res2(i+1,3)*res2(i,2))/(res2(i+1,2)
- res2(i,2)))%%Esto es de la línea de código anterior
end
end
%Ahora se suman todos y se calcula el valor medio
suma_a=0;
suma_c=0;
for i=1:length(aaa)
suma_a=suma_a+aaa(i,1);
suma_c=suma_c+aaa(i,2);
end
a=suma_a/length(aaa)
c=suma_c/length(aaa)

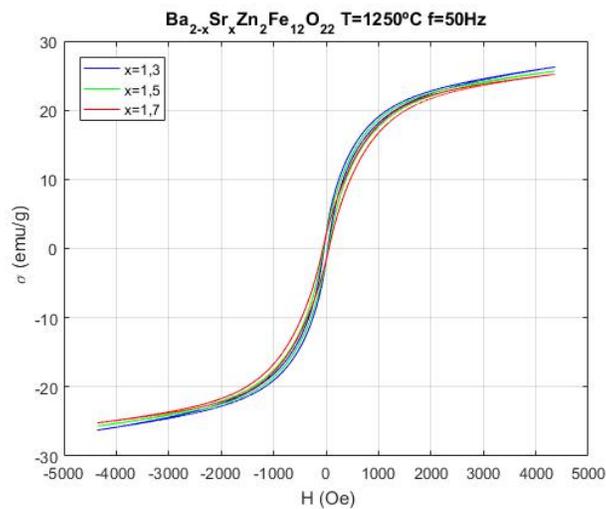
```

Apéndice D

Ciclos de histéresis medidos a 50 Hz

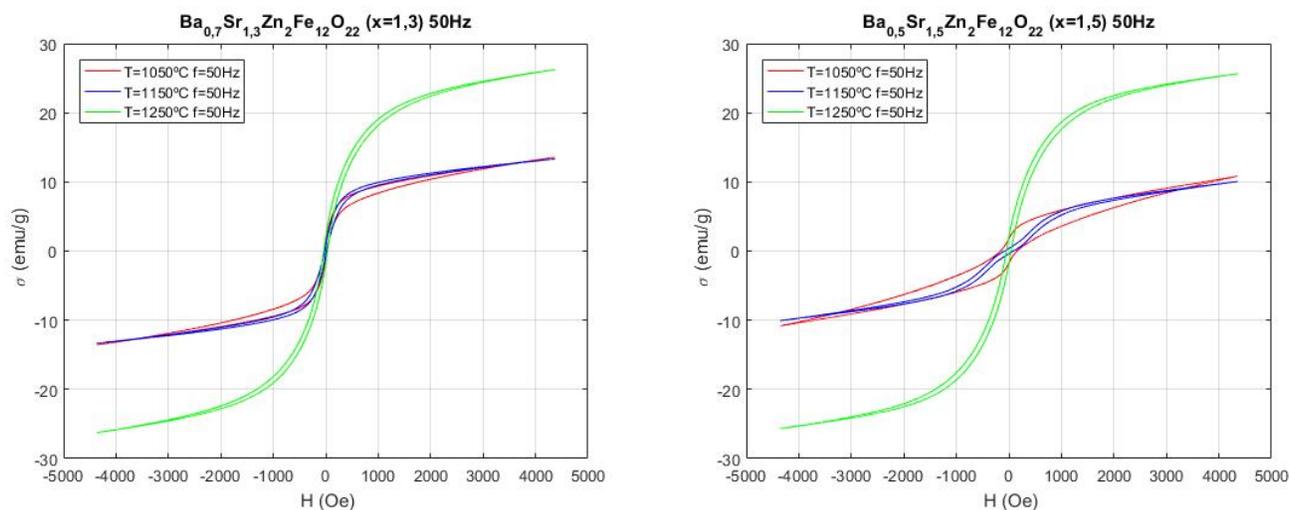


(a) Ciclos de histéresis de las muestras a 1050°C a 50Hz (b) Ciclos de histéresis de las muestras a 1150°C a 50Hz

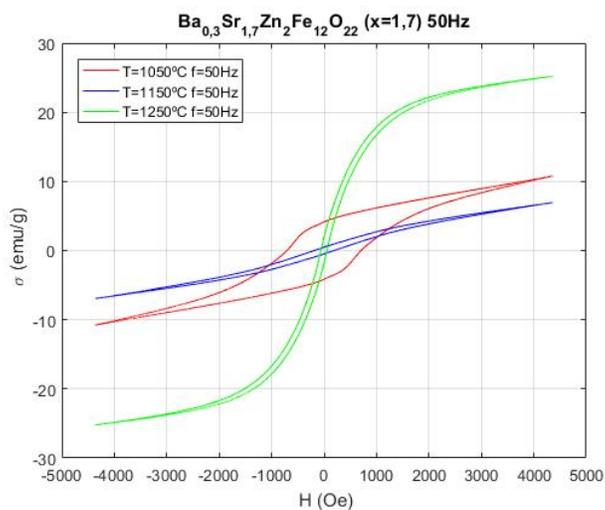


(c) Ciclos de histéresis de las muestras a 1250°C a 50Hz

Figura D.1: Ciclos de histéresis de las muestras con la misma temperatura de sinterización a 50Hz



(a) Ciclos de histéresis de las muestras con un grado de sustitución de Sr de $x = 1,3$ a 50Hz (b) Ciclos de histéresis de las muestras con un grado de sustitución de Sr de $x = 1,5$ a 50Hz



(c) Ciclos de histéresis de las muestras con un grado de sustitución de Sr de $x = 1,7$ a 50Hz

Figura D.2: Ciclos de histéresis de las muestras con el mismo grado de sustitución de Sr a 50Hz

Índice de figuras

1.1. Magnetización, \mathbf{M} , como función del campo aplicado \mathbf{H} , de un diamagnético. La susceptibilidad a sido exagerada por claridad.[7]	2
1.2. (a) Magnetización, \mathbf{M} , como función del campo aplicado \mathbf{H} , de un paramagnético. Mostramos también la dependencia de \mathbf{M} con la temperatura. (b) Ilustración de la ley de Curie χ frente a T [7]	3
1.3. Esquematización de las estructuras de los momentos magnéticos de los materiales magnéticos ordenados	3
1.4. Representación de un ciclo de histéresis de \mathbf{M} frente a \mathbf{H} [1]	4
1.5. Curvas de imanación para el campo aplicado a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas. Las dos primeras son estructuras cúbicas y la última hexagonal[7]	5
1.6. Ilustración esquemática de tipos de estructura magnética en espiral.[16]	7
1.7. Ilustración esquemática de tipos de estructura magnética en espiral.[3]	8
1.8. Diagrama de fases para el sistema $BaO - MeO - Fe_2O_3$ mostrando las relaciones de las composiciones químicas entre compuestos hexagonales ferrimagnéticos, [8].	10
1.9. Representación de los bloques R, S, T , [10].	11
1.10. Representación de los momentos magnéticos de los bloques R, S, T , [4].	12
1.11. Estructura de la ferrita hexagonal de fase Y , [8].	13
1.12. Orientación del momento de cada posición de los iones metálicos. [10].	14
1.13. a estructura de la ferrita hexagonal de fase Y . b y c estructuras ferrimagnéticas no colineales. d estructura ferrimagnética colineal. Se puede observar la diferencia entre los bloques $S T$ y S_μ y L [3]	15
1.14. a Estructura de bloques L y S_μ a lo largo del eje cristalográfico largo, se puede observa que es de tipo Screw, [20]. b Diagrama de fases magnéticas c modelos propuestos para la evolución de estructuras magnéticas por la aplicación de un campo magnético, Reproducido en [22] . . .	16

2.1. Formación y rangos de temperatura de estabilidad para las ferritas hexagonales y sus compuestos precursores, fabricados por métodos cerámicos estándares $F = \alpha - Fe_2O_3$ y $S =$ espinela, [8].	17
2.2. Izq:Dibujo esquemático de dominios magnéticos de un grano policristalino. Drcha: Ciclo de hstéresis hipotético para diferentes muestras policristalinas con la misma fórmula química y diferente textura[13].	19
3.1. Reflexión de haces de rayos X en planos cristalográficos. d es la distancia entre planos atómicos y $2\pi n$ es la diferencia de fase entre la reflexión de planos sucesivos. [23].	28
3.2. Representación esquemática del montaje experimental en la medición de los ciclos de histéresis	29
3.3. Componentes del circuito empleado	29
3.4. Circuito RC integrado por el ordenador	30
4.1. Diagrama de difracción de rayos X. Muestra a $1050^{\circ}C$ versus diagrama estándar de fase Y . .	33
4.2. Diagrama de difracción de rayos X. Muestra a $1150^{\circ}C$ versus diagrama estándar de fase Y . .	34
4.3. Diagrama de difracción de rayos X. Muestra a $1250^{\circ}C$ versus diagramas estándar	35
4.4. Ciclos de histéresis de las muestras con un grado de sustituciones de Sr a $x = 1, 3$ a diferente temperatura de sinterización	36
4.5. Ciclos de histéresis de las muestras con un mismo grado de sustitución de Sr y diferente temperatura de sinterización	36
4.6. Ciclos de histéresis de las muestras a $1050^{\circ}C$	37
4.7. Ciclos de histéresis de las muestras a $1150^{\circ}C$	38
4.8. Ciclos de histéresis de las muestras a $1250^{\circ}C$	39
4.9. Parámetros característicos en función del grado de sustitución de Estroncio	40
4.10. Parámetros característicos en función de la temperatura de sinterización	41
D.1. Ciclos de histéresis de las muestras con la misma temperatura de sinterización a $50Hz$	55
D.2. Ciclos de histéresis de las muestras con el mismo grado de sustitución de Sr a $50Hz$	56

Índice de tablas

1.1. Ferritas hexagonales principales.[8]	9
1.2. Comparación de varias descripciones de las celdas unidad de las ferritas hexagonales. * =a una rotación del bloque de 180 a lo largo del eje c ,[8].	11
2.1. Masas atómicas de los elementos utilizados en unidades atómicas	20
2.2. Pesos atómicos de los reactivos utilizados en unidades atómicas	20
2.3. Pesos atómicos de los productos obtenidos en unidades atómicas	20
2.4. Pesos atómicos de los productos obtenidos en unidades atómicas	22
2.5. Pesos atómicos de los productos obtenidos en unidades atómicas	23
4.1. Valores característicos para $x = 1,3$	39
4.2. Valores característicos para $x = 1,5$	40
4.3. Valores característicos para $x = 1,7$	40

Bibliografía

- [1] Coey, J. (2010). Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511845000
- [2] Cullity, B.D. and C.D. Graham. Introduction to magnetic materials(Second Edition).IEEE PRESS, WILEY,2008.DOI:10.1002/9780470386323
- [3] Kimura, Tsuyoshi. Magnetoelectric Hexaferrites. Annu. Rev. Condens.Matter Phys. 2012. 3:93–110, doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101
- [4] Smith, J. Wijn, H.P.J. Ferrites, Philips Technical Library 1959.
- [5] J. Rodríguez-Carvajal, J. Villain, Magnetic structures. C. R.Physique20(2019)770–802.
- [6] The physical principles of magnetism. Allan H.Morrish. IEEE Press. 2001. ISBN 0-7803-6029-X
- [7] Kannan M. Krishnan, University of Washington, Seattle. Fundamentals and Applications of Magnetic Materials: Oxford University Press,2016. ISBN 978-0-19-957044-7.
- [8] Robert C. Pullar, Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, Progress in Materials Science, Volume 57, Issue 7, 2012, Pages 1191-1334. ISSN 0079-6425, doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001.
- [9] Chih-Wen Chen, Magnetism and metallurgy of soft magnetics materials, Dover Publications, 1986.
- [10] E.P Wohlfarth(Editor) , Handbook of Magnetic Materials,V 3.North-Holland Publishing Company, 1982,ISBN: 978-0-444-86378-2.
- [11] Alex Goldman, Modern Ferrite Technology 2^o Edition, Springer Science, 2006.
- [12] John N. Lalena, David. A. Cleary, Inorganic materials synthesis and fabrication, John Wiley Sons, Inc., 2008.
- [13] John N. Lalena, David. A. Cleary, S. Principles of inorganic materials design (Second Edition), John Wiley Sons, Inc., 2010.
- [14] Martín González, Daniel, Trabajo fin de grado,UVa, 2016.http://uvadoc.uva.es/handle/10324/19022
- [15] Blundell, S. Magnetism in Condensed Matter, Oxford University Press, 2001.
- [16] Kimura, Tsuyoshi. Spiral Magnets as Magnetoelectrics. Annu. Rev. Matter. Res. 2007. 37:387–413, doi.org/10.1146/annurev-matsci.37.052506.084259
- [17] Sadamichi Maekawa, Sergio O. Valenzuela, Eiji Saitoh, Takashi Kimura, Spin Currents, Oxford University Press,2^o edition, 2017.

- [18] Manfred Fiebig, Revival of the magnetoelectric effect, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) R123–R152.
- [19] Astrov DN. 1960. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Zh. Exp. Teor. Fiz.* 38:984–85 [1960. *Sov. Phys. JETP* 11:708–9]
- [20] Momozawa N, Yamaguchi Y. *J Phys Soc Jpn* 1993;62:1292.
- [21] Momozawa N, Yamaguchi Y, Takei H, Mita M. *J. Phys. Soc. Jpn.* 54, pp. 3895-3903 (1985)
- [22] Kimura T, Lawes G, Ramirez AP. *Phys Rev Lett* 2005;94:137201.
- [23] Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. John Wiley and Sons Inc, 8 edition, 978-0471415268
- [24] C. Suryanarayana M. Grant Norton. *X-Ray Diffraction, A practical Approach*. Springer Science+Business Media New York. ISBN 978-1-4899-0150-7
- [25] *J. Appl. Phys.* 112, 073903 (2012); doi: 10.1063/1.4754532
- [26] *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [2] 318–323 (2005) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00080.x
- [27] Min Zhang, Jianming Dai, Lihua Yin, Xiangkai Kong, Qiangchun Liu, Zhenfa Zi, Yuping Sun, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 689, 2016, Pages 75-80, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.318>.