

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



TRABAJO DE FIN DE GRADO

Código TFG: FM01

Materiales Magnéticos

Magnetic Materials

Supervisor/es: Rocío Ranchal Sánchez

Paula Sira Mafé Jiménez

Grado en Física

Curso académico 2024/25 Convocatoria

ordinaria

Calificación: 10.0 (Matrícula de Honor)

Materiales magnéticos duros. Hexaferritas

Resumen: En este Trabajo de Fin de Grado se presentan todos los pasos realizados para alcanzar el objetivo de sintetizar y caracterizar un material magnéticamente duro, la hexaferrita de estroncio. Con este propósito, se realiza una revisión bibliográfica para comprender los conceptos clave sobre el magnetismo en la materia, destacando aquellos más significativos para los materiales magnéticos duros y su aplicación en imanes permanentes, como son una alta coercitividad y remanencia. Se presentan posteriormente las técnicas experimentales llevadas a cabo tanto para su obtención por medio de un método cerámico, como para su caracterización por medio de difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y magnetometría de muestra vibrante. Para evaluar la calidad del resultado obtenido, la muestra final se compara con valores de referencia publicados en trabajos de investigación recientes. Se concluye que la muestra se ha realizado con éxito, obteniendo unas propiedades magnéticas acordes a las condiciones de trabajo utilizadas.

Abstract: This Bachelor's Thesis reviews the processes made to achieve the synthesis and characterization of a hard magnetic material, the strontium hexaferrite sample. To this end, a bibliographic research is made in order to understand key concepts of magnetism in matter, emphasizing those specially related to hard magnetic materials and their application on permanent magnets, such as high coercitivity and remanence. Thereafter, the experimental techniques used in its synthesis via a ceramic method, as well as in its subsequent characterization through X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and vibrating sample magnetometry are shown. To determine the quality of the sample achieved, it is compared to reference values reported from recent investigation reports. The results confirm a successful synthesis, obtaining magnetic properties in agreement with those expected under the experimental conditions used.

Índice

1. Magnetismo en la materia.....	2
1.1. Origen del magnetismo.....	2
2. Tipos de interacción magnética	2
2.1. Dia- y paramagnéticos	3
2.2. Antiferromagnéticos	4
2.3. Ferro- y ferrimagnetismo.....	4
3. Materiales ferri- y ferromagnéticos	4
3.1. Energía de canje.....	5
3.2. Dominios magnéticos	6
4. Anisotropía magnética	6
4.1. Anisotropía de forma y campo desimanador	7
4.2. Anisotropía magnetocristalina y acoplamiento espín-órbita.....	8
5. Clasificación de materiales magnéticos: duros y blandos	9
6. Imanes permanentes	9
6.1. Hexaferritas	11
7. Técnicas de caracterización y fabricación	11
7.1. Método cerámico	11
7.2. Técnicas de caracterización	12
7.2.1. Difracción de rayos X (XRD).....	12
7.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	13
7.2.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).....	14
8. Trabajo experimental	14
8.1. Molienda y síntesis	14
8.2. Estructura cristalina. Caracterización con XRD	15
8.3. Morfología y análisis de composición.....	16
8.4. Propiedades magnéticas.....	18
9. Conclusiones.....	19
10. Referencias	20

1. Magnetismo en la materia

1.1. Origen del magnetismo

El origen del magnetismo en el estado sólido solo se puede explicar desde la mecánica cuántica, más concretamente en la interacción entre electrones. Sin embargo, para poder explicarlo de una forma más sencilla, podemos introducir una analogía clásica, donde un electrón que se encuentra en un átomo, va a describir dos tipos de movimiento. Primero, suponemos que un electrón que gira alrededor del núcleo, lo hace de forma circular con una cierta velocidad angular. Este movimiento creará un momento magnético orbital (m_l) debido a su momento angular orbital l [1]

$$m_l = -\frac{e\hbar}{2m_e} l \quad (1)$$

donde m_e es la masa del electrón, e la carga del electrón y \hbar la constante de Planck reducida, todo en el SI. Además, el electrón a su vez girará sobre sí mismo. Esto se traduce en otro momento magnético de espín (m_s) debido al momento angular de espín s :

$$m_s = -\frac{e\hbar}{m_e} s \quad (2)$$

En este contexto, es recurrente el uso del *magnetón de Bohr* (μ_B) como medida del momento magnético asociado a electrones:

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \quad (3)$$

Hay que tener en cuenta que se va a producir una interacción entre los electrones que forman el átomo, y sus momentos magnéticos respectivos. De esta manera aparece el *acoplamiento espín – órbita*, que es la suma vectorial de los dos momentos magnéticos atómicos, orbital y de espín. Esto genera un momento magnético total asociado a cada átomo.

El momento angular orbital total y el momento angular total de espín del sistema se denominan respectivamente con los números cuánticos L y S . El momento angular total atómico será $J = L + S$. Hay que tener en cuenta que, en un sólido, encontramos muchos átomos, $\sim 10^{23}$ at/cm³. El desdoblamiento de los niveles atómicos dando lugar a bandas y la interacción entre todos ellos modifica el momento magnético atómico, no teniendo en general el mismo valor que en un átomo aislado. Además, dependiendo de en qué manera interaccionan estos momentos magnéticos atómicos entre sí, en un sólido vamos a tener diferentes comportamientos magnéticos [1], los cuales se explican en la siguiente sección.

2. Tipos de interacción magnética

Podemos explicar los tipos existentes y sus características particulares a partir de las curvas de imanación (Figura 1), que relacionan dos parámetros claves del magnetismo. En el eje de

ordenadas se suele representar la *imanación* (M) o *intensidad de imanación*, y describe el grado en el que los momentos magnéticos están alineados. Sus unidades son $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$ en el sistema CGS o $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ en el SI. En el eje de abscisas encontramos *el campo magnético* (H) o *intensidad de campo magnético*. En el sistema CGS se mide en Oe y en el SI en $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$.

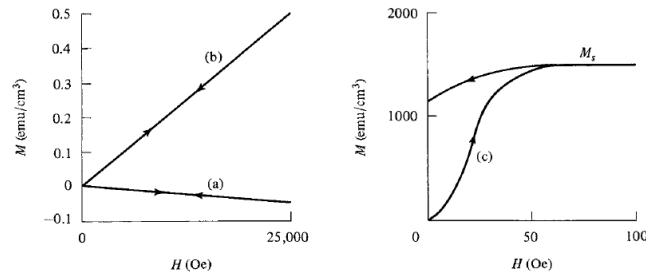


Fig. 1. Curva de imanación para un (a) diamagnético, (b) paramagnético, o antiferromagnético, y (c) ferromagnético o ferrimagnético [1].

En muchas ocasiones, estas curvas representan el parámetro B en lugar de M . Esta es la *inducción* o *la densidad de flujo magnético*, y se describe a partir de las siguientes relaciones [1]:

$$B = H + 4\pi M \quad (3)$$

$$B = \mu_0(H + M) \quad (4)$$

con $[B] = \text{G}$ en el sistema CGS en la ecuación (3), y $[B] = \text{T}$ en el SI en la (4). Por otra parte, μ_0 es la *permeabilidad magnética del vacío*, y es una constante que aparece en la conversión del SI de unidades.

2.1. Dia- y paramagnéticos

Fijémonos en la gráfica de la izquierda de la figura 1. Las curvas (a) y (b) describen materiales día- y paramagnéticos, respectivamente. H y M presentan una relación lineal en ambos casos, y en ausencia de campo magnético el material está desimanado. Se diferencian entre sí por el ordenamiento de sus respectivos momentos magnéticos. Los electrones en un material diamagnético tienen sus momentos de espín y orbital orientados de tal manera que se cancelan entre sí. Por tanto, el átomo presenta un momento magnético neto nulo en ausencia de campo magnético. Al aplicar un campo magnético externo, los electrones son acelerados para generar una corriente inducida, de tal forma que aparezca un campo magnético interno en oposición al externo. Esto da lugar a una susceptibilidad magnética pequeña (-10^{-6} a -10^{-5} en el SI) y negativa [2].

Por el contrario, en un material paramagnético no hay cancelación entre los momentos de espín y orbital. Sin embargo, los momentos magnéticos atómicos no interaccionan entre sí, lo que da lugar a que tengan orientaciones al azar debido a la agitación térmica. Sólo al aplicar un campo magnético externo, una fracción de ellos se orienta en la dirección del campo. En este caso, el material presenta una susceptibilidad también pequeña (10^{-5} a 10^{-3} en el SI) pero positiva [2].

2.2. Antiferromagnéticos

En los antiferromagnéticos los momentos magnéticos atómicos se encuentran con una orientación antiparalela entre ellos. Son iguales en magnitud, resultando en una magnetización neta igual a cero. Si se aplica un campo externo, los momentos magnéticos desapareados, por ejemplo, en la superficie o defectos, se alinean ligeramente en dicha dirección, lo que genera una pequeña magnetización neta proporcional al campo aplicado. Esto se observa en la figura 1 (b), donde se observa una susceptibilidad positiva.

2.3. Ferro- y ferrimagnetismo

La curva (c) de la figura 1, muestra un comportamiento distinto a los anteriores. Al ir aumentando el campo magnético deja de existir una relación lineal entre M y H , y el proceso deja de ser reversible, pues al suprimir el campo aplicado H , M no vuelve a tener valor 0. Esta curva es característica de materiales ferri- o ferromagnéticos, los cuales estudiaremos más en profundidad, al ser posible obtener imanes permanentes a partir de estas características.

A continuación, se muestra un resumen (Figura 2) de las diferentes disposiciones de los momentos magnéticos de estos últimos materiales comentados. El concepto de dominio magnético será explicado en la siguiente sección.




Ferromagnetism		Atoms are organized in domains which have parallel aligned magnetic moments. $H = 0$
Antiferromagnetism		Atoms are organized in domains which have antiparallel aligned moments. $H = 0$
Ferrimagnetism		Atoms are organized in domains which have a mixture of unequal antiparallel aligned moments. $H = 0$

Fig. 2. Resumen de los momentos atómicos en materiales ferro-, ferri- y antiferromagnéticos [2].

3. Materiales ferri- y ferromagnéticos

Se pueden estudiar sus características principales a partir de un ciclo de histéresis (Figura 3).

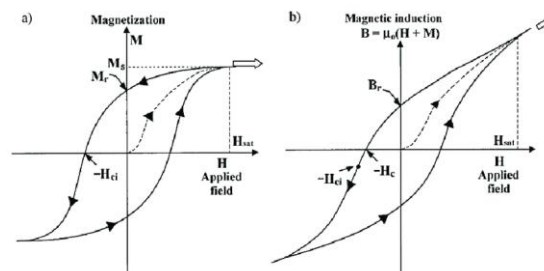


Fig. 3. Ciclos de histéresis: a) M frente a H y b) B frente a H [2]

La figura 3 muestra dos ciclos de histéresis. En la imagen de la izquierda se representa M frente a

H , y en el de la derecha se representa B en función de H . Empezaremos explicando el proceso con el ciclo a), y, posteriormente, comentaremos las diferencias existentes con el b). Al aplicar el campo magnético, el material es imanado hasta un valor máximo, a partir del cual no puede aumentar su valor. Esta es, la *imanación de saturación*, M_s . Al reducir hasta cero el campo, la imanación cambia de M_s hasta M_r . Esta es la *imanación de remanencia*. Para desimanar por completo el material, se deberá aplicar un campo en sentido negativo, hasta que M llegue a ser nulo. Dicho valor del campo será *el campo coercitivo intrínseco*, H_{ci} . Al continuar el ciclo, observamos que se repite el mismo proceso, pero ahora con una imanación de saturación y remanencia negativas ($-M_s$, $-M_r$) hasta llegar a cerrar el ciclo en M_s . cuando se vuelve a aplicar campo en el sentido inicial

Si observamos ahora la figura 3 b), vemos que la imanación ha sido sustituida por la inducción magnética. Análogamente vamos a obtener el parámetro de *inducción de remanencia*, B_r . El campo aplicado para llevar B hasta cero es el *campo coercitivo*, H_c . Es ligeramente inferior al *campo coercitivo intrínseco*, H_{ci} , que comentamos anteriormente, ya que de acuerdo con las ecuaciones (3) y (4), el valor de la imanación M , aún sigue siendo positivo cuando B es cero. El campo coercitivo intrínseco será de gran interés para describir posteriormente los imanes permanentes.

3.1. Energía de canje

En un sólido va a aparecer un acoplamiento, denominado *interacción de canje*, que depende de la orientación relativa entre los espines de los electrones. Se puede expresar de la siguiente forma para dos átomos contiguos con momentos magnéticos de espín \vec{S}_i y \vec{S}_j , respectivamente [1]:

$$E_{ex} = -2J_{ex}\vec{S}_i\vec{S}_j = -2J_{ex}S_iS_j\cos\phi \quad (5)$$

Donde J_{ex} es la *integral de canje* y ϕ el ángulo entre los espines. La integral de canje puede ser positiva o negativa. Si J_{ex} es positivo, E_{ex} es mínimo cuando los espines están paralelamente orientados entre sí ($\phi = 0$). Si J_{ex} es negativo, el estado de menor energía se da para espines antiparalelos ($\phi = \pi$). Por tanto, para que ocurra el ferromagnetismo, es necesario que la integral de canje sea positiva.

Esta energía de canje es lo suficientemente alta como para contrarrestar la energía térmica y así evitar que los espines se orienten aleatoriamente. Esto ocurre para temperaturas menores a la denominada *temperatura de Curie*, T_c . Si un ferromagnético alcanza una temperatura superior se convierte en un material paramagnético, pues los espines tienden a desalinearse por efecto de la agitación térmica [1].

Por el contrario, para que el ferri- y el antiferromagnetismo tengan lugar, hemos visto que la integral de canje debe ser negativa, pues el mínimo de energía se alcanza con los espines orientados antiparalelamente. A diferencia de los materiales antiferromagnéticos, los momentos

magnéticos de los ferrimagnéticos tienen distintas magnitudes, por lo que, a pesar de que se orienten antiparalelamente, no se cancelan entre sí. Esto resulta en una imanación neta no nula.

3.2. Dominios magnéticos

Para explicar qué ocurre cuando un campo magnético externo es aplicado y cómo se imanar los ferri- y ferromagnéticos, es conveniente introducir el concepto de *dominio magnético*. Éstas son regiones en las que todos los momentos magnéticos de un ferromagnético se encuentran alineados paralelamente entre sí (o antiparalelamente en ferrimagnéticos). La magnetización tiene diferentes direcciones de un dominio a otro, y la frontera que separa dos dominios adyacentes se llama *pared de dominio*.

Esta división en dominios surge para minimizar la energía magnetostática. Podemos ver esto en la figura 4. Si consideramos un material con un solo dominio (Figura 4 (a)), se forman polos libres en los extremos, creando un campo H externo en una región amplia del espacio. La energía magnetostática del material debida a ese campo es proporcional a $\int H^2 dv$ (en el sistema SI) siendo dv el diferencial de volumen, calculada sobre toda la región donde exista dicho campo H [1].

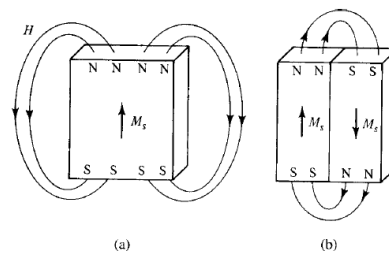


Figura 4. Campo H externo debido a: (a) un material con un solo dominio y (b) material dividido en dos dominios [1].

En cambio, si dividimos el material en dos dominios imanados en direcciones opuestas (figura 4 (b)), los polos opuestos se acercan considerablemente. Esto reduce la extensión del campo H externo en el espacio, y, por consiguiente, la energía magnetostática. Se podría seguir dividiendo indefinidamente en dominios, pero hay que tener en cuenta también la energía de canje. Dividiendo el material en más dominios reduce la energía magnetostática, pero aumentamos la de canje, ya que incrementamos el número de espines con distintas orientaciones relativas entre sí. Lo que interesa es reducir la energía total, por lo que se llegará a un equilibrio entre ambas energías.

4. Anisotropía magnética

Algunos materiales tienen una preferencia en la dirección en la que se alinean sus momentos magnéticos, esta se suele llamar la *dirección fácil* de magnetización, y viene dada por la *anisotropía magnética*. Así, si aplicamos un campo magnético externo en la dirección fácil, será mucho más sencilla de imanar que en otra dirección. Hay muchos tipos de anisotropía, pero

comentaremos solo aquellos más directamente relacionados con este TFG.

La *anisotropía magnetocristalina* es intrínseca de cada material, pues depende de la estructura en la que cristaliza. Puede considerarse como una interacción que tiende a mantener la magnetización en ciertas direcciones cristalográficas de una determinada estructura cristalina.

Existen también una variedad de *anisotropías inducidas*, producidas mediante tratamientos térmicos o magnéticos, ya sea durante la síntesis como en tratamientos posteriores.

Por último, la *anisotropía de forma*, tiene su origen en la energía magnetostática, y es una característica extrínseca del tipo de material, pues depende de su forma geométrica [1].

4.1. Anisotropía de forma y campo desimanador

Cuando describimos el campo H producido en el exterior de un material cuando se encuentra imanado (figura 4), no se comentó que también se crea un campo en su interior. Este se denomina *campo desimanador*, H_d , y tiende a reducir la imanación del material.

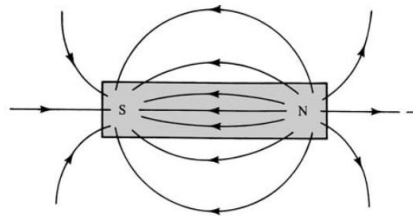


Figura 5. Aparición del campo desimanador dentro del material magnético [1].

Este campo desimanador se expresa de la siguiente forma [1]:

$$H_d = -N_d \cdot M \quad (6)$$

siendo N_d el *factor desimanador* que depende de la forma geométrica del material. En la ecuación (6) vemos que H_d es directamente proporcional a la imanación. En este trabajo estamos estudiando los imanes permanentes, por lo que será importante que exista magnetización en ausencia de campo aplicado. Si el campo desimanador es muy grande, esto dificultará que haya magnetización espontánea. Por tanto, nos interesa reducir lo máximo posible H_d , que se consigue a su vez minimizando N_d eligiendo una geometría adecuada para el material.

La anisotropía de forma nos muestra cómo magnetizar el material a lo largo de un eje largo es más fácil que a lo largo de un eje corto, ya que el factor desimanador se vuelve más pequeño. Podemos demostrar esto con un elipsoide (Figura 6).

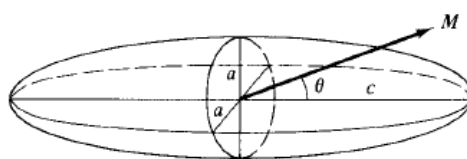


Fig. 6. Elipsoide con dos ejes iguales y cortos (a) y un tercer eje más largo (c) [1]

La energía de anisotropía de forma se expresa, en el SI, como [1]:

$$E_s = -\mu_0 \frac{1}{2} H_d \cdot M \quad (7)$$

Esta ecuación junto a (6), nos proporciona la energía de anisotropía para este elipsoide:

$$E_s = \mu_0 \frac{1}{2} N_c \cdot M^2 + K_s \cdot \text{sen}^2(\theta) \quad (8)$$

Donde K_s es la constante de anisotropía de forma, que viene dada como:

$$K_s = -\mu_0 \frac{1}{2} (N_a - N_c) \cdot M^2 \quad (9)$$

Siendo N_a y N_c los factores desimadores de cada eje. Si, por ejemplo, en vez de un elipsoide tuviésemos una esfera, $N_a = N_c$ y por tanto $K_s = 0$. Esto implicaría que no existe ninguna dirección preferencial para la imanación, y la energía de anisotropía toma el mismo valor en cualquier dirección, $N_d = 1/3$ [1]. Sin embargo, para el elipsoide, esta energía será mínima cuando M sea paralela al eje c , y máxima cuando sean perpendiculares. Una energía mínima se traduce en una imanación fácil y lo contrario para el máximo de energía.

4.2. Anisotropía magnetocristalina y acoplamiento espín-órbita

Los electrones de un material pueden interactuar entre ellos o con la red cristalina. La interacción espín – órbita ya se mencionó anteriormente, sin embargo, la red también puede interactuar tanto con el espín como con la órbita de los electrones.

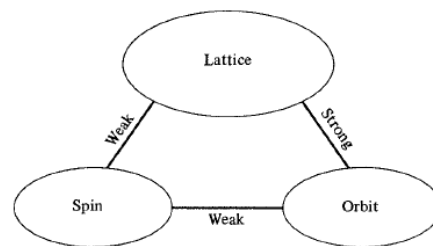


Fig. 7. Interacciones entre la red, espín y órbita para metales de transición [1]

En los metales de transición, las órbitas están fuertemente acopladas a la red cristalina (figura 7), lo que impide que sus respectivos momentos magnéticos orbitales se reorienten cuando se aplica un campo magnético a lo largo de alguna dirección arbitraria en el cristal. Esto se denomina *quenching*, y el resultado es que sólo los espines contribuyen al proceso de imanación. Como consecuencia, la anisotropía magnetocristalina en estos materiales depende de la pequeña interacción espín – órbita existente. Esto resulta en una baja anisotropía.

En cambio, en otros materiales como las hexaferritas, las órbitas no están tan fuertemente ligadas con la red cristalina (*quenching* más débil), lo que favorece la interacción espín-órbita y consecuentemente la anisotropía magnética es mayor. Las tierras raras presentan aún menos *quenching* y por consiguiente una mayor anisotropía [1].

5. Clasificación de materiales magnéticos: duros y blandos

Una clasificación para materiales magnéticos se puede establecer a partir del *campo coercitivo*, más concretamente del *campo coercitivo intrínseco*, H_{ci} , que ya definimos en el apartado 4. Si un material es *duro* significa que es difícil de desimantar, por lo que H_{ci} tendrá valores altos comparados con los materiales *blandos*, que son fáciles de desimantar. Por lo general, la mayoría de materiales magnéticos blandos tienen un H_{ci} mucho menor a 1 kA/m, mientras que los duros llegan hasta aproximadamente 2800 kA/m (≈ 35 kOe) [3].

En los materiales blandos, $H_c \approx H_{ci}$, porque son muy fáciles de desimantar y el campo H aplicado para llegar a anular M es prácticamente igual al necesario para anular B . En el caso de materiales duros, H_c difiere de H_{ci} . Una vez tenemos $B = 0$, hace falta aplicar más campo para desimantar por completo el material (Figura 8)

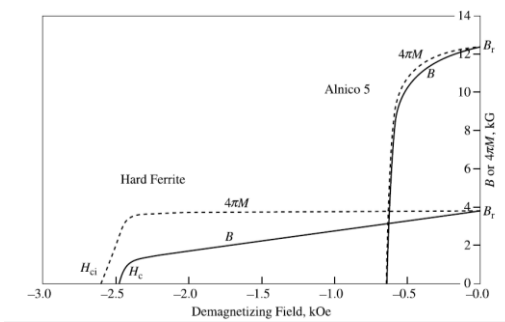


Fig. 8. Curvas de desimantación de una hexaferrita y de un compuesto tipo Alnico (Alnico 5) [1].

Además del campo coercitivo, los materiales duros presentan alta anisotropía, tanto de forma como magnetocristalina para estabilizar la magnetización.

6. Imanes permanentes

Los imanes permanentes son muy útiles ya que tienen la capacidad única de generar un flujo magnético en un circuito magnético sin necesidad de usar energía externa continua externa. Para crearlos, necesariamente se utilizan materiales magnéticos duros que han sido magnetizados de forma estable. Un parámetro importante a considerar es el *producto de energía*, (BH) que se define como el producto de B y H en la curva de desimantación de un ciclo de histéresis (Figura 9).

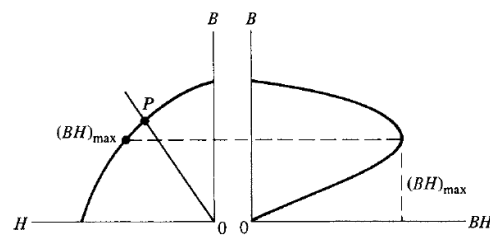


Fig. 9. Izquierda: curva de desimantación. Derecha: variación del producto de energía correspondiente a cada punto de la curva [1]

Se puede observar en la figura 9 un punto donde el producto de energía es máximo, $(BH)_{max}$. El punto P indica el punto de operación del imán. Ese punto de operación es la intersección entre la curva de histéresis y la línea de carga. La pendiente de la línea de carga viene dada por el factor desimanador N_d . Al fabricar imanes permanentes se busca que la línea de carga pase lo más cerca posible de $(BH)_{max}$, para maximizar la energía disponible. Es importante entonces diseñar los imanes con una geometría que permita obtener un N_d lo suficientemente bajo para evitar la desmagnetización, pero lo suficientemente cerca como para no alejarse de $(BH)_{max}$ en la curva [1]. Podemos ver la evolución temporal del producto de energía alcanzado en los últimos 100 años para distintos materiales (Figura 10). Los aceros descubiertos a principios del siglo XX conseguían un producto de energía de 1 MGOe. Posteriormente este producto llegó a alcanzar los 3-4 MGOe con las hexaferritas. Por último, se han conseguido valores de hasta 56 MGOe con imanes de neodimio-hierro-boro, el imán de tierras raras más extensamente utilizado [3].

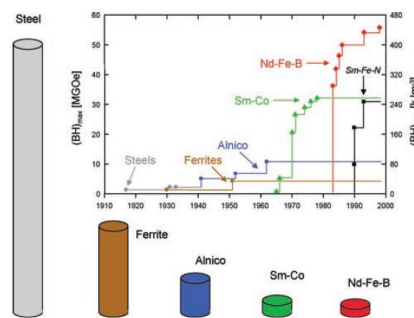


Fig.10. Evolución temporal de $(BH)_{max}$ a temperatura ambiente. Los cilindros que aparecen en la figura están representados de manera que, en un punto a 5 mm de la superficie de su polo se produzca un campo de 100 mT [3].

Los materiales magnéticos con mayor densidad de energía contienen elementos de tierras raras, como los imanes de neodimio-hierro-boro (NdFeB) y samario-cobalto (SmCo) (18 - 44 MGOe) [4]. Por esto, son perfectos para aplicaciones de alta tecnología. En el sector sanitario son usados en equipos de resonancias magnéticas. Para telecomunicaciones, están presentes en altavoces o micrófonos. Por último, también se encuentran en motores y generadores eléctricos [5].

En los últimos años, ha habido una necesidad de crear una tecnología más limpia y ecológica. Un problema clave en la minería de tierras raras es la acumulación de desechos radiactivos, ya que estos elementos suelen presentarse junto con torio y uranio. Además, la liberación de residuos radiactivos junto a polvo y metales pesados puede causar graves impactos ambientales [6], lo que ha fomentado el desarrollo de imanes permanentes libres de tierras raras. Los imanes de hexaferritas pueden considerarse como una buena alternativa. A pesar de tener propiedades magnéticas menos potentes que los imanes de tierras raras, presentan ventajas como bajo coste o resistencia a la corrosión. Son los más producidos en el mundo, representando más del 80 % del volumen total de imanes permanentes fabricados cada año [4].

6.1. Hexaferritas

Las hexaferritas son materiales ferrimagnéticos que forman una estructura atómica hexagonal. Existen muchos tipos de hexaferritas: M, W, X, Y... Donde se diferencian principalmente tanto en su composición química, como en su estructura cristalina, dando como resultado diferentes propiedades magnéticas. Para el uso de imanes permanentes las utilizadas son las *tipo M*, comúnmente $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [7]. Ambas tienen la misma estructura cristalina, cambiando los cationes Sr^{2+} por Ba^{2+} , lo que provoca una ligera modificación en la red debido a las diferencias de tamaño. Esta diferencia provoca que el $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ sea significativamente superior al $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ en aplicaciones de motores con imanes permanentes, al tener propiedades como el campo coercitivo o una anisotropía mayores [8].

En cualquier caso, en las hexaferritas tipo M hay una anisotropía uniaxial, por lo que un monocristal bajo un campo aplicado se alinearán con el eje de imanación fácil. Sin embargo, hay que tener en cuenta que una muestra sinterizada, es una muestra policristalina, con los cristales orientados al azar, y la imanación resultante será ligeramente inferior a una muestra orientada de manera específica (Figura 11). Para maximizar el resultado, se suele compactar la muestra para la alinear los ejes fáciles de los cristales en una dirección común.

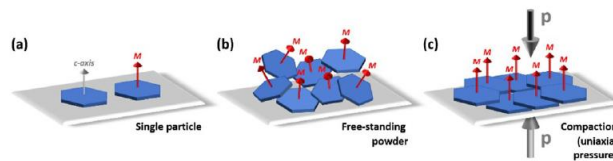


Fig.11. Imanación para distintas orientaciones de partículas de hexaferrita tipo M. El eje fácil se encuentra paralelo al eje cristalográfico c [9].

En este TFG se ha sintetizado una muestra de hexaferrita de estroncio partiendo de óxido de hierro (Fe_2O_3) y carbonato de estroncio (SrCO_3). Como punto de referencia, tomamos un trabajo reciente que presenta los siguientes valores records para sus propiedades magnéticas: $BH_{\text{max}} = 5,77 \text{ MGOe}$; $H_c = 5,227 \text{ kOe}$; $\mu_0 M_s = 587 \text{ mT}$ [10].

7. Técnicas de caracterización y fabricación

Antes de explicar el método experimental llevado a cabo en el laboratorio, es necesario describir los métodos que han sido utilizados tanto en la fabricación del material, como en su posterior caracterización.

7.1. Método cerámico

Existen muchas y muy diversas técnicas para fabricar hexaferritas. El más común, y el que se ha utilizado en este trabajo, es la *reacción en estado sólido* o *método cerámico*, debido a que es relativamente simple y económico [7, 11]. El método comienza estudiando qué precursores, en

polvo, son necesarios para, mediante una reacción química, obtener el material final deseado. Una vez estudiada esta reacción se calculan las cantidades de precursores necesarias y se someten a una operación de molienda para reducir el tamaño de las partículas.

Si se desea una forma específica, a este polvo mezclado se le añade agua u otro ligante y se vierte sobre un molde, donde es compactada mediante presión. Esta compactación también se puede realizar sin ligante. Posteriormente se le aplica el tratamiento térmico, donde el material es calentado a altas temperaturas, sin llegar a temperaturas de fusión, y enfriado posteriormente de forma controlada. Se lleva a cabo la reacción en fase sólida, eliminando a su vez el agua o líquido usado en el moldeado. Sin embargo, si no es necesario el moldeado, se puede dejar el material final en forma de polvo, tal y como se ha hecho en este trabajo [7, 11].

7.2. Técnicas de caracterización

7.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) es una técnica comúnmente utilizada para determinar el tipo de fases presentes en una muestra, así como su estructura cristalina. La técnica se basa en el fenómeno de dispersión elástica, que ocurre cuando los fotones procedentes de rayos X interactúan con la muestra a analizar. La ley de Bragg explica este fenómeno [12]:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (10)$$

Siendo n el orden de la familia de planos, λ la longitud de onda de los rayos X, d la distancia entre los planos cristalográficos que difractan, y θ el ángulo que forma el haz incidente con los planos de la muestra. Solo si se cumple esta expresión ocurre la difracción.

Hay varias configuraciones experimentales dependiendo de cómo es el ángulo de incidencia y el de detección. La más utilizada es la *Bragg – Brentano* [13]:

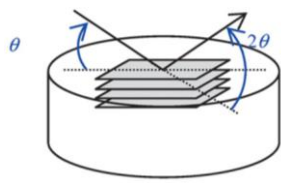


Fig.12. Configuración Bragg-Brentano [13]

Es una configuración simétrica, donde el ángulo que forma el rayo incidente con los planos de la muestra es el mismo que el del difractado. Se hace un barrido en θ con el intervalo de ángulos deseado, y se obtiene información sobre los planos paralelos a la superficie en forma de patrón de difracción.

Posteriormente, se puede analizar dicho patrón y encontrar además de las fases presentes, tanto el parámetro de red como la *longitud de coherencia cristalina*. Este último indica el tamaño de los dominios cristalinos coherentes de la muestra. Este tamaño puede ser inferior al tamaño de grano,

ya que un grano puede estar compuesto por varios dominios cristalinos. Para determinar su valor, se aplica la *fórmula de Scherrer* [14]:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{FMHW \cdot \cos(\theta)} \quad (11)$$

Donde L es la longitud de coherencia cristalina, K la constante de Scherrer, y $FMHW$ la anchura a mitad de altura de un pico de difracción.

7.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Cuando se incide con un haz de electrones sobre una muestra, estos interactúan con los átomos de la red hasta que pierden su energía. Este volumen hasta donde llegan a penetrar los electrones provenientes del haz, es el conocido como volumen de interacción, y aumenta con el voltaje de aceleración del haz, y disminuye con el número atómico de los elementos de la muestra [12].

En la interacción se producen distintos efectos secundarios, producto de la dispersión tanto elástica como inelástica (Figura 13). La profundidad de escape es la distancia, desde la superficie de la muestra, desde la que dichos efectos secundarios son capaces de escapar y posteriormente ser detectados. Si la profundidad de escape es pequeña, se encuentran los efectos secundarios de electrones Auger y electrones secundarios que dan información composicional y topográfica, respectivamente. Con mayor distancia de escape se encuentran los electrones retrodispersados y, por último, los rayos X llegando a dar información de la composición sobre todo el volumen de interacción. [12]

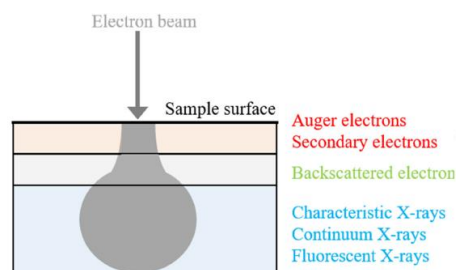


Fig.13. Volumen de interacción del haz de electrones y profundidad de escape para diferentes efectos secundarios [12]

Un microscopio electrónico de barrido usa una fuente de electrones acelerados que son enfocados mediante una serie de lentes magnéticas que controlan la resolución y el brillo de la imagen final mediante el cambio de diámetros del haz incidente. La imagen se forma punto a punto debido a que el haz va escaneando la muestra mediante el guiado con bobinas de barrido. Dependiendo del tipo de detector usado se puede obtener la topografía mediante electrones secundarios o retrodispersados. [12]

Muchas veces se combina esta técnica con la *espectroscopía de rayos X (EDX)* para así obtener al mismo tiempo información cuantitativa y cualitativa de los elementos presentes en la muestra, y crear mapas de composición. Las espectroscopías se fundamentan en la dispersión inelástica,

donde en este caso se analizan los rayos X característicos emitidos por cada tipo de elemento presente en la muestra.

7.2.3. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Esta técnica es utilizada para medir el ciclo de histéresis de una muestra. Se basa en la *ley de Faraday* de la *fuerza electromotriz inducida* [12]:

$$\varepsilon = -\frac{d\phi}{dt} \quad (12)$$

Donde ε es la fuerza electromotriz inducida y $d\phi/dt$ indica la variación temporal del flujo magnético. La muestra se fija en el extremo de una varilla, y se coloca entre los polos de un electroimán, que aplica un campo magnético uniforme que interactúa con la muestra. El otro extremo de la varilla está sujeto a un motor o a algún mecanismo que hace vibrar a la muestra a una frecuencia fija. Esto induce un cambio en el campo magnético local. Las bobinas receptoras (*pick up coils*) serán las encargadas de detectar el voltaje inducido provocado por el cambio de flujo magnético (figura 14). Para obtener mejores resultados, esta señal se mide después con un amplificador tipo lock-in, lo que permite eliminar significativamente el ruido [12].

El valor del momento magnético de la muestra se obtiene comparando la señal medida con valores de referencia ya conocidos.

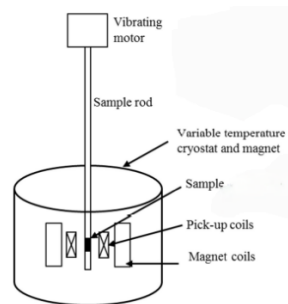


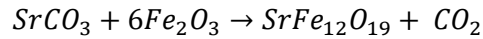
Fig.14. Montaje de un VSM. [12]

8. Trabajo experimental

La parte experimental de este trabajo ha consistido en sintetizar la *hexaferrita de estroncio* ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) mediante el método cerámico. Posteriormente se ha utilizado XRD para conocer la estructura cristalina de la muestra obtenida, la microscopía electrónica de barrido para obtener la composición y morfología, y, por último, para estudiar sus propiedades magnéticas, se ha hecho uso de la técnica de VSM.

8.1. Molienda y síntesis

Para fabricar la hexaferrita partimos de la siguiente reacción química que tendrá lugar durante el tratamiento térmico:



Teniendo en cuenta que se deseaba obtener un total de 14 g de hexaferrita, se calculó que se necesitaban 12,6338 g y 1,9466 g de Fe_2O_3 y SrCO_3 , respectivamente.

Una vez pesadas, la mezcla se somete a una molienda seca (*dry milling*) para homogeneizarla. Se realizó con una ratio *ball to mass* de 4:14 y a una velocidad de giro de 195 rpm durante una hora en ambos sentidos. Se usaron estas condiciones ya que se determinó que eran las óptimas por el grupo donde realicé el TFG.

Una vez acabada la molienda, se somete la mezcla a un tratamiento térmico en un horno tipo mufla. Comenzó con un incremento de temperatura desde ambiente hasta los 1050 °C en un intervalo de tiempo de 3 h. Posteriormente, la temperatura permaneció constante hasta haber alcanzado un total de 7 h y 30 min. Podemos visualizarlo mejor en la figura 15. Por último, la muestra se enfrió dentro del horno hasta temperatura ambiente.

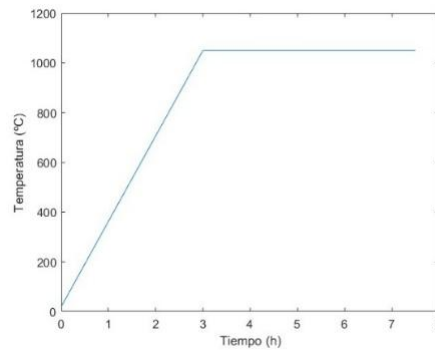


Fig.15. Esquema del tratamiento térmico realizado.

8.2. Estructura cristalina. Caracterización con XRD

Tras la síntesis de la muestra, el primer análisis al que se sometió fue a difracción de rayos X en configuración Bragg – Brentano. Se hizo un barrido entre 20° y 60° de incidencia con un incremento de 0,04°. La radiación característica utilizada fue la K_{α} del Cu. El software utilizado para el análisis de resultados fue Profex debido a que es de acceso gratuito. Este programa permite la identificación de los picos de difracción a partir de una base de datos propia. También se pueden importar ficheros externos, como se hizo en este caso para añadir el $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ y distintas fases secundarias que pueden formarse durante la fabricación de la muestra, a la base de datos original de Profex que en algunos casos puede resultar escasa. Entre las fases secundarias que se pueden formar, la más común, y la que suele aparecer en una gran mayoría de publicaciones es la *hematita* ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [15, 16].

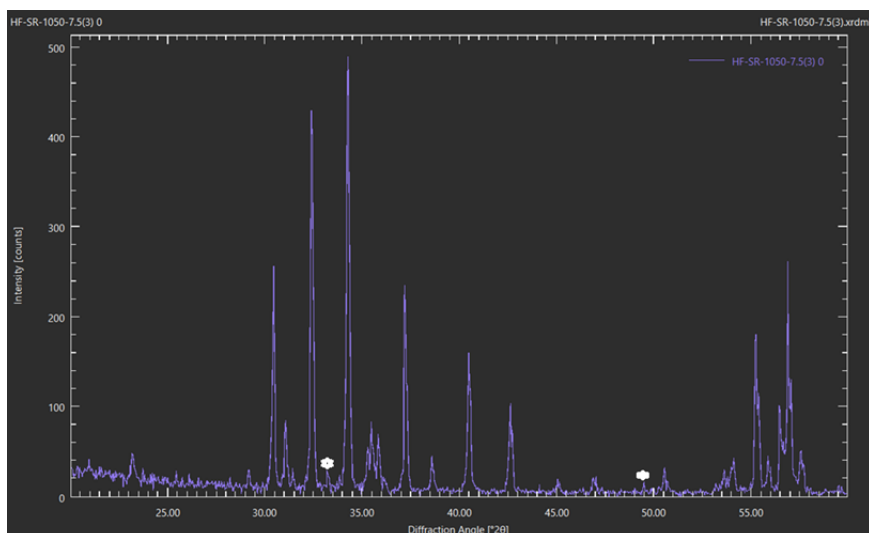


Fig.16. Patrón de difracción de la muestra de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ analizado con el software Profex. Las estrellas blancas indican aquellos picos que se corresponden a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El resto coinciden con la estructura $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$

Tras el análisis del patrón de difracción (figura 16), se observó que la mayoría de los picos se corresponden a la estructura de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Aparecen dos picos que no coinciden con la hexaferrita, pero que sí lo hacen con la fase secundaria hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Estos picos se pueden observar en la figura 16 como los marcados con puntos blancos, en los valores 2θ $33,21^\circ$ y $49,51^\circ$ respectivamente. La presencia de fases secundarias como la hematita sugiere que durante la síntesis no todo el hierro reaccionó formando hexaferrita, y una parte se quedó como óxido de hierro.

Por último, se calculó la longitud de coherencia cristalina. Para ello se utilizó el pico correspondiente al ángulo de difracción $2\theta = 34,40^\circ$. Se aplicó la ecuación (11) con una constante $K = 0,9$ [14]. Se determinó que, para ese pico, $\text{FWHM} = 0,002618$ rad. Para saber la longitud de onda, hay que tener en cuenta que el Cu cuenta con dos líneas muy juntas en su espectro de rayos: $k_{\alpha 1}$ y $k_{\alpha 2}$. En este experimento se utilizó un monocromador, por lo que se tiene en cuenta solo la línea $k_{\alpha 1}$ con $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ [12]. El resultado que se obtuvo fue $D = 55,4 \text{ nm}$. En la siguiente sección analizaremos el tamaño de los granos de la muestra mediante SEM, y podremos determinar si es mayor a esta longitud de coherencia cristalina.

8.3. Morfología y análisis de composición

Para estudiar la composición de la muestra obtenida, se utilizó el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7600F del Centro Nacional de Microscopía Electrónica (UCM), trabajando con un potencial de aceleración de 15 kV. La muestra se introdujo sobre un porta, haciendo vacío previo en una precámara antes de introducirlo en la cámara del microscopio. Una vez dentro, se procedió al experimento y se obtuvieron las siguientes imágenes analizadas con el programa INCA (figura 17), tanto de morfología como de composición con la combinación de espectroscopía de rayos X.

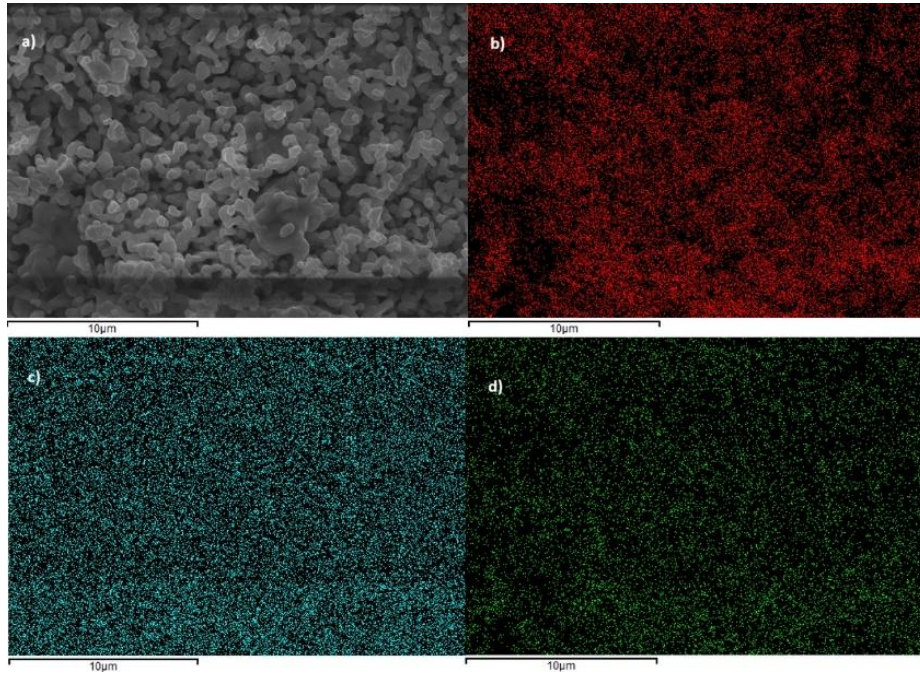


Fig.17. Imagen de a) morfología, y distribución de: b) O (rojo), c) Fe (azul) y d) Sr (verde)

En cuanto a la imagen de la figura 17 a), podemos ver una estructura de partículas o granos, no del todo homogéneas entre sí. El tamaño de los granos se ha podido estimar haciendo una media de 25 de ellos, midiendo tanto su ancho como su largo en píxeles y aplicando una regla de tres con la escala (231 píxeles = 10 μm). La media del ancho de los granos es 0,60 μm y tiene una desviación estándar de 0,18 μm . La media del largo es 0,67 μm con una desviación estándar de 0,23 μm . Esto se correspondiéndose con las medidas típicas obtenidas en procesos convencionales de reacción de estado sólido con moliendas y tratamientos parecidos al usado en este trabajo [17]. En comparación con la longitud de coherencia cristalina, L , previamente calculada, este tamaño de grano es mayor, lo que indica que cada grano contiene varias regiones cristalinas.

En las figuras 18 b), c) y d) vemos como se encuentran distribuidos los distintos elementos de la muestra. El Fe se encuentra uniformemente distribuido por la muestra, mientras que en ciertas zonas existe una menor presencia de O y Sr. Se puede analizar mejor la composición con los datos de porcentaje en masa y atómico (Figura 18):

Element	Weight%	Atomic%
O K	32.43	63.64
Fe K	59.54	33.48
Sr L	8.04	2.88
Totals	100.00	

Fig.18. Porcentaje en peso y atómico para el O, Fe y Sr contenidos en la muestra.

El porcentaje en peso da información sobre la cantidad de cada elemento en cuanto a lo que contribuyen al peso total de la muestra. El porcentaje atómico, sin embargo, indica el número de átomos presentes de cada elemento en relación al número total de la muestra. Este último dato nos da más información sobre el análisis de la composición.

Se observa como el elemento más abundante es el oxígeno, teniendo más de la mitad de todos los átomos presentes. Seguidamente se encuentra el hierro, y por último, con baja concentración, el estroncio. Se puede determinar cómo hay aproximadamente por cada átomo de Sr, 22 átomos de O y 11,6 átomos de Fe. Estos datos no son del todo consistentes con la fórmula estequiométrica, donde hay 1 átomo de Sr por cada 19 de O y por cada 12 de Fe. La relación Fe/Sr sí se ajusta bien, mientras que no así la de O/Sr debido a que el oxígeno es un átomo ligero, que el EDX no llega a cuantificar correctamente.

8.4. Propiedades magnéticas

Tras analizar la composición y morfología de la muestra, sólo queda conocer sus propiedades magnéticas. Para ello, se hizo uso de un VSM LDJ 9600 perteneciente a la E.T.S. de Ingeniería Industrial de la UCLM en Ciudad Real.

Tras medir la muestra, el magnetómetro permite obtener un fichero con dos columnas de datos correspondientes al campo aplicado H (Oe) y al momento magnético m (emu). Para poder representar el ciclo de histéresis y comparar los datos obtenidos respecto a los teóricos, se calculó la magnetización M en emu /g, dividiendo el momento magnético entre la masa de la muestra que se midió en el VSM, que era de 0,06790 g. También, a partir de estos datos, se calcularon los parámetros de H_c , M_s y BH_{max} . Para ello, se tuvo en cuenta una densidad de $5,18 \text{ g/cm}^3$. Tanto el ciclo de histéresis como los cálculos de los parámetros (figura 19) se han realizado con un script de Matlab propio [18].

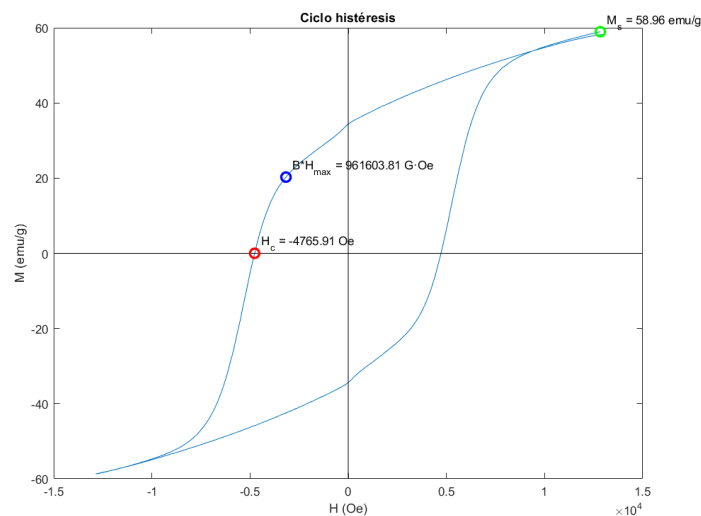


Fig.19. Ciclo de histéresis de la muestra junto con los valores de H_c , M_s y BH_{max} .

Del ciclo de histéresis se obtienen los valores siguientes: $|H_c| = 4,77$ kOe; $M_s = 58,96$ emu/g; $BH_{\max} = 0,96$ MGOe. Con la densidad de la hexaferrita de estroncio, y teniendo en cuenta que $1 \text{ G} = 1 \text{ emu/cm}^3 = 10 \text{ mT}$, calculamos la imanación de saturación en el SI: $\mu_0 M_s = 30,45 \text{ mT}$. Si se comparan estas medidas con los valores récords previamente indicados [10], se observa como son inferiores, especialmente la imanación de saturación.

Hay que tener en cuenta que los valores récords se obtuvieron usando un tiempo de molienda mucho mayor (15 horas) y un tratamiento térmico distinto al nuestro, usando temperaturas de entre $850 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, llegando a obtener un tamaño de grano en la escala nanométrica lo que permite alcanzar una coercitividad elevada [10]. Así, esta comparativa demuestra la importancia que la nanoestructuración tiene a la hora de controlar las propiedades magnéticas. Por otro lado, no hay que olvidar la presencia de hematita que también es esperable que reduzca la coercitividad y el producto de energía con respecto a lo esperado. Aun así, vemos que es posible obtener resultados cercanos a los récord con un tratamiento térmico sencillo.

9. Conclusiones

En este Trabajo de Fin de Grado se ha logrado con éxito la síntesis de una muestra de hexaferrita de estroncio mediante el método cerámico. El punto fuerte de este método es la sencillez, dando unos resultados esperados y consistentes con otros trabajos que usan una ruta similar.

A través de la caracterización por difracción de rayos X se confirmó que el material sintetizado era casi en su totalidad $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, con una pequeña presencia de la fase secundaria de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, común en otros trabajos referenciados, lo que indica una incompleta reacción durante el tratamiento térmico. Con el uso de SEM se observó que el tamaño de grano tenía medidas del orden de $0,5 \text{ } \mu\text{m}$, significativamente mayor al de la longitud de coherencia cristalina, concluyendo que cada grano contiene múltiples dominios cristalinos. Por último, el análisis composicional mostró una relación correcta de 11,6 átomos de Fe por cada átomo de Sr, sin tener en cuenta el oxígeno por las limitaciones del EDX. Mediante VSM se obtuvieron los valores del campo coercitivo, imanación remanente y producto de energía, que, a pesar de ser inferiores a los valores récords encontrados, son consistentes con la obtención de un tamaño de grano relativamente grande bajo las condiciones de trabajo empleadas y con la presencia de hematita.

Personalmente, este TFG me ha permitido adquirir nuevas competencias, cómo hacer un estudio bibliográfico aprendiendo con más profundidad los principios del magnetismo en la materia. La parte experimental ha sido de gran interés, pudiendo realizar técnicas que hasta el momento sólo conocía de manera teórica. También he visto la importancia del uso herramientas como Profex o el uso de scripts (como Matlab) para el análisis de los resultados medidos.

La muestra obtenida, lejos de parecer tener propiedades insuficientes, es plenamente funcional para aplicaciones estándar, reflejando el éxito del proceso bajo un entorno de laboratorio,

fortaleciendo mi experiencia formativa y científica de gran utilidad en el futuro.

10. Referencias

- [1] B. D. Cullity, C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials* (IEEE Press, 2009).
- [2] R. Nisticò, F. Cesano, F. Garello, *Inorganics* **8** (2020) 6.
- [3] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, J. P. Liu, *Advanced Materials*, **23** (2011) 821-842.
- [4] A. Gupta, P.K. Roy. *Materials Science and Engineering B*. **306** (2024) 117458.
- [5] Coey, J M D, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **248** (2002) 441-456.
- [6] T. Dutta, K. Kim, M. Uchimiya, E. E. Kwon., B. Jeon, A. Deep, S. Yun, *Environmental Research*, **150** (2016) 182-190.
- [7] R. C. Pullar, *Progress in Materials Science*, **57** (2012) 1191-1334.
- [8] R. H. Vogel, B. J. Evans, *Journal of Applied Physics*, **49** (1978) 1570-1572.
- [9] C. Granados-Miralles, P. Jenuš, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **54** (2021) 303001.
- [10] K. İçin, S. Öztürk, D. D. Çakıl, S. E. Sünbül, İ. Ergin, B. Özçelik, *Materials Chemistry and Physics*, **290** (2022) 126513.
- [11] W. D. Callister, *Ciencia e ingeniería de los materiales* (REVERTE, 1996).
- [12] K. Morrison. *Characterisation Methods in Solid State and Materials Science* (IOP Publishing Ltd, 2019).
- [13] T. Mitsunaga, *The Rigaku Journal*, **25** (2009) 7-12.
- [14] A. Monshi, M. R. Foroughi, M. R. Monshi, *World Journal of Nano Science and Engineering*, **2** (2012) 154-160.
- [15] J. C. Guzmán-Mínguez, L. Moreno-Arche, C. Granados-Miralles, J. López-Sánchez, P. Marín, J. F. Fernández, A. Quesada, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **54** (2020) 014002.
- [16] Z. Jin, W. Tang, J. Zhang, H. Lin, Y. Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **182** (1998) 231- 23.
- [17] D. Chen, D. Zeng, Z. Liu, *Materials Research Express*, **3** (2016) 045002.
- [18] https://drive.google.com/drive/folders/19fubxHy_SyazjvIE0xIkvlmm-kOiCXLs?usp=sharing