

# **Viscosidad Magnética e Interacciones Magnéticas**

**Marcos I. Oliva**

Tesis Doctoral

Director: Dr. Héctor R. Bertorello

Facultad de Matemática Astronomía y Física  
Universidad Nacional de Córdoba

Agosto 2005





## **Agradecimientos:**

A la secretaría de ciencia y técnica de la Universidad Nacional de Córdoba por el soporte brindado para desarrollar este trabajo, al grupo de ciencia de materiales de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física, que me brindó todo el apoyo necesario, en especial al Dr. Héctor Bertorello y a la Dra. Bercoff. También quiero agradecer a los Doctores Fabio Saccone y Alejo Carreras, por su colaboración desinteresada y el apoyo brindado por la red HI Field ALFA Program of the EU, contract II-0137-fi y en especial a mi esposa e hijos por la paciencia, comprensión y el constante aliento.



## Resumen

Este trabajo es un estudio experimental de la relajación magnética en materiales monofásicos y multifásicos, con estructura controlada, donde se determina el tipo y grado de interacción entre las partículas del sistema y se intenta su interpretación sobre la base de modelos físicos realistas. Este estudio se desarrolla en materiales magnéticos cerámicos, como la hexaferrita de Ba, que es un material de bajo costo y amplias prestaciones. Para esto se muestran los detalles experimentales que permitieron obtener muestras con distintas composiciones y microestructuras y que exhiben distintos comportamientos magnéticos. De estas se seleccionaron muestras representativas a las que se le midieron sus propiedades magnéticas mediante distintas técnicas.

Se aplica parte del formalismo matemático de la función distribución de Preisach pero desde una perspectiva fenomenológica para revelar las interacciones que ocurren en conglomerados de partículas con distinto número de vecinos, que se hallan parcialmente acopladas por interacción de intercambio y/o dipolar, tanto en sistemas monofásicos como bifásicos. Las distribuciones FORC (First Order Reversal Curves) obtenidas, según lo interpretado en este trabajo, evidencian la presencia de las interacciones dipolares, en las muestras, además de permitir diferenciar, a través de la observación del gráfico de la distribución, el o los tipos de interacción que están actuando en las mismas.

También se cuantifica la relevancia del acople de intercambio entre partículas para definir las barreras de energía para la inversión de la magnetización y el camino de inversión, si es de partículas independientes o inversión coordinada. La modelización de estas interacciones permite calcular las barreras de energía que separan los estados meta-estables y permitió así usarlas en la predicción de la magnetización en función del campo aplicado, la temperatura y el tiempo. El conocimiento de estas barreras de energía permitiría extender las aplicaciones en memorias magnéticas de ultra alta densidad y en algunas áreas de la medicina. Se modelaron sistemas de partículas acopladas por intercambio de ados, variando el grado de acople entre ellas y los parámetros del sistema para estudiar la variación de la coercitividad con la temperatura, grado de acople entre las partículas y la velocidad de cambio del campo magnético aplicado. Este modelo permite el estudio de las interacciones de intercambio, obteniéndose indicadores concretos de los límites entre la inversión de la magnetización por procesos cooperativos y no cooperativos en función del grado de acoplamiento o fracción volumétrica acoplada por intercambio como así también permite visualizar los efectos sobre los procesos de inversión de la magnetización, al considerar efectos de temperatura y velocidad de variación del campo magnético aplicado. Estas manifestaciones se evidencian en los campos de inversión, campos coercitivos y parámetros de viscosidad obtenidos, que nos permiten diferenciar comportamientos en sistemas acoplados por interacción de intercambio.



## Summary

This work is an experimental study of the magnetic relaxation in single and multi-phased materials, with controlled structure, where the type and interaction degree among the particles of the system is determined. Its interpretation is attempted on the base of realistic physical models. This study is developed in ceramic magnetic materials, as the barium hexaferrite, which is a material of low cost and wide benefits. The experimental details that allowed obtaining samples with different compositions and microstructures are shown, which exhibit different magnetic behaviors. Representative samples were selected and their magnetic properties were measured by means of different techniques.

Part of the mathematical formalism of the Preisach's function distribution is applied but from a phenomenological perspective to reveal the interactions that appear in conglomerates of particles with different number of neighbors that they are partially coupled by exchange and/or dipolar interaction, so much in single systems as two-phase system. The obtained FORC (First Order Reversal Curves) distributions, according to that interpreted in this work, evidence the presence of the dipolar interactions, in the samples. Besides allowing to difference, through the distribution graph observation, the interaction types that are acting in the same ones.

The relevance of it exchange couples among particles is also quantified to define the energy barriers for the switching of the magnetization and the one on the way to switch magnetization, if it is of independent particles or coordinated reversal. The modelization of these interactions allows calculating the energy barriers that separate the meta-stable states and their use in the prediction of the magnetization as a function of the applied field, the temperature and the time. The knowledge of these energy barriers would allow extending the applications in magnetic memories of ultra-high density and in some areas of medicine. Systems of two particles coupled by exchange were modeled, varying the degree of coupling and the parameters of the system to study the variation of the coercivity with the temperature, degree coupling between the particles and the speed of change of the applied magnetic field. This model allows the study of the exchange interactions, being obtained concrete indicators of the limits among the reversal of the magnetization for cooperative and non-cooperative processes in function of the joining degree or volumetric fraction coupled by exchange. It also allows visualizing the effects on the processes of reversal of the magnetization, when considering effects of temperature and speed of variation of the applied magnetic field. These manifestations are evidenced in the reversal fields, coercive fields and in the obtained parameters of viscosity that allow different behaviors in systems coupled by exchange interaction.





# Índice

<b>Parte I El Magnetismo</b> .....	13
<b>Capítulo 1 Introducción</b> .....	15
1.1 El magnetismo en la historia.....	15
1.2 Las Ferritas y su evolución Histórica.....	17
1.3 Aplicaciones tecnológicas de las ferritas.....	19
1.4 Objetivos y perspectivas del trabajo.....	20
1.4.1 Antecedentes.....	20
1.4.2 Objetivos.....	23
<b>Capítulo 2 Fundamentos teóricos</b> .....	25
2.1 Magnetismo.....	25
2.2 Clasificación magnética de los materiales.....	28
2.3 Susceptibilidad magnética.....	29
2.4 Campo y factor desmagnetizante.....	31
2.5 Micromagnetismo.....	32
2.5.1 Introducción.....	32
2.5.2 Energía libre de Gibbs magnética.....	33
2.5.3 Ecuaciones Micromagnéticas.....	37
2.6 Campos de nucleación.....	38
2.6.1 Rotación homogénea o coherente.....	39
2.6.2 Modo curling.....	41
2.6.3 Modo Buckling.....	42
2.6.4 Nucleación en condiciones no homogéneas.....	42
2.7 Teoría de dominios magnéticos.....	43
2.7.1 Diámetro crítico para la formación de dominios.....	44
2.8 Fenómenos magnéticos dependientes del tiempo y de la temperatura.....	46
2.8.1 Viscosidad Magnética.....	47
2.8.1.1 Obtención experimental del coeficiente de viscosidad.....	48
2.8.2 Activación Térmica.....	49
2.8.3 Volumen de activación y campo de fluctuación.....	53
2.9 Interacciones magnéticas y gráficos de Henkel.....	57

<b>Capítulo 3 El modelo clásico de Preisach.....</b>	<b>65</b>
3.1 Introducción.....	65
3.2 Ensamble de unidades de Preisach.....	70
3.2.1 Modelo de Preisach .....	70
3.2.2 Distribución de Preisach.....	74
3.2.2.1 Propiedades.....	74
3.2.2.2 Contribuciones reversibles.....	78
3.2.2.3 Dependencia con la temperatura.....	78
3.3 Aproximación al equilibrio.....	79
3.4 Propiedades de la remanencia.....	79
3.5 Determinación experimental de la función distribución de Preisach.....	82
<b>Parte II Viscosidad magnética e Interacciones magnéticas en ferritas de Bario.....</b>	<b>89</b>
<b>Capítulo 4 Propiedades de la Ferrita de Bario.....</b>	<b>91</b>
4.1 Propiedades cristalográficas.....	91
4.2 Propiedades Magnéticas.....	94
4.3 Métodos de preparación.....	96
<b>Capítulo 5 Producción de muestras.....</b>	<b>99</b>
5.1 Aleado mecánico.....	99
5.2 Preparación de muestras.....	104
5.3 Tratamiento térmico.....	104
<b>Capítulo 6 Técnicas experimentales de caracterización.....</b>	<b>105</b>
6.1 Difracción de rayos X.....	105
6.2 Magnetometría de muestra vibrante.....	105
6.3 Microscopía TEM y SEM.....	106
6.4 Espectroscopía Mössbauer.....	106

<b>Parte III Resultados Experimentales</b> .....	107
<b>Capítulo 7 Ferritas de Bario</b> .....	109
7.1 Caracterización microestructural.....	109
7.2 Efecto de composición de la atmósfera en el tratamiento térmico (TT).....	111
7.3 Microscopía electrónica.....	114
7.4 Propiedades magnéticas.....	119
7.4.1 Histéresis y propiedades magnéticas.....	119
7.4.2 Gráficos de Henkel.....	123
7.4.3 Susceptibilidad y Viscosidad magnética.....	129
7.5 Curvas de inversión de primer orden (FORC).....	131
7.5.1 Interpretación de las distribuciones FORC.....	137
7.6 Modelo de interacciones magnéticas en partículas de hexaferrita de bario.....	143
7.6.1 Introducción.....	143
7.6.2 Descripción del Modelo.....	146
7.6.3 Discusión y Conclusiones.....	149
<b>Capítulo 8 Ferritas de bario con sustitución por lantano y cobalto</b> .....	151
8.1 Efecto de tiempo de molienda.....	151
8.2 Efecto del tratamiento térmico.....	152
8.2.1 Difracción de RX y magnetometría.....	152
8.2.2 Espectroscopia Mössbauer.....	159
8.2.3 Interacciones Magnéticas.....	163
8.2.3.1 Gráficos de Henkel.....	163
8.2.3.2 Diagramas FORC.....	165
<b>Parte IV Modelado de interacciones magnéticas</b> .....	169
<b>Capítulo 9 Modelo de interacción en partículas acopladas por Intercambio</b> .....	171
9.1 Introducción.....	171

9.2 Descripción de modelo propuesto.....	172
9.3 Resultados del modelo.....	176
9.3.1 Partículas con ejes de anisotropía formando un ángulo $\omega = \pi/6$ .....	177
9.3.2 Partículas con ejes de anisotropía formando un ángulo $\omega = \pi/4$ .....	181
9.3.3 Partículas con ejes de anisotropía formando un ángulo $\omega = \pi/3$ .....	184
9.3.4 Barreras de energía.....	187
9.3.5 Efectos sobre la remanencia, coercitividad y campos de inversión.....	189
9.4 Discusión de los resultados.....	193
9.5 Efectos dinámicos sobre el modelo de interacción.....	194
9.5.1 Viscosidad.....	197
9.5.2 Coercitividad.....	199
9.6 Discusión del Modelo.....	203
<b>Capítulo 10 Conclusiones.....</b>	<b>205</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>207</b>

## **Parte I**

### **El Magnetismo**



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 El magnetismo en la historia

Los orígenes del magnetismo son difusos puesto que los primeros reportes se les atribuyen a los filósofos griegos, en ellos hablan sobre la atracción de objetos de hierro por piedras de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y de las propiedades del ámbar (electrón en griego) que luego de ser frotado con un paño lograba atraer algunos objetos livianos, como por ejemplo una hoja de papel. La distinción entre piedras imán, que eran imanes propiamente dicho y pedazos de hierro, que eran imanes tan sólo mientras una piedra imán estaba cerca, era la única distinción posible que podía trazarse entre materiales magnéticos (Keehan<sup>1</sup>). Más allá de estas descripciones ambos efectos permanecieron sin ser mayormente estudiados y sin ninguna aplicación práctica reportada durante un amplio período de tiempo. La primera aplicación reportada corresponde a la brújula y este reporte es atribuido a un monje inglés, Alexander Neckam, quien describió el funcionamiento de la misma en el año 1175 en una enciclopedia científica titulada “De Natura Rerum” si bien los orígenes de la utilización de la misma son mucho anteriores.

En los tiempos antiguos, con la utilización de la brújula en la navegación se hizo evidente que existía una diferencia entre el hierro que conservaba largo tiempo su condición de imán y aquel que perdía rápidamente la imanación adquirida; se los diferenció entonces como magnéticamente duros y magnéticamente blandos. Luego, la curiosidad científica condujo a la medición de las propiedades magnéticas y a las pruebas magnéticas de todas las sustancias nuevas que la química y la metalurgia iban identificando y purificando. Así, en 1269 Petrus Peregrinus de Maricourt, un cruzado francés escribió “Epístola de Magnete” donde sumariaba sus experimentos con rocas de magnetita (*lodestones*). En este escrito, Peregrinus acuñó la palabra “polos” para referirse a los dos diferentes extremos de un campo magnético. Las fuerzas atractivas y/o repulsivas entre dos cuerpos cargados permanecieron prácticamente sin ser estudiadas hasta el siglo XVI cuando Gerolamo Cardano en 1551 hizo por primera vez una clara distinción entre las propiedades de atracción de la magnetita y del ámbar, surgiendo así la división entre los efectos magnéticos y eléctricos. Esta división persistió hasta el año 1820 en el cual H. C. Oersted observó la producción de un campo magnético por una corriente eléctrica. En los comienzos del siglo XVII el Dr. William Gilbert, el físico de la corte de la reina Elizabeth I, probó que algunas sustancias eran eléctricas (de la palabra griega para el ámbar, *electrón*) y que ellas tenían dos efectos eléctricos, repeliéndose los del mismo tipo y

atrayéndose los de distinto tipo. Gilbert también estudió el magnetismo y en el año 1600 escribió “*De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure*” en donde se da la primera explicación racional de la misteriosa habilidad de la brújula para apuntar siempre al norte, postulando que la tierra era magnética. Además compila todos sus estudios de electricidad y magnetismo. Luego de su muerte, en el año 1651 su libro “Una nueva filosofía de nuestro mundo sub-lunar” fue publicado; aquí proponía, incorrectamente, que el magnetismo mantenía juntos los planetas en órbita alrededor del sol.

El primer imán artificial para ser vendido fue producido, en el año 1740 por Gowen Knight y en el año 1750 John Mitchell publicó el primer libro para hacer aceros magnéticos, además en el año 1751 Benjamín Franklin demostró, en una presentación en Philadelphia, que la electricidad podía magnetizar agujas de acero.

Hacia el año 1820 el físico Danés Hans Christian Oesterd observó que la aguja de una brújula se desviaba de su posición al acercarla a un cable por el que circulaba corriente, relacionando de esta manera a la electricidad y el magnetismo, abriendo así el camino de la unificación de la electricidad y el magnetismo en una teoría única. André Marie Ampère siguió este camino y descubrió que las corrientes generan campos magnéticos y postuló lo que actualmente conocemos como la ley de Ampère. Luego, Michael Faraday realizó uno de los descubrimientos más importantes en la historia del electromagnetismo: la inducción electromagnética. Sobre la base de sus propios y extensivos estudios de la electricidad y el magnetismo, muchos inventos surgieron de sus experimentos, pero estos inventos sólo aparecieron 50 ó 100 años después; los fracasos en los experimentos nunca lo desanimaron, por el contrario, solía decir “los fracasos son tan importantes como los éxitos” y es así como construyó un motor primitivo capaz de convertir energía eléctrica en energía mecánica, usando la inducción electromagnética. En 1825 Ampère publicó “Electrodynamics”, donde formuló la matemática del electromagnetismo. Más tarde, en 1830, Joseph Henry descubrió independientemente de Faraday, que corrientes eléctricas pueden ser inducidas en un alambre, utilizando un campo magnético variable.

De los materiales conocidos antes del 1700, solamente el hierro era magnético, pero en el siglo XVIII, se sumaron el cobalto y el níquel. Luego de que Faraday mostrara que se podían hacer imanes temporales débiles de muchos materiales, si se los colocaba en un campo magnético intenso, resultó evidente que la magnetita, el hierro, el cobalto y el níquel eran algo más que meramente magnéticos y se los distinguió como ferromagnéticos. También hacia 1830 se construyeron los primeros electroimanes y en 1831 el descubrimiento de la inducción electromagnética de las corrientes permitió las aplicaciones útiles de imanes y electroimanes, entonces el interés en los materiales ferromagnéticos se hizo sumamente provechoso para las aplicaciones industriales y tecnológicas.



## 1.2 Las Ferritas y su evolución Histórica

Las ferritas simples son principalmente óxidos de hierro de composición general  $\text{MeO} \cdot \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , donde Me representa un ión metálico divalente, como  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$  o una combinación de iones tal que la valencia resultante sea +2.

La magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) es un mineral natural y es una ferrita genuina en la cual el ión divalente es el  $\text{Fe}^{+2}$ . Otro grupo de óxidos ferrimagnéticos, de estructura cristalina hexagonal, conocidos como hexaferritas, poseen una composición química que es una combinación de los óxidos  $\text{BaO}$ ,  $\text{MeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

A pesar de que muchas ferritas son magnéticas a temperatura ambiente, el interés comercial en las mismas era escaso debido a su carácter ferrimagnético, es decir que su magnetización de saturación es sólo una fracción de la magnetización de saturación del hierro puro. A partir de los años 50 se tornan interesantes a causa de las nuevas aplicaciones que se le fueron encontrando, en la radio, televisión, telefonía, circuitos de computadora, dispositivos de microondas, grabación y almacenamiento magnético etc. Esto involucró a investigadores científicos de la química, física, metalúrgicos, ceramistas que comenzaron a estudiar y a desarrollar nuevas ferritas y a mejorar las características de las ya existentes. El primer estudio sistemático sobre ferritas fue reportado en 1909 por S. Hilpert<sup>2</sup> quien estudió la relación entre la composición química y las propiedades magnéticas de varias ferritas. En 1915 W. H. Bragg<sup>3</sup> y S. Nishikawa<sup>4</sup> reportaron en forma independiente la estructura cristalográfica de las ferritas. Luego importantes contribuciones fueron realizadas por Forestier<sup>5</sup> en la química de la preparación de ferritas. Estas primeras contribuciones al estudio de las propiedades de las ferritas quedaron en el ámbito académico sin una aplicación directa en su momento, debido a la no existencia de una demanda tecnológica para este tipo de materiales hasta que en Japón Kato y Takei<sup>6</sup> descubrieron que una solución sólida de magnetita y ferrita de cobalto era fuertemente magnetizada a  $T=300^\circ\text{C}$ . Esta ferrita fue industrializada en 1935 bajo el nombre "OP magnet"  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , también fue conocida con el nombre de "Vectolita". Otro gran aporte realizado por Kato y Takei<sup>7</sup> fue el descubrimiento de que la permeabilidad de mezclas de ferritas se multiplicaba cientos de veces, lo cual dio origen a los núcleos de ferritas comerciales.

Otros aportes interesantes al desarrollo de la ciencia y tecnología de las ferritas los hizo Snoek de laboratorios Phillips. En su estudio de materiales trataba de preparar ferritas de alta permeabilidad y bajo factor de pérdida, simultáneamente, buscaba encontrar materiales con valores de baja magnetostricción de manera de minimizar los efectos adversos de las inevitables tensiones internas presentes en materiales policristalinos. Así, en su libro, Snoek<sup>8</sup> reportó que materiales apropiados eran de la forma de espineles mezclados del tipo  $\text{MeZn} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , donde Me es un metal del grupo Cu, Mg, Ni o Mg.

El mecanismo que permite el incremento de la magnetización con la adición de ferritas de zinc fue explicado exitosamente por Néel<sup>9</sup> quien ya había

explicado el comportamiento de los antiferromagnetos, introduciendo el concepto de antiferromagnetismo parcialmente compensado, al que llamó ferrimagnetismo. La explicación de Néel está basada en la orientación antiparalela de los spines de los iones en las dos subredes tetraédrica y octaédrica de la estructura espinel para lo cual el trabajo de Verwey y Heilmann<sup>10</sup> sobre la distribución de varios iones en estos sitios de red fue de suma importancia. El modelo de Néel reveló directamente la causa de la baja saturación de las ferritas. Estos descubrimientos coincidieron con la demanda tecnológica por parte de la industria telefónica, la cual necesitaba mejorar las bobinas de carga para las líneas de larga distancia y usar filtros de frecuencias basados en materiales de baja pérdida magnética. La propiedad sobresaliente de las ferritas, que las hace apropiadas para muchas aplicaciones, es su alta resistividad eléctrica (entre  $10^2$  y  $10^{10} \Omega cm.$ ) comparada con la de los metales ( $10^{-5} \Omega cm$  para el hierro). Por esto, en la mayoría de las aplicaciones en altas frecuencias las ferritas no presentan corrientes parásitas o éstas son despreciables, mientras que si se usan metales (incluso laminados) a estas mismas frecuencias, las pérdidas por corrientes parásitas son muy elevadas. Las ferritas probaron ser muy adecuadas para estos propósitos, de manera que estos materiales se desarrollaron conjuntamente con la industria telefónica. Un gran impulsor de este desarrollo fue Six<sup>11</sup>, quien con el apoyo y esfuerzo de físicos, químicos, e ingenieros, obtuvo las propiedades adecuadas para los materiales y los diseños técnicos prácticos.

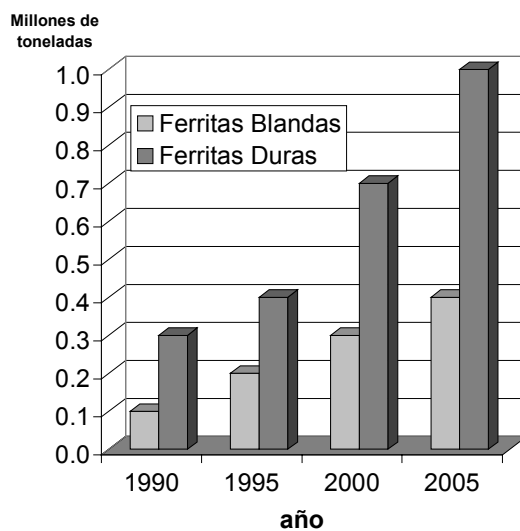
Los avances más importantes relacionados con las ferritas están centrados en la conocida como “edad de oro” de la ferrita, que va desde 1935 hasta 1970. Podemos mencionar la producción de imanes de ferrita hexagonal por Went<sup>12</sup> (1951) y por Jonker<sup>13</sup> (1957) que significó un evento importante en la historia de las ferritas, como así también el estudio de la interacción de superintercambio por Anderson<sup>14</sup>, los dispositivos de microondas con ferritas que fueron investigados por Hogan<sup>15</sup>, las Ferritas de Mn-Mg con lazos de histéresis cuadrados, útiles para memorias magnéticas fueron investigados por Albers -Schoenberg<sup>16</sup>, las investigaciones de Bobeck<sup>17</sup> en burbujas magnéticas, las contribuciones hechas por Dillon<sup>18</sup> al desarrollo de dispositivos magnetoópticos o el desarrollo de partículas finas aciculares de  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  hecho por Camras<sup>19</sup> que permitió la introducción de cintas de grabación de alta calidad.

Aunque la anterior fue denominada la edad de oro, los avances no cesaron luego de la década del 70 de la mano de la industria electrónica (televisión, computadoras, electrodomésticos etc.), de las comunicaciones de la industria automotriz, de la industria eléctrica, etc., continuando la investigación hasta la actualidad en busca de mejorar las propiedades y desarrollar nuevas aplicaciones.

### 1.3 Aplicaciones tecnológicas de las ferritas

La ferrita magnética de estructura espinel de composición  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 3\text{CoFe}_2\text{O}_4$  era la ferrita por excelencia producida de manera industrial como imán desde los años 30, hasta que fue reemplazada alrededor de los años 50 por imanes de ferritas hexagonales como la hexaferrita de bario, o la hexaferrita de estroncio. Estas han sido producidas masivamente desde entonces aventajando a otros materiales magnéticos por su interesante relación entre sus prestaciones y su bajo costo de producción, aunque en la década del 90, países como Japón y China han bajado drásticamente los costos de producción de imanes de alta *performance* basados en aleaciones de NdFeB, desacelerando el incremento en la producción de imanes de ferritas. En la figura 1.1 se muestra el crecimiento en la producción de imanes de ferritas y las proyecciones para el año 2005.

Entre las aplicaciones más comunes de las ferritas, en particular de las ferritas blandas, se encuentran los núcleos de transformadores, es así que ferritas de Cu-Zn fueron utilizadas inicialmente en antenas y transformadores de frecuencia intermedia utilizados en radios, actualmente se utilizan ferritas de Ni-Cu-Zn en muchas aplicaciones, como por ejemplo transformadores rotativos, filtros de ruidos y componentes de chips. Las ferritas de Mn-Zn tienen múltiples aplicaciones, como por ejemplo: ensanchadores de banda, transformadores de pulsos para inductores y telecomunicaciones, transformadores “flyback”, uniones



**Figura 1.1** Producción de imanes de ferritas en millones de tonelada por año (fuente: Sugimoto<sup>20</sup>)

deflectoras en los Televisores, como portadores telefónicos y recientemente en transformadores inversores. Las ferritas de Mn-Mg que poseen ciclos de histéresis rectangulares han sido utilizadas para memorias y núcleos de inversión en las computadoras digitales.

De la mano de la miniaturización de la electrónica, las ferritas hallaron nuevas aplicaciones como inductores en los circuitos impresos encontrándose una amplia gama de multicapas de ferritas utilizadas como inductores en los televisores, equipos de video, estéreos, discos duros, computadores, teléfonos, celulares, automóviles, etc. Entre las aplicaciones de las ferritas se encuentran los dispositivos de microondas, entre los que se encuentran aisladores, resonadores magnetostáticos, filtros, llaves, limitadores y moduladores electro-ópticos sintonizables. También las ferritas se utilizan como absorbedores de ondas electromagnéticas en una amplia variedad de dispositivos. Una las aplicaciones destacables, es la utilización de partículas aciculares para la producción de cintas de grabación magnética de alta calidad y la utilización de ferritas en los dispositivos de almacenamiento, grabación y lectura de la información durante las últimas décadas.

## **1.4 Objetivos y perspectivas del trabajo**

### **1.4.1 Antecedentes**

Los materiales magnéticos, omnipresentes en el mundo moderno, constituyen un campo en continuo desarrollo, en el cual coexisten la aplicación de tecnologías adquiridas hace tiempo con nuevas tecnologías, cuyo vertiginoso desarrollo a partir de los años 80, introdujo avances y aplicaciones tecnológicas impensadas o simplemente que pocos años antes parecieran descabelladas. Estos materiales se encuentran en toda aplicación que involucre tecnología, así por ejemplo pueden encontrarse en la industria automotriz, informática, aeroespacial, en la electrónica e instrumentación, en las comunicaciones, los electrodomésticos, la industria, bioingeniería, energía, etc.

Entre los tipos de materiales magnéticos con gran aplicación tecnológica se pueden citar: materiales magnéticos duros (del tipo SmCo, Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B); películas delgadas en mono y multicapas; óxidos y manganitas con efecto de magnetorresistencia y magnetoimpedancia gigante; válvulas de spin, ferrofluidos; etc. Sin embargo, también en materiales tradicionales como las ferritas y hexaferritas se han producido también avances tecnológicos que han dado lugar a aplicaciones cada vez más exigentes respecto a las *performances* de los materiales, realizándose avances cada vez más significativos en el entendimiento de la física del magnetismo. El estudio de los materiales magnéticos constituye un área

multidisciplinaria, donde se integran la física, la química, la ciencia de materiales, la ingeniería eléctrica y electrónica.

Uno de los aspectos más importantes de los materiales magnéticos es la evolución y/o estabilidad de sus propiedades magnéticas con el tiempo. Los materiales magnéticos son sistemas que se encuentran en estados fuertemente apartados del equilibrio termodinámico (salvo excepciones), por lo cual se trata de sistemas meta-estables que están evolucionando temporalmente y cuya evolución depende no sólo del estado del sistema sino también de las condiciones externas en las que se encuentra el material, es decir temperatura, presión, presencia o ausencia de campo magnético o eléctrico aplicado, etc. En los sistemas magnéticos de almacenamiento de información, este aspecto es de extrema importancia, ya que de la evolución temporal del estado magnético en el cual se almacena información, depende la calidad del material como soporte magnético, pues la inestabilidad amenaza con la pérdida o alteración de la información almacenada.

En los sistemas magnéticos formados por partículas pequeñas, especialmente en aquellas cuyos tamaños son del orden de los nanómetros, llamadas nanopartículas, esta evolución temporal de la magnetización es más marcada, ya que las energías involucradas en los procesos de relajación de estos estados meta-estables, son accesibles por activación térmica en los tiempos en que típicamente se realizan las mediciones de magnetización. Actualmente, este es un aspecto de particular importancia en la industria informática donde se ha convertido en materia prioritaria la disminución del tamaño de los discos duros y el aumento de su capacidad de almacenamiento, es decir que se trata de sistemas de muy alta densidad de información almacenada y donde se requiere que el sistema sea estable en el tiempo.

La variación temporal de la magnetización o viscosidad magnética, está relacionada con un proceso de relajación que al igual que en el resto de la naturaleza tiende a conducir a un sistema a su estado de equilibrio termodinámico. Esto sucede puesto que muchos estados que son aparentemente estables, en realidad corresponden a estados locales de mínima energía y que por medio de las fluctuaciones que provoca la excitación térmica, se produce la “activación térmica” de esos estados, es decir, superan las barreras de energía que los mantenían confinados y el sistema relaja a otro estado de menor energía, el cual también puede ser otro estado meta-estable o tratarse del estado de equilibrio del sistema. Este es un proceso dependiente del tiempo por lo cual se observa la magnetización dependiente del tiempo, o efecto postmagnético, o viscosidad magnética. Para describir la dependencia temporal de la magnetización en muchos materiales magnéticos se utiliza una ley logarítmica del tipo:

$$M(t) = M_0 - S \ln(t/t_0) \quad (1.1)$$

donde  $M$  es la magnetización,  $M_0$  una constante,  $S$  es la viscosidad magnética y  $t_0$  un tiempo característico. Esta dependencia logarítmica respecto del tiempo se ha

observado en una gran variedad de sistemas, siendo esta ley no sólo aplicable a la magnetización en función del tiempo, sino también a una diversidad de procesos que incluso no involucran materiales o propiedades magnéticas, lo cual ha llevado a desarrollar una ecuación constitutiva basada en ella. De esta manera, las características del sistema que está evolucionando se concentran en el parámetro  $S$ , (que para el caso de la magnetización, representa la viscosidad magnética  $S$ ) y no en su dependencia temporal, lo cual restringe mucho el acceso al estudio de los mecanismos responsables de la viscosidad.

Desde hace tiempo se reconoce que los modelos de Preisach constituyen una herramienta adecuada para describir fenómenos de histéresis en una gran variedad de sistemas físicos, como por ejemplo para sistemas nanocristalinos de dos fases. Aunque son esencialmente modelos estáticos, también Mayergoyz<sup>21</sup> ha extendido su aplicación a fenómenos dependientes del tiempo, en particular, una descripción termodinámica de los fenómenos de histéresis acompañados de efectos de relajación térmica se puede encontrar en las ref<sup>22,23,24</sup>. Estos modelos y otros basados en activación térmica, predicen que la viscosidad magnética  $S$  está dada por:

$$S = \chi_{irr} H_f \quad (1.2)$$

siendo  $\chi_{irr}$  la susceptibilidad irreversible y el campo de fluctuación

$$H_f = \frac{k_B T}{VM_S} \quad (1.3)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $M_S$  la magnetización de saturación del material y  $V$  es llamado volumen de activación del proceso activado térmicamente. Esta ley logarítmica se utiliza para describir todos los procesos de relajación magnética, sin embargo, por medio de un modelo de activación térmica, Skomski<sup>25</sup> planteó que la ley logarítmica es exacta sólo para una cierta clase de materiales, que invierten su magnetización por nucleación de dominios inversos. Mientras que para los demás tipos de materiales, en los cuales la inversión de la magnetización se produce tanto por movimiento de paredes de dominio o por rotación uniforme de partículas monodominio, resulta una dependencia del tipo  $\left(\ln \frac{t}{t_0}\right)^m$ , donde el exponente  $m$  depende del mecanismo de inversión de la magnetización. Para todos los fines prácticos, si se desarrolla en serie  $\left(\ln \frac{t}{t_0}\right)^m$ , el término dominante resulta ser  $\ln \frac{t}{t_0}$ , es decir se reobtiene la ley logarítmica inicial.

En sistemas nanoestructurados, en los que las diversas partículas del sistema se hallan acopladas por medio de interacciones de intercambio, que son de corto alcance, todavía no se ha considerado en detalle la influencia de las

interacciones magnéticas entre las partes componentes del sistema<sup>26</sup>, ya que el campo magnético que actúa sobre una dada partícula no es solamente el campo magnético aplicado sino también el producido, en ese punto, por el resto del sistema. Tanto la remanencia como la coercitividad de los sistemas magnéticos nanoestructurados son afectadas por las interacciones dipolares y de intercambio, debido a la disposición y características de partículas vecinas entre sí. Trabajos realizados por el Grupo de Ciencia de Materiales de la FaMAF, incursionaron en el estudio de interacciones de intercambio entre partículas nanométricas de hexaferrita de Ba con distintas estructuras de granos<sup>27,28,29,30,31</sup>. La aparición de efectos extraños en la susceptibilidad magnética en función del grado de sinterizado de las muestras obtenidas, llevó al estudio de las interacciones entre partículas nanométricas, apelando al uso de la distribución de Preisach para la descripción de la distribución de campos internos y coercitividades de las partículas<sup>32</sup>. El uso de la función distribución de Preisach fue el factor clave que llevó a distinguir el comportamiento de conglomerados de partículas acopladas por energía de intercambio y poder diferenciar los conglomerados con distintos número de partículas interactuantes. Es así que se logra modelar adecuadamente  $K_{eff}$ , la constante de anisotropía cristalina efectiva, para partículas que están interactuando con distinto número de partículas vecinas. También se logra describir la interacción de intercambio entre partículas como que ocurre en una capa de espesor:

$$l_k = \sqrt{\frac{A}{K}} \quad (1.4)$$

siendo  $A$  la constante de intercambio y  $K$  la primera constante de anisotropía cristalina. Como resultado de la interacción, una dada partícula interactúa con sus vecinos en un volumen promedio  $\beta V$  por partícula. La inversión de la magnetización comenzaría en el volumen  $\beta V$  más favorablemente orientado con respecto al campo magnético y de allí se propagaría al resto de la partícula. Debido a la interacción de intercambio con  $n$  vecinos distintos, la distribución de espines dentro de la partícula no es más uniforme, de modo que el mecanismo de inversión de la magnetización no puede ser rotación coherente, excepto para una partícula aislada.

#### 1.4.2 Objetivos

El presente trabajo se propone estudiar experimentalmente la relajación magnética en materiales monofásicos y multifásicos, con estructura controlada, (de modo de determinar el tipo y grado de interacción entre las partículas del sistema) y su interpretación sobre la base de modelos físicos realistas. Este estudio se

desarrolla en materiales magnéticos cerámicos, como la hexaferrita de Ba, que es un material de bajo costo y amplias prestaciones.

Se busca aplicar la función distribución de Preisach para revelar las interacciones que ocurren en conglomerados de partículas con distinto número de vecinos, que se hallan parcialmente acopladas por interacción de intercambio, tanto en sistemas monofásicos como bifásicos, siguiendo los lineamientos del modelo propuesto por Bercoff<sup>32</sup>. Para esto se muestran los detalles experimentales que nos permitieron obtener muestras con distintas composiciones y microestructuras que exhiben distintos comportamientos magnéticos. De estas se seleccionaron muestras representativas a las que se le midieron sus propiedades magnéticas mediante distintas técnicas. También se busca cuantificar la relevancia del acople de intercambio entre partículas para definir las barreras de energía para la inversión de la magnetización y el camino de inversión, si es de partículas independientes o inversión coordinada. La modelización de estas interacciones permite calcular las barreras de energía que separan los estados meta-estables<sup>33</sup> y poder así usarlas en la predicción de la magnetización en función del campo aplicado, la temperatura y el tiempo. El conocimiento de esas barreras de energía permitiría extender las aplicaciones en memorias magnéticas de ultra alta densidad y en algunas áreas de la medicina<sup>34</sup>. Por esto se busca modelar sistemas de partículas acopladas por intercambio de a dos, variando el grado de acople entre ellas y los parámetros del sistema para estudiar la variación de la coercitividad con la temperatura, grado de acople entre las partículas y la velocidad de cambio del campo magnético aplicado.

Algunos resultados obtenidos en esta etapa han sido publicados<sup>35 36 37 3839</sup> y otros son todavía inéditos.



## Capítulo 2

### Fundamentos teóricos

#### 2.1 Magnetismo

Las observaciones experimentales han mostrado que materiales colocados en presencia de un campo magnético adquieren un momento magnético. El momento dipolar magnético por unidad de volumen es denominado magnetización, denotada por el vector  $\mathbf{M}$ . Se define la magnetización específica  $\boldsymbol{\sigma}$  como el momento magnético por unidad de masa. Para la mayoría de los materiales se verifica que la magnetización  $\mathbf{M}$  es proporcional al campo aplicado  $\mathbf{H}$  y la constante de proporcionalidad  $\chi$  es llamada susceptibilidad magnética del material, escribiéndose la relación:

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H} \quad (2.1).$$

Las ecuaciones de Maxwell se escriben para el vector inducción magnética  $\mathbf{B}$ , en lugar de  $\mathbf{M}$ , en la forma:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \gamma_B \mathbf{M}) \quad (2.2)$$

donde  $\gamma_B = 1$  en el Sistema Internacional y  $4\pi$  en cgs.

Pero no todos los materiales verifican esta relación de proporcionalidad entre  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{H}$  pues para algunos materiales la magnetización no se comporta como una función del campo aplicado, pues adquiere un comportamiento histérico, es decir depende de su historia; estos materiales son los denominados materiales ferromagnéticos. Un comportamiento típico de este tipo de materiales está representado en la figura 2.1 donde se muestra un gráfico de la magnetización de un material ferromagnético en función del campo externo aplicado; este gráfico corresponde al ciclo de histéresis del material y a la curva de magnetización inicial. Partiendo del punto O la magnetización crece, con el incremento del campo aplicado, siguiendo la curva OABC, llamada curva de magnetización inicial hasta alcanzar el punto C que corresponde a la magnetización de saturación ( $M_s$ ). En la región OA el proceso de magnetización es reversible, es decir que si quitamos el campo aplicado, la magnetización vuelve a cero. Más allá de esta región, es decir en la región ABC el proceso de magnetización ya no es reversible, es decir que si el campo magnético es disminuido, partiendo por ejemplo desde el estado saturado

C, la magnetización disminuye gradualmente siguiendo la curva CD, por lo que cuando el campo externo aplicado es cero, obtenemos un valor no nulo de magnetización en el punto D, llamado magnetización de remanencia ( $M_r$ ).

Si se continúa incrementando el campo en el sentido negativo, la magnetización disminuye hasta que finalmente llega a un valor cero en el punto E. El valor absoluto del campo aplicado en este punto es lo que llamamos campo coercitivo ( $H_c$ ) y a la curva generada entre los puntos DE, la llamamos curva de desmagnetización.

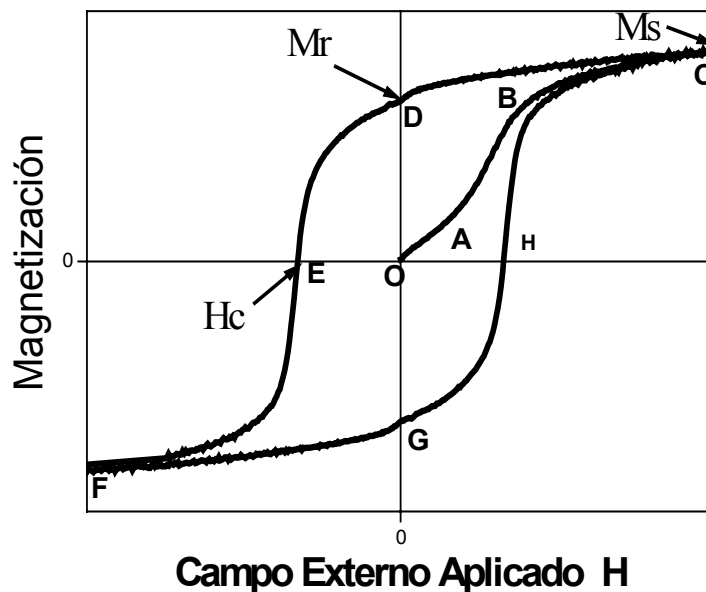
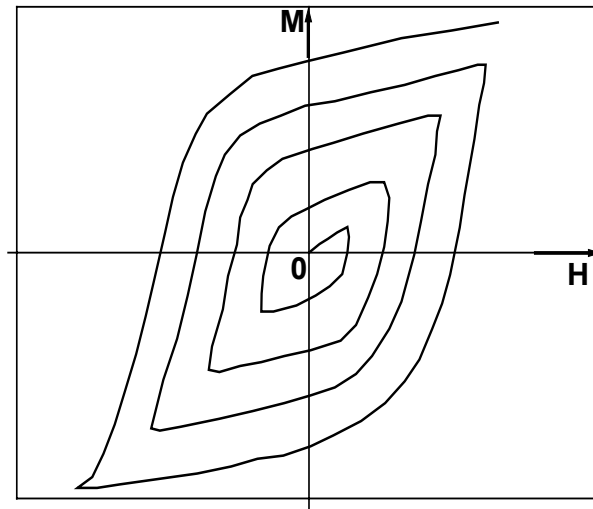


Figura 2.1 Ciclo de histéresis típico para un material ferromagnético.

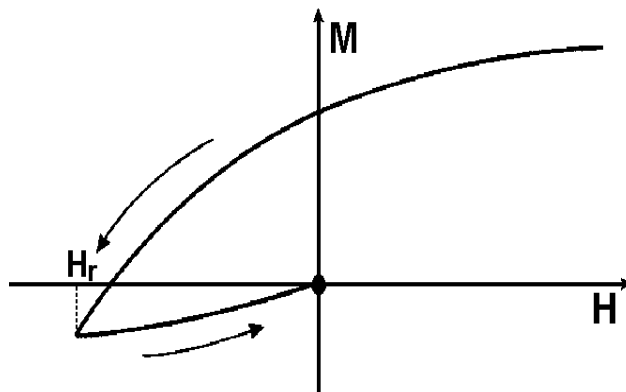
Al continuar incrementando el campo en el sentido negativo, la magnetización sigue disminuyendo hasta alcanzar el punto F que corresponde a la saturación de la magnetización en el sentido negativo. Por último, si se varía el campo aplicado en el sentido positivo, la magnetización cambia siguiendo la curva que pasa por los puntos FGHC. La curva de histéresis que conecta los puntos CDEFGC es reproducible completamente en ciclos consecutivos.

El punto O corresponde al estado inicial desmagnetizado ( $M = 0$  para  $H = 0$ ) al cual se puede llegar de distintas maneras. Si se lleva la muestra a alta temperatura y luego se la enfría sin campo aplicado, ésta queda en estado desmagnetizado o “virgen”. Si se realizan ciclos del campo aplicado con amplitudes progresivamente decrecientes, como se esquematiza en la figura 2.2, la muestra queda en estado desmagnetizado “ac”. Mientras que si se somete la

muestra a un campo muy alto, luego se disminuye hasta un valor  $H_r$  (que depende de la muestra considerada) y a continuación es llevado a cero como se esquematiza en la figura 2.3, la muestra queda en estado desmagnetizado “dc”.



**Figura 2.2** Esquema del proceso para desmagnetizar una muestra – desmagnetización “ac”.



**Figura 2.3** Esquema del proceso para desmagnetizar una muestra – desmagnetización “dc”.

## 2.2 Clasificación magnética de los materiales

Una clasificación “gruesa” de los materiales según Brailsford<sup>40</sup>, indica que los materiales pueden ser: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos y ferrimagnéticos, cuyas características más importantes son expuestas a continuación.

Diamagnéticos: son materiales como el cobre, el oro, el mercurio, agua, hidrógeno gaseoso, que al aplicarles un campo magnético  $\mathbf{H}$  producen una magnetización  $\mathbf{M}$  de signo opuesto al del campo aplicado.

Paramagnéticos: son materiales como el aluminio, el manganeso, el platino, el tungsteno, en los cuales el desorden térmico de los átomos es el responsable de la oposición al ordenamiento magnético de tal manera que resulta una magnetización neta nula.

Ferromagnéticos: son materiales en los cuales los momentos magnéticos de los átomos tienden a alinearse paralelamente de tal manera que resulta una magnetización neta no nula.

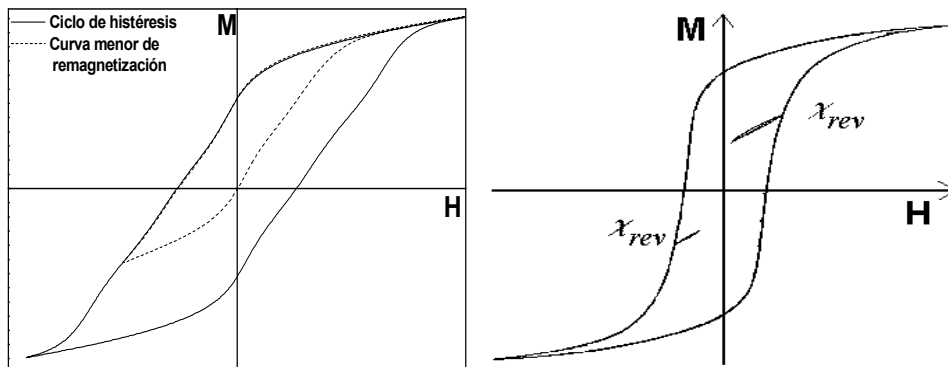
Este fenómeno ocurre a temperatura ambiente para el hierro, níquel y cobalto, ocurriendo también en otros elementos a bajas temperaturas. Todos estos elementos tienen la propiedad de volverse paramagnéticos cuando se los calienta por encima de una temperatura crítica, llamada temperatura de Curie,  $T_c$ .

Antiferromagnéticos: son materiales en los cuales los momentos magnéticos de los átomos tienden a alinearse antiparalelamente de tal manera que la magnetización neta resultante sea nula. Estos materiales están caracterizados por presentar una discontinuidad en la curva de susceptibilidad en función de la temperatura, llamada punto Néel o temperatura de Néel,  $T_{Neel}$ . Por debajo de esta temperatura el material es ordenado y antiferromagnético, mientras que por encima de esta temperatura el material se comporta como paramagnético, como por ejemplo sucede con el manganeso y el cromo.

Ferrimagnéticos: Pueden ser pensados en general como un caso especial de los materiales antiferromagnéticos, en los cuales el sistema magnético presenta un orden magnético, pero esta compuesto por dos subsistemas iónicos magnéticos desiguales y antiparalelos (en cuanto a la orientación de la magnetización neta de cada subsistema) produciendo una magnetización neta no nula debida a la diferencia entre los momentos magnéticos de cada subsistema. Tal es el caso de la magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y de las ferritas que son ferrimagnéticas, con propiedades magnéticas similares a la de los materiales ferromagnéticos.

### 2.3 Susceptibilidad magnética

La susceptibilidad está definida como la derivada de la magnetización respecto del campo magnético aplicado. Sin embargo, cuando tratamos con materiales que presentan histéresis en su magnetización, debemos diferenciar las llamadas susceptibilidad total  $\chi_{tot}$ , susceptibilidad reversible  $\chi_{rev}$  y la susceptibilidad irreversible  $\chi_{irr}$ . La susceptibilidad total  $\chi_{tot}$ , está definida como la pendiente local de la curva de desmagnetización del ciclo de histéresis ó también, como la define Feutrill<sup>41</sup>, como la pendiente local de una curva menor de remagnetización, (ver figura 2.4a). La susceptibilidad reversible se define como la pendiente de un ciclo menor realizado a partir de un punto dado perteneciente al ciclo mayor de histéresis, como se esquematiza en la figura 2.4b.



**Figura 2.4** a) Ciclo de histéresis y curva menor de remagnetización. b) Ciclo mayor y ciclos menores de histéresis.

La susceptibilidad irreversible se define como la diferencia entre la susceptibilidad total y la susceptibilidad reversible:

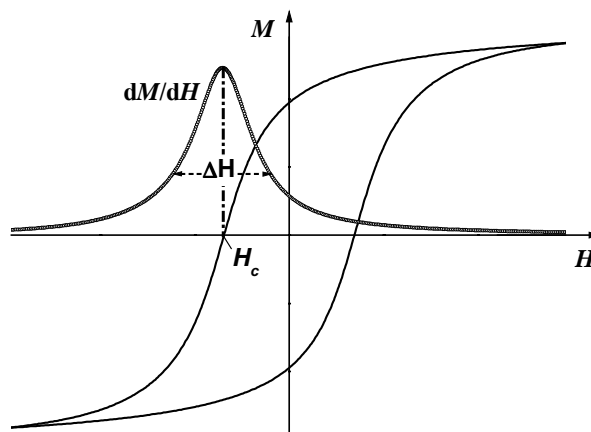
$$\chi_{irr} = \chi_{tot} - \chi_{rev} \quad (2.3)$$

y representa la susceptibilidad debida a cambios irreversibles en la magnetización. Existe otra diferenciación relacionada con respecto a qué variable se toman las derivadas. Si la derivada se realiza respecto del campo aplicado, se obtiene la susceptibilidad aparente (total  $\chi_{tot}^{app}$ , reversible  $\chi_{rev}^{app}$  e irreversible  $\chi_{irr}^{app}$ ), mientras que si la derivada se realiza respecto del campo que en realidad “ve” el imán debido al efecto del campo interno o desmagnetizante, lo que se obtiene es la susceptibilidad intrínseca (total  $\chi_{tot}^i$ , reversible  $\chi_{rev}^i$  e irreversible  $\chi_{irr}^i$ ).

La desmagnetización de partículas aisladas es un proceso relativamente bien entendido, sin embargo en muestras macroscópicas éste es un proceso físico complejo y dependiente del material considerado. La microestructura del material compuesto por ensambles de partículas que no sólo tienen formas y dimensiones, que pueden ser diferentes, sino que pueden presentar una distribución de direcciones fáciles de anisotropía e interacciones entre las partículas, produce que el material presente una distribución de campos de inversión de la magnetización, en lugar de un único valor de campo magnético en el cual se produce dicha inversión. Esta distribución de campos de inversión se ve reflejada en la forma del ciclo de histéresis. Por ejemplo, si se considera la región del ciclo de histéresis del segundo y tercer cuadrantes, la susceptibilidad magnética total intrínseca  $\chi_{tot}^i$  es una aproximación a la mencionada distribución y puede ser caracterizada por el parámetro

$$S = \frac{\Delta H}{H_c} \quad (2.4)$$

Como se puede apreciar en la figura 2.5, donde se muestra el ciclo de histéresis y el gráfico de la susceptibilidad de un material como el descrito anteriormente. El máximo de la susceptibilidad magnética total intrínseca  $\chi_{tot}^i$  (correspondiente al valor del campo magnético para el cual la inversión de la magnetización es máxima) es también una medida de la dureza magnética del material y se lo denomina coercitividad.



**Figura 2.5** Histéresis y susceptibilidad.

En la práctica, los valores de coercitividad definida de esta manera y del campo coercitivo, definido como el valor del campo magnético aplicado para el cual la magnetización es nula,  $H_c$ , son muy próximos, y en general se hace referencia a ellos indistintamente.

## 2.4 Campo y factor desmagnetizante

Al campo magnético en el interior de un cuerpo uniformemente magnetizado, bajo la influencia de un campo magnético externo, se lo denomina campo interno  $H_i$  y puede expresarse, según Aharoni<sup>42</sup>, como la superposición de un campo magnético externo aplicado  $H_a$  y el campo desmagnetizante  $H_D$ :

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_a - \mathbf{H}_D \quad (2.5)$$

donde el campo desmagnetizante está definido según la ecuación:

$$\mathbf{H}_D = -4\pi N\mathbf{M} \quad (2.6)$$

en la cual  $N$ , conocido como el factor desmagnetizante, es un tensor. Es decir que, en general, la dirección de la magnetización no sería la misma que la del campo desmagnetizante. Si consideramos el caso particular de un elipsoide homogéneo, en el que la magnetización sea paralela a uno de sus ejes principales,  $N$  es un número valuado entre cero y uno ( $0 < N < 1$ ). La ecuación para el campo interno y factor desmagnetizante es exacta sólo para esferoides, pero es habitual usarla como aproximación para muestras de otras formas, con sus factores desmagnetizantes calculados adecuadamente, dada la conveniencia de que trabajar con el campo interno  $\mathbf{H}_i$  permite independizarse del efecto de la forma de la muestra y evaluar entonces, las propiedades intrínsecas del material.

Para este trabajo se prepararon las muestras de forma cilíndrica en las cuales la relación altura/diámetro es tal que el factor desmagnetizante geométrico no puede ser despreciado. En el caso de un cilindro, dependiendo de la configuración de la experiencia, se deben considerar distintos valores del factor desmagnetizante, es decir si el campo magnético se aplica en dirección radial, se considera un valor  $N$  para el factor desmagnetizante mientras que cuando el campo magnético aplicado es perpendicular al plano del disco otro valor  $N'$  debe ser considerado, verificándose la relación  $2N+N'=1$ . Dado que la configuración adoptada en todas las experiencias de este trabajo es la del campo magnético aplicado en dirección radial, sólo vamos a tener en cuenta el factor  $N$ . Siguiendo los cálculos realizados por Chen<sup>43</sup> para los factores desmagnetizantes de cilindros, puede obtenerse un polinomio que permite calcular el factor desmagnetizante ( $N$ ) como función del cociente  $\gamma = c/a$  entre el diámetro “ $c$ ” y la altura “ $a$ ” de cada cilindro. De acuerdo a lo planteado por Feutrill<sup>41</sup>, otra corrección que debe hacerse por efectos del campo desmagnetizante es al coeficiente de viscosidad  $S$ , de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S_i = S(1 + N\chi_{tot}^{app}) \quad (2.7)$$

donde  $S_i$  es la viscosidad intrínseca y  $\chi_{tot}^{app}$  es la derivada de la magnetización total respecto del campo aplicado, como se definió en la sección anterior..

## 2.5 Micromagnetismo

### 2.5.1 Introducción

En esta sección se siguen los lineamientos básicos del micromagnetismo planteados por Kronmüller<sup>44</sup>. El micromagnetismo ha llegado a ser una herramienta bastante efectiva para la descripción de los dominios magnéticos, procesos de magnetización y propiedades del ciclo de histéresis. Además ha llegado a ser esencial para el desarrollo de los materiales magnéticos modernos, blandos y duros. El micromagnetismo fue originalmente desarrollado por Landau y Lifshitz (1936), Brown (1941), Néel (1950) y Kittel (1949).

La aplicación de la teoría del micromagnetismo a materiales magnéticos inhomogéneos ha conducido a un entendimiento cuantitativo de propiedades como la susceptibilidad  $\chi$ , el campo coercitivo  $H_c$  o la ley de aproximación a la saturación ferromagnética. Una de las propiedades más interesantes es el campo coercitivo  $H_c$  de los imanes permanentes modernos, los cuales están basados en las propiedades de partículas magnéticas pequeñas. En estos materiales  $H_c$  llega a ser no más del 15-25 % de los valores predichos teóricamente. Esta drástica discrepancia, en general, es atribuida al efecto de la microestructura, la cual reduce el campo crítico para la inversión de la magnetización<sup>45</sup>.

Una interesante discusión es la que concierne a los procesos de magnetización, los que determinan el campo coercitivo en los diferentes tipos de materiales magnéticos permanentes. Esto puede ser ilustrado por la dependencia del campo coercitivo con el tamaño de grano de un imán y los diferentes efectos de la microestructura en la dependencia de  $H_c$  con el tamaño de grano. En la figura 2.6 se esquematiza la dependencia de  $H_c$  con el tamaño de grano  $D$ . La línea continua representa lo teóricamente esperado y la curva discontinua describe cualitativamente el efecto de la microestructura. Se observan cuatro regiones de la dependencia con  $D$  donde el proceso seguido es el del mecanismo dominante en el endurecimiento magnético.

Región I: La inversión de la magnetización toma lugar por activación térmica de los procesos de rotación de la magnetización, en granos menores de 2-3 nm.

Región II: La inversión de la magnetización toma lugar por un proceso de rotación homogénea en granos mayores de 10 nm de diámetro.

Región III: La inversión de la magnetización toma lugar por procesos de rotación inhomogéneos caracterizados por una disminución del campo de nucleación para partículas de diámetro mayores a varios  $\mu\text{m}$ .

Región IV: La inversión de la magnetización toma lugar por desplazamientos de paredes de dominio en granos multidominios.



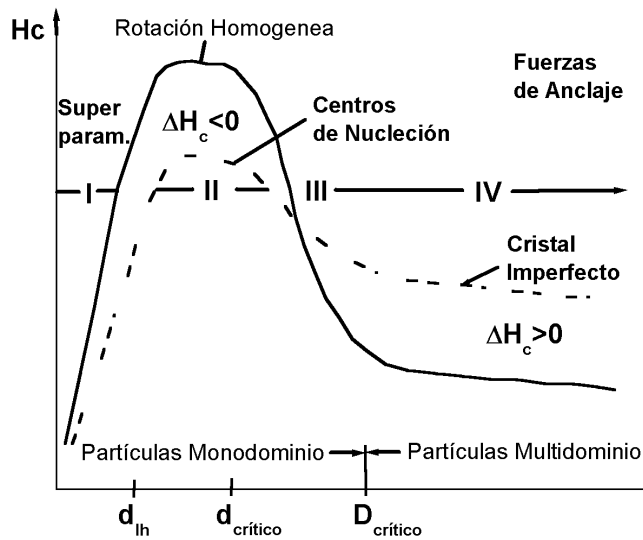


Figura 2.6 Relación entre  $H_c$  con el tamaño de grano  $D$

El rol de la microestructura en estas diferentes regiones puede ser totalmente opuesto. Así en la región II los defectos de estructura, como por ejemplo una suave precipitación magnética, conduce a un deterioro del campo coercitivo, mientras que en la región IV la precipitación de material con distintas propiedades magnéticas hace que la matriz del material actúe como centros de anclaje para paredes de dominio, incrementando esto el campo coercitivo.

Un muy conocido ejemplo para imanes del tipo anclado es el  $\text{Co}_{17}\text{Sm}_2$ . En este tipo de imanes el centro de anclaje es producido por precipitaciones planares de una fase  $\text{Co}_5\text{Sm}$  enriquecida con Cu en una fase 17:2 enriquecida con  $\text{Fe}^{46}$ .

### 2.5.2 Energía libre de Gibbs magnética

El micromagnetismo está basado en la expresión de la energía libre de Gibbs, la cual depende del vector de magnetización espontánea

$$\mathbf{M}_s = |\mathbf{M}_s| * \begin{bmatrix} \mathbf{Y}_1 \\ \mathbf{Y}_2 \\ \mathbf{Y}_3 \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

y de los gradientes de los cosenos directores  $\nabla \gamma_i$  de  $\mathbf{M}_s$ .

La energía libre de Gibbs total  $U_t$  se puede expresar según Kronmüller<sup>44</sup> como la sumatoria de cuatro términos: energía de intercambio, energía magnetocristalina, energía magnetostática y energía de campo disperso:

$$U_t = U_{ex} + U_K + U_H + U_{st} \quad (2.9)$$

Estos términos, para un cristal uniaxial (hexagonal o tetragonal), en el caso de problemas unidimensionales, dependen sólo del ángulo  $\phi$  entre  $\mathbf{M}_s$  y el eje  $c$ . Cada uno de estos términos puede ser descripto como sigue:

1- Energía de intercambio,  $U_{ex}$ :

La interacción de intercambio determina que la energía magnética de un conjunto de iones sea menor cuando los momentos magnéticos de los iones están alineados en forma paralela (interacción ferromagnética) o antiparalela (interacción antiferro ó ferrimagnética).

$$U_{ex} = A(\nabla\phi)^2 \quad (A \equiv \text{constante de intercambio}). \quad (2.10)$$

Los materiales ferromagnéticos están caracterizados físicamente por la existencia de una magnetización espontánea, o sea, la presencia de magnetización aún en ausencia de campo magnético aplicado. Esta magnetización espontánea, aparece como resultado de la interacción de intercambio y depende de la temperatura, anulándose en la temperatura de Curie  $T_c$ , temperatura a la cual se puede pensar que el alineamiento ferromagnético de los iones es destruido por una energía térmica del orden de  $k_B T_c$  ( $k_B$  es la constante de Boltzman). Entonces, es posible definir el parámetro “A” que representa la intensidad de la energía de intercambio entre momentos magnéticos separados por una distancia “a” (a es el espaciamiento de la red) como:

$$A = \frac{k_B T_c}{a} \quad (2.11)$$

Este parámetro, según lo reportado por Cornejo<sup>47</sup>, no varía en más de un factor 4 para la mayoría de los materiales ferromagnéticos útiles para aplicaciones tecnológicas. Asociada a este parámetro está la longitud característica de intercambio  $l_{ex}$ , siendo este un parámetro que mide el alcance de las interacciones de intercambio en un sistema; tiene dimensiones de longitud y se define<sup>24</sup> como:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{2\pi M_s^2}} \quad (2.12)$$

donde  $A$  es el parámetro de energía de intercambio definido anteriormente y  $M_S$  es la magnetización de saturación.

## 2- Energía magnetocristalina, $U_k$ :

La energía magnetocristalina o anisotropía magnetocristalina es producida por la interacción espín-órbita. Los orbitales electrónicos están acoplados a la estructura cristalográfica, y por medio de su interacción con los espines hacen que éstos se orienten preferentemente a lo largo de ciertos ejes cristalográficos, bien definidos, llamados ejes de anisotropía. La expresión para esta energía es:

$$U_k = K_0 + K_1 \text{sen}^2 \phi + K_2 \text{sen}^4 \phi + \dots \quad (2.13)$$

donde  $K_0$ ,  $K_1$  y  $K_2$  son parámetros que dependen de la temperatura y  $\phi$  es el ángulo entre la magnetización y el eje de fácil magnetización.

Si se considera una partícula ferromagnética con isotropía espacial, es decir, cuando todas las direcciones son equivalentes, los espines de dicha partícula se mantienen paralelos entre sí debido a fuertes fuerzas de intercambio. La dirección de estos espines define la dirección en el espacio del momento magnético  $\mu = g\mu_B \sum \vec{S}_i$  que es el factor de Landé ( $g$ ) por el magnetón de Bohr ( $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c}$ ) por la suma vectorial de los espines ( $\sum \vec{S}_i$ ).

Como se mencionó anteriormente, existen direcciones en el espacio en las cuales resulta más fácil magnetizar un dado cristal. En ausencia de un campo aplicado, la magnetización de un monocristal está orientada en una cierta dirección cristalográfica, conocida como dirección de fácil magnetización. La orientación relativa entre la magnetización y el eje cristalográfico principal de una estructura, (ver figura 2.7), determina el valor de la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina (también llamada simplemente energía magnetocristalina).

Al comparar la energía magnetocristalina con la energía de intercambio, se encuentra que en la mayoría de materiales ferromagnéticos, la primera es mucho menor que la segunda y la energía magnetocristalina es mínima cuando la magnetización es paralela a un eje de fácil magnetización. En materiales con estructuras cristalinas uniaxiales como la hexaferrita de bario  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  y el  $\text{SmCo}_5$  (ambos de estructura hexagonal) o el  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (estructura tetragonal), la densidad de energía magnetocristalina se escribe aproximadamente como:

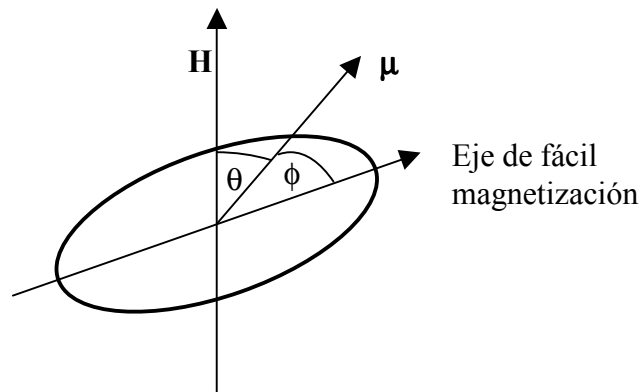
$$U_k = K_0 + K_1 \text{sen}^2 \phi. \quad (2.14)$$

En la mayoría de los cristales hexagonales, el eje  $c$  es el eje de fácil magnetización.

Cuando la magnetización está alineada con el eje fácil ( $\phi = 0, \pi$ ), la densidad de energía magnetocrystalina es mínima ( $U_k = K_0$ ). El campo magnético necesario para rotar el vector magnetización hasta una dirección perpendicular al eje fácil en un cristal uniaxial, es aproximadamente <sup>53</sup> :

$$H_A = \frac{2K_1}{M_S} . \quad (2.15)$$

Este campo es el denominado campo de anisotropía del material magnético. El hecho de que un material posea un alto campo de anisotropía magnetocrystalina  $H_A$  a temperatura ambiente es una condición necesaria, aunque no suficiente, para ser un buen candidato para imán permanente. Esto se debe a que los materiales con altos campos de anisotropía poseen altos campos coercitivos sólo si la microestructura es la adecuada.



**Figura 2.7** Esquema de una partícula con momento magnético  $\mu$  en un campo magnético externo  $\mathbf{H}$ .

### 3- Energía magnetostática, $U_H$ :

Está definida por la ecuación:

$$U_H = -\mathbf{H}_i \cdot \mathbf{M}_S \quad (2.16)$$

donde el campo interno esta dado por:

$$\mathbf{H}_i = \mathbf{H}_{app} + \mathbf{H}_D \quad (2.17)$$

es decir está compuesto por un campo externo aplicado,  $\mathbf{H}_{app}$ , y un campo desmagnetizante,  $\mathbf{H}_D$ , resultado de cargas superficiales fijas. Si analizamos el caso de una partícula como la mostrada en la figura 2.7, donde el momento magnético  $\mu$  forma un ángulo  $\theta$  con respecto al campo interno “visto” por la partícula, entonces la energía magnetostática es:

$$U_H = -\mu H \cos \theta \quad (2.18).$$

4- Energía de campo de dispersión,,  $U_{st}$ :

Está definida por la ecuación:

$$U_{st} = -\frac{1}{2} \mathbf{U}_{st} \cdot \mathbf{M}_s \quad (2.19)$$

donde  $\mathbf{H}_{st} = -\nabla U$ , y  $\mathbf{U}$  obedece la ecuación de Poisson  $\Delta \mathbf{U} = 4\pi \text{div} \mathbf{M}_s$ , es decir que el campo disperso  $\mathbf{H}_{st}$  se origina como resultado de las variaciones en las cargas volumétricas o superficiales.

### 2.5.3 Ecuaciones Micromagnéticas

La ecuación micromagnética de un cristal uniaxial proviene de la minimización de la energía libre de Gibbs total, con respecto al ángulo  $\phi$ . Esto conduce al problema variacional:

$$\delta U_t = \delta \int (U_{ex} + U_K + U_{st} + U_H) d^3 r = 0 \quad (2.20)$$

En general, este problema no puede ser solucionado explícitamente ya que la variación de  $U_{st}$  requiere del conocimiento del campo de dispersión  $\mathbf{H}_{st}$  quien, si recordamos lo dicho anteriormente, puede ser determinado sólo si se conoce la distribución de la magnetización. En el caso de problemas unidimensionales la ecuación de Poisson puede ser resuelta y entonces se obtienen expresiones explícitas para  $U_{st}$ . Asumiendo que la rotación de  $M_s$  toma lugar en el plano  $(x,z)$ ,  $U_{st}$  está dada por:

$$U_{st} = -\frac{1}{2} M_s (H_{s,z} \cos \phi + H_{s,x} \text{sen} \phi) \quad (2.21)$$

donde  $H_{s,z}$  y  $H_{s,x}$  son las componentes de  $\mathbf{H}_s$  paralelas al eje  $x$  y al eje  $z$  respectivamente. Si se coloca esto en la ecuación variacional, nos conduce a la siguiente ecuación micromagnética:

$$2A(z) \frac{d^2 \phi}{dz^2} - [K_1(z) + 2K_2(z) \text{sen}^2 \phi + 3K_3(z) \text{sen}^4 \phi] \text{sen} 2\phi + (H_{app} + H_d) \text{sen}(\phi - \varphi) + \frac{1}{2} M_s \left\{ \left[ H_{s,x} + \frac{dH_{s,z}}{d\phi} \right] \cos \phi - \left[ H_{s,x} + \frac{dH_{s,x}}{d\phi} \right] \text{sen} \phi \right\} = 0 \quad (2.22)$$

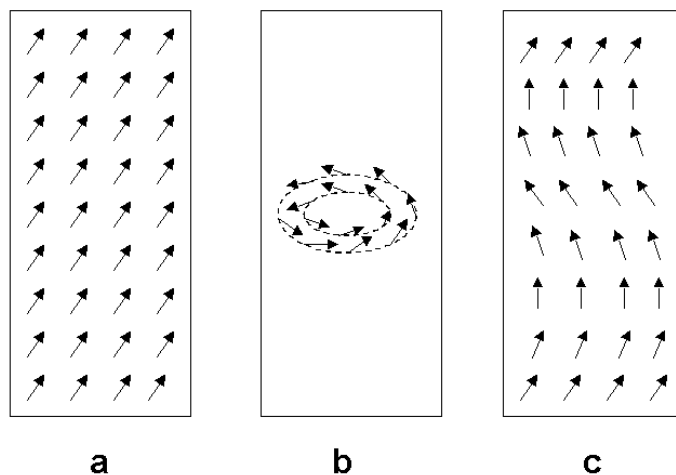
Esto corresponde a una ecuación diferencial no-lineal de segundo orden, bastante complicada, con coeficientes no constantes si los parámetros materiales  $A(z)$  y  $K_i(z)$  dependen del espacio. En principio, esta ecuación puede ser aplicada a todos los tipos de procesos de nucleación y magnetización unidimensionales, que pueden ser descriptos por el ángulo de rotación  $\phi(z)$ , si la rotación toma lugar en el plano  $(x, z)$ , o por el ángulo  $\phi(r)$  en el caso de problemas con simetría radial. Por lo tanto puede ser aplicada a partículas individuales con  $H_d = 0$ , a campos aplicados oblicuos,  $\theta \neq 0$ , y a sistemas magnéticamente inhomogéneos con parámetros espaciales variables.

## 2.6 Campos de nucleación

El campo de nucleación o campo de inversión de la magnetización depende del tipo de modo de magnetización que inicia la inversión de la magnetización.

El campo de nucleación de partículas de geometría simple como cilindros, esferas o elipsoides de revolución, es obtenido, en general, de la linealización de la ecuación micromagnética (obtenida originalmente por Brown<sup>48</sup>), insertando las condiciones apropiadas y el campo de dispersión para los diferentes modos de magnetización.

La figura 2.8 da una visión de los tres modos más importantes de inversión de la magnetización: modo de rotación homogénea o coherente (a), modo “curling” (b) y modo “buckling” (c).



**Figura 2.8** Esquema de los principales modos de inversión de la magnetización: a) modo de rotación homogénea o coherente b) modo curling c) modo buckling.

El mecanismo que gobierna la inversión de la magnetización está fuertemente relacionado con el tamaño de las partículas que componen el sistema. En la figura 2.9 se muestra un esquema de la variación del campo de nucleación en función del diámetro de la partícula, según los distintos tipos de modos de inversión de la magnetización.

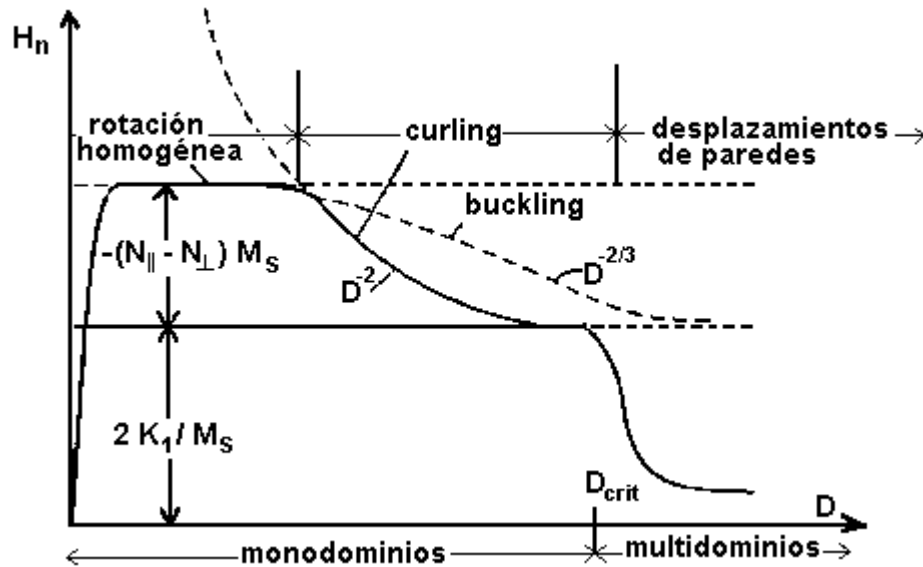


Figura 2.9 Campo de nucleación en función del diámetro de la partícula, según los distintos tipos de modos de inversión de la magnetización

### 2.6.1 Rotación homogénea o coherente

El modo de magnetización homogénea está caracterizado por que durante la inversión de la magnetización los espines se encuentran alineados entre sí y rotan el mismo ángulo todos los espines, por esta razón, no hay contribuciones a la energía por parte del intercambio ni de campos desmagnetizantes originados en el interior del cuerpo. Es decir que la energía de intercambio tiende a cero ( $U_{ex} \rightarrow 0$ ). Debido a que en este modo la divergencia de la magnetización es no nula únicamente en la superficie del cuerpo, el campo magnetostático puede ser descrito completamente por "cargas" magnéticas superficiales y un único vector magnetización es suficiente para describir el estado magnético de todo el sistema. En estas condiciones y si se considera un elipsoide de revolución con factores de desmagnetización  $N_{\perp}$  y  $N_{\parallel}$  (factores desmagnetizantes del elipsoide en la dirección

perpendicular y paralela respectivamente). El campo de nucleación  $H_N$  es una solución no trivial de la ecuación diferencial, siguiendo de una linealización de la misma:

$$H_N = \frac{2K_1}{M_s} - M_s \cdot (N_{\perp} - N_{\parallel}) \quad (2.23)$$

Además, lo que es un resultado destacable, el campo de nucleación de los procesos de rotación homogénea es independiente de las dimensiones absolutas de las partículas ya que  $N_{\perp}$  y  $N_{\parallel}$  dependen solo de los valores de los ejes de las partículas elipsoidales. Para partículas cilíndricas tenemos que  $N_{\perp} - N_{\parallel} = 2\pi$  y para partículas planas  $N_{\perp} - N_{\parallel} = \pm 4\pi$  donde el eje  $c$  es perpendicular ( $\perp$ ) o paralela ( $\parallel$ ) a la misma. Para rotaciones homogéneas, los campos de nucleación mínimo y máximo son:

$$H_N^{\min} = \frac{2K_1}{M_s} - 4\pi M_s \quad (2.24)$$

y

$$H_N^{\max} = \frac{2K_1}{M_s} + 4\pi M_s \quad (2.25)$$

Las partículas esféricas con factores desmagnetizantes paralelo y perpendicular iguales ( $N_{\perp} = N_{\parallel}$ ) tienen un campo de nucleación intermedio:

$$H_N = \frac{2K_1}{M_s} \quad (2.26)$$

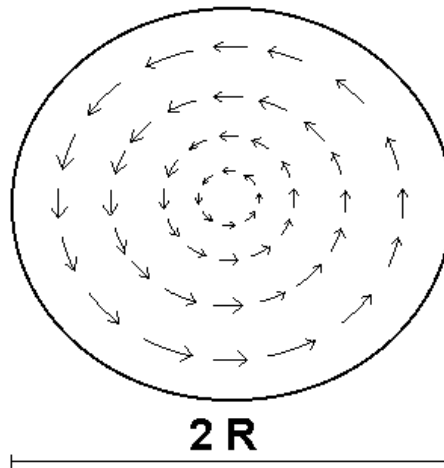
y para partículas cilíndricas el campo de nucleación resulta:

$$H_N = \frac{2K_1}{M_s} + 2\pi M_s \quad (2.27)$$



### 2.6.2 Modo curling

Este modo de inversión de la magnetización está caracterizado por la anulación de las cargas en volumen y cargas superficiales, implicando esto que deben ser nulos los campos desmagnetizantes. Es decir que la energía del campo de dispersión es nula  $U_{st} = 0$  y en todo el cuerpo la componente radial de magnetización es nula.



**Figura 2.10** Esquema de la sección transversal de un cilindro, donde se muestra la proyección de  $M_s$  en el modo Curling .

Si consideramos un cilindro de radio  $R$ , cuya sección transversal se muestra en la figura 2.10, se puede observar que se satisfacen las dos condiciones anteriores y las ecuaciones micromagnéticas linealizadas en  $R$  conducen a que el campo de nucleación sea:

$$H_n^c = \frac{2\left(K_1 - A\left(\frac{1.84}{R}\right)^2\right)}{M_s} \quad (2.28)$$

siendo  $A$  la constante de intercambio.

Esta ecuación no contiene términos de campos desmagnetizantes y al tratarse de un modo no homogéneo de inversión incluye un término de energía de intercambio el cual depende del diámetro de la partícula de la forma  $R^{-2}$ . Por esta razón el campo de nucleación de este modo requiere de grandes energías de intercambio para tamaños de partículas pequeñas. Entonces en estas partículas pequeñas la rotación homogénea controla el proceso de inversión debido a que el campo de nucleación supera al de rotación homogénea.

### 2.6.3 Modo Buckling

Este modo denominado buckling, que es un comportamiento intermedio entre la rotación homogénea y el modo curling, para el cual se obtiene un campo de nucleación algo menor, puede describirse aproximadamente como una rotación homogénea en cada sección del cilindro con una variación sinusoidal de la amplitud a lo largo del cilindro. El incremento de la energía de intercambio se compensa con una reducción de la energía magnetostática debido a las cargas magnéticas alternadas de la superficie. Este modo de inversión de la magnetización es de poca importancia práctica puesto que a grandes radios este modo da un campo de nucleación mayor al modo curling.

Los dos modos de inversión de la magnetización descritos anteriormente (rotación homogénea y curling) describen los casos extremos en que la energía de intercambio es nula o en que la energía de campo disperso es nula. Para las situaciones intermedias Aharoni y Shtrikman demostraron que existe este otro modo (buckling) que lleva a campos de nucleación algo menores.

### 2.6.4 Nucleación en condiciones no homogéneas

Los casos de inversión de la magnetización considerados previamente, corresponden a procesos de nucleación en partículas elipsoidales o cilíndricas, en las que el campo de dispersión (stray) es homogéneo o nulo (como en el modo curling). En partículas de forma no elipsoidal el campo disperso debido a las cargas superficiales resulta inhomogéneo tanto en magnitud como en orientación, por lo que la magnetización se ordena inhomogéneamente en el material, creando cargas magnéticas volumétricas, las que a su vez generan un campo disperso. Una solución autoconsistente de este problema no puede derivarse analíticamente y requiere técnicas de cálculo numérico para determinar el campo de inversión de la magnetización. Los valores obtenidos para los campos de nucleación, en los procesos de rotación inhomogénea de partículas de sección transversal cuadrada, tienden a valores menores que los obtenidos mediante los otros procesos de nucleación para rotación coherente, curling y buckling<sup>49</sup>

Los efectos que reducen el campo de nucleación deben ser considerados como la influencia de una combinación los efectos microestructurales principales: mezcla de granos de diferentes tamaños, regiones magnéticas inhomogéneas y campo de dispersión desmagnetizante. Empíricamente, resulta la relación:

$$H_c = \frac{2K_1\alpha_\varphi\alpha_K\alpha_{ex}}{M_S} - 4\pi N_{eff}M_S \quad (2.29)$$

donde los parámetros microestructurales  $\alpha_K$ ,  $\alpha_\phi$  y  $N_{eff}$  están considerando la microestructura no ideal de un imán real. Esta ecuación es conocida como la ecuación de Brown modificada, que describe el campo coercitivo de un material magnético genérico en términos de sus propiedades intrínsecas. El parámetro  $\alpha_K$  tiene en cuenta la reducción de la anisotropía en las regiones próximas a las superficies de los granos imperfectos, el parámetro  $\alpha_\phi$  representa la distribución de la alineación de los granos de un imán y el parámetro  $N_{eff}$  es un factor desmagnetizante, que describe el campo interno de dispersión que actúa sobre los granos. Se puede despejar el parámetro  $\alpha_{ex}$ :

$$\alpha_{ex} = \frac{\mu_0 M_S}{2K_1 \alpha_K \alpha_\phi} (H_c + N_{eff} M_S) \quad (2.30)$$

y obtener valores estimativos del mismo; para lo cual se debe tener en cuenta que el parámetro  $N_{eff}$  puede ser descripto mediante una relación empírica con el tamaño de grano dada por Kronmüller<sup>46</sup>:

$$N_{eff} = \frac{3}{20} \ln\left(\frac{\langle s \rangle}{\delta}\right) \quad (2.31)$$

donde  $\langle s \rangle$  es el tamaño medio de grano y  $\delta$  es el ancho de pared de dominio.

## 2.7 Teoría de dominios magnéticos

La teoría de dominios magnéticos tuvo su origen al tratar de explicar la inusual dependencia de la magnetización con el campo magnético (histéresis). Weiss postuló que los materiales ferromagnéticos están constituidos por dominios magnéticos y que cada uno de estos dominios tiene la magnetización igual al valor de saturación  $M_S$ , pero la dirección de la magnetización puede variar de un dominio a otro. El valor medido de la magnetización en una muestra real es el promedio sobre estos dominios, y puede ser cero en una dirección en particular en que exista un número igual de dominios paralelos y antiparalelos a esa dirección. En 1907 Weiss<sup>50</sup> postuló que la magnetización espontánea de los ferromagnetos no implicaba que éstos estuvieran magnetizados a su magnetización de saturación, debido a este fenómeno. En 1919 Barkhausen<sup>51</sup> postuló que el proceso de magnetización en materiales ferromagnéticos toma lugar en pequeños saltos discontinuos. Este es el llamado efecto Barkhausen, relacionando cada uno de estos pequeños saltos con la inversión de la magnetización en un dominio magnético. La suposición de Weiss fue comprobada experimentalmente, ya que los dominios magnéticos fueron observados mediante varias técnicas, la primera

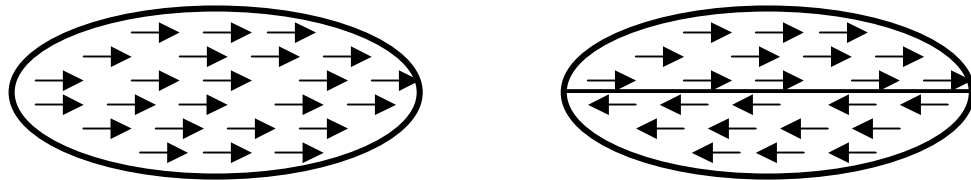
observación de los dominios ferromagnéticos en un microscopio, fue realizada por Bitter<sup>52</sup>.

La formación espontánea de dominios disminuye la energía magnetostática asociada al flujo magnético producido por la magnetización, en el exterior del material. Sin embargo, la región de transición entre dominios con distintas direcciones, llamada pared de dominio, incrementa la energía de intercambio del material, debido al desalineamiento de los momentos magnéticos. El equilibrio entre estos dos efectos contrapuestos define los valores de ancho de pared  $\delta$  y de densidad superficial de energía  $\gamma$  de las paredes de dominio. Por ejemplo para dominios cuyas magnetizaciones forman un ángulo de  $180^\circ$ , la pared que los separa, conocida como pared de Bloch, se pueden calcular los siguientes valores de equilibrio<sup>53</sup>:

$$\delta = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}} \qquad \gamma = 4\sqrt{AK_1} \qquad (2.32)$$

### 2.7.1 Diámetro crítico para la formación de dominios

Para partículas cuyo tamaño está por debajo de un diámetro crítico  $D_{crítico}$ , el estado energéticamente más favorable consiste en una partícula de dominio simple. Con el incremento del volumen de la partícula, la energía de campo magnetostático de dispersión  $U_{st}$  crece. Una disminución de  $U_{st}$  es posible mediante la formación de una partícula de doble dominio. En el caso de una partícula elipsoidal, tratamos con un estado magnético homogéneo,  $\mathbf{I}$ , caracterizado por un campo desmagnetizante  $\mathbf{H}_s^I = \mathbf{N}_{||} \cdot \mathbf{M}_s$ . Para una apropiada determinación del diámetro crítico  $D_{crítico}$  se compara la energía libre de Gibbs magnética del estado magnetizado homogéneamente,  $\mathbf{I}$ , con un estado  $\mathbf{II}$ , en el cual la partícula está dividida en dos dominios magnetizados antiparalelamente, como los esquematizados en la figura 2.11.



2.11 Esquema de partícula monodominio (izquierda) y partícula con dos dominios magnéticos antiparalelos (derecha).

Si tratamos con un elipsoide de revolución de ejes  $a$  y  $b$  la energía  $U_{st}$  de ambos estados puede ser escrita como:

$$U_{st}^I = \frac{1}{2} N_{\parallel} M_S^2 \cdot \frac{4}{3} \pi a^2 b \quad (2.33)$$

para el estado **I** y como:

$$U_{st}^{II} = \pi ab \gamma + \frac{1}{2} \alpha N_{\parallel} M_S^2 \cdot \frac{4}{3} \pi a^2 b \quad (2.34)$$

para el estado **II**. El primer término de esta ecuación tiene en cuenta la energía de la pared de dominio de área  $\pi a b$ ;  $\gamma$  denota la energía específica de pared. El parámetro  $\alpha$  en el segundo término toma en cuenta que la energía de campo de dispersión en el estado de doble dominio es menor en comparación al estado **I**;  $\alpha$  es aproximadamente del orden de  $1/2$ . El cruce de un estado **I** a un estado **II**, desde un punto de vista energético, toma lugar si vale la condición  $U_{st}^I = U_{st}^{II}$ . Puesto que  $U_{st}^I$  crece acorde a la dependencia con  $a^2$  mientras que  $U_{st}^{II}$  se incrementa además linealmente, a diámetros pequeños el estado de dominio simple homogéneo es energéticamente favorecido. De la condición  $U_{st}^I = U_{st}^{II}$ , el diámetro crítico resulta ser:

$$D_{crítico} = 2a = \frac{3\gamma_B}{N_{\parallel} M_S^2 (1 - \alpha)} \quad (2.35)$$

Para una esfera con  $N_{\parallel} = \frac{4}{3}\pi$  y  $\alpha = 1/2$  y esto resulta:

$$D_{crítico}^{esfera} = \sqrt{\frac{9\gamma R}{2\pi M_S^2}} \quad (2.36)$$

y para un elipsoide prolado con  $N_{\parallel} = 4\pi$  y  $\alpha = 1/2$  resulta:

$$D_{crítico}^{plato} = \sqrt{\frac{3\gamma}{2\pi M_S^2}} \quad (2.37)$$

De estos resultados se puede concluir que partículas esféricas o poliédricas tienen diámetros críticos tres veces mayores que partículas aplatadas con el eje principal perpendicular al eje del plato. De la ecuación para  $D_{crítico}$  resulta evidente que partículas alargadas, con forma de agujas, es decir con  $N_{\parallel} \ll 1$  están caracterizadas por grandes diámetros críticos. Por esto partículas alargadas, tipo agujas, han resultado importantes para los sistemas de grabación magnética. Al reemplazar en la ecuación del diámetro crítico para la esfera, la energía específica

de pared  $\gamma = 4\sqrt{AK_1}$ , podemos determinar valores cuantitativos para el diámetro crítico de dominio,  $D_{crítico}^{esfera}$ . Resultados numéricos para importantes materiales usados en imanes permanentes y grabaciones magnéticas se pueden ver en la tabla 2.1.

Material	$D_{crítico}$ [nm]	Material	$D_{crítico}$ [nm]
Co	70	CrO <sub>2</sub>	200
Fe	14	Co <sub>5</sub> Sm	1600
Ni	55	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	1000
MnBi	480	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	200
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	128		

**Tabla 2.1** Diámetros críticos para la formación de dominios de algunos destacados materiales Magnéticos.

## 2.8 Fenómenos magnéticos dependientes del tiempo y de la temperatura

En los procesos de magnetización presentados anteriormente no se consideraba el efecto del tiempo ni las fluctuaciones térmicas, dado que se asumía que la temperatura era cero y que la histéresis es independiente de la velocidad de campo. Se usan varias expresiones para denotar fenómenos en los que la magnetización depende explícitamente del tiempo debido a efectos térmicos. En particular, es importante distinguir conceptualmente entre dos clases de mecanismos. Uno se conoce como *after-effect* difusivo o reversible, el otro se conoce como viscosidad magnética o *after-effect* por fluctuaciones térmicas. La diferencia entre ambos está en que en el primero ciertos defectos estructurales sufren cambios en el tiempo con la finalidad de reducir la energía de la configuración magnética de los dominios; mientras que en el último los defectos estructurales se asumen constantes, y es la estructura magnética la que sufre modificaciones con la finalidad de reducir la energía magnética. El *after-effect* difusivo ocurre por difusión atómica. Los átomos tienden a ocupar posiciones que disminuyen la energía de interacción con la magnetización. Este tipo de interacción puede ser de origen magnetocristalino o magnetoelástico. Una característica importante de estos cambios es que tienden a ser reversibles, es

decir, que las modificaciones a nivel atómico que ocurren durante la relajación pueden ser borradas a través de procesos de difusión en sentido opuesto, inducidos por una modificación apropiada de la configuración de la magnetización, pudiéndose recuperar las condiciones iniciales y repetir el mismo experimento de relajación un número indefinido de veces. En las aleaciones se puede disminuir la energía por la formación de pares o *clusters* de átomos a lo largo de direcciones relacionadas con la dirección de magnetización. Un ejemplo es el *after-effect* debido a la difusión de átomos de carbono o nitrógeno en hierro. En algunos casos los procesos atómicos conducen a modificaciones irreversibles de la microestructura, como formación y precipitación de compuestos, entonces se produce lo que se denomina envejecimiento magnético, con cambios permanentes en las propiedades magnéticas del material.

En este trabajo se centrará la atención en la viscosidad magnética (definida en la siguiente sección) pues, como se verá, estos efectos estudiados mediante experiencias de viscosidad magnética proveen una herramienta para el estudio de los mecanismos de magnetización dada su estrecha relación con la distribución de las barreras de energía para la inversión de la magnetización, responsables de la histéresis.

### 2.8.1 Viscosidad Magnética

Las primeras referencias sobre estudios de la viscosidad magnética fueron reportados por Ewing<sup>54</sup>; en los años 50 Street y Wooley<sup>55,56</sup> relacionaron a la viscosidad con las propiedades intrínsecas del material. La viscosidad magnética es el resultado de la aproximación de un sistema magnético a su equilibrio termodinámico. Si el sistema se encuentra en equilibrio, eso significa que la probabilidad de estar en la vecindad de un estado de energía libre mínima debería ser alta. Cuando la energía tiene una estructura complicada, es decir con la existencia de múltiples mínimos locales, el sistema puede permanecer atrapado en esos mínimos locales de energía por tiempos largos y las fluctuaciones térmicas posibilitan cambios en el sistema a estados vecinos. Esta secuencia de cambios de estados, saltos de Barkhausen térmicamente activados, le permite al sistema moverse progresivamente hacia estados de menor energía y modificar en consecuencia su magnetización. La velocidad en que se efectúa este proceso depende de la estructura particular del paisaje energético y de la temperatura, es decir que depende de la distribución de mínimos de energía, de las barreras de activación que debe superar y la energía térmica de activación que el sistema dispone para realizar los saltos de Barkhausen.

La relajación térmica tiene consecuencias fácilmente observables; una es que la magnetización de un material magnético decae con el tiempo, incluso si se

aplica un campo magnético externo constante. Otra consecuencia es que la forma del lazo de histéresis depende de la tasa de variación temporal del campo aplicado (velocidad de campo), obteniéndose diferentes valores de coercitividad, magnetización de remanencia y saturación. Esto se debe a que la velocidad de variación del campo aplicado modifica el tiempo que el sistema permanece enfrente de una dada barrera energética y como la probabilidad de transición de la barrera por fluctuaciones térmicas no es dependiente del tiempo, produce una variación en la cantidad de unidades del sistema que pueden efectuar el salto de Barkhausen frente a dicho campo.

### 2.8.1.1 Obtención experimental del coeficiente de viscosidad

Un experimento de viscosidad magnética a campo constante se realiza aplicando un alto campo magnético, a los efectos prácticos supongámoslo positivo, para saturar la muestra. Luego el campo es invertido y llevado cuasi-instantáneamente a un valor negativo  $-H_0$  que se mantiene constante mientras dura la experiencia. Debido a la inversión del campo, la magnetización decrece desde el valor de saturación  $M_S$  hasta algún valor  $M(0)$  que es el punto inicial de la medida de la relajación magnética.

Luego de transcurrido un tiempo  $t$  desde el punto inicial, la magnetización tiene un valor  $M(t)$  diferente de  $M(0)$  como consecuencia del fenómeno de viscosidad magnética. Esta experiencia está esquematizada en la figura 2.12.

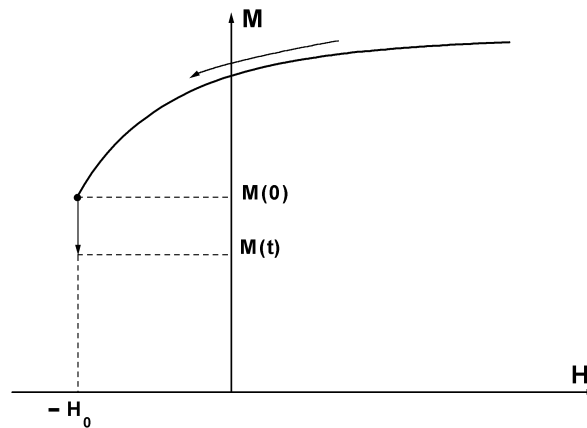


Figura 2.12 Experimento típico de viscosidad magnética.



Normalmente, cuando el experimento es llevado a cabo se encuentra un decaimiento logarítmico de la magnetización en función del tiempo, lo cual es generalmente aceptado, ajustando este decaimiento según la ley:

$$M(t) = M(0) - S \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \quad (2.38)$$

donde  $M(0)$  es la magnetización al tiempo elegido como punto de partida y  $t_0$  es un tiempo característico del proceso de medición. Es decir que tanto  $M(0)$  como  $t_0$  no son parámetros intrínsecos del material, siendo constantes empíricas que dependen de los detalles del experimento en cuestión .

La información del material se encuentra en el coeficiente de viscosidad  $S$ . El problema consiste en entender el origen del comportamiento logarítmico y predecir los valores obtenidos para  $S$  bajo diferentes condiciones. Esta ecuación sólo describe un experimento de viscosidad magnética en el rango de validez de la misma, pues diverge cuando  $t \rightarrow \infty$ , aunque para los tiempos que se miden en las experiencias de laboratorio resulta adecuada.

### 2.8.2 Activación Térmica

La viscosidad magnética es el resultado de que el sistema “salta” sobre barreras de energía (saltos de Barkhausen activados térmicamente) para alcanzar estados de energías menores (estados energéticamente más favorables). Tal como se mencionara anteriormente, el paisaje energético puede ser muy complicado, con la existencia de múltiples mínimos locales. Pero centrémonos en el caso más sencillo del problema, es decir cuando hay sólo dos mínimos disponibles, como es el caso de una partícula bi-estable (unidad SW) para luego utilizar la hipótesis fenomenológica que el comportamiento meta-estable de un sistema de partículas puede descomponerse en la contribución de un conjunto de estas unidades bi-estables<sup>24</sup>.

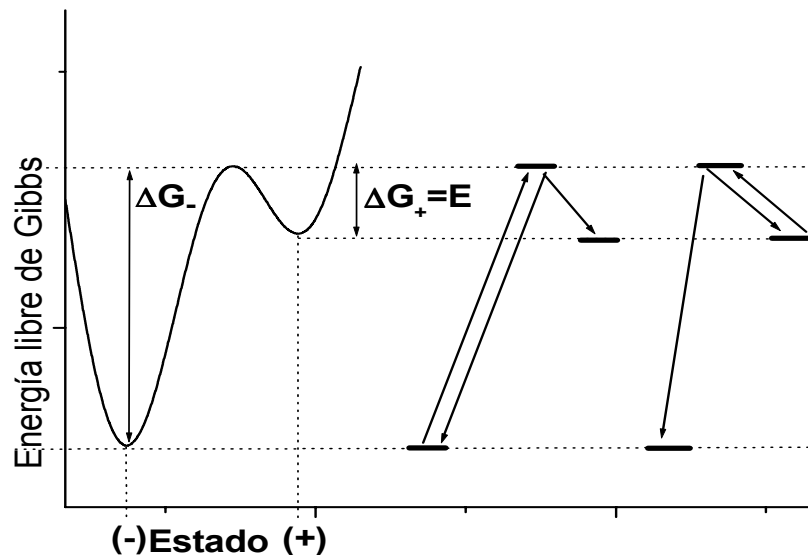
Si se estudia la relajación en una de estas unidades bi-estables, se encuentra que sigue una ley exponencial<sup>24</sup> y no la ley logarítmica enunciada anteriormente. El origen de esta discrepancia es el esperar que existan no uno, sino muchos grados de libertad que contribuyan simultáneamente en un sistema macroscópico. Estas contribuciones pueden venir de partículas diferentes en un ensamble de partículas, o de diferentes partes de la estructura de dominios en sistemas volumétricos. Además, el desorden estructural produce una amplia distribución de barreras de energía. Una aproximación provechosa consiste en

idealizar al sistema y describirlo, simplemente como una hipótesis de trabajo, mediante un ensamble de sistemas bi-estables.

Entonces, si se considera una colección de unidades bi-estables denotando por (+) y por (-) respectivamente los dos mínimos de energía de una dada unidad, (tal como se esquematiza en la figura 2.13) la relajación de cada unidad está descrita únicamente por la probabilidad de salto del nivel de mayor al de menor energía despreciando la probabilidad de saltos en la dirección inversa. Bajo esta aproximación, el tiempo de relajación resulta:

$$\tau(E) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) \quad (2.39)$$

donde  $E$  representa la barrera que separa los dos mínimos de energía y la constante de tiempo  $\tau_0$  es un parámetro difícil de estimar y puede variar entre  $10^{12}$  y  $10^{-8}$  s (usualmente se toma el valor tal que  $\ln\left(\frac{t_0}{\tau_0}\right) = 25$ ).



**Figura 2.13** Energía libre de una unidad bi-estable con sus parámetros característicos.

Tomemos una colección de estas unidades bi-estables y consideremos el experimento ideal de viscosidad descrito en la sección 2.8.1.1 y esquematizado en la figura 2.12. Primero aplicamos un campo positivo suficientemente grande como para llevar al ensamble a su estado de saturación magnética, es decir con magnetización  $M_S$ . En esta situación todas las unidades biestables ocupan el estado (+). En algún momento se reduce instantáneamente el campo al valor  $-H_0$  y a este

valor de tiempo lo tomamos como  $t = 0$ . Frente a este nuevo campo las unidades bi-estables reaccionan de diferentes maneras, para algunas el estado (+) continúa siendo el estado de mínima energía aun después del cambio del campo, por lo tanto estas unidades no participan del proceso de relajación y pueden ser ignoradas. Otras unidades biestables, cuyo mínimo en el estado (+) es suprimido, necesariamente están en el estado (-) y por tanto son las responsables del cambio de magnetización desde  $M_S$  hasta  $M(0)$ , que es la magnetización inicial desde la cual el experimento de relajación se mide. Existen otras unidades para las cuales el estado (+) se torna inestable en el nuevo campo  $H_0$ , debido a que se ha transformado en un estado meta-estable, siendo estas unidades las responsables de la relajación magnética,  $M(t)$ , para valores del tiempo  $t > t_0$ .

Si consideramos en nuestro ensamble el número de unidades por unidad de volumen que quedan en estos estados meta-estables entonces para  $t > t_0$  la magnetización relajará de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta M(t) \equiv M(0) - M(t) = \int_0^{\infty} \Delta m(E) \left[ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(E)}\right) \right] n(E) dE \quad (2.40)$$

donde  $\Delta m(E)$  es el cambio absoluto del momento magnético de la unidad cuya barrera de activación es  $E$ ,  $\tau(E)$  está dado por la ecuación (2.39) y  $n(E)dE$  es el número de unidades para las cuales la barrera de energía, que las mantiene en el estado meta-estable, toma valores entre  $E$  y  $E+dE$  de modo que  $n(E)$  está normalizado, verificando la siguiente ecuación:

$$\int_0^{\infty} n(E) dE = N. \quad (2.41)$$

Como la ecuación (2.40) involucra el producto  $\Delta m(E)n(E)$ , esto implica que puede expresarse en término de una distribución efectiva de barreras:

$$p(E) = \frac{\Delta m(E)n(E)}{N\langle \Delta m \rangle} \quad (2.42)$$

donde  $\langle \Delta m \rangle$  es la variación media del momento magnético por unidad bi-estable.

La distribución de barreras efectiva está normalizada según la siguiente ecuación:

$$\int_0^{\infty} p(E) dE = 1. \quad (2.43)$$

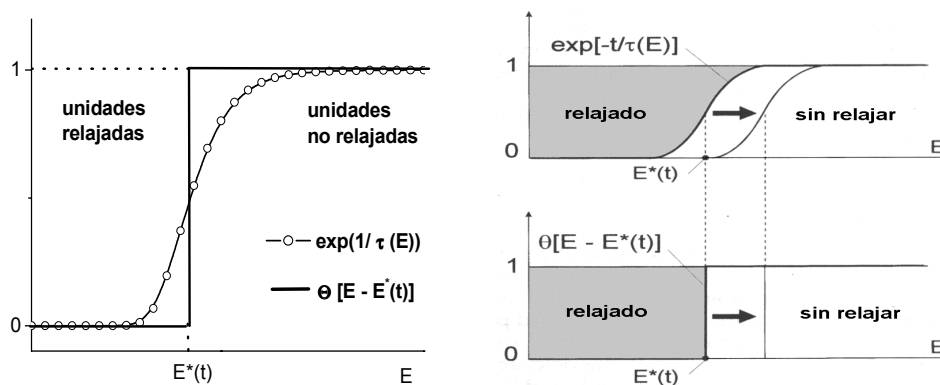
Entonces podemos reescribir la ecuación (2.40) de la siguiente manera:

$$\Delta M(t) = N \langle \Delta m \rangle \left[ 1 - \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau(E)}\right) p(E) dE \right]. \quad (2.44)$$

El argumento de la exponencial es a su vez una exponencial de la energía de acuerdo a la ecuación (2.39). Esto da lugar a un salto abrupto alrededor de la energía denominada  $E^*$ , para la cual  $\tau(E^*) \approx t$ . Definiendo más precisamente a  $E^*$  como la solución de la ecuación  $\tau(E^*) = \tau_0 + t$ , resulta:

$$E^*(t) = k_B T \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_0} \right) \quad (2.45)$$

Entonces la exponencial en función de la energía de la ecuación (2.44), muestra una transición abrupta en torno a una energía  $E^*$ , es próxima a uno cuando  $E > E^*$  y cae rápidamente a cero cuando  $E < E^*$ . Por lo tanto si  $p(E)$  no varía mucho en un intervalo de orden de  $k_B T$ , que es el ancho de la región de transición, entonces como una muy buena aproximación se puede tomar en lugar de la exponencial una función escalón  $\theta[E - E^*(t)]$  (ver figura 2.14).



**Figura 2.14** Representación del frente de avance de la relajación, descrito por la relación exponencial y por la función escalón.

Se dijo que la exponencial se aproxima a una función escalón, entonces si se introduce esta aproximación, la ecuación (2.44) resulta:

$$\Delta M(t) = N \langle \Delta m \rangle \int_0^{E^*(t)} p(E) dE \quad (2.46)$$

Esta ecuación expresa la magnetización relajada en términos de la proporción de barreras de activación superadas al tiempo  $t$ . El proceso es desarrollado por el frente de relajación  $E^*(t)$  de modo logarítmico con el tiempo. Si definimos el valor medio de la distribución de energías en el intervalo  $(0, E^*)$ , como:

$$\langle p(E^*) \rangle = \frac{1}{E^*} \int_0^{E^*} p(E) dE \quad (2.47)$$

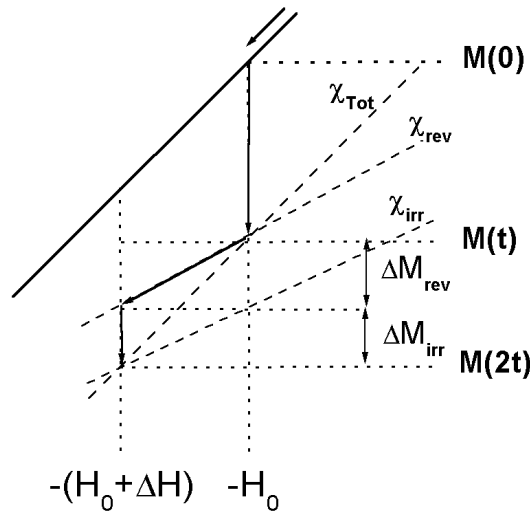
entonces de las ecuaciones (2.46) y (2.45) se puede reescribir la ecuación (2.46) como:

$$\Delta M(t) = \langle \Delta m \rangle N \langle p(E^*) \rangle k_B T \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_0} \right). \quad (2.48)$$

La estructura de esta ecuación es la misma que la de la ecuación (2.38), es decir que debe esperarse una relajación logarítmica siempre que la distribución  $p(E)$  sea una distribución plana en el intervalo  $(0, E)$  de modo que  $\langle p(E^*) \rangle$  resulte independiente de  $E^*$ , es decir independiente del tiempo. Es importante remarcar que no hay una relación directa entre  $\tau_0$  y  $t_0$ . Y que la ecuación (2.48) describe un experimento ideal imposible de realizar en la práctica, en el cual el sistema es llevado al campo de medición de forma instantánea, por lo tanto no hay relajación involucrada en ese proceso, mientras que en un experimento real es necesario un determinado tiempo para efectuar cambios en el campo, entonces se produce relajación durante la preparación del sistema. En una primera aproximación, puede asumirse que  $M(0)$  corresponde a la predicción de la ecuación (2.48) para  $t = t_0$ , donde  $t_0$  es algún tiempo característico que depende de la forma en que es llevado a cabo el experimento, siendo siempre  $t_0 \gg \tau_0$ . Esto implica que durante un experimento real no se observa  $M(t) - M(0)$ , sino  $M(t + t_0) - M(t_0)$ .

### 2.8.3 Volumen de activación y campo de fluctuación

En la aproximación que se está considerando existen dos mecanismos mediante los cuales el sistema puede moverse en el espacio de las fases: fluctuaciones térmicas y la acción de un campo externo. En ambos mecanismos el sistema se encuentra con las mismas distribuciones de barreras de activación, por lo que resulta natural esperar una relación entre ellos. La dependencia con el campo entra en juego mediante la dependencia con el campo  $H$  de la energía de activación  $E(H)$ , donde  $H$  no es necesariamente coincidente con el campo aplicado  $H_{ap}$ .



**Figura 2.15** Relajación de la magnetización antes y después de un abrupto cambio  $\Delta H$  ocurrido al tiempo  $t$ .

El rol del campo puede visualizarse mediante un experimento ideal de viscosidad magnética como el que se esquematiza en la figura 2.15. Después de transcurrido un tiempo  $t$  desde que comenzó la relajación, en el cual el sistema decae mientras se le aplica un campo constante  $-H_0$ , súbitamente se disminuye el campo en un valor pequeño,  $\Delta H$ , hasta el nuevo valor  $-(H_0 + \Delta H)$ .

Dos cosas pueden ocurrir: la magnetización puede disminuir una cantidad  $\Delta M_{rev}$  debido a procesos que dependen directamente del campo y no involucran barreras de activación, o por otra parte las barreras de activación de “altura” alrededor de  $E^*(t)$  al tiempo  $t$  se pueden reducir abruptamente una cantidad

$$\Delta E = - \left[ \frac{\partial E}{\partial H} \right]_{E=E^*} \Delta H \quad (2.49)$$

Si  $\Delta E \ll E^*$  no se producirán cambios instantáneos en la magnetización por la reducción de la barrera. Sin embargo, la frontera del intervalo energético que separa las unidades relajadas de las no relajadas (ver figura 2.13) se correrá de  $E^*(t)$  a  $E^*(t) - \Delta E$ . Si se espera un tiempo  $t$  después del cambio  $\Delta H$  entonces se superaran todas las barreras hasta  $E^*(t)$ . Esto significa que todas unidades biestables con barreras entre  $E^*(t) - \Delta E$  deben relajarse en este intervalo de tiempo produciendo la disminución irreversible de magnetización.

$$\Delta M_{irr} = -N \langle \Delta m \rangle p(E^*) \left[ \frac{\partial E}{\partial H} \right]_{E=E^*} \Delta H \quad (2.50)$$

La susceptibilidad irreversible  $\chi_{irr}$  y la susceptibilidad reversible  $\chi_{rev}$  asociadas a este proceso están dadas por las dos pendientes:

$$\chi_{irr} = \frac{\Delta M_{irr}}{\Delta H} \quad \chi_{rev} = \frac{\Delta M_{rev}}{\Delta H} \quad (2.51)$$

De acuerdo a la ecuación (2.46) cuando ha transcurrido un tiempo  $t$  después del cambio de campo  $\Delta H$ , la magnetización tiene el mismo valor que si se hubiera reducido inicialmente el campo hasta  $-(H_0 + \Delta H)$  y esperado un tiempo  $t$ . Esto implica que:

$$\chi_{tot} = \chi_{rev} + \chi_{irr} \quad (2.52)$$

Si la distribución de energías de activación es suficientemente plana en el intervalo  $(0, E^*)$ , es decir que  $\langle p(E^*) \rangle \cong p(E^*)$ , entonces insertando la ecuación (2.50) en la ecuación (2.48) se obtiene:

$$\Delta M(t) = - \frac{\chi_{irr} k_B T}{\left[ \frac{\partial E}{\partial H} \right]_{E=E^*}} \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_0} \right), \quad (2.53)$$

que puede ser reformulada de la siguiente manera:

$$\Delta M(t) = \chi_{irr} H_f \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_0} \right), \quad (2.54)$$

donde 
$$H_f = \frac{k_B T}{\mu_0 \Delta m_0} \quad (2.55)$$

y 
$$\Delta m_0 = - \frac{1}{\mu_0} \left[ \frac{\partial E}{\partial H} \right]_{E=E^*} \quad (2.56)$$

El campo característico  $H_f$  dado por la ecuación (2.55) se denomina campo de fluctuación y representa una cantidad fundamental que gobierna el proceso de relajación. La cantidad  $\Delta m_0$  tiene dimensiones de momento magnético y representa el cambio en el momento magnético de la unidad bi-estable en la dirección del campo cuando el sistema pasa del mínimo de energía al máximo, para luego relajarse.

Considerando que el frente de energía depende del tiempo uno puede objetar que la condición  $\langle p(E^*) \rangle \cong p(E^*)$  puede dejar de cumplirse a medida que el tiempo transcurre. Sin embargo este no es un punto crucial porque la dependencia expresada por la ecuación (2.46) es muy débil. Es usual tomar  $E^* \approx 25k_B T$  como un estimativo conveniente de las escalas de energías involucradas en los experimentos de relajación. Siendo entonces  $25 k_B T$  el intervalo de energías típicas en orden de asegurar la aplicabilidad de la ecuación (2.54) a situaciones de interés práctico. En esta deducción se asume implícitamente que el conocimiento de  $E^*$  y  $H$  es suficiente para identificar  $\Delta m_0$ . Sin embargo esta es una aproximación, en general se espera que la barrera de energía de las unidades bi-estables  $E(H; \{P\})$  sea una función del campo y de ciertos parámetros microestructurales. Particularmente este no es el caso cuando la dependencia es factorizable. Entonces resulta  $\frac{\partial E}{\partial H} = E^* \frac{d \ln f}{dH}$  independiente de  $\{P\}$  cuando  $E = E^*$ . Esta condición se encuentra, por ejemplo, cuando se consideran partículas de idéntica anisotropía, donde la distribución de barreras se debe a una distribución de volúmenes. En este caso  $g(\{P\})$  sería la distribución de volúmenes que cambian aleatoriamente de una partícula a otra. El momento magnético  $\Delta m_0$  puede ser expresado como:

$$\Delta m_0 = M_s v \quad (2.57)$$

donde  $v$ , que tiene dimensiones de volumen, se denomina volumen de activación. El volumen de activación está referido a la región mínima que es necesario modificar para producir un evento de relajación térmica y es del orden del volumen de la partícula o región que se revierte térmicamente.

Si por ejemplo consideramos partículas con anisotropía uniaxial y con los ejes “fáciles” alineados con el campo, entonces la barrera de energía para la inversión de la magnetización resulta:

$$E(H) = KV \left( 1 - \frac{H}{H_{AN}} \right)^2 \quad (2.58)$$



donde  $K$  y  $H_{AN}$  son las constantes de anisotropía y el campo de anisotropía respectivamente y  $V$  es el volumen de la partícula.

La conclusión del presente análisis es que una ecuación de relajación de la forma de la ecuación (2.38) es en general esperable, siendo en este caso:

$$S = \chi_{irr} H_f \quad (2.59)$$

Se puede pensar a partir de la ecuación (2.54) que la magnetización varía como si existiera un campo ficticio de amplitud:

$$H^*(t) = H_f \ln \left( 1 + \frac{t}{\tau_0} \right) \quad (2.60)$$

actuando en adición a  $H$ , tal como fue planteado originalmente por Néel.

## 2.9 Interacciones magnéticas y gráficos de Henkel

En los materiales reales, la determinación de las propiedades magnéticas es un problema complejo, pues estas propiedades dependen, de diferentes maneras, de la forma y tamaño de las partículas que lo conforman y de las interacciones entre las mismas. En general, en un material real, no existe una única forma y tamaño, sino distribuciones de estas magnitudes, estando, estas distribuciones, vinculadas directamente con el o los procesos de fabricación del material.

Tal como se expresara anteriormente el tamaño de las partículas es determinante al establecer el mecanismo que gobierna los procesos de inversión de la magnetización, (ver figura 2.6 y 2.9), así por ejemplo partículas multidominio, es decir partículas que son lo suficientemente grandes como para contener paredes de dominios pueden invertir su magnetización, mediante el desplazamiento de las paredes de dominio a campos mucho menores que los necesarios, por ejemplo, para rotar los momentos magnéticos de las partículas monodominio (cuyo tamaño es menor). Entonces, en general para un dado material, la coercitividad es menor si esta formado por partículas multidominio que si está formado por partículas monodominio. Esto fue verificado experimentalmente para materiales como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  por Morrish<sup>57</sup> (1957) y por Dunlop<sup>58</sup> (1972). Además Morrish<sup>59</sup> reportó que para determinar el tamaño crítico de monodominio era indispensable considerar la forma de las partículas, ya que observó que las partículas alargadas podían ser más grandes que partículas esféricas y aún permanecer como monodominios. Esta observación también fue confirmada por Dunlop<sup>58</sup> al medir la

magnetización de saturación y de remanencia en partículas de magnetita de distintas formas y tamaños. Si se adopta un punto de vista fenomenológico, las propiedades magnéticas de un material deben tener algún tipo de dependencia con las interacciones entre las partículas que lo conforman.

Stoner y Wohlfarth<sup>60</sup> encontraron que para un sistema compuesto por partículas idénticas, de anisotropía uniaxial, no interactuantes y orientadas al azar, se debe verificar la relación  $\frac{M_r}{M_s} = 0,5$ . Si las partículas están completamente

alineadas a lo largo de la dirección en la que se mide entonces  $\frac{M_r}{M_s} = 1$ , mientras que si se alinean perpendicularmente a esta dirección lo que se verifica es  $\frac{M_r}{M_s} = 0$ .

Existen diferentes técnicas para el estudio de las interacciones magnéticas. En general, para tratar con sistemas formados por un gran número de partículas se utilizan métodos estadísticos. Algunos de ellos están basados en el modelo de Preisach<sup>61,62,63,64,65,66</sup>. Una técnica que se utiliza para caracterizar las interacciones en sistemas de partículas magnéticas consiste en usar los valores de la magnetización de remanencia obtenidos para diferentes campos. Dado que estos valores no sólo dependen del campo aplicado, sino también del estado inicial y de la historia seguida por el campo, se debe especificar a qué se refiere cada valor de remanencia obtenido. La magnetización de remanencia desmagnetizante  $M_d(H_i)$  se obtiene al aplicar un campo magnético  $H_i$  lo suficientemente grande para que el sistema alcance su magnetización de saturación, disminuyendo este campo hasta alcanzar el valor  $-H_i$ , para luego incrementarlo hasta que el campo aplicado sea nulo, (este proceso está esquematizado en la figura 2.16).

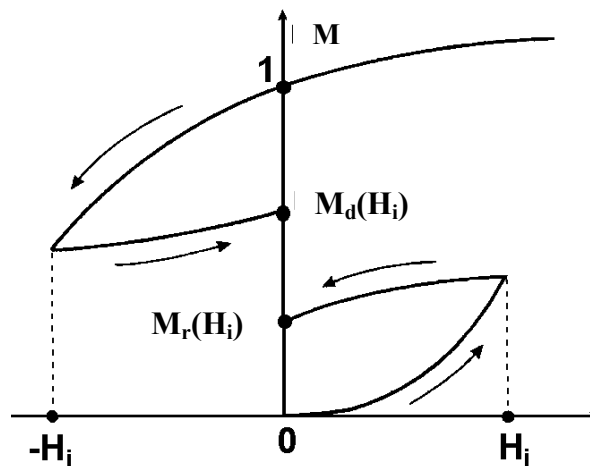


Figura 2.16 Secuencias de campos aplicados para obtener  $M_d$  y  $M_r$ .

Se denomina magnetización de remanencia  $M_r(H_i)$  al valor obtenido luego de haber aplicado un campo magnetizante  $H_i$  al sistema inicialmente desmagnetizado, disminuyéndolo luego hasta cero, como se muestra en la figura 2.16. Sin embargo esta curva depende fuertemente de la forma en que el material haya alcanzado el estado desmagnetizado, ya que cada método de desmagnetización produce una diferente configuración de dominios magnéticos cuya magnetización neta es nula<sup>67</sup>. Un esquema de los procesos de desmagnetización puede verse en las figuras 2.3 y 2.2 del capítulo 2.1.

Si el material ha alcanzado el estado desmagnetizado a través de desmagnetización térmica, es decir se calienta al material por encima de su temperatura de Curie y luego se lo enfría hasta temperatura ambiente en ausencia de campo magnético aplicado, entonces la curva de magnetización remanente que se obtiene es la denominada  $M_r(H_i)$ ; mientras que si el estado desmagnetizado fue alcanzado mediante el proceso de desmagnetización “ac”, se la denomina  $M_r^{ac}(H_i)$  y respectivamente si el estado desmagnetizado fue alcanzado mediante el proceso de desmagnetización “dc”, se la denomina  $M_r^{dc}(H_i)$ .

Wohlfarth demostró que si el material está compuesto de partículas monodominios, no interactuantes entre sí, las magnetizaciones de remanencia  $M_r(H_i)$  y  $M_d(-H_i)$ , verifican la siguiente relación:

$$I_d = 1 - 2I_r \quad (2.61)$$

conocida como ecuación o relación de Wohlfarth en la que  $I_d$  e  $I_r$  son las respectivas remanencias  $M_d$  y  $M_r$  normalizadas.

Si se grafica  $I_d$  vs  $I_r$  se obtienen curvas que, sobre la base de la relación de Wohlfarth, son utilizadas para interpretar las interacciones magnéticas en el material. Estas gráficas son conocidas como gráficas de Henkel o Henkel's Plot<sup>68</sup>. En un gráfico de Henkel, la relación de Wohlfarth (2.61) está representada por una línea recta de pendiente  $-2$ , que divide al gráfico en dos partes iguales. El apartamiento de las respectivas curvas con respecto a esta línea se interpreta como indicador de la existencia de interacciones magnéticas entre partículas o regiones magnéticas. Así, si la curva obtenida está por encima de esta línea, cuando  $I_d > 1 - 2I_r$ , se interpreta que la interacción es positiva o magnetizante, es decir que las regiones interactuantes tienden, por efecto de las interacciones, a alinearse paralelamente entre sí, mientras que si  $I_d < 1 - 2I_r$ , se interpreta que la interacción es negativa o desmagnetizante, es decir que las regiones interactuantes tienden a alinearse antiparalelamente entre sí.

En materiales reales las desviaciones de la relación de Wohlfarth pueden tomar diferentes formas, como se muestra en la figura 2.17, dependiendo del tipo de interacción que es dominante en el material. La curva A corresponde a un material en que las interacciones magnetizantes son dominantes, es decir que los

efectos de campo medio son importantes frente al desorden local. La curva B representa un material en el que los efectos de campo medio y el desorden local son comparables y compiten entre sí, dominando el primero a campos bajos y el segundo a campos altos. La curva C representa un material donde la interacción dominante es negativa o desmagnetizante, es decir que el desorden local es dominante sobre las otras interacciones magnéticas. La línea continua representa la relación de Wohlfarth para partículas no interactuantes.

Si bien ni Wohlfarth ni Henkel hacen referencia explícita a qué magnetización de remanencia es utilizada, lo anteriormente enunciado es válido para materiales en que el estado desmagnetizado ha sido alcanzado por medio de desmagnetización térmica, o ac. Esto fue mostrado por Vajda <sup>62</sup> utilizando el modelo de Preisach en partículas no interactuantes para establecer la relación entre  $I_d$  e  $I_r$  dependiendo del método mediante el cual fue alcanzado el estado desmagnetizado. Estas “relaciones de Wohlfarth” se muestran en la figura 2.18. Verificaciones experimentales de estas relaciones han sido realizadas por ejemplo por Cornejo <sup>47</sup> quien estudió el efecto del proceso de desmagnetización sobre los gráficos de Henkel, mostrándose en la figura 2.19 los resultados obtenidos para cintas de SmFeCo, partiendo del estado desmagnetizado obtenido por los diferentes métodos.

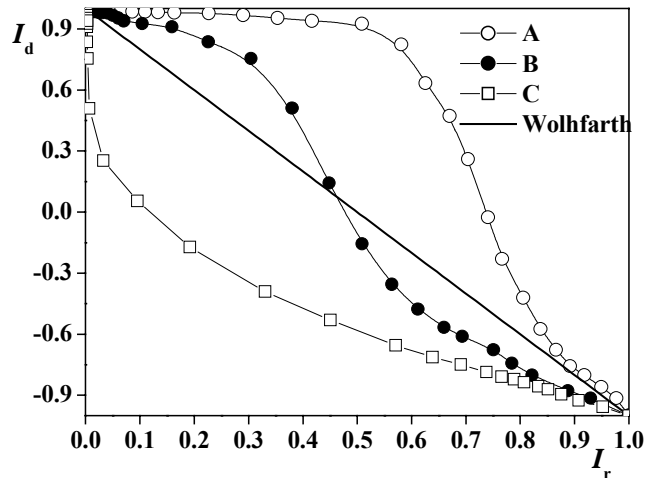
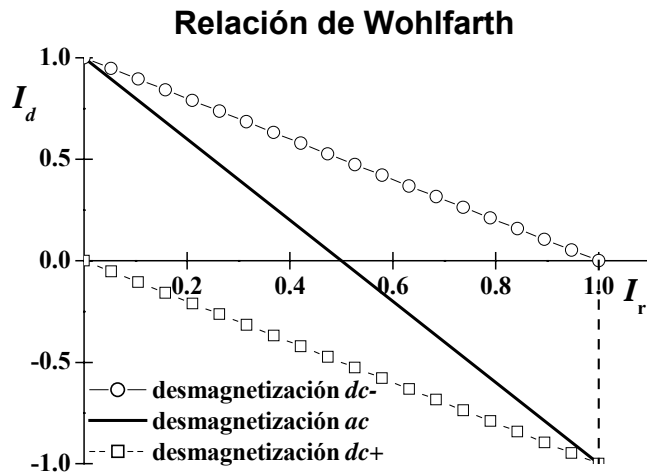
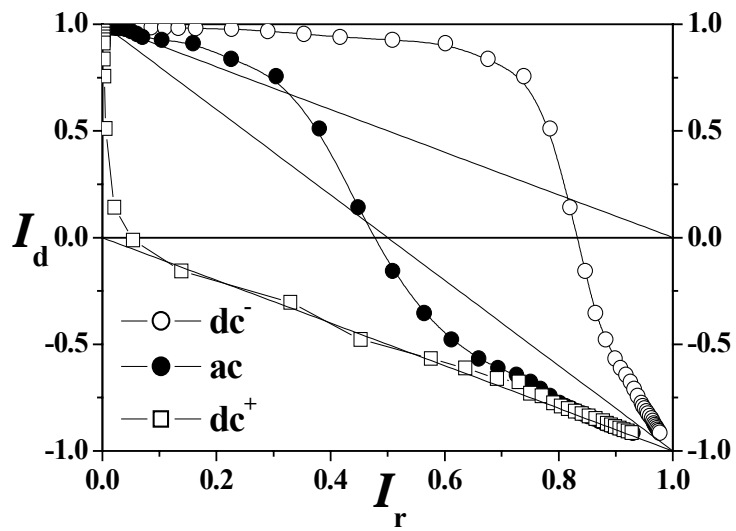


Figura 2.17 Gráficos de Henkel



**Figura 2.18** Relación de Wohlfarth dependiendo del método utilizado para llevar el material al estado desmagnetizado.



**Figura 2.19** Gráficos de Henkel de una muestra de SmFeCo para la muestra desmagnetizada  $ac$ ,  $dc^+$  y  $dc^-$  (gráfico perteneciente a Cornejo <sup>47</sup>).

Otra manera de encarar el análisis de las interacciones magnéticas son los denominados gráficos  $\Delta M$ , que relacionan, de manera similar a los gráficos de Henkel, las remanencias  $M_d$  y  $M_r$ . La magnetización de remanencia  $M_r(H_i)$  resulta

de aplicar un campo magnético  $H_i$  a un material en estado desmagnetizado (ac), reduciéndolo luego hasta cero, quedando el material en el estado caracterizado por el valor de la magnetización de remanencia dado por:

$$M_r(H_i) = \Delta M^+(H_i) \quad (2.62).$$

En tanto la magnetización de remanencia desmagnetizante  $M_d(H_i)$ , que resulta de llevar el material a saturación (positiva), para luego reducir el campo magnético aplicado hasta el valor  $(-H_i)$  y desde allí incrementarlo hasta cero, produce un estado de magnetización de remanencia que puede expresarse mediante la siguiente relación:

$$M_d(-H_i) = M_{rs} - 2\Delta M^-(H_i). \quad (2.63)$$

Donde  $M_{rs}$  es la magnetización que se obtiene luego de haber saturado la muestra y haber removido el campo magnético aplicado.

Si se considera que el material está formado por partículas no interactuantes, eso implica que la magnetización no depende del estado de magnetización previa del sistema, sino del campo aplicado, entonces aplicar y remover un campo  $\pm H_i$  produce el mismo efecto, es decir:

$$\Delta M^+(H_i) = \Delta M^-(-H_i). \quad (2.64)$$

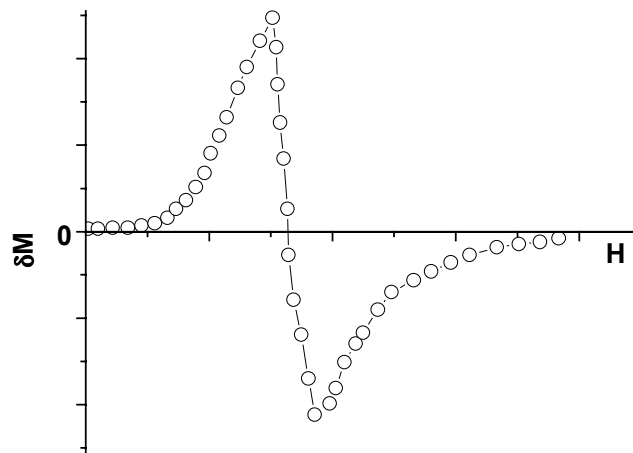
Utilizando esta ecuación y las ecuaciones (2.62) y (2.63) se obtiene nuevamente la relación de Wohlfarth:

$$M_d(-H_i) = M_{rs} - 2M_r(-H_i). \quad (2.65)$$

Para el caso de materiales donde las partículas tienen interacción magnética,  $\Delta M^+(H_i) \neq \Delta M^-(-H_i)$  y la diferencia entre  $\Delta M^+$  y  $\Delta M^-$  representa el incremento de la magnetización como consecuencia del incremento del volumen en el que la magnetización ha sido orientada por el campo  $H_i$  en el proceso de magnetización con relación al volumen donde se ha invertido la magnetización en el proceso de desmagnetización. Si se denomina a esta diferencia  $\delta M^\pm(H_i)$ , la misma puede ser expresada como:

$$\delta M^\pm(H_i) = M_r(H_i) - \frac{M_s}{2} + \frac{M_d(-H_i)}{2} \quad (2.66)$$

Al graficar  $\delta M^\pm$  vs  $H_i$  se puede visualizar el efecto de las interacciones en el material. Si se trata de partículas no interactuantes, entonces se obtiene una línea recta horizontal pues  $\delta M^\pm(H_i) = 0$  para todo  $H_i$ , si se trata de un material donde predominan las interacciones magnetizantes, la curva estará en el semiplano superior, mientras que si en el sistema predominan las interacciones desmagnetizantes, la curva estará en el semiplano inferior del gráfico. Para aquellos materiales donde el tipo de interacción que domina depende del valor del campo magnético aplicado, la curva será positiva mientras dominen las interacciones magnetizantes y será negativa mientras dominen las interacciones desmagnetizantes. Esta situación está esquematizada en la figura 2.20.



**Figura 2.20** Gráfico de  $\delta M^\pm$  representativo de un material donde las interacciones compiten según el valor del campo aplicado.





## Capítulo 3

### El modelo clásico de Preisach

#### 3.1 Introducción

F. Preisach<sup>69</sup>, propuso un modelo físico para simular las curvas de histéresis ferromagnéticas, abordando el problema desde un punto de vista puramente intuitivo. Se basa en algunas hipótesis plausibles con respecto a los mecanismos físicos de la magnetización. Por esta razón, el modelo de Preisach fue originariamente visto como un modelo físico de la histéresis, y actualmente es más conocido en el área de magnetismo. Sin embargo, el modelo de Preisach también se aplica al estudio de otros tipos de sistemas que también presentan histéresis, es decir, en los que el sistema no tiene una sola respuesta (*output*) frente a un único valor de campo externo aplicado (*input*). Paralelamente, D. H. Everett lo desarrolló para la adsorción. En la década de los 70, el matemático ruso M. Krasnoselskii separó este modelo de su significado físico y lo representó en una forma puramente matemática, similar a la descomposición espectral de los operadores. Como resultado, ha evolucionado una nueva herramienta matemática que puede usarse para la descripción de la histéresis de distintas naturalezas físicas.

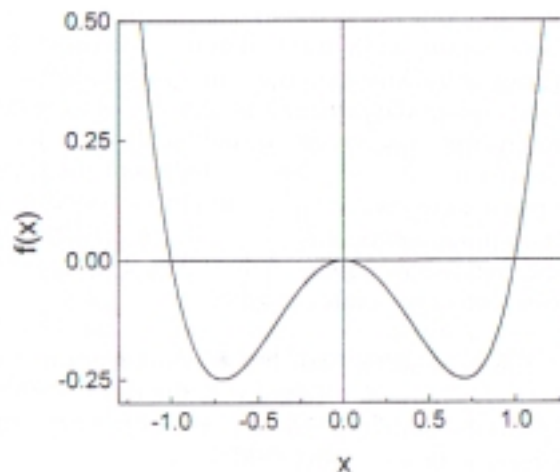
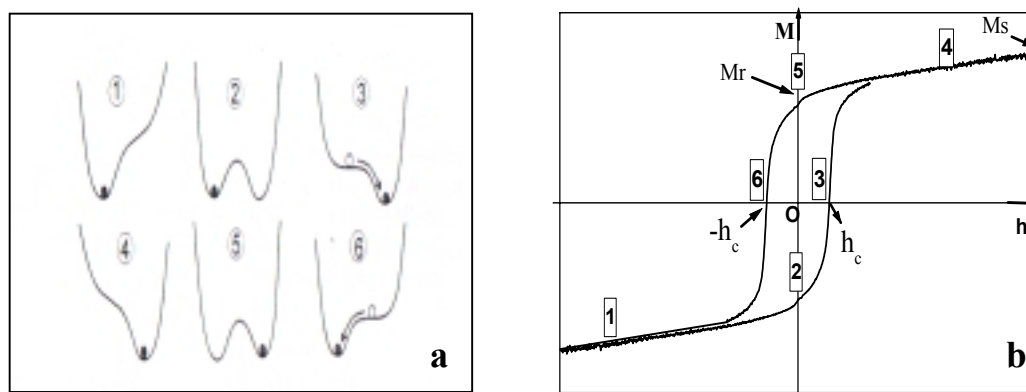


Figura 3.1 Energía libre de la unidad biestable.

En el modelo de Preisach, un material magnético es representado por una superposición de unidades biestables, es decir, unidades elementales (dominios, partículas o conglomerados de partículas) cuya energía libre en ausencia de campo externo presenta dos mínimos equivalentes, tal como se puede ver en la figura 3.1. Estos estados de mínima energía se modificarán según el campo aplicado, mostrándose el comportamiento cualitativo en la figura 3.2; si el campo magnético aplicado es lo suficientemente grande y negativo, la energía presenta un solo mínimo, cuando el campo magnético aplicado se incrementa desde menos infinito hasta un cierto valor ( $-h_c$ ), se forma un nuevo mínimo, cuando el campo magnético aplicado es igual a cero, entonces los dos mínimos son equivalentes, al llegar al valor  $h_c$  el mínimo en el que estaba inicialmente el sistema, se transforma en un punto de inflexión, por lo que el sistema se vuelve inestable y realiza espontáneamente un salto irreversible de Barkhausen hacia el estado de mínima energía. Al continuar aumentando el campo hasta infinito la energía presenta un solo mínimo (ver secuencia 1,2,3 de la figura 3.2). Similarmente ocurre este comportamiento si se parte desde un campo magnético infinito aplicado y se lo disminuye hasta menos infinito, con la diferencia que el salto irreversible de Barkhausen tiene lugar ahora en el valor ( $-h_c$ ) (ver secuencia 4,5,6 de la figura 3.2). El origen de la biestabilidad de estas unidades (que llamaremos unidades de Preisach) está relacionado con los saltos de Barkhausen. Cada uno de estos saltos implica que el sistema está dejando un estado metaestable a favor de algún otro estado de menor energía.



**Figura 3.2** a) Secuencias de curvas de energía libre al variar un campo magnético desde menos infinito hasta infinito y luego regresar a menos infinito. b) Ciclo de histéresis descrito por la magnetización al seguir la secuencia anterior.

Hay dos términos energéticos involucrados en el evento: el cambio de energía libre  $\Delta F$  entre el estado inicial y el final, y la cantidad de energía  $\Delta E$  disipada como calor durante el salto. El proceso de magnetización puede ser entendido entonces como una secuencia de saltos de Barkhausen, y si uno fuera capaz de seguir correctamente los cambios de energía mientras se da la secuencia, se podría tener una descripción bastante general de la histéresis. La principal dificultad de este caso es que no se conocen los principios generales que controlan la estadística de los saltos de Barkhausen ni los principios que controlan en qué proporción el trabajo realizado por las fuerzas externas se divide en energía almacenada y energía disipada, en cada secuencia de salto. La distribución de probabilidades  $p(\Delta E, \Delta F)$  de tener saltos caracterizados por  $\Delta E$ ,  $\Delta F$  es una propiedad inherente del sistema y que se denomina distribución de Preisach.

El perfil de energía más simple que da una representación clara de una inestabilidad de Barkhausen en una unidad de Preisach se muestra en la figura 3.3. La variable  $m$  representa un momento magnético característico involucrado en el problema, de manera que el estado de cada unidad está confinado al intervalo  $-\Delta m \leq m \leq \Delta m$  ( $\Delta m > 0$ ). La energía libre de cada unidad en ausencia de campo magnético aplicado queda determinada por sus valores en los puntos  $-\Delta m, 0, \Delta m$ , y se pueden expresar los respectivos valores en la forma  $(-h_u, \Delta m)$ ,  $(h_c, \Delta m)$  y  $(h_u, \Delta m)$ , donde  $h_u$  y  $h_c$  son los campos apropiados. Estos tres puntos se conectan por segmentos rectos, lo cual da los dos gradientes de energía característicos:  $h_u - h_c$  para  $m > 0$  y  $h_u + h_c$  para  $m < 0$ . La aplicación de un campo magnético externo origina cambios en el perfil de energía según se puede ver en la figura 3.3, debido a que los nuevos valores de la energía son  $(-h_u - H, \Delta m)$ ,  $(h_c, \Delta m)$  y  $(h_u - H, \Delta m)$ . Se pueden realizar esquemas más relistas de la energía, sin embargo las características distintivas de esta descripción deben conservarse, es decir que siempre se debe verificar que:

- La posición de los mínimos  $\pm \Delta m$  sea independiente del campo aplicado  $H$ .
- La altura de las barreras que separan los mínimos dependa linealmente de  $H$ .

Según los valores relativos de  $h_u$ ,  $h_c$  y  $H$ , la energía libre de la unidad de Preisach puede presentar uno o dos mínimos locales. Cuando  $H \geq h_u + h_c$  existe sólo un mínimo, en  $m = +\Delta m$ . Análogamente, cuando  $H \leq h_u - h_c$ , sólo  $m = -\Delta m$  es un mínimo. En los casos intermedios, es decir, cuando  $h_u - h_c < H < h_u + h_c$ , existen dos

mínimos (uno estable y otro metaestable). Este formalismo está desarrollado para valores de  $h_c > 0$ .

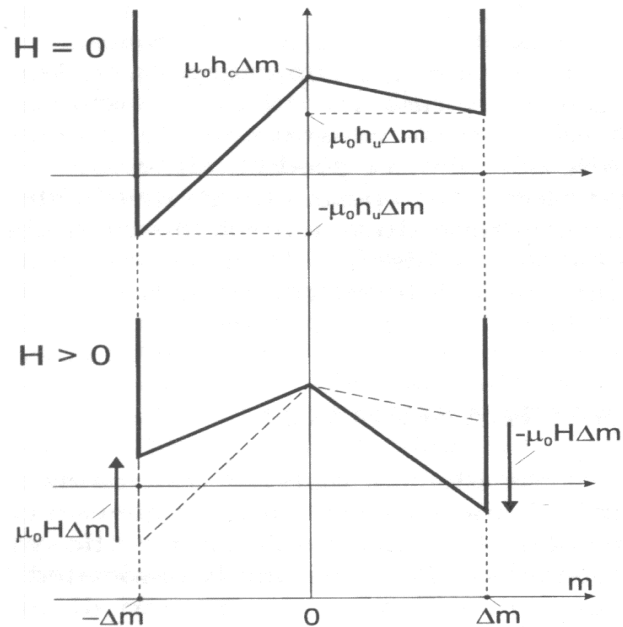
Si se introduce el llamado “plano de Preisach” con ejes  $h_c, h_u$ , una dada unidad de Preisach está identificada unívocamente por las coordenadas  $(h_c, h_u)$  en este plano. Entonces las condiciones de estabilidad enunciadas anteriormente pueden expresarse gráficamente de la siguiente forma (ver figura 3.4)

Si se subdivide el semiplano  $h_c > 0$  en las tres regiones de la figura, se obtiene:

Región I:  $h_u \geq H + h_c$ . Si el punto representativo de la unidad está en esta región, la unidad está con certeza en el estado  $m = -\Delta m$ , al que se denomina estado (-)

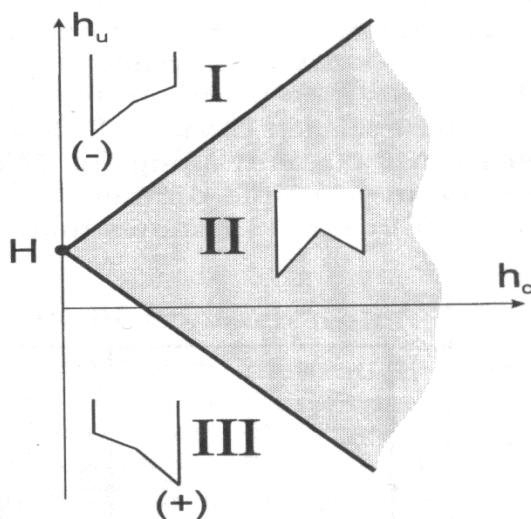
Región II:  $H - h_c < h_u < H + h_c$ . Si el punto representativo de la unidad está en esta región, tanto el estado  $m = -\Delta m$ , como el estado  $m = +\Delta m$  son localmente estables. El estado que ocupa la unidad depende de la historia del sistema.

Región III:  $h_u \leq H - h_c$ . Si el punto representativo de la unidad está en esta región, la unidad está con certeza en el estado  $m = +\Delta m$ , que se denomina estado (+).



**Figura 3.3** Esquema energético que caracteriza a una unidad biestable. Para una

unidad biestable sin campo aplicado (arriba). Para una unidad biestable en un campo aplicado  $H > 0$  (abajo).

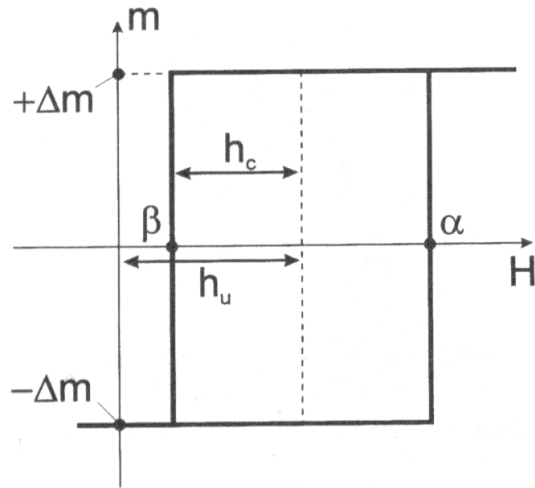


**Figura 3.4** Plano de Preisach con indicación de las regiones donde la energía libre tiene uno o dos mínimos. El límite de la región II es el conjunto de puntos donde ocurren los saltos de Barkhausen.

La región II es una región de metaestabilidad, y tiene la forma de un cono cuyo vértice está en el punto  $h_c = 0, h_u = H$ . A medida que el campo externo va cambiando en el tiempo, este cono de metaestabilidad se mueve hacia arriba o hacia abajo del plano de Preisach y un dado punto (que representa a una unidad en particular) puede pasar de una región a otra. El límite de la región II corresponde a los puntos donde pueden ocurrir los saltos de Barkhausen.

Si se considera un punto en particular en el plano de Preisach, de coordenadas  $(h_c, h_u)$  cuando el campo aplicado sea lo suficientemente grande y negativo ( $H \rightarrow -\infty$ ), el punto pertenecerá con certeza a la Región I. Al aumentar  $H$ , el punto ingresará primero en la Región II y luego, cuando  $H = h_c + h_u$ , pasará a la Región III. En este punto ocurre un salto de Barkhausen, y la unidad cambiará su magnetización de  $m = -\Delta m$  a  $m = +\Delta m$ , es decir la unidad pasará del estado (-) al estado (+). Consideraciones análogas pueden hacerse cuando el campo inicial aplicado es lo suficientemente grande y positivo ( $H \rightarrow +\infty$ ), y se disminuye; en este caso, el cambio de magnetización de  $m = +\Delta m$  a  $m = -\Delta m$  se da en  $H = h_u - h_c$ , es decir que la unidad pasa de su estado (+) al estado (-). Cuando estos dos procesos recién mencionados se realizan consecutivamente, la magnetización de la unidad describe el ciclo cuadrado que se muestra en la figura 3.5. Las unidades asociadas con distintos puntos del plano de Preisach describirán ciclos que difieran

tanto en su ancho como en su corrimiento a lo largo del eje  $H$ . En principio, también la altura de los ciclos  $\Delta m(h_c, h_u)$  puede diferir de una a otra unidad.



**Figura 3.5** Ciclo de histéresis cuadrado correspondiente a una unidad de Preisach.

Para trabajar en el plano de Preisach, usualmete se define el siguiente cambio de variables:

$$\alpha = h_u + h_c \quad , \quad \beta = h_u - h_c \quad (3.1)$$

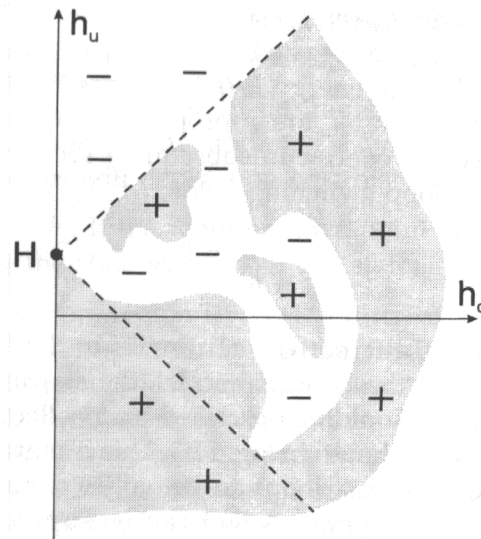
donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los campos críticos que determinan la transición de un estado al otro, y están sujetos a la condición  $\alpha \geq \beta$  (como se puede comprobar en la figura 3.5). En el caso de que la unidad de Preisach no tenga ninguna interacción con su entorno,  $\alpha$  y  $\beta$  deben ser iguales en módulo y signos opuestos (los ciclos elementales son simétricos). La interacción de la unidad con el desorden estructural propio de los materiales reales, está representada por el campo  $-h_u$  que actúa sobre la unidad, y hace que el ciclo esté desplazado del origen.  $h_c$  desempeña el rol de un campo coercitivo local.

## 3.2 Ensamble de unidades de Preisach

### 3.2.1 Modelo de Preisach

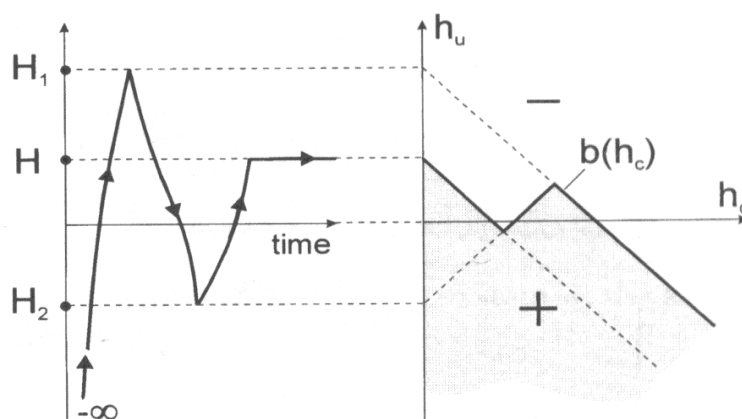
El modelo de Preisach supone que el proceso de magnetización puede describirse en términos de una colección de unidades bistables, distribuidas al azar en el plano de Preisach, que se invierten bajo la acción de un campo externo. Las reglas de estabilidad mencionadas anteriormente determinarán el estado de las unidades presentes.

Teniendo en consideración lo desarrollado en la sección anterior, es posible asegurar que los puntos en la Región I están en el estado (-) y los puntos en la Región III están en el estado (+), mientras que estado de los puntos en la región II está indeterminado. En principio, para definir el estado del sistema bajo la acción de un campo aplicado  $H$ , se debería especificar el estado de cada unidad perteneciente a la región II. Como se muestra en la figura 3.6, cualquier subdivisión de la región II en subregiones (+) y (-) es aceptable, y representa un estado metaestable del sistema. El número total de diferentes estados metaestables es  $2^N$ , donde  $N$  es el número de unidades que hay en la Región II. Sin embargo, no hace falta considerar todos los estados metaestables que pueden existir. Lo que realmente interesa es la conexión entre estados metaestables y las historias de campo, por lo que se debe centrar la atención en el rol que tiene el campo al seleccionar subclases particulares de estados metaestables. Para visualizar esto supongamos que inicialmente el campo aplicado tiene un valor negativo muy grande, entonces todas las unidades estarán en el estado (-). Cuando se aumenta el campo hasta un valor  $H_1$  como se muestra en la figura 3.7, el movimiento del cono de metaestabilidad es tal que todos los puntos por debajo de la línea  $h_u = H_1 - h_c$  cambiará su estado de (-) a (+). Si ahora el campo se disminuye de  $H_1$  a  $H_2$ , ocurrirán otros eventos de inversión (esta vez de (+) a (-)) que pueden ser



**Figura 3.6** Representación de un sistema en estado metaestable en el plano de Preisach.

determinados siguiendo la evolución del cono de metaestabilidad, y el resultado puede repetirse después de cada inversión de campo. El resultado es que cualquier historia arbitraria de campo que termine con el valor  $H$  generará una partición en el plano de Preisach en sólo una región (+) y sólo una región (-), separadas entre sí por una línea. Esta línea,  $b(h_c)$ , se origina en el punto ( $h_c = 0, h_u = H$ ), está contenida en el cono de metaestabilidad y se conforma de una cadena de segmentos de pendientes -1 y 1, alternadamente.



**Figura 3.7** Campo magnético aplicado en función del tiempo (izq.). Estados metaestables generados por la historia del campo aplicado (der.).

La forma de  $b(h_c)$  no depende del comportamiento detallado de la historia del campo  $H(t)$ , sino de la secuencia de puntos de inversión que éste alcanza. De esta forma, el sistema almacena información sobre los campos anteriores de una manera selectiva, y en consecuencia, diferentes historias de campos pueden originar un estado final idéntico.

Se pueden generar líneas  $b(h_c)$  que contengan una mezcla de segmentos arbitrariamente pequeños de pendientes alternadas, originadas a partir de una historia de un campo oscilante en el que el valor medio de la amplitud varía lentamente, en tiempos mucho mayores que un período de oscilación. Un ejemplo particular de esta situación es el estado desmagnetizado, logrado luego de aplicar un campo oscilante alrededor de cero, y de amplitud decreciente lentamente de infinito a cero. De modo de poder manejar historias de campo de este tipo, es conveniente extender el espacio de funciones admisibles  $b(h_c)$  a líneas continuas de pendientes  $-1 \leq \frac{db}{dh_c} \leq 1$ . Todas las líneas que no estén compuestas de



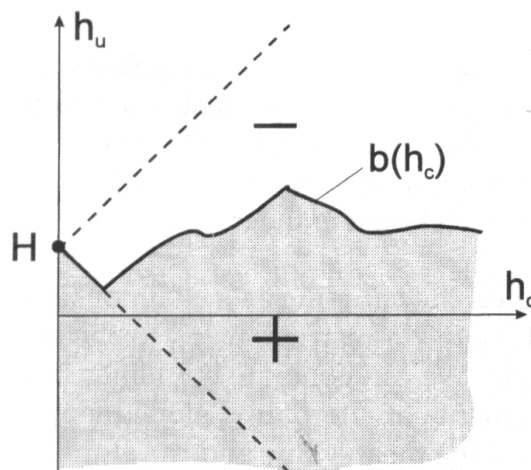
segmentos finitos con pendientes +1 o -1 serán interpretadas como límites apropiados de historias de campos oscilantes. Así, se puede definir el estado de Preisach de un sistema: si se limitan las consideraciones a estados generados por historias que comienzan en la saturación y que alcanzan un valor final  $H$ , entonces el estado de Preisach de un sistema está descrito por la línea de estado  $b(h_c)$ , con  $h_c \geq 0$ , que tiene las siguientes propiedades:

$$1. \quad H - h_c \leq b(h_c) \leq H + h_c$$

$$2. \quad -1 \leq \frac{db}{dh_c} \leq 1$$

$$3. \quad b(h_c = 0) = H$$

y cuya representación en el plano de Preisach se muestra en la figura 3.8.



**Figura 3.8** Estado metaestable generado por una historia de campo aplicado, que finalizó en el valor  $H$  (origen del cono).

### 3.2.2 Distribución de Preisach

#### 3.2.2.1 Propiedades

Dado un sistema descrito por una colección de  $N$  unidades de Preisach distribuidas uniformemente en el plano de Preisach, la magnetización media,  $M$ , del sistema resulta de la suma de las contribuciones que provienen de todas las unidades de la colección.

Si se considera la distribución estadística de unidades de puntos representativos en el plano de Preisach y sea  $n(h_c, h_u) dh_c dh_u$  el número de unidades de Preisach presentes en el elemento  $dh_c dh_u$  normalizadas resulta:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dh_c \int_{-\infty}^{\infty} n(h_c, h_u) dh_u = N. \quad (3.2)$$

La magnetización media del sistema en el estado especificado por una línea  $b(h_c)$  será:

$$M = \frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dh_c \left[ \int_{-\infty}^{b(h_c)} \Delta m(h_c, h_u) n(h_c, h_u) dh_u - \int_{b(h_c)}^{+\infty} \Delta m(h_c, h_u) n(h_c, h_u) dh_u \right], \quad (3.3)$$

donde  $V$  es el volumen del sistema. Como esta ecuación involucra sólo el producto  $\Delta m(h_c, h_u) n(h_c, h_u)$  podemos reformular esta expresión en términos de la distribución efectiva:

$$p(h_c, h_u) = \frac{\Delta m(h_c, h_u) n(h_c, h_u)}{N \langle \Delta m \rangle} \quad (3.4)$$

de norma  $\int_{-\infty}^{\infty} dh_c \int_{-\infty}^{\infty} p(h_c, h_u) dh_u = 1$ ,

donde  $\langle \Delta m \rangle$  es el momento magnético medio de una unidad, dado por

$$\langle \Delta m \rangle = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} dh_c \int_{-\infty}^{\infty} \Delta m(h_c, h_u) n(h_c, h_u) dh_u. \quad (3.5)$$

Entonces resulta:

$$M = M_s \int_0^\infty dh_c \left[ \int_{-\infty}^{b(h_c)} p(h_c, h_u) dh_u - \int_{b(h_c)}^\infty p(h_c, h_u) dh_u \right] \quad (3.6)$$

$$\text{donde } M_s = \frac{N \langle \Delta m \rangle}{V}. \quad (3.7)$$

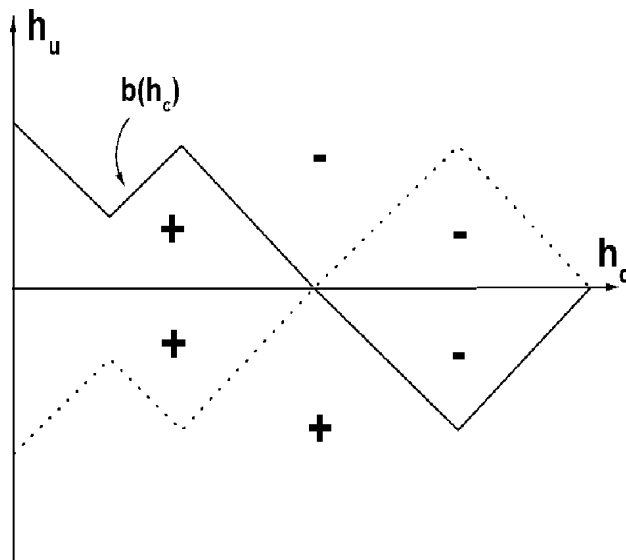
La ecuación (3.6) resume los aspectos fundamentales del *approach* de Preisach. La ecuación involucra dos funciones: la línea de límite  $b(h_c)$  que identifica el estado del sistema, y la función  $p(h_c, h_u)$  que contiene la información sobre las características microestructurales y magnéticas que afectan el proceso de magnetización. La ecuación (3.6) representa la ecuación constitutiva del material, que es dependiente de la historia a través de  $b(h_c)$ . La dependencia de  $M$  con  $H$  presentará histéresis. Esta dependencia está caracterizada por una memoria no local, ya que no es suficiente conocer los valores del campo y la magnetización para identificar el estado del sistema, sino que es necesario conocer la línea  $b(h_c)$ .

La función  $p(h_c, h_u)$  se llama la distribución de Preisach y expresa en términos precisos la distribución  $p(\Delta E, \Delta F)$  mencionada anteriormente, ya que  $h_c$  y  $h_u$  son proporcionales a la energía disipada o almacenada en el sistema luego de un salto de Barkhausen. La función distribución de Preisach debe satisfacer algunas propiedades:

**Propiedad de simetría** : Esta propiedad es necesaria para la correcta descripción de la simetría representada por las ramas superior e inferior de los ciclos de histéresis de los materiales reales, donde se verifica que  $M(H) = -M(-H)$ . Entonces  $p$  debe ser una función par de  $h_u$ , es decir  $p(h_c, h_u) = p(h_c, -h_u)$ , de manera que la ec. (3.6) puede escribirse como:

$$M = 2M_s \int_0^\infty dh_c \int_0^{b(h_c)} p(h_c, h_u) dh_u. \quad (3.8)$$

En este caso, sólo una porción limitada del plano de Preisach contribuye al valor de la magnetización  $M$ , tal como se muestra en la figura 3.9.



**Figura 3.9** Regiones, en el plano de Preisach, que contribuyen a la integral de la función distribución en la ecuación (3.7).

Las funciones  $b(h_c)$  y  $p(h_c, h_u)$ , contienen información del sistema; la primera identifica el estado del sistema y depende de la historia del material, la segunda brinda información sobre las características microestructurales y magnéticas que afectan el proceso de magnetización. La ecuación (3.7) que incluye a ambas funciones resume los aspectos fundamentales del modelo clásico de Preisach. El estado de Preisach de un sistema descrito por una línea  $b(h_c)$  es en general un estado metaestable, y se espera que relaje hacia el estado de equilibrio descrito por la línea  $b_{eq}(h_c) = H$ .

**Propiedad de factorización:** La descripción de Preisach se simplifica mucho siempre que la distribución se pueda separar en un producto de factores. De todas la factorizaciones compatibles con la propiedad de simetría, dos resultan de particular interés:

1. Cuando se cumple que:

$$p(h_c, h_u) = f(\alpha) f(-\beta) = f(h_c + h_u) f(h_c - h_u) \quad (3.9)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son los campos de inversión definidos en la ecuación (3.1). En general este tipo de factorización de la función distribución  $p$  se usa para describir sistemas en los que hay independencia estadística entre los distintos

campos en los que se dan los sucesivos saltos de Barkhausen, y si se considera que  $f$  es una Lorentziana, la distribución resulta:

$$p(h_c, h_u) = \frac{2}{\pi \sigma_c^2 H_0^2 \left( \frac{\pi}{2} + \arctg \frac{1}{\sigma_c} \right)} \frac{1}{\left[ 1 + \left( \frac{h_c + h_u - H_0}{\sigma_c H_0} \right)^2 \right] \left[ 1 + \left( \frac{h_c - h_u - H_0}{\sigma_c H_0} \right)^2 \right]} \quad (3.10)$$

2. Cuando se cumple que:

$$p(h_c, h_u) = f(h_c) g(h_u), \quad (3.11)$$

donde  $g$  es una función par de  $h_u$ . Se espera este tipo de factorización cuando se quiere describir un conjunto de unidades físicas individuales, como partículas magnéticas. En este caso, cada unidad por separado tiene un ciclo simétrico y la función  $f(h_c)$  está relacionada con la distribución de las coercitividades de las unidades individuales. Los efectos de interacción se describen con  $g(h_u)$ , que en general se describe bien con una gaussiana. Este tipo de factorización supone que no hay interferencia entre la coercitividad local y los efectos de interacción. En general, se utiliza una lognormal u otra gaussiana para  $f(h_c)$ . En el primer caso, se tendría:

$$p(h_c, h_u) = \frac{1}{2\pi \sigma_c \sigma_u H_0^2} \frac{H_0}{h_c} \exp \left[ -\frac{\ln^2(h_c / H_0)}{2\sigma_c^2} \right] \exp \left( -\frac{h_u^2}{2\sigma_u^2 H_0^2} \right) \quad (3.12)$$

Mientras que en el segundo caso se tendría:

$$p(h_c, h_u) = \frac{1}{2\pi \sigma_c \sigma_u H_0^2} \frac{2}{\operatorname{erf}(\sigma_c \sqrt{2}) + 1} \exp \left[ -\frac{(h_c - H_0)^2}{2\sigma_c^2 H_0^2} \right] \exp \left( -\frac{h_u^2}{2\sigma_u^2 H_0^2} \right) \quad (3.13)$$

De acuerdo a lo reportado por Basso<sup>61</sup> estas son las distribuciones esperadas cuando el proceso de magnetización dominante es el movimiento de las paredes de dominio en un potencial aleatorio.

### 3.2.2.2 Contribuciones reversibles

Pueden existir unidades de Preisach tales que su energía libre exhiba un solo mínimo en todo momento. Este tipo de unidades contribuye a la magnetización con una función (univaluada) de del campo  $M_{rev}(H)$ . Esta función, cuyos valores no dependen de la historia previa, describe procesos reversibles y puede ser simplemente sumada a la ecuación 3.8. Convenientemente, se la puede incluir en la distribución de Preisach, como una parte singular concentrada a lo largo del eje  $h_c = 0$ , es decir:

$$p(h_c, h_u) = p_{irr}(h_c, h_u) + p_{rev}(h_u)\delta(h_c) \quad (3.14)$$

donde  $p_{irr}$  corresponde a la unidad biestable de Preisach discutida anteriormente y  $p_{rev}$  es una función par de  $h_u$ , proporcional a la susceptibilidad reversible

$$\chi_{rev} = \frac{dM_{rev}}{dH}. \quad (3.15)$$

Entonces si se incluyen estas contribuciones reversibles la magnetización resulta:

$$M = 2M_S \int_0^\infty dh_c \int_0^{\phi(h_c)} p_{irr}(h_c, h_u) dh_u + M_S \int_0^H p_{rev}(h_u) dh_u. \quad (3.16)$$

### 3.2.2.3 Dependencia con la temperatura

La función distribución de Preisach  $p(h_c, h_u)$ , tiene una real dependencia con la temperatura debido a que la energía de los estados metaestables de cada unidad de Preisach estará eventualmente determinada por las contribuciones de la energía de anisotropía, intercambio o magnetostática; cada una de las cuales tiene una diferente dependencia con la temperatura.

### 3.3 Aproximación al equilibrio

Como se ha mencionado anteriormente, el estado de Preisach de un sistema descrito por una línea  $b(h_c)$ , en el plano de Preisach, es en general un estado metaestable, y se espera que relaje hacia el estado de equilibrio descrito por la línea  $b_{eq}(h_c) = H$ . Si existe una distribución de barreras de energía, es decir una distribución de energías de activación  $d(E)$ , que se corresponde con la distribución de Preisach  $p(h_c, h_u)$ , entonces la ecuación fundamental que describe la relajación 2.44 se traduce en el movimiento del límite entre estados relajados y sin relajar,  $E^*(t)$  2.46.

En la descripción de Preisach se tiene el movimiento de una línea de estado dependiente del tiempo  $b(h_c, t)$  (que delimita, en el plano de Preisach, las unidades de Preisach relajadas de las que aún no han relajado) que se va aproximando progresivamente al estado de equilibrio  $b_{eq}(h_c) = H$ . El acercamiento al equilibrio puede ser descrito en términos de  $b(h_c, t)$  cuando  $p(h_c, h_u)$  es aproximadamente constante en intervalos de  $h_u$  del orden del campo de fluctuación  $H_f = \frac{k_B T}{\Delta m}$  donde

$\Delta m$  es el momento magnético asociado con una unidad de Preisach. En general esta suposición está suficientemente justificada, por lo que la descripción en términos de  $b(h_c, t)$  es bastante acertada<sup>24</sup>.

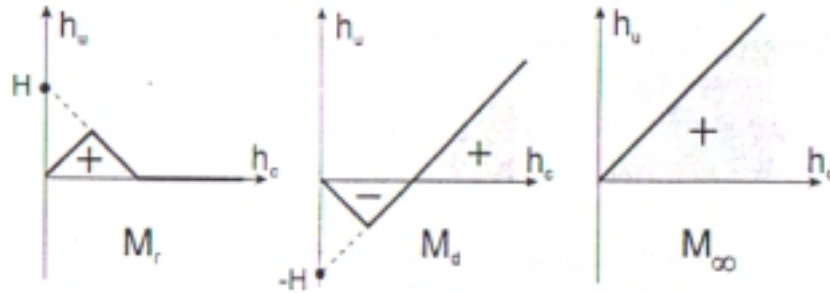
### 3.4 Propiedades de la remanencia

Las medidas de remanencia pueden ser vistas como una herramienta general para el estudio de las propiedades de la histéresis de un sistema, en particular para un sistema de Preisach. Es posible encontrar una relación entre las remanencias  $M_d$  y  $M_r$ , generadas por dos historias distintas de campos aplicados como se muestra en la figura 2.16.

Para obtener  $M_d$  se aplica un campo magnético  $H$  lo suficientemente grande para que el sistema alcance su magnetización de saturación, disminuyendo este campo hasta alcanzar el valor  $-H_i$ , para luego incrementarlo hasta que el campo aplicado sea nulo. El valor de la magnetización en este punto es  $M_d(H_i)$ . De manera similar, aunque partiendo desde el estado desmagnetizado, se incrementa el campo magnético aplicado hasta el valor  $H_i$  para disminuirlo luego hasta hacerlo nulo. En este punto se obtiene el valor de la magnetización  $M_r(H_i)$ .

Como ya fuera mencionado anteriormente, el estado desmagnetizado puede ser obtenido por desmagnetización térmica, es decir llevando al sistema por encima de su temperatura de Curie y luego enfriarlo lentamente en ausencia de

campo magnético, o por medio de la aplicación de campos magnéticos alternantes y de amplitud decreciente. Los estados generados por los procesos como los mostrados en la figura 2.16, para obtener la magnetización de remanencia isotérmica y desmagnetizante ( $M_r$ ,  $M_d$ ), tienen su correlato en el plano de Preisach, como se muestra en la figura 3.10.



**Figura 3.10** Representación de las remanencias en el plano de Preisach.

La relación existente entre los tres estados representados en la figura 3.10 puede ser mejor entendida si se considera la descomposición del plano de Preisach como se muestra en la figura 3.11. Pudiendo establecerse entonces que:

$$M_r = Q$$

$$M_d = -Q + R$$

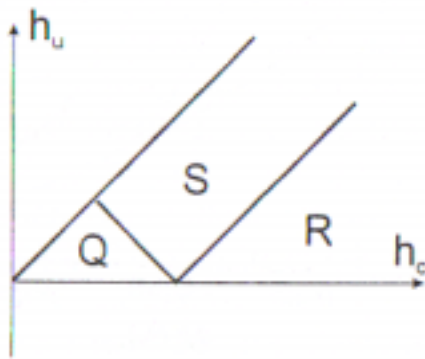
$$M_\infty = Q + R + S$$

Recombinando estas ecuaciones podemos reescribir :

$$M_d = M_\infty - 2M_r - S$$

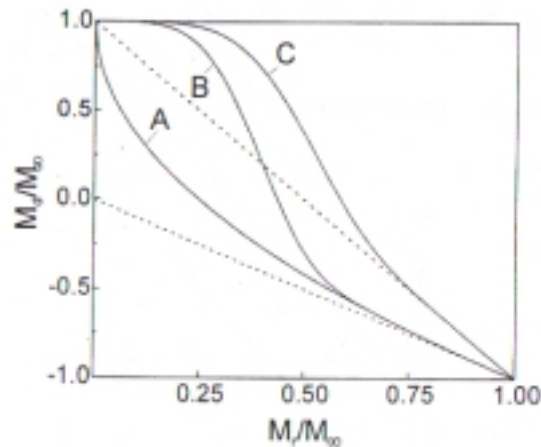
$$M_d = M_r + R$$





**Figura 3.11** Regiones del plano de Preisach involucradas en el cálculo de la remanencia.

Si se grafica  $M_d$  en función de  $M_r$  se obtiene el denominado gráfico de Henkel que se muestra en la figura 3.12, el cual es una poderosa herramienta para el estudio de las interacciones en un dado sistema. La línea punteada que divide al gráfico en dos mitades corresponde a la relación de Wohlfarth para partículas no interactuantes  $M_d = M_\infty - 2M_r$ . En la representación de Preisach las unidades que satisfacen esa ecuación corresponden a unidades de Preisach en las que los ciclos elementales están centrados alrededor de  $h_u = 0$  es decir que se puede interpretar directamente al campo  $h_u$  como el responsable de las interacciones en la representación de Preisach.



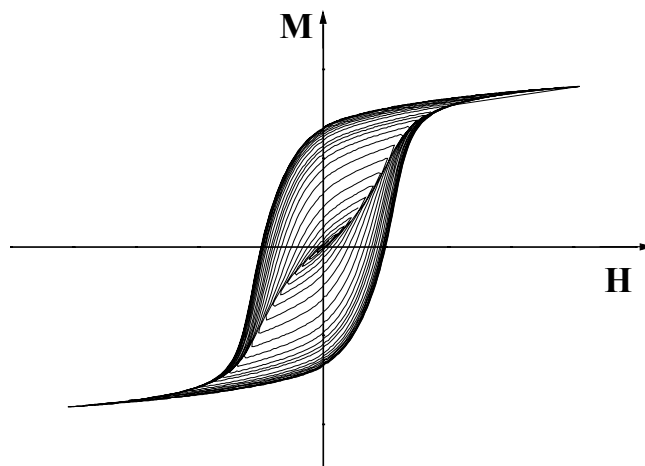
**Figura 3.12** Gráficos de Henkel cualitativos. A: Cuando el desorden local es dominante.  
 B: Cuando el desorden local y los efectos de campo medio son comparables.  
 C: Cuando los efectos de campo medio son dominantes

Las curvas A, B, C de la figura 3.12 representan sistemas de partículas interactuantes, correspondiendo la curva A a un sistema en el cual la interacción dominante es la correspondiente al desorden local; la curva B representa a un sistema en el cual compiten el desorden local y los efectos de campo medio; y la curva C describe a un sistema donde la interacción dominante corresponde a los efectos de campo medio.

### 3.5 Determinación experimental de la función distribución de Preisach

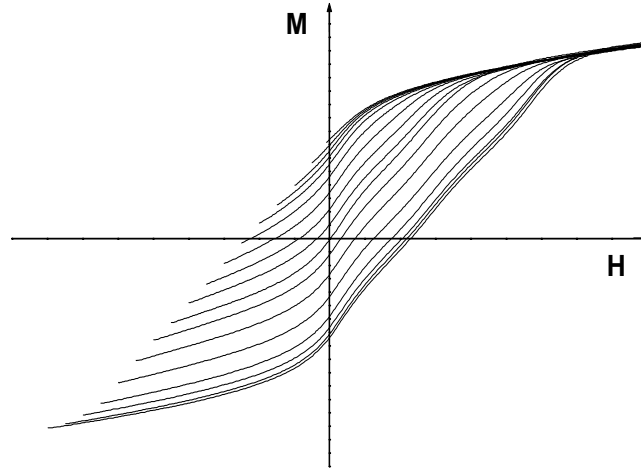
El modelo de Preisach es utilizado para simular curvas de magnetización o evaluar distintas propiedades de los sistemas magnéticos. Para esto es necesario conocer la función distribución de Preisach  $p(h_c, h_u)$ . Al tratar con muestras reales esta distribución se obtiene experimentalmente de dos maneras:

- a) A partir de un conjunto de ciclos menores (partiendo del estado desmagnetizado) como se muestra en la la figura 3.13.
- b) A partir de curvas de inversión de primer orden (partiendo de saturación), denominadas por la sigla de su nombre en inglés, “First Order Reversal Curves” (FORC), mostradas en la figura 3.14.



**Figura 3.13** Conjunto de ciclos menores utilizado para la determinación de la función

distribución de Preisach partiendo del estado desmagnetizado.



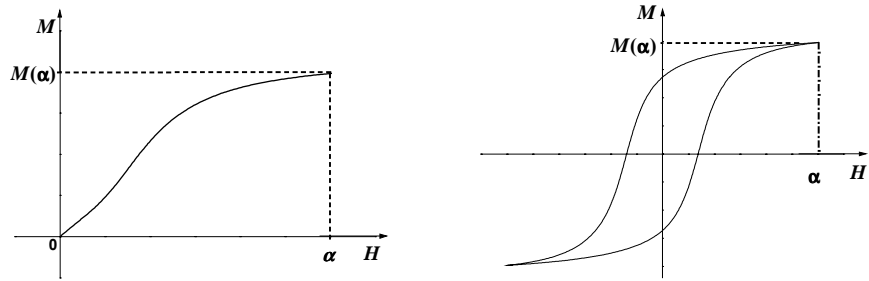
**Figura 3.14** Conjunto curvas de inversión de primer orden (FORC), utilizado para la determinación de la función distribución de Preisach .

Para determinación experimental de la función distribución de Preisach resulta conveniente trabajar en el plano  $(\alpha, \beta)$ , definido por  $\alpha = h_c + h_u$ ;  $\beta = h_u - h_c$  (ver figura 3.5) que son las variables que se pueden controlar en el experimento tal como se muestra en las figuras 3.17 y 3.14.

Analicemos el procedimiento del caso “a”, es decir que para obtener la función distribución de Preisach se utiliza un conjunto de ciclos menores, partiendo del estado desmagnetizado. Entonces si se considera que se comienza desde un estado magnetizado “ac” y se aplica un campo magnético, incrementándolo hasta llegar a un valor  $H = \alpha$ , y se realiza el ciclo menor entre  $-\alpha \leq H \leq \alpha$  como se muestra en la figura 3.15, entonces la magnetización  $M(\alpha)$  puede ser calculada como:

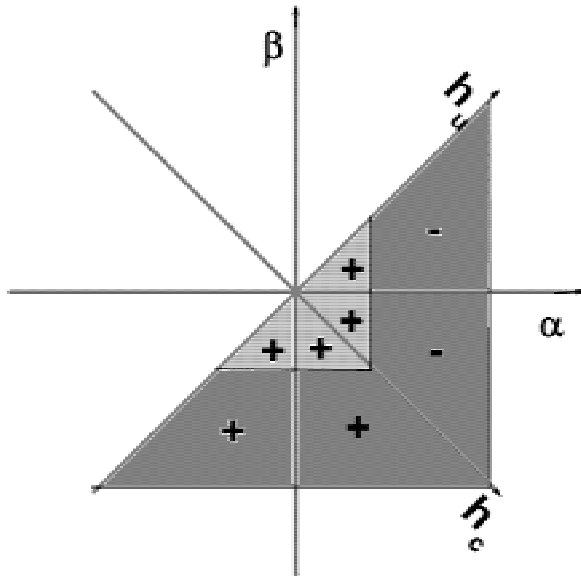
$$M(\alpha) = 2 \int_0^{\alpha} \left[ \int_{-\alpha'}^{\alpha'} f(\alpha', \beta) d\beta \right] d\alpha' \quad (3.17)$$

donde :  $f(\alpha', \beta') = M_s p(\alpha', \beta')$  (3.18)



**Figura 3.15.** Magnetización inicial y ciclo menor correspondiente a un campo máximo aplicado  $\alpha$ .

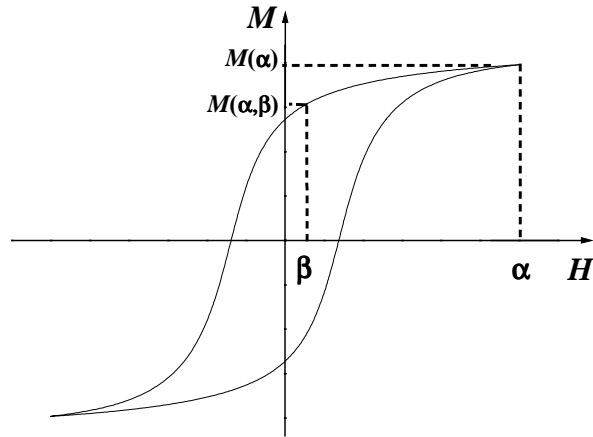
El estado del sistema, en el plano de Preisach, correspondiente a este estado  $M(\alpha)$  luego de realizado el ciclo menor como el mostrado en la figura 3.15 (der), se muestra en la figura 3.16.



**Figura 3.16** Estado en el plano de Preisach, que representa  $M(\alpha)$  luego de realizado el ciclo menor de la figura 3.15.

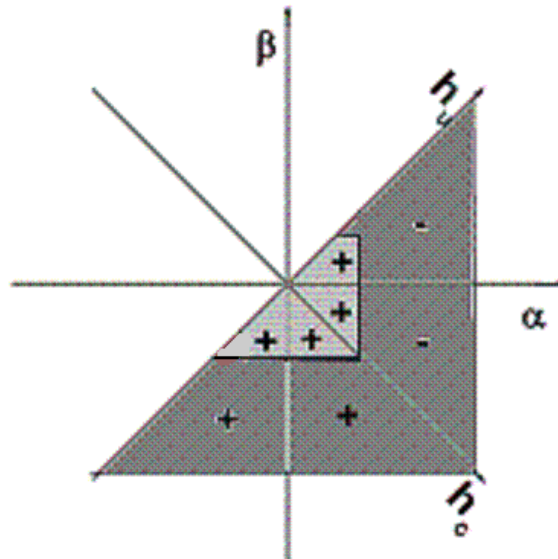
La magnetización  $M(\alpha, \beta)$  en la parte superior del ciclo menor para valores  $\beta$  tales que  $-\alpha \leq \beta \leq \alpha$ , ver figura 3.17, es:

$$M(\alpha, \beta) = M(\alpha) - 2 \int_{\beta}^{\alpha} d\alpha' \int_{\beta}^{\alpha'} f(\alpha', \beta') d\beta'. \quad (3.19)$$



**Figura 3.17** Magnetización  $M(\alpha, \beta)$  en el ciclo menor con campo máximo aplicado  $H = \alpha$ .

Esta situación expuesta en el plano de Preisach, está representada en la figura 3.18.



**Figura 3.18** Representación en el plano de Preisach de la magnetización  $M(\alpha, \beta)$ .

Para la rama superior del ciclo, la susceptibilidad total puede expresarse mediante la ecuación:

$$\chi_{tot} = \frac{dM(\alpha, \beta)}{dH}. \quad (3.20)$$

Si se considera que el campo aplicado al recorrer la rama superior del ciclo es  $\beta$ , entonces al derivar con respecto a  $\beta$ , se obtiene:

$$\chi(\alpha, \beta) = \frac{\partial M(\alpha, \beta)}{\partial \beta}. \quad (3.21)$$

Es decir, reemplazando  $M(\alpha, \beta)$  por su expresión en la ecuación 3.19 resulta:

$$\chi(\alpha, \beta) = 2 \int_{\beta}^{\alpha} d\alpha' f(\alpha', \beta). \quad (3.22)$$

Si se toma la derivada con respecto al campo máximo aplicado  $\alpha$ , se tiene que:

$$\frac{\partial \chi(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} = 2f(\alpha, \beta), \quad (3.23)$$

es decir, despejando  $f(\alpha, \beta)$

$$f(\alpha, \beta) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 M(\alpha, \beta)}{\partial \alpha \partial \beta}. \quad (3.24)$$

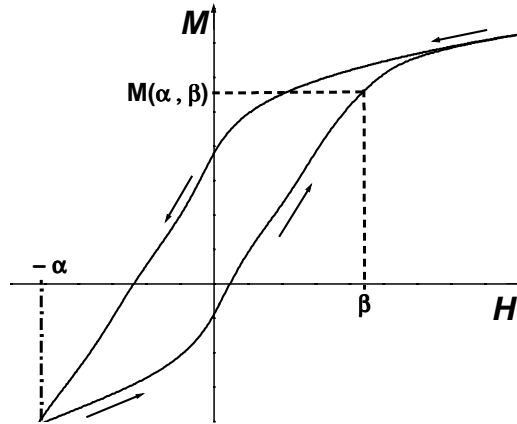
Y reemplazando  $m(\alpha, \beta)$ , por la ecuación 3.18 resulta:

$$p(\alpha, \beta) = \frac{1}{2M_s} \frac{\partial^2 M(\alpha, \beta)}{\partial \alpha \partial \beta}. \quad (3.25)$$

Esta expresión relaciona los valores de la magnetización  $M(\alpha, \beta)$  de los ciclos menores, que depende del campo máximo  $\alpha$  y del campo  $\beta$  dentro de cada ciclo, con la función de distribución de Preisach  $p(\alpha, \beta)$ . Es decir que a partir de la medición de los ciclos menores, se puede realizar la determinación experimental de la distribución de Preisach.

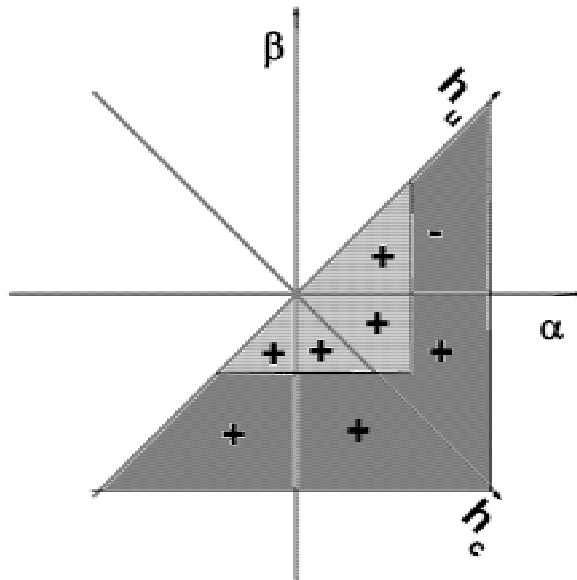
Analicemos ahora el caso “b”, es decir que se desea obtener la distribución de Preisach a partir de curvas de inversión de primer orden (FORC). Entonces partiendo de saturación, el campo es reducido hasta un valor  $H = -\alpha$  y luego

llevado a saturación nuevamente, como se muestra en la figura 3.19. El estado de este proceso en el plano de Preisach esta esquematizado en la figura 3.20.



**Figura 3.19.** Magnetización en función de las variables  $\alpha$  y  $\beta$ .

Si se considera la definición de susceptibilidad total, como la pendiente local de una curva de remagnetización <sup>41</sup> entonces nuevamente se obtiene la ecuación 3.20, que con el mismo análisis permite obtener la distribución de Preisach mostrada en la Ecuación 3.25.



**Figura 3.20** Representación en el plano de Preisach de la magnetización  $M(\alpha, \beta)$ .



**Parte II    Viscosidad magnética e Interacciones  
magnéticas en ferritas de Bario**



## Capítulo 4

### Propiedades de la Ferrita de Bario

#### 4.1 Propiedades cristalográficas

La hexaferrita de bario tiene la estructura cristalina de la magnetoplumbita de tipo M cuya fórmula química es  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  o  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siendo este óxido una simple mezcla de BaO (óxido de bario) y  $6\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita). Está indicado como M en la arista izquierda del diagrama de fases de la figura 4.1.

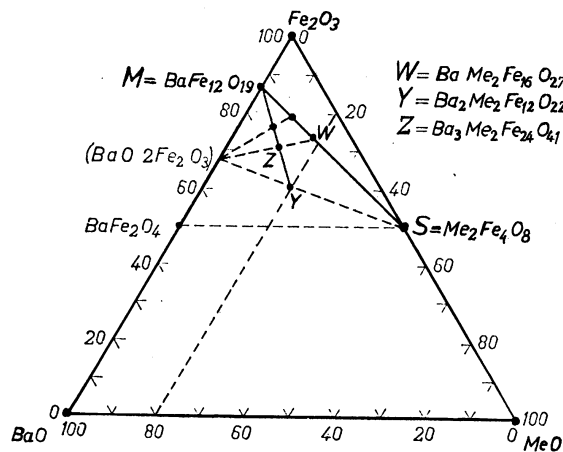
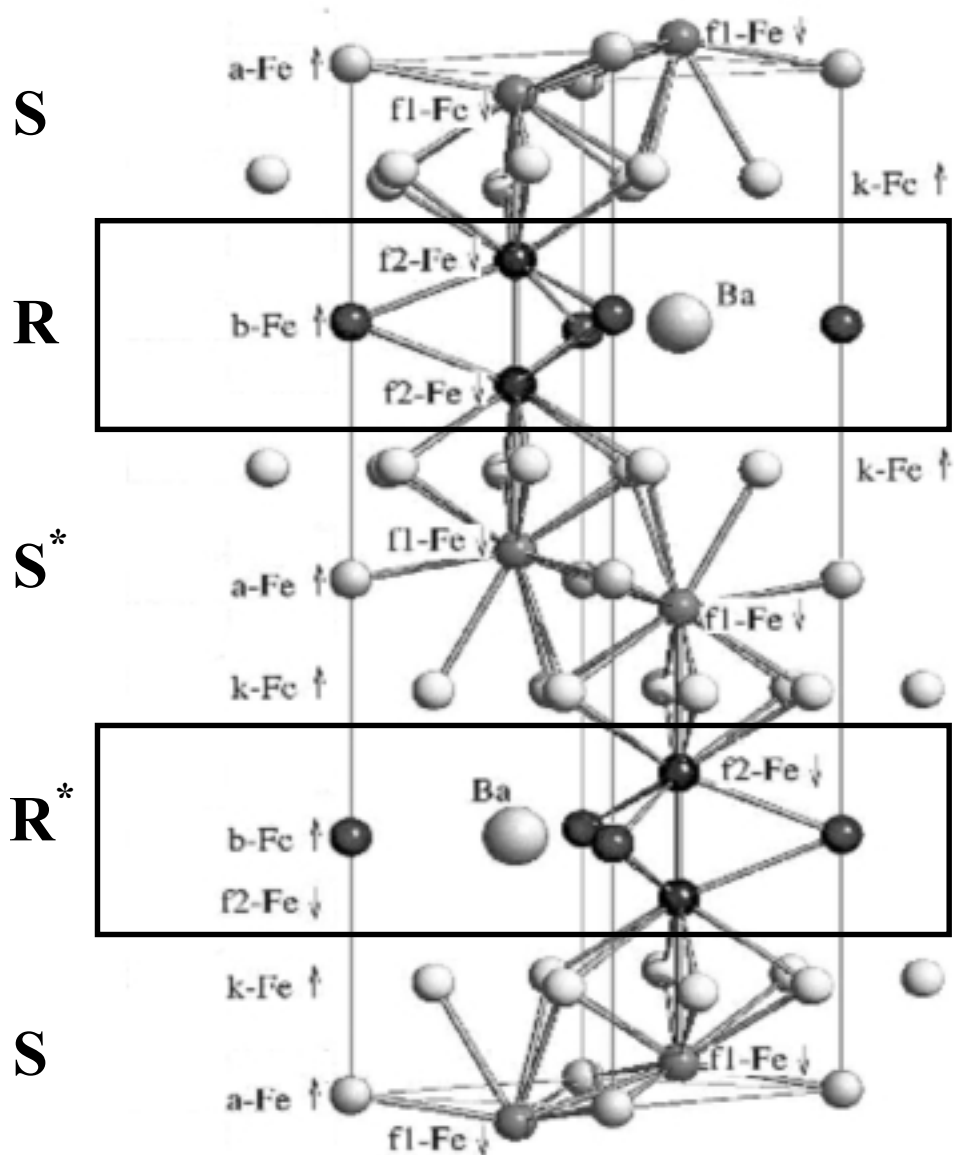


Figura 4.1 Diagrama de fase ternario para ferritas hexagonales, S Chicazumi <sup>53</sup>.

La estructura cristalina de la hexaferrita de bario (fase M) se muestra en la figura 4.2. La celda unidad de la fase M está constituida por 10 capas de iones de oxígeno, con 4 iones por capa; en dos de estas capas un ion de oxígeno es sustituido por uno de bario, lo que es posible debido a que sus radios iónicos son comparables (1.43 Å para el ion Ba<sup>+2</sup> y 1.32 Å para el ion O<sup>-2</sup>). Además, el radio del ion Fe<sup>+3</sup> 0.6 Å es mucho menor, por lo que el ion Ba<sup>+2</sup> resulta demasiado grande para entrar en el sitio intersticial de la red con empaquetamiento compacto. Este empaquetamiento compacto de los iones, va cambiando a lo largo del eje c de la estructura, distinguiéndose cuatro zonas alternadas: dos de ellas de empaquetamiento hexagonal compacto, denominados bloques R, siendo las que

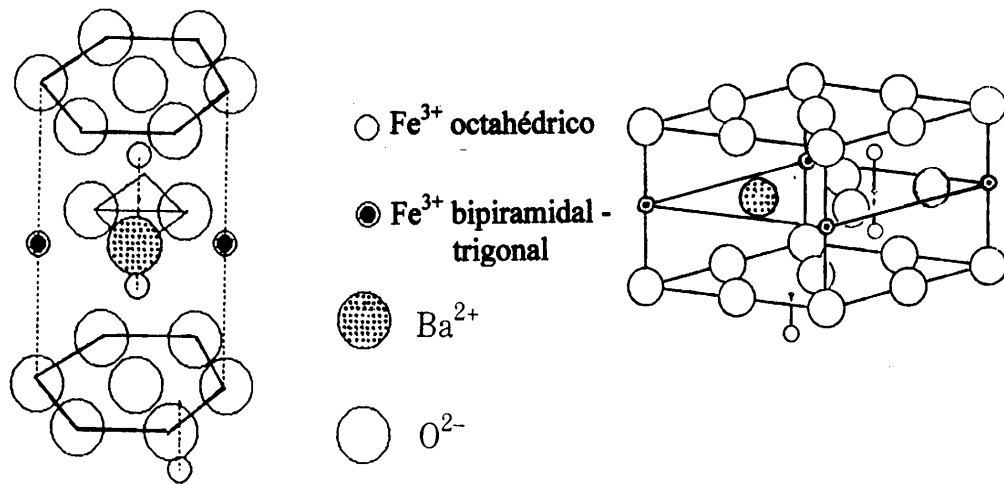
contienen iones  $\text{Ba}^{+2}$  y  $\text{Fe}^{+3}$ , (mostrada en la figura 4.3) y otras dos zonas con empaquetamiento cúbico centrado en las caras denominadas bloques S, de estructura espinel con dirección [111] orientada paralela al eje **c**, conteniendo sólo iones  $\text{Fe}^{+3}$ , (mostrada en la figura 4.4). Las capas denotadas S\* y R\* tienen el mismo arreglo atómico de las capas S y R pero rotadas un ángulo de  $180^\circ$



alrededor del eje **c**.

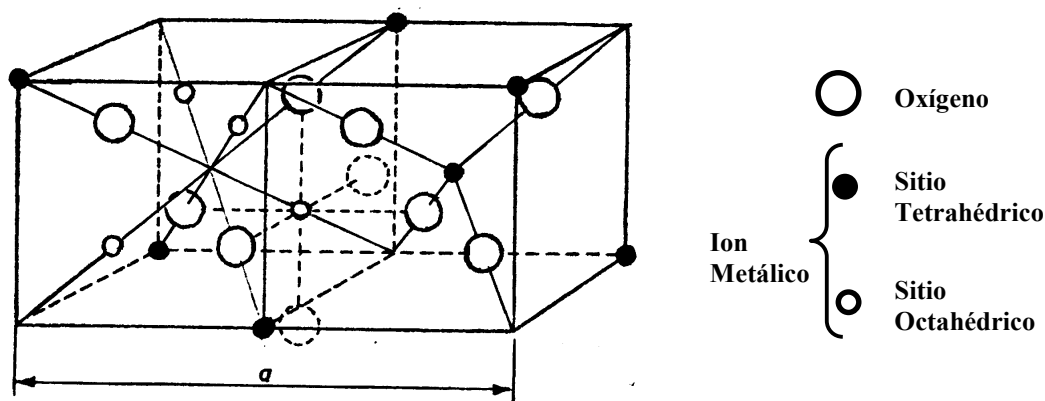
**Figura 4.2** Estructura de la celda unidad de la hexaferrita de bario formada por dos unidades de la fórmula química de  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  en la cual el eje **c** coincide con el eje vertical de la figura. Los iones oxígeno de las subredes de empaquetamiento compacto se han omitido para darle mayor claridad a la figura.

Como fue mencionado anteriormente, la capa que contiene el ion Ba está empaquetada hexagonalmente con respecto a dos capas de oxígeno a cada lado. Las cuatro capas de oxígeno entre las dos que contienen Ba están empaquetadas cúbicamente. El plano basal que contiene al ion de Ba actúa como plano de reflexión del bloque R, y en consecuencia los bloques (S y S\*) que preceden y suceden a los bloques R deben estar rotados en 180° uno con respecto al otro. Esta también es la razón de por qué la celda elemental de la estructura M contiene 10 y no 5 capas de oxígeno.



**Figura 4.3** Estructura cristalina de los bloques de tipo R.

En general, cuando se pasa por un bloque R en la estructura, los siguientes bloques deben estar rotados 180° alrededor del eje *c*, es decir que para encontrar la situación original se debe atravesar un segundo bloque, siendo entonces la estructura cristalográfica de M descrita como RS\*R\*S, y por lo tanto la celda elemental contiene un número de iones correspondientes a dos fórmulas químicas de hexaferrita de bario es decir 2(BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>). Los iones de Hierro (Fe<sup>+3</sup>) ocupan cinco tipos distintos de sitios intersticiales que están representados en la figura 4.2 con distintos símbolos. De estos sitios, tres de ellos tienen coordinación octahédrica, (son los denominados k, a y f<sub>2</sub>); uno tiene coordinación tetraédrica (denominado f<sub>1</sub>), y el restante sitio tiene coordinación de simetría cinco (denominado b). Los números en la nomenclatura que indica los distintos sitios en la figura de la celda unidad de la hexaferrita de bario, (figura 4.2), se refieren al número de iones Fe<sup>+3</sup> por celda unidad en esa ubicación.



**Figura 4.4** Estructura cristalina de dos octantes de la estructura espinel.

El sitio intersticial de simetría cinco no se encuentra en los espineles y está rodeado por cinco iones de oxígeno, constituyendo una doble pirámide trigonal. Estos sitios se dan en las mismas capas donde se encuentra el Ba y pueden compararse a los sitios tetrahédricos si se considera lo siguiente: en la estructura hexagonal dos sitios tetrahédricos son adyacentes y para estos dos sitios sólo hay un ion metálico disponible; ahora este ion metálico ocupa una posición intermedia entre los dos sitios tetrahédricos, entre los tres iones de oxígeno. Acorde a los parámetros ideales, el espacio disponible en esta configuración es extremadamente pequeño, lo que implica que los tres iones de oxígeno seguramente están desplazados fuera de sus correspondientes posiciones.

En el bloque R dos sitios octahédricos adyacentes están ocupados por iones de hierro, aunque en esta situación hay dos iones disponibles, por lo que no se da un entorno anormal como el del caso anterior. El hecho de que la situación no se da a la inversa, es decir, que haya dos sitios tetrahédricos ocupados y sólo un ion disponible para dos sitios octahédricos, se debe a que un entorno octahédrico es energéticamente más favorable que uno tetrahédrico (tiene mayor número de coordinación). Incluso, dos iones en sitios octahédricos adyacentes están más separados entre sí de lo que estarían si hubieran ocupado dos sitios tetrahédricos, respectivamente.

## 4.2 Propiedades Magnéticas

La ferrita o hexaferrita de Ba es una magnetoplumbita de tipo M que cristaliza en una estructura ferrimagnética caracterizada por una temperatura de Curie  $T_C = 450$  °C, magnetización de saturación entre  $68^{70} - 71^{71}$  emu/g y coercitividad entre 1,5 KOe, ( reportada para hexaferritas de bario comerciales por S Chicazumi <sup>53</sup> ) y

6.6 KOe (reportada para hexaferritas de bario optimizadas, por Dufour <sup>72)</sup> según el método de preparación.

En el año 1957, Gorter<sup>73</sup> describió por primera vez la estructura magnética de la hexaferrita de bario. Los momentos magnéticos de los iones de hierro se acomodan paralelamente al eje *c* de la estructura hexagonal, pero con distintos sentidos según la subred en que se encuentren, como está señalado en la figura 4.2. A una dada temperatura la magnetización resultante  $M(T)$  de la hexaferrita de bario por fórmula unidad (f.u.) puede ser aproximada por una simple suma, de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$M(T) = 6m_{12k}(T) - 2m_{4f1}(T) - 2m_{4f2}(T) + m_{2a}(T) + m_{2b}(T) \quad (4.1)$$

donde  $m_i$  representa el momento magnético de un ion  $Fe^{+3}$  en un sitio intersticial de tipo *i*. Si le consideramos a cada ion  $Fe^{+3}$  un momento magnético de 5 magnetones de Bohr ( $5 \mu_B$ ) a 0 °K se obtiene para la hexaferrita de Ba pura a esta temperatura una magnetización neta de  $20 \mu_B$  por f.u.. Este valor resulta cercano al obtenido para la magnetización de saturación a temperaturas de hidrógeno líquido, mientras que a temperatura ambiente la magnetización específica de saturación es aproximadamente  $\sigma = 70$  emu/g, lo que equivale a una composición de alrededor de 14 magnetones de Bohr por fórmula unidad.

En la Tabla 4.1 se resumen algunas propiedades cristalográficas y magnéticas de las cinco subredes entre las cuales se distribuyen los iones magnéticos  $Fe^{+3}$  de la hexaferrita de bario.

Subred	Coordinacion	Bloque	Iones por f.u.	Orientacion del Spin
<b>f<sub>1</sub></b>	<b>Tetraédrica</b>	<b>S</b>	<b>2</b>	<b>Down</b>
<b>f<sub>2</sub></b>	<b>Octaédrica</b>	<b>R</b>	<b>2</b>	<b>Down</b>
<b>k</b>	<b>Octaédrica</b>	<b>S – R</b>	<b>6</b>	<b>Up</b>
<b>a</b>	<b>Octaédrica</b>	<b>S</b>	<b>1</b>	<b>Up</b>
<b>b</b>	<b>Simetría 5</b>	<b>R</b>	<b>1</b>	<b>Up</b>

**Tabla 4.1** Propiedades cristalográficas y magnéticas de los iones magnéticos de la hexaferrita de Bario.

La anisotropía magnetocristalina de la ferrita de Ba es uniaxial a pesar de la presencia en la celda unidad de los bloques S (que son de simetría cúbica) por lo cual puede ser expresada a través de la ecuación:

$$E_a = K_{u1} \text{sen}^2 \theta + K_{u2} \text{sen}^4 \theta + K_{u3} \text{sen}^6 \theta + K_{u4} \text{sen}^6 \theta \cdot \cos 6\phi + \dots \quad (4.2)$$

La constante  $K_{u1}$  medida a temperatura ambiente para hexaferrita de bario ha sido reportada con valores entre  $K_{u1} = 40,2 \times 10^6$  GOe ( $3,2 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>) Chikazumi<sup>53</sup>, Kojima<sup>71</sup> para un monocristal y  $K_{u1} = 31,4 \times 10^6$  G Oe ( $2,5 \times 10^6$  erg/cm<sup>3</sup>) Bertotti<sup>24</sup> en muestras policristalinas. En general puede decirse que la fuerza coercitiva de los imanes de hexaferritas (tanto los sinterizados como los polvos compactados) se origina en el comportamiento de las partículas monodominio con anisotropía magnetocristalina uniaxial. De acuerdo a lo desarrollado en las consideraciones teóricas anteriores, el modo de inversión de la magnetización esperado para partículas monodominio es la rotación coherente. Sin embargo, si se supone este modo de inversión considerando que no existe ningún efecto de interacción, los valores experimentales no concuerdan con los valores predichos teóricamente. Existen numerosos trabajos que intentan explicar el comportamiento observado en los procesos de magnetización de la ferrita de bario; por ejemplo Bottoni<sup>74</sup> dedujo la existencia de cadenas de partículas en polvos de hexaferrita de Ba que de cierta manera “apantallan” el modo de rotación uniforme. Otros autores como Aharoni<sup>75</sup> y Haneda<sup>76</sup> concluyeron que, en polvos de hexaferrita de bario, además de la rotación coherente también hay que considerar el movimiento de paredes de dominios, incluso cuando el tamaño de las partículas sea muy próximo al tamaño crítico de monodominio  $D_c$ . Atribuyen las posibles causas de esto a la presencia de defectos cristalinos, presencia de otras fases, cambios locales en la anisotropía, o inhomogeneidad del campo magnético debido a la forma irregular de las partículas.

Por lo anteriormente mencionado, al estudiar los procesos de magnetización en polvos de hexaferrita de bario, deben tenerse en cuenta estos factores, ya que, en definitiva, el mecanismo de inversión de la magnetización dominante en la muestra presentaría una fuerte dependencia con el método de preparación de la hexaferrita de bario objeto de estudio. Este es un punto que no está cerrado, y por el contrario aún es objeto de investigación<sup>71</sup>.

### 4.3 Métodos de preparación

Existen muchos métodos para sinterizar hexaferrita de bario: *glass crystallisation*<sup>70</sup>, coprecipitación química<sup>77</sup>, síntesis hidrotérmica<sup>78</sup>, técnica de mezcla líquida<sup>79</sup>, el método cerámico y otros en desarrollo<sup>72</sup>.

La forma más tradicional de obtener distintos óxidos hexagonales ferrimagnéticos, en particular la hexaferrita de bario en forma de polvo o en un estado policristalino sinterizado es a través de la reacción en estado sólido que se produce al calcinar una mezcla de los óxidos constitutivos o de compuestos que se oxidan fácilmente en presencia de calor. En general se utilizan como polvos



precursores el carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ ) y la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); pero también se emplean oxalatos, sulfatos, clorhidratos, nitratos o hidróxidos que se usan para propósitos específicos.

Las condiciones apropiadas para la reacción, como temperatura máxima, atmósfera, tiempo de recocido y rampa de enfriamiento, deben ser elegidas de acuerdo con el diagrama de fases. Sin embargo, los compuestos de tipo M en general, se pueden obtener usualmente realizando un tratamiento térmico entre 800 y 1200 °C, en atmósfera de aire, durante lapsos de tiempo entre 1 hora y 4 horas colocando a temperatura ambiente luego de retirar los polvos del horno<sup>72</sup>.

Los procesos de formación de las reacciones han sido estudiados por muchos autores. En particular, la fase espinel  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aparece como el primer producto de reacción importante de los óxidos, a los 555 °C. Alrededor de los 700 °C la presencia de hematita y carbonato de bario se reduce drásticamente para dar comienzo a la formación de la fase M, que mantiene su preponderancia entre los 900 y 1300 °C según lo reportado por Wullkopf<sup>80</sup>. A pesar de que la presencia de hematita disminuye notablemente a estas temperaturas, su presencia es detectable hasta los 1100 °C.



## Capítulo 5

### Producción de muestras

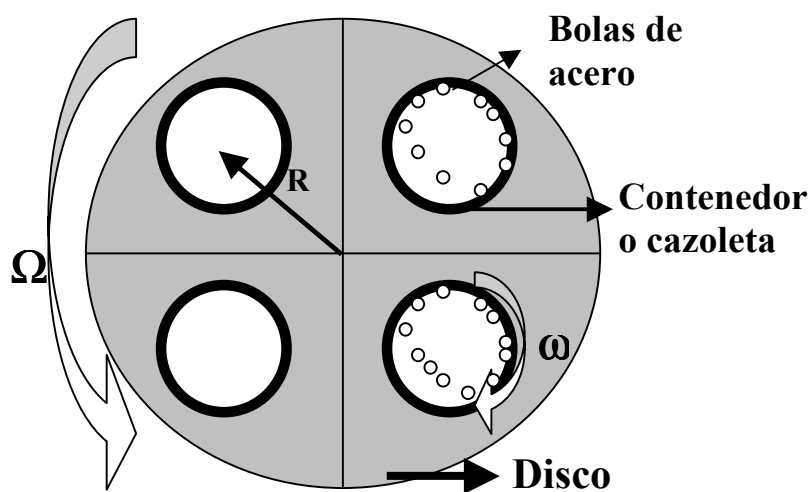
#### 5.1 Aleado mecánico

El aleado mecánico es una técnica utilizada para combinar elementos y crear verdaderas aleaciones de metales y óxidos metálicos que son difíciles o imposibles de obtener mediante el uso de otras técnicas. Por ejemplo, es sabida la dificultad para alear, mediante técnicas convencionales, un metal de alto punto de fusión con otro de bajo punto de fusión, puesto que si bien los metales forman una solución al estar ambos en el estado líquido, el metal de bajo punto de fusión tiende a separarse en el transcurso del enfriamiento y solidificación. El proceso de aleado mecánico fue desarrollado originalmente por Benjamín<sup>81 82</sup> para la síntesis de superaleaciones fortalecidas por la dispersión de óxidos y está utilizándose comercialmente en la actualidad para la producción de ciertas aleaciones de aluminio y hierro y superaleaciones basadas en níquel.

La aplicación del aleado mecánico a la síntesis de aleaciones de imanes permanentes de tierras raras fue primero realizada por Shultz<sup>83</sup> y co-desarrollada por Siemens. Seguidamente, varias aleaciones de tierras raras fueron sintetizadas, incluyendo  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.5}$ ,  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_2$ ,  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $\text{SmCo}_5$ ,  $\text{SmFeTi}$ , etc., convirtiéndose en la aplicación potencial más prometedora del aleado mecánico la producción de imanes de aleaciones de tierras raras. Normalmente la gran mayoría de las aleaciones son obtenidas calentando los diferentes metales por encima de su punto de fusión, de tal manera que formen una solución. Pero para metales que resisten este tipo de aleación los metalúrgicos acudieron a la mezcla mecánica de polvo. El polvo mezclado es utilizado para formar un sólido mediante la aplicación de alta presión y calor. Esta operación puede realizarse en secuencia (presión en frío y luego aplicación del calor) o simultáneamente (aplicación de presión y calor al mismo tiempo). Cuando un sólido es obtenido de la unión de polvos metálicos, el grado de homogeneidad obtenido en el producto final está limitado por el tamaño de las partículas de los polvos constituyentes ya que si las partículas son demasiado gruesas, los diferentes componentes pueden no interdifundirse durante la consolidación y/o calentamiento. El procedimiento para obtener polvos finos es moler un polvo grueso en un molino de bolas. El límite de la finura del polvo obtenido es un límite práctico, pues llega un momento en que las partículas comienzan a soldarse si la molienda continúa. Algunas veces se utilizan lubricantes tales como kerosene o ácidos grasos para evitar que las partículas entren en contacto. Aunque los lubricantes hacen posible un molido más

fino, ellos pueden contaminar severamente los polvos y por lo tanto degradar la aleación hecha de ellos. Otra limitación importante para el molido fino de polvos es la tendencia a la combustión espontánea de los polvos finos de metal.

El aleado mecánico fue desarrollado como una manera de superar las desventajas de la mezcla de polvos sin encontrar las dificultades asociadas con los polvos ultrafinos. Se encontró entonces que ciertas combinaciones de metales molidos conjuntamente (sin usar lubricantes), en un molino de bolas, tienden a formar compuestos metálicos. Hay distintos tipos de molinos, pero en la actualidad el tipo de molino principalmente utilizado es el molino de bolas planetario esquematizado en la figura 5.1, el cual consiste de un disco rotante, donde los contenedores de molienda (planetas) están montados a una distancia  $R$  del centro del disco. Los contenedores con el polvo y las bolas rotan en el sentido opuesto al del disco.



**Figura 5.1** Esquema del molino de bolas planetario

En un molino de bolas de alta energía las partículas de los polvos metálicos son repetidamente deformadas, fracturadas y vueltas a unir. Cada vez que chocan dos bolas, el polvo que queda atrapadas entre ellas sufre el efecto de la colisión; la fuerza del impacto deforma la partícula y/o la fractura, creando de esta manera superficies limpias. Cuando las superficies limpias entran en contacto, ellas se unen, desarrollándose partículas compuestas. Como estas superficies se oxidan, el proceso se realiza en una atmósfera de nitrógeno o de algún gas inerte (generalmente argón por ser de los más económicos). Al comienzo del proceso los

polvos de metal son todavía bastante suaves, y predomina la tendencia de soldarse juntos en partículas más grandes. Se desarrolla un amplio rango de tamaños de partícula, con algunas partículas que son dos a tres veces más grandes en diámetro (10 veces más grandes en volumen) que las originales. Cuando el proceso continúa las partículas se ponen más duras, y su habilidad para soportar deformación sin fracturarse disminuye. Las partículas más grandes son más propensas a incorporar fallas y a separarse en pedazos cuando son golpeadas por las bolas de acero. Con el tiempo la tendencia a soldarse y la tendencia a fracturarse entran en equilibrio, y el tamaño de las partículas se mantiene constante dentro de un rango estrecho. Aunque es pequeño el cambio en el tamaño de las partículas cuando se logra el balance entre las soldaduras y las fracturas, la estructura de las partículas es firmemente refinada. El espesor de cada capa en las partículas compuestas disminuye debido al repetido impacto de las bolas de acero; al mismo tiempo que el número de capas en cada partícula aumenta.

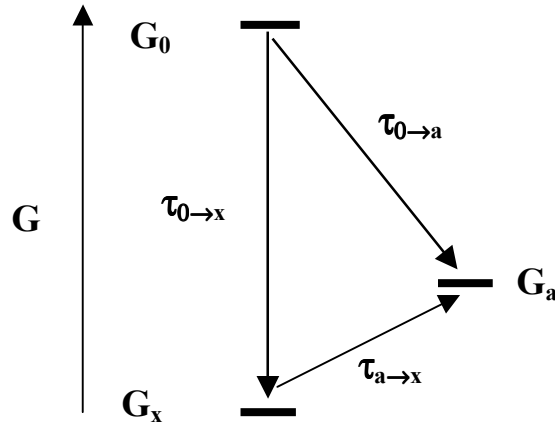
La tasa de refinamiento de la estructura interna de las partículas es rigurosamente logarítmica con el tiempo de proceso. Por lo que con este tipo de molino de alta energía no es muy alto el precio que se debe pagar por comenzar el proceso con polvos gruesos. Hay una ligera tendencia a disminuir la tasa de refinamiento de la estructura interior después de un período largo de proceso porque las partículas resultan sumamente duras. Se ha observado que verdaderas aleaciones tienen un punto importante de refinamiento de su microestructura, cuando ya no pueden resolverse ópticamente las capas de una partícula.

En la década del 80 se descubrió que polvos de aleaciones amorfas podían ser preparadas mediante aleado mecánico de una mezcla de polvos elementales. Para explicar la amorfización durante el aleado mecánico, los primeros investigadores asumieron que la tasa de deformación plástica de las partículas de polvo atrapadas entre dos bolas que colisionan era tan alta, que partes de las partículas se fundían., estas partes fundidas solidifican rápidamente por conducción de calor hacia las regiones menos deformadas, y por lo tanto más frías, del interior de las partículas. Por lo que la aleación amorfa puede formarse por un proceso de rápida solidificación. Actualmente se cree que la amorfización durante el aleado mecánico no es puramente un proceso mecánico y que una reacción similar a la descrita se observa que ocurre durante el aleado mecánico en películas delgadas. De acuerdo con esto, la aleación amorfa se obtiene normalmente al empezar con mezclas de polvos elementales que tienen volúmenes atómicos y/o electronegatividad sumamente diferentes. Más sustento para el mecanismo de la reacción de estado sólido surge de la observación que la homogeneidad de las distintas fases preparada por aleado mecánico está cerca de aquéllas predichas por los diagramas energía libre evaluados a la temperatura media de molienda. Además se descubrió que una aleación amorfa de polvos puede ser preparadas utilizando polvos de un intermetálico cristalino de la misma composición o una mezcla de polvos cristalinos. Se piensa que la desestabilización

de la fase cristalina ocurre por la acumulación de puntas y defectos de red y contornos de fases opuestas.

Polvos metálicos amorfos pueden obtenerse por aleado mecánico en un molino de bolas. Comenzando con polvos cristalinos elementales, el molino de bolas primero produce partículas de polvo con una estructura laminar característica; posteriormente la molienda conduce a un compuesto ultrafino en el que ocurre la amorfización mediante una reacción de estado sólido. El aleado mecánico utiliza una reacción de interdifusión. Dependiendo de la termodinámica del sistema aleado, del punto de partida (tamaño de grano) de los polvos y de las condiciones de molienda, puede ocurrir la reacción de interdifusión durante la molienda o en un tratamiento térmico subsiguiente. En 1983 Johnson<sup>84</sup> mostró que metales amorfos pueden formarse también por una reacción de interdifusión en estado sólido. Al mismo tiempo se demostró que metales amorfos pueden formarse por aleado mecánico.

El principio básico para la formación de cristales por una reacción de estado sólido puede observarse en la figura 5.2. La energía libre del estado cristalino de equilibrio  $G_x$  es siempre menor que la del estado amorfo  $G_a$  para sistemas metálicos debajo de la temperatura de fusión. El estado amorfo es un estado metaestable *i.e.* existe una barrera de energía que impide que el amorfo cristalice espontáneamente.



**Figura 5.2** Esquema de la energía libre  $G$  para una reacción de estado sólido

Para formar un metal amorfo mediante una reacción de estado sólido es necesario crear un estado cristalino inicial  $G_0$  de una gran energía libre. Comenzando en este estado inicial  $G_0$ , la energía libre del sistema debe ser disminuida, o por la formación de la fase amorfa metaestable, o por la formación

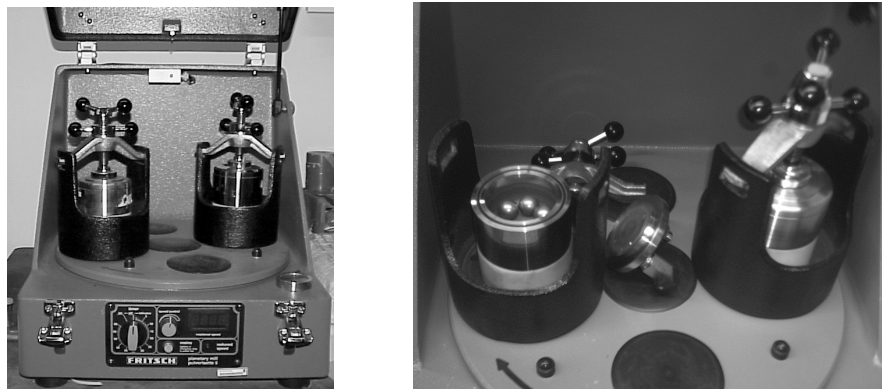
de la fase intermetálica cristalina (o fase mezcla). La diferencia de energía libre de Gibbs entre el estado cristalino y el estado amorfo,  $\Delta G^{a-c}(T)$  puede ser estimado con la siguiente expresión:

$$\Delta G^{a-c}(T) = \Delta H_f \frac{T_m - T}{T_m} \quad (5.1)$$

donde  $\Delta H_f$  es el calor de fusión,  $T_m$  es la temperatura de fusión y  $T$  es la temperatura. Energéticamente es favorecida la fase cristalina de equilibrio, pero la cinética de la formación de las fases es la que decide qué fase es en efecto formada. Para evaluar esto se considera la escala de tiempo de las reacciones posibles. La formación de la fase amorfa es posible y preferida si la reacción de formación para la fase amorfa es mucho más rápida que la reacción de formación de la fase cristalina, *i.e.*  $\tau_{0 \rightarrow a} \ll \tau_{0 \rightarrow x}$  durante estas reacciones la fase amorfa puede no cristalizar cuando  $\tau_{0 \rightarrow a} \ll \tau_{a \rightarrow x}$ , en este caso la temperatura de reacción estaría por debajo de la temperatura de cristalización.

Para encarar esta primera etapa de los estudios experimentales se decidió trabajar con muestras obtenidas mediante un proceso de molienda en molino de alta energía (MAE). Se utilizó un molino planetario de bolas Fritsch modelo Pulverizette 5 de 600 W de potencia perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de la Fa.M.A.F. – U.N.C., (mostrado en la figura 5.3). La molienda se realizó con tres bolas de acero de 31g de peso y 2 cm de diámetro manteniendo en todos los casos una relación aproximada de 10/1 entre el peso de las bolas y del polvo puesto en las cazoletas.

Para las muestras de ferrita de bario se molió durante 40 y 60 horas a 200 rpm mientras que para las muestras de ferritas de bario con sustitución por lantano y cobalto se utilizó el molino durante 100 hs, a 200 rpm, monitoreando mediante difracción de rayos x a distintos tiempos de molienda (10; 30; 50; 60; 80; 100 hs) para visualizar el efecto del tiempo de molienda sobre la microestructura de las muestras.



**Figura 5.3** Molino de bolas planetario- Grupo de Ciencia de Materiales FaMAF UNC

## **5.2 Preparación de muestras**

Con los polvos obtenidos por aleado mecánico se fabricaron pastillas de polvo compactado. Esta compactación se realizó utilizando una matriz cilíndrica de 0,6 cm de diámetro en la cual se coloca una pasta, proveniente de la mezcla del polvo y de un aglutinante orgánico (laca alquídica), aplicándole una presión de 4,5 toneladas con una prensa hidráulica, siendo el producto final una pastilla cilíndrica cuyo espesor varía, según la muestra, entre 1 y 2 mm.

La forma de las pastillas, resulta particularmente útil para su caracterización estructural y magnética debido a la disposición de los portamuestras de los equipos empleados para estudiarlas.

## **5.3 Tratamiento térmico**

El tratamiento térmico de las muestras de ferrita de bario fue realizado en los laboratorios del CIMM – Córdoba. Se realizó un tratamiento térmico (DTA) de calentamiento continuo hasta 1000 °C en atmósfera controlada. Se varió la concentración de argón en la atmósfera en que se hizo el tratamiento térmico para visualizar el efecto de la composición de la atmósfera en la formación de las fases que se generan con el tratamiento térmico.

Para las ferritas de bario con sustitución de bario por lantano y de hierro por cobalto el tratamiento térmico se realizó en un horno a 1000 °C tomando como variable de análisis el tiempo de tratamiento térmico.



## Capítulo 6

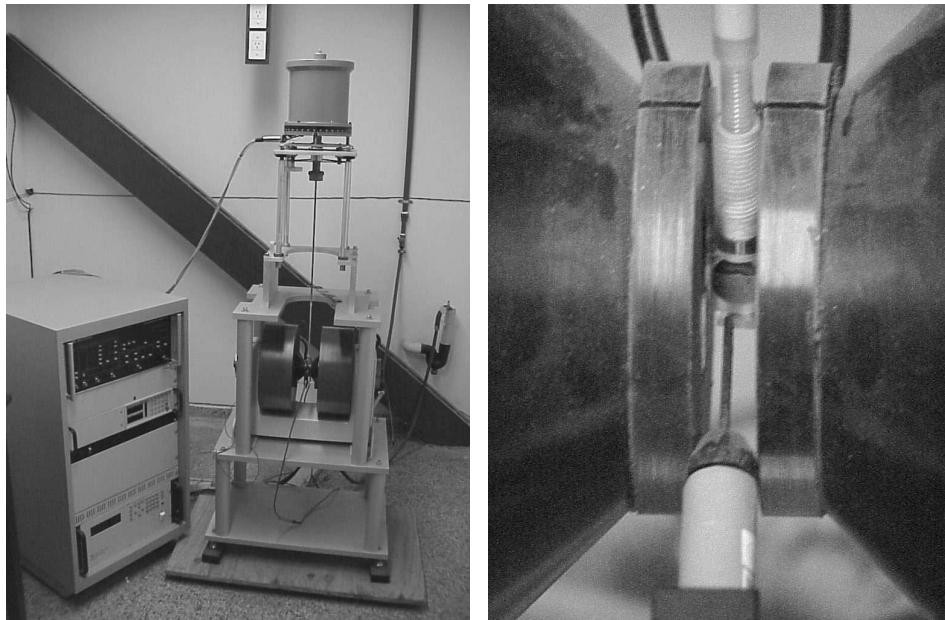
### Técnicas experimentales de caracterización

#### 6.1 Difracción de rayos X

Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos X empleados en la determinación de fases y tamaño medio de grano, de las muestras estudiadas, se utilizó un difractómetro Philips, perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales (FaMAF, UNC). Para obtener todos los espectros se empleó un tubo de cobre con una potencia de 720 kW durante un tiempo de aproximadamente 2 hs por espectro.

#### 6.2 Magnetometría de muestra vibrante

El estudio de la propiedades magnéticas se realizó principalmente en el magnetómetro perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de la FaMAF, mostrado en la figura 6.1. El magnetómetro utilizado es un VSM Lakeshore modelo 7300 que opera en un rango entre  $-15000$  Oe hasta  $15000$  Oe.



**Figura 6.1 .** Magnetómetro VSM Lakeshore 7300. (Izq) vista general, (Der) Ampliación de la zona entre las bobinas donde se coloca la muestra

Este magnetómetro, como su nombre lo indica, es un instrumento donde la muestra oscila a una frecuencia constante (80 Hz), en un sentido perpendicular al campo aplicado, entre las piezas polares del mismo. Con bobinas sensoras se mide el cambio de flujo magnético, el cual es proporcional al momento magnético de la muestra y a la frecuencia de oscilación. Cuando la muestra está magnetizada, es decir, tiene un momento dipolar magnético no nulo, el campo dipolar vibrante produce un flujo que varía en el tiempo e induce una fem en las bobinas captoras, esta señal es comparada con la señal que simultáneamente es provista por un imán permanente en las bobinas de referencia. Ambas señales se comparan en un amplificador *lock-in* obteniéndose un valor para el momento magnético total de la muestra (en emu o emu/g) en la dirección del campo. Un gaussímetro, mostrado en la figura 6.1 derecha, permite además obtener el valor del campo magnético aplicado por las piezas polares en forma directa para una dada magnetización.

Algunas experiencias fueron realizadas en la Universidad de Sheffield, Inglaterra, en el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) Oxford Maglab, que posee un imán superconductor que permite trabajar en el rango de  $\pm 90$  KOe. Las medidas realizadas consistieron en la obtención de curvas de inversión de primer orden y ciclos de histéresis.

### **6.3 Microscopía TEM y SEM**

La microscopía TEM de los polvos fue realizada en el microscopio de transmisión electrónica del grupo de bajas temperaturas del Instituto Balseiro, Bariloche, Argentina y las imágenes del microscopio de barrido SEM fueron obtenidas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la Universidad Nacional de San Luis, Argentina.

### **6.4 Espectroscopía Mössbauer**

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos por el Dr. F. D. Saccone, en el “Laboratorio de Sólidos Amorfos”, del Departamento de Física de la Facultad de Ingeniería Universidad de Buenos Aires, Argentina. Estos espectros Mössbauer fueron tomados en una geometría de transmisión usando un espectrómetro de aceleración con una fuente  $^{57}\text{CoRh}$  de 5-10 mCi a temperatura ambiente.

## **Parte III**

# **Resultados Experimentales**



## Capítulo 7

### Ferritas de Bario

#### 7.1 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de las muestras se realiza por medio de difracción de rayos X (DRX), determinándose la composición por medio del análisis de los picos de difracción y el tamaño medio de grano mediante la técnica habitual del análisis del ensanchamiento de los picos, usando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{(B - B_E)\cos\theta_B} \quad (7.1)$$

donde  $B_E \approx 2 \times 10^{-3}$ .

Esta fórmula relaciona el espesor del cristal o tamaño de grano con el ancho de los picos ( $B$ ) del diagrama de difracción.

Las muestras fueron obtenidas moliendo una mezcla de polvos compuesta por 80 % de hexaferrita de bario y 20% de hierro (80%  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  + 20%  $\alpha\text{-Fe}$ ) en el molino planetario de bolas, de alta energía, descrito en el capítulo 4 sección 4.1 y mostrado en la figura 5.3. Los polvos fueron sometidos a molienda durante 40 y 60 hs, para ser utilizados como polvos precursores para los tratamientos térmicos. Los correspondientes diagramas de difracción son mostrados en la figura 7.1, correspondiendo el polvo denominado “PP1” al obtenido luego de 60 hs. de molienda y el denominado “PP2” al obtenido luego de 40 hs de molienda. Aquí puede observarse que en el polvo PP2 están presentes las mismas fases originales, es decir que luego de 40 hs de molienda no ha tenido lugar una transformación de fases, pero se aprecia una alta deformación en la estructura de las mismas, principalmente para la hexaferrita de bario (PDF 84-0757), cuyos picos se muestran ensanchados producto de estos defectos estructurales.

En el caso del polvo PP1, es decir luego de 60 hs de molienda, se produjo una transformación de fase y en lugar de hexaferrita de bario y  $\alpha\text{-Fe}$  (fases originales), se encuentran magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - PDF 82-1533) y carbonato de bario ( $\text{BaCO}_3$ - PDF 74-1628). La transformación en magnetita no sería fácilmente explicable, pues como lo reporta Kosmac<sup>85</sup>, quien estudió los efectos de la composición de la atmósfera en la transformación de hematita en magnetita por molienda en molino de alta energía (MAE), esta transformación no se produce en atmósfera de aire. Sin embargo, esta transformación se puede observar al moler en

atmósfera de aire, si las cazoletas del molino permanecen cerradas herméticamente durante el tiempo de molienda, según lo reportado por Mercader<sup>86</sup> y Zdujic<sup>87</sup>. En función de lo observado, se puede decir que 40 hs de molienda no fueron suficientes para consumir el oxígeno presente en la cazoleta, pues no hubo ninguna reacción que condujera a un cambio de fase, mientras que en 60 hs de molienda al producirse la reacción que conduce a la separación de la hexaferrita de bario en sus polvos precursores, (carbonato de bario y hematita), esta última reacciona en una atmósfera de bajo contenido de oxígeno transformando en magnetita, como puede apreciarse en el gráfico de la figura 7.1 (abajo).

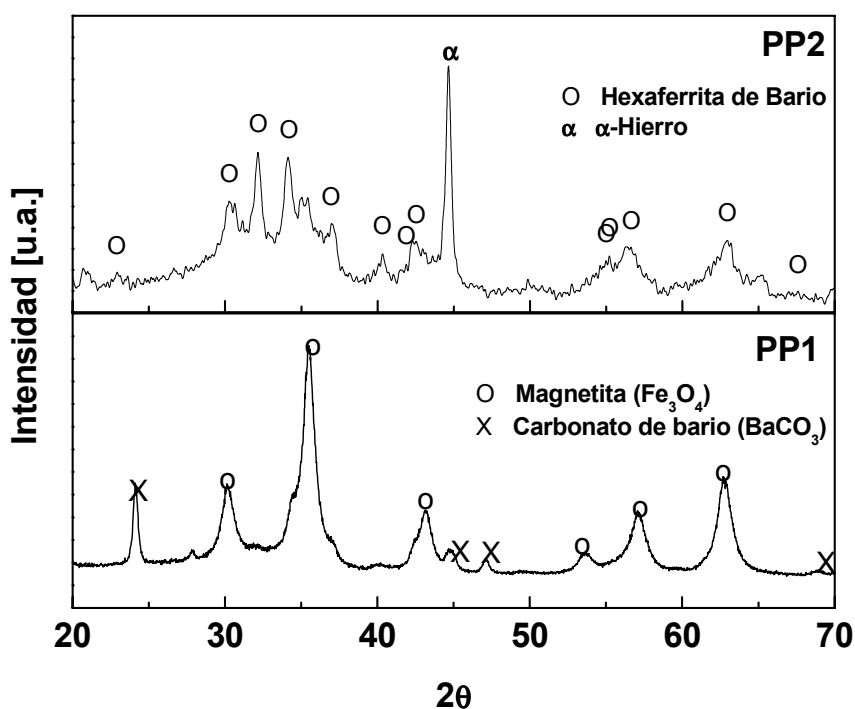


Figura 7.1 Difractograma correspondiente a los polvos precursores PP2 y PP1.

Como se mencionara anteriormente, se realizó un tratamiento térmico (TT) posterior, sobre estos polvos, durante 1 hora a 1000 °C, con una rampa de calentamiento desde 0 a 1000 °C variando 0,1°/min., en una atmósfera de argón y aire de composición específica. La diferencia en la composición de la atmósfera es de suma importancia porque la presencia, alta o baja, de oxígeno es determinante en la formación de las fases, tanto en la etapa de molienda<sup>85</sup>, como en esta etapa del tratamiento térmico. Las distintas fases varían su concentración entre las muestras producidas en diferentes las atmósferas.

Los polvos obtenidos por este proceso fueron compactados en pastillas cilíndricas de 6 mm de diámetro y 2 ó 3 mm de espesor de acuerdo a lo indicado

en la sección 4.2. Para denominar las muestras fabricadas se estableció la siguiente nomenclatura: el primer número (1 ó 2) indica si la muestra ha sido fabricada con polvos del precursor PP1 o PP2 respectivamente. La letra (A, B o C) colocada a la derecha de este número indica la atmósfera en que se realizó el tratamiento térmico, correspondiendo la letra “A” a una atmósfera de argón puro, la letra “B” a una composición de 70% de argón y 30% de aire y la letra “C” a una atmósfera consistente en un 50% de argón y 50% de aire. Por último, se agraga las letras “S” o “I” para indicar si el polvo utilizado en la fabricación de la misma corresponde a la parte superior o inferior, respectivamente, del recipiente en el que se les realizó el tratamiento térmico. Para facilitar la identificación de las muestras por su nomenclatura, se han especificado los detalles en la tabla 7.1.

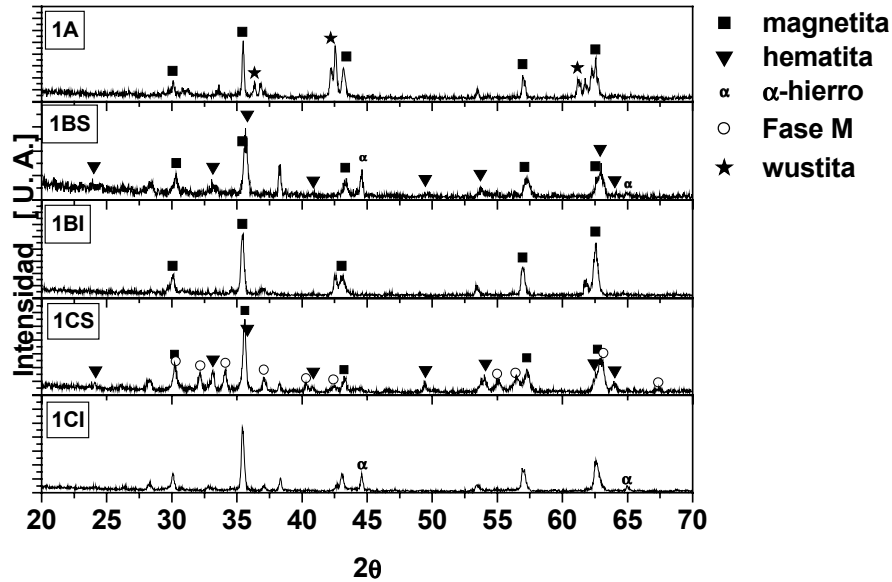
<b>Nombre</b>	<b>Polvo Precursor</b>	<b>Atmósfera</b>	<b>Ubicación en el recipiente del TT</b>
<b>1A</b>	PP1	100% argón	Indistinto
<b>1BS</b>	PP1	70% argón - 30% aire	Superior
<b>1BI</b>	PP1	70% argón - 30% aire	Inferior
<b>1CS</b>	PP1	50% argón - 50% aire	Superior
<b>1CI</b>	PP1	50% argón - 50% aire	Inferior
<b>2AS</b>	PP2	100% argón	Superior
<b>2AI</b>	PP2	100% argón	Inferior
<b>2BS</b>	PP2	70% argón - 30% aire	Superior
<b>2BI</b>	PP2	70% argón - 30% aire	Inferior
<b>2CS</b>	PP2	50% argón - 50% aire	Superior
<b>2CI</b>	PP2	50% argón - 50% aire	Inferior

**Tabla 7.1** Muestras fabricadas luego de realizados los respectivos tratamientos térmicos a los polvos precursores PP1 y PP2.

## **7.2 Efecto de composición de la atmósfera en el tratamiento térmico**

El cambio de la composición de la atmósfera en la que se realizó el tratamiento térmico tiene su correlato en las diferentes fases y proporciones de las mismas que se forman, diferencias que se pueden observar en los diagramas de difracción de rayos X que se muestran en las figuras 7.2 y 7.3, en las cuales se aprecian cambios en las intensidades relativas de los picos de difracción y la existencia de picos que

están presentes en algunos difractogramas y en otros no. Los picos de difracción identificados corresponden a hexaferrita de bario  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (PDF 84-0757), magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (PDF 82-1533), hematita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF 79-1741),  $\alpha$ -hierro (PDF 06-0696), wustita  $\text{FeO}$  (PDF 46-1312) y maghemita  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PDF 39-1346).



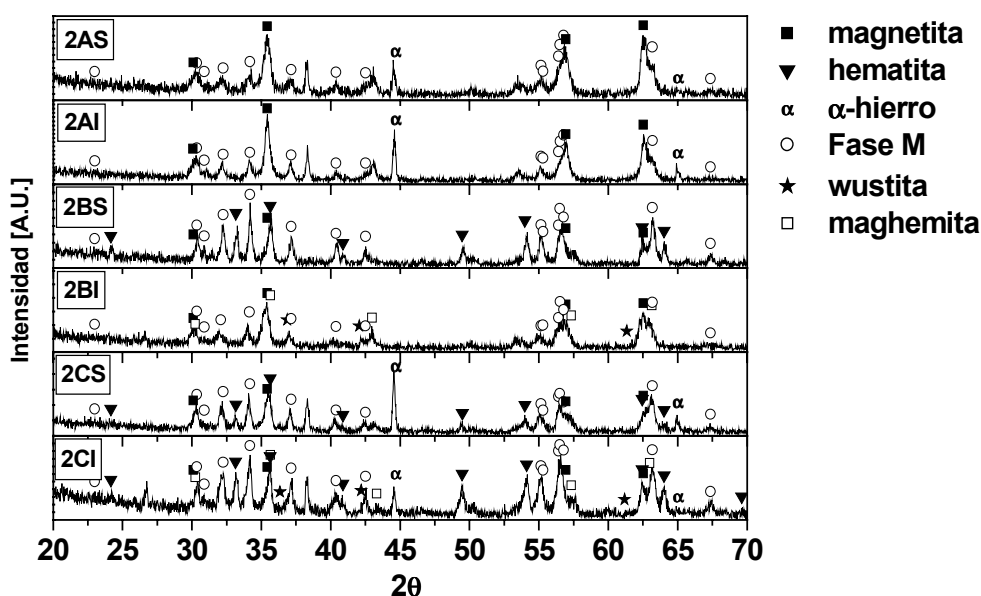
**Figura 7.2** Diagramas de difracción de Rx correspondientes a las muestras fabricadas luego de realizados los respectivos tratamientos térmicos al polvo precursor PP1.

La figura 7.2 muestra los diagramas de difracción que corresponden a muestras tratadas térmicamente en atmósferas de diferente composición (proporción entre aire y argón) cuyo precursor es el polvo PP1 (obtenido como resultado de moler durante 60 hs en las condiciones explicadas en la sección 4.1, la mezcla de polvos compuesta por 80%  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  y 20%  $\alpha$ -Fe). Es decir que el polvo que se somete al tratamiento térmico está compuesto por magnetita y carbonato de bario (de acuerdo a las fases identificadas mediante difracción de rayos X, figura 7.1).

Con el polvo precursor PP1, luego de someterlo al tratamiento térmico en una atmósfera compuesta por 50% de Argón y 50 % de Aire se fabricaron las muestras 1CI y 1CS. Se observa la formación de diferentes fases a pesar se ser el mismo polvo, siendo su única diferencia el hecho de ser el polvo de la muestra 1CI el que estaba en contacto con el fondo del recipiente donde fue tratado térmicamente y el polvo de la muestra 1CS el que estaba arriba, en contacto con la atmósfera. Para la muestra 1CI se identificó la presencia de magnetita y  $\alpha$ -hierro, mientras que para la muestra 1CS se identificó la hexaferrita de bario (fase M), magnetita y hematita. Esta diferencia se la puede asociar a la presencia de oxígeno



o no en contacto con los polvos. Los polvos ubicados abajo, no están en contacto directo con la atmósfera, sino que están cubiertos por capas de polvo, por lo que la presencia de oxígeno es menor que para los polvos ubicados en las capas superficiales, por lo que en los polvos de abajo aparece hierro libre ( $\alpha$ -Fe), mientras que los polvos de la parte superior, en contacto con la atmósfera, transforman en hematita y de allí junto con el carbonato de bario transforman a hexaferrita de bario. Algo similar ocurre con los polvos al ser tratados térmicamente en una atmósfera compuesta por 70% de argón y 30% de aire. Identificándose para la muestra 1BI sólo magnetita presente en la misma y para la muestra 1BS se identificó magnetita, hematita y  $\alpha$ -hierro, sin la presencia de hexaferrita de bario, debido en parte al déficit de oxígeno para llevar a cabo la transformación.



**Figura 7.3** Diagramas de difracción de Rx correspondientes a las muestras fabricadas luego de realizados los respectivos tratamientos térmicos al polvo precursor PP2.

En la muestra 1A que fue tratada térmicamente en una atmósfera 100% de argón, se identificaron picos de difracción correspondientes a magnetita y wüstita, correlacionándose con lo reportado por Kosmac<sup>85</sup> para las transformaciones que ocurren al moler hematita en una atmósfera de argón por largos períodos de tiempo, es decir que transforma en magnetita y wüstita (FeO). Sólo que en este caso estas transformaciones se producen por efectos del tratamiento térmico en una atmósfera de argón.

La figura 7.3 muestra los diagramas de difracción que corresponden a muestras tratadas térmicamente en atmósferas de diferente composición

(proporción entre aire y Argón) cuyo precursor es el polvo PP2 (obtenido como resultado de moler durante 40 hs en las condiciones explicadas en la sección 4.1, la mezcla de polvos compuesta por 80%  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  + 20%  $\alpha\text{-Fe}$ ).

Con el polvo precursor PP2, luego de someterlo al tratamiento térmico en una atmósfera compuesta por 50% de Argón y 50 % de Aire se fabricaron las muestras 2CS y 2CI. La primera (2CS) se obtuvo de la parte superior (en contacto con la atmósfera) del recipiente donde se realizó el tratamiento térmico, mientras que la segunda (2CI) se obtuvo de la parte inferior del mismo. A pesar de ser el mismo polvo de partida, se observa la formación de diferentes fases en 2CS y 2CI. En la muestra 2CI se identificó la presencia de hexaferrita de bario (fase M), magnetita, hematita,  $\alpha$ -hierro, wüstita y maghemita, mientras que en la muestra 2CS se identificó la fase hexaferrita de bario (fase M),  $\alpha$ -hierro, magnetita y hematita. Estas observaciones se corresponden con los procesos de oxidación del hierro frente a diferente composición de la atmósfera, tal como lo reportan numerosos autores, como por ejemplo Kosmac<sup>85</sup>, Mercader<sup>86</sup>, Zdujic<sup>87</sup>

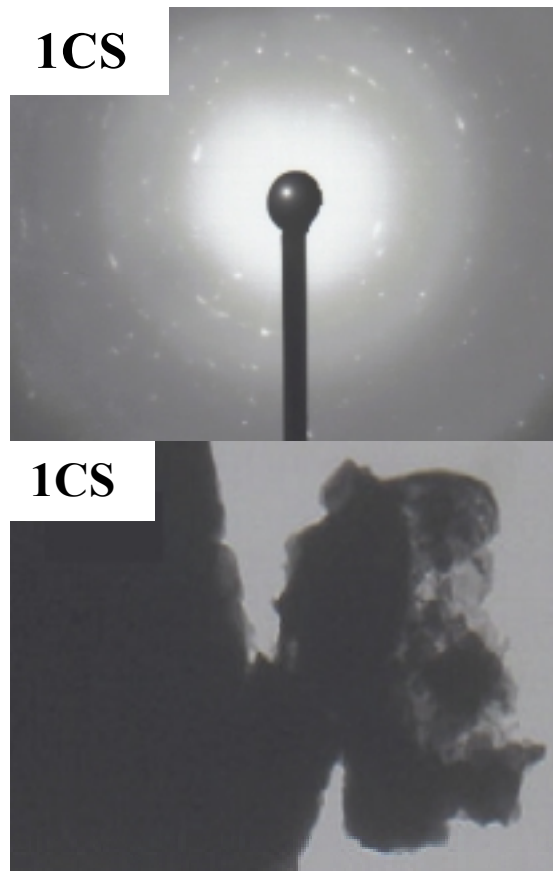
Algo similar ocurre con los polvos al ser tratados térmicamente en una atmósfera compuesta por 70% de argón y 30% de aire. Identificándose para la muestra 2BI hexaferrita de bario, magnetita, wüstita y maghemita presente en la misma mientras que para la muestra 2BS se identificó la fase hexaferrita de bario (fase M), magnetita y hematita.

En las muestras 2AI y 2AS (tratadas térmicamente en una atmósfera 100% de Argón), se identificaron picos de difracción correspondientes a la fase hexaferrita de bario (fase M), magnetita y  $\alpha\text{-Fe}$ .

### 7.3 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica fue realizada mediante TEM (transmission electron microscopy) y SEM (scanning electron microscopy) para las muestras 1CS y 2BS que fueron las seleccionadas para analizar las interacciones magnéticas mediante la aplicación del modelo de Preisach.

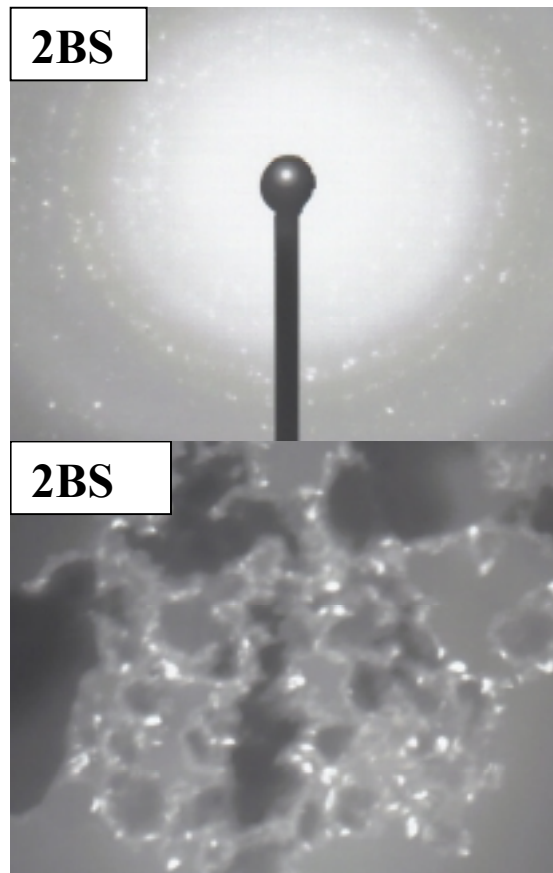
En la figura 7.4 se muestran las fotografías correspondientes a la muestra 1CS obtenidas a través de TEM por difracción (arriba) y transmisión (abajo); la imagen de difracción fue tomada con una longitud de cámara  $L = 160$  cm y la imagen de transmisión corresponde a una magnificación de 28k X.



**Figura 7.4** Fotografías correspondiente a microscopía de transmisión de la muestra 1CS. (arriba) Difracción. (abajo) Campo claro con magnificación de 28K X.

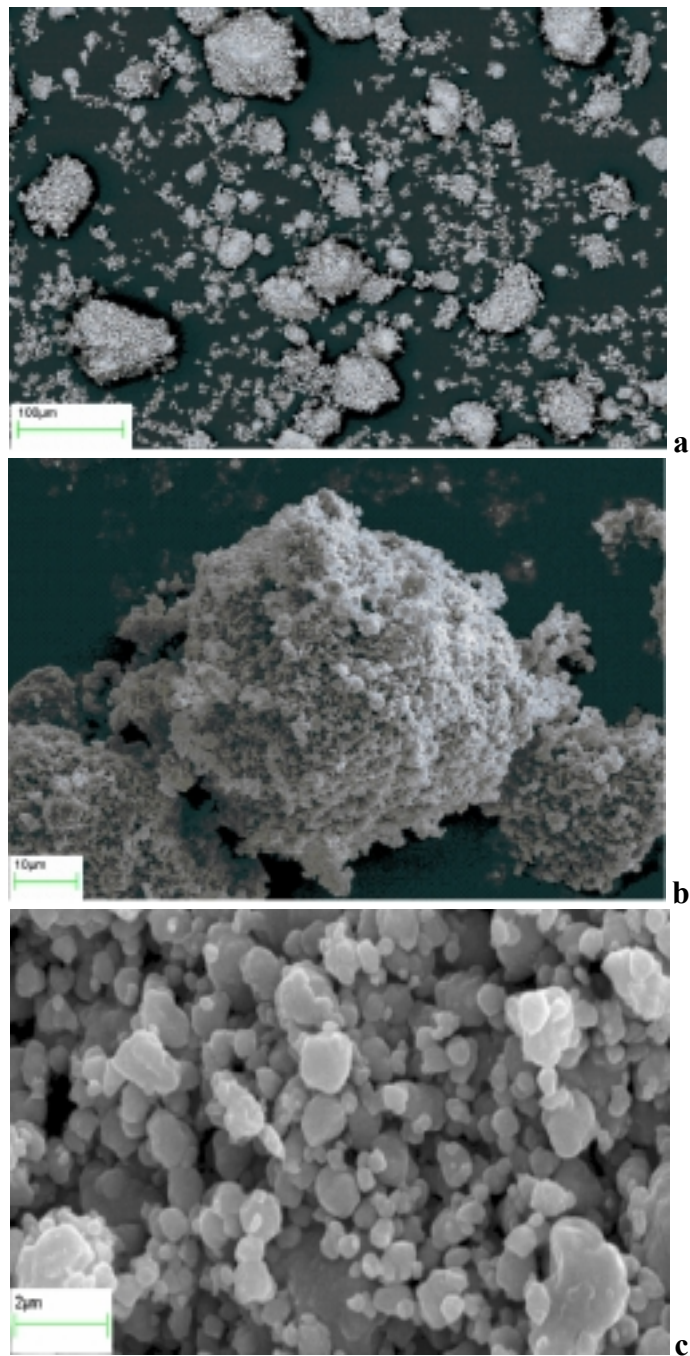
Se aprecia un gran conglomero de partículas que, de acuerdo a los datos obtenidos mediante difracción de RX, estaría compuesto principalmente por magnetita y se aprecia algunas partículas de estructura hexagonal, correspondiendo éstas a la fase hexaferrita de bario.

En la figura 7.5 se muestran las fotografías correspondientes a la muestra 2BS obtenidas a través de TEM por difracción (Arriba) y transmisión (Abajo); de igual manera que las fotografías anteriores, la imagen de difracción fue tomada con una longitud de cámara  $L=160$  cm y la imagen de transmisión corresponde a una magnificación de 28K X. Acá también se observa la formación de conglomerados pero con diferente composición respecto de la muestra 1CS, pues en este caso la presencia de magnetita no es tan abundante, mientras que se observan partículas hexagonales correspondiente a la hexaferrita de bario.



**Figura 7.5** Fotografías correspondientes a microscopía de transmisión de la muestra 2BS. (arriba) Difracción. (abajo) Campo claro con magnificación de 28K X.

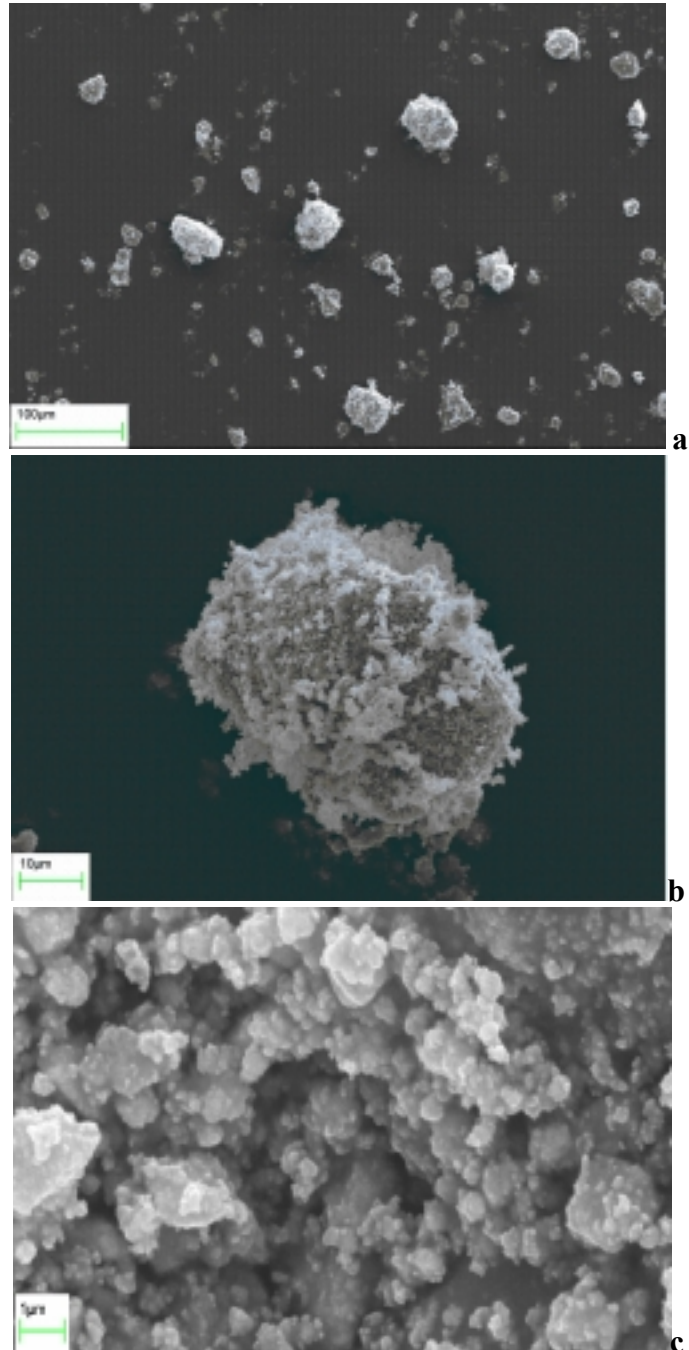
En las figuras 7.6 y 7.7 se muestran las fotografías obtenidas mediante SEM. La figura 7.6 corresponde a la muestra 1CS, la imagen de la figura 7.6a fue obtenida con una magnificación de 500X, permite observar la diversidad de tamaño en el granulado del polvo resultante, cuyos tamaños van desde pocos micrómetros hasta valores próximos a 100  $\mu\text{m}$ . La imagen de la figura 7.6b corresponde también a la muestra 1CS, tomada con una magnificación de 3K X, muestra uno de estos granos de polvo formado por conglomerados de partículas que se pueden observar mejor en la figura 7.6c, que corresponde a una magnificación de 29K X.



**Figura 7.6** Fotografía SEM, de la muestra 1CS, a 500X (arriba) y a 3000X (abajo)

En el caso de la muestra 1BS la fotografía SEM se muestra en la figura 7.7, las imágenes de las figuras 7.7a, 7.7b, 7.7c, corresponden a una magnificación de

500X, 3K X y 20K X respectivamente. Puede apreciarse que los conglomerados de partículas se presentan mejor compactados con respecto a los conglomerados de la muestra 1CS.

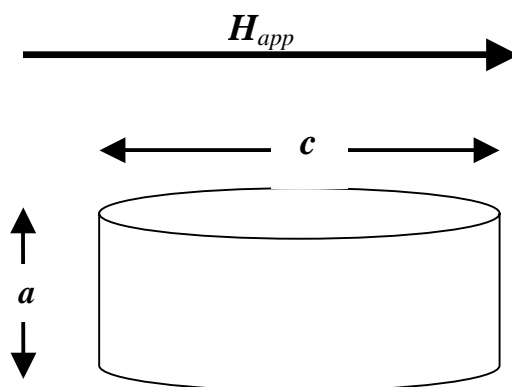


**Figura 7.7** Fotografía SEM, de la muestra 2BS, a 500X (arriba) y a 3000X (abajo)

## 7.4 Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas a lo largo de este trabajo en muestras que se prepararon en forma de pastillas cilíndricas. La configuración adoptada en todas las experiencias realizadas en el magnetómetro VSM es tal que el campo magnético es aplicado en dirección radial, (ver figura 7.8). El factor desmagnetizante, que no puede ser despreciado debido a la relación altura/diámetro de las muestras, fue calculado en base a los resultados obtenidos por Chen <sup>43</sup> para los factores desmagnetizantes de cilindros. Según estos resultados, podemos calcular el factor desmagnetizante ( $N$ ) como función del cociente  $\gamma = c/a$  entre el diámetro “ $c$ ” y la altura “ $a$ ” de cada cilindro utilizando el siguiente polinomio:

$$N = 0.455 - 0.145\gamma + 3.18 \times 10^{-2} \gamma^2 - 4.1 \times 10^{-3} \gamma^3 + 2.84 \times 10^{-4} \gamma^4 - 7.96 \times 10^{-6} \gamma^5 \quad (7.2)$$

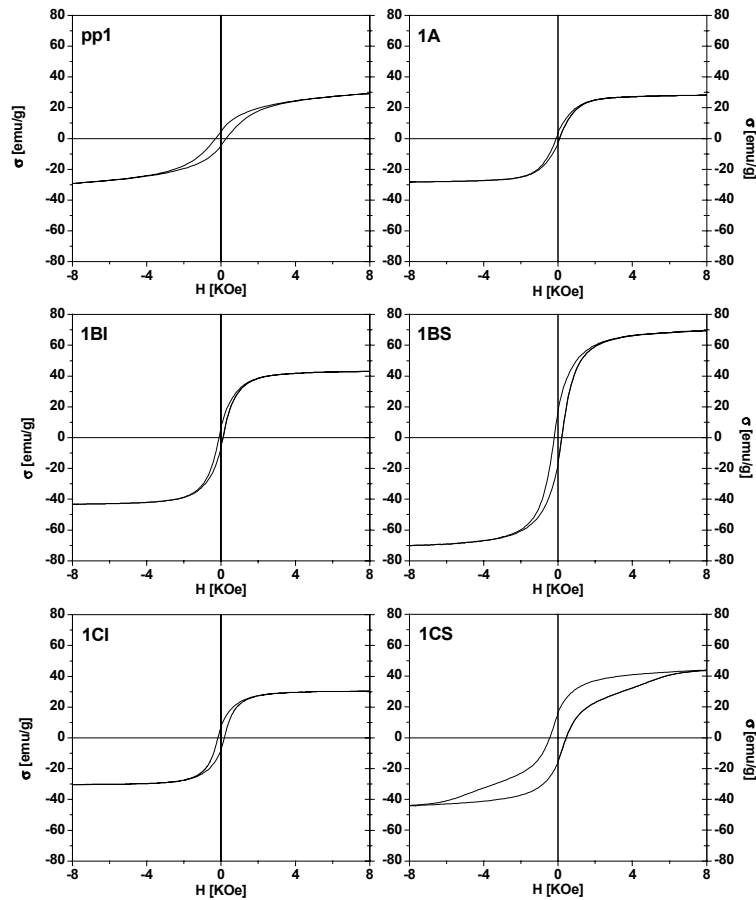


**Figura 7.8** Esquema de las dimensiones de la muestra, utilizadas para el cálculo del factor desmagnetizante, donde se señala la dirección del campo aplicado,  $H_{app}$ .

### 7.4.1 Histéresis y propiedades magnéticas

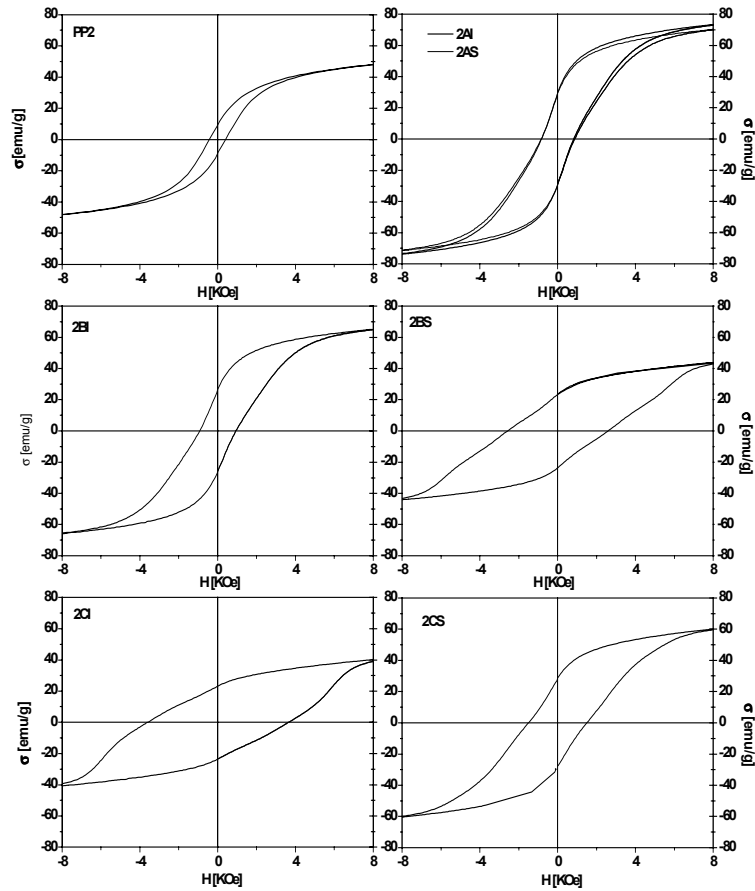
Los ciclos de histéresis correspondientes a las muestras (descriptas en tabla 7.1), PP1, 1A, 1BS, 1BI, 1CS, 1CI se presentan en la figura 7.9 y los correspondientes a las muestras PP2, 2AS, 2AI, 2BS, 2BI, 2CS, 2CI se muestran en la figura 7.10. Estos ciclos exhiben diferentes características entre sí; el ciclo correspondiente a la muestra 1A (tratamiento térmico en atmósfera de argón puro), es similar al del polvo precursor advirtiéndose una disminución en su campo coercitivo  $H_c$ . Se

observan similares gráficos de histéresis entre las muestras donde la presencia de oxígeno es escasa (1A, 1BI, 1CI) mientras que en el gráfico correspondiente a la muestra 1BS, se aprecia un incremento de la magnetización de saturación ( $\sigma_s$ ) y de la magnetización de remanencia ( $\sigma_r$ ), respecto de los valores obtenidos para el polvo precursor PP1. Para la muestra 2CS que corresponde al polvo tratado térmicamente en la atmósfera de mayor composición relativa de aire, se observa un marcado incremento en el campo coercitivo  $H_c$ , como así también un marcado cambio en la forma del ciclo de histéresis.



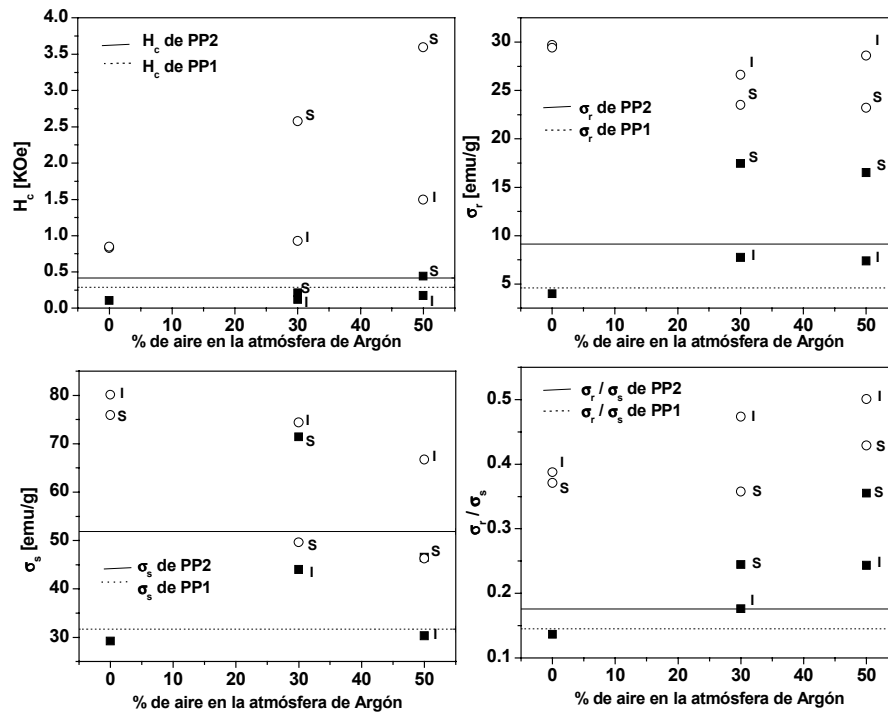
**Figura 7.9** Ciclos de histéresis del polvo PP1 y de los polvos obtenidos luego de los tratamientos térmicos a 1000 °C en las tres atmósferas de trabajo.





**Figura 7.10** Ciclos de histéresis del polvo PP2 y de los polvos obtenidos luego de los tratamientos térmicos a 1000 °C en las tres atmósferas de trabajo.

Las valores de propiedades magnéticas (campo coercitivo  $H_c$ , magnetización de remanencia  $\sigma_r$ , magnetización de saturación  $\sigma_s$  y el cociente  $\sigma_r / \sigma_s$ , de todo este lote de muestras se han graficado en la figura 7.11, donde pueden apreciarse las variaciones en estos valores, producto del tratamiento térmico en las diferentes atmósferas.



**Figura 7.11** Propiedades magnéticas en función de la composición de la atmósfera en la que se realizó el tratamiento térmico. los punto s señalados con (■) corresponden a las muestras otienidas a partir del precursor PP1 y los señalados con ○ corresponden a las muestras obtenidas a partir del precursor PP2. Además se diferencian señalando como I a los polvos tomados de la parte inferior del recipiente donde se realizó el tratamiento térmico y como S a los tomados de la parte superior.

En líneas generales se puede decir que para las muestras fabricadas con los polvos tratados térmicamente cuyo precursor era el polvo PP1, ( formado principalmente por magnetita y carbonato de bario), el tratamiento térmico en atmósfera donde hay déficit de oxígeno conduce a una disminución en el campo coercitivo, el cual se incrementa a medida que la composición relativa de la atmósfera implica una mayor proporción de aire. Se llega a superar al campo coercitivo del polvo precursor PP1, para la composición de 50% de aire en la atmósfera (muestra 1CS). Esto es consecuente con lo observado por difracción de rayos x respecto de la composición de los polvos.

El comportamiento de la magnetización de remanencia y magnetización de saturación, en función de la composición de la atmósfera del tratamiento térmico, es similar: en ambos casos hay una disminución para las muestras tratadas en atmósfera 100% de argón, pero se incrementan por encima de los valores correspondientes del polvo precursor (PP1) al incrementar la proporción de aire en la atmósfera del tratamiento térmico, alcanzando sus valores máximos para la

composición 70% argón, 30% aire. El cociente  $\sigma_r/\sigma_s$  crece de manera directamente proporcional al contenido de aire en la atmósfera utilizada.

Para las muestras fabricadas con los polvos tratados térmicamente cuyo precursor era el polvo PP2, es decir estaba formado principalmente por  $\alpha$ -hierro y hexaferrita de bario (altamente deformada) el tratamiento térmico en las distintas atmósferas produce un incremento en el campo coercitivo de las mismas, producto de la recomposición de la hexaferrita de bario. La coercitividad es mayor a medida que aumenta la proporción de aire en la atmósfera del tratamiento térmico.

La magnetización de remanencia y de saturación se incrementan con el tratamiento térmico, aunque presentan comportamientos diferentes frente a la variación en la composición de la atmósfera del tratamiento térmico: mientras que la magnetización de remanencia disminuye hasta la composición de 30 % de aire, la magnetización de saturación continúa disminuyendo en la composición del 50% de aire. Sin embargo la relación  $\sigma_r/\sigma_s$  se incrementa a medida que aumenta la proporción de oxígeno.

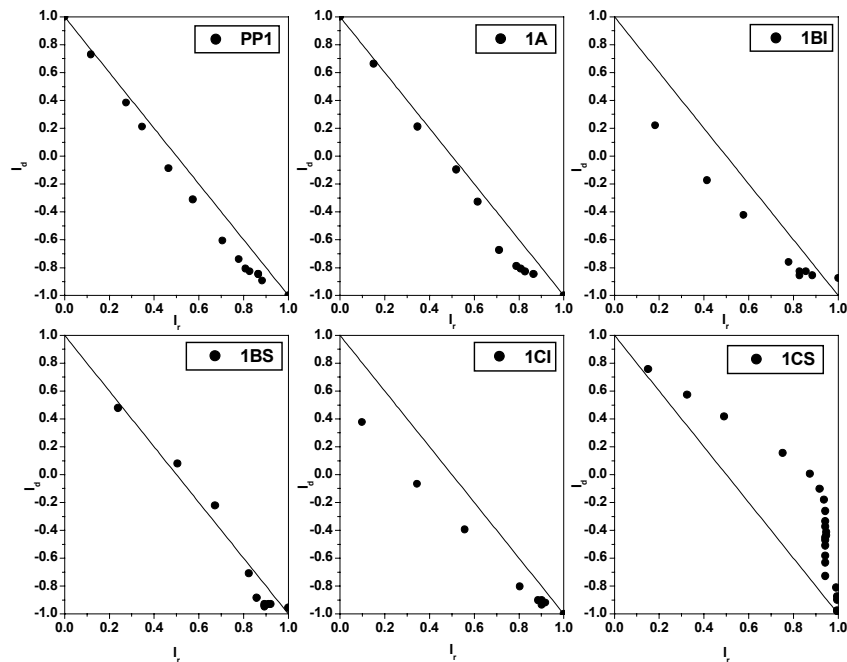
#### 7.4.2 Gráficos de Henkel

Para analizar las interacciones magnéticas en las muestras fabricadas, se utilizó los gráficos de Henkel, técnica explicada anteriormente en el capítulo 2.9. Para esto se midieron los valores de la magnetización remanente  $M_r(H_i)$  y de la magnetización remanente desmagnetizante  $M_d(H_i)$  para cada una de las muestras, partiendo en todos los casos del estado desmagnetizado ac.

Los gráficos de Henkel obtenidos para las muestras PP1, 1A, 1BS, 1BI, 1CS, 1CI (descriptas en tabla 7.1), se muestran en las figuras 7.12. Inicialmente el polvo PP1 que está compuesto por magnetita y carbonato de bario muestra un comportamiento como de partículas no interactuantes en ausencia de campo magnético aplicado, mientras que al incrementar el campo aplicado, exhibe una moderada interacción desmagnetizante. Este comportamiento es similar luego del tratamiento térmico en atmósfera de argón (atmósfera "A"), si bien se ha producido una transformación de fases pues no se detecta el carbonato de bario y en el espectro de rayos X aparecen los picos correspondientes a la wüstita. Para las muestras tratadas térmicamente en atmósfera compuesta de 70% de argón y 30% de aire (atmósfera "B"), se detectaron distintas fases presentes en las mismas, tal como se explicara anteriormente, dependiendo de la ubicación del polvo (arriba o abajo) en el recipiente donde se realizó el tratamiento térmico. Para la muestra 1BI sólo se detectan los picos de magnetita y el correspondiente gráfico de Henkel muestra una interacción desmagnetizante entre las partículas que la conforman. En la muestra 1BS las fases presentes son magnetita,  $\alpha$ -Fe y hematita, mostrando un leve apartamiento de la línea de Wolfarth. Inicialmente a bajos campos se

comporta como formada por partículas no interactuantes entre sí, para campos intermedios aparece una leve interacción positiva o magnetizante y para campos altos se transforma en una interacción negativa.

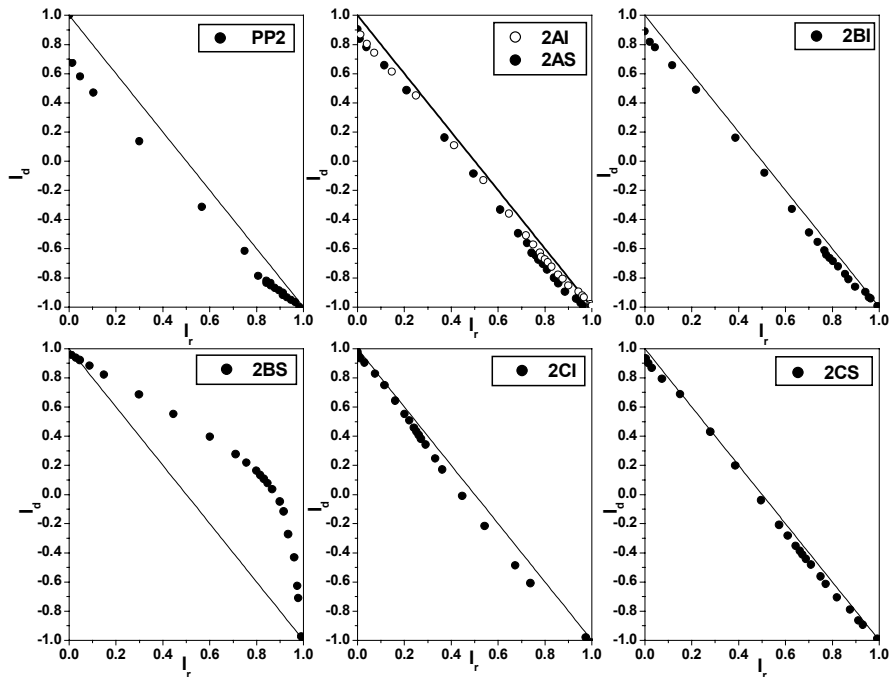
Las muestras tratadas térmicamente en atmósfera compuesta de 50% de argón y 50% de aire (atmósfera “C”), al igual que las recién mencionadas presentan diferentes fases y diferentes tipos de interacciones según la ubicación en el recipiente donde fueron tratadas térmicamente. La muestra 1CS formada por magnetita y  $\alpha$ -Fe muestra un tipo de interacción desmagnetizante, muy similar al de la muestra 1BI, mientras que la muestra 1CS, compuesta por hexaferrita de bario, magnetita y hematita, se diferencia de todas las otras muestras debido a la pronunciada interacción magnetizante exhibida.



**Figura 7.12** Gráficos de Henkel del polvo PP1 antes y después del tratamiento térmico en las diferentes atmósferas (A,B o C).

Las curvas de henkel obtenidas para a las muestras PP2, 2AS, 2AI, 2BS, 2BI, 2CS, 2CI (descriptas en tabla 7.1), se muestran en las figuras 7.13. El polvo precursor PP2, compuesto por hexaferrita de bario altamente deformada y por  $\alpha$ -Fe presenta una interacción desmagnetizante entre sus partículas. Para las muestras tratadas térmicamente en la atmósfera de argón puro, aparece la fase magnetita además de las otra dos y el efecto es la disminución de la interacción desmagnetizante. Las muestras tratadas térmicamente en atmósfera compuesta de 70% de argón y 30% de aire al igual que en los casos anteriores, son diferentes según el polvo utilizado

en su producción haya estado en la parte superior o inferior del recipiente donde fueron tratadas térmicamente. El gráfico correspondiente a la muestra 2BI, formada por magnetita, wüstita y maghemita, denota una leve interacción negativa, mientras que el correspondiente a la muestra 2BS es similar al gráfico obtenido para la muestra 1CS. Si bien las fases presentes son las mismas, (hexaferrita de bario, hematita y magnetita) las proporciones relativas son diferentes.

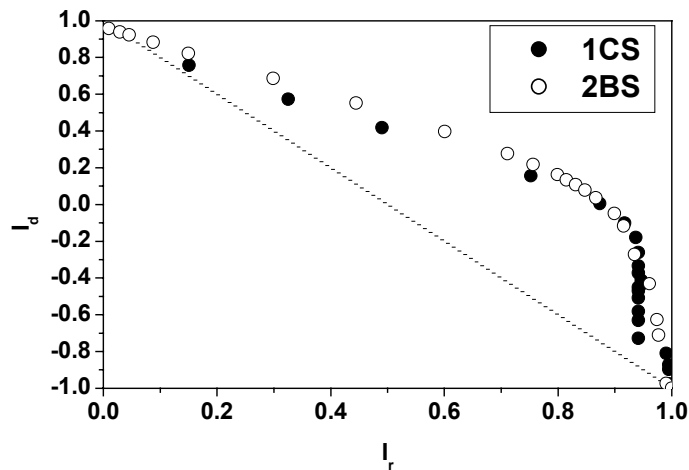


**Figura 7.13** Gráficos de Henkel del polvo PP2 antes y después del tratamiento térmico en las diferentes atmósferas (A, B o C).

Los gráficos de Henkel de las muestras obtenidas luego de tratar térmicamente el polvo PP2 en atmósfera compuesta de 50% de argón y 50% de aire muestran una muy leve interacción negativa, siguiendo prácticamente la relación de Wolhfarth para partículas no interactuantes. En función de los gráficos de Henkel se ha podido determinar que las muestras 1CS y 2BS presentan algún tipo de interacción magnetizante cuyo comportamiento es similar a pesar de la diferente composición de las muestras entre sí, por lo que se centrará el estudio solo sobre estas muestras.

La 7.14 muestra los diagramas de Henkel obtenidos para las muestras. En ambos casos las curvas están por encima de la línea recta teórica  $I_d = 1 - 2 I_r$  que corresponden a un sistema sin interacción. Esto significa que el sistema tiene una interacción positiva que según Pfeiffer<sup>88</sup> puede ser explicado por el predominio de columnas de partículas apiladas. En general, la contribución a la magnetización por la interacción, es negativa o en el gráfico de Henkel se manifiestan con un

comienzo positivo pero cuando  $I_r$  aumenta se vuelve negativa ( ref.<sup>88,89,90, 32</sup>), lo cual es notoriamente diferente en las muestras estudiadas donde la interacción es positiva o magnetizante, siendo similar a lo reportado por Chen <sup>90</sup> para nanocompuestos de NdFeB obtenidos por *melt spinning* y tratados térmicamente a 750 °C, en los cuales coexisten una fase magnéticamente blanda con una fase magnéticamente dura que interactúan entre sí.



**Figura 7.14** Gráficos de Henkel para 1CS y 2BS, evidenciando una interacción positiva de Similar comportamiento para ambas muestras.

El gráfico de Henkel es similar en ambas muestras (ver figura 7.14) a pesar de corresponder a muestras diferentes . Como puede apreciarse en los respectivos gráficos de difracción de RX (ver figura 7.15 ) ambas muestras estan compuestas por las mismas fases (magnetita, hematita y hexaferrita de bario) pero se diferencian en las proporciones relativas en las que están presentes en cada una de las muestras. Así, la muestra 1CS tiene una composición aproximada del 75% de magnetita con 60nm de tamaño de grano, 20% de hexaferrita de bario de 50 nm y 5% de hematita cuyo tamaño de grano es de 60 nm, mientras que la muestra 2BS esta compuesta por 75% de hexaferrita de bario de 60 nm de tamaño de grano, 20% de magnetita y 5% de hematita, ambas con 50nm para el tamaño de grano, que en todos los casos fue calculado utilizando la fórmula de Scherrer (ver capítulo 7.1.1) Esta diferencia en las proporciones de la fase magnéticamente dura y de la fase magnéticamente blanda no se manifiestan de manera notoria en el gráfico de Henkel de la figura 7.14, sin embargo si se grafica  $\delta M$  en función del campo aplicado, se observa claramente esta incidencia. En la figura 7.16 están graficadas las curvas de  $\delta M$  normalizadas y puede apreciarse nuevamente que en ambas muestras la interacción es siempre positiva, pero se diferencian en el campo donde

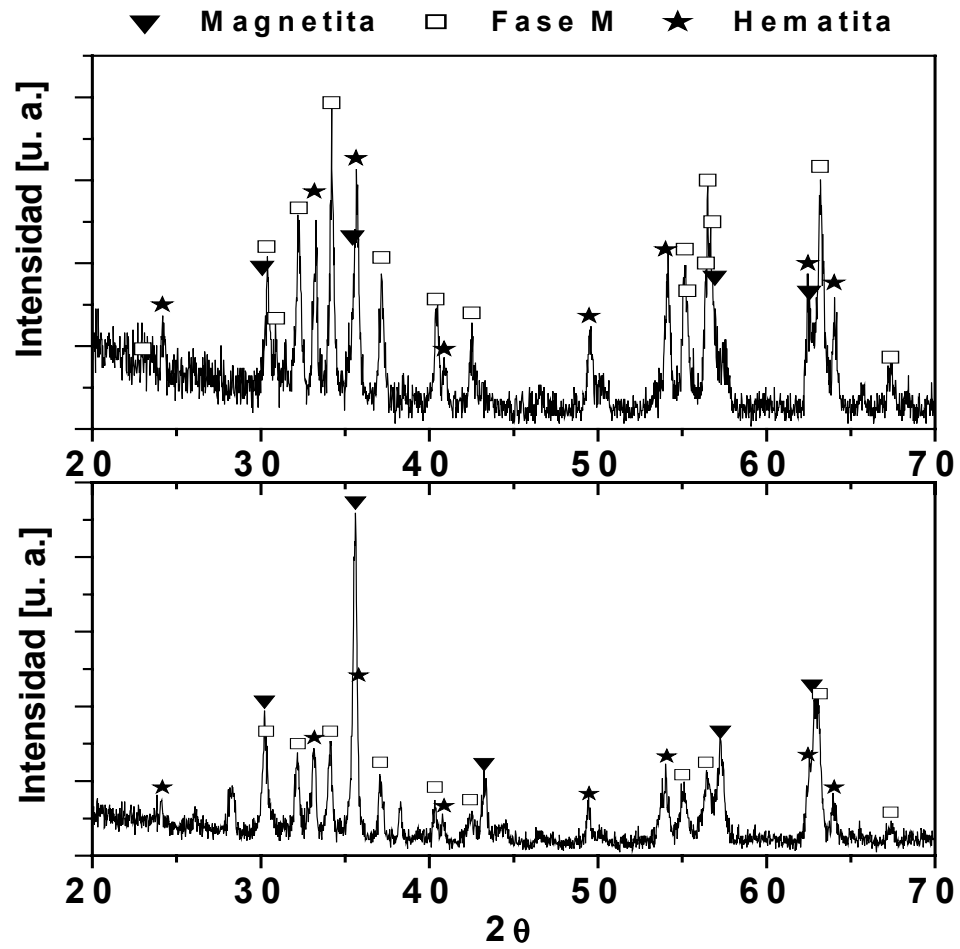


Figura 7.15 Diagrama de difracción correspondientes a las muestras 1CS (abajo) y 2BS (arriba).

se produce el pico máximo de interacción. En la muestra 1CS el máximo es alcanzado alrededor de los 1400 Oe mientras que para la muestra 1BS el máximo es alcanzado aproximadamente a los 4250 Oe. Es decir que para la primera, las interacciones magnetizantes son más altas a campos bajos y en la segunda, estas interacciones son más fuertes para campos más altos.

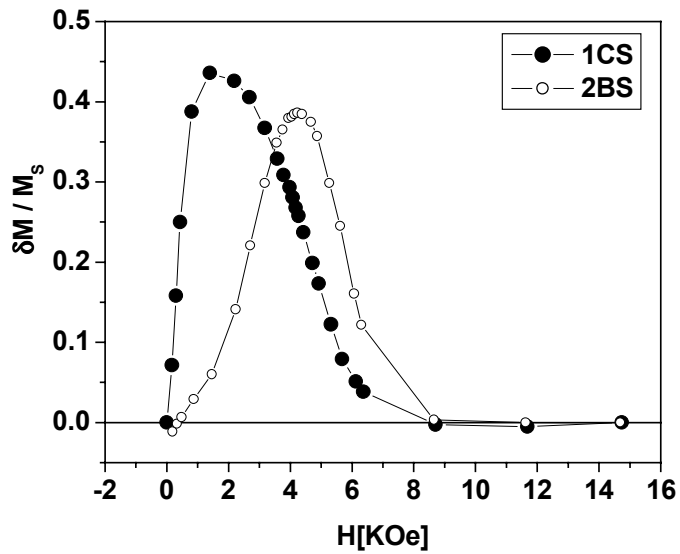


Figura 7.16 Gráfico  $\Delta M$  que muestra dos tipos bien diferenciados de interacción magnetizante.

Una manera de interpretar el porqué de este tipo de comportamiento es mediante el análisis de las curvas de remanencia y de remanencia desmagnetizante en función del campo magnético aplicado, mostradas en la figura 7.17.

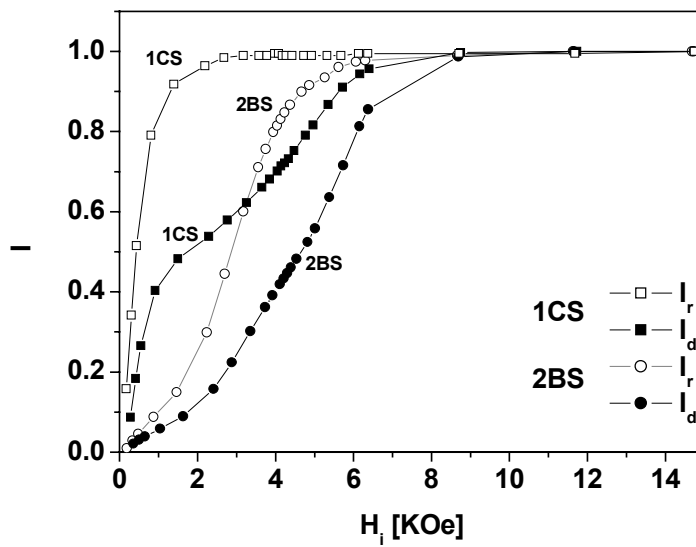


Figura 7.17 Curvas de magnetización remanente normalizada en función del campo aplicado, para campos positivos ( $I_r$ ) y para campos aplicados negativos ( $I_d$ ).



La componente principal de muestra 1CS es magnetita, esto explica la rapidez para seguir el campo magnético en la curva del  $I_r$ , la curva  $I_d$  a campos bajos se incrementa rápidamente con el incremento del mismo, debido a que la fase blanda (magnetita), que es mayoritaria, invierte rápidamente su magnetización, mostrando un retardo a campos mayores ya que luego de la saturación negativa la totalidad de las partículas de fase M (magnéticamente dura), están orientadas en la dirección opuesta al campo aplicado. Este retardo no ocurre en la curva  $I_r$  porque al empezar todas las partículas están orientadas al azar para formar el estado desmagnetizado (ac).

La componente principal de la muestra 2BS son partículas de fase M, lo que nos permite explicar el retardo para seguir el campo magnético aplicado en ambas curvas  $I_r$  e  $I_d$ ; la curva  $I_d$  muestra un retardo mayor porque al empezar a medir la curva  $I_r$ , todas las partículas están orientadas al azar para formar el estado desmagnetizado, mientras que después de la saturación negativa (las curvas  $I_d$ ) todas las partículas están orientadas inicialmente en dirección opuesta al campo aplicado.

### 7.4.3 Susceptibilidad y Viscosidad magnética

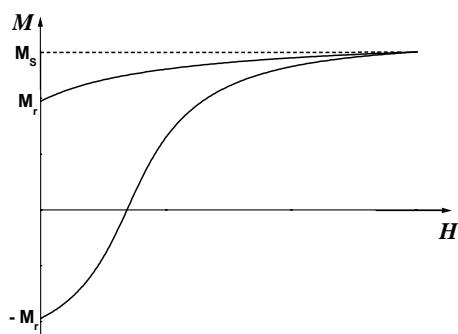
La susceptibilidad, como se mencionara en los fundamentos teóricos, presenta una componente reversible y una componente irreversible, que sumadas producen la susceptibilidad total. Experimentalmente se determina la susceptibilidad total y realizando lazos menores para cada valor del campo magnético aplicado, se puede obtener la susceptibilidad reversible. El mecanismo para obtener la susceptibilidad reversible resulta poco práctico, por lo que la misma va a ser aproximada por la derivada de la curva  $M$  vs  $H_i$  (en el primer cuadrante), entre el campo aplicado para obtener la magnetización de saturación y cero, es decir en la curva superior de la figura 7.18a, obteniéndose una susceptibilidad magnética reversible aparente

$$\chi_{rev}^{app} = \frac{dM}{dH} \quad (7.3)$$

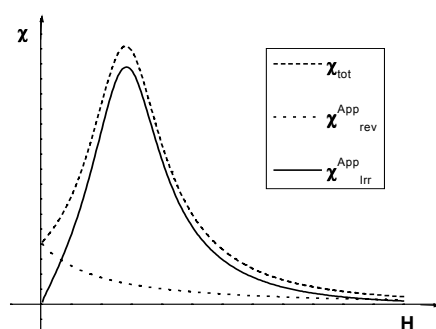
La susceptibilidad total es obtenida como la derivada de la curva de magnetización que va desde remanencia negativa hasta saturación, es decir la curva inferior de la figura 7.18a. Entonces, de acuerdo a la ecuación 2.3 que expresa la susceptibilidad irreversible como la diferencia entre la susceptibilidad total y la susceptibilidad reversible, resulta:

$$\chi_{irr}^{app} = \chi_{tot} - \chi_{rev}^{app} \quad (7.4)$$

Esta manera de calcular la susceptibilidad irreversible, que no se ajusta estrictamente a la definición de la ecuación 2.3, es una buena aproximación que permite analizar cualitativamente el comportamiento de los sistemas considerados.



a)



b)

**Figura 7.18** a) 1<sup>er</sup> y 4<sup>to</sup> cuadrante del ciclo de histéresis utilizado para calcular las susceptibilidades mostradas en la figura b. b) Gráfico de la susceptibilidad total, susceptibilidad reversible aparente y susceptibilidad irreversible aparente.

Para la obtención de los coeficientes de viscosidad  $S_i(H_i)$  se siguió el procedimiento explicado en la sección 2.8.1.1, es decir se llevó la muestra hasta saturación positiva, y se disminuyó el campo hasta un valor  $H_i$ ; manteniendo el campo fijo en ese valor se midió la magnetización en función del tiempo,  $M(t)$ , durante 20 minutos, ajustando luego los valores obtenidos mediante la ley logarítmica planteada en la ecuación 2.38.

Las curvas de susceptibilidad y los valores del coeficiente de viscosidad están graficados en la figura 7.19. La muestra 1CS presenta un pico importante a bajo campo magnético aplicado, aproximadamente 900 Oe, esto debido a la

composición mayoritaria de magnetita (fase magnética blanda) y un pico de menor magnitud alrededor de 5000 Oe, que da cuenta de la presencia de partículas de hexaferrita de bario; mientras que para la muestra 2BS la contribución más importante a la susceptibilidad se observa a campo magnético aplicado alrededor 5900 Oe (coherentemente con la composición mayoritaria de fase M) y presenta otros picos que nos sugieren algún tipo de interacción entre diferentes tipos de partículas. Existe una correlación entre los picos de la susceptibilidad irreversible y los picos en la curva de viscosidad magnética, siendo esto más importante en la muestra 2BS, la cual es mayoritariamente fase M.

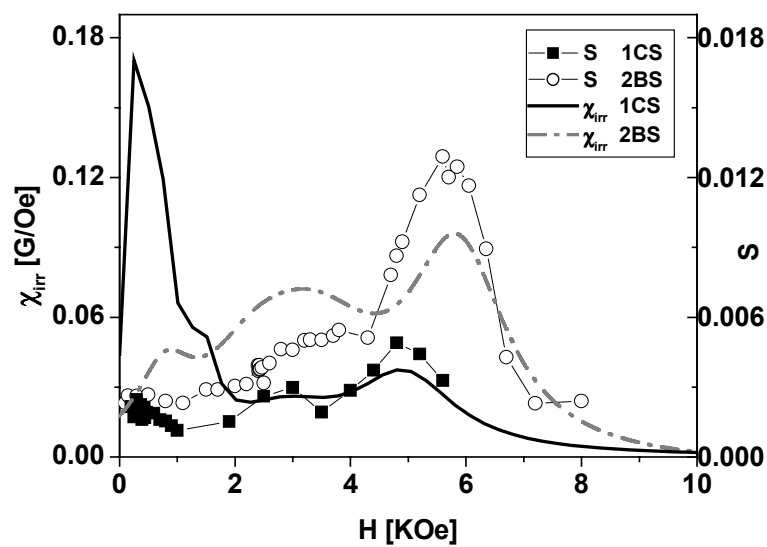


Figura 7.19 Gráfico de susceptibilidad irreversible y del coeficiente de viscosidad de las muestras 1CS y 2BS.

## 7.5 Curvas de inversión de primer orden (FORC)

El modelo de Preisach ha sido utilizado ampliamente para predecir o simular el comportamiento de la curva de histéresis de materiales magnéticos. La formulación original <sup>69</sup> constituía un modelo fenomenológico para partículas monodominio, interactuantes entre sí, donde la interacción está representada por un campo de interacción espacialmente fluctuante y siendo este campo independiente del estado de magnetización de la muestra.

Dado que la complejidad de un sistema real es sobresimplificada en este modelo, que tiene un carácter fenomenológico, la exactitud del mismo varía de un sistema a otro. Para perfeccionar el modelo se le introdujeron varias modificaciones a este que pasó a ser denominado “modelo clásico de Preisach”, surgiendo variantes como el “modelo móvil de Preisach” y “modelo producto” (que involucran procesos en que los campos de interacción son dependientes de la magnetización<sup>91 92</sup>), el “modelo completamente móvil”<sup>62</sup> (que es un modelo de 7 parámetros que tiene en cuenta las componentes de la magnetización reversible e irreversible y las relaciones entre esas componentes), el “modelo escalar de Preisach”, el “modelo vectorial de Preisach”<sup>66</sup>, el “modelo de Preisach de varianza variable”<sup>65</sup> (donde la varianza de los campos de interacción es una función de la magnetización). Sin embargo, todos estos modelos continúan siendo modelos fenomenológicos y su exactitud depende del sistema considerado.

Es por esto que la intención del presente trabajo, no es aplicar el modelo de Preisach para predecir el comportamiento de las muestras estudiadas, sino, tomando como base las ideas postuladas en el modelo de Preisach, pero sin asumir las restricciones matemáticas que la distribución de Preisach debe satisfacer, caracterizaremos las interacciones presentes en las muestras y el tipo de partículas magnéticas que forman las muestras estudiadas.

Para esto vamos a utilizar los diagramas FORC, es decir las curvas de inversión de primer orden, que son las mismas que se pueden utilizar para obtener la función distribución de Preisach, como se describió en el capítulo 3.5 apartado b. En el caso de un sistema de partículas monodominio tanto la función distribución FORC y la función distribución de Preisach corresponden ambas aproximadamente a la distribución de campos de inversión de las partículas y a la distribución de campos locales de interacción. En algunos casos esta distribución obtenida es simétrica, es decir que formalmente cumple este requisito y por lo tanto, puede ser denominada distribución de Preisach. Sin embargo, en la mayoría de los casos reales, esta función distribución obtenida no es simétrica, por lo que para continuar utilizando el modelo clásico de Preisach debe ser simetrizada, introduciendo modificaciones a tal distribución que en la mayoría de los casos la diferencian notoriamente de la función distribución FORC. En el único caso en el que el modelo clásico de Preisach produce una función distribución que es estrictamente igual a la distribución FORC, es cuando se trabaja con un sistema compuesto por partículas monodominio, no interactuantes y a  $T = 0$  K.

Las curvas de inversión de primer orden para las muestras 1CS y 2BS se muestran en las figuras 7.20 y 7.21 respectivamente. Cada uno de estos gráficos consta de 78 curvas de remagnetización obtenidas siguiendo el procedimiento explicado en el capítulo 3.5 procedimiento b.

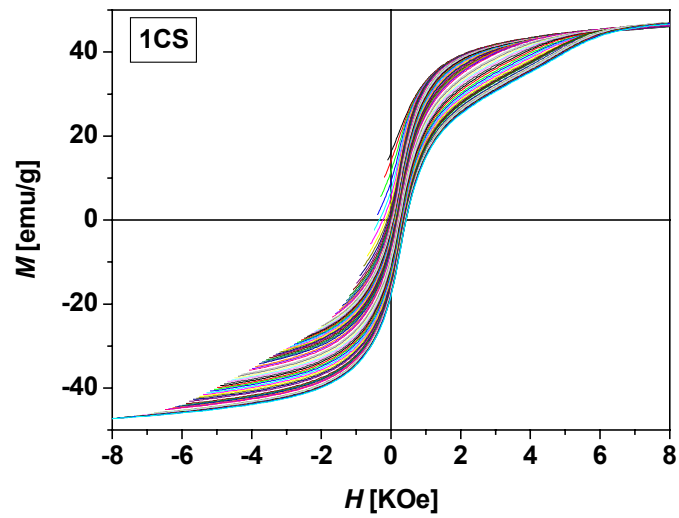


Figura 7.20 Curvas de inversión de primer orden (FORC) de la muestra 1CS.

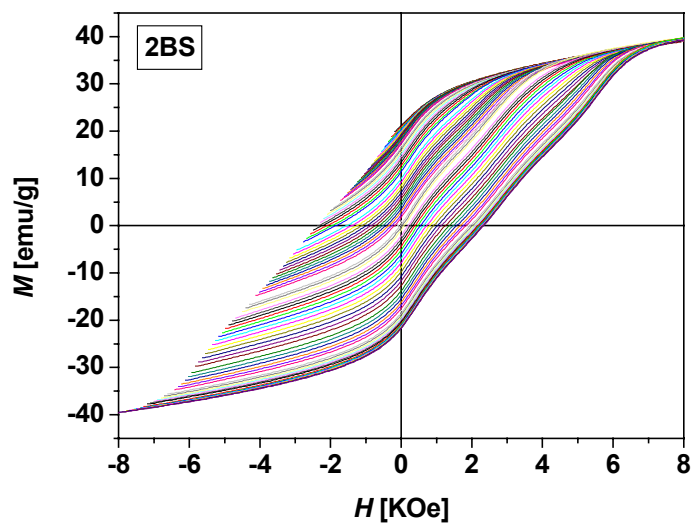


Figura 7.21 Curvas de inversión de primer orden (FORC) de la muestra 2BS.

Para procesar este conjunto de datos y así obtener la distribución  $p(\alpha, \beta)$  de cada muestra, se elaboró un software cuya metodología de trabajo es la siguiente: importa todas las curvas de remagnetización experimentales de los archivos

generados por el magnetómetro VSM, las suaviza utilizando el método de Savitzky-Golay con polinomios de grado  $n$ , (donde este  $n$  es un parámetro de suavizado que varía según la calidad de las curvas adquiridas). La elección de este parámetro no carece de importancia, pues si el parámetro de suavizado es menor al parámetro “óptimo”, pueden producirse cambios bruscos en las derivadas de estas curvas y si el factor de suavizado es mayor al óptimo, se corre el riesgo de perder información valiosa. En las curvas consideradas en esta sección se utiliza el parámetro  $n=3$ . Estas curvas suavizadas son derivadas en función de  $\beta$ , es decir se obtiene:

$$\chi(\alpha, \beta) = \left. \frac{\partial M}{\partial \beta} \right|_{\alpha=cte} \quad (7.5)$$

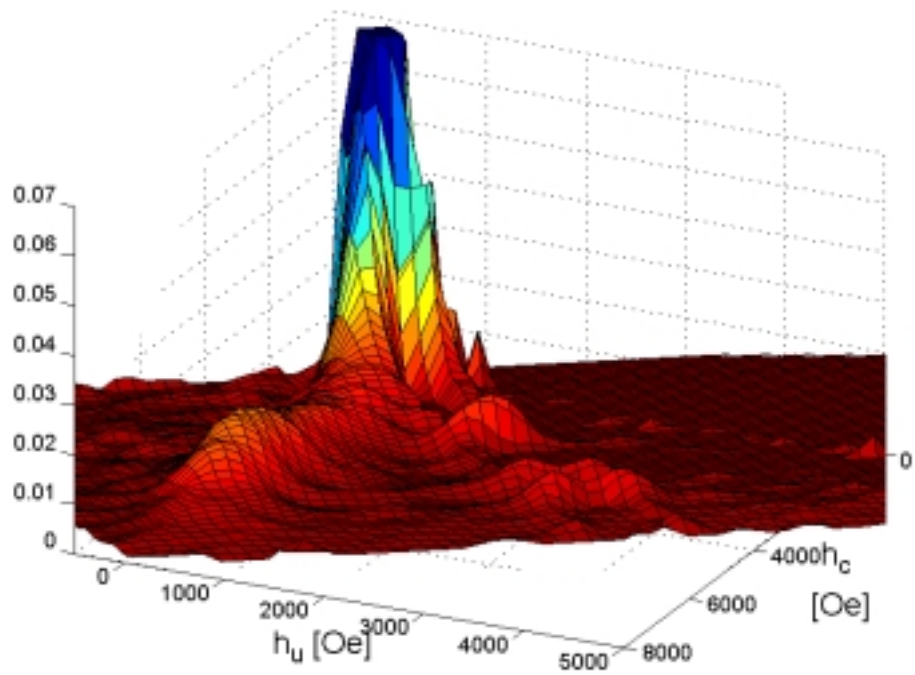
Para seguir operando se consideran las curvas a  $\beta$  constante y cada una de ellas es suavizada de la misma manera que las curvas de remagnetización, es decir se utiliza el algoritmo de Savitzky-Golay con polinomios de 3<sup>er</sup> grado. Luego, cada una de estas curvas es derivada respecto de  $\alpha$  obteniéndose:

$$\left. \frac{\partial \chi(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} \right|_{\beta=cte} = \frac{\partial^2 M}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (7.6)$$

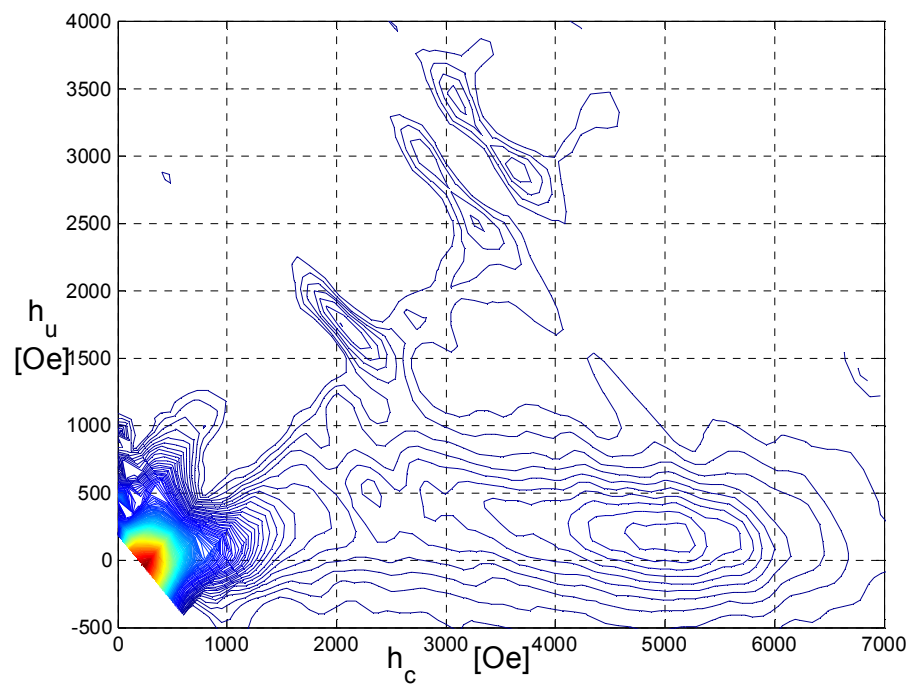
de la cual podemos reobtener la ecuación 3.25:

$$p(\alpha, \beta) = \frac{1}{2M_s} \frac{\partial^2 M(\alpha, \beta)}{\partial \alpha \partial \beta} \quad (7.7)$$

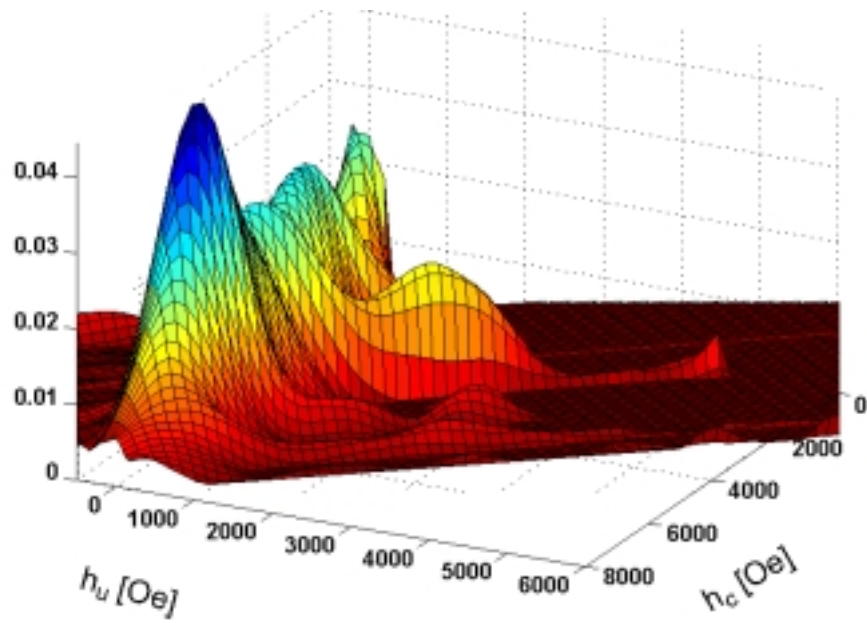
es decir la función distribución FORC que se desea obtener. Esta distribución, obtenida en base al conjunto de puntos experimentales, contiene la información respecto de los campos de inversión y campos de interacción presentes en los sistemas considerados, que para ser visualizado en estos términos debe ser pasada al sistema de coordenadas  $h_c, h_u$ . Para la muestra 1CS, esta función distribución está graficada en la figura 7.22 y las correspondientes curvas de nivel en la figura 7.23.



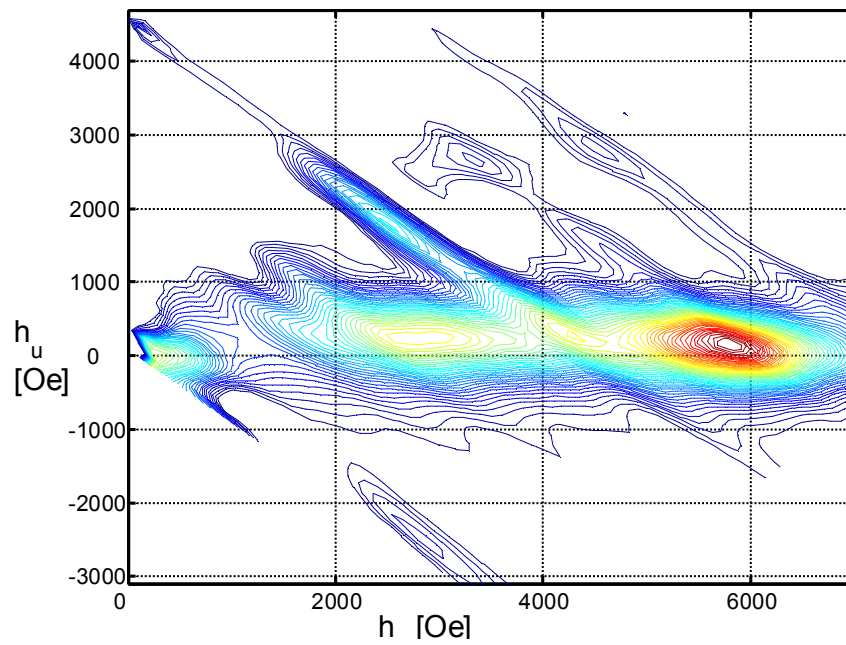
**Figura 7.22** Distribución FORC, en el plano  $h_c, h_u$  obtenida de las curvas de remagnetización de la muestra 1CS, mostradas en la figura 7.20.



**Figura 7.23** Curvas de nivel en el plano  $h_c, h_u$  correspondientes a la distribución FORC de la muestra 1CS.



**Figura 7.24** Distribución FORC, en el plano  $h_c, h_u$  obtenida de las curvas de remagnetización de la muestra 2BS, mostradas en la figura 7.21.



**Figura 7.25** Curvas de nivel en el plano  $h_c, h_u$  correspondientes a la distribución FORC de la muestra 2BS.



Como puede apreciarse en las figuras 7.22 a 7.25, las distribuciones obtenidas son muy diferentes. En el primer caso para la muestra 1CS se obtiene un pico muy alto centrado en las coordenadas  $(h_c = 375, h_u = 0)$  Oe, que en la figura 7.22 se muestra truncado para permitir una mejor apreciación de los otros detalles de la distribución. Este valor medio de la coercitividad corresponde a partículas de magnetita, que según lo observado mediante difracción de RX, constituyen la fase mayoritaria de la muestra. Además se observa una estructura que consiste de más de un pico, evidenciando estos picos centrados en coercitividades mayores la presencia de otra fase magnética, la cual puede ser asociada a la fase hexaferrita de bario detectada mediante difracción de RX. La presencia de una estructura de picos en la distribución y su asociación a la presencia de más de una fase magnética en el sistema es consistente con lo observado y modelado numéricamente por Basso<sup>93</sup> quien utilizó el modelo de Preisach para estudiar la conexión entre las propiedades magnéticas y microestructurales de materiales magnéticos blandos, encontrando que para el caso de una estructura de dos picos en la distribución, esto estaba asociado a la existencia de dos mecanismos de magnetización completamente diferenciados, debido a la presencia de dos fases en el sistema.

En el segundo caso, para la muestra 2BS, se puede observar en las figuras 7.24 y 7.25 que el pico de mayor altura está centrado en las coordenadas  $(h_c = 5800, h_u = 0)$  Oe. Este pico se asocia a partículas de hexaferrita de bario que de acuerdo a lo observado por RX es la fase mayoritaria en esta muestra. También está presente un pico centrado en las coordenadas  $(h_c = 375, h_u = 0)$  Oe correspondiente a partículas magnetita y, como en la muestra anterior, se desarrolla una estructura de picos sobre la línea  $h_u = 0$ . A diferencia de la distribución FORC de la muestra 1CS, en esta distribución los picos no son tan diferentes en altura entre sí.

### 7.5.1 Interpretación de las distribuciones FORC

Para interpretar las distribuciones FORC obtenidas, es conveniente desarrollar algunos aspectos de estas distribuciones.

La distribución FORC de un conjunto de partículas no interactuantes monodominio consiste de gran pico centrado en  $(h_c, h_u = 0)$  Oe y cuyas curvas de nivel no muestran un ensanchamiento vertical (en  $h_u$ ), esto ha sido modelado por ejemplo por Pike<sup>64</sup> y medido experimentalmente por Pardavi-Horvath<sup>94</sup>.

La distribución FORC de un conjunto de partículas monodominio, interactuantes es algo más complicada y existen diferentes modelos propuestos

para explicarlas. Por ejemplo se ha considerado un ensamble de partículas monodominio con un campo local de interacción, que es supuesto constante en un determinado sitio, pero que varía aleatoriamente de una partícula a otra. Este modelo produce al ser simulado, un pico con apreciable ensanchamiento en la coordenada  $h_u$ , como resultado de este campo de interacción local que varía aleatoriamente. Una modificación a este modelo fue la incorporación de un campo medio de interacción que actúa en la misma dirección que la magnetización neta de la muestra. Este campo en lugar de producir un ensanchamiento vertical de los picos de la distribución, los desplaza respecto de la línea  $h_u = 0$  e introduce una pendiente a la elongación de los contornos de los picos. Es decir que mediante el gráfico de una distribución FORC es posible distinguir entre los efectos de un campo de interacción medio y de un campo de interacción local que varía aleatoriamente.

Cuando una distribución FORC presenta una estructura de dos picos sobre la línea  $h_u = 0$ , esto puede ser asociado a la existencia de dos mecanismos completamente diferenciados de magnetización, producto de la existencia de dos fases magnéticas en la muestra<sup>93</sup>. De la misma manera, cuando la distribución exhibe varios picos sobre dicha línea, puede ser interpretada mediante la existencia de *clusters* de partículas, cada uno de los cuales tiene un campo de inversión promedio y son los responsables de la aparición de cada uno de los picos en las distintas coordenadas  $h_c$ <sup>95,64,36</sup>. También estos picos a menores coercitividades, (respecto al pico de mayor coercitividad) han sido asociados a un corrimiento hacia menores coercitividades como consecuencia de la relajación térmica de partículas monodominio<sup>95,96</sup>.

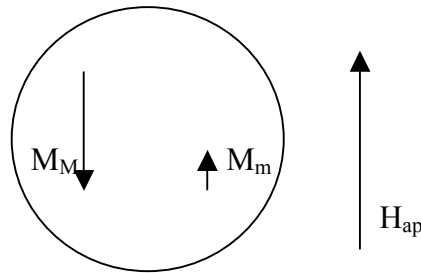
De acuerdo a lo expuesto anteriormente y con el conocimiento de las muestras a analizar, se pueden interpretar los gráficos de las distribuciones FORC, para extraerles información sobre las interacciones presentes en el sistema. Para la muestra 1CS, cuya composición mayoritaria es magnetita, se observa el pico correspondiente para partículas monodominio de magnetita, cuyo campo de interacción es  $h_u = 0$  (ver figuras 7.22 y 7.23). También sobre la línea  $h_u = 0$ , o muy próximo a ella, se observa una estructura de picos, que como se mencionó anteriormente y dado que la muestra esta compuesta por magnetita en un 75%, hexaferrita de bario en un 20% y hematita el restante 5%, se asocia a la formación de *clusters* con diferentes campos coercitivos, producto del acoplamiento de intercambio entre las partículas que los componen. Por comparación con la distribución FORC de la muestra 2BS (ver figuras 7.24 y 7.25), cuya composición es de 75% hexaferrita de bario, 20% magnetita y 5% hematita y considerando la existencia de una estructura similar de picos sobre la línea  $h_u = 0$ , pero aproximadamente 3 veces menor el pico correspondiente a las partículas de magnetita, se puede concluir que estos *clusters* están formados por ensambles de partículas de hexaferrita de bario.

En los gráficos de las curvas de nivel de ambas muestras se observa un gran ensanchamiento vertical de los picos, lo cual indica la presencia de un campo de interacción local que varía aleatoriamente entre las distintas partículas. Este ensanchamiento es de aproximadamente 1500 Oe para la muestra 1CS y de aproximadamente 2000 Oe para la muestra 2BS. Estas estructuras de picos no están exactamente centrados sobre la línea  $h_u = 0$ , sino que presentan un desplazamiento hacia el semiplano positivo, es decir,  $h_u > 0$ . La mayoría de los autores atribuyen este pequeño desplazamiento en el campo  $h_u$  a un problema de *offset* del sistema de medición, sin embargo en estos gráficos puede apreciarse no sólo el corrimiento respecto del eje  $h_c$ , sino también la aparición de una pendiente en la dirección de elongación de las curvas de nivel de los picos de la distribución, es decir que existe un campo medio de interacción que actúa en la misma dirección que la magnetización neta de la muestra.

En el primer cuadrante del plano  $(h_c, h_u)$  ambas distribuciones presentan picos cuya característica no ha sido aún reportada en la literatura. Estos picos, cuyas coordenadas para la muestra 1CS son  $(h_c = 2100, h_u = 1725)$ Oe,  $(h_c = 2790, h_u = 2990)$ Oe,  $(h_c = 3100, h_u = 3450)$ Oe,  $(h_c = 3275, h_u = 2500)$ Oe,  $(h_c = 3675, h_u = 2900)$ Oe, están ubicados siguiendo un dirección de  $45^\circ$  respecto del eje  $h_c$ , es decir están en una dirección paralela a la del eje experimental  $\beta$  y el alargamiento de los contornos de los picos tiene una orientación perpendicular a esta dirección, es decir están orientados en una dirección paralela a la del eje experimental  $\alpha$ . Picos en la distribución FORC sobre el eje experimental  $\beta$  fueron reportados por Pike<sup>97</sup> para un arreglo de puntos cobalto de escala submicrónica, en los cuales la inversión de la magnetización se produce a través de la nucleación y aniquilación del estado de vórtice simple, identificando las coordenadas de estos picos, previa una transformación de coordenadas, con los campos de nucleación y de aniquilación del estado de vórtice simple.

De igual manera para la muestra 2BS aparecen, en el gráfico de la distribución FORC, picos en el semiplano positivo  $h_u > 0$ . Estos picos de coordenadas  $(h_c = 100, h_u = 4475)$ Oe,  $(h_c = 2500, h_u = 1800)$ Oe,  $(h_c = 3325, h_u = 2675)$ Oe,  $(h_c = 4550, h_u = 2800)$ Oe, están ubicados sobre la dirección que forma un ángulo de  $45^\circ$  respecto del eje  $h_c$  y el estiramiento de los contornos de las curvas de nivel de estos picos están en la dirección perpendicular a ésta, es decir en la dirección del eje experimental  $\alpha$ . Los picos ubicados lejos del eje  $h_c$  son el producto de la interacción dipolar entre las dos fases magnéticas presentes en la muestra, es decir dan cuenta de la interacción dipolar entre las fases hexaferrita de bario y magnetita. Esta interacción dipolar entre compuestos bifásicos fue reportada anteriormente por Gonzalez<sup>98</sup> quién estudió la relación entre las anomalías en las curvas de histéresis y la interacción dipolar de la fase blanda con la fase dura de nanocompuestos de hexaferrita de bario y  $\alpha$ -Fe, asociándolas a la existencia de regiones o *clusters* que tienen campos locales de

inversión significativamente diferentes del resto del material y a la existencia de acople por interacción de intercambio y/o dipolar de las regiones magnéticamente blandas con las regiones magnéticamente duras del material. Esta manifestación de la interacción dipolar magnetizante puede ser interpretada y observada en términos del plano de Preisach. Supóngase que se aplica un alto campo magnético, de tal manera que la muestra alcance el estado de saturación positivo, luego se disminuye el mismo hasta un valor en el cual se invierte la magnetización neta de un *cluster* mixto (formado por partículas de fase blanda y fase dura) y finalmente se incrementa el campo magnético aplicado hasta un valor tal que la magnetización de las partículas de fase blanda haya sido reorientada mientras que la de las partículas de fase dura permanecen sin invertirse, entonces la situación generada en el entorno de dicha partícula, en un cluster formado por partículas de fase blanda y fase dura (*cluster* mixto), es como la que puede apreciarse en el esquema de la figura 7.26 donde se considera la magnetización de la fase blanda y de la fase dura y el campo aplicado.



**Figura 7.26** Esquema de Magnetización en un cluster, previamente saturado positivamente, al aplicar un campo magnético  $H_{app}$  suficiente para invertir la magnetización de la fase blanda.

Si solo se consideran las interacciones dipolares, el campo de interacción se puede aproximar por el campo desmagnetizante en dicho clúster cuya magnetización de saturación es:

$$M_{Scluster} = M_{Sm}v_m + M_{SM}v_M \quad (7.8)$$

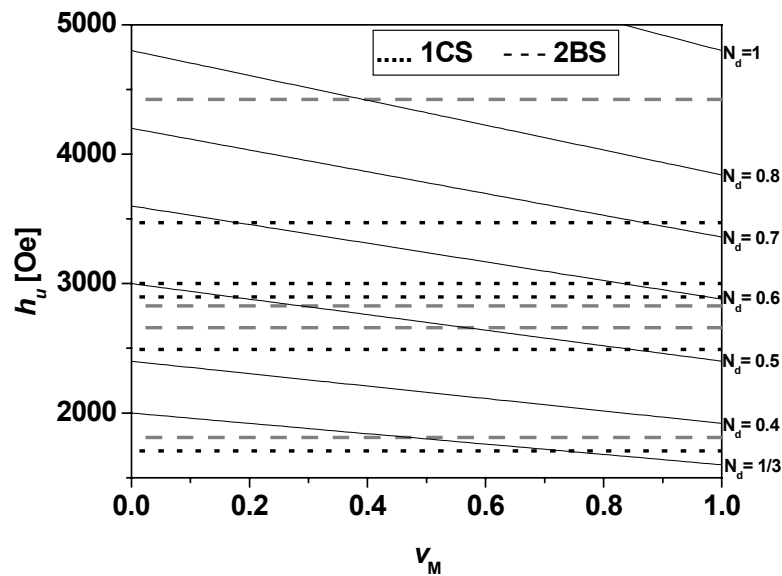
en la cual se verifica la relación  $v_m + v_M = 1$  entre las fracciones volumétricas de las fases magnetita ( $v_m$ ) y hexaferrita de bario ( $v_M$ ) que componen el cluster. entonces el campo de interacción puede ser aproximado por:

$$H_u \approx N_d M_{Scluster} \approx N_d (M_{Sm}v_m + M_{SM}v_M) \quad (7.9)$$

esta ecuación puede ser reescrita en función de la fracción de volumen de fase dura como:

$$H_u \approx N_d (M_{sm}(1 - v_M) + M_{SM} v_M) \quad (7.10)$$

En la figura 7.27 los campos de interacción obtenidos de las distribuciones FORC, se han representado por líneas horizontales discontinuas y la fracción de volumen de fase dura en el cluster se ha tomado como variable independiente, se muestran las curvas obtenidas de  $H_u$  para diferentes valores del factor desmagnetizante, representadas por las líneas continuas. Tomando como valor de este factor a 1 para el caso de partículas con forma de cilindros aplanados,  $\frac{1}{3}$  para partículas cilíndricas y distintos valores para el caso de partículas elipsoidales tomadas del gráfico mostrado en la figura 7.28.



**Figura 7.27.** Campos de interacción  $h_u$  obtenidos de las distribuciones FORC y factor desmagnetizante en función de la fracción volumétrica de fase dura presente en el cluster.

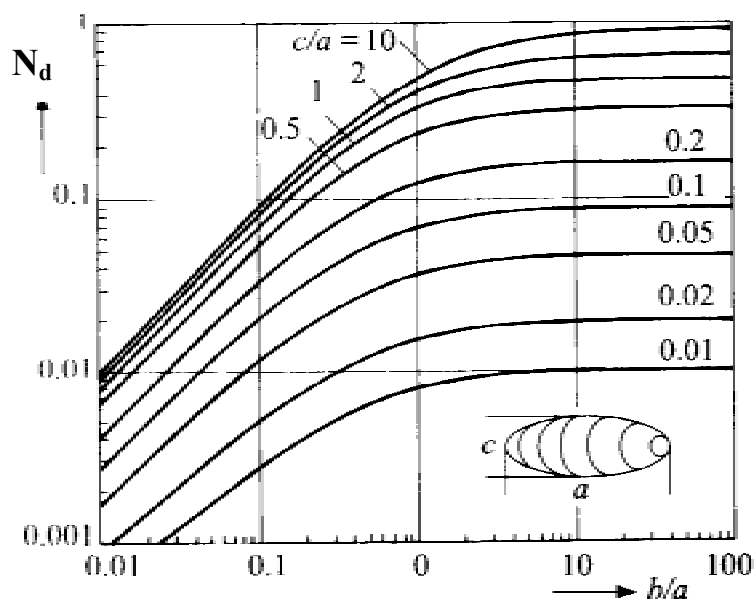


Figura 7.28. Factor desmagnetizante para partículas elipsoidales

De la figura 7.27, se puede suponer que los *clusters* de composición mixta, pueden formarse con distinta composición de partículas de magnetita entre los vecinos y con diferentes formas (esferoides, elipsoides, cilindros aplanados), tanto para la muestra 1CS como para la muestra 2BS. Analizándolo con respecto al comportamiento observado en los gráficos de Henkel y de  $\delta M$  de la sección 7.4.2, en los cuales se manifiesta la interacción dipolar magnetizante con similar gráfico de Henkel entre ambas muestras y con gráficos de  $\delta M$  centrados en diferentes campos, podemos asociar o esto a la diferente composición y/o forma de los *clusters* mixtos que se forman en cada una de las muestras. En esta línea de análisis, para la muestra 1CS el pico de más alto  $h_u$  ( $h_u = 3450$ ) puede deberse a *clusters* con factor desmagnetizante  $N_d \approx 0,6 - 0,7$  y variaciones en su composición entre  $0,2 < V_M < 0,9$ . Este es un gran rango de variación de los parámetros y por eso es que aparece tan extenso. Lo mismo sucede para picos centrados en  $h_u \approx 3000$  para los cuales con  $N_d \approx 0,5 - 0,6$  se cubre todo el rango de composiciones. Igualmente para el pico de  $h_u \approx 2500$ , en que  $N_d \approx 0,4 - 0,5$  permite cubrir todo el espectro de composiciones. Finalmente para el pico con  $h_u \approx 1700$ , se puede asociar a *clusters* de forma esférica y con una composición  $V_M \approx 0,7 - 0,8$ . En el caso de la muestra 2BS, el pico de más alto  $h_u$  correspondería a partículas de fase M en *clusters* mixtos con fracción de fase M

del orden de 0,4 y  $N_d \approx 0,8$ , es decir *clústers* de formas bastante aplanadas. Los picos intermedios, con  $h_u \approx 2700$ , corresponderían a *clusters* mixtos con fracción de fase M del orden de 0,4 pero con  $N_d \approx 0,5$  es decir bastante equiaxiados. El pico de menor  $h_u$  correspondería a *clusters* esféricos y compuestos por fracciones similares de ambas fases.

Esto constituye una primera aproximación que debe ser perfeccionada para poder dilucidar con claridad esta relación entre la composición de los clusters y los campos de interacción dipolar observados en las distribuciones FORC. Esta es un área abierta al estudio, y que genera una línea temática para ser investigada en adelante con mayor profundidad.

## **7.6 Modelo de interacciones magnéticas en partículas de hexaferrita de bario**

### **7.6.1 Introducción**

Las propiedades magnéticas de sistemas nanoestructurados de partículas, ya sean sistemas de una sola fase o sistemas compuestos, son fuertemente afectadas por las interacciones entre las partículas que lo conforman. Estas interacciones tales como la interacción dipolar y la interacción de intercambio afectan el estado de magnetización del sistema.

En general los trabajos teóricos para explicar estas interacciones están basados en el modelado micromagnético de las mismas, para así poder correlacionar estas interacciones con la microestructura del sistema. Ejemplos de estos desarrollos teóricos han sido realizados por ejemplo por Fischer<sup>99</sup>, Schrefl<sup>100</sup> y Della Torre<sup>101</sup>. La interacción dipolar entre la fase blanda y la fase dura ha sido encontrada como la responsable de los desplazamientos observados en los ciclos de histéresis, cuando la fase dura consiste de nanopartículas orientadas al azar, embebidas en una matriz de partículas de la fase blanda de mayor tamaño<sup>98</sup>. Este comportamiento fue asociado con el campo de dispersión en la fase blanda, alrededor de la fase dura.

La interacción de intercambio en sistemas nanoestructurados, de una sola fase o compuestos, afecta tanto a la remanencia como a la coercitividad del sistema. En sistemas de una sola fase, formado por partículas no-acopladas de un material magnéticamente duro, con elevada coercitividad se obtiene un valor de remanencia  $M_r$  que es la mitad del valor de la magnetización de saturación  $M_S$ , es decir

$M_r = \frac{M_s}{2}$ . En sistemas compuestos, de una fase blanda y una fase dura, de partículas desacopladas la magnetización de remanencia resulta  $M_r = \frac{M_s \cdot V_h}{2}$ , donde  $V_h$  es el volumen correspondiente a la fase dura. Si las partículas están fuertemente acopladas, la remanencia toma valores por encima del anteriormente mencionado, preservándose los valores de coercitividad; ejemplos de esto pueden encontrarse en los trabajos de Billoni<sup>102</sup> y Manaf<sup>45</sup>, quienes trabajaron con compuestos de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B y  $\alpha$ -Fe.

El campo coercitivo  $H_c$  de los materiales magnéticos duros no puede ser descrito por el campo de nucleación de partículas monodominios que surge de la ecuación de Brown:

$$H_c = 2 \frac{K_1}{M_s} - N_{eff} M_s \quad (7.11)$$

donde  $K_1$  es la constante de anisotropía y  $N_{eff}$  es el factor desmagnetizante efectivo de la partícula. Para explicar esta discrepancia entre la teoría y lo observado experimentalmente, dos modelos han sido propuestos: el modelo de nucleación<sup>103</sup>, en el cual se consideran regiones de anisotropía reducida y relaciona el campo coercitivo con los cambios locales de la anisotropía magnetocristalina, y el modelo global<sup>104</sup>, donde se considera la preexistencia de núcleos de inversión de la magnetización, que para expandirse sólo necesitan que el campo aplicado alcance un campo crítico, además asume un mecanismo de activación térmica para la expansión de estos núcleos de magnetización invertida.

El modelo de nucleación introduce una modificación a la ecuación de Brown que da lugar a la conocida como “ecuación modificada de Brown” y según la cual el campo coercitivo de un material ferromagnético duro, puede ser expresado como:

$$H_c = 2 \frac{K_1}{M_s} \alpha_\phi \alpha_K \alpha_{ex} - N_{eff} M_s \quad (7.12)$$

donde  $\alpha_\phi$  es un parámetro que da cuenta de la distribución de la orientación de los granos en el sistema (por ejemplo, para granos orientados al azar resulta  $\alpha_\phi = \frac{1}{2}$ );  $\alpha_K$  es el parámetro que considera la disminución de la anisotropía en las regiones próximas de las superficies internas, ya sean paredes de granos de una misma fase, o entre diferentes fases; el coeficiente  $\alpha_{ex}$  representa el efecto del acople de intercambio, entre granos vecinos, sobre el campo coercitivo del sistema. Este parámetro está relacionado al tamaño de grano; para aleaciones de Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B y  $\alpha$ -Fe con un tamaño medio de grano de la fase dura entre 25 y 40 nm, se encuentra



que  $\alpha_{ex} \approx 0,32 - 0,35$ <sup>105</sup> mientras que para un tamaño medio de grano de 60nm se encuentra que se reduce al valor  $\alpha_{ex} \approx 0,30$ <sup>102</sup>.

El efecto de la interacción de intercambio entre los granos acoplados de un material magnéticamente duro puede ser visualizado como una pared con una distribución de momentos en el volumen que rodea a la interfase entre los dos granos. En general estos granos tienen diferente orientación de sus ejes de fácil magnetización y el efecto reportado por Bauer<sup>105</sup> es que este acople de intercambio reduce drásticamente el campo necesario para revertir la magnetización y que el campo coercitivo se reduce a medida que aumenta el acople de intercambio. En sistemas bifásicos nanoestructurados, el comportamiento general de la coercitividad fue analizado por Arcas<sup>106</sup>. Este análisis lo realizó sin tener en cuenta las interacciones magnetostáticas y utilizando el concepto de “longitud de correlación” en ambas fases.

La constante de anisotropía efectiva  $K_{eff}$ , depende del número de partículas que se encuentran en contacto entre sí, del tamaño del cristal  $D$  y de la longitud característica  $l_K$ . Según lo mostrado por Fischer<sup>107</sup> la longitud de correlación de anisotropía es la longitud de intercambio principal en materiales magnéticos duros y está definida como:

$$l_K = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (7.13)$$

donde  $A$  es la constante de intercambio y  $K_1$  es la primera constante de anisotropía cristalina. Esta longitud característica define que los sistemas con partículas completamente acopladas pueden existir si  $l_K > D$  mientras que sistemas con partículas completamente desacopladas implican  $l_K \ll D$  y que cada partícula se magnetiza independientemente. Cuando se obtiene una longitud de correlación del orden de  $l_K \approx D/10$  se produce un caso intermedio entre los dos casos mencionados anteriormente. En estas condiciones las partículas están parcialmente acopladas y en ellas existe una capa superficial de espesor  $l_K$  en la cual, como consecuencia de la diferencia entre las orientaciones de los ejes de fácil magnetización entre ambos lados del límite interpartícula, la anisotropía disminuye<sup>106,108</sup>. La consecuencia directa de esta reducción de anisotropía es que esa región contribuye con un menor campo de nucleación para la inversión de la magnetización y puede actuar como núcleo para la inversión de la magnetización.

Como regla general la coercitividad ha sido utilizada como una herramienta para estimar la constante de anisotropía efectiva,  $K_{eff}$  de los sistemas estudiados, pero sin tener en cuenta que el campo coercitivo depende de la totalidad del sistema. Sin embargo, se han desarrollado diferentes maneras de describir el comportamiento magnético de un sistema de partículas considerando simultáneamente la coercitividad de cada partícula y el campo interno que actúa en

ellas, utilizando como base el modelo de Preisach (ver por ejemplo referencias 61,62,63,64,65,66). Dentro de estos modelos cabe señalar el modelo desarrollado por Bercoff <sup>32</sup> para sistemas de hexaferrita de bario con diferentes grados de sinterizado, en los que se observan complejos efectos en la distribución de Preisach y se sugiere que la interacción de intercambio entre las partículas con diferentes números de vecinos es la responsable de los mismos. Los lineamientos de este modelo se van a seguir en este trabajo para el cálculo de la constante de anisotropía efectiva y de los parámetros involucrados en la ecuación de Brown modificada.

### 7.6.2 Descripción del Modelo

La función distribución FORC  $p(\alpha, \beta)$  contiene información sobre los campos de inversión de la magnetización que dependen del número de partículas que se encuentran en contacto entre sí, es decir entonces que la misma encierra información que puede ser utilizada para calcular la constante de anisotropía efectiva  $K_{eff}$ .

Como puede verse en las figuras 7.22 a 7.25 las distribuciones FORC presentan múltiples picos, que se asocian a la existencia de *clusters* formados por diferentes números de partículas y que invierten su magnetización en diferentes campos coercitivos. La muestra 1CS está compuesta principalmente por magnetita (~75%) por lo que es razonable que las partículas formen *clusters* donde la magnetita sean los vecinos predominantes. Las partículas de hexaferrita de bario deben estar principalmente rodeadas por partículas de magnetita, aunque de la distribución de picos observada a lo largo del eje  $h_c$  se puede concluir que se forman *clusters* de hexaferrita de bario que a su vez están rodeados por partículas de magnetita. Como consecuencia de la interacción dipolar entre las partículas de magnetita y las de hexaferrita de bario, los picos aparecen en valores  $h_u > 0$ .

Inversamente, en la muestra 2BS, la componente principal es la hexaferrita de bario (~75%) y parecen haberse formado *clusters* donde los vecinos son partículas de hexaferrita de bario, estando estos *clusters* rodeados por partículas de magnetita. Se asume que los *clusters* con diferente composición y número de vecinos invierte su magnetización a distintos campos coercitivos, ya que un mayor número de vecinos implica un mayor volumen acoplado por intercambio y por lo tanto un campo de inversión menor. La disminución en el campo coercitivo de estos *clusters* puede ser explicada considerando que la distribución de los momentos magnéticos en la región acoplada por intercambio es similar a la asociada con una pared de dominio de Bloch.

Tomando la ecuación modificada de Brown para analizar la distribución FORC, asociando los campos coercitivos de cada tipo de *cluster*  $H_c^{\text{exp}}$  con la coordenada  $h_c$  del máximo de cada pico en la distribución FORC, resulta:

$$H_c^{\text{exp}} = 2 \frac{K_{\text{eff}}}{M_S} - N_{\text{eff}} M_S \quad (7.14)$$

donde  $K_{\text{eff}}$  es la constante de anisotropía efectiva y el factor desmagnetizante  $N_{\text{eff}}$  puede ser expresado como<sup>107</sup>:

$$N_{\text{eff}} = \frac{3}{20} \ln\left(\frac{D}{l_k}\right) \quad (7.15)$$

siendo  $l_k$  el espesor de la pared de dominio y  $D$  el tamaño medio de partícula. Como se mencionara anteriormente, la relación entre  $l_k$  y  $D$  es la responsable del comportamiento magnético de las partículas. Para partículas parcialmente acopladas se verifica que  $l_k < D$  y por lo tanto existe una capa superficial en cada partícula, de espesor  $l_k$ , que como consecuencia de su disminuida anisotropía, contribuye con menores campos de nucleación, para la inversión de la magnetización. Por esto la constante de anisotropía del sistema es dependiente del número de partículas en contacto entre sí.

Siguiendo los lineamientos del modelo propuesto por Bercoff<sup>32</sup> se puede escribir una constante de anisotropía efectiva como:

$$K_{\text{eff}} = (1 - p)K_{\text{in}} + pK_{\text{ex}} \quad (7.16)$$

donde  $p$  representa la fracción de volumen acoplado por intercambio,  $K_{\text{in}}$  es la constante de anisotropía de la fracción de la partícula no acoplada por intercambio, es decir que puede ser expresada como:

$$K_{\text{in}} = \alpha_\phi \alpha_K K_1 \quad (7.17)$$

y  $K_{\text{ex}}$  representa la constante de anisotropía del volumen de la partícula acoplado por intercambio, es decir:

$$K_{\text{ex}} = \alpha_\phi \alpha_K \alpha_{\text{ex}} K_1 \quad (7.18)$$

donde  $K_1$  es la constante de anisotropía y los parámetros  $\alpha_\phi$ ,  $\alpha_K$  y  $\alpha_{\text{ex}}$  son los definidos en la sección anterior.

Sea  $\beta n$  el volumen de la capa superficial que tiene su anisotropía disminuida, con  $n$  que representa el número de partículas por cluster y  $\beta$  el volumen por partícula afectado por el acoplamiento de intercambio. Entonces se puede escribir:

$$K_{eff}(n) = K_{in} + \beta(K_{ex} - K_{in})n \quad (7.19)$$

A continuación se utiliza la ecuación 7.14 para evaluar  $K_{eff}$  y se grafica la relación mostrada en la ecuación 7.19 asumiendo que el valor de  $n$  asociado a cada pico varía entre  $n=0$  para *clusters* de partículas aisladas y  $n = 12$  para clusters de partículas que interactúan mediante el acoplamiento de intercambio con doce vecinos. Esta relación está graficada para las muestras 1CS y 2BS en la figura 7.29.

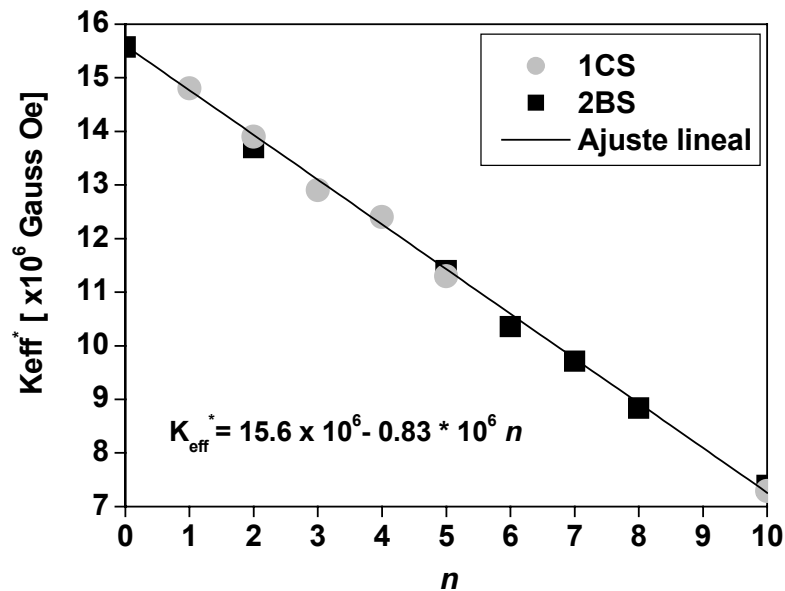


Figura 7.29 Ajuste de  $K_{eff}$  para las muestras 1CS y 2BS.

Del ajuste lineal de este gráfico (figura 7.29), que es el mismo para ambas muestras, se pueden obtener los valores de  $K_{in}$  y  $K_{ex}$ , resultando la constante de anisotropía en el interior de las partículas (volumen no acoplado por intercambio)  $K_{in} = 15,6 \times 10^6$  Gauss Oe. La constante de anisotropía en la capa superficial de

las partículas (volumen acoplado) queda determinada por el coeficiente del término lineal del ajuste:

$$\beta(K_{ex} - K_{in}) = -0,83 \times 10^6 \text{ Gauss Oe} \quad (7.20)$$

Obtener el valor de  $K_{ex}$  implica una estimación del valor de  $\beta$ . Para partículas esféricas el volumen afectado por la interacción de intercambio es un casquete esférico de ancho  $2,5 l_K$  siendo  $l_K = 4,9$  nm para la hexaferrita de bario <sup>24</sup>. Recordando que se ha asumido que la distribución de momentos magnéticos en la región acoplada por intercambio es como la asociada a una pared de dominio de Bloch y que en esta región se encuentra toda la energía almacenada en la pared <sup>24</sup> resulta que  $\beta = 0.08$  es una buena aproximación, entonces:

$$K_{ex} = 5,2 \times 10^6 \text{ Gauss Oe} \quad (7.21)$$

De las ecuaciones 7.17 y 7.18 y de la pendiente del ajuste lineal de  $K_{eff}$  se pueden obtener los valores del coeficiente  $\alpha_{ex}$  y  $\alpha_K$  resultando:

$$\alpha_{ex} = 0,33 \quad \text{y} \quad \alpha_K = 0,99. \quad (7.22)$$

El valor obtenido para el parámetro  $\alpha_{ex}$  es similares a los obtenidos por Bertorello <sup>36</sup> en compuestos de ferritas de Bario y hematita y a los obtenidos por Bauer <sup>105</sup> para un sistema bifásico de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\alpha\text{-Fe}$  con tamaño medio de grano entre 25-40 nm.

### 7.6.3 Discusión y Conclusiones

Los resultados obtenidos para el ajuste lineal de la constante de anisotropía efectiva en función del número de vecinos que interactúan por intercambio concuerdan con los obtenidos por Bercoff <sup>32</sup> y Bertorello <sup>37</sup> para compuestos de hexaferrita de bario y hematita. Esta concordancia puede ser explicada en términos de la interacción de intercambio que se da entre las partículas de la fase dura (hexaferrita de bario), que es la misma en ambos casos es decir que desde el punto de vista de la interacción de intercambio son sistemas similares, solo que se obtienen diferentes distribuciones FORC debido a la formación de diferentes tipos de *clusters*, en los cuales las partículas interactúan con distinto número de vecinos. La presencia, en las muestras estudiadas, de la fase magnéticamente blanda (magnetita), no afecta la distribución de campos coercitivos en la distribución

FORC de la fase dura, sólo agrega su propio pico asociado a su campo coercitivo. Donde sí se manifiesta visiblemente la presencia de esta segunda fase (magnéticamente blanda), es en la aparición de los picos cuyas coordenadas en el gráfico de la distribución FORC están en el semiplano positivo, es decir para valores  $h_u > 0$ . Estos picos aparecen como consecuencia de la interacción dipolar en los *clusters* mixtos (compuestos de magnetita y hexaferrita de bario).

En ambas muestras (que fueron compactadas luego de realizado el tratamiento térmico) parece haberse formado *clusters* de magnetita, de hexaferrita de bario y mixtos. Tal como puede observarse en la microscopía TEM y SEM, el polvo utilizado para armar las pastillas cilíndricas, forma grandes conglomerados de partículas y estos conglomerados están formados por *clusters* de partículas. En el caso donde la magnetita es mayoritaria (muestra 1CS), la densidad de *clusters* de fase M es baja y por eso los picos, en la distribución FORC, asociados a ellos son pequeños comparados con el pico asociado al campo coercitivo de la magnetita. Mientras que cuando la fase M (hexaferrita de bario) es mayoritaria, la densidad de estos *clusters* es mucho mayor y los picos asociados a ellos en el gráfico de la distribución FORC, aumentan de altura, disminuyendo además considerablemente el pico correspondiente a la magnetita. En ambas muestras la densidad de *clusters* mixtos (responsables de la interacción dipolar) es similar lo cual se manifiesta en la similitud del gráfico de Henkel obtenido para cada una de ellas (ver figura 7.14) aunque su composición relativa es diferente tal como se puede inferir del gráfico de  $\delta M$  (ver figura 7.16).

Otro aspecto importante de este abordaje de la distribución FORC, es que permite obtener información sobre los parámetros  $\alpha_{ex}$  y  $\alpha_k$  a través de un método que no involucra medidas donde varía la temperatura. Además permite diferenciar mediante la simple observación del gráfico de la distribución FORC el tipo de interacción que está presente en la muestra, siendo por esto un método de análisis de las interacciones magnéticas, mucho más completo que los gráficos de Henkel o los gráficos de  $\delta M$  que habitualmente se utilizan para ello.

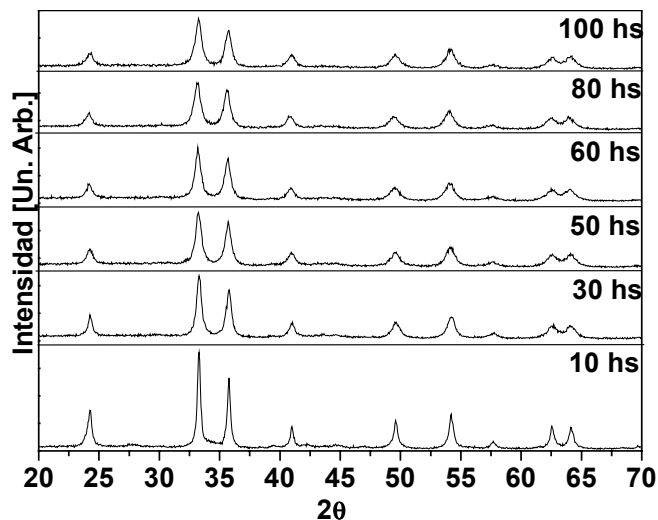
## Capítulo 8

### Ferritas de bario con sustitución por lantano y cobalto

En la búsqueda de mejorar las propiedades magnéticas de las ferritas de tipo M, la sustitución y el dopaje han sido estudiados ampliamente. Tal como lo reporta Kools<sup>109</sup> es posible sustituir, en los sitios ocupados por el bario, por grandes cationes divalentes (Sr, Pb) y en los sitios ocupados por el hierro es posible sustituir por pequeños cationes trivalentes. La sustitución por iones cargados diferentes es posible pero requiere la compensación de la carga en algún otro sitio. La sustitución por lantano y cobalto, en ferritas de tipo M, ha sido objeto de estudio en numerosos trabajos (Grössinger<sup>110</sup>, Kools<sup>109</sup>, Kakizaki<sup>111</sup>, Tenaud<sup>112</sup>, L. Lechevallier<sup>113</sup>, Pieper<sup>114</sup>) encontrándose que la sustitución más efectiva para mejorar las propiedades magnéticas, es decir la que da un mayor campo coercitivo y un mayor producto energético es la dada por  $x = 0,2$  en la fórmula  $Ba_{1-x} La_x Fe_{12-x} Co_x O_{19}$ . La sustitución es similar a la reportada por Lechevallier<sup>113</sup> quien mediante espectroscopía Mössbauer determinó que la sustitución se produce entre  $Co^{2+} / Fe^{3+}$  y  $La^{3+} / Ba^{2+}$  manteniéndose de esta manera el balance electrónico. En función de los resultados mostrados en las referencias mencionadas anteriormente, fue elegida como material de estudio la aleación  $Ba_{0,8} La_{0,2} Fe_{11,8} Co_{0,2} O_{19}$ ; dicha aleación fue obtenida luego de moler proporciones estequiométricas de los polvos precursores, carbonato de bario ( $Ba CO_3$ ), óxido de lantano ( $La_2O_3$ ), hematita ( $Fe_2O_3$ ) y acetato de cobalto, en el molino de bolas (MAE) descrito en la sección 4.1, durante 100 hs en atmósfera de aire.

#### 8.1 Efecto de tiempo de molienda

Para visualizar el efecto del tiempo de molienda sobre la microestructura de la muestra se realizaron diagramas de difracción de rayos x de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda. En la figura 8.1 se aprecia que a 10 hs de molienda sólo se observan los picos correspondientes a la hematita  $Fe_2O_3$  (PDF 79-1741) y que el único efecto del tiempo de molienda sobre la muestra es producir deformaciones puesto que los picos son los mismos pero más anchos y de menor intensidad, no habiendo prácticamente diferencia entre los difractogramas obtenidos a las 50 hs de molienda y los obtenidos posteriormente hasta alcanzar las 100 hs de molienda.



**Figura 8.1.** Diagramas de difracción de rayos x de los polvos obtenidos a diferentes tiempos de molienda.

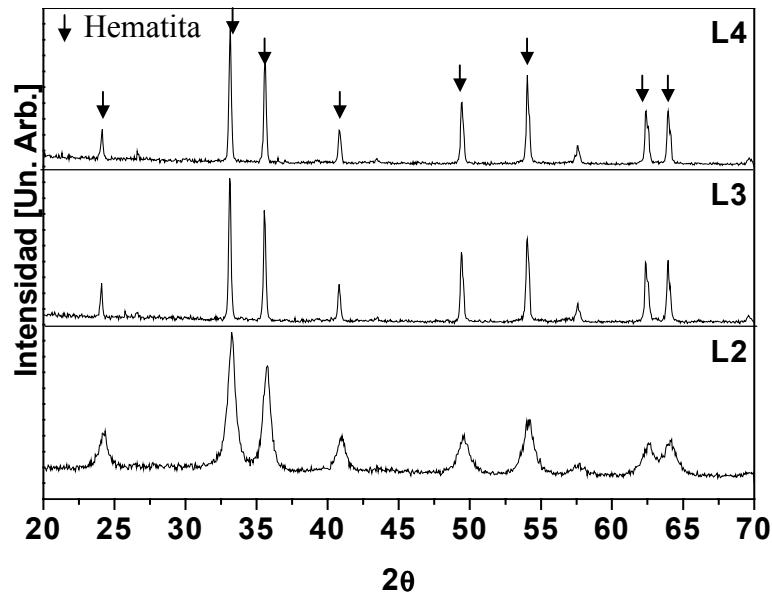
## 8.2 Efecto del tratamiento térmico

### 8.2.1 Difracción de RX y magnetometría

El tratamiento térmico se realizó siguiendo dos procedimientos, diferenciándose en el orden en que se realizan las distintas etapas. En el primer caso se producen pastillas cilíndricas con el polvo obtenido por molienda (MAE) de acuerdo a lo explicado en la sección 4.2 y a estas pastillas se las somete a 1000 °C durante lapsos específicos de tiempo, en una atmósfera de aire. En el segundo caso, se realiza el tratamiento térmico durante los tiempos preestablecidos, en una atmósfera de aire y luego se compactan los polvos así obtenidos siguiendo nuevamente el procedimiento explicado en el apartado 4.2.

En la figura 8.2 se muestra el diagrama de difracción de RX de las pastillas cilíndricas, producidas con el polvo obtenido al moler los polvos precursores durante 100 horas, luego de haber sometido a estas pastillas a un tratamiento térmico a 1000 °C durante 2 horas para la muestra L2, tres horas para la muestra L3 y cuatro horas para la muestra L4.





**Figura 8.2** Diagrama de difracción de RX de las pastillas cilíndricas, producidas luego de moler los polvos precursores durante 100 horas y realizarle tratamiento térmico a 1000 °C durante 2 horas a la pastilla L2, tres horas a la pastilla L3 y cuatro horas a la pastilla L4.

Como puede apreciarse en todos los casos, los picos presentes corresponden a la hematita, la cual es antiferromagnética. Esta observación contradice los resultados obtenidos al medir las propiedades magnéticas de estas pastillas, que se muestran en las figuras 8.3 y 8.4. La figura 8.3 corresponde a los valores de coercitividad en función del tiempo de tratamiento térmico y la figura 8.4 corresponde a los valores de magnetización de saturación en función del tiempo. Esta discrepancia entre los resultados de la difracción por RX y la medición de sus propiedades magnéticas puede ser explicada en función de una capa superficial de hematita que se forma al hacer el tratamiento térmico de la pastilla en aire. En las figuras 8.5, 8.6 y 8.7 se muestran los cambios en los patrones de difracción luego de desbastar la capa superficial que cubría cada pastilla. La figura 8.5 corresponde a los diagramas de difracción de la muestra L2 y L2R (muestra L2 luego de quitarle la capa superficial), se observa un refinamiento en los picos correspondientes a la hematita y la aparición de los picos correspondiente a la hexaferrita de bario (fase M) en la muestra denominada L2R respecto de la muestra original L2.

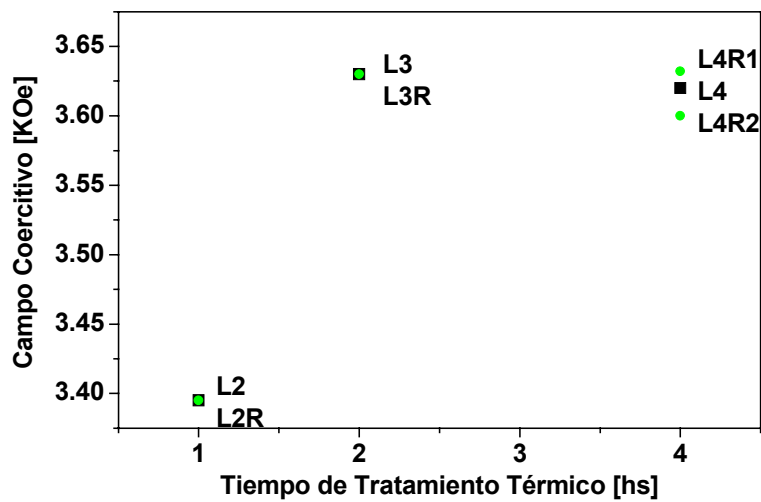


Figura 8.3. Campo coercitivo en función del tiempo de tratamiento térmico

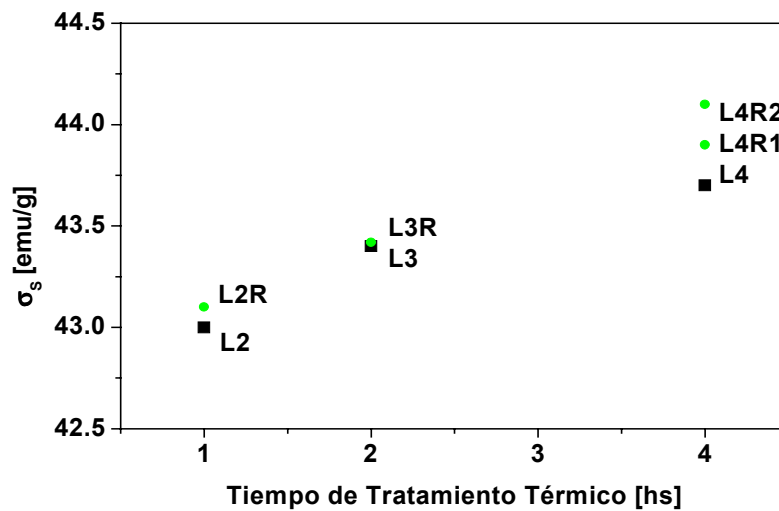
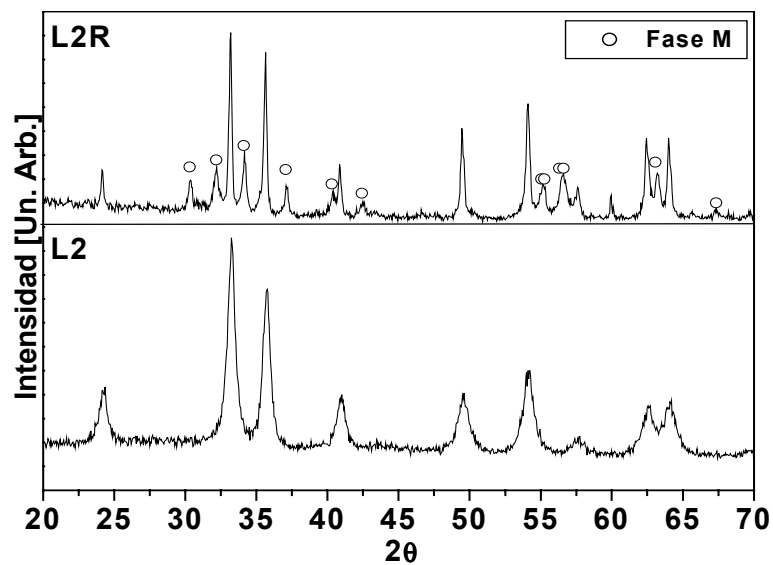


Figura 8.4. Magnetización de saturación en función del tiempo de tratamiento térmico

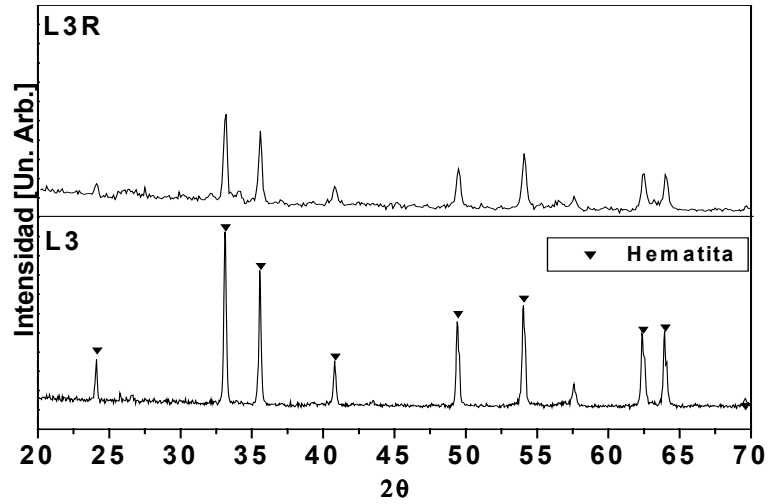
La figura 8.6 corresponde a los diagramas de difracción de la muestra L3 y L3R (muestra L3 luego de quitarle la capa superficial), se observa un ensanchamiento y una disminución en la intensidad en los picos correspondientes a la hematita, pero no se observa la aparición de los picos correspondiente a la hexaferrita de bario (fase M), ni otros picos que pudieran corresponder a los polvos precursores, en el diagrama de difracción de la muestra L3R respecto del de

la muestra L3. La figura 8.7 corresponde a los diagramas de difracción de la muestra L4, L4R1 (muestra L4 luego de quitarle la capa superficial) y L4R2 (muestra L4R1 luego de quitarle la capa superficial), se observa un refinamiento en los picos correspondientes a la hematita y la aparición de los picos correspondiente a la hexaferrita de bario (fase M), mostrándose los difractogramas para dos niveles de desbaste aumentando la proporción de fase M a medida que el desbaste es mayor. El campo coercitivo y la magnetización de saturación de las muestras obtenidas luego de quitarles la capa superficial, estan mostradas en los gráficos de las figuras 8.3 y 8.4 respectivamente.

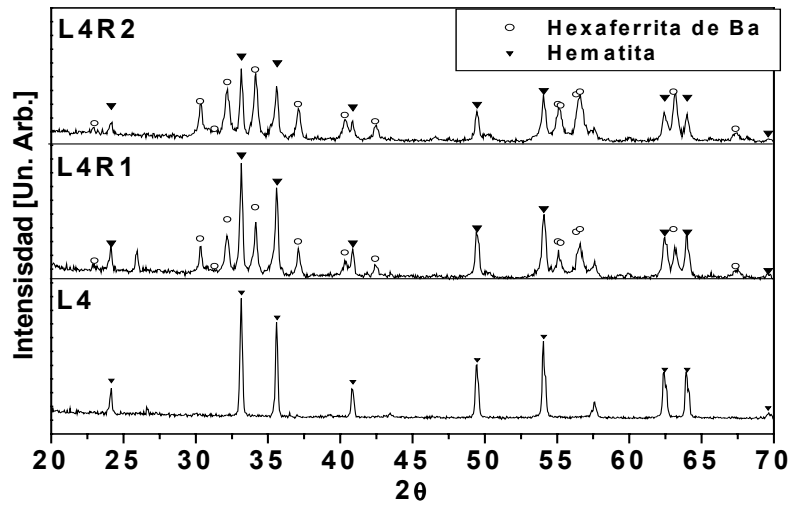


**Figura 8.5** Diagramas de difracción de la muestra L2, luego del tratamiento térmico, sin desbastar y L2R luego de ser desbastada la capa superficial, observándose en este último caso un refinamiento en los picos correspondientes a la hematita y la aparición de los picos correspondiente a la hexaferrita de bario (fase M).

Siguiendo el segundo procedimiento enunciado al comienzo de esta sección, se realizó el tratamiento térmico durante 2, 4, 6 y 8 hs, al polvo obtenido luego de 100 hs de molienda, en una atmósfera de aire. Luego se compactaron los polvos, en forma de pastillas cilíndricas, siguiendo nuevamente el procedimiento explicado en la sección 4.2. Las pastillas así obtenidas fueron denominadas LB2, LB4, LB6, LB8 y L8, donde el número al final de la denominación indica la cantidad de horas que duró el respectivo tratamiento térmico, mientras que la diferenciación entre LB y L hace referencia a que provienen de polvos que si bien



**Figura 8.6** Diagramas de difracción de la muestra L3, luego del tratamiento térmico, sin desbastar y L3R luego de ser desbastada la capa superficial, observándose en este último caso una disminución en los picos correspondientes a la hematita sin la aparición de los picos correspondiente a la hexaferrita de bario (fase M).



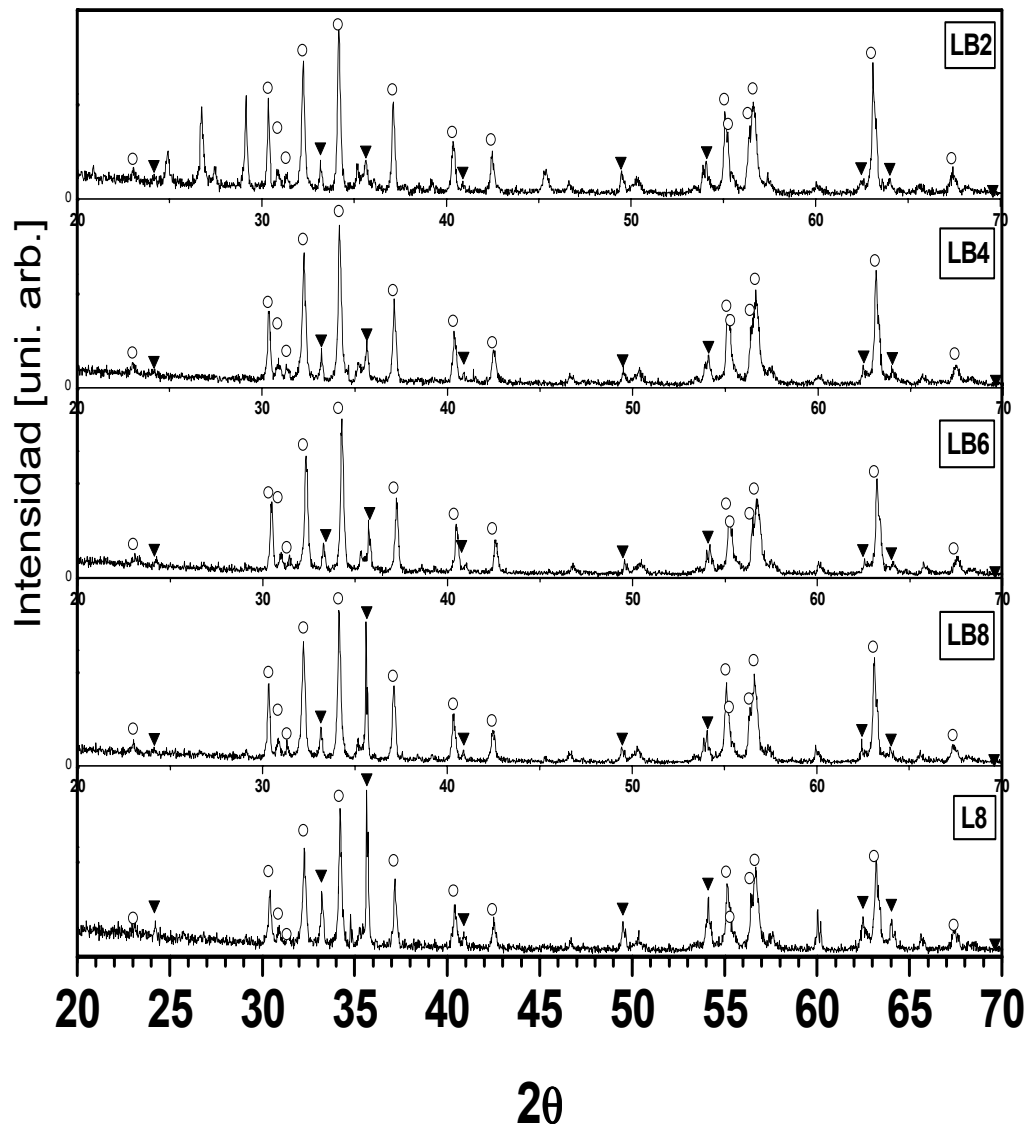
**Figura 8.7** Diagramas de difracción de la muestra L4, luego del tratamiento térmico, sin desbastar y L4R1 luego de ser desbastada la capa superficial, observándose en este último caso un refinamiento en los picos correspondientes a la hematita y la aparición de los picos correspondiente a la hexaferrita de bario (fase M) y L4R2, luego de un segundo desbaste, en el que se observa una disminución en los picos de la hematita y un incremento en los de la fase M.

fueron molidos bajo las mismas condiciones, pertenecen a diferentes cazoletas del molino además de haber utilizado como precursor hematita de distinta procedencia. A pesar de esta diferenciación estos polvos precursores, luego de ser molidos durante 100 hs., producen polvos cuyo diagrama de difracción es idéntico, es decir que su estructura cristalina es la misma. En la figura 8.8 se muestran los patrones de difracción de RX de las pastillas de forma cilíndrica, mencionadas anteriormente. Puede observarse que todos los diagramas son similares, es decir que la composición es básicamente la misma para todas las muestras.

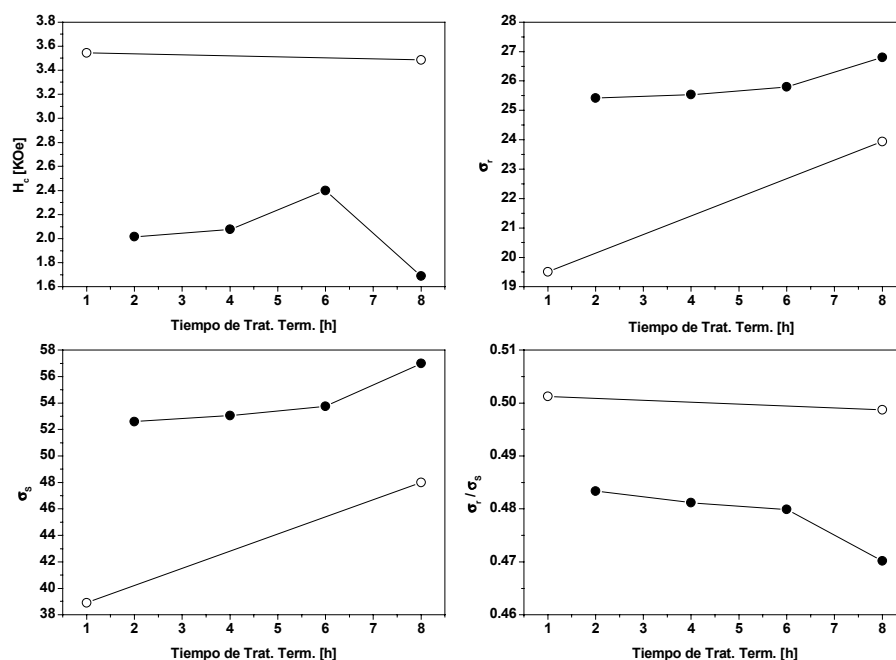
Las fases detectadas son en todos los casos la fase M, cuyos picos están señalados con un círculo(O) y hematita, estando señalados sus picos más representativos con un triángulo (▼). El caso de la muestra LB2, que corresponde al polvo tratado térmicamente durante dos horas, es el que presenta la mayor diferencia puesto que aparecen picos que corresponden a fases intermedias, es decir que el tiempo de tratamiento térmico no ha sido suficiente para producir la totalidad de la reacción. Esto sí ocurre a partir de las 4 horas de tratamiento térmico, donde las únicas fases detectadas son la fase M y la hematita, notándose un leve incremento de la fase M y una disminución de la proporción de hematita a medida que incrementamos el tiempo de tratamiento térmico. Sin embargo en las muestras L8 y LB8 que corresponden a polvos tratados térmicamente durante 8 hs., se observa una mayor presencia de hematita en la primera de ellas.

Las propiedades magnéticas (campo coercitivo, magnetización de saturación y remanencia y cociente entre remanencia y saturación de estas muestras) están graficados en la figura 8.9, donde se diferencian dos familias de puntos, que corresponden a la utilización de hematita fabricada en dos lugares diferentes, pero cuyo diafractograma es idéntico.

El efecto del tiempo tratamiento térmico sobre las propiedades magnéticas es diverso. El campo coercitivo aumenta con el tiempo de recocido, como puede verse en las figuras 8.3 y 8.9, alcanzando un máximo a las 4 hs. en las muestras que fueron compactadas y luego tratadas térmicamente y un máximo a las 6hs, en aquellas muestras cuyos polvos fueron sometidos al tratamiento térmico y luego fueron compactados. En general se considera que la coercitividad está ligada al tamaño de las partículas<sup>115</sup>, aunque para la hexaferrita de bario Yang<sup>116</sup> mostró que la coercitividad presenta una mayor dependencia con el espesor de la partícula, más que con el diámetro. Esto concuerda con lo observado en las muestras de este trabajo, para las cuales la coercitividad varía, pero no varía el tamaño medio de grano. La magnetización de remanencia se incrementa con el tiempo de recocido, al igual que la magnetización de saturación. Estos valores de magnetización de saturación, entre 38-57 emu/g, son inferiores a los reportados por Ding<sup>117</sup> para tratamientos térmicos a 1000 °C y menores a los reportados para la hexaferrita de bario volumétrica (68-71 emu/g). Anteriormente, Yang<sup>116</sup>, mostró que partículas



**Figura 8.8** Difractogramas correspondientes a las muestras LB2, LB4, LB6, LB8 y L8. Están señalados los picos principales correspondientes a la fase M con un círculo (O) y a la hematita con un triángulo (▼).



**Figura 8.9** Campo coercitivo, magnetización de saturación, magnetización de remanencia y cociente entre magnetización de remanencia y de saturación, todo en función del tiempo de tratamiento térmico partiendo de dos polvos precursores, molidos durante 100 hs y luego tratados térmicamente a 1000 °C. Los símbolos se utilizan para diferenciar respecto de la hematita utilizada al moler los polvos precursores.

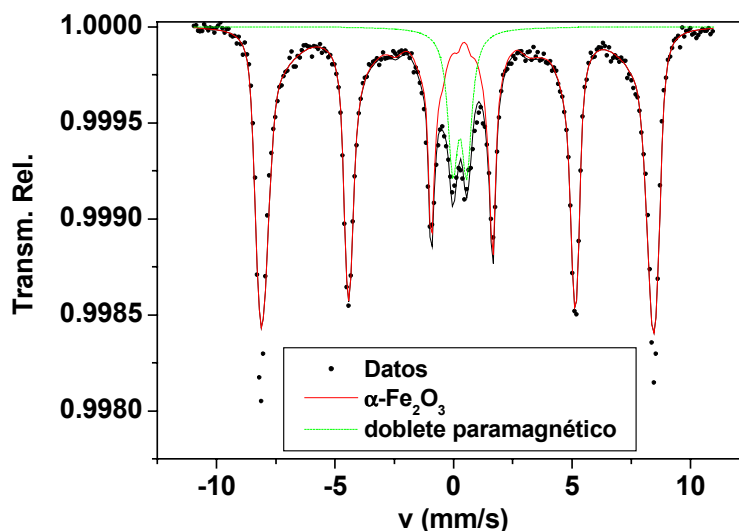
ultrafinas de hexaferrita de bario tienen menor magnetización de saturación que el material en bruto, debido a los efectos de superficie entre las partículas.

La magnetización de remanencia también se incrementa con el tiempo de tratamiento térmico, aunque como se muestra en la figura 8.9, el cociente entre remanencia y saturación disminuye a medida que se incrementa el tiempo.

## 8.2.2 Espectroscopia Mössbauer

Los espectros de RX de los polvos precursores luego de ser molidos durante 100 hs sólo exhiben los picos correspondientes a la fase cristalina hematita ( $Fe_2O_3$ ), por lo que el resto forma un amorfo, que luego del tratamiento térmico, y reaccionando junto con la hematita, debería cristalizar en hexaferrita de bario, que es lo que se observa en los diagramas de Rx de las muestras. Para confirmar esta, se tomaron s

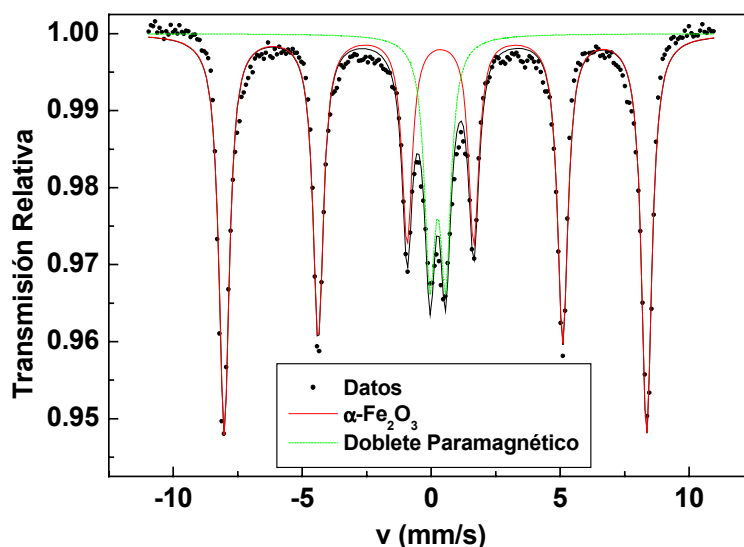
espectros Mössbauer en una geometría de transmisión usando un espectrómetro de aceleración constante, con una fuente  $^{57}\text{CoRh}$  de 5-10 mCi a temperatura ambiente, para tres muestras de polvo, dos de ellas corresponden a los polvos obtenidos, luego de moler 100 hs los polvos precursores, una muestra tomada de cada cazoleta del molino. La restante corresponde a la muestra denominada “mpp1”, ( es la muestra fabricada luego de haber sido tratado el polvo precursor durante 1 hora a 1000 °C).



**Figura 8.10** Espectro Mössbauer correspondiente al polvo molido durante 100hs, con el cual se fabricaron las muestras de la serie L y la muestra mpp1.

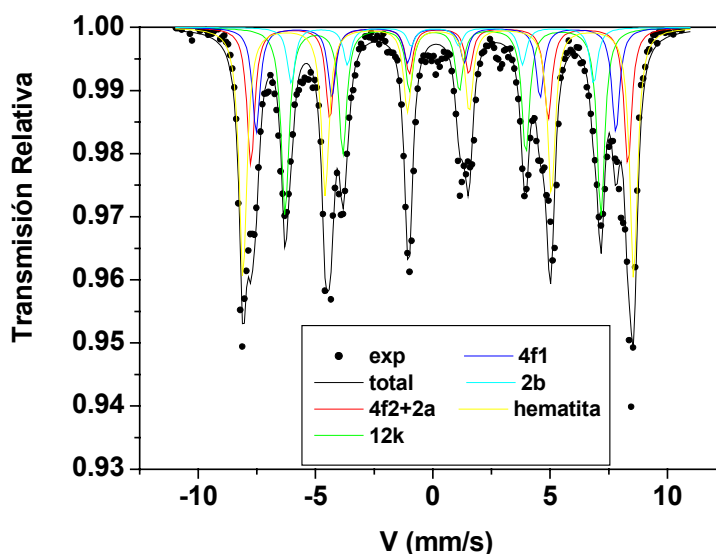
En la figura 8.10 se muestra el espectro Mössbauer del polvo molido durante 100hs, con el cual se fabricaron las muestras de la serie L y la muestra mpp1. Se observa un doblete paramagnético cuya área representa el 13%, que corresponde a una fase que no ha cristalizado, el sexteto, cuya área representa el 87%, presenta una un campo hiperfino  $B_{hf} = (51,6 \pm 0,2)T$ , con un corrimiento cuadrupolar  $\epsilon = -0.183 \text{ mm/s}$  y un desplazamiento isomérico  $\delta = (0,37 \pm 0,7) \text{ mm/s}$  con un desplazamiento  $(-0,003 \pm 0,002) \text{ mm/Ts}$ . Este parámetro hiperfino de la señal magnética corresponde a la hematita. De igual manera, se observa en la figura 8.11 un doblete paramagnético y un sexteto que corresponde al espectro de la hematita. El doblete paramagnético que corresponde a una fase no cristalina de la muestra, tiene un área que representa el 23% mientras que el restante 77 % lo abarca el sexteto, cuyo campo hiperfino es  $B_{hf} = (50,8 \pm 0,2)T$  con un desplazamiento isomérico  $\delta = (0,26 \pm 0,2) \text{ mm/s}$  y un corrimiento cuadrupolar.





**Figura 8.11** Espectro Mössbauer correspondiente al polvo molido durante 100hs (MAE), con el cual, luego de los respectivos tratamientos térmicos, se fabricaron las muestras de la serie LB

El espectro Mössbauer correspondiente al polvo con el que se fabricó la muestra mpp1, se muestra en la figura 8.12. Este espectro que es de mayor complejidad que los anteriores, exhibe la estructura típica de cinco sextupletes de picos, correspondientes a la hexaferrita de bario más el sextuplete correspondiente a la hematita. Este espectro fue comparado con los espectros obtenidos por Lipka<sup>79</sup> mostrando un alto grado de correspondencia, las diferencias de campos, isoméricos y cuadrupolares se las puede atribuir a la diferencia en la composición, debido al dopaje con La y Co, de estas ferritas con las de Lipka et al. Ya que los elementos sustitucionales o intersticiales pueden bajar el campo hiperfino alrededor de 1 Tesla<sup>118</sup> al reducir el número de primeros vecinos hierros o al modificar las distancias interatómicas. Otras reducciones menores como la de la hematita puede ser por cambios en el campo magnético local,  $H$ .



**Figura 8.12** Espectro Mössbauer correspondiente al polvo molido durante 100hs (MAE), luego de ser tratado térmicamente durante 1 hora a 1000 °C. Con este polvo se fabricó la muestra mpp1.

En la tabla 8.1 se resumen los parámetros hiperfinos correspondiente a los sitios magnéticos presentes en el espectro Mössbauer de la figura 8.12.

sitio $^{57}\text{Fe}$	B (T)	$\delta$ (mm/s)	$\epsilon$ (mm/s)	Area (%)
4f2+2a	49.8	0.270	0.015	18.6
12k	41.7	0.250	0.370	25.5
4f1	47.5	0.135	0.165	14.2
2b	40.0	0.250	0.320	7.6
hematita	51.6	0.235	0.000	34.10

**Tabla 8.1** Parámetros hiperfinos obtenidos por espectroscopia Mössbauer para la muestra mpp1.

Los resultados mediante espectroscopia Mössbauer son coincidentes con los obtenidos por difracción de RX, confirmando que los polvos obtenidos luego de moler durante 100 hs los polvos precursores, están formados por una única fase cristalina, que es la hematita y una componente amorfa, que luego del tratamiento térmico cristaliza y reacciona con la hematita dando lugar a la formación de la hexaferrita de bario.

## 8.2.3 Interacciones Magnéticas

### 8.2.3.1 Gráficos de Henkel

Para analizar las interacciones magnéticas en las muestras fabricadas, utilizamos nuevamente los gráficos de henkel, técnica explicada en el capítulo 2.9, para esto se midieron los valores de la magnetización remanente  $M_r(H_i)$  y de la magnetización remanente desmagnetizante  $M_d(H_i)$  para cada una de las muestras, partiendo en todos los casos del estado desmagnetizado ac. Estos gráficos se muestran en la figura 8.13 y se ha incluido en cada uno de ellos una línea recta que representa la relación ideal de Wholfarth para el caso de partículas no interactuantes. En general en los gráficos mostrados, los puntos obtenidos para las diferentes muestras, poco se apartan de la línea que representa la relación de wholfarth para partículas no interactuantes, es decir que prácticamente son partículas con baja interacción, lo cual es coherente con los valores del cociente entre magnetización de remanencia y de saturación  $\sigma_r / \sigma_s$  próximos a 0,5.

Las muestras L2 y L8 son la que presentan un apartamiento positivo de la relación para partículas no interactuantes, es decir que tienen algún tipo de interacción magnetizante, en la figura 8.14 están graficadas las curvas  $\delta M$  normalizadas en las que se aprecia que ambas muestras presentan un pico de interacción positiva alrededor de los 2500 Oe de similares características, pero el pico correspondiente a la muestra L8 es mayor que el correspondiente a la muestra L2R.

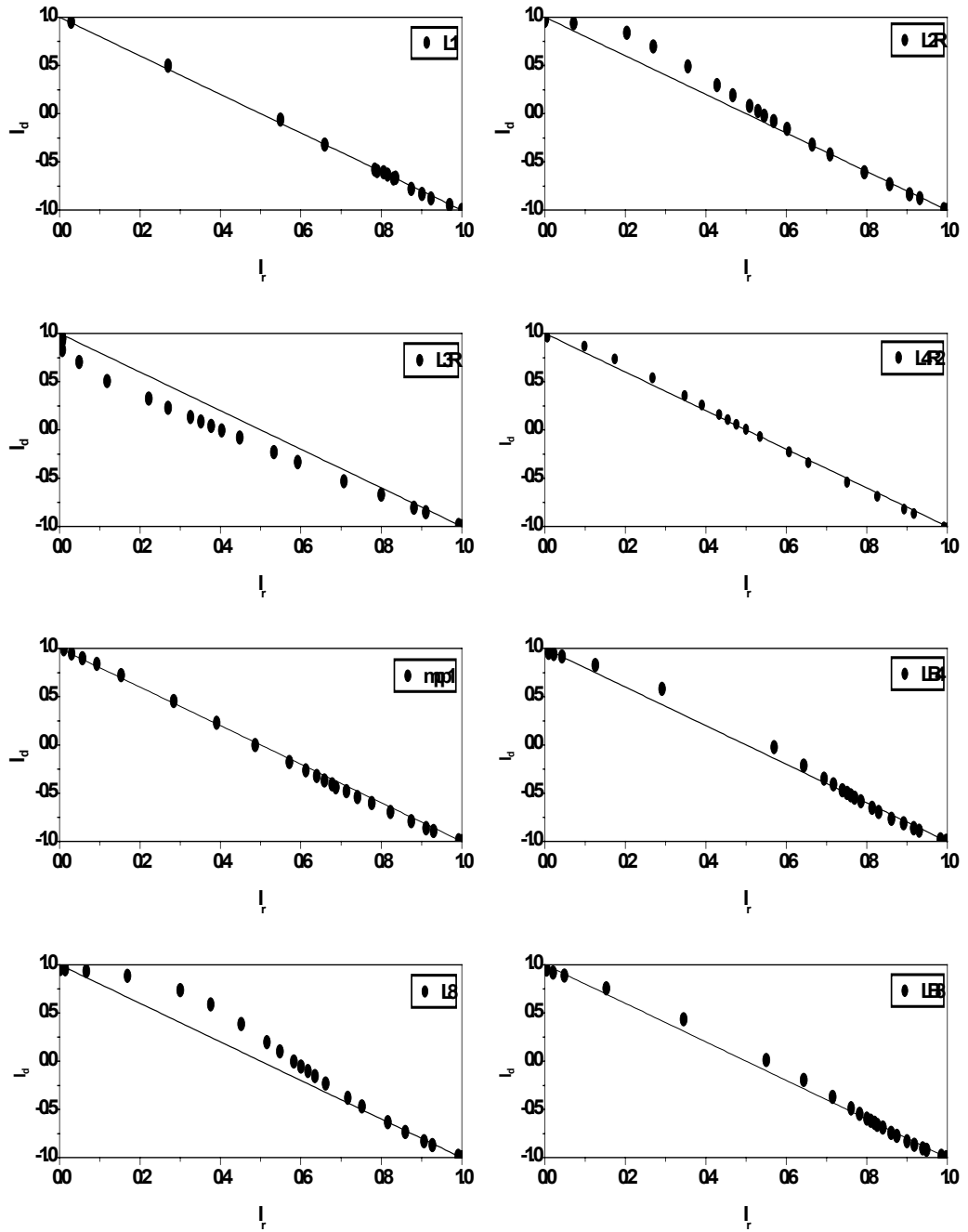


Figura 8.13. Gráficos de Henkel correspondientes a las muestras L1, L2R, L3R, L4R2, mpp1, LB4, L8 y LB8.

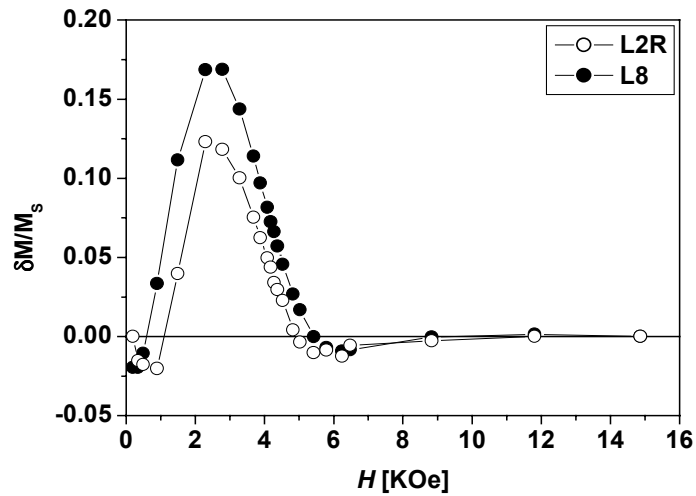


Figura 8.14 gráfico de  $\Delta M$  normalizado, en función del campo magnético aplicado

### 8.2.3.2 Diagramas FORC

Sobre la base de lo desarrollado en capítulos anteriores se estudia entonces estas muestras mediante los diagramas FORC para visualizar el o los tipos de interacción presentes en las mismas. En la figura 8.15 se muestran las curvas de nivel correspondiente a la distribución FORC obtenida para la muestra L2R. Puede apreciarse la estructura principal correspondiente a varios picos encadenados, cuyo pico máximo tiene coordenadas ( $h_c = 4000$  Oe,  $h_u = 0$  Oe) estando los restantes en las coordenadas ( $h_c = 3200$  Oe,  $h_u = 4000$  Oe); ( $h_c = 4500$  Oe,  $h_u = 0$  Oe) y ( $h_c = 4950$  Oe,  $h_u = 300$  Oe). Fuera de esa estructura principal se encuentran dos picos menores en las coordenadas ( $h_c = 5800$  Oe,  $h_u = 300$  Oe) y ( $h_c = 3900$  Oe,  $h_u = 1550$  Oe). Una estructura similar se encuentra en la distribución FORC obtenida para la muestra L8 y cuyas curvas de nivel se muestran en la figura 8.16. Se observan dentro de una estructura principal, los picos centrados en las coordenadas ( $h_c = 2800$  Oe,  $h_u = 0$  Oe); ( $h_c = 3800$  Oe,  $h_u = 0$  Oe); ( $h_c = 4800$  Oe,  $h_u = 0$  Oe) y fuera de la misma, pero de una altura considerablemente menor los picos de coordenadas ( $h_c = 5700$  Oe,  $h_u = 2200$  Oe), ( $h_c = 7050$  Oe,  $h_u = 2700$  Oe); ( $h_c = 8300$  Oe,  $h_u = 3500$  Oe).

Este tipo de estructura de varios picos unidos formando un pico mayor en la distribución FORC es similar a la encontrada por Bertorello<sup>36</sup> para muestras compuestas de hexaferrita de bario y magnetita.

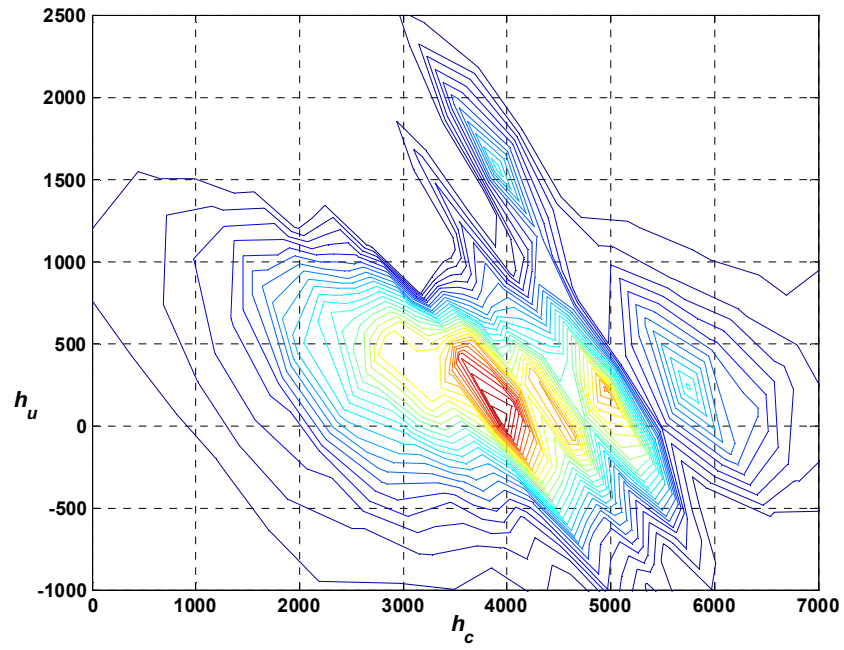


Figura 8.15. Curvas de nivel de la distribución FORC obtenida para la muestra L2

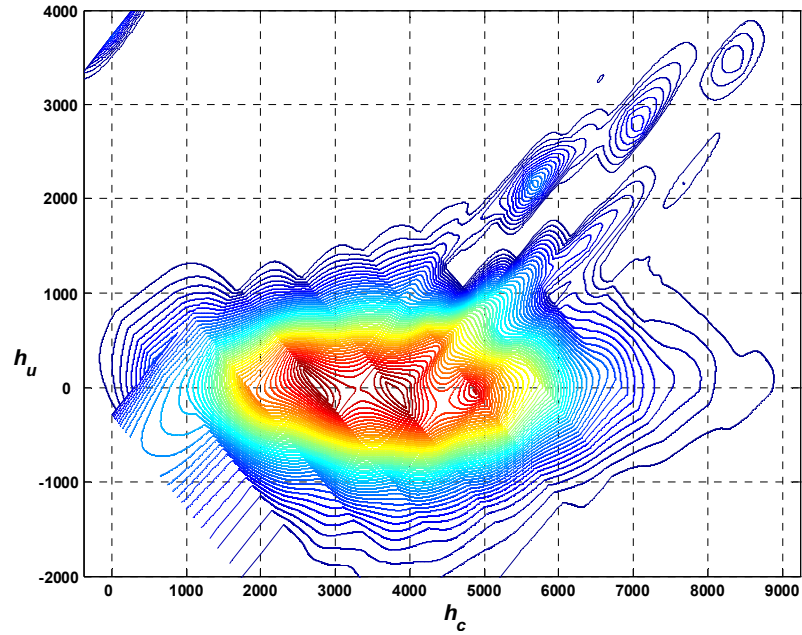


Figura 8.16. Curvas de nivel de la distribución FORC obtenida para la muestra L8

Estas distribuciones presentan en ambos casos una estructura de picos centrados sobre la línea  $h_u = 0$ , pero con un gran ensanchamiento vertical, del orden de los 2000 Oe, que puede asociarse a la presencia de un campo de interacción local que varía aleatoriamente entre las distintas partículas. Los diferentes picos son asociados a la formación de clusters con diferentes campos coercitivos medios, de manera similar a lo reportado en la literatura <sup>366495</sup> y a lo realizado en la sección 7.5.1 .

Los picos desplazados respecto de la línea  $h_u = 0$  surgen como consecuencia de una interacción dipolar magnetizante, estos picos son pequeños comparados con la estructura principal, lo cual es coherente con lo observado en los gráficos de Henkel y gráficos  $\delta M$  mostradas en las figuras 8.13 y 8.14.





## **Parte IV**

### **Modelado de interacciones magnéticas**



## Capítulo 9

### Modelo de interacción en partículas acopladas por intercambio

#### 9.1 Introducción

Las interacciones interpartículas, tales como la interacción dipolar y la interacción de intercambio constituyen un importante factor que afecta las propiedades magnéticas de los sistemas de partículas, especialmente en sistemas de escala nanométrica. Sistemas monofásicos, magnéticamente duros, formados por partículas nanométricas no acopladas, distribuidas isotrópicamente, en general presentan una alta coercitividad,  $H_c$  y su magnetización de remanencia,  $M_r$ , es la mitad la magnetización de saturación,  $M_s$ . Cuando las partículas están fuertemente acopladas, en general, la coercitividad es disminuida, pero la remanencia es incrementada por encima del valor  $M_s/2$ . Estos comportamientos han sido estudiados basándose en modelos micromagnéticos para revelar como la estructura de grano y la interacción de intercambio afectan las propiedades magnéticas del sistema<sup>99 100</sup>. Estas interacciones no solo afectan las propiedades estáticas sino también los fenómenos magnéticos dependientes del tiempo, tales como la viscosidad y por ende la magnetización, es decir que viéndolo desde el punto de vista de la grabación magnética, afecta el almacenamiento magnético de la información. La viscosidad magnética degrada la magnetización a medida que transcurre el tiempo y el almacenamiento magnético depende fuertemente de las escalas temporales involucradas en los procesos que producen cambios de magnetización del sistema. Por ejemplo los procesos involucrados en la grabación son muy rápidos y el resultado, es decir la información almacenada debe ser estable para tiempos muy largos.

El micromagnetismo computacional ha sido utilizado como una herramienta para modelar el comportamiento de partículas nanométricas a 0 K<sup>119</sup> y a temperaturas finitas para estudiar la inversión de la magnetización mediante procesos de activación térmica<sup>120121122</sup> y donde se hacen algunas predicciones sobre los campos de inversión dependientes de la temperatura y sobre los volúmenes de activación.

En los últimos años se ha avanzado fuertemente en la miniturización de los dispositivos y en el incremento de la capacidad de almacenamiento de los mismos, es decir que la densidad de información almacenada en un medio magnético está siendo incrementada continuamente. Es decir que el tamaño de las unidades

magnéticas utilizadas en un medio de almacenamiento magnético está en permanente disminución. Actualmente, el tamaño de estas unidades magnéticas está en el rango 10-100 nm, por lo cual la interacción de intercambio (que es de corto alcance) está dejando de ser una interacción despreciable y por el contrario se está convirtiendo cada vez más importante<sup>123</sup>.

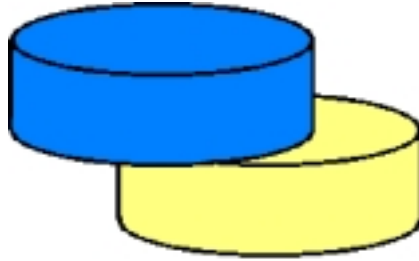
Una fuerte interacción de intercambio entre las partículas de un sistema, produce que la magnetización se invierta en un modo cooperativo, mientras que una interacción de intercambio débil entre las partículas del sistema induce que la inversión de la magnetización ocurra de una manera no cooperativa. El límite entre estos dos regímenes no ha sido definido todavía.

Los objetivos de este modelo desarrollado, son estudiar como es afectada la inversión de la magnetización (campo de inversión), por las interacciones de intercambio entre partículas de tamaños nanométricos, analizar la transición entre el régimen cooperativo y no cooperativo, en la inversión de la magnetización, como una función del grado de acoplamiento y estudiar como es afectada la magnetización de remanencia. Para el estudio de los efectos térmico y temporales adicionados a los efectos de acoplamiento de intercambio, se estudia la coercitividad y la viscosidad magnética de sistemas de partículas parcialmente acopladas por intercambio, como función de la temperatura y el tiempo.

## 9.2 Descripción de modelo propuesto

Con el propósito de estudiar los procesos de inversión de la magnetización en sistemas de partículas parcialmente acopladas por intercambio se considera el sistema compuesto de dos partículas nanométricas de forma de cilindro aplanado, en contacto a través de sus caras planas, como se muestra en la figura 9.1 y con acoplamiento de intercambio entre los átomos localizados en las regiones vecinas a esta interfase, es decir que el acoplamiento por intercambio ocurre a través de sus caras planas hasta una distancia de  $5 l_k$  en cada una de las partículas, donde

$l_k = \sqrt{\frac{A}{K}}$  donde  $A$  es la constante de intercambio y  $K$  es la constante de anisotropía. Se asume también que la reorientación de los espines a través del plano de contacto es similar a la que produce una pared de Bloch<sup>24</sup>.



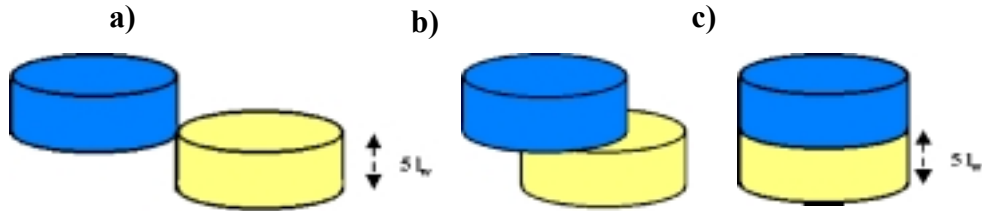
**Figura 9.1.** Sistema de dos partículas cilíndricas aplanadas, en contacto a través de sus caras planas.

La expresión partículas parcialmente acopladas no está referida a la fuerza del acople, sino a la extensión del volumen de las partículas donde ocurre este acoplamiento. Totalmente acopladas significa que las partículas en su volumen total están acoplada entre sí, mientras que parcialmente acopladas implica que solo una fracción del volumen de las partículas es afectado por la interacción de intercambio, comportándose la fracción restante como partículas no acopladas. El objetivo es estudiar el efecto de la interacción de intercambio en partículas parcialmente acopladas, por esto el alto de las partículas con forma de cilindro aplanado, que se consideran, debe ser mayor o igual que la extensión de la región de acoplamiento.

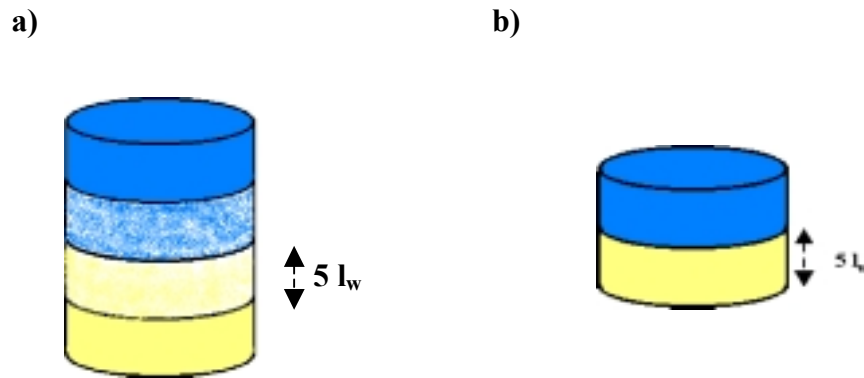
La fracción de volumen acoplada puede variarse de dos maneras diferentes, conduciendo ambas a los mismos resultados. Siempre se asume que son partículas de igual tamaño y forma. Para variar la fracción de volumen de la región acoplada, manteniendo el volumen de las partículas constante, se consideran partículas de espesor igual al ancho de la región de acoplamiento y se las desplaza paralelamente al plano de contacto entre ambas, esta situación esta esquematizada en la figura 9.2. Entonces la fracción de volumen acoplada  $\beta$ , puede ser definida como el producto entre el espesor,  $L$ , de las partículas y el área de contacto entre ellas,  $S$ , dividido por el volumen total,  $V$ , de las partículas, es decir  $\beta = \frac{SxL}{V}$ . El límite  $\beta = 1$  se obtiene cuando el contacto entre las caras planas es total, y  $\beta = 0$  cuando no hay contacto.

La otra manera de variar la fracción de volumen acoplado  $\beta$ , es considerar un sistema de dos partículas iguales en forma y tamaño, con sus caras planas en total contacto y variar el volumen total de las partículas. En la figura 9.3 se muestra una representación de la situación planteada para los casos de fracción de volumen acoplado igual a 1 e igual a 0,5, resulta visible que el paso de la situación totalmente de partículas totalmente acopladas a la situación de  $\beta = 0,5$  implica una duplicación del volumen de las partículas. Desde esta perspectiva el caso con  $\beta = 0$  no debe considerarse, puesto que implica partículas

infinitas. Para evitar la introducción de un parámetro indefinido, se asume que el contacto entre las caras planas es perfecto.



**Figura 9.2.** Sistema de dos partículas de espesor  $5 l_w$ , con distinto grado de acoplamiento manteniendo el volumen constante. **a)**  $\beta = 0$ , **b)**  $\beta = 0,5$ , **c)**  $\beta = 1$ .



**Figura 9.3.** Sistema de dos partículas, con distinto grado de acoplamiento variando el volumen de las mismas. **a)**  $\beta = 0,5$ , **b)**  $\beta = 1$ .

Entonces para desarrollar el modelo se considera un sistema de dos partículas como los mencionados anteriormente, en el cual cada una de las partículas tiene un volumen  $V$ , anisotropía uniaxial descrita por la constante  $K$ , magnetización de saturación  $M_S$  y constante de intercambio  $A$ . Los ejes de anisotropía de ambas partículas son paralelos al plano de contacto entre ellas, pero forman un ángulo  $\omega$  entre sí (ver figura 9.4). A este sistema se le aplica un campo magnético  $H$ , cuya dirección esta contenida en el plano de contacto entre las partículas y apunta en la dirección paralela al eje de anisotropía de la partícula que desde aquí en adelante será denominada partícula 1.

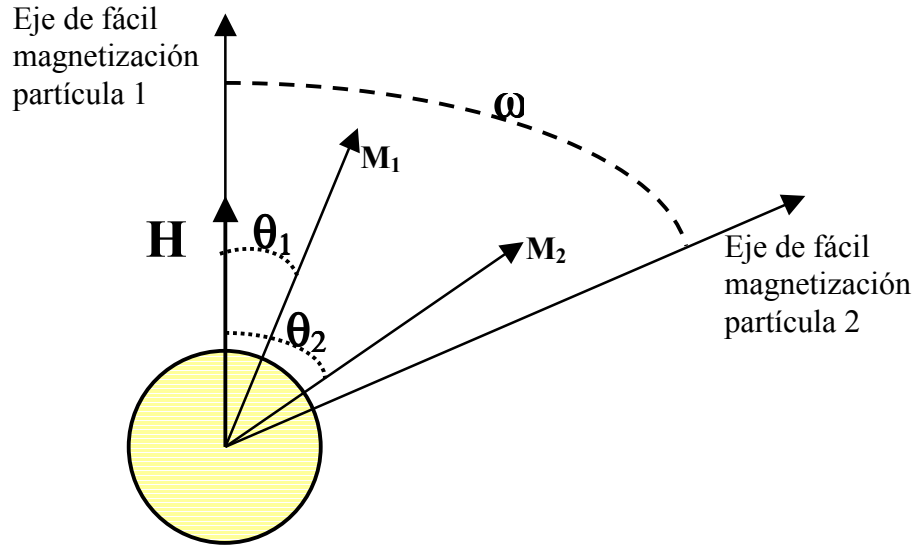


Figura 9.4 Esquema de los ángulos formados sobre el plano de contacto entre las partículas.

La energía libre por unidad de área de contacto, del sistema a cero K puede ser expresada de la siguiente manera:

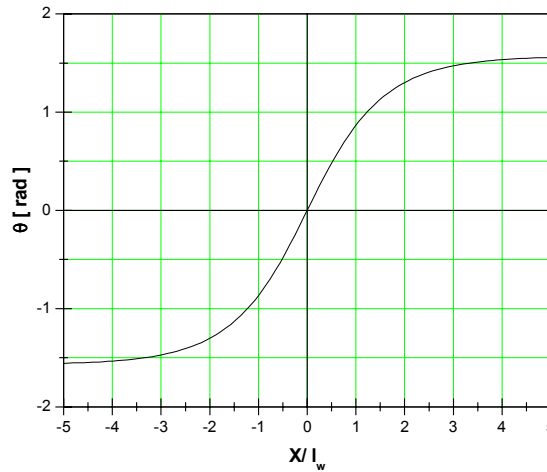
$$E_T = \int_{-D}^D \left[ A \left( \frac{d\theta(x)}{dx} \right)^2 + K \sin^2(\theta(x) - \omega_i) \right] dx - M_s H \int_{-D}^D \cos(\theta(x) - \pi) dx \quad (9.1)$$

donde  $A$  es la constante de intercambio,  $D$  es el alto de cada partícula. El ángulo  $\theta(x)$  toma valores  $\theta_{1(x)}$  para  $x < 0$  (partícula 1) y toma valores  $\theta_{2(x)}$  para  $x > 0$  (partícula 2), estos ángulos están tomados respecto del eje que pasa por el plano de la superficie de contacto ( $x = 0$ ) entre las partículas (ver figura 9.4) y están expresados en función de la distancia al plano de contacto,  $x$ . El ángulo  $\omega_i$  es respectivamente  $\omega_1 = 0$ , para la partícula 1 y  $\omega_2 = \omega$  para la partícula 2. estos son los ángulos formados por los ejes de anisotropía de las partículas con respecto al eje que pasa por el plano de contacto y que tiene la dirección paralela a la del campo aplicado.

Se asume que la distribución de momentos magnéticos en la región acoplada por intercambio es la misma que la asociada con una pared de Bloch de dominio magnético<sup>24</sup> descrito por la ecuación:

$$\frac{\theta(x) - \theta(x = -\infty)}{\theta(x = +\infty) - \theta(x = -\infty)} = \arcsin \left[ \operatorname{tgh} \left( \frac{x}{l_w} \right) \right] \quad (9.2)$$

donde  $l_w$  es la escala de longitud apropiada en este caso y con la distribución de ángulos mostrada en la figura 9.5.



**Figura 9.5** Distribución de ángulos de los momentos magnéticos respecto de la superficie de contacto.

Para calcular la distribución de los momentos magnéticos y por ende la magnetización del sistema se minimiza la energía libre del sistema para cada par de ángulos como función del campo magnético reducido  $h = \frac{H}{H_K}$  donde  $H_K$  es el campo de anisotropía.

### 9.3 Resultados del modelo

Trabajando bajo las hipótesis propuestas en el modelo se calcula la energía libre total del sistema  $\frac{E_T(\theta_1, \theta_2, h)}{KV}$  como función de la fracción de volumen acoplado por intercambio para los valores de  $\beta$  seleccionados previamente ( $\beta = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$ ) y para valores de  $h$  entre  $(0, h_0)$  donde  $h$  es el



campo magnético reducido  $\left(h = \frac{H}{H_K}\right)$  y  $H_k$  es el campo de anisotropía. Siendo la expresión utilizada la siguiente:

$$E_T = \beta \left( \int_D^D \left[ A \left( \frac{d\theta_{(x)}}{dx} \right)^2 + K \sin^2(\theta_{(x)} - \omega_i) \right] dx - M_S H \int_D^D \cos(\theta_{(x)} - \pi) dx \right) \\ + (1 - \beta) \left( \int_D^D K \sin^2(\theta_{(x)} - \omega_i) dx - M_S H \int_D^D \cos(\theta_{(x)} - \pi) dx \right) \quad (9.3)$$

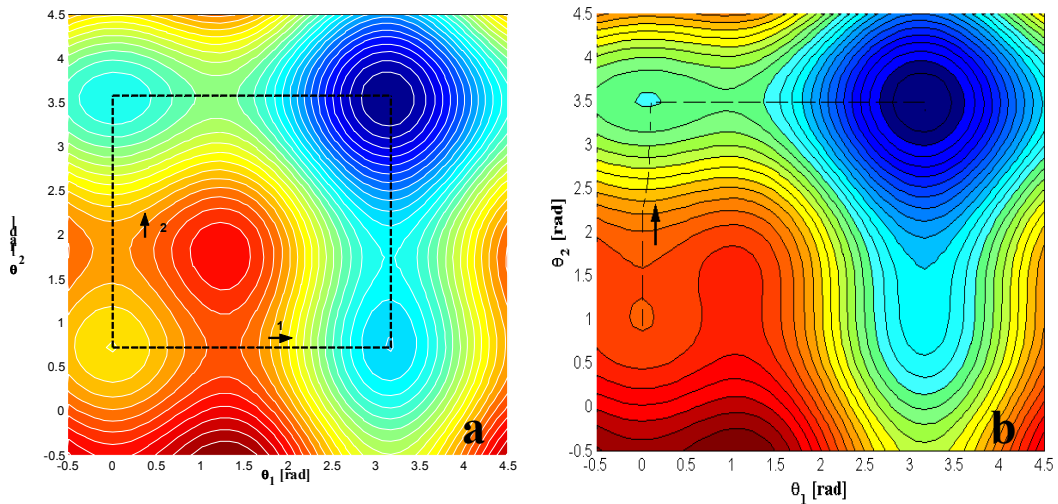
Donde el término multiplicado por  $\beta$  corresponde a la energía de la fracción de volumen acoplado por intercambio y el multiplicado por  $(1-\beta)$  a la energía de la fracción de volumen no acoplado. Estos cálculos fueron realizados para tres configuraciones iniciales del ángulo entre las direcciones de anisotropía cristalina de cada partícula  $\omega = \frac{\pi}{6}, \frac{\pi}{4}, \frac{\pi}{3}$ . Solo se presentan algunos casos representativos debido al gran volumen de la información producida, resumiendo al final las propiedades en general.

### 9.3.1 Partículas con ejes de anisotropía formando un ángulo $\omega = \pi/6$

Para la configuración en que los ejes de anisotropía de cada partícula forman un ángulo  $\omega = \pi/6$  entre sí, se calcularon los valores de energía libre total para las diferentes combinaciones de fracción acoplada,  $\beta$  y campo magnético reducido,  $h$ . A continuación se muestran los resultados obtenidos representativos, con el fin de poner en evidencia el rol de la interacción de intercambio en los procesos de inversión de la magnetización, para los siguientes casos:  $\beta = 0,3$ ;  $h = 0,3$  y  $\beta = 0,3$ ;  $h = 0,5$  cuyas curvas de nivel de la energía como función de los ángulos  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , se muestran en la figura 9.6a y 9.6b respectivamente y las curvas de nivel correspondientes a  $\beta = 1$ ;  $h = 0,3$  y  $\beta = 1$   $h = 0,58$  en las figuras 9.7a y 9.7b respectivamente.

Para el caso esquematizado en la figura 9.6a, la orientación inicial de la magnetización de las partículas permanece estable en la posición determinada por los ángulos  $\theta_1 \approx 0$   $\theta_2 \approx \omega = \pi/6$ ; dos barreras de energía separan a este estado de

otros con menor energía. Estas barreras pueden ser superadas por activación térmica de los momentos magnéticos en cada una de las partículas, esta activación provoca el desplazamiento de la magnetización de las partículas, ubicándose según los ángulos determinados por la minimización de la energía y que en la figura están representados por las líneas blancas discontinuas. Tal como se muestra cada partícula invierte su magnetización de manera independiente, ya que si la barrera superada es  $\Delta E_1$  esto implica cambios en el valor de  $\theta_1$  mientras  $\theta_2$  permanece constante, incluso posicionándose en un nuevo estado de equilibrios en los que permanecen hasta ser nuevamente excitadas térmicamente y superar la segunda barrera de energía  $\Delta E_2$ , involucrando cambios en el valor de  $\theta_2$  mientras  $\theta_1$  permanece constante y así alcanzar el estado de mínima energía, es decir habiendo invertido su magnetización debido al campo externo aplicado y a la activación térmica. La situación es la misma si la barrera superada en primera instancia es la correspondiente a la partícula 2, es decir  $\Delta E_2$ .

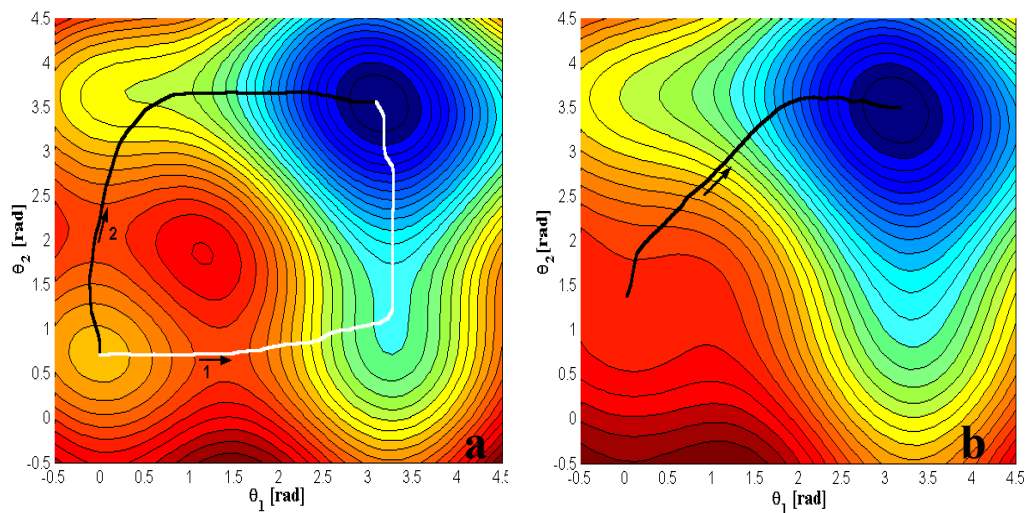


**Figura 9.6.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. El sombreado oscuro corresponde a los niveles de menor energía. Las líneas punteadas corresponden a los caminos de inversión posibles. **a)**  $\beta = 0,3$ ;  $h = 0,3$ . **b)**  $\beta = 0,3$ ;  $h = 0,5$ .

Las barreras de energía que mantienen a la magnetización de cada una de las partículas en su posición inicial, van resultando menores a medida que aumentamos el campo  $h$ , hasta que una de ellas desaparece provocando la inversión de la magnetización de esa partícula solo por efecto del campo aplicado y sin mediar activación térmica. En la figura 9.6b se presenta este caso, para el cual el campo  $h$  es igual al campo coercitivo correspondiente a la partícula 2,

partícula cuyo eje de fácil magnetización forma un ángulo  $\pi/6$  con el eje de fácil magnetización de la partícula 1 y por ende con la dirección del campo externo aplicado  $H$ , entonces la barrera de energía que mantenía estable a la magnetización de la partícula 2 es nula y por lo tanto sin mediar activación térmica la partícula 2 invierte su magnetización quedando en un estado cuasi estable puesto que la barrera de energía que impide la inversión de la magnetización de la partícula 1 es muy pequeña y con una leve activación térmica se logra superar la misma e invierte también su magnetización la partícula 1. También puede observarse que aún en este caso donde el campo aplicado es igual al campo coercitivo de la partícula 2, la inversión de la magnetización resulta prácticamente independiente entre ambas partículas, es decir cuando se invierte la primera, es leve el efecto sobre la orientación de la magnetización de la otra partícula, pero si se modifica su configuración de energía y la nueva barrera energética que debe superar la partícula para invertir su magnetización es ahora menor que en la situación inicial.

En figura 9.7 están graficadas las curvas de nivel de la energía, correspondientes al caso extremo donde el volumen de la región acoplada por intercambio es el volumen de las partículas es decir  $\beta = 1$ . Cuando el campo magnético reducido es  $h = 0,3$  (ver figura 9.7a), el comportamiento de los momentos magnéticos, es similar a los casos anteriormente expuestos, donde dos barreras de energía mantienen confinadas las magnetizaciones de las partículas en su orientación original y al ser activadas térmicamente también comienzan la inversión de la magnetización de manera cuasi-independiente, y tomando

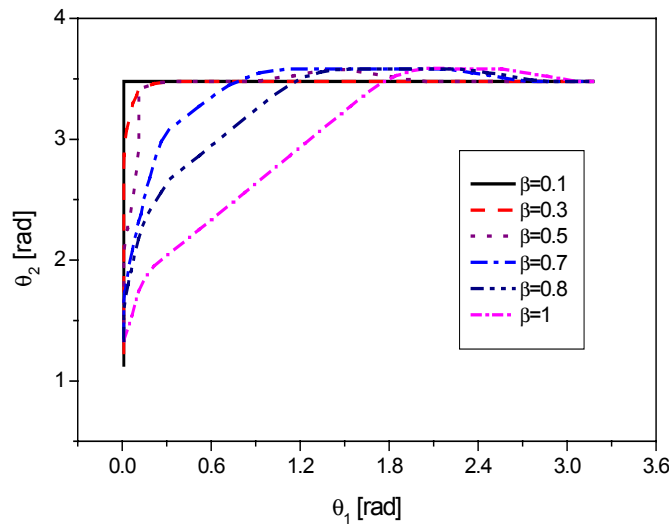


**Figura 9.7.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. El sombreado oscuro corresponde a los niveles de menor energía. Las líneas punteadas corresponden a los caminos de inversión posibles. **a)**  $\beta = 1$ ;  $h = 0,3$ . **b)**  $\beta = 1$   $h = 0,58$

diferentes caminos dependiendo de cual sea la partícula excitada térmicamente en primera instancia, resaltando que ambas barreras son similares, luego de comenzada la inversión de la magnetización de una de las partículas esta comienza a afectar, vía intercambio, a la magnetización de la otra partícula, haciéndola rotar y provocando la inversión de la magnetización de ambas partículas simultáneamente ya que no existen barreras que logren frenar esta inversión de la magnetización, es decir, se realiza de modo cooperativo.

En la figura 9.7b, los parámetros son  $\beta = 1$ ;  $h = 0,58$ , este campo  $h$  es igual al campo coercitivo de la partícula 2 induciendo la inversión de la magnetización sin mediar activación térmica y haciéndolo de una manera totalmente cooperativa, es decir que la inversión de la magnetización de la partícula 2 arrastra a la partícula 1 a invertir su magnetización. siguiendo el camino de mínima energía señalado con la línea punteada.

Si para distintos valores de la fracción de volumen acoplada,  $\beta$ , introducimos los correspondientes valores de  $h$ , iguales a los respectivos campos coercitivos de la partícula 2, se obtienen los caminos de inversión que se muestran en la figura 9.8.

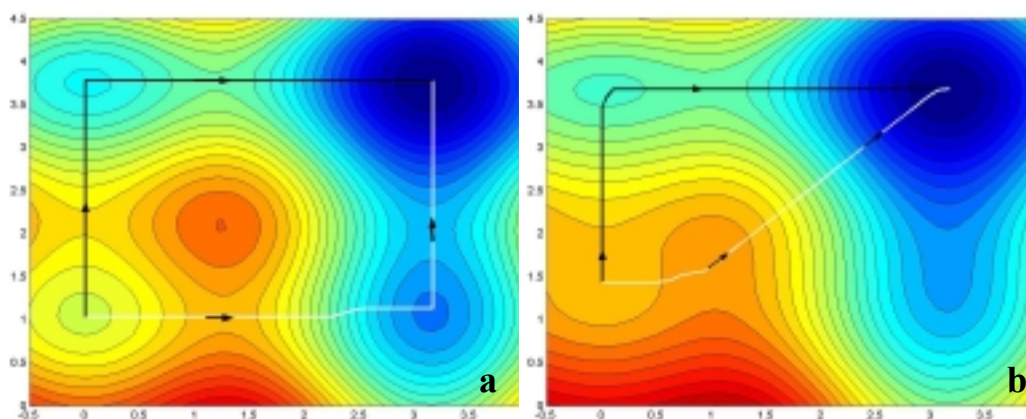


**Figura 9.8.** Caminos angulares de inversión para  $\omega = \pi/6$ .

Para fracciones volumétricas bajas, las partículas actúan de manera independiente, o cuasi- independiente, mientras que los efectos cooperativos para la inversión de la magnetización son relevantes para fracciones volumétricas mayores a 0.7

### 9.3.2 Partículas con ejes de anisotropía formando un ángulo $\omega = \pi/4$

Para la configuración en que los ejes de anisotropía de cada partícula forman un ángulo  $\omega = \pi/4$  entre sí, se calcularon los valores de energía libre total para las diferentes combinaciones de fracción acoplada,  $\beta$  y campo magnético reducido,  $h$ . A continuación se muestran algunos resultados representativos, de los distintos efectos de la interacción de intercambio sobre los procesos de inversión de la magnetización. Los resultados que se muestran corresponden a las configuraciones  $\beta = 0,3; h = 0,3$  en la figura 9.9a,  $\beta = 0,3; h = 0,5$  en la figura 9.9b,  $\beta = 1; h = 0,3$  en la figura 9.10a,  $\beta = 1; h = 0,5$  en la figura 9.10b,  $\beta = 1; h = h_0 = 0.5652$  en la figura 9.11.



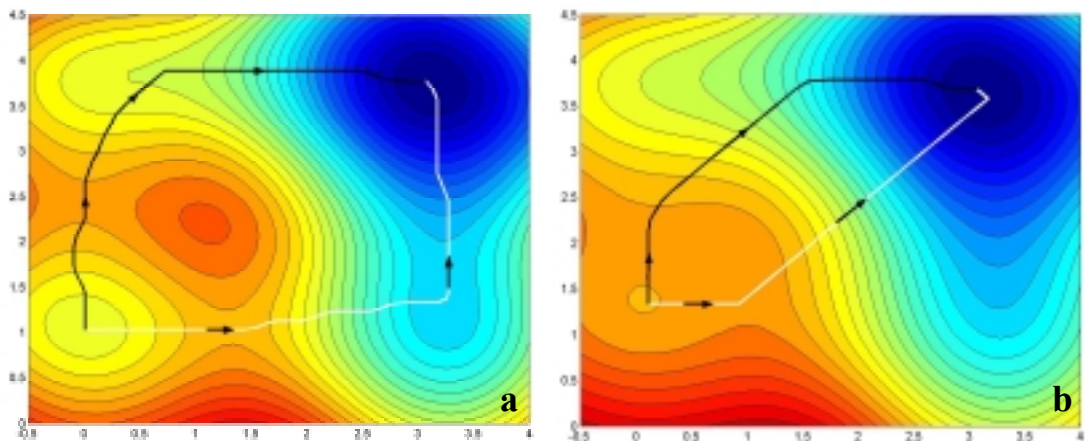
**Figura 9.9.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. Las líneas corresponden a los caminos de inversión posibles. **a)**  $\beta = 0,3; h = 0,3$ .  
**b)**  $\beta = 0,3; h = 0,5$ .

En la figura 9.9a se presenta, de manera similar a lo que ocurre para  $\omega = \pi/6$ , una configuración inicial con dos barreras de energía, pero con una marcada diferencia entre ellas, encontrándose que es más fácil invertir la magnetización de la partícula 2, por activación térmica, en ambas situaciones lo hacen de manera independiente quedando en estados meta-estables hasta ser activada térmicamente la restante partícula y así superar la correspondiente barrera de energía e invertir su magnetización, alcanzando así el mínimo energético. Esta diferencia en la altura de las barreras es mucho más marcada en el caso  $\beta = 0,3; h = 0,5$ , de la figura 9.9b. Aquí la barrera que impide la inversión de la magnetización de la partícula 2 es muy pequeña, por lo cual con una leve

activación térmica esta invierte su magnetización, independientemente de la magnetización de la partícula 1, quedando en un nuevo mínimo de energía hasta ser activada térmicamente la partícula 1, superando la barrera de energía y por lo tanto invirtiendo su magnetización.

Cuando partiendo de la configuración original es activada térmicamente la partícula 1 inmediatamente se activa la partícula 2, invirtiendo ambas su magnetización en forma cooperativa, pero como se mencionara anteriormente, la diferencia entre los valores de las barreras de energía que deben ser superadas, hacen que esta situación sea poco probable.

En el caso extremo  $\beta = 1$  se muestran dos casos, para  $h = 0.3$  figura 9.10a, donde la barrera de energía de la partícula 1 es menor que la de la partícula 2 viéndose favorecida la inversión de la magnetización por activación térmica de la partícula 1, iniciando esta inversión por activación térmica la inversión de la magnetización de ambas partículas puesto que la inversión de la magnetización de una de ellas arrastra a la inversión de la magnetización de la otra.

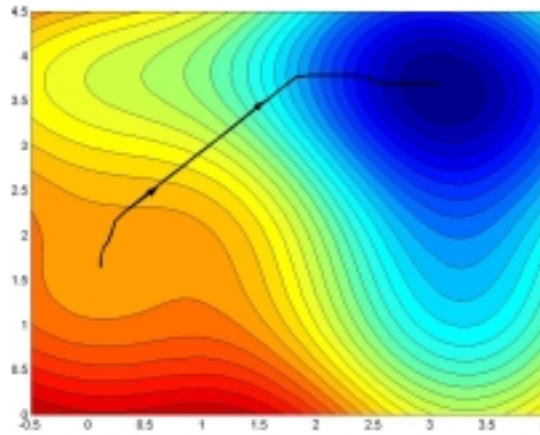


**Figura 9.10.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. Las líneas corresponden a los caminos de inversión posibles. **a)**  $\beta = 1; h = 0,3$ .  
**b)**  $\beta = 1; h = 0,5$ .

De manera similar se comporta la magnetización de las partículas para  $\beta = 1$   $h = 0.5$ , figura 9.10b, pero el incremento de la fracción de volumen acoplado favorece la disminución de la barrera de energía para la partícula 2, resultando ser similar a la barrera de energía para la partícula 1 por lo que resultan igualmente probables cualquiera de los dos caminos de inversión como consecuencia de la

excitación térmica. En este caso la inversión de la magnetización se realiza de un modo cooperativo, pero diferenciándose los caminos seguidos, por la orientación de los momentos magnéticos de cada una de las partículas dependiendo de cual haya sido la que se activó por excitación térmica.

Cuando el campo magnético  $h$  es igual al campo coercitivo de la partícula 2 para máximo volumen acoplado por intercambio, es decir  $h = 0.5022$  las barreras de energía no existen, es decir las partículas invierten su magnetización sin necesitar ser activadas térmicamente. Esta inversión se realiza de manera cooperativa, es decir que ambas partículas invierten simultáneamente su magnetización como se muestra en la figura 9.11.



**Figura 9.11.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. La línea corresponde al camino de inversión  $\beta = 1$ ;  $h = h_0 = 0,5652$ .

Para fracciones volumétricas bajas, las partículas actúan independientemente, mientras que los efectos cooperativos para la inversión de la magnetización son relevantes para fracciones volumétricas mayores a  $\beta = 0,7$ . En la figura 9.12 se muestran los caminos de inversión de la magnetización para los diferentes campos de inversión  $h_0$  correspondientes a las distintas fracciones volumétricas consideradas, se han excluido algunos para darle mayor claridad a la figura.



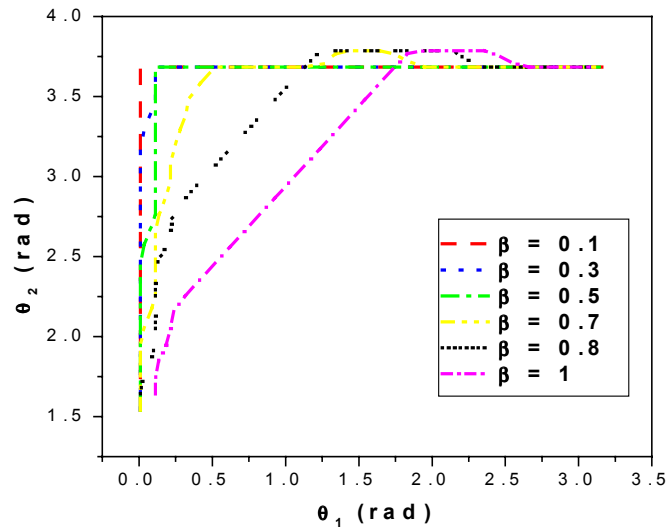


Figura 9.12. Caminos angulares de inversión para  $\omega = \pi/4$ .

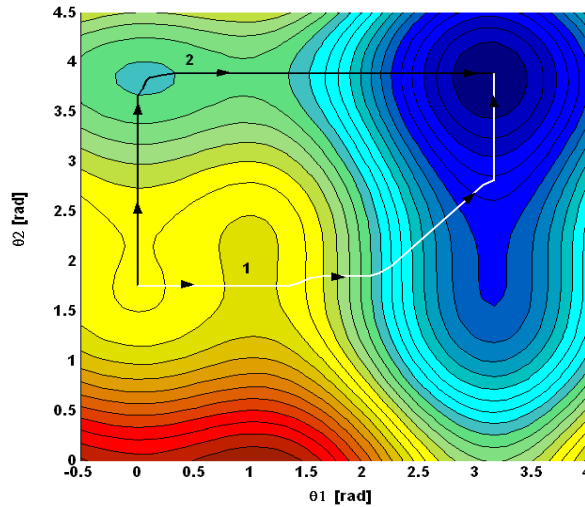
### 9.3.3 Partículas con ejes de anisotropía formando un ángulo $\omega = \pi/3$

De la misma manera que en las secciones anteriores, para la configuración en que los ejes de anisotropía de cada partícula forman un ángulo  $\omega = \pi/3$  entre sí, se calcularon los valores de energía libre total para las diferentes combinaciones de fracción acoplada,  $\beta$  y campo magnético reducido,  $h$ . A continuación se muestran algunos resultados representativos, de los distintos efectos de la interacción de intercambio sobre los procesos de inversión de la magnetización. Los resultados que se muestran corresponden a las configuraciones  $\beta = 0,3$ ;  $h = 0,5$  en la figura 9.13,  $\beta = 1$ ;  $h = 0,3$  en la figura 9.14a,  $\beta = 1$ ;  $h = 0,5$  en la figura 9.14b,  $\beta = 1$   $h = h_0 = 0,5825$  en la figura 9.15.

Para la configuración  $\beta = 0,3$   $h = 0,5$  figura 9.13, la magnetización de las partículas permanece en un estado de equilibrio hasta ser excitada térmicamente siendo la barrera de energía correspondiente a la partícula 2 la menor de las dos. Si la partícula 2 es activada térmicamente esta invierte su magnetización independientemente de la magnetización de la partícula 1, alcanzando el sistema una nueva posición de equilibrio en la cual permanece hasta ser activada térmicamente y poder superar la barrera de energía que impide la inversión de la magnetización de la partícula 1. Si ocurriera la activación térmica de la partícula 1 cuando estaban en la configuración inicial, luego de superada esta barrera energética para la partícula 1, la inversión de la magnetización de la partícula 1 arrastra cooperativamente a la magnetización de la partícula 2, no presentándose



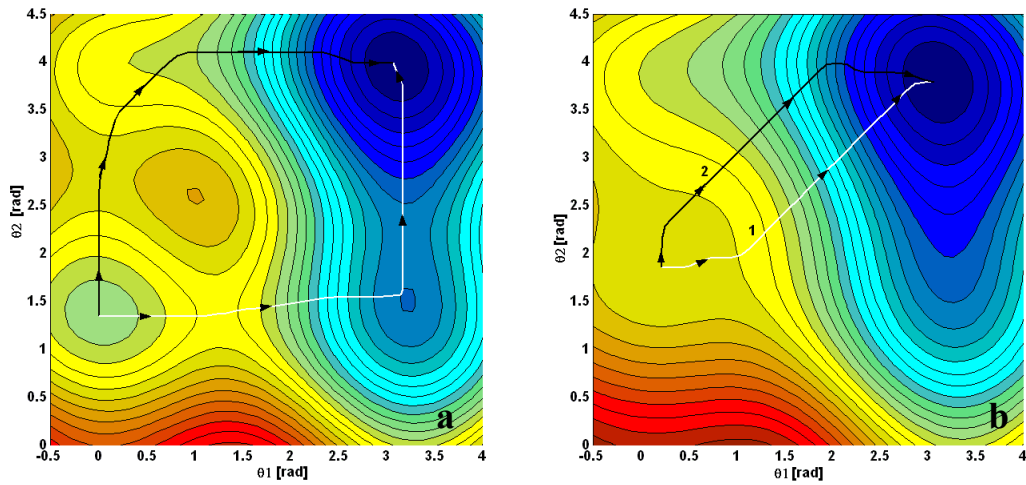
otra barrera, y por lo tanto se produce la inversión de la magnetización de todo el sistema.



**Figura 9.13.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. La línea corresponde al camino de inversión  $\beta = 0,3$ ;  $h = 0,5$ .

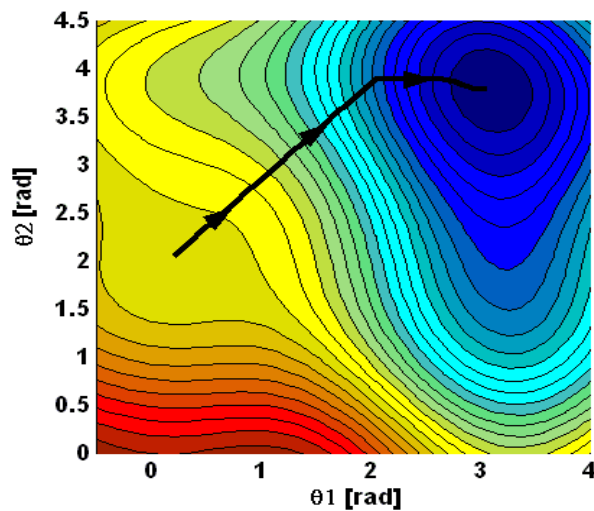
Si se consideran partículas tales que la fracción acoplada represente a la totalidad de las mismas, eso significa que  $\beta = 1$ , en la figura 9.14a se muestran las curvas de nivel de la energía, cuando el campo magnético reducido es  $h = 0,3$  se observa que la barrera de energía correspondiente a la partícula 1 es menor que la barrera de energía para la partícula 2 y que si alguna de las partículas es excitada térmicamente ellas invierten su magnetización de manera independiente, si la excitación térmica activa en primer término a la partícula 1, esta invierte su magnetización y alcanza un estado de equilibrio en el que permanece hasta que la partícula 2 sea excitada térmicamente y logre superar la barrera energética que le impide llegar a la configuración de mínima energía. Si la excitación térmica activa inicialmente a la partícula 2, luego de superada la barrera de energía para la partícula 2 esta inversión de la magnetización de la partícula 2 arrastrará a la magnetización de la partícula 1 provocando también su inversión y por ende la de todo el sistema.

En la figura 9.14b se presenta de manera similar la combinación  $\beta = 1$   $h = 0,5$  para la cual ambas barreras de energía son pequeñas, por lo cual pueden ser fácilmente invertidas sus magnetizaciones con una leve excitación térmica. Al ser activadas térmicamente tanto la partícula 1 como la partícula 2 inmediatamente después de superar la respectiva barrera invierten su magnetización de un modo cooperativo.



**Figura 9.14.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. Las líneas corresponden a los caminos de inversión posibles. **a)**  $\beta = 1$ ;  $h = 0,3$ . **b)**  $\beta = 1$ ;  $h = 0,5$ .

Cuando el campo magnético reducido,  $h$  es igual al campo coercitivo de la partícula 2, es decir  $h = 0.5825$ , la magnetización de la partícula 2 comienza su inversión sin necesitar activación térmica, puesto que para la partícula 2 no hay barrera de energía, invirtiendo cooperativamente su magnetización como se observa en la figura 9.15.



**Figura 9.15.** Curvas de nivel y caminos de inversión de la magnetización. La línea corresponde al camino de inversión  $\beta = 1$ ;  $h = h_0 = 0,5825$ .

En la figura 9.16 se muestran los caminos angulares de inversión. De manera similar a los casos presentados anteriormente, se observa que para fracciones volumétricas bajas, las partículas actúan independientemente, mientras que los efectos cooperativos para la inversión de la magnetización son relevantes para fracciones volumétricas mayores a 0,7

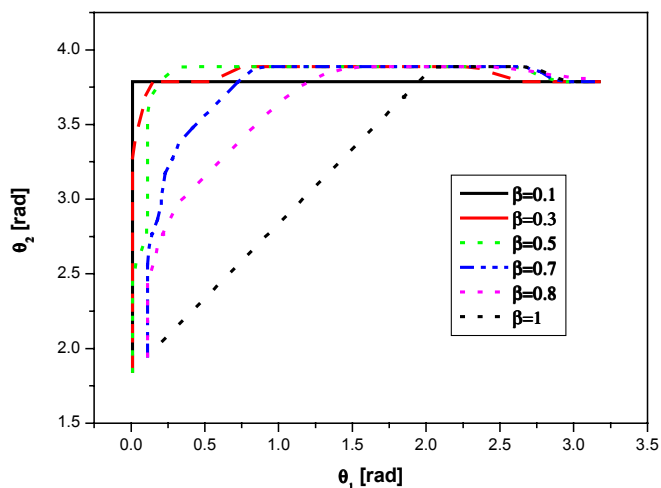


Figura 9.16 Caminos angulares de inversión para  $\omega = \pi/3$ .

### 9.3.4 Barreras de energía

Los resultados obtenidos en el cálculo de las barreras de energía muestran en general que para un pequeño volumen de interacción, cada partícula invierte su magnetización de manera independiente, siguiendo caminos diferentes según cual sea la partícula activada térmicamente y a igual excitación térmica es la altura de las barreras la que determina cual invierte primero su magnetización. A medida que la fracción de volumen, afectada por la interacción, va aumentando comienzan a manifestarse los efectos cooperativos y las dos partículas invierten su magnetización de una manera cooperativa, siendo en todos los casos la barrera de energía de la partícula 2, que forma un ángulo  $\omega$  con la dirección del campo externo aplicado, la que controla la inversión de la magnetización del sistema cuando el campo reducido es igual al campo coercitivo de esta partícula. Entonces, se puede afirmar que a cero Kelvin la inversión de la magnetización ocurre al campo reducido  $h_0$ , el cual exhibe una dependencia funcional con la

fracción volumétrica acoplada por intercambio,  $\beta$  y la barrera de energía que actúa sobre la partícula 2 es la que controla el proceso. La expresión para esta barrera es:

$$\Delta E_2(h, \beta, w_i) = KV \left( 1 - \frac{H}{h_0(\beta)} \right)^{z(\beta)} \quad (9.4)$$

Donde  $z(\beta)$  es el obtenido del ajuste mostrado en la figura 9.17 y  $h_0(\beta)$  es el obtenido del ajuste mostrado en la figura 9.18.

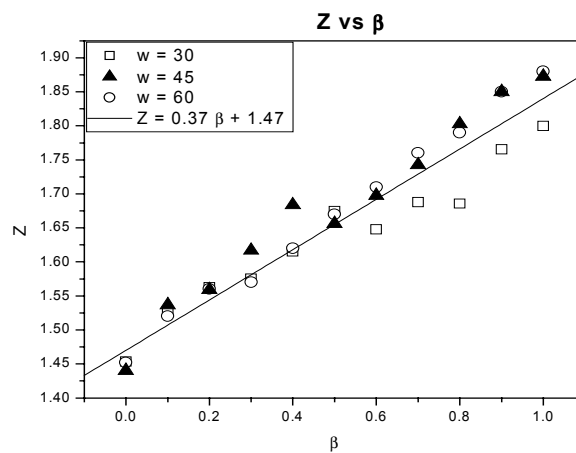


Figura 9.17. Ajuste lineal del exponente  $z$  en función de la fracción de volumen acoplado,  $\beta$ .

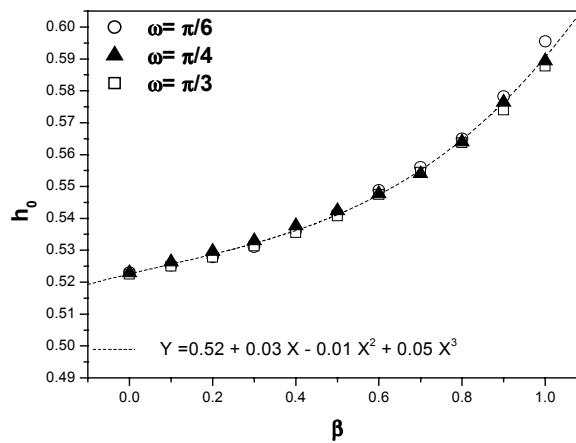


Figura 9.18. Ajuste del campo  $h_0$  en función de la fracción de volumen acoplado,  $\beta$ .

Los valores obtenidos para  $h_0(\beta)$  y  $z(\beta)$  son entonces:

$$h_0(\beta) = h_0(\beta = 0) + 0.03\beta + 0.01\beta^2 + 0.05\beta^3 \quad (9.5)$$

$$\text{y} \quad z(\beta) = z(\beta = 0) + 0.37\beta \quad (9.6)$$

donde  $h_0(\beta = 0) = 0.52$  y  $z_0(\beta) = 1.47$  que fueron obtenidos del ajuste de la barrera  $\Delta E_2$  como función de  $h$ , coinciden con los encontrados por Pfeiffer<sup>124</sup> para partículas monodominios no interactuantes entre si.

### 9.3.5 Efectos sobre la remanencia, coercitividad y campos de inversión

La remanencia en un sistema de partículas se ve afectada por el grado de acople entre ellas. Para un sistema de dos partículas como las estudiadas, el valor de la magnetización de remanencia, varía según el ángulo entre las direcciones de fácil magnetización de cada una de las partículas, de la orientación relativa al campo magnético aplicado<sup>38</sup>, habiendo fijado estos parámetros presenta una dependencia lineal con el volumen de la fracción acoplada. En la figura 9.19 se muestran dos casos representativos de esta dependencia lineal.

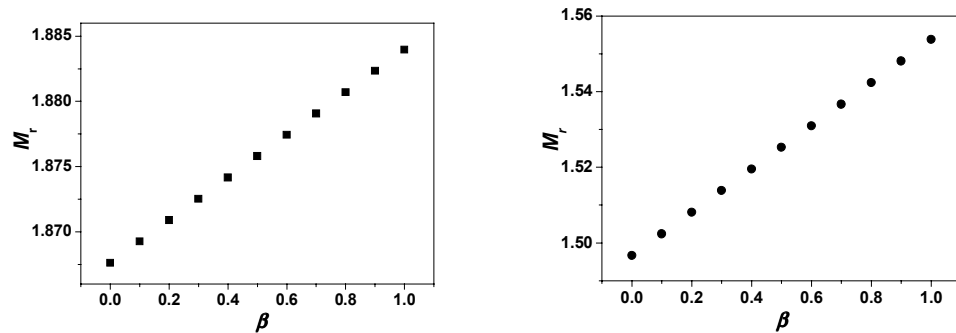
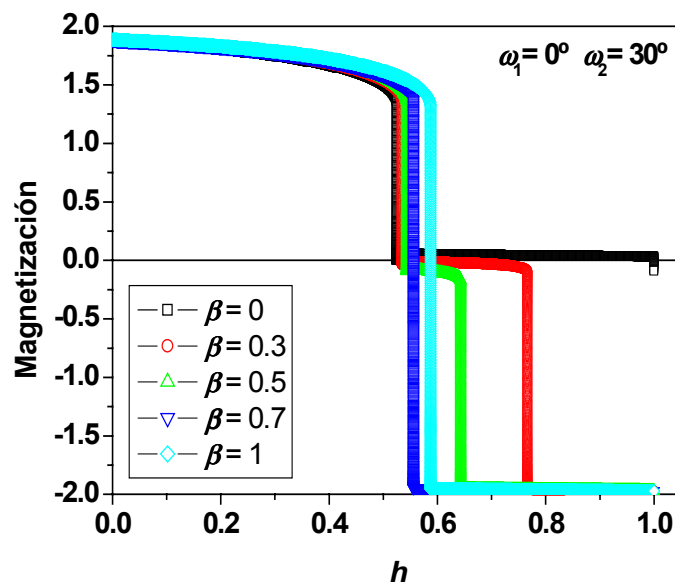


Figura 9.19 Magnetización de remanencia en función de la fracción de volumen acoplado,  $\beta$ .

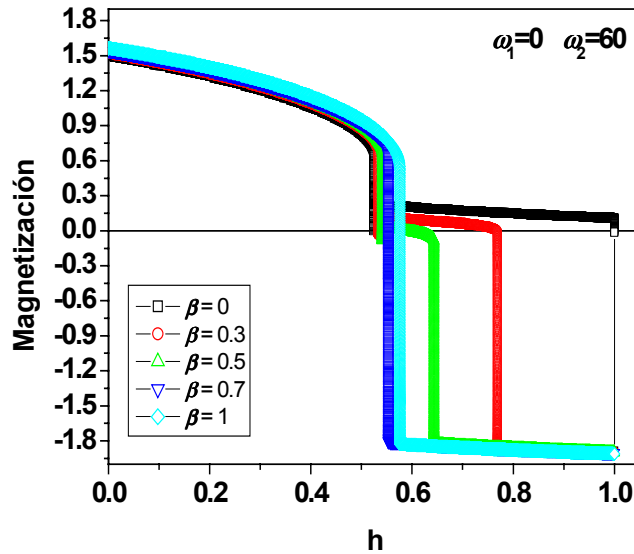
La magnetización de remanencia entonces, aumenta a medida que se incrementa el volumen acoplado de las partículas y el incremento relativo es

mayor cuando el ángulo entre los ejes de anisotropía de las partículas es mayor<sup>38</sup>. En las figuras 9.20 y 9.21 se muestran las curvas de magnetización en función del campo magnético reducido, para distintos valores del volumen de la fracción acoplada, correspondientes a los casos en que el ángulo formado por los ejes de anisotropía de las partículas es  $\omega = \pi/6$  y  $\omega = \pi/3$  respectivamente y la dirección del campo magnético aplicado coincide con la del eje de anisotropía de la partícula denominada 1.



**Figura 9.20.** Curvas de magnetización vs campo magnético reducido,  $h$ , para distintos valores de  $\beta$ , para dos partículas cuyos ejes de anisotropía forman un ángulo de  $30^\circ$  y la dirección del campo magnético aplicado coincide con la del eje de anisotropía de la partícula denominada 1.

Se puede apreciar en ambas figuras que el campo de inversión correspondiente a la partícula 2, que es la que primero invierte su magnetización, aumenta a medida que el volumen de la fracción acoplada aumenta, es decir que para esta partícula el efecto del acople de intercambio es el endurecimiento magnético de la misma.



**Figura 9.21.** Curvas de magnetización vs campo magnético reducido,  $h$ , para distintos valores de  $\beta$ , para dos partículas cuyos ejes de anisotropía forman un ángulo de  $60^\circ$  y la dirección del campo magnético aplicado coincide con la del eje de anisotropía de la partícula denominada 1.

Por el contrario, para la partícula 1, que invierte en segundo lugar su magnetización provocando la inversión total del sistema, el campo de inversión de la misma se ve fuertemente afectado por el acople de intercambio, disminuyendo el campo de inversión a medida que se incrementa la fracción de volumen acoplado, hasta que  $\beta$  alcanza valores mayores a 0,6 momento a partir del cual el comportamiento cooperativo de las partículas comienza a ser reelevante y se invierte la tendencia, es decir el campo de inversión de la partícula 1 pasa a incrementarse a medida que se incrementa la fracción de volumen acoplado. Este comportamiento puede ser mejor visualizado a través de la figura 9.22, donde se ve claramente que cuando el volumen de la fracción acoplada es menor o igual a 0,6, cada partícula invierte su magnetización de manera independiente, mientras que para valores de  $\beta$  mayores a 0,6 lo hacen cooperativamente, pues solo hay un campo de inversión. La coercitividad del sistema sin embargo no siempre se corresponde con el campo de inversión de la partícula 1 como podría suponerse, en la figura 9.23 puede verse el campo coercitivo del sistema en función de la fracción de volumen acoplada, junto con el campo de inversión de la partícula 1.

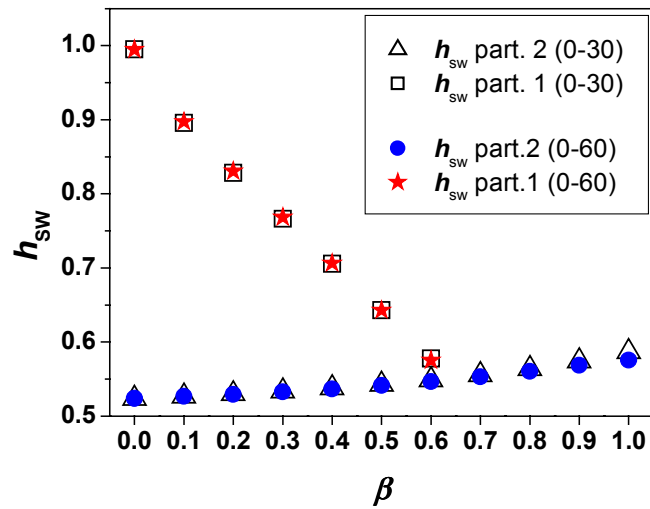


Figura 9.22. Campos de inversión como función de la fracción de volumen acoplado,  $\beta$ .

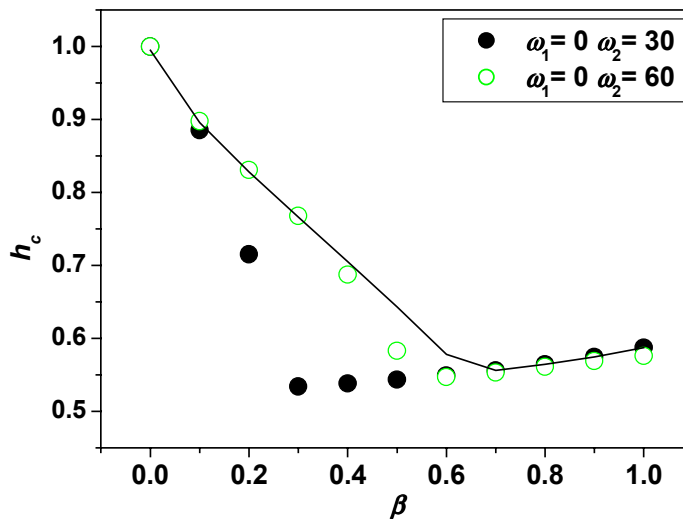


Figura 9.23. Campos coercitivos como función de la fracción de volumen acoplado,  $\beta$ . La línea continua representa el campo de inversión de la partícula 1, es decir la que invierte su magnetización en segundo lugar.

Se observa en la figura que el comportamiento del campo coercitivo cuando la fracción de volumen acoplada es mayor a 0,6 es el mismo en ambos casos, mostrando un aumento de la coercitividad del sistema a medida que se incrementa  $\beta$ . Mientras que cuando la fracción de volumen acoplada es menor o igual que 0,6



el comportamiento es diferente según el ángulo que formen los ejes de anisotropía de las partículas, así cuando este ángulo toma el valor  $\pi/3$  la coercitividad disminuye a medida que aumenta  $\beta$  para valores de  $\beta < 0,3$ , valor a partir del cual comienza a aumentar a medida que  $\beta$  aumenta. cuando este ángulo toma el valor  $\pi/6$  la coercitividad disminuye a medida que aumenta  $\beta$  pero en este caso para valores de  $\beta < 0,6$ , valor a partir del cual comienza a aumentar a medida que  $\beta$  aumenta. Es decir que el campo coercitivo del sistema depende también del ángulo entre los ejes de anisotropía de las partículas cuando la fracción de volumen acoplada es menor a 0,6.

#### 9.4 Discusión de los resultados

El modelo desarrollado para el estudio de las interacciones entre dos partículas es un modelo bastante simplificado y por lo tanto no se espera que reproduzca en detalle los comportamientos observados en la hexaferrita de bario, sin embargo es llamativo que el resultado experimental observado, de la dependencia lineal de la constante de anisotropía efectiva,  $K_{eff}$ , con la fracción de volumen acoplada  $\beta$ , exhiba una dependencia similar a la de los resultados teóricos mostrados en la figura 9.22. Ellas tienen el mismo límite encontrado para  $\beta$ , entre los modos cooperativos y no cooperativos de inversión de la magnetización ( $\beta = 0,66$ ), aunque difieren en el valor obtenido para  $\beta = 0$ ; puesto que el resultado experimental da  $K_{eff} = K_1/2$  mientras que los cálculos teóricos dan:  $K_{eff} = K_1(H_{sw}(\beta=1) = H_K)$ . Esto es así puesto que no se modeló la distribución isotrópica de la orientación de los ejes de fácil magnetización.

La introducción de  $K_{ex}$  como un valor medio de  $K_1$  en la región del volumen acoplada por intercambio y la definición de  $K_{eff}$  como un promedio pesado entre las regiones acopladas y no acopladas, significa que se está tomando como la anisotropía y energía de intercambio de la partícula a la anisotropía y energía de intercambio medias, pesadas entre las dos regiones. En ese sentido  $\alpha_{ex}$  representa la fracción de anisotropía y de energía de intercambio que es conservada en la región acoplada por intercambio.

En la figura 108  $h_{sw}$  es el cociente entre el campo de inversión y el campo de anisotropía; este número es también  $k_{eff} = K_{eff}/K_1$ , siendo  $K_{eff}$  la constante de anisotropía relacionada a  $H_{sw} = 2 K_{eff}/M_s$ . En esta figura  $k_{eff}$  está linealmente relacionada a  $\beta$  a través de la relación  $k_{eff} = 0.954 - 0.632\beta$ . Esta relación es

justamente la ecuación (7.19) dividida por  $K_1$ ; la pendiente es  $(K_{ex} - K_{in})/K_1$  y la ordenada al origen es  $K_{in}/K_1$ . En el modelo propuesto no se incluye el parámetro  $\alpha_\phi$  por lo que resulta  $K_{ex} = K_1\alpha_{ex}$  de lo cual se obtiene  $\alpha_{ex} = 0.322$  que es el mismo valor encontrado experimentalmente.

Este modelo también esclarece algunos detalles observados en las distribuciones FORC, puesto que se observó que las partículas denominadas 2 tienen un campo de inversión mucho menor que las partículas denominadas 1 y que a bajos volúmenes de interacción el campo de inversión de las partículas 2 disminuye a medida que la fracción de volumen acoplada aumenta, mientras que para las partículas 1 el campo de inversión aumenta siempre con  $\beta$ ; provocando estos efectos combinados la aparición del modo cooperativo de inversión de la magnetización.

## 9.5 Efectos diámicos sobre el modelo de interacción

El modelo de de interacción propuesto anteriormente, trataba con un sistema de dos partículas a  $T = 0$  K y donde no existían los efectos temporales. En esta sección se estudian la coercitividad y viscosidad magnética de partículas parcialmente acopladas por intercambio como una función de la temperatura y el tiempo. Para esto se define el sistema como compuesto de un ensamble de unidades de dos partículas parcialmente acopladas por intercambio entre si, pero no interactuantes entre cada unidad. Se asume que las partículas tienen la forma de discos como los mostrados en la figura 9.1 con volumen  $V = 1,414 \times 10^{-23} \text{ m}^3$  y constante de anisotropía  $K_1 = 2,5 \times 10^5 \text{ J/m}^3$  y con el acople de intercambio ocurriendo a través de sus caras planas en contacto tal como se describiera en el modelo de interacción de la sección 2 de este capítulo.

A  $T = 0$  K el campo de inversión de cada partícula fue calculado como el campo para el cual la barrera que separa dos mínimos, en la energía total, se anula. Como se mostró en la sección anterior, para valores pequeños de la fracción de volumen acoplado ( $\beta < 0.7$ ) las partículas invierten su magnetización de una manera no cooperativa y la coercitividad varía como función de  $\beta$  y del ángulo entre los ejes de anisotropía de las partículas. Para fracciones de volumen acoplado mayores ( $\beta \geq 0.7$ ) las partículas invierten su magnetización cooperativamente y la coercitividad se incrementa linealmente con  $\beta$ .

Cuando la temperatura se incrementa por encima de 0 K, los efectos de la temperatura y por ende del tiempo comienzan a ser apreciables y las partículas pueden invertir su magnetización a campos menores de los obtenidos para 0 K. Para visualizar esto se trabaja con un sistema esta compuesto por 10000 pares de partículas donde cada par es no interactuante con los otros y la interacción de intercambio se dá entre las dós partículas (idénticas pero con distinto eje de anisotropía) que forman el par. El ángulo entre estos ejes de anisotropía es de 30° y se asume que el campo magnético es aplicado en la dirección paralela a la del eje de anisotropía de la partícula 1.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para las barreras de energía, para la temperatura  $T= 0 \text{ K}$  , se considera en los cálculos numéricos de la energía, que: para  $\beta > 0,6$  sólo existe una única barrera mientras que para  $\beta \leq 0,6$  se consideran las dos barreras correspondientes respectivamente a la partícula 1 ( $\omega_1=0^\circ$ ) y a la partícula 2 ( $\omega_2=30^\circ$ ) . Entonces existe una probabilidad finita de que estas barreras sean atravesadas pudiendose escribir entonces que para cada par de partículas acopladas (unidad de inversión) la probabilidad por unidad de tiempo de atravesar una barrera de energía es:

$$P = f_0 e^{\left(\frac{E}{k_B T}\right)} \quad (9.7)$$

donde  $f_0$  es un factor experimental del orden de  $10^9 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.

La barrera de energía esta dada por una expresión general de la forma:

$$E(t, \beta) = KV \left[ 1 - \frac{H(t)}{H_0(\beta)} \right]^{z(\beta)} \quad (9.8)$$

donde  $H(t)$  es el campo magnético aplicado cuya dependencia temporal puede ser variada y  $H_0(\beta)$  es el campo para el cual la barrera de energía se anula, ambos campos estan expresados en unidades del campo de anisotropía  $H_A$  . Tanto  $H_0(\beta)$  como el exponente  $z(\beta)$  son funciones de la fracción de volumen acoplado  $\beta$ .

Para la realización de los cálculos de la magnetización en función del campo aplicado y del tiempo el procedimiento es el siguiente:

En un intervalo de tiempo  $\Delta t$  el número de partículas que pueden invertir su magnetización es:

$$N_{\Delta t} = N_0 - N_0 e^{-P \cdot \Delta t} \quad (9.9)$$

donde  $N_0$  partículas es el número de partículas al comienzo del intervalo temporal considerado, que están en el estado magnetico original, es decir que todavía no han

atravesado la barrera de energía  $\Delta E$  y que al atravesar esa barrera van a acomodarse en un nuevo mínimo energético, produciendo una magnetización  $m_1$ . Asumiendo como nula la probabilidad de realizar el procedimiento inverso, es decir que partículas que habiendo invertido su magnetización vuelvan a su estado original, se puede obtener la magnetización del sistema luego de transcurrido ese intervalo de tiempo  $\Delta t$  mediante la expresión:

$$m(\Delta t) = m_0(N_0 - N_{\Delta t}) + m_1 N_{\Delta t} \quad (9.10)$$

Si se considera el mismo comportamiento de las partículas para atravesar la segunda barrera, es decir tenemos una probabilidad  $P_{12}$  equivalente a  $P$  solo que con su correspondiente valor para  $E$ . Entonces si se tiene al comenzar un intervalo de tiempo  $N_0$  partículas que no han atravesado la primera barrera y  $N_1$  partículas que si la han atravesado, pero que todavía no han atravesado la segunda barrera, y al finalizar el intervalo  $N_{\Delta t}^0$  partículas atravesaron la primera barrera y  $N_{\Delta t}^1$  atravesaron la segunda barrera, la magnetización al finalizar ese intervalo es:

$$m(\Delta t) = m_0(N_0 - N_{\Delta t}^0) + m_1(N_{\Delta t}^0) + m_2(N_1 - N_{\Delta t}^1) + m_2(N_{\Delta t}^1) \quad (9.11)$$

donde tanto  $m_0$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  son los valores respectivos que toma la magnetización de un par de partículas luego de atravesar la correspondiente barrera.

Entonces la magnetización a un tiempo  $t$  es calculada sumando todas las contribuciones de los intervalos  $t/\Delta t$ . En el caso más general esto es la contribución de las partículas bien alineadas (con respecto a sus ejes de anisotropía) y de las mal alineadas, en cada caso el número de cada tipo de partículas al final y al principio de cada intervalo y sus respectivas magnetizaciones iniciales y finales fue distinguido. Los valores de las barreras de energía fueron calculados a 0 K asumiendo que tanto la constante de anisotropía  $K_1$ , como la constante de intercambio,  $A$ , varían despreciablemente con la temperatura.

Para los casos en que la fracción de volumen acoplado es  $\beta > 0,6$  sólo una barrera debe ser considerada para el par de partículas interactuantes, esta barrera esta descrita por la ecuación (9.7) involucra las funciones  $H_0(\beta)$  y  $z(\beta)$  descritas por la siguientes funciones:

$$H_0(\beta) = 0,522 + 0,025\beta + 0,007\beta^2 + 0,033\beta^3 \quad (9.12)$$

$$z(\beta) = 1,48 + 0,03\beta \quad (9.13)$$

para los casos en que la fracción de volumen acoplado es  $\beta \leq 6$  se deben considerar dos barreras, correspondientes una a cada partícula la primera correspondiente a la partícula 2 (la llamada desalineada, cuyo eje de anisotropía forma un ángulo  $\omega_2=30^\circ$ ) que se obtiene de la fórmula (9.7) utilizando las mismas expresiones de  $H_0(\beta)$  y  $z(\beta)$  dadas para el caso anterior. La segunda barrera correspondiente a la partícula 1 (llamada bien alineada, con  $\omega_1=0^\circ$ ) se calcula con los valores de  $H_0(\beta)$  y  $z(\beta)$  dados por las siguientes expresiones:

$$H_0^{wa}(\beta) = 1 - 1,040\beta + 1,280\beta^2 - 1,160\beta^3 \quad (9.14)$$

$$z^{wa}(\beta) = 3,52 - 0,32\beta + 2,98\beta^2 \quad (9.15)$$

Se calculó así las curvas de magnetización para distintas velocidades de variación del campo magnético aplicado (H) eligiendo los valores  $10^{-1}$  s,  $10^{-2}$  s,  $10^{-3}$  s, para los valores de acoplamiento  $\beta= 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1$  y para tres temperaturas diferentes  $T= 15$  °K,  $150$  °K ,  $300$  °K.

### 9.5.1 Viscosidad

Los experimentos de viscosidad fueron realizados de la siguiente manera, la muestra es saturada inicialmente en la dirección positiva, luego se le aplica un campo desmagnetizante  $h$ , el cual es mantenido constante para  $t \geq 0$ . La viscosidad magnética puede ser expresada en términos de la dependencia de la barrera de energía con el campo  $H$  de la siguiente manera <sup>125</sup>:

$$S = \frac{KT\chi_{irr}}{-\frac{\partial E}{\partial H}} \quad (9.16)$$

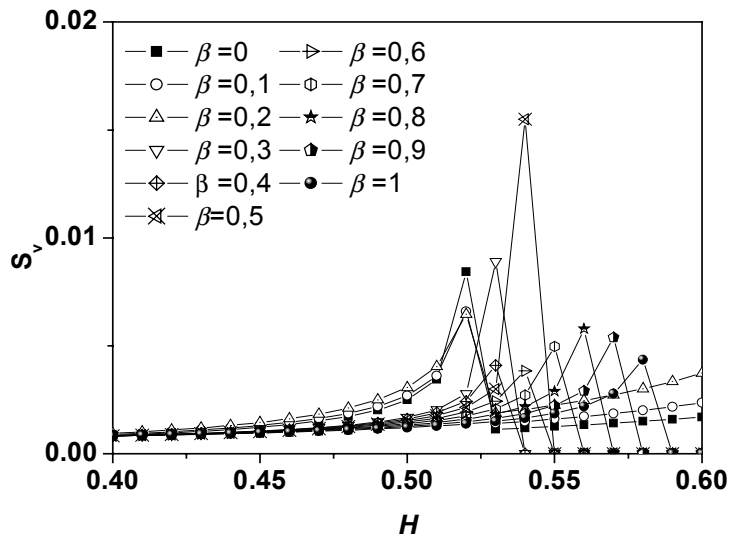
donde  $\chi_{irr}$  es la susceptibilidad irreversible.

Para el estudio de los procesos de inversión de la magnetización en diferentes materiales, es mejor trabajar con el parámetro  $S_v = \frac{S}{\chi_{irr}}$  que está

directamente relacionado a los procesos responsables de la inversión de la magnetización. Este parámetro expresado utilizando la descripción funcional propuesta para la barrera de energía, resulta:

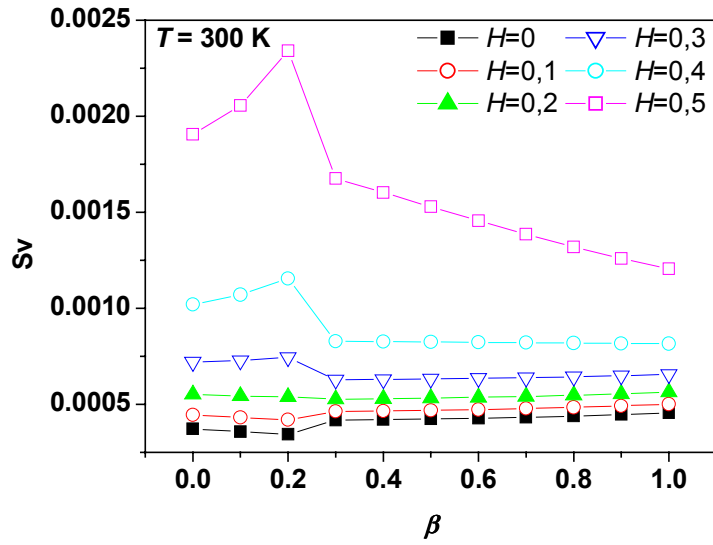
$$S_v = \frac{K_B \cdot T \cdot H_0(\beta)}{Z(\beta) \cdot K_1 \cdot V \cdot \left[ 1 - \frac{H}{H_0(\beta)} \right]^{(Z-1)}} \quad (9.17)$$

En la figura 9.24 se muestra el parámetro  $S_v$  en función del campo magnético  $H$ , para los distintos valores de la fracción de volumen acoplado  $\beta$ , obtenidos a una temperatura de 300 K, se observa que en todos casos, el valor máximo es obtenido para el valor del campo de inversión correspondiente.



**Figura 9.24** Parámetro de viscosidad  $S_v$  como función del campo magnético aplicado, para diferentes valores de  $\beta$ , a 300K.

Al graficar el parámetro de viscosidad en función de la fracción de volumen acoplada,  $\beta$ , ver figura 9.25, se observa que para campos magnéticos bajos, el parámetro de viscosidad  $S_v$  crece lentamente a medida que  $\beta$  crece; mientras que para altos campos magnéticos, se observan dos tendencias. Para  $\beta < 0,3$  el parámetro  $S_v$  decrece a medida que  $\beta$  crece y para  $\beta > 0,3$  crece con  $\beta$ .

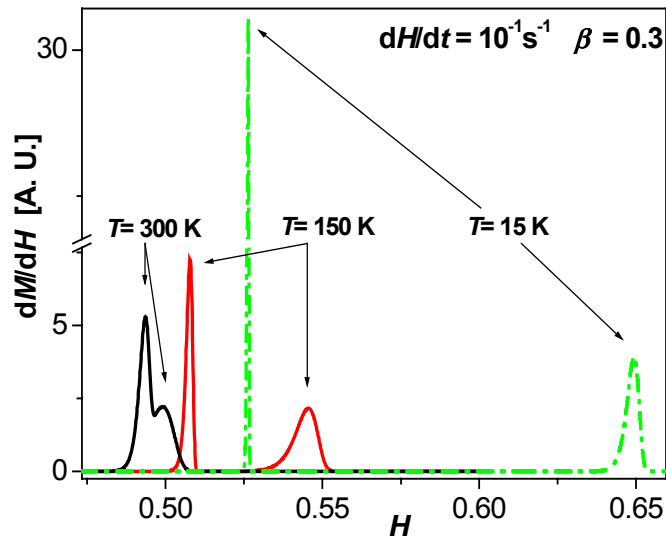


**Figura 9.25** Parámetro de viscosidad  $S_v$  como función de la fracción de volumen acoplada, para diferentes valores de campo magnético, a 300K.

### 9.5.2 Coercitividad

Para el desarrollo de las experiencias de coercitividad se satura positivamente el sistema y luego se reduce a velocidad constante el campo magnético aplicado hasta llegar al estado de saturación negativa. Este procedimiento fue realizado para tres temperaturas predeterminadas (15, 150 y 300 K) y para tres valores de variación del campo respecto del tiempo  $\frac{\partial H}{\partial t}$  ( $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  s $^{-1}$ ).

En la Figura 9.26 se muestra como la distribución de campos de inversión  $\frac{\partial M}{\partial H}$ , para una determinada velocidad de variación de campo ( $10^{-1}$  s $^{-1}$ ) y fracción de volumen acoplada  $\beta = 0,3$ , es afectada por los efectos de la temperatura.



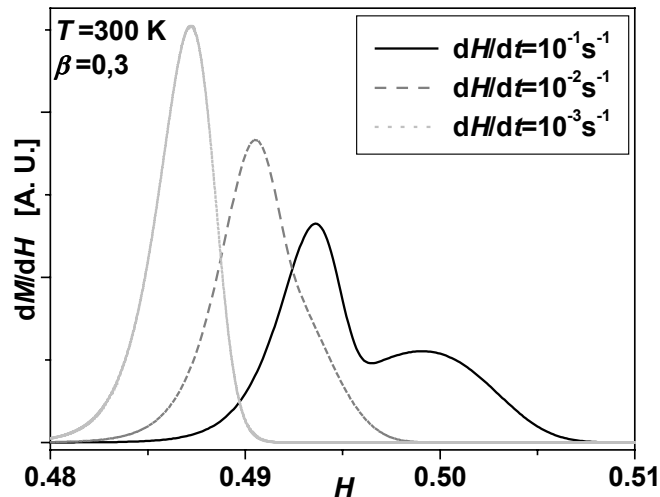
**Figura 9.26** Distribución de campos de inversión  $dM / dH$  como función del campo aplicado  $H$ .

A bajas temperaturas el comportamiento es similar al observado a 0 K es decir que hay dos distribuciones de campos de inversión bien diferenciadas. A una temperatura intermedia 150 K, se observa que la distribución de campos de inversión para las partículas denominadas 1 (bien alineadas) se ha corrido un 17% hacia valores menores, mientras que la distribución de campos de inversión correspondiente a las partículas denominadas 2 (mal alineadas), se ha desplazado hacia valores menores en un 5%, cabe destacar que ambas han sido ensanchadas y disminuidas en su altura. A temperatura ambiente (300 K) ambos tipos de partículas presentan campos de inversión similares, obteniéndose una distribución como la mostrada en la figura. Es decir que el efecto del aumento de la temperatura sobre la distribución de campos de inversión es ensanchar los picos de la distribución, disminuyendo su tamaño y también desplazarlos hacia valores menores, pero afectando en mayor medida a las partículas cuyo eje de anisotropía está desalineado respecto de la dirección del campo, induciendo el solapamiento de los picos, significando esto la aparición de efectos cooperativos en los procesos de inversión de la magnetización.

También cuando la tasa de variación del campo aplicado respecto del tiempo disminuye, se produce un desplazamiento de los picos de la distribución de campos de inversión, resultando más juntos los picos de las diferentes partículas hasta solaparse en un único pico. En la figura 9.27 se muestra la distribución de campos de inversión a diferentes valores de velocidad de cambio del campo



magnético aplicado para el caso donde la fracción de volumen acoplada es  $\beta = 0,3$  y a temperatura ambiente.



**Figura 9.27** Distribución de campos de inversión  $dM / dH$  como función del campo aplicado  $H$  para  $\beta = 0,3$  y diferentes valores de velocidad de variación del mismo.

El efecto combinado entre temperatura y la velocidad de variación del campo magnético aplicado es compensar las diferencias que las distintas orientaciones de las partículas pueden introducir en las distribuciones de los campos de inversión. Además tanto la temperatura, como la velocidad variación del campo afectan al campo coercitivo del sistema, como puede verse en la figura 9.28, donde se muestra el campo coercitivo del sistema en función de la fracción de volumen acoplada, para diferentes valores de temperatura y de velocidad de variación del campo.

Entonces como se observa, el efecto del aumento de la temperatura es provocar una disminución del campo coercitivo del sistema, es decir que el sistema resulta mas duro a bajas temperaturas. Algo similar aunque en menor escala ocurre con la velocidad de variación del campo, a medida que la misma disminuye, el campo coercitivo también lo hace, lo cual es un efecto razonable pues las partículas disponen de intervalos de tiempo mas largos para atravesar las barreras de energía, mediante la excitación termica, para cada valor de campo aplicado. Como se mencionara anteriormente los efectos de temperatura son mas notables en las partículas denominadas 2 (eje de anisotropía no lineado con el campo), esto puede ser observado mediante los casos ejemplificados en la figura 9.29.

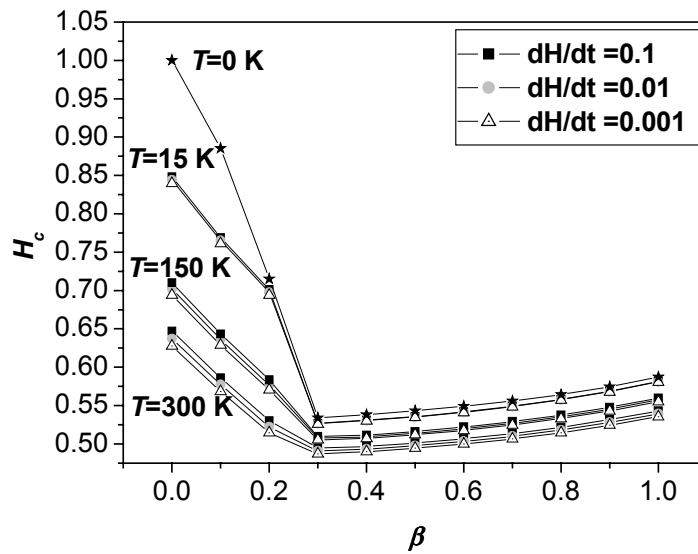


Figura 9.28 Campo coercitivo,  $H_c$  como función de  $\beta$ , para  $t = 0$ ; 15; 150 y 300 K y para  $dH/dt = 10^{-1}$ ;  $10^{-2}$ ;  $10^{-3}$  s $^{-1}$ .

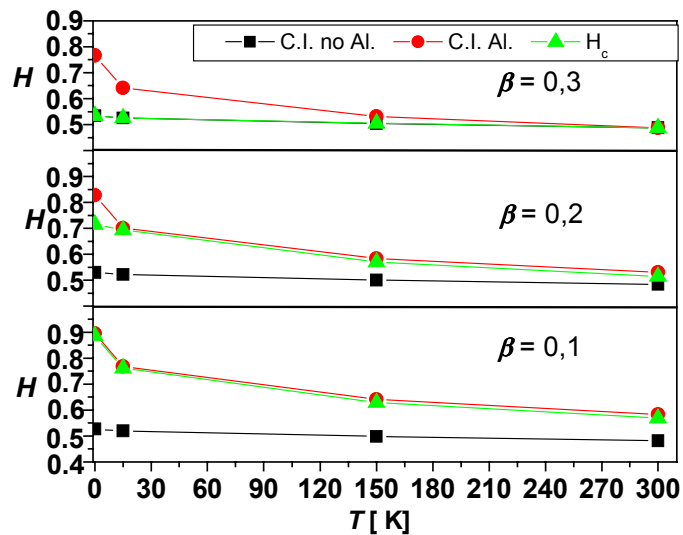


Figura 9.29 Campo coercitivo,  $H_c$  y campo de inversión (C.I.) de las partículas alineadas y no alineadas.

A temperatura ambiente para  $\beta \leq 0,3$  el campo de inversión de las dos partículas es diferente y el campo coercitivo disminuye a medida que  $\beta$  aumenta. Para  $\beta > 0,3$  ambas partículas tienen el mismo campo de inversión y ellas invierten su magnetización de modo cooperativo, incrementándose el campo coercitivo a medida que la fracción de volumen acoplada aumenta.

## 9.6 Conclusiones del modelo

El modelo permite estudiar las barreras de energía involucradas en los procesos de inversión de la magnetización y descubrir el límite entre los fenómenos cooperativos y no cooperativos, además de permitir visualizar los efectos dinámicos como la temperatura y la velocidad de variación del campo magnético aplicado, sobre las propiedades magnéticas del sistema. También mediante el parámetro de viscosidad  $S_v$  se puede reunir información de los procesos que intervienen en la inversión de la magnetización, así por ejemplo la disminución de  $S_v$  a altos campos cerca del campo coercitivo cuando se incrementa  $\beta$ , puede ser asignada justamente al incremento del volumen de interacción. Esto significa que pares de partículas con altos valores de interacción entre ellas, a pesar de tener el sistema formado menor campo coercitivo que el de partículas no interactuantes, resulta más estable ante los efectos de la temperatura. La clave está en que cada proceso de inversión de la magnetización producido por activación térmica involucra a dos partículas actuando cooperativamente y este proceso involucra una mayor energía térmica.



## Capítulo 10

### Conclusiones

El estudio experimental de la relajación magnética y de los mecanismos de interacción en muestras de ferritas de bario con diferentes estructuras e interacciones se ha desarrollado exitosamente.

Las diferentes muestras son el resultado de la variación de parámetros que pueden ser controlados en su producción, y que afectan tanto a sus propiedades magnéticas macroscópicas como a los fenómenos de interacción entre las distintas partes de la muestra volumétrica.

Se ha logrado la aplicación de las distribuciones FORC, basada en el modelo clásico de Preisach, al estudio e interpretación de las interacciones magnéticas presentes en los sistemas estudiados. Las distribuciones FORC obtenidas, según lo interpretado en este trabajo, evidencian la presencia de las interacciones dipolares en las muestras, además de permitir diferenciar, a través de la observación del gráfico de la distribución, el o los tipos de interacción que están actuando en las mismas. Esto, constituye un aporte importante de este trabajo al estudio de las interacciones magnéticas. Hasta ahora esta herramienta era utilizada, en la mayoría de los casos, para modelar comportamientos de histéresis en materiales magnéticos y en otros para dar cuenta de los efectos de la interacción de intercambio sobre el campo coercitivo del sistema. Ahora se puede concluir que si el sistema estudiado es un conjunto de partículas interactuantes, la distribución FORC brinda detalles de las interacciones magnéticas presentes en el sistema como así también cierta información relacionada con la estructura interna del mismo. En el caso de las muestras de hexaferrita de bario, magnetita y hematita y en el caso de la hexaferrita de bario con sustitución por lantano y cobalto, la interpretación de las distribuciones FORC obtenidas, indican la presencia de un campo de interacción local que varía aleatoriamente entre las distintas partículas, manifestándose esto en el ensanchamiento de los picos en la coordenada  $h_u$  del plano de Preisach. También se detecta la presencia de un campo medio de interacción cuyos efectos se manifiestan en la distribución FORC, por la pendiente en la elongación de las curvas de nivel de los picos observados. Además la aparición de picos centrados en valores de  $h_u$  distinto de cero se asocia a la presencia de interacción dipolar en estos sistemas.

Los diferentes picos sobre el eje  $h_c$  en la distribución FORC indica no solo la interacción de intercambio que actúa en la muestra, sino que manifiesta la existencia la *clusters* de partículas con diferentes grados de acople y por lo tanto con distintos valores para sus campos de inversión. Este campo de inversión está

directamente asociado al número de vecinos con los que cada partícula interactúa en el *cluster*, situación que fue corroborada mediante la aplicación del modelo propuesto por Bercoff<sup>32</sup> obteniéndose valores similares para los coeficientes  $\alpha_k$  y  $\alpha_{ex}$  constituyendo, este método de obtención, una alternativa a los métodos que involucran medidas en función de la temperatura.

Otro aporte importante de este trabajo es el desarrollo de un modelo simple, que permite el estudio de las interacciones de intercambio, obteniéndose indicadores concretos de los límites entre la inversión de la magnetización por procesos cooperativos y no cooperativos en función del grado de acoplamiento o fracción volumétrica acoplada por intercambio. También permite considerar la acción de la temperatura y velocidad de variación del campo magnético aplicado y visualizar sus efectos sobre los procesos de inversión de la magnetización. Estas manifestaciones se evidencian en los campos de inversión, campos coercitivos y parámetros de viscosidad obtenidos, que nos permiten diferenciar comportamientos en sistemas acoplados por interacción de intercambio, siendo esto relevante por cuanto en la literatura no hay aportes en ese sentido.

## Referencias

- <sup>1</sup> L. W. Mc. Keehan – Magnetismo capítulo 5.
- <sup>2</sup> S. Hilpert, Ber Dtsch. Chem. Ges. **42**, (1909) 2248
- <sup>3</sup> W. H. Bragg, Phil. Mag **30**, (1915) 305
- <sup>4</sup> S. Nishikawa, Proc. Tokio Math. Phys. Soc **8**, (1915) 199
- <sup>5</sup> H. Forestier, Ann. Chim. **103**, **9**, (1928) 316
- <sup>6</sup> T. Takai , J Electrochem. Japan **5**, (1937) 411
- <sup>7</sup> Y. Kato, T. Takei Japan Pat. N° 98844 (1932)
- <sup>8</sup> J. L. Snoek, “New Development in Ferromagnetic Materials” Elsevier, New York 1947
- <sup>9</sup> L. Néel, Ann. De Phys. **3**, (1948) 137
- <sup>10</sup> E. J. W. Verwey, E.L. Heilman, J. Chem. Phys. **15**, (1947) 174
- <sup>11</sup> W. Six, Philips Tech. Rev., **13**, (1952)301
- <sup>12</sup> J.L Went, G.W. Ratenau, E.W. Gorter, G.W. Van Osterhout, Philips Tech. Rev., **13**, (1951) 194
- <sup>13</sup> G.H. Jonker, H.P. J. Wijn, P.B. Braum Philips Tech. Rev., **18**, (1956/57) 145
- <sup>14</sup> P.W. Anderson, Phys. Rev. **79**, (1950) 350
- <sup>15</sup> C.L. Hogan, Bell Syst. Tech. J., **31**, (1952) 1
- <sup>16</sup> E. Albers-Schoenberg, J. Appl. Phys. **25**, (1954) 152
- <sup>17</sup> H. Bobeck, I. Danylchuk, J.P. Remeika, L.G. Van Uiter, E. M. Walters, Proc. ICF 1971 p361
- <sup>18</sup> J.F. Dillon Jr, E. M. Gyorgy, J. P. Remeika, Phys. Rev. Lett., **22**, (1969) 643
- <sup>19</sup> US Pat N° 2694656 (1954)
- <sup>20</sup> M. Sugimoto, J. Am. Ceram., **82** (**2**), (1999) 269
- <sup>21</sup> I.D.Mayergoyz, “Mathematical Models of Hysteresis”, Springer-Verlag, New York, 1991.
- <sup>22</sup> I.D.Mayergoyz and C.E.Korman, J.Appl.Phys., **75**,. (1994) 5478
- <sup>23</sup> G.Bertotti, Phys.Rev.Lett., **76**, (1996) 1739
- <sup>24</sup> G.Bertotti, "Hysteresis in Magnetism", Academic Press, 1998
- <sup>25</sup> R.Skomski, R.D.Kirby and D.J.Sellmeyer, J.Appl.Phys., **85**, (1999) 5069
- <sup>26</sup> M.García del Muro, X.Batlle, A.Labarta, J.M.González y M.I.Montero, J.Appl.Phys., **81**, (1997) 3812
- <sup>27</sup> P.G.Bercoff y H.R.Bertorello J. of Mag.and Mag.Mat., **187**, (1998) 169
- <sup>28</sup> P.G.Bercoff y H.R.Bertorello, Mat. Sci.Forum, **302-303**, (1999) 435
- <sup>29</sup> P.G.Bercoff y H.R.Bertorello Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X, **10**, (1999) 214
- <sup>30</sup> P.G.Bercoff y H.R.Bertorello Avances en Análisis por Técnicas de Rayos X, **10**, (1999) 220
- <sup>31</sup> P.G.Bercoff y H.R.Bertorello J. of Mag. and Mag.Mat, **205**, (1999) 261
- <sup>32</sup> P. G. Bercoff Tesis Doctoral – FaMAF UNC Argentina
- <sup>33</sup> M.P.Sharrock; IEEE Trans. on Magnetics, **35**, (1999) 4414
- <sup>34</sup> V.Skumryev, S. Stoyanov, Yong Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués; Nature, **423**, (2003) 850
- <sup>35</sup> P.G.Bercoff, M.I.Oliva, E.Bordone y H.R.Bertorello, Physica B, **320**, (2002) 291
- <sup>36</sup> H.R.Bertorello, P.G.Bercoff and M.I.Oliva, J. of Mag. and Mag. Mat., **269**, (2004) 122
- <sup>37</sup> H.R.Bertorello, M.I.Oliva y P.G.Bercoff, J. of Alloys and Compounds, **369** (2004) 62
- <sup>38</sup> M.I. Oliva, H.R. Bertorello, P.G. Bercoff, Physica B, **354** (2004) 203
- <sup>39</sup> M.I. Oliva, P.G. Bercoff, H. R. Bertorello, J. of Mag. and Mag.Mat en prensa
- <sup>40</sup> F. Brailsford, Princenton. New Yersey (1966)
- <sup>41</sup> E. H. Feutrill, P. G. Mc Cormick, R Street, J Phys. D: Appl. Phys., **29**, (1996) 2320
- <sup>42</sup> A. Aharoni, Claredon Press – Oxford (1998)
- <sup>43</sup> D.X. Chen, J.A. Brug, R.B. Glodfarb, IEEE Trans. Mag. **27**(**4**), (1991) 3601
- <sup>44</sup> H. Kronmüller – Micromagnetic Background of Hard Magnetic Materials
- <sup>45</sup> A. Manaf, M. Al-Khafaji, P.Z. Zhang, H.A. Davies, R.A. Buckley, W.M. Rainforth, J. of Mag.and Mag. Mat. **128**, (1993) 307

- 
- <sup>46</sup> H. Kronmüller, T. Schrefl, R. Fischer and J. Fidler – Micromagnetic analysis of coercivity of rare earth transition metal intermetallics and interstitial compounds – 8<sup>th</sup> Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys.
- <sup>47</sup> D.R. Cornejo, Tesis doctoral, Universidad de San Pablo, Brasil (1998)
- <sup>48</sup> Brown (1941)
- <sup>49</sup> H. Kronmüller, *Hard Magnetic Materials*. (1991) 461
- <sup>50</sup> P. Weiss, *J. Phys.*, **6** (1907) 661
- <sup>51</sup> H. Barkhausen, *Phys. Z.*, **20** (1919) 401
- <sup>52</sup> F. Bitter, *Phys. Rev.*, **38** (1931) 1903
- <sup>53</sup> S. Chicazumi, Clarendon Press – Oxford (1997)
- <sup>54</sup> J. A. Ewing, *Philos. Trans.* **176** (1885) 569
- <sup>55</sup> R. Street, J. C. Wooley, *Proc. Phys. Soc* **62 A**, (1949) 562
- <sup>56</sup> R. Street, J. C. Wooley, *Proc. Phys. Soc* **63 B**, (1950) 509
- <sup>57</sup> A.H. Morrish, *Phys. Rev.* **105 (5)**, (1957) 1476
- <sup>58</sup> D.J. Dunlop, *IEEE. Trans Mag.* **8 (2)**, (1972) 211
- <sup>59</sup> A.H. Morrish, *J. Appl. Phys.* **26 (8)**, (1955) 1049
- <sup>60</sup> E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc A* **240**, (1948) 599
- <sup>61</sup> V. Basso, M. Lo Bue, G. Bertotti, *J. Appl. Phys.* **75 (10)**, (1994) 5677
- <sup>62</sup> F. Vajda, E. Della Torre, R.D. Mc Michael, *J. Appl. Phys.* **75 (10)**, (1994) 5689
- <sup>63</sup> P.D. Mitchler, E.D. Dahlberg, E. Wesseling, R.M. Roshko, *J. Appl. Phys.* **79 (8)**, (1996) 5758
- <sup>64</sup> C.R. Pike, A.P. Roberts, K. L. Verosub, *J. Appl. Phys.* **85 (9)**, (1999) 6660
- <sup>65</sup> M. Pardavi-Hovath, E Della Torre, F. Vajda, *IEEE Trans. Mag.* **29(6)**, (1993) 3793
- <sup>66</sup> O. Henze, W.M. Rucker, , *IEEE Trans. Mag.* **38(2)**, (2002) 833
- <sup>67</sup> R.D.Mc Michael, F. Vajda, E. Della Torre, *J. Appl. Phys.*, **75**, (1994) 5692
- <sup>68</sup> O. Henkel *Phys Status Solidi* **7**, (1964) 919
- <sup>69</sup> F. Preisach, *Z. Phys.* **94**, p 277, 1935
- <sup>70</sup> L. Rezlescu, E. Rezlescu, P. D. Popa, N. Rezlescu, *J. of Mag. and Mag.Mat* **193**, (1999) 288
- <sup>71</sup> H. Kojima, “Ferromagnetic Materials” – North-Holland, Amsterdam **3**, 305 (1982)
- <sup>72</sup> J Dufour, R. Latorre, C. Negro, E. M. Alcalá, A. Formoso, F. López-Mateos, *J. Mag. Mag. Mat*, **172** (1997) 308
- <sup>73</sup> E.W. Gorter, *Proc. Inst. El. Eng.* **104B**, (1957) 255
- <sup>74</sup> G. Bottoni, D. Candolfo, A. Ceccetti, L. Giarda, F. Masoli, *Phys. Status Solidi*, **A 32**, K47 (1972)
- <sup>75</sup> A. Aharoni, *Rev. Mod Phys.*, **34**, (1962) 227
- <sup>76</sup> K. Haneda, H. Kojima, *J. Appl Phys.*, **44**, 8 (1973) 3760
- <sup>77</sup> Fa-ming Gao, Dong-chun Li, Si-Yuan Zhang, *J. of Phys. Cond. Matter*, **15**, (2003) 5079
- <sup>78</sup> D. Barb, L. Diamanescu, A. Rusi, D. Tarabasanu, M. Morariu, V. Teodorescu, *J. Matter Sci*, **21**, (1986) 1118
- <sup>79</sup> J. Lipka, A. Grusková, M. Michalíková, M. Miglierini, J. Sláma, I. Tóth, *J. of Mag. and Mag. Mat* **140-144**, (1995) 2209
- <sup>80</sup> H. Wullkopf, *Physica*, **80 B**, (1975) 129
- <sup>81</sup> J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, **1**, (1970) 2943
- <sup>82</sup> J. S. Benjamin *Sci. Am.*, **234**, (1976) 40
- <sup>83</sup> L. Shultz, K. Schnitzke, J. Wecker, M. Katter, C. Kuhrt, *J. Appl. Phys.*, **70**, (1991) 6339
- <sup>84</sup> Johnson
- <sup>85</sup> T. Kosmac, T.H. Courtney, *J. Mater. Res.* **7**, (1992)1519
- <sup>86</sup> R.C. Mercader, r.A. Borzi, S.J.Stewart, G. Punte, M. Vasquez-Mansilla, R.D. Zysler, E.D. Cabanillas, *J. Mag. Mag. Mat*, **205** (1999) 234
- <sup>87</sup> M. Zdujic, C. Jovalekic, Lj. Karanovic, M. Mitric, D. Poleti, D. Skala, *Mat. Sci. Eng. A* **245**, (1998) 109
- <sup>88</sup> H. Pfeiffer, W. Schüppel, *Phys. Stat. Sol.* **137**, (1993) K49



- 
- <sup>89</sup> D.R. Cornejo, F.p. Missel, *J. Mag. Mag. Mat.*, **203** (1999) 41
- <sup>90</sup> Q. Chen, *J. Appl. Phys.*, **85**, 8, (1999) 5917
- <sup>91</sup> E. Della Torre, *IEEE Trans. Mag.* **27(4)**, (1991) 3697
- <sup>92</sup> E. Della Torre, *IEEE Trans. Mag.* **27(5)**, (1991) 3823
- <sup>93</sup> V Basso, G. Bertotti, A. Infortuna, M. Pasquale, *IEEE Trans. On Mag.* **31- 6**, (1995) 4000
- <sup>94</sup> M. Pardavi-Horvath, G. Vertesy, *IEEE Trans. On Mag.*, **30-1**, (1994) 124
- <sup>95</sup> A.P. Roberts, C.R. Pike, K. L. Verosub, *J. of Geophys. Res.* **105-B12**, (2000) 28461
- <sup>96</sup> C. R. Pike, A.P. Roberts, K. L. Verosub *Geophys. J. Int.* **145**, (2001) 721
- <sup>97</sup> C. Pike, A. Fernandez, *J. Appl. Phys.*, **85-9**, (1999) 6668
- <sup>98</sup> J.M. Gonzalez, M.I. Montero, V. Raposo, A. Hernando, *J. Mag. Mag. Mat.* **221**, (2000) 187
- <sup>99</sup> R. Fischer, T. Leineweber, H. Kronmüller, *Phys. Rev. B*, **57(10)**, (1998) 723
- <sup>100</sup> T. Schrefl, J. Fidler, *J. Mag. Mag. Mat.* **177-181**, (1998) 970
- <sup>101</sup> E. Della Torre, *IEEE Trans. on Au. And Electroac.* **AU 14(2)**, (1966) 86
- <sup>102</sup> O. V. Billoni, S.E. Urreta, L. M. Fabietti, H. R. Bertorello *J. Mag. Mag. Mat.*, **187** (1998) 371.
- <sup>103</sup> H Kronmüller, M. Becher, M. Seeger, A. Zern, *Proceedings of the Ninth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys*, **2**, Sao Paulo, Brasil, (1996)
- <sup>104</sup> D. Givord, P. Tenaud, Tviadieu, *IEEE Trans. Mag.* **24**, (1988) 1921
- <sup>105</sup> J. Bauer, M. Seeger, A. Zern, H. Kronmüller, *J. Appl. Phys.*, **809**, (1996) 1667
- <sup>106</sup> J. Arcas, A. Hernando, J.M. Barandiaran, C. Prados, M Vázquez, P. Marín, A. Neuweiler, *Phys Rev B*, **58**, (1998) 5193
- <sup>107</sup> R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller, J. Fidler, *J. Mag. Mag. Mat.* **153**, (1996) 35
- <sup>108</sup> A. Hernando, I. Navarro, J. M. Gonzalez, *Europhys. Lett.* **20**, (1991) 175
- <sup>109</sup> F. Kools, A. Morel, R. Grössinger, J.M. Le Breton, P. Tenaud, *J. Mag. Mag. Mat.*, **242** (2002) 1270
- <sup>110</sup> R. Grössinger, C. Tellez Blanco, M K pferling, M M ller, G Wiesinger, *Physica B*, **327** (2003) 202
- <sup>111</sup> K. Kakizaki, H. Taguchi, N. Hiratsuka, *J. Mag. Mag. Mat.* **272** (2004) 2241
- <sup>112</sup> P. Tenaud, A. Morel, F. Kools, J.M. Le Breton, L. Lechevallier, *J. of alloys and Comp.* **370** (2004) 331
- <sup>113</sup> L. Lechevallier, J.M. Le Breton, J. Teillet, A. Morel, F. Kools, P. Tenaud, *Physica B*, **327** (2003) 135
- <sup>114</sup> M.W. Pieper, A. Morel, F Kools, *J. Mag. Mag. Mat.*, **242** (2002) 1408
- <sup>115</sup> T. Fujiwara, *IEEE Trans. Mag.* **21 (5)**, 1985 1480
- <sup>116</sup> Z. Yang, J. Liu, P. Zheng, S. Geng, Z. Chen, *IEEE Trans. Magn.* **23**, (1987) 3131
- <sup>117</sup> J. Ding, W.F. Miao, P.G. McCormick, R. Street, *J. of All. And Comp.*, **281**, (1998) 32
- <sup>118</sup> F. Saccone, comunicación privada
- <sup>119</sup> J.M. Gonzalez, F. Cebollada, A Hernando., *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993) 6943
- <sup>120</sup> A. Lyberatos, R. W. Chantrel, *J Phys D: Appl. Phts.*, **29**, (1996) 2332
- <sup>121</sup> T. Schrefl, W Scholz, D S uss, J Fidler, *J Magn. Magn. Mat.*, **226-230**, (2001) 1213
- <sup>122</sup> H. Foster, N. Bertram, X. Wang, R. Ditrich, T. Schrefl., *J. Magn. Magn. Mat.*, **267**, (2003) 69
- <sup>123</sup> M.P. Sharrock, *IEEE Trans. Magn.*, **35(6)**, (1999) 4414
- <sup>124</sup> H.pfeiffer, *Phys. Status Solidi A* **118**, (1990) 295
- <sup>125</sup> P. Gaunt, *J.Appl. Phys.*, **59**, (1986) 4129

Propiedad	Símbolo	BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	α-Hierro	Magnetita	Hematita
<b>Magnetización de Saturación</b>	$\sigma_s$ Ms	68- 71 emu/g 4,78 KG 1500 – 3000	218 emu/g 21 KG	92 emu/g 0,48 KG	80 emu/g 250 -3000 KG
Campo Coercitivo	H <sub>c</sub>	Oe		16 A/cm	250 -3000 KG
Temperatura de Curie	T <sub>c</sub>	723 K	1044 K	585 °C	--
Coeficiente de anisotropía	K <sub>1</sub>	31.4 x10 <sup>6</sup> G Oe	6.28 x10 <sup>6</sup> G Oe	-110x10 <sup>3</sup> erg/cm <sup>3</sup>	-0.046 J/m <sup>3</sup>
Campo de anisotropía	H <sub>A</sub>	17 KOe	0.6 KOe		
Parámetro de Energía de Intercambio	A	0.6x10 <sup>-6</sup> erg/cm	1.5x10 <sup>-6</sup> erg/cm		Aprox 10 <sup>-6</sup> erg/cm
Longitud característica de Intercambio	l <sub>ex</sub>	8.1 nm	2.8 nm		3.05 nm
Densidad de energía de pared de Dominio	γ	3.4 erg/cm <sup>2</sup>	4.8 erg/cm <sup>2</sup>		
Ancho de pared de Dominio	δ (l <sub>w</sub> )	4.9 nm	18 nm		15 nm
Tamaño de monodominio	d <sub>crit</sub>	1000 nm	4 nm		