

# Procesos de magnetización en materiales compuestos nanoestructurados

Orlando Vito Billoni

Tesis Doctoral

Comisión asesora:

Dr. Luis Fabietti

Dr. Francisco Tamarit

Dra. Silvia Elena Urreta (directora)

Córdoba, febrero de 2004

***UNIVERSIDAD NACIONAL DE CORDOBA***

**Facultad de Matemática Astronomía y Física**

Grupo de Ciencia de Materiales



# Índice General

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Introducción	ix
<b>I Fundamentos teóricos</b>	<b>1</b>
<b>1 Imanes</b>	<b>3</b>
1.1 Ferromagnetismo	3
1.2 Clasificación de los ferromagnetos	4
1.2.1 Materiales ferromagnéticos blandos	4
1.2.2 Materiales ferromagnéticos duros	5
1.2.3 Endurecimiento magnético ( <i>magnetic hardening</i> )	7
1.3 Imanes permanentes nanoestructurados	8
1.3.1 Sistemas nanocristalinos basados en el compuesto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	8
1.3.2 La fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	11
1.3.3 Sistemas NdFeAl parcialmente amorfos	12
1.3.4 Las fases A1 del sistema NdFe	13
<b>2 Procesos de Magnetización</b>	<b>15</b>
2.1 Micromagnetismo	16
2.1.1 Energía Libre de Gibbs	16
2.1.2 Longitudes magnéticas características	21
2.2 Campos críticos de reversión de la polarización	26
2.2.1 Campos de nucleación en una partícula monodominio	26
2.2.2 Campos críticos para partículas multidominio	30
2.3 Sistema de Stoner-Wohlfarth	34
2.3.1 Lazos de histéresis	35
2.3.2 Curvas de Remanencia	36
2.3.3 Relaciones de Wohlfarth y gráficos de Henkel	37

<b>3</b>	<b>Relajación térmica de la magnetización</b>	<b>39</b>
3.1	Viscosidad magnética . . . . .	39
3.1.1	Experiencias de viscosidad magnética . . . . .	40
3.1.2	Relajación logarítmica . . . . .	41
3.1.3	Campo de fluctuaciones y volumen de activación . . . . .	44
3.1.4	Energía de activación . . . . .	47
3.2	El Modelo Global de Nucleación . . . . .	48
<b>4</b>	<b>Espectroscopía mecánica en materiales ferromagnéticos</b>	<b>51</b>
4.1	Anelasticidad . . . . .	52
4.1.1	Fricción interna . . . . .	53
4.2	Magnetostricción . . . . .	55
4.2.1	Anomalía elástica o efecto $\Delta E$ . . . . .	55
4.3	Fricción interna en materiales ferromagnéticos . . . . .	56
4.3.1	Relajación magnetoelástica por corrientes parásitas . . . . .	57
4.3.2	Relajación magnetoelástica por ordenamiento direccional . . . . .	57
4.3.3	Amortiguamiento por histéresis magnetomecánica . . . . .	58
<b>II</b>	<b>Metodología y técnicas experimentales</b>	<b>59</b>
<b>5</b>	<b>Producción de nanoestructuras</b>	<b>61</b>
5.1	Obtención de las muestras . . . . .	61
5.1.1	Preparación del lingote . . . . .	61
5.1.2	Procesamiento del lingote por <i>melt-spinning</i> . . . . .	62
<b>6</b>	<b>Técnicas experimentales</b>	<b>65</b>
6.1	Magnetometría de muestra vibrante . . . . .	65
6.2	Magnetometría de campo pulsado . . . . .	65
6.3	Módulo elástico y fricción interna . . . . .	66
6.4	Microscopía electrónica . . . . .	68
6.5	Difracción de rayos X . . . . .	68
6.6	Espectroscopía de Efecto Mössbauer . . . . .	68
<b>III</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>69</b>
<b>7</b>	<b>Compuestos nanocristalinos <math>\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}</math></b>	<b>71</b>
7.1	Muestras . . . . .	72
7.1.1	Lingotes . . . . .	72
7.1.2	Procesamiento por <i>melt-spinning</i> . . . . .	72
7.2	Propiedades estructurales . . . . .	73
7.2.1	Microscopía óptica . . . . .	73
7.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido . . . . .	75
7.2.3	Microscopía Electrónica de Transmisión . . . . .	76

7.2.4	Difracción de rayos X . . . . .	76
7.2.5	Espectroscopía de Efecto Mössbauer . . . . .	79
7.3	Propiedades Magnéticas Cuasiestáticas . . . . .	84
7.3.1	Discusión y conclusiones . . . . .	90
7.3.2	Condiciones óptimas . . . . .	95
7.3.3	Resumen . . . . .	95
7.4	Estudio de las interacciones magnéticas . . . . .	96
7.4.1	Resultados . . . . .	96
7.4.2	Discusión y conclusiones . . . . .	98
7.5	Efectos magnetoelásticos . . . . .	101
7.5.1	Módulo Elástico y Fricción Interna . . . . .	101
7.6	Propiedades magnéticas dependientes del tiempo . . . . .	106
7.6.1	Respuesta a campos cíclicos . . . . .	106
7.6.2	Relajación de la magnetización . . . . .	106
7.7	Mecanismos de la coercitividad . . . . .	116
7.7.1	Discusión y conclusiones . . . . .	119
<b>8</b>	<b>Compuestos NdFeAl parcialmente amorfos</b>	<b>121</b>
8.1	Muestras . . . . .	121
8.2	Microestructuras. Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .	122
8.2.1	Efecto de la velocidad de enfriamiento en muestras A10 (Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> ) . . . . .	122
8.2.2	Efecto del contenido de aluminio . . . . .	123
8.2.3	Efecto de tratamientos térmicos . . . . .	123
8.2.4	Efecto de la sustitución de Nd por Zr y C en la aleación base V5A10. . . . .	126
8.2.5	Microestructuras . . . . .	128
8.3	Fases magnéticas. Espectroscopía de Efecto Mössbauer (EM) . . . . .	129
8.3.1	Identificación de fases . . . . .	129
8.3.2	Efecto de la velocidad de enfriamiento en muestras A10 (Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> ) . . . . .	132
8.3.3	Efecto del contenido de aluminio . . . . .	132
8.3.4	Efecto de tratamientos térmicos . . . . .	133
8.3.5	Efecto de las sustituciones del Nd por Zr y C . . . . .	133
8.3.6	Fases magnéticas . . . . .	133
8.4	Propiedades magnéticas cuasiestáticas. Lazos de histéresis . . . . .	135
8.4.1	Efecto de la velocidad de enfriamiento . . . . .	135
8.4.2	Efecto del contenido de aluminio . . . . .	138
8.4.3	Efecto de las sustituciones . . . . .	139
8.4.4	Efecto de los tratamientos térmicos . . . . .	139
8.4.5	Propiedades magnéticas en función de la temperatura . . . . .	139
8.5	Relajación magnética . . . . .	149
8.5.1	Campo medio de fluctuaciones. Volumen de activación . . . . .	149
8.6	Mecanismos de la coercitividad . . . . .	158
8.6.1	Modelo de anclaje fuerte . . . . .	159
8.6.2	El modelo de anclaje fuerte y la microestructura . . . . .	162
8.6.3	Mecanismo de magnetización a temperatura ambiente . . . . .	164

8.7	Resumen de los resultados de las aleaciones NdFeAl . . . . .	165
<b>IV</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>167</b>
<b>9</b>	<b>Síntesis y Conclusiones Preliminares</b>	<b>169</b>
<b>10</b>	<b>Conclusión Final</b>	<b>173</b>
<b>V</b>	<b>Apéndices</b>	<b>175</b>
<b>A</b>	<b>El factor desmagnetizante</b>	<b>177</b>
<b>B</b>	<b>Producto de energía</b>	<b>179</b>
<b>C</b>	<b>Factores de conversión de unidades</b>	<b>181</b>

# Agradecimientos

Deseo dejar constancia de mi agradecimiento a todas las personas del grupo de Ciencia de Materiales que directa o indirectamente contribuyeron al desarrollo de este trabajo, en especial deseo agradecer a:

- Silvia Urreta por toda su dedicación, disposición y especialmente porque mantuvo el rumbo de este trabajo hasta ultimo momento.
- Luis Fabietti por su inestimable guía y ayuda en la producción de las muestras.
- Drs. Horacio Salva y Ada Ghilarducci por su atenta colaboración y por las numerosas mediciones llevadas a cabo en sus laboratorios.
- Drs. Claudia Rodríguez Torres, Fabiana Cabrera y Francisco Sánchez, por sus valiosos aportes en la última etapa de este trabajo.
- Taller mecánico y taller de electrónica de FaMAF, que posibilitaron el desarrollo de muchas de las técnicas experimentales.
- Paula Bercoff por la minuciosa revisión del manuscrito.
- Daniel Cornejo y Marcos Oliva por toda la ayuda brindada.



# Resumen

El objetivo del presente trabajo es describir los mecanismos que controlan la coercitividad en composites RE-TM con granos monodominios, en función del tamaño de grano de la fase magnéticamente dura, puntualizar las diferencias respecto al comportamiento de un sistema similar pero de partículas aisladas e identificar el tipo de interacción responsable de las mismas. El composite modelo adoptado para el estudio es policristalino, con tamaño medio de grano en el rango de partículas monodominios y contiene una fase mayoritaria ferromagnética, con anisotropía magnética uniaxial elevada. La distribución de orientaciones de los granos ferromagnéticos en el composite es isotrópica.

Para realizar el composite modelo se seleccionan dos sistemas basados en aleaciones NdFe: el sistema  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  y el sistema  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ . Ambos presentan fases ferromagnéticas a temperatura ambiente, con valores comparables de anisotropía magnetocristalina, que en conjunto permiten barrer un amplio rango de tamaños de grano de la fase dura.

Para la preparación de los diferentes nanocomposites se implementan en el laboratorio las técnicas de producción de las aleaciones y de procesamiento de las mismas por el método de *melt spinning* mono rodillo.

En primer término se estudian los composites  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  que corresponden a un rango de tamaños de fase dura entre 100 y 20 nm. Se correlacionan las variables del proceso, las microestructuras resultantes y las propiedades del lazo de histéresis cuasiestático. Se muestra que las propiedades mejoran a medida que se reduce el tamaño medio de la fase dura [Billoni 98]. Se muestra que para granos pequeños las interacciones predominantes son las de intercambio entre los granos [Billoni 99]. Se explora el acoplamiento magnetoelástico a bajas temperaturas y se obtienen los primeros valores del Módulo de Young para la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  nanocristalina y el composite  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  [Urreta 99, Urreta 02]. Se caracteriza la viscosidad magnética en el composite que exhibe propiedades óptimas [Billoni 00] y se determinan los parámetros de activación en función del tamaño de grano. Se racionalizan los comportamientos de la histéresis magnética y la relajación magnética en todos los composites estudiados –tamaños de grano entre 100 y 20 nm y fracciones de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  entre 0 y 0,3– adoptando el modelo global de nucleación. Se encuentra que la barrera característica para el proceso de desmagnetización definida en este modelo está determinada por las interacciones, dependiendo en menor medida de las propiedades magnéticas intrínsecas de las fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\alpha\text{Fe}$ . Se concluye que el mecanismo de reversión de la polarización predominante en estos composites es la consolidación y expansión de dominios inversos, nucleados en uniones triples de grano y/o bordes de grano que separan las fases [Billoni 02a].

Para el sistema  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  ( $d < 10$  nm) se correlacionan las propiedades magnéticas duras

con la velocidad de enfriamiento desde el líquido [Billoni 02b]. Se caracterizan, para cada velocidad de templado, las fases cristalinas paramagnéticas presentes y se dilucida, con técnicas de espectroscopía Mössbauer, la naturaleza de los *clusters* ricos en Fe embebidos en la matriz amorfa. Se encuentra que dichos *clusters* ricos en Fe son de la fase ferromagnética cristalina  $\mu$  (NdFeAl) [Rodríguez Torres 03]. Se encuentra una correlación entre los parámetros hiperfinos de la fase  $\mu$  (en los clusters), su fracción de volumen en el sistema y las propiedades magnéticas duras de la aleación y se concluye que estos *clusters* cristalinos de fase  $\mu$  confieren las propiedades magnéticas duras al sistema. Esto se confirma en las variantes de la aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  que se diseñan a fin de inhibir/propiciar la formación de estos *clusters* de fase  $\mu$ . Las variantes resultantes de la sustitución del Nd por C ( $\text{Nd}_{60-x}\text{C}_x\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ ;  $0 \leq x \leq 10$ ) muestran mejores propiedades que la aleación base ( $x=0$ ), hallazgo éste que abre las puertas a un nuevo material con un menor contenido de tierra rara y por lo tanto de menor costo. Se obtienen los primeros resultados de la correlación entre histéresis magnética y relajación magnética térmicamente activada en el sistema  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ , para microestructuras obtenidas a distintas velocidades de enfriamiento; se determinan los parámetros de activación y las longitudes magnéticas características del composite. Se propone un modelo para estimar estas longitudes características en el material, que da cuenta de los resultados obtenidos en los experimentos de relajación magnética [Billoni 03]. A partir del comportamiento de la coercitividad en función de la temperatura se concluye que los cambios de la polarización del composite se producen por el desplazamiento de paredes de dominio cuyo espesor y energía están dados por constantes de intercambio y de anisotropía efectivas. La anisotropía efectiva es la descrita por el modelo de anisotropía aleatoria. La coercitividad del composite depende ahora de los obstáculos para el desplazamiento de las paredes. En presencia de anclajes de mayor tamaño que el espesor de estas paredes, la coercitividad está controlada por un mecanismo de anclaje fuerte. En caso contrario, la movilidad de la pared pasa a estar controlada por fluctuaciones en su estructura magnética interna. Se propone un mecanismo de desplazamiento de la pared controlado por la rotación coherente de la polarización en elementos de volumen en su interior.

Se concluye que los mecanismos de la coercitividad en el composite modelo difieren notablemente de los esperados para un sistema similar pero de partículas no interactuantes; las mayores diferencias se producen cuando el tamaño de las fases es pequeño ( $\frac{d}{\delta_B} < 10$ ) y son atribuibles a fuertes interacciones de intercambio entre los granos.

# Introducción

Un material ferromagnético es capaz de crear un campo magnético en el espacio exterior al mismo. Los ferromagnetos que se emplean para producir campos magnéticos de gran estabilidad frente a agentes externos se denominan ferromagnetos duros; cuando el campo creado por el ferromagneto depende de la existencia de otro campo magnético externo al mismo, y se emplea para potenciar este campo externo, se dice que el ferromagneto es blando.

Los ferromagnetos duros, en particular, son utilizados para el almacenamiento y la transformación de energía (motores eléctricos y generadores, parlantes, micrófonos, etc.), para ejercer fuerzas sobre objetos ferromagnéticos blandos o sobre armaduras móviles (sostenes, separadores, elevadores magnéticos, etc.) o sobre guías de partículas cargadas (hexapolos, aparatos de control de haces de electrones).

Uno de los objetivos principales del desarrollo de ferromagnetos duros es la fabricación de imanes cada vez más pequeños y potentes, que permitan la miniaturización de los dispositivos que los albergan. Esto implica la obtención de nuevas fases ferromagnéticas con propiedades intrínsecas mejoradas y el desarrollo de los procesos de elaboración para obtener las microestructuras adecuadas.

Los materiales magnéticos candidatos para la fabricación de imanes permanentes son aquellos que exhiben, simultáneamente, una polarización remanente elevada, alta coercitividad, y un producto de energía  $(BH)_{max}$  importante (lazos de histéresis cuadrados).

El descubrimiento de nuevas fases ferromagnéticas del tipo RE-TM (RE=tierra rara, TM=metal de transición) con anisotropía magnetocristalina uniaxial elevada y buenos valores de polarización de saturación, ha dado lugar al desarrollo de nuevos materiales, aptos para la fabricación de imanes permanentes.

Los primeros diseños de estos materiales RE-TM [Livingston 77, Kumar 88, Strnat 91] apuntaron a lograr microestructuras que ofrecieran defectos y/o inhomogeneidades magnéticas que actuaran como anclajes eficientes de las paredes de dominios ferromagnéticos, para así elevar la coercitividad del material.

En una etapa posterior, la idea conductora para la selección de la fase RE-TM y el desarrollo de procesos de fabricación del material [Kneller 91, Skomski 93, Manaf 93, Bauer 96], fue la obtención de microestructuras policristalinas con granos monodominios magnéticos, esto es, con tamaños tales que no resulta favorable la formación de paredes de dominios en su interior. Estas nanoestructuras mostraron tener excelentes propiedades magnéticas duras atribuidas a un incremento en la coercitividad. Este aumento de la dureza magnética se origina en un cambio en el mecanismo de reversión de la polarización, de uno controlado por el movimiento de paredes de dominios a otro controlado por la nucleación de dominios inversos. En la última década, la

atención se centró en el desarrollo de policristales con tamaños de grano comparables al espesor  $\delta_B$  de una pared de Bloch en el material (tamaños de grano de unos pocos nanómetros) a raíz del realce de la remanencia detectado en microestructuras de estas dimensiones.

El desarrollo de materiales nanocristalinos e incluso amorfos para aplicaciones específicas es común en estos días [Gleiter 00], en particular en el área de producción de ferromagnetos [Hadjipanayis 99, McHenry 00]. En los últimos años, el interés se centra en materiales nanoestructurados formados por granos de distintas fases, donde una fase es magnéticamente dura (alta anisotropía) y la otra es blanda, con una elevada polarización de saturación: los *nanocomposites*. En estos materiales se observa que, para fracciones de volumen de fases blandas moderadas y ciertos rangos de tamaño de grano  $d$ , el composite se comporta como un sistema magnético monofásico de remanencia y coercitividad elevadas y un alto producto de energía [Bauer 96, Goll 98].

Para comprender este fenómeno y en general el comportamiento magnético de los *nanocomposites*, resulta necesario conocer detalles de los procesos de magnetización y de los mecanismos que controlan la coercitividad en estos sistemas tan inhomogéneos, en particular cuando las dimensiones de la microestructura (tamaño de las fases  $d$ ) son comparables a las longitudes de correlación magnética características del sistema, que resultan del orden del espesor de las paredes de dominio  $\delta$ .

El punto de partida para describir el comportamiento magnético de un sistema composite es poder predecir la distribución de la polarización y los mecanismos de variación irreversible de la magnetización en cada grano aislado, en función de su tamaño. La figura 1 muestra un esquema del comportamiento del campo coercitivo de un monocristal (o grano) de una fase de anisotropía alta, en función de su tamaño  $D$ ; en la figura se indican también los mecanismos de inversión de la polarización que controlan la coercitividad en cada rango de tamaños, determinados a partir de la teoría micromagnética [Aharoni 96].

En partículas con tamaños mayores a  $D_{crit}$  –diámetro crítico a partir del cual el grano presenta dominios magnéticos– los cambios en la polarización se producen por el desplazamiento de las paredes que separan estos dominios y la coercitividad está controlada por los obstáculos que la pared encuentra en su camino (sitios de anclaje de la pared).

Cuando el tamaño de la partícula es inferior a  $D_{crit}$  y las paredes de dominio se tornan inestables, la distribución de la polarización tiende a ser uniforme en el volumen; en estos casos los mecanismos de reversión de la polarización involucran la rotación (coherente o no coherente) de la magnetización en un volumen igual (rotación) o algo menor (nucleación) que el volumen de la partícula.

Si el tamaño de la partícula es inferior a  $d_{term}$  se observa un comportamiento de tipo superparamagnético y la coercitividad desaparece; para estas dimensiones la activación térmica revierte la polarización del grano en ausencia de campo magnético externo.

Una vez descritos los procesos en partículas individuales, el paso siguiente es considerar un sistema monofásico policristalino, formado por una colección de granos magnéticamente aislados (desacoplados). Dentro de este grupo de sistemas de partículas no interactuantes el más estudiado es el sistema de Stoner-Wohlfarth [Stoner 48]. Este sistema está formado por partículas ferromagnéticas monodominios, dotadas de anisotropía magnética uniaxial y elevada; en este caso, la magnetización del conjunto cambia por un mecanismo de rotación coherente de la polarización en cada partícula, siendo estos eventos independientes entre sí. Si bien existen

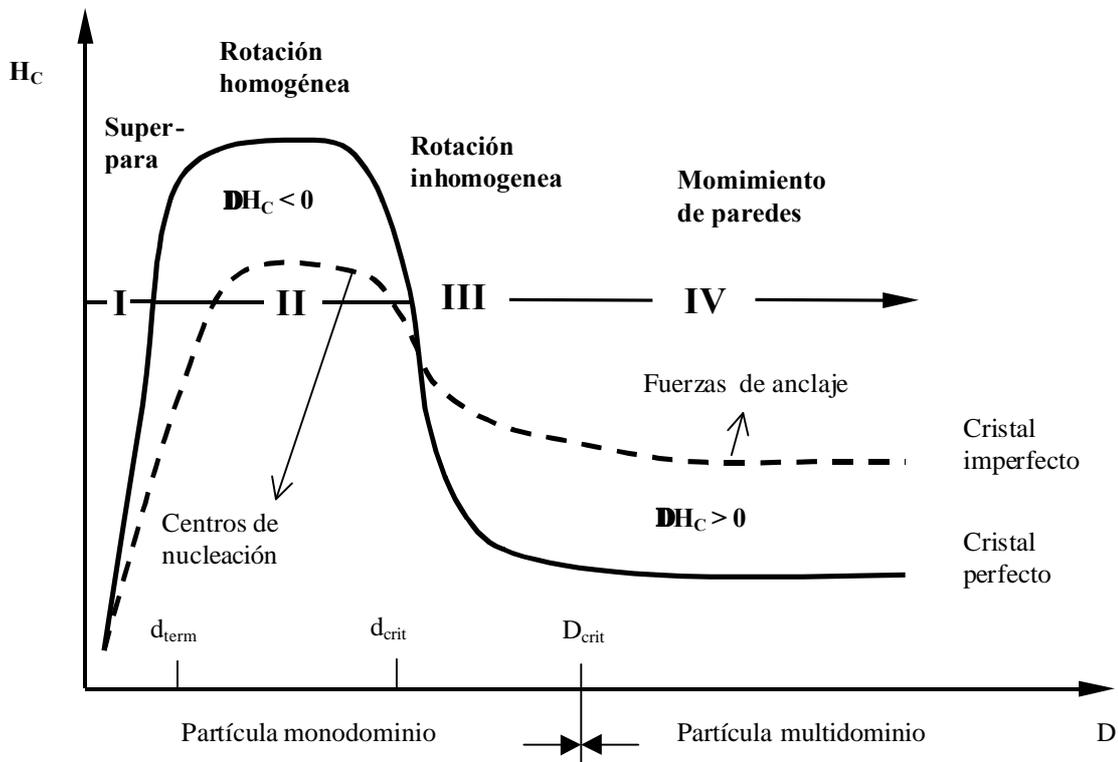


Figura 1: Representación esquemática del campo coercitivo  $H_C$  de una partícula en función de su diámetro  $D$ . Se pueden establecer cuatro rangos diferentes según el diámetro de la partícula. La línea llena indica el comportamiento de una partícula perfecta mientras que la línea punteada el de una partícula imperfecta.

ferromagnetos reales que se comportan en buena medida como sistemas de Stoner-Wohlfarth, los composites RE-TM que exhiben propiedades duras óptimas lo hacen de manera diferente [Bauer 96].

La causa fundamental del fracaso de los modelos de partículas no interactuantes para describir las propiedades de estos *nanocomposites* es la existencia de fuertes interacciones entre los granos. En primer término es inevitable la interacción dipolar de largo alcance entre los granos magnetizados del policristal [Kronmüller 94]; además, la presencia de diferentes fases ferromagnéticas en el composite da lugar a la concentración de cargas magnéticas en las interfases [Goll 98]. Por otra parte, a medida que el tamaño medio de grano del composite se reduce, se incrementa la fracción de volumen de cada grano acoplada por interacciones de intercambio con los granos vecinos [Goll 98]. Todos estos factores hacen que la hipótesis de granos no interactuantes resulte poco realista para el caso de los *nanocomposites* en general.

En este marco, se espera que el comportamiento de la coercitividad en función del tamaño de grano sea, en principio, algo diferente al esquematizado en la figura 1 e incluso que operen otros mecanismos de magnetización.

El objetivo del presente trabajo es determinar los mecanismos que controlan la coercitividad

en composites RE-TM con granos monodominios, en función del tamaño de grano de la fase magnéticamente dura, establecer la diferencia respecto al comportamiento de un sistema similar de granos aislados e indentificar el tipo de interacción responsable de las mismas.

Para llevar a cabo el estudio se adopta un compositivo modelo con las siguientes características: el sistema es policristalino, con tamaño medio de grano en el rango de partícula monodominio y contiene una fase mayoritaria ferromagnética, con alta anisotropía uniaxial. La distribución de orientaciones de los granos ferromagnéticos en el composite es isotrópica.

Para concretar este compositivo modelo se seleccionan dos sistemas basados en aleaciones NdFe: el sistema  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  y el sistema  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ . Ambos presentan fases ferromagnéticas a temperatura ambiente, que si bien son totalmente diferentes poseen valores comparables de anisotropía magnetocristalina. En los composites  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  la fase dura es el compuesto estable  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  mientras que los granos de  $\alpha\text{Fe}$  constituyen la fase blanda de elevada polarización espontánea. En este sistema se pueden obtener, mediante técnicas de solidificación ultra rápida, tamaños de grano entre 25 nm y 120 nm, lo que permite barrer un amplio rango de valores de la relación  $d_h/\delta_B$  (aproximadamente entre 30 y 5), donde  $d_h$  es el tamaño medio de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\delta_B$  el espesor de una pared de Bloch en esta fase (4.3 nm) a temperatura ambiente. Este sistema, además, es de gran interés tecnológico [Goll 00].

La aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  es fácilmente amorfizable con técnicas de enfriamiento ultra rápido; bajo ciertas condiciones de templeado se obtiene una fase ferromagnética compuesta A1, nominalmente amorfa para la difracción de rayos X, que exhibe propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente [Inoue 96]. Si bien no se conoce con precisión la estructura de esta fase A1, la coercitividad que presenta es algo elevada para una fase completamente amorfa [Taylor 78] por lo que se sospecha que la misma contiene *clusters* cristalinos de una fase de elevada anisotropía. Con estos antecedentes se elige este sistema con el propósito de estudiar los mecanismos de la coercitividad en el límite de pequeños valores de  $d_h/\delta_B$  ( $< 1$ ).

Para la preparación de los diferentes nanocomposites se implementa en el laboratorio la técnica de *melt-spinning*; en este sentido se completan la construcción de un horno de arco con atmósfera controlada y el desarrollo de un dispositivo de enfriamiento ultra rápido por el método de *melt-spinning* mono rodillo <sup>1</sup>.

En el presente manuscrito se describe la metodología adoptada, se detallan los procedimientos experimentales seguidos, se presentan y discuten los diferentes resultados; finalmente se indican las conclusiones que se desprenden de los mismos.

La primera parte del manuscrito contiene una síntesis de los tópicos de la física de los materiales y del magnetismo relevantes para el desarrollo del trabajo.

En la segunda parte se describen los procesos de obtención de los nanocomposites y las técnicas empleadas para la caracterización de las microestructuras resultantes y de sus propiedades magnéticas. En la tercera parte se presentan y discuten los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas estudiados y se describen los mecanismos de la coercitividad que operan en las diferentes nanoestructuras. Finalmente, en la cuarta parte se enumeran las conclusiones preliminares y los aportes de este trabajo, y se presenta la conclusión final del mismo.

---

<sup>1</sup>Estas tareas se realizan bajo la dirección del Dr. L. M. Fabietti.

**Parte I**

**Fundamentos teóricos**



# Capítulo 1

## Imanes

### Introducción

En este capítulo se introducen, en líneas muy generales, los elementos esenciales de la física del ferromagnetismo y los parámetros de mayor relevancia para la caracterización de los ferromagnetos. Se describen también brevemente, los sistemas materiales seleccionados para el presente estudio.

### 1.1 Ferromagnetismo

Macroscópicamente un material ferromagnético se caracteriza por presentar una polarización magnética espontánea  $\mathbf{J}_s$  no nula, por debajo de una temperatura característica  $T_C$ , aun en ausencia de un campo magnético externo. Esta magnitud representa el momento dipolar magnético medio  $\mathbf{m}$  por unidad de volumen  $V$ , de modo que expresada en tesla  $\mathbf{J}_s = \mu_0(\sum_i \mathbf{m}_i)/V$ , siendo  $\mu_0$  la permeabilidad del vacío ( $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{Vs/Am}$ ). Cuando el ferromagneto se calienta por encima de su temperatura crítica  $T_C$ , denominada temperatura de Curie, la polarización espontánea desaparece.

En la escala atómica, el ferromagnetismo es un tipo de ordenamiento magnético donde los momentos dipolares magnéticos de los átomos –que tienen su origen en los momentos magnéticos de espín y en los momentos magnéticos orbitales de los electrones atómicos– se alinean unos respecto a otros. Las interacciones entre los momentos magnéticos que propician su alineamiento paralelo son de origen cuántico [Ashcroft 76] y están determinadas principalmente por interacciones coulombianas y las restricciones impuestas por el principio de exclusión de Pauli; estas interacciones se denominan interacciones de intercambio.

En general, la polarización magnética  $\mathbf{J}_s$  sólo es uniforme en regiones o dominios de dimensiones microscópicas<sup>1</sup>; esto se debe a las interacciones dipolares magnéticas de largo alcance. A menudo, la formación de estos dominios con orientaciones distribuidas al azar hace que la magnetización media en todo el volumen del material se anule y que el ferromagneto no presente una magnetización macroscópica aún por debajo de su temperatura de Curie.

---

<sup>1</sup>Es decir la magnetización  $\mathbf{J}_s$  depende de las coordenadas espaciales dentro del material.

La orientación de la magnetización en un sólido cristalino presenta direcciones preferenciales o de fácil magnetización, cuyas simetrías coinciden con las de la estructura cristalina del material. Cualquier apartamiento de la magnetización respecto de estas direcciones produce una variación en la energía magnética del sistema, que se denomina energía de anisotropía magnetocristalina, o simplemente energía de anisotropía magnética. El caso más sencillo es la anisotropía uniaxial que se presenta en cristales de estructura hexagonal o tetragonal [Chikazumi 97] donde el eje cristalino  $c$  es el de fácil magnetización. Usualmente se emplea una expansión en serie para expresar la energía magnetocristalina, en la que los coeficientes se denominan constantes de anisotropía cristalina  $K_i$  y tienen unidades de  $[\text{J}/\text{m}^3]$ ; el signo y el valor absoluto de estas constantes determinan la/las direcciones de magnetización espontánea para una simetría cristalina dada.

## 1.2 Clasificación de los ferromagnetos

Al aplicar un campo magnético externo  $\mathbf{H}_a$ , una muestra macroscópica de un material ferromagnético reacciona orientando la magnetización en la dirección del campo. El lazo de histéresis ( $\mathbf{J}$ ,  $\mathbf{H}_a$ ) describe en detalle este comportamiento. La curva se obtiene aplicando un ciclo de campo magnético de amplitud  $\mu_0 H_a$  al espécimen, mientras se mide el cambio correspondiente de la polarización magnética  $J$  en la dirección del campo, (ver figura 1.1). A partir del estado inicial desmagnetizado ( $\mu_0 H_a = 0$ ;  $J = 0$ ) la polarización se incrementa con el aumento del campo aplicado trazando la curva inicial de magnetización hasta que finalmente se alcanza la polarización de saturación<sup>2</sup>  $J = J_s$ . Cuando el campo magnetizante se reduce a cero desde el estado saturado la muestra permanece magnetizada; esta polarización residual a campo cero recibe el nombre de polarización remanente  $J_r$ . Posteriormente, la polarización remanente puede anularse aplicando un campo inverso de magnitud  $\mu_0 J H_C$ , conocido como el campo coercitivo, que es una medida de la resistencia del imán a ser desmagnetizado por campos externos. Los incrementos posteriores del campo inverso magnetizan la muestra en la dirección opuesta  $J = -J_s$ .

En la figura 1.1 se muestran dos lazos de histéresis que representan casos extremos del comportamiento magnético de los ferromagnetos. Uno de los lazos posee una polarización de saturación alta y una coercitividad baja, mientras que el otro presenta una coercitividad alta y una polarización algo menor. El primero de los lazos se magnetiza y desmagnetiza fácilmente al aplicar un campo (ferromagneto blando); por el contrario, el otro es difícil de magnetizar y conserva una polarización remanente elevada después de quitar el campo magnetizante (ferromagneto duro).

### 1.2.1 Materiales ferromagnéticos blandos

Estos materiales se caracterizan por una coercitividad baja ( $\mu_0 H_C < 1,25 \text{ mT}$ ) y una gran permeabilidad  $\mu = B(H)/H = (\mu_0 H + J(H))/H \approx (10^5 - 10^6)$ . Si bien se desmagnetizan con facilidad, su alta permeabilidad asegura que aplicando un campo externo  $H_a$ , creado por una corriente eléctrica relativamente baja, se origine un campo magnético  $B = \mu H_a$  de gran

---

<sup>2</sup>Asumimos un mismo valor para la polarización de saturación y la polarización espontánea dado que esta última depende débilmente del campo y en el estado saturado todos los momentos magnéticos se encuentran alineados entre sí.

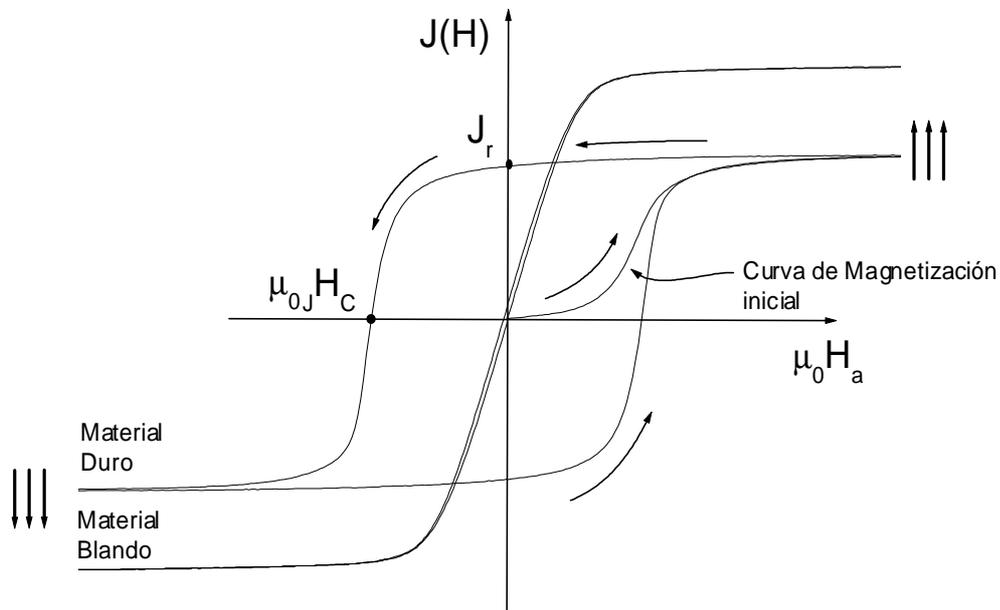


Figura 1.1: Lazos de histéresis  $J$  vs.  $\mu_0 H_a$  típicos de ferromagnetos duros y blandos; las flechas indican la orientación de los espines en los estados saturados.

intensidad. Es decir, un material ferromagnético blando permite amplificar considerablemente el flujo magnético producido por una corriente eléctrica. La performance de un material blando se mejora elevando la permeabilidad y disminuyendo la coercitividad. Para aplicaciones a altas frecuencias se exige además que el material presente una baja conductividad eléctrica. Entre los materiales ferromagnéticos blandos se pueden mencionar las aleaciones basadas en Fe, tales como Fe-Si, Fe-Ni (Permalloy) [Bozorth 61] y Fe-Co, las ferritas blandas, los vidrios metálicos y los materiales nanocristalinos compuestos con Fe [McHenry 99].

### 1.2.2 Materiales ferromagnéticos duros

En un material ferromagnético duro la permeabilidad es relativamente baja; sin embargo, una vez magnetizados estos materiales proporcionan campos magnéticos permanentes y estables, creando polos en sus superficies, sin necesidad del aporte de energía eléctrica. Los materiales ferromagnéticos duros (*e.g.* compuestos RE-TM, ferritas duras [Bercoff 98, Bercoff 99] y AlNi-Co) exhiben una coercitividad elevada, ( $\mu_0 H_C \approx 0,5 - 4T$ ), alta remanencia y un producto de energía  $(BH)_{max}$  elevado. Este parámetro  $(BH)_{max}$ , que constituye un índice de mérito del material, representa la energía magnética máxima que puede almacenar un imán en un volumen

exterior al mismo<sup>3</sup>. El producto  $(BH)_{max}$  se determina a partir del rectángulo de área máxima dentro del segundo cuadrante del diagrama de histéresis  $B(H)$  como se muestra en la figura 1.2. El límite superior teórico de  $(BH)_{max}$  está dado por la remanencia de acuerdo a:

$$(BH)_{max}^{teo} = J_r^2 / (4\mu_0). \quad (1.1)$$

Este límite sólo se puede alcanzar si el campo coercitivo obedece la condición  $\mu_0 H_C > 0,5J_R$  y si la curva de histéresis  $J(H)$  es completamente rectangular y reversible hasta un campo inverso de al menos  $0,5J_r$ . De otro modo,  $(BH)_{max}$  está limitado por procesos irreversibles de magnetización como se muestra en la figura 1.2.

Los imanes sobresalientes en el presente son los elaborados a partir aleaciones de tierras raras con metales de transición (RE-TM), que deben sus propiedades excepcionales a la combinación favorable de los metales de tierras raras (RE=Nd, Pr, Sm) con los metales de transición (TM = Fe, Co). Dentro de este grupo son de particular relevancia los imanes basados en  $(Nd,Pr)_2Fe_{14}B$  [Herbst 91] y  $Sm_2(Co,Cu,Fe,Zr)_{17}$  [Livingston 77, Kumar 88, Strnat 91]. Su desarrollo durante los últimos 20 años ha dado lugar a un mejoramiento en el producto  $(BH)_{max}$  de los imanes permanentes en un factor  $> 15$ , en comparación con las ferritas convencionales.

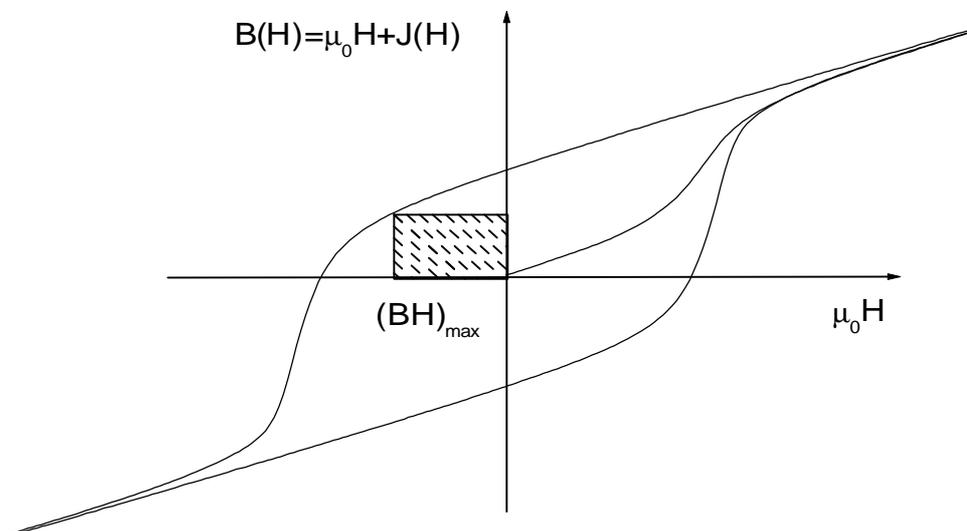


Figura 1.2:  $B$  versus  $\mu_0 H_a$  para un material magnético permanente con  $\mu_0 H_C > 0,5J_r$

<sup>3</sup>Ver Apéndice B.

Las características de los lazos de histéresis de un ferromagneto duro están determinadas por las propiedades magnéticas intrínsecas del material y por propiedades extrínsecas, que están principalmente gobernadas por la microestructura particular del imán. El conjunto de estas propiedades determina la performance del ferromagneto.

Entre las propiedades magnéticas intrínsecas de relevancia se encuentran: la temperatura de Curie  $T_C$ , la polarización espontánea  $J_s$ , y las constantes de anisotropía magnetocristalina  $K_i$ . En el caso de cristales con simetría uniaxial, si  $K_1$  es positiva<sup>4</sup>, la polarización espontánea se orienta paralela al eje  $c$  del cristal, (el eje fácil magnetización) siendo  $K_1$  una medida de la energía necesaria para apartar la polarización espontánea fuera del eje  $c$ . Un requisito indispensable para lograr un valor alto de  $J_r$  es una polarización espontánea grande, mientras que se requiere una anisotropía magnetocristalina elevada para obtener altas coercitividades. Estas condiciones, sin embargo, son necesarias pero no suficientes para que un ferromagneto exhiba propiedades magnéticas duras;  $J_r$ ,  $\mu_0 J H_C$  y  $(BH)_{max}$  son propiedades que dependen de la distribución de la polarización y de los mecanismos mediante los cuales estas distribuciones se modifican. Estos dos factores son extremadamente sensibles a la microestructura particular del ferromagneto, la que también determina el tipo de interacción magnética predominante. Estas propiedades sensibles a la microestructura se denominan propiedades extrínsecas y se controlan mediante el proceso de elaboración del material. Entre los parámetros microestructurales de mayor relevancia en los materiales ferromagnéticos se pueden mencionar: la distribución de tamaños de grano, el tipo y la distribución de las fases presentes (magnéticas y no magnéticas) y las características de los bordes de grano e interfaces, entre otros.

### 1.2.3 Endurecimiento magnético (*magnetic hardening*)

Existen dos mecanismos de inversión de la magnetización que conducen a campos coercitivos elevados: el de nucleación y expansión de dominios inversos (mecanismo de nucleación) y el mecanismo de inversión por el desplazamiento de paredes de dominios fuertemente ancladas (mecanismo de *strong pinning*). El primero de los mecanismos opera en sistemas donde las paredes de dominios no son estables, como en sistemas de pequeñas partículas magnéticas aisladas o granos cristalinos que albergan sólo un dominio magnético. El segundo mecanismo opera en presencia de paredes de dominio, cuando éstas interactúan con inhomogeneidades estructurales o magnéticas presentes en los granos del cristal, las que actúan como centros de anclaje para su movimiento.

Los centros de anclaje (*pinning*) más efectivos son los originados por defectos planares, pues involucran toda el área de la pared; otras posibles inhomogeneidades efectivas son los precipitados, los defectos puntuales, las dislocaciones y los bordes de antifase. Los diseños microestructurales de los últimos años han sido guiados por el objetivo de maximizar los campos coercitivos asociados a estos mecanismos, lo que se hizo sobre la base de la ecuación de Brown modificada. El campo coercitivo para ambos mecanismos está bien descrito por la relación universal dada por la ecuación de Brown modificada ([Kronmüller 91]; [Kou 95]):

---

<sup>4</sup>No consideramos en esta discusión cualitativa las constantes de anisotropía de orden superior.

$$\mu_0 H_C = \mu_0 \frac{2K_1}{J_S} \alpha - n_{eff} J_S, \quad (1.2)$$

El primer y segundo término del segundo miembro de la ecuación representan los campos magnetocristalinos y magnetostáticos modificados, donde  $\alpha$  ( $=\alpha_\psi \alpha_K$ ) y  $n_{eff}$  son parámetros que describen el efecto de la microestructura sobre los campos coercitivos. En el caso de ensambles de granos poliédricos,  $n_{eff}$  es usualmente positivo, mientras que para partículas elongadas con forma de agujas  $n_{eff}$  resulta negativo. En el caso de imanes endurecidos por nucleación,  $\alpha$  da cuenta de las regiones donde la anisotropía es reducida ( $\alpha_K < 1$ ) –por ejemplo bordes de grano– y de las distribuciones de orientación de los granos ( $\alpha_\psi < 1$ ). En el caso de anclaje de paredes de dominio,  $\alpha$  describe la efectividad de los centros de anclaje y puede tomar un valor de hasta 0,3 [Kronmüller 88]. Los parámetros microestructurales, y por ende la microestructura, son la causa de la paradoja de Brown [Brown 45] *i.e.* que los valores experimentales de  $\mu_0 H_C$  sean de sólo el 20–30% del valor alcanzable teóricamente ( $\alpha = 1$ ,  $n_{eff} = 0$ ). Este valor está dado por el campo de nucleación  $\mu_0 H_N$  de una partícula esférica monodominio, en la cual la magnetización se invierte por un proceso rotación homogénea e irreversible ( $\mu_0 H_N = \mu_0 H_{C,max}^{teo} = 2\mu_0 K_1 / J_S$ ). Debe notarse que la ecuación (1.2) refleja la importancia de obtener valores altos de  $K_1$  para lograr coercitividads elevadas. Imanes típicos endurecidos por el mecanismo de nucleación son las ferritas de bario,  $\text{SmCo}_5$  y  $(\text{Pr,Nd})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . El endurecimiento por anclaje de dominios se realiza en imanes basados en aceros y en los imanes del tipo  $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ . Los imanes  $\text{AlNiCo}$  basan su dureza magnética en lo que se conoce como el efecto de forma, *i.e.* en el segundo término de la ecuación (1.2) con  $n_{eff}$  negativo.

### 1.3 Imanes permanentes nanoestructurados

#### 1.3.1 Sistemas nanocristalinos basados en el compuesto $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

Estas aleaciones presentan la ventaja de que pequeñas desviaciones de la estequiometría o pequeñas cantidades de ciertos aditivos dan lugar a cambios dramáticos en las propiedades magnéticas. Mediante el método de *melt-spinning* (ver Cap. 5) se pueden obtener tres tipos de materiales duros con diferentes nanoestructuras: imanes estequiométricos, imanes con exceso de tierras raras (denominados imanes desacoplados), e imanes con exceso de Fe (imanes compuestos por dos fases magnéticas diferentes). La figura 1.3 presenta el diagrama de fases ternario RE-Fe-B, para la región rica en Fe, de una sección isotérmica de 1000°C. Se muestra además una representación esquemática de la microestructura característica de los tres tipos de imanes, donde la fase  $\Phi = \text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  es mayoritaria.

#### Imanes desacoplados

En los imanes nanocristalinos desacoplados o imanes de alta coercitividad, la composición se sitúa en regiones que contienen las fases  $L+\Phi$  y  $L+\eta+\Phi$ , donde además de la fase ferromagnética dura  $\Phi$  están presentes una fase rica en tierras raras, fase L, (que es líquida a 1000°C) y la fase  $\eta$  ( $\text{RE}_{1.1}\text{Fe}_4\text{B}_4$ ) [Sagawa 84, Herbst 91]. La microestructura de los imanes obtenidos por *melt-spinning* consiste de monocristales de la fase dura  $\Phi$  rodeados por una fase paramagnética rica en

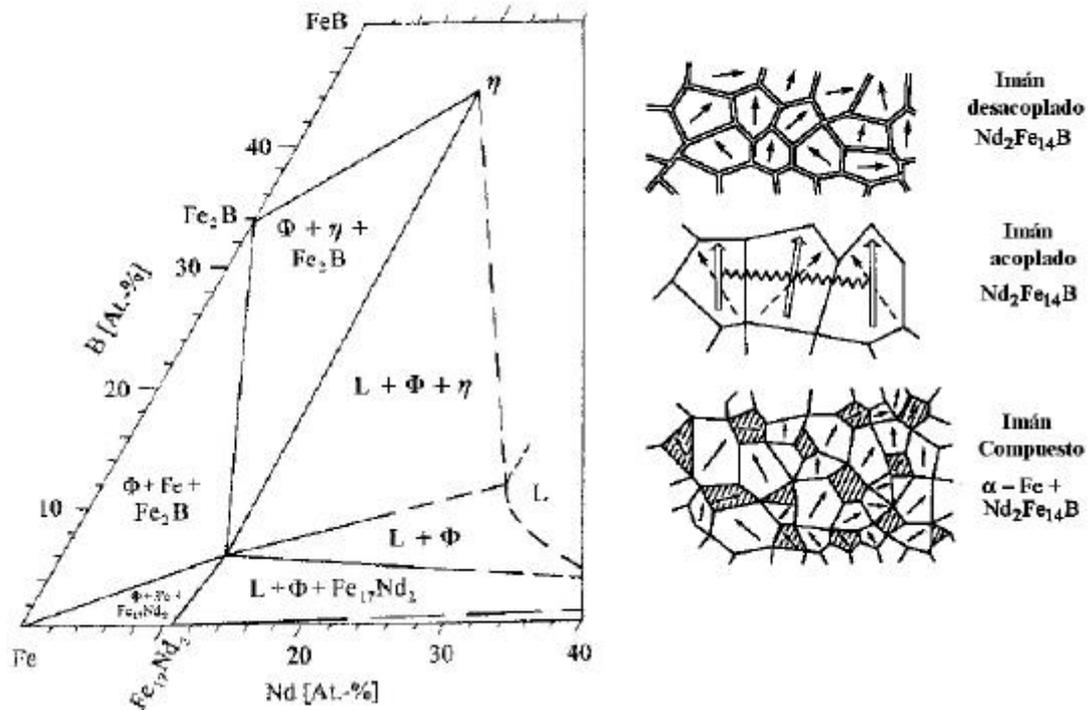


Figura 1.3: Diagrama de fases ternario RE-Fe-B (RE=Nd,Pr) a  $T = 1000^\circ\text{C}$  y microestructuras esquemáticas características de los tres tipos de imanes nanocristalinos que resultan para los tres rangos de composiciones.

RE, que se forma en los bordes de grano [Zern 98]. Esta fase paramagnética reduce la interacción de intercambio entre los granos vecinos produciendo el desacople parcial de los mismos; las interacciones dipolares de largo alcance aún persisten pero juegan un rol menor. Los tamaños de grano característicos en estos casos están en el rango entre 50 y 200 nm, lo cual garantiza que la mayoría de los granos son partículas monodominio. Los lazos de histéresis típicos de estos imanes están representados en la figura 1.4. El imán desacoplado muestra una coercitividad elevada de 2,5 T y una remanencia de 0,78 T; este valor de la remanencia puede entenderse si se considera que en el estado saturado la magnetización está orientada en la dirección del campo aplicado, mientras que en la remanencia la polarización ha rotado hacia la dirección de fácil magnetización en cada grano debido a la anisotropía cristalina. Como las direcciones están isotrópicamente distribuidas (en una semiesfera) esto resulta en una remanencia igual a la mitad de la magnetización de saturación [Stoner 48] ( $J_r \leq 0,5$ ;  $J_S = 1,6$ ). Por otra parte, los altos valores de coercitividad se deben a que cada grano se comporta como un imán individual, es decir, el campo aplicado para forzar la reversión tiene que superar la anisotropía del cristal. El desacoplamiento magnético puede ser favorecido por la adición de pequeñas cantidades de Ga y Nb y/o por subsiguientes tratamientos térmicos, factores estos que modifican las propiedades de las fases intergranulares.

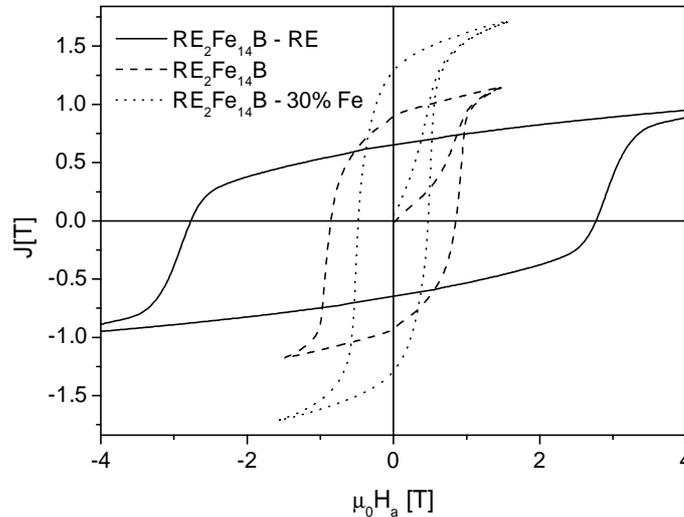


Figura 1.4: Tres tipos diferentes de imanes nanocristalinos  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  con ( $\text{RE}=\text{Nd}, \text{Pr}$ )- $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{RE}$  (coercitividad más alta),  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (coercitividad alta remanencia alta) y  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}/\text{Fe}$  (remanencia más alta).

### Imanes estequiométricos

Los imanes estequiométricos tienen la composición  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  [Betancourt 02, Bauer 96, Goll 98]. Estos imanes de gran remanencia y coercitividad son monofásicos; los granos magnéticos duros están directamente conectados unos con otros sin ninguna fase intermedia y por lo tanto están magnéticamente acoplados por interacciones de intercambio. Esta interacción realza la remanencia pero también correlaciona los eventos de reversión en los distintos granos dando lugar a una disminución de la coercitividad [Fischer 95]; se obtienen valores de aproximadamente 1 T para ambas magnitudes (figura 1.4). La adición de pequeñas cantidades de Zr [Goll 00] y de Nb [Hadjipanayis 99], contribuye a un mayor refinamiento de los granos magnéticos.

### Imanes *nanocomposites*

Si la composición de la aleación es cercana a la línea de coexistencia de las fases  $\text{Fe}-\Phi$  en la región del lado izquierdo y cercana además a la fase estequiométrica  $\Phi$  se puede obtener un segundo tipo de ferromagneto acoplado por intercambio; estos son los denominados imanes *nanocomposites* [Kneller 91], [Skomski 93], [Manaf 93], [Bauer 96], [Goll 98], [Billoni 98], que muestran una remanencia alta a expensas de la coercitividad como se ve en la figura 1.4. En este tipo de imán compuesto se forman granos de fase  $\alpha\text{Fe}$  además de los granos  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , como consecuencia del exceso de Fe. El incremento de la remanencia en estos imanes es en parte una consecuencia de la mayor polarización magnética de la fase  $\alpha\text{Fe}$ , que es de 2,15 T a temperatura ambiente, frente a los 1,61 T de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Para obtener buenas propiedades magnéticas

duras es necesario lograr que los granos de  $\alpha\text{Fe}$  se acoplen perfectamente a los granos de la fase dura.

### 1.3.2 La fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

La fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ha sido ampliamente estudiada [Herbst 91], en virtud de sus excelentes propiedades magnéticas intrínsecas para el desarrollo de imanes permanentes. Esta fase surge como el compuesto prototipo de la serie de aleaciones  $\text{RE}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  pues los imanes que la contienen poseen los valores más altos del producto de energía. La estructura de esta fase es tetragonal (figura 1.5), [Herbst 84] con los parámetros de red  $a = 8,80\text{\AA}$ ,  $c = 12,20\text{\AA}$ , perteneciendo al grupo espacial  $P4_2/mnm$ . Cada celda contiene 68 átomos (cuatro fórmulas) con una densidad de  $7,60\text{ g/cm}^3$ .

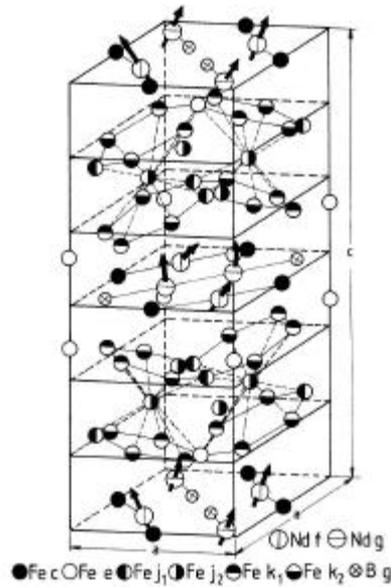


Figura 1.5: Celda unidad de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ .

La elevada anisotropía de estos ferromagnetos se origina en la distribución de carga electrónica no esférica de los electrones  $4f$  de las tierras raras (si el momento orbital  $L \neq 0$ ); esta distribución está localizada en los átomos de tierras raras e interactúa de modo no trivial con el campo eléctrico cristalino tomando direcciones preferenciales. Esto influye en la alineación de los momentos magnéticos electrónicos que están acoplados mediante la interacción espín-órbita (acoplamiento  $L-S$  descrito por las reglas de Hund). Por otra parte, la fuerte interacción de intercambio Fe-Fe acopla los momentos de los 6 sitios del Fe dando lugar a una magnetización espontánea. Luego, la interacción de intercambio Fe-RE entre los momentos del Fe y las tierras raras RE determina la anisotropía. En el caso de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  la anisotropía a temperatura ambiente es uniaxial, es decir, cuando  $H_a = 0$  los momentos magnéticos se alinean en la dirección del eje  $c$  de la celda unidad tetragonal.

### 1.3.3 Sistemas NdFeAl parcialmente amorfos

En las dos últimas décadas ha crecido notablemente el interés por las aleaciones metálicas que forman sólidos amorfos [Chiriac 01] cuando el material fundido se enfría a velocidades relativamente bajas. A causa de la resistencia a la cristalización estas aleaciones son fácilmente amorfificables y pueden ser coladas en dimensiones del orden de los milímetros (*bulk amorphous*), para el desarrollo de componentes amorfos tridimensionales. Se han obtenido numerosas aleaciones de este tipo que exhiben comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, siendo los primeros resultados los reportados por Inoue en 1995 [Inoue 95]. Estos ferromagnetos pueden clasificarse en dos grupos: materiales magnéticos amorfos blandos en base a Fe y Co [Inoue 98] y ferromagnetos amorfos duros basados en Fe y tierras raras RE principalmente Nd y Pr, [Inoue 96, Ding 99b, Hong 02]. Existe un especial interés en las ciencias básicas por estos ferromagnetos, ya que son aleaciones relativamente nuevas donde los mecanismos que determinan el comportamiento ferromagnético de tipo blando o de tipo duro para cada aleación no están bien identificados. En el caso particular de los ferromagnetos amorfos duros no se conoce a ciencia cierta el mecanismo que determina la dureza magnética. La aleación NdFeAl se encuentra entre los compuestos que se amorfifican fácilmente y que exhiben además una considerable dureza magnética; la composición que optimiza las propiedades magnéticas es Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> [Inoue 96]. La microestructura que da origen a las propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente es aún hoy motivo de estudio y los mecanismos de reversión que operan no están bien determinados. Se sabe que el sistema es multifásico, con cristales de dos fases secundarias embebidos en una matriz que se revela como amorfa en un experimento de rayos X. Las fases cristalinas han sido indentificadas como Nd *hcp* y Nd(Fe,Al)<sub>2</sub> [Wang 01d] y su fracción de volumen se incrementa cuando disminuye la velocidad de enfriamiento. El modelo de un superferromagneto de *clusters* propuesto por Wang *et al.* y Ding *et al.* [Wang 01a, Wang 01c] considera que la matriz contiene una distribución uniforme de pequeños *clusters* ricos en Fe, con una anisotropía uniaxial elevada y ejes de fácil magnetización isotrópicamente distribuidos. Debido a la fuerte interacción de intercambio entre los *clusters* la polarización se mantiene correlacionada en volúmenes que exceden el volumen de un *cluster* individual. Este modelo provee de una buena descripción de los aspectos relevantes del comportamiento magnético cuasiestático y predice dos temperaturas críticas  $T^{cluster}$  y  $T^{sistema}$ , detectables en la fase amorfa;  $T^{cluster}$  se identifica con la temperatura de Curie de los *clusters* ricos en Fe y  $T^{sistema}$  corresponde a la temperatura de congelamiento, asociada al acoplamiento ferromagnético entre los *clusters*.

Otros autores [Sato Turtelli 02, Kumar 03c], por su parte, proponen una matriz ferromagnética amorfa, cuyas paredes de dominios se encuentran fuertemente ancladas por una alta densidad de cristalitos ricos en Nd. Dan *et al.* [Dan 01] observaron que las curvas iniciales de magnetización de muestras obtenidas por *melt-spinning* a bajas velocidades de enfriamiento son similares a las curvas encontradas en procesos controlados por un mecanismo de *pinning*. Kong *et al.* [Kong 02] y Li *et al.* [Li 98] también sugieren un mecanismo de *pinning* para explicar las altas coercitividads observadas en aquellas microestructuras que contienen mayor cantidad de partículas de Nd cristalino. El soporte experimental más sólido de este modelo [Kumar 03c] es la excelente descripción que hace de la coercitividad en función de la temperatura en un amplio conjunto de microestructuras. Resulta interesante que estos dos modelos que asumen escenarios microestructurales distintos logren ambos acuerdos importantes al predecir las propiedades extrínsecas de

estas aleaciones. Estas descripciones diferentes tienen, sin embargo, elementos comunes; en ambos casos se asume la presencia de dos fases química y magnéticamente diferentes y se requiere que dichas fases tengan tamaños característicos del orden del nanómetro. Esto es, en ambos subyace la hipótesis de que la matriz es un *nanocomposite*.

#### 1.3.4 Las fases A1 del sistema NdFe

La fase metaestable A1  $\sim$ NdFe<sub>2</sub> (tipo 1:2) [Delamare 95] se forma en aleaciones binarias NdFe con alto contenido de Nd. Esta fase es ferromagnéticamente dura y tiene una temperatura de Curie de  $T_C \simeq 510$  K. Se desconoce la estructura de esta fase pero se estima que posee una gran anisotropía dado las elevadas coercitividads que han sido observadas en sistemas NdFe. La fase A1 se asocia también a la dureza magnética de los sistemas Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> [Sun 03], y se encuentra que su espectro Mössbauer es similar al de la fase estable  $\mu$ , Nd<sub>33,3</sub>Fe<sub>66,7-x</sub>Al<sub>x</sub> con  $2,5 \leq x \leq 5$  del sistema ternario NdFeAl [Grieb 90], que presenta también una elevada anisotropía  $H_{an} > 8$  T y una magnetización de saturación  $J_S = 0,85$  T.



## Capítulo 2

# Procesos de Magnetización

### Introducción

Cuando se aplica un campo magnético externo a un ferromagneto, éste incrementa su magnetización en la dirección del campo. La aparición de una componente de la magnetización en la dirección del campo supone procesos de reordenamiento de la polarización en el interior del ferromagneto; el modo particular en que esto ocurre se denomina mecanismo de magnetización. Los procesos de magnetización involucran complejos reordenamientos de los momentos magnéticos atómicos y por lo tanto un gran número de grados de libertad; en principio, todo el campo vectorial  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  que caracteriza el estado de magnetización del cuerpo se ve afectado. Luego, para entender el comportamiento macroscópico en términos de las propiedades intrínsecas es necesario recurrir a planteamientos microscópicos partiendo de principios básicos. En este sentido, un modelo atómico que considerara un sistema discreto de espines y cuyo hamiltoniano incluyera las interacciones de intercambio, spin-órbita y magnetostática dipolar sería conceptualmente satisfactorio pero resultaría inabordable desde el punto de vista práctico. De hecho, existe una gran laguna entre la descripción del magnetismo a nivel electrónico o atómico y la descripción del comportamiento macroscópico de una muestra de un determinado material. Sería deseable, por ejemplo, poder deducir el valor de los parámetros de un determinado modelo fenomenológico partiendo de la estructura atómica del material. Puesto que tal empresa es irrealizable hoy en día, se necesitan modelos que se sitúen a una escala intermedia entre el mundo macroscópico y la estructura atómica. Es común referirse a ellos como modelos mesoscópicos o teorías mesoscópicas.

Existen dos modelos mesoscópicos para la descripción de los procesos de magnetización: la teoría de dominios y el micromagnetismo, desarrollados en ese orden. Ambos modelos resultan muy útiles para la descripción de los procesos de magnetización en materiales ferromagnéticos tanto duros como blandos. Sin embargo, los límites de aplicabilidad de uno y otro modelo difieren. El parámetro característico de cada material que determina la utilidad de uno u otro modelo es, como se verá, el espesor de la pared de dominio  $\delta$  cuyo valor es del orden de decenas de nm. La teoría de dominios asume una escala grande en las dimensiones de los parámetros microestructurales del material en comparación con el ancho de la pared, mientras que el micromagnetismo estudia procesos a escalas comparables con esta magnitud. En los últimos tiempos,

con el desarrollo de los cálculos numéricos, el micromagnetismo se está empleando en materiales de dimensiones microestructurales cada vez mayores. En este capítulo se da una descripción sucinta de las utilidades y alcances de ambos modelos para describir los procesos de magnetización. La presentación de los modelos se dará en un orden inverso al de su desarrollo histórico pero, como se verá, la teoría de dominios es un caso particular del micromagnetismo.

## 2.1 Micromagnetismo

El hecho de que un material ferromagnético posea una magnetización espontánea se debe a la *interacción de intercambio* que favorece la formación de dominios *i.e* regiones en las que la magnetización está orientada en una misma dirección. La orientación de estos dominios respecto del cristal está determinada por la *anisotropía cristalina*, mientras que por otra parte la *interacción magnetostática* produce distribuciones de magnetización que tienden a reducir la formación de polos [Aharoni 96]. Finalmente, la *interacción magnetoelástica* ha de tenerse en cuenta en el caso de materiales magnetostrictivos. El balance entre estas fuerzas, en el escenario microestructural existente, determina la variación espacial de la polarización  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  en un espécimen dado. La respuesta del mismo a un campo externo aplicado  $H_a$  variable (curvas de imanación) viene dada por los cambios en dicha configuración al añadir la interacción con el campo. El objetivo de las teorías mesoscópicas es, por tanto, determinar el comportamiento de un material a través de la dinámica de la configuración espacial de  $\mathbf{J}(\mathbf{r})$  en función  $\mathbf{H}_a$ . En particular, el micromagnetismo estudia la minimización de la energía libre de un sistema magnético sin suponer *a priori* la existencia de dominios. Este tipo de estudio es entonces particularmente útil para sistemas en los cuales no es favorable la formación de una pared de dominio. Además, como la minimización es un problema directo si los dominios magnéticos realmente existen la teoría debería predecirlos.

### 2.1.1 Energía Libre de Gibbs

La variación de la energía interna de un sistema magnético en presencia de un campo aplicado externo  $\mathbf{H}_a$  está dada por  $\mathbf{H}_a \cdot \delta\mathbf{J}$ . Si  $\delta Q$  es el calor que absorbe el sistema en un dado volumen  $\Delta V$  del material, luego:

$$\delta U = \int_V (\mathbf{H}_a \cdot \delta\mathbf{J} + \delta Q) dV, \quad (2.1)$$

donde la integración se realiza en el volumen del material. Teniendo en cuenta la segunda Ley de la Termodinámica ( $\delta Q \leq T\delta S$ ) y las transformaciones de Legendre que permiten obtener la energía libre de Gibbs  $G$  ( $G = U - TS - \mathbf{H}_a \cdot \mathbf{J}$ ) se obtiene la siguiente desigualdad para las variaciones de  $G$ ,

$$\delta G \leq \int_V (-\mathbf{J} \cdot \delta\mathbf{H}_a - S \delta T) dV. \quad (2.2)$$

Ahora, si se mantienen constantes la temperatura  $T$  y el campo aplicado  $\mathbf{H}_a$  con valores uniformes, el estado de equilibrio termodinámico es posible, aunque el material no se encuentre necesariamente en ese estado; luego, la ecuación (2.2) se reduce a:

$$\delta G \leq 0. \quad (2.3)$$

La condición de equilibrio estable se consigue cuando  $G$  es mínima respecto de cambios consistentes con la restricción  $\delta T = 0$  y  $\delta \mathbf{H}_a = 0$ . Entonces si se tiene una expresión para  $G$  en función de  $\mathbf{H}_a$ ,  $T$  y de coordenadas internas (tales como los cosenos directores de la magnetización en cada punto), se pueden encontrar los valores de las coordenadas internas que dan estabilidad al sistema, minimizando la energía libre de Gibbs respecto a esas variables. El procedimiento es el siguiente: primero se encuentra el estado para el cual la primera variación es cero y luego se verifica que la segunda variación sea positiva, de modo de garantizar la estabilidad del sistema (el primer paso selecciona el estado de equilibrio y el segundo verifica su estabilidad). A continuación se da una descripción de los términos que sumados forman la energía libre de Gibbs en un sistema ferromagnético. El concepto básico subyacente es suponer una magnetización espontánea  $\mathbf{J}_S$  constante en módulo, que sólo varía su orientación según su posición en la red atómica.

### Término de Intercambio

Como ya se mencionara, este término es el responsable de la tendencia al alineamiento paralelo entre espines próximos y su origen físico se encuentra en el Principio de exclusión de Pauli de la Mecánica Cuántica; recibe el nombre de hamiltoniano de Heisenberg o de intercambio y puede escribirse de la siguiente forma

$$\Phi_{i,j} = -2JS_i \cdot \mathbf{S}_j, \quad (2.4)$$

donde  $J$  es la constante de intercambio y el signo  $(-)$  indica que se trata de un ferromagneto.  $\mathbf{S}_i$  y  $\mathbf{S}_j$  son dos espines vecinos de una dada red cristalina, ya que esta interacción es apreciable sólo a pequeñas distancias ( $J$  decrece muy rápidamente a medida que la distancia entre espines aumenta). Bajo la aproximación de que los espines cercanos difieren muy poco en su orientación y pasando al continuo, *i.e* expresando  $\sum_{\{j\}} \Phi_{i,j} = \phi_{int}(\mathbf{r}_i)\Delta V$ , se tiene que para una red cúbica simple [Brown 63],

$$\phi_{int} = A[(\nabla\alpha)^2 + (\nabla\beta)^2 + (\nabla\gamma)^2], \quad (2.5)$$

con

$$A = \frac{JS^2}{a}, \quad (2.6)$$

donde  $a$  es el parámetro de la red cúbica simple y  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  son los cosenos directores de los momentos magnéticos de cada ion en la red. La ecuación (2.5) se obtiene a partir de una red cúbica simple, pero se puede comprobar que es también válida para redes cúbicas centradas en las caras, en el cuerpo y para redes hexagonales [Bertotti 98]; la única diferencia entre ellas es un coeficiente numérico en la expresión de la *constante de intercambio*  $A$ . La expresión (2.5) nos da la densidad de energía de intercambio en la aproximación continua. Como vemos, dicha energía es una función de la derivada de la magnetización. Una vez obtenida, se considera que (2.5) es válida para cualquier temperatura y que  $A$  depende de  $T$ .

### Término de Anisotropía Magnetocristalina

Es un hecho experimental bien conocido que la curva de imanación de un material depende de la dirección en la que se aplica el campo externo. Así, existen direcciones para las que se requiere un campo menor para conseguir una dada magnetización. Estas direcciones se denominan direcciones fáciles y están relacionadas con las direcciones de simetría del cristal. Se define la densidad de energía de anisotropía  $\phi_{an}$  como el exceso de energía por unidad de volumen necesaria para magnetizar un material en una determinada dirección con respecto a una dirección fácil. El origen de la anisotropía se halla en la interacción spin-órbita a nivel atómico. Sin embargo, resulta muy complicado obtener una expresión para la energía de anisotropía partiendo de un modelo microscópico y se recurre a un planteamiento fenomenológico. Como ya se dijera anteriormente, se realiza un desarrollo en potencias de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  y se utilizan argumentos de simetría para reducir el número de coeficientes; en general se trunca el desarrollo después de los dos primeros términos no constantes. Para cristales con simetría cúbica, la densidad de energía de anisotropía  $\phi_{an}$  viene dada por [Chikazumi 97]:

$$\phi_{an} = K_1(\alpha^2\beta^2 + \beta^2\gamma^2 + \alpha^2\gamma^2) + K_2(\alpha^2\beta^2\gamma^2), \quad (2.7)$$

donde  $K_1$  y  $K_2$  son constantes (los ejes de simetría se han elegido coincidentes con los ejes coordenados). Los cristales con simetría hexagonal o tetragonal exhiben una dependencia angular denominada uniaxial y la expresión correspondiente es [Chikazumi 97]:

$$\phi_{an} = K_1(1 - \gamma^2) + K_2(1 - \gamma^2)^2, \quad (2.8)$$

siendo  $K_1$  y  $K_2$  constantes (se ha hecho coincidir el eje hexagonal o tetragonal  $c$  con la dirección  $z$ ). En este último caso se ha asumido que existe simetría de rotación respecto del eje  $z$  lo cual es una buena aproximación en la mayoría de los casos.

### Término de Energía Magnetostática

En este apartado pretendemos obtener una expresión para la energía asociada a la interacción magnetostática entre los dipolos de la red. El campo que crean los dipolos se denomina campo desmagnetizante y nos referiremos a esta contribución indistintamente como término magnetostático o desmagnetizante. Para una red discreta de dipolos  $\mathbf{m}_i$  la energía magnetostática a  $T = 0$  es

$$U_m = -\frac{\mu_0}{2} \sum_i \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{h}_i, \quad (2.9)$$

donde  $\mathbf{h}_i$  es el campo en el dipolo  $i$  creado por todos los demás dipolos. Se supone que, dentro de una pequeña esfera en torno a  $\mathbf{m}_i$ , la orientación de los dipolos varía tan lentamente de un punto de la red a otro que las componentes  $m_{ix}$ ,  $m_{iy}$  y  $m_{iz}$  pueden considerarse constantes o, a lo sumo, funciones lineales de la posición. Esta es una buena aproximación para materiales ferromagnéticos ya que, como se dijo, la interacción de intercambio es dominante a cortas distancias y la desviación con respecto a una ordenación paralela puede considerarse como una perturbación. Según el argumento de Lorentz, en estas condiciones el campo  $\mathbf{h}_i$  viene dado por

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{H}_d + \frac{1}{3\mu_0} \mathbf{J} + \mathbf{h}'_i, \quad (2.10)$$

donde  $\mathbf{h}'$  es el campo creado por los dipolos situados en la pequeña esfera en torno al dipolo  $i$ . Para una red cúbica se verifica  $\mathbf{h}' = 0$ , pero en general se tiene que  $\mu_0 \mathbf{h}' = \Lambda \cdot \mathbf{J}$ , siendo  $\Lambda$  un tensor de traza nula que depende de la simetría del cristal. Sustituyendo la ecuación (2.10) en la ecuación (2.9) y reemplazando las sumas por integrales se obtiene:

$$U_m = -\frac{1}{2} \int_V \mathbf{J} \cdot \left( \mathbf{H}_d + \frac{4\pi}{3\mu_0} \mathbf{J} + \Lambda \mathbf{J} / \mu_0 \right) dV. \quad (2.11)$$

Al igual que con el término de intercambio, se supone ahora que la ecuación (2.11) es válida para cualquier temperatura y que los parámetros, en este caso  $\mathbf{J}$ , varían con  $T$ . El segundo término del integrando es proporcional a  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{J} = J_s^2$ , que es constante a una determinada temperatura y, por tanto, puede ser obviado redefiniendo el origen de energías (los términos constantes son irrelevantes cuando se aplican técnicas variacionales para obtener las ecuaciones de equilibrio y dinámicas). Por otra parte, el integrando  $\mathbf{J} \cdot \Lambda \cdot \mathbf{J}$  representa una densidad de energía local (sólo depende de la magnetización en el punto en el que se evalúa) y, por tanto, puede ser absorbido en el término de anisotropía. De esta forma, la densidad de energía magnetostática  $\phi_d$  viene dada por:

$$\phi_d = -\frac{1}{2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_d. \quad (2.12)$$

Como vemos, la expresión de  $\phi_d$  coincide con la de la teoría macroscópica. Sin embargo, se ha obtenido a partir de un modelo microscópico. La aproximación continua no se introduce arbitrariamente, sino que se justifica por una variación gradual de la magnetización en una escala grande en comparación con la escala atómica. Por otro lado, es importante destacar que la ecuación (2.12) es un término no local, puesto que  $\mathbf{H}_d$  es el campo creado por la distribución de dipolos  $\mathbf{M}$ .

### Término de campo externo

Este término corresponde a la interacción de la magnetización  $\mathbf{M}$  con el campo externo  $\mathbf{H}_a$  y también recibe el nombre de término de Zeeman. La densidad de energía  $\phi_h$  viene dada por:

$$\phi_h = -\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_a. \quad (2.13)$$

Finalmente debería incluirse un término de superficie que tuviera en cuenta la variación de la anisotropía de los espines que se encuentran cerca de la superficie; no lo incluimos por razones de simplicidad, pero puede ser importante en materiales delgados.

### Energía de Gibbs

Considerando los términos derivados anteriormente la energía de Gibbs total  $\phi_{tot}$  por unidad de volumen esta dada por:

$$\phi_{tot} = \phi_{int} + \phi_{an} + \phi_d + \phi_a. \quad (2.14)$$

Si el sistema ocupa un volumen  $V$  la energía total será:

$$G = \int_V \phi_{tot} dV = \int_V \{\phi_{int} + \phi_{an} + \phi_d + \phi_h\} dV. \quad (2.15)$$

Reemplazando las expresiones correspondientes a cada uno de los términos se tiene:

$$G = \int_V \{A(\nabla \mathbf{v})^2 + \phi_{an} - \frac{1}{2} \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_d - \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_a\} dV, \quad (2.16)$$

donde el término de anisotropía no se sustituye pues éste depende de la simetría del cristal en cuestión y  $\mathbf{v} = (\alpha, \beta, \gamma)$ . El problema queda completamente determinado considerando que el campo desmagnetizante debe cumplir que:

$$\mu_0 \nabla \cdot \mathbf{H}_d = -\nabla \cdot \mathbf{J}; \quad \nabla \times \mathbf{H}_d = 0. \quad (2.17)$$

No se introducen términos de energía dependientes de la deformación, aunque en un cristal susceptible a deformaciones, la función de Helmholtz y por ende la de Gibbs contiene términos lineales y cuadráticos en la deformación. Los términos cuadráticos están también presentes en los cristales no magnéticos y hacen referencia a la energía elástica; la aproximación que se suele hacer es considerar a estos términos independientes de la dirección de la magnetización (esto no implica que las constantes elásticas medidas sean independientes de la magnetización). Los términos lineales tienen coeficientes que dependen de la orientación de la magnetización; estos términos representan el acoplamiento entre los procesos de deformación mecánica y los magnéticos y se denomina término de energía magnetoelástica o magnetostrictiva.

En un material genérico con propiedades dependientes de las coordenadas, todos los parámetros de la ecuación (2.16): la constante de intercambio  $A$ , los parámetros de la anisotropía y la magnetización espontánea, pueden depender de las coordenadas espaciales. Se considera, por el momento, que estas cantidades no dependen las coordenadas.

### 2.1.2 Longitudes magnéticas características

Para discutir la relevancia de los términos de la energía libre total –ecuación (2.16)– en diferentes situaciones, resulta útil expresar la energía libre de Gibbs en términos de cantidades adimensionales. Dividiendo la energía libre por la energía magnetostática máxima definimos:

$$g = \frac{G}{VJ_s^2/\mu_0} \quad (2.18)$$

luego

$$\begin{aligned} g &= \frac{1}{V} \int_V \left\{ \frac{l_{ex}^2}{2} (\nabla \mathbf{v})^2 + \kappa f(\mathbf{v}) - \frac{1}{2} \mathbf{v} \cdot \mathbf{h}_d - \mathbf{v} \cdot \mathbf{h}_a \right\} dV, \\ &= g_{ex} + g_{an} + g_d + g_h \end{aligned} \quad (2.19)$$

y además,

$$\nabla \cdot \mathbf{h}_d = -\nabla \cdot \mathbf{v}, \quad \nabla \times \mathbf{h}_d = 0, \quad (2.20)$$

donde

$$\mathbf{h}_d = \frac{\mu_0 \mathbf{H}_d}{J_s}; \quad \mathbf{h}_a = \frac{\mu_0 \mathbf{H}_a}{J_s}; \quad f(\mathbf{v}) = \frac{\phi_{an}(\mathbf{v})}{2K_1}. \quad (2.21)$$

$$\kappa = \frac{2K_1}{J_s^2/\mu_0} = \mu_0 \frac{H_{an}}{J_s}, \quad (2.22)$$

y

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{J_s^2/\mu_0}} \quad (2.23)$$

El parámetro adimensional  $\kappa$  –Ec. (2.22)–, que es el cociente entre el campo de anisotropía y la magnetización espontánea  $J_s$ , da una idea de la relación entre las energías magnetostáticas y de anisotropía. Los efectos magnetostáticos dominan en los materiales blandos, en los cuales  $\kappa \ll 1$ , mientras que en los materiales duros  $\kappa \geq 1$ . Valores típicos de  $\kappa$  se muestran en la tabla 2.1. Por otra parte, la longitud de intercambio  $l_{ex}$  –Ec. (2.23)– es una longitud característica que constituye una unidad natural para decidir si un cuerpo es pequeño o grande. Como se verá, la principal diferencia consiste en que un cuerpo pequeño prefiere estar uniformemente magnetizado mientras que en cuerpos grandes la magnetización muestra complicados patrones. Para entender físicamente el problema, es conveniente estimar los órdenes de magnitud de los términos involucrados en la ecuación (2.16) y determinar cuáles de ellos son predominantes en

Tabla 2.1: Propiedades magnéticas intrínsecas (temperatura de Curie  $T_C$ , magnetización espontánea  $J_s$ , constante de anisotropía cristalina  $K_1$ ) y producto de energía máximo  $(BH)_{max}$ . Valores para los imanes mas representativos del siglo XX.

Material	$T_C$ [K]	$J_s$ [T]	A [ $10^{-11}\text{Jm}^{-1}$ ]	$K_1$ [ $10^5\text{J/m}^3$ ]	$\kappa$	$\mu_0 H_{an}$ [T]	$(AK_1)^{1/2}$ $10^{-3}\text{Jm}^{-2}$	$l_{ex}$ [nm]	$l_w$ [nm]	$l_D$ [nm]
Fe	1044	2,16	$\sim 1,5$	0,48	0,026	0,12	0,85	2,8	18	0,46
Co	1398	1,82	$\sim 1,5$	5	0,38	0,69	2,7	3,4	5,5	2,05
Ni	627	0,62	$\sim 1,5$	-0,057	0,037	0,022	0,29	9,9	51	1,90
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$		0,52	$\sim 0,1$	-0,046	0,043	0,022	0,068	3,05	15	0,63
CrO <sub>2</sub>		0,50	$\sim 0,1$	0,22	0,22	1,1	0,15	3,2	6,7	1,5
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	723	0,48	0,6	3	2,7	1,6	1,2	8,1	4,9	13
Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B	585	1,61	0,9	43	4,8	6,7	6,7	2,95	1,3	6,5
SmCo <sub>17</sub>	1100	1,29	2,5	39	5	7,6	9,1	6,1	2,75	14
SmCo <sub>5</sub>	993	1,05	2,4	170	39	40,5	20	7,4	1,2	46

determinadas circunstancias. Esto permite además, definir algunos parámetros característicos de los problemas micromagnéticos. Este análisis sirve únicamente para determinar sólo órdenes de magnitud, pero las conclusiones son de validez general y sirven de punto de partida para desarrollos posteriores. El siguiente análisis está tomado de "*Hysteresis in magnetism*" de G. Bertotti [Bertotti 98] y es útil para estos propósitos. Se considera un cuerpo de dimensiones del orden de  $R$ , *e.g.* una esfera de radio  $R$  (ver figura 2.1) y se supone que no hay campo externo aplicado. Como no se ha desarrollado un procedimiento para minimizar la energía se desconoce la configuración de mínima energía y sólo se pueden hacer algunos comentarios cualitativos acerca de la forma de las tres integrales que contribuyen a la energía libre total en la ecuación (2.19), ( $\mathbf{h}_a = 0$ ).

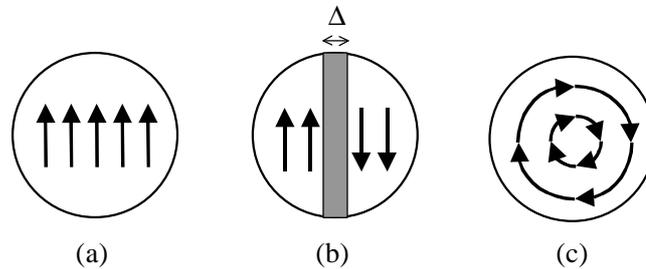


Figura 2.1: Configuraciones hipotéticas de baja energía. (a) Magnetización uniforme; (b) Estructura de dominios; (c) Estructura de vortice.

*Término de intercambio:* El término de intercambio favorece la orientación uniforme de  $\mathbf{v}$  en todo el cuerpo. La dirección de  $\mathbf{v}$  no tiene influencia, pero cualquier configuración donde  $\mathbf{v}$  varía en el espacio cuesta alguna energía de intercambio.

*Energía de anisotropía:* El término de energía de anisotropía favorece el alineamiento local de  $\mathbf{v}$  en cierta dirección preferencial (ejes fáciles). Distinto al término de intercambio, el término de anisotropía expresa una propiedad que es sólo función de la posición en el espacio. Esto implica que un estado donde  $\mathbf{v}$  apunta en diferentes direcciones es aceptable sólo si se aporta energía adicional para apartar a  $\mathbf{v}$  de su eje fácil.

*Energía magnetostática:* Se puede mostrar que la energía magnetostática de un cuerpo magnetizado puede expresarse en una de dos formas equivalentes [Bertotti 98]:

$$\frac{\mu_0}{2} \int_{\text{Todo el espacio}} H_d^2 dV = \frac{1}{2} \int_{\text{Cuerpo}} \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{J} dV \quad (2.24)$$

La última expresión se utiliza en la deducción de la ecuación (2.16), pero la primera es más conveniente para estimar órdenes de magnitud. De hecho, se tiene que la primera se extiende a todo el espacio siendo el integrando  $H_d^2$  positivo, con lo cual esta integral es pequeña siempre que  $H_d^2$  tome un valor pequeño en grandes regiones del espacio. Se sabe que el campo lejano creado por un cuerpo magnetizado es el campo de un dipolo cuyo momento es proporcional a la magnetización total del cuerpo. Luego, si la configuración magnética es tal que el momento total es casi nulo, el campo lejano y en consecuencia la energía magnética se reducen fuertemente. La conclusión es que los efectos magnetostáticos favorecen la formación de configuraciones de flujo cerrado, donde el momento total es nulo. Esto se opone al requerimiento para minimizar la energía de intercambio, *i.e.* se espera una competencia entre estos términos de la energía. En la figura 2.1 se representan tres configuraciones que se proponen como configuraciones de baja energía. Se supone que las esferas tienen anisotropía uniaxial en la dirección vertical y que se indica con  $\theta$  el ángulo de la magnetización respecto de esta dirección. La configuración (a) no tiene contribuciones a la energía de intercambio ni de anisotropía, pero sí contribuciones magnetostáticas considerables. Inversamente, las configuraciones (b) y (c) son intentos de crear configuraciones de baja energía magnetostática a expensas, sin embargo, de las energías de anisotropía e intercambio. La diferencia principal entre estas dos configuraciones es que en la configuración (b) la magnetización pasa de una orientación a otra opuesta en una región de transición localizada mientras que en (c) se tiene una configuración tipo vórtice que se extiende por todo el cuerpo. Anticipando lo que se discutirá posteriormente podemos decir que la configuración (b) es una configuración de dos dominios y una pared, que es la región de transición mencionada en el Capítulo I.

*Configuración (a).* Como se dijo, esta configuración no implica ninguna contribución a la energía por parte de la anisotropía ni del intercambio. Luego en la ecuación (2.19)  $g_{an} = g_{ex} = 0$ . Por otra parte si asumimos que el cuerpo es una esfera con factor demagnetizante  $N = 1/3$ , luego,  $h_d = 1/3$  y

$$g_{(a)} = g_{ex} + g_{an} + g_d = 1/6. \quad (2.25)$$

Vemos que la densidad de energía es independiente del tamaño del cuerpo. Esto es una consecuencia directa de las interacciones dipolares de largo alcance.

*Configuración (b).* En esta configuración el cuerpo se divide en dos dominios, en cada uno de los cuales la magnetización apunta en la dirección del eje fácil. Los dominios se encuentran separados por una pared de ancho  $\Delta$ ; en esta región, la magnetización pasa gradualmente de apuntar hacia arriba a apuntar hacia abajo. Podemos suponer<sup>1</sup> que la rotación tiene lugar fuera del plano de la figura, en este caso las componentes de  $\mathbf{v}$  cambian del orden de 1 en una distancia del orden de  $\Delta/2$ ; luego, dentro de la pared de dominio  $(\nabla\mathbf{v})^2 \sim 8/\Delta^2$ . Teniendo en cuenta que la pared ocupa una fracción  $\sim \Delta/R$  del volumen total de la esfera, la energía de intercambio de acuerdo con (2.19) es  $g_{ex} \sim (4l_{ex}^2/\Delta^2)(\Delta/R)$ . La pared de dominio también supone cierta energía de anisotropía; en presencia de anisotropía uniaxial la función  $f(\mathbf{v})$  de acuerdo a las ecuaciones (2.21) y (2.8) está dada por  $f = \text{sen}^2(\theta/2)$ . El promedio de  $\text{sen}^2\theta$  es un factor de 1/2 con lo cual  $g_{an} = (\kappa/4)(\Delta/R)$ . Por último, se espera que la energía magnetostática se encuentre sustancialmente reducida por la formación de los dominios, de modo que podemos despreciar este efecto, *i.e.*  $g_d \sim 0$  (de todas maneras las conclusiones no dependen críticamente de estas simplificaciones). En resumen:

$$g_{(b)} = g_{ex} + g_{an} + g_d = \frac{1}{R} \left( \frac{4l_{ex}^2}{\Delta} + \frac{\kappa\Delta}{4} \right). \quad (2.26)$$

Existe una sustancial diferencia entre este caso y el discutido anteriormente. En la última configuración considerada existe un parámetro adicional, el ancho de pared  $\Delta$ , que está por el momento indeterminado. El valor de  $\Delta$  está controlado por el requisito de que la energía de una dada configuración sea la menor posible. Dentro de la pared existe una concentración de energía de anisotropía y de intercambio; vemos de la ecuación (2.26) que la energía de intercambio disminuye cuando se incrementa  $\Delta$  a causa de que se involucran gradientes menores, mientras que lo opuesto ocurre con la anisotropía dado que el volumen en el que  $\mathbf{v}$  apunta fuera del eje fácil aumenta con  $\Delta$ . La configuración de mínima energía se obtiene para  $dg/d\Delta = 0$ . Esto da como solución:

$$\Delta = \frac{4l_{ex}}{\sqrt{\kappa}} = 4l_w, \quad (2.27)$$

donde  $l_w = \sqrt{\frac{A}{K_1}}$ . Esta longitud da el orden de magnitud del ancho de la pared que separa los dos dominios. Reemplazando la ecuación (2.27) en (2.28) obtenemos la energía de la configuración de dominios

---

<sup>1</sup>Este punto se verá con mayor detalle en la próxima sección.

$$g_{(b)} = \frac{2l_{ex}\sqrt{\kappa}}{R} = \frac{2l_D}{R}, \quad (2.28)$$

donde  $l_D = 2\mu_0 \frac{\sqrt{AK_1}}{J_s^2}$ . Hay que notar que para que una configuración de dominios exista, el ancho de pared tiene que ser menor que el tamaño del cuerpo. De acuerdo a la ecuación (2.27) esto ocurre para  $R > 2\Delta$ , y es en este intervalo que la ecuación (2.28) tiene significado. Para tamaños menores, la pared tiende a ocupar todo el cuerpo y la configuración (b) se vuelve indistinguible de la configuración (c).

*Configuración (c).* Sin entrar en detalles de cómo es la configuración de tipo vórtice, notamos que el efecto del intercambio y de la anisotropía se encuentra extendido en todo el cuerpo. Entonces esta es una situación análoga a considerar  $\Delta \cong 2R$ . Debido a que en (c) también esperamos una contribución despreciable de la energía magnetostática y además esperamos que la configuración (b) se transforme suavemente en (c) a medida que disminuimos el tamaño del cuerpo, tomamos la expresión de la energía obtenida para (b) –ecuación (2.26)– y sustituimos  $\Delta$  por  $2R$ . Luego:

$$g_{(c)} = g_{ex} + g_{an} + g_d = \frac{2l_{ex}^2}{R^2} + \frac{\kappa}{2}. \quad (2.29)$$

Veamos ahora cuáles son las consecuencias de estas estimaciones en el caso de materiales magnéticos duros y blandos.

*Materiales magnéticos blandos* ( $\kappa = 0, 1$ ) Vemos que cuando el cuerpo es suficientemente pequeño, el estado de magnetización uniforme es definitivamente el estado de menor energía. Variar la magnetización en distancias menores a la longitud de intercambio emplea demasiada energía y no es favorable. Si incrementamos el tamaño del cuerpo, pero nos mantenemos próximos a la longitud de intercambio nos encontraremos en la situación (c) ya que no podemos definir una región de transición como en (b). El radio de la esfera para la transición de (a) hacia (c) se obtiene igualando  $g_{(a)} = g_{(c)}$  –ecuaciones (2.25) y (2.29)–. Luego,

$$R_{c1} = \frac{2\sqrt{3}}{\sqrt{1-3\kappa}} l_{ex}. \quad (2.30)$$

Vemos que cuando  $\kappa = 1/3$ ,  $R_{c1} \rightarrow \infty$ . Esta divergencia indica que la anisotropía es demasiado grande como para que una estructura de vórtice exista. En este sentido  $\kappa = 1/3$  parece ser un límite natural entre un material magnético duro y blando. Cuando  $R > 2l_{ex}$  la configuración de dominios (b) es también posible. Para valores grandes de  $R$  la configuración (b) está más favorecida que (c) pero ambas configuraciones son muy cercanas y no puede extraerse una conclusión cualitativa recordando que se despreciaron las contribuciones magnetostáticas. Además, otras configuraciones que involucren más dominios o configuraciones tipo vórtice complicadas son también posibles y pueden ser más eficientes. Es decir, existen otros aspectos que están más allá de esta primera aproximación.

*Materiales magnéticos duros* ( $\kappa > 1$ ). Aquí la situación es cualitativamente diferente; la configuración uniforme es aún la configuración de menor energía para tamaños pequeños, pero la estructura tipo vórtice está descartada por su elevado costo energético de anisotropía. La estructura de dominios tiene una energía menor cuando el cuerpo tiene un tamaño que excede un valor crítico  $R_{c2}$  para el cual  $g_{(a)} = g_{(b)}$  –ecuaciones (2.25) y (2.28)–. Encontramos que  $R_{c2} \cong 12l_D$ ; en realidad, este valor es algo mayor si se incluyen contribuciones magnetostáticas en la configuración de dominios. De todas maneras vemos que  $l_D$  es una longitud característica que determina el tamaño crítico para la formación de dominios.

Resumiendo, si un cuerpo es suficientemente pequeño tiende a estar uniformemente magnetizado en una de sus direcciones de fácil magnetización. Cuando su tamaño aumenta se forman patrones complicados de magnetización con la finalidad de hallar un compromiso entre las energías de intercambio, de anisotropía y magnetostática. En el caso de materiales magnéticos duros no se esperan configuraciones tipo vórtice. Se pueden definir algunas longitudes características que permiten determinar el rango en que ciertas configuraciones magnéticas son permitidas. De este modo se tiene que  $l_{ex}$  define una longitud determinada por la competencia entre la energía de intercambio y magnetostática cuando la energía de anisotropía se puede despreciar. El parámetro  $l_w$ , definido por la competencia entre la energía de intercambio y de anisotropía, define un ancho de pared óptimo y finalmente  $l_D$ , que determina un tamaño crítico para la formación de dominios en materiales ferromagnéticos duros, e involucra a las tres energías *i.e.* magnetostática de anisotropía e intercambio. Se debe destacar que la transición de partícula monodominio a multidominio sólo tiene sentido en materiales duros, pues en los blandos existe la posibilidad de un estado intermedio que consiste en una estructura de vórtices.

## 2.2 Campos críticos de reversión de la polarización

### 2.2.1 Campos de nucleación en una partícula monodominio

Como se discutiera anteriormente, un material ferromagnético que tenga dimensiones inferiores a un valor característico, del orden de los nanómetros o micrones según el material de que se trate, presenta una magnetización uniforme que apunta en una dada dirección de fácil magnetización. Al aplicar un campo magnético inverso, estas partículas monodominios invierten su magnetización de modo irreversible sólo si el campo alcanza un valor crítico. Estos valores de campo crítico se denominan campos de nucleación y dependen de los parámetros intrínsecos del material, así como de la forma y tamaño de las partículas. Bajo ciertas condiciones es posible determinar los valores de estos campos críticos a partir soluciones analíticas de las ecuaciones micromagnéticas, resultando que estos valores dependen de la configuración magnética o modo particular en que se inicia la reversión de la magnetización. Los campos de nucleación de partículas monodominio son, en general, obtenidos por la linealización de las ecuaciones micromagnéticas, para geometrías simples tales como cilindros, esferas o elipsoides de revolución [Brown 45]. Los campos de nucleación dependen del modo particular en que se inicia la reversión de la magnetización. Los tres modos más importantes para la reversión son la rotación homogénea, y los modos inhomogéneos de *curling* y *buckling* ([Aharoni 58] [Aharoni 62]), como se esquematiza en la figura 2.2.

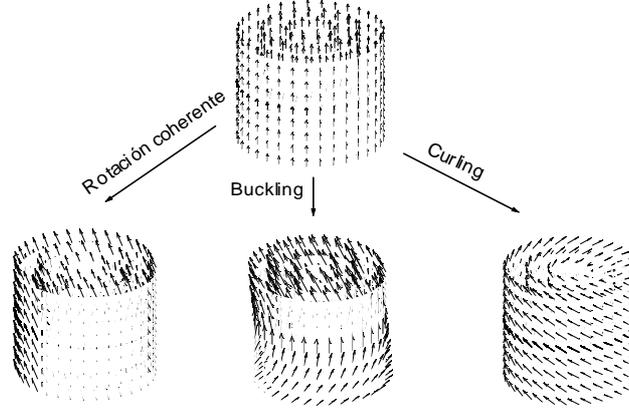


Figura 2.2: Distintos modos de inversión en partículas monodominio cuya forma exterior corresponde a un elipsoide de revolución.

### Rotación Homogénea

Este modo de inversión es el más sencillo de tratar y es importante porque es el modo que opera cuando las partículas son lo suficientemente pequeñas. Por otra parte, un ensamble de estas partículas constituye un sistema de Stoner-Wohlfarth que es un sistema de referencia para el estudio de otros sistemas más complejos. La principal característica de la rotación homogénea consiste en que durante la reversión de la magnetización los espines se encuentran alineados entre sí y, por esta razón, no hay contribuciones a la energía por parte del intercambio ni de campos demagnetizantes originados en el interior del cuerpo *i.e.*  $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$ . Esto es equivalente a decir que un único vector magnetización es suficiente para describir el estado magnético de todo el sistema. 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. En estas condiciones y en un elipsoide de revolución el campo magnetostático tiene una forma simple y se expresa como:

$$\mu_0 H_{d,x} = -N_{\perp} J_s v_x \quad (2.31)$$

$$\mu_0 H_{d,z} = -N_{\parallel} J_s v_z \quad (2.32)$$

donde  $N_{\parallel}$  y  $N_{\perp}$  son los factores demagnetizantes paralelo y perpendicular al eje  $c$  (ver figura 2.3), siendo  $v_x = \sin \varphi$  y  $v_z = \cos \varphi$ , las componentes del versor que apunta en la dirección de  $J$ .

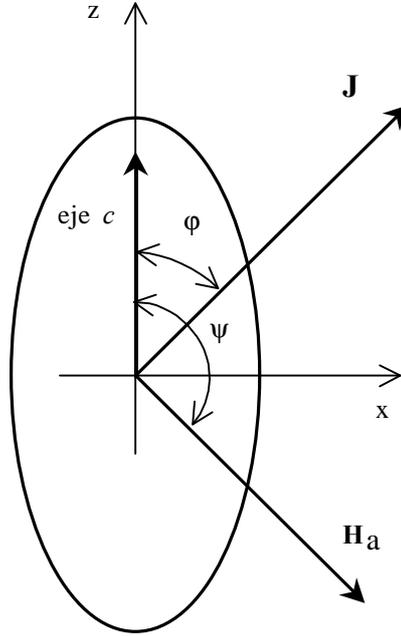


Figura 2.3: Proyección en el plano  $x - z$  de un elipsoide de revolución que revierte su magnetización por el modo de rotación coherente.

Asumiendo que se trata de un cristal uniaxial donde además el eje de fácil magnetización  $c$  apunta en la dirección del eje de revolución del elipsoide, la energía de anisotropía magnetocristalina se expresa como:

$$\phi_{an} = K_1 v_x^2. \quad (2.33)$$

Finalmente, resolviendo las ecuaciones micromagnéticas que resultan de minimizar la energía libre –ecuación (2.16)– [Kronmüller 91], se obtiene que el campo de nucleación de este modo de inversión, para campo aplicado antiparalelo  $\psi = \pi$  (figura 2.3), es:

$$H_N = \frac{2(K_1 + K_d)}{J_s}, \quad (2.34)$$

donde  $K_d = \frac{J_s^2}{2\mu_0}(N_{\perp} - N_{\parallel})$  tiene en cuenta la anisotropía de forma, de origen magnetostático, que se anula en el caso de una esfera.

Si se considera una segunda constante de anisotropía  $K_2$  en el desarrollo de la energía de anisotropía se obtiene la misma expresión anterior para el campo de nucleación, salvo cuando  $(K_1 + K_d) < 4K_2$ , en cuyo caso [Kronmüller 91]:

$$H_N^p = \frac{4}{3\sqrt{6}} \frac{K_2}{J_s} \left[ 2 + \frac{K_1 + K_d}{K_2} \right]. \quad (2.35)$$

En esta situación se produce una rotación reversible antes de que la magnetización dé un salto (salto de Barkhausen) y se invierta irreversiblemente. El salto de Barkhausen ocurre a un ángulo  $\varphi_o$  dado por

$$\text{sen}^2 \varphi_o = \frac{1}{6} \left[ 4 - \frac{K_1 + K_d}{K_2} \right]. \quad (2.36)$$

### Campos oblicuos

Otra posibilidad es considerar un campo oblicuo ( $\psi \neq \pi$ )  $K_2 = 0$  en cuyo caso el campo de nucleación está dado por

$$H_N = \frac{2(K_1 + K_d)}{J_s} [\text{sen}^{2/3} \psi_o + \cos^{2/3} \psi_o]^{-3/2}, \quad (2.37)$$

donde  $\psi_o = \pi - \psi$  es el ángulo que forma el campo con el eje negativo de fácil magnetización y el ángulo para el cual ocurre la nucleación es tal que

$$\text{tg} \varphi_o = (\text{tg} \psi_o)^{1/3}. \quad (2.38)$$

En este caso nuevamente ocurre un proceso reversible antes de que la magnetización se invierta por completo. Estas expresiones fueron obtenidas originalmente por Stoner y Wohlfarth [Stoner 48].

### Rotación inhomogénea modo *Curling*

Este modo de reversión está caracterizado por ser nulos los campos desmagnetizantes. Esta condición es satisfecha al exigir que se anulen las cargas en volumen y superficiales, es decir, que  $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$  y que  $\mathbf{J} \cdot \mathbf{n} = 0$ . En la figura 2.2, se puede observar que en toda la partícula la componente radial de  $\mathbf{J}$  es nula y que se satisfacen las dos condiciones anteriores en un cilindro. Resolviendo las ecuaciones micromagnéticas linealizadas en un cilindro de radio  $R$  (se toma un cilindro por simplicidad) se tiene que el campo de nucleación está dado por

$$H_N = \frac{2K_1}{J_s} + \frac{2A}{J_s} \left( \frac{1,84}{R} \right)^2. \quad (2.39)$$

Se ve que esta ecuación no contiene términos de campos desmagnetizantes, pero debido a que se trata de un modo no homogéneo de inversión incluye un término de energía de intercambio, el cual depende del diámetro de la partícula. Por esta razón, el campo de nucleación de este modo requiere de grandes energías de intercambio para tamaños de partículas pequeñas –de hecho el campo de nucleación se incrementa como  $1/R^2$ – lo cual hace que el campo de nucleación supere al de rotación homogénea, *i.e.* que en estas partículas la rotación homogénea controla el proceso de inversión.

### **Buckling**

Los dos modos de inversión anteriormente discutidos describen casos extremos; uno con energía de intercambio nula y otro con energía magnetostática nula. Aharoni y Shtrickman [Aharoni 58] mostraron que existe otro modo intermedio denominado *buckling* para el que se obtiene un campo de nucleación algo menor. Este modo 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. Como para radios grandes este modo da un campo de nucleación mayor al de *curling* este modo es de poca importancia práctica.

### **2.2.2 Campos críticos para partículas multidominio**

Se denominan partículas multidominio a aquellas en las que la configuración espacial de la magnetización  $\mathbf{J}$  consiste, en general, en una serie de dominios separados entre sí por zonas de transición, llamadas paredes. La respuesta al campo externo en este tipo de partículas viene dada por procesos de formación y aniquilación de dominios, rotación uniforme, movimiento de paredes, etc.

Como se viera cuando se discutieron los términos de la energía libre de la ecuación (2.24), en cierto rango de dimensiones de un sistema ferromagnético, la teoría micromagnética posibilita la formación de dominios como una alternativa para la reducción de la energía libre del sistema. La teoría de dominios, que es anterior a la formulación del micromagnetismo, tiene como hipótesis fundamental suponer *a priori* la existencia de dominios y paredes, determinando luego la configuración particular de los dominios, mediante la reducción de la energía magnetostática y la extensión de las paredes.

#### **Pared de Bloch**

La situación a considerar es la que se muestra en la figura 2.4 donde se tienen dos dominios de magnetización uniforme y una región de transición para la magnetización de uno a otro dominio. Se asume un dominio que tiene su magnetización dirigida en la dirección  $+z$ , que es la dirección de magnetización fácil de un cristal uniaxial, y el otro en la dirección  $-z$ . En la región intermedia la magnetización rota en el plano  $y-z$  de modo de lograr una transición continua de un dominio a otro <sup>2</sup>. La densidad de energía de esta pared resulta [Bertotti 98]

$$g_B = 2K_1 \sin^2 \theta(x) = 2K_1 \left( \cosh \frac{x}{l_w} \right)^{-2}. \quad (2.40)$$

Esta expresión tiene valores apreciables en el intervalo  $\pi/2 \leq x/l_w \leq \pi/2$  lo que permite definir el ancho de una pared de Bloch como

$$\delta_B = \pi l_w = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}}. \quad (2.41)$$

---

<sup>2</sup>Esta suposición es razonable pues de esta manera  $\nabla \cdot \mathbf{J} = 0$  y se evita la formación de polos magnéticos.

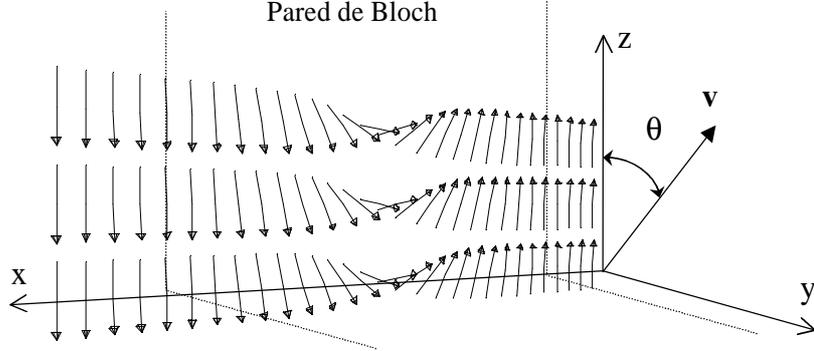


Figura 2.4: Esquema de una pared de Bloch entre dos dominios con magnetización apuntando lo largo de  $z$  y  $-z$ . La magnetización rota en el plano  $y-z$ .

Finalmente, integrando la ecuación (2.43) se obtiene la energía superficial  $\gamma_B$  de la pared de Bloch, que resulta:

$$\gamma_B = 4\sqrt{AK_1}. \quad (2.42)$$

Este parámetro ya se había obtenido anteriormente en la discusión cualitativa, donde se tabularon valores para distintos materiales (ver tabla 2.1); vemos ahora que es un indicativo de la energía por unidad de área de una pared.

### Desplazamiento de paredes

Cuando se aplica un campo externo  $H_a$ , la densidad de energía de interacción de un dominio con magnetización  $\mathbf{J}_i$  y dicho campo es  $\mathbf{J}_i \cdot \mathbf{H}_a V$ , donde  $V$  es el volumen del dominio. Si la pared que separa los dominios  $i$  y  $j$  se mueve rígidamente una distancia  $z$ , la variación de energía del sistema viene dada por  $S\delta z(\mathbf{J}_i - \mathbf{J}_j) \cdot \mathbf{H}_a$ , siendo  $S$  la superficie de la pared. Así, se puede considerar que el efecto del campo es equivalente a una presión sobre la pared de valor  $(\mathbf{J}_i - \mathbf{J}_j) \cdot \mathbf{H}_a$  que tenderá a desplazarla de forma tal que se incremente el volumen de los dominios cuya dirección de magnetización es más próxima a la del campo aplicado. En un cristal perfecto cualquier campo externo, por pequeño que sea, hace que la pared se desplace libremente. Sin embargo, en un material real existen defectos en la red cristalina que dificultan el movimiento de las paredes. Estos defectos pueden ser de muchos tipos: inclusiones, bordes de grano, dislocaciones, vacantes a nivel atómico, tensiones, etc. Para estudiar la dinámica de paredes, la teoría de dominios supone, en principio, que la pared es plana y se mueve rígidamente en una determinada dirección  $z$ . La microestructura del material se tiene en cuenta a través de la dependencia de la energía por unidad de área de la pared  $\gamma$  con  $z$ . Para una pared de  $180^\circ$  y un campo externo  $H_a$  paralelo a la pared, la energía por unidad de área del sistema viene dada por

$$w = \gamma(z) - 2J_s H_a \Delta z. \quad (2.43)$$

donde  $z$  es el desplazamiento de la pared con respecto a su posición de equilibrio para  $H_a = 0$ . Para un campo  $H_a$  dado, el estado de equilibrio se determina resolviendo la ecuación

$$\frac{dw}{dz} = \frac{d\gamma}{dz} - 2J_s H_a = 0. \quad (2.44)$$

Este modelo de pared rígida unidimensional tiene las propiedades de un modelo de histéresis y es formalmente análogo a la teoría de Stoner-Wohlfarth para partículas monodominio. Si se supone que, en una determinada zona de un material, la energía de la pared tiene una dependencia con la posición como la representada en la curva continua de la figura 2.5, se tiene que cuando  $H_a = 0$ , la energía total  $W$  coincide con  $w$ , pero para  $H_a \neq 0$  la curva  $W(z)$  se ve modificada por el término de interacción con el campo como se indica en la figura. Si la pared se encuentra inicialmente en el estado de equilibrio  $E$  y se aplica un campo externo que varía lentamente, el sistema evoluciona pasando por sucesivos estados de equilibrio. El resultado es una curva como la representada en la figura 2.6, donde cada estado de equilibrio  $z_0$  ha sido obtenido resolviendo la ecuación (2.44). Se observa que, a medida que se incrementa el campo la pared se desplaza reversiblemente hacia la derecha hasta que se alcanza un punto crítico  $H_c$  (en este caso  $H_c = 1,7273$ ) para el cual tiene lugar un desplazamiento irreversible. Dicho desplazamiento se denomina salto de Barkhausen.

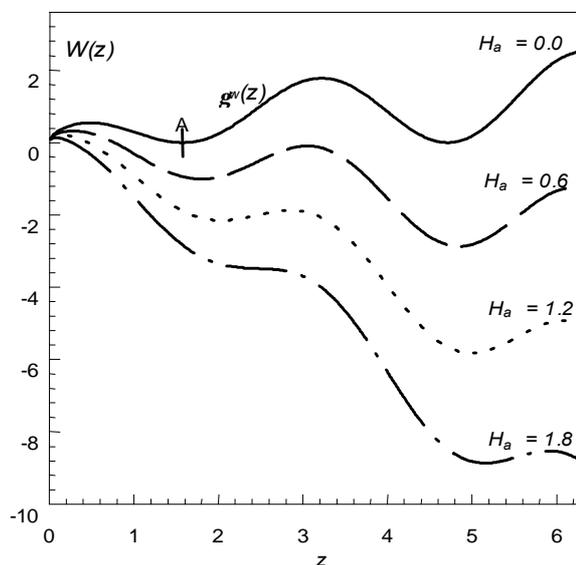


Figura 2.5: Variación esquemática de la energía total  $W$  con la posición de la pared  $z$  para varios campos externos. Se ha supuesto  $w(z) = z/2\cos 2z$  y  $J_s = 1$ . La forma de  $w(z)$  no tiene justificación física alguna y se ha elegido únicamente como ejemplo ilustrativo.

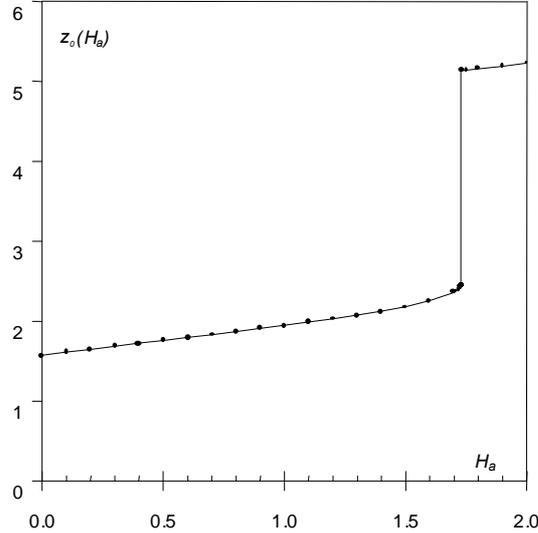


Figura 2.6: Posición de equilibrio de la pared para cada campo externo aplicado correspondiente a la figura 2.5 Se supone que el sistema se encuentra inicialmente en el estado  $E$  (figura 2.5) y que evoluciona hacia el estado de equilibrio más cercano.

La mayor dificultad que se plantea en el formalismo de pared rígida consiste en determinar la forma funcional de  $w(z)$  partiendo de consideraciones físicas. Además, el modelo no tiene en cuenta la estructura de la pared a lo largo de la dirección de movimiento  $z$ ; este parámetro puede ser relevante si el ancho de la pared es comparable al tamaño de la inclusión. En segundo lugar, tampoco se considera el efecto de posibles deformaciones de la pared en el proceso de interacción; se sabe que las paredes tienen cierta flexibilidad y que este grado de libertad puede disminuir considerablemente el campo coercitivo. Respecto a este último punto se pueden dar tres situaciones:

- La pared se mueve rígidamente.
- La pared se curva en la dirección perpendicular a la magnetización.
- La pared se distorsiona completamente.

Las situaciones correspondientes al primer y tercer punto tienen particular relevancia y se conocen como condición de anclaje débil y fuerte, respectivamente.

### Anclaje débil

En condición de anclaje débil la pared se desplaza sin deformarse. Cualquier deformación de la pared tendiente a minimizar la energía de interacción con los centros de anclaje, resulta

inconveniente por el incremento de energía asociado a una mayor extensión de la pared. En una primera aproximación la condición que debe satisfacer un material para encontrarse en el régimen de anclaje débil es [Gaunt 83]<sup>3</sup>:

$$\beta_0 = \frac{3f}{2\pi\gamma 4b} < 1, \quad (2.45)$$

donde  $f$  es la fuerza máxima que ejerce cada anclaje,  $\gamma$  la energía por unidad de área de la pared y  $4b$  es una longitud que determina el alcance del centro de anclaje. Desde el punto de vista del anclaje de paredes el campo coercitivo puede ser estimado como el campo para el cual pequeños incrementos del campo dan como resultado una variación apreciable en la posición de las paredes. Este campo crítico  $H_0$  en el caso de anclaje débil resulta [Gaunt 83]:

$$H_0 = \frac{8}{31} \frac{f^2 \rho}{\gamma J_S} \left( \frac{\delta}{4b} \right)^2, \quad (2.46)$$

donde  $\rho$  es la densidad de centros de anclaje,  $\delta$  es el ancho de la pared ( $\delta \leq 4b$ ) y  $J_S$  la polarización de saturación.

### Anclaje fuerte

Si la condición dada por la ecuación (2.44) no se satisface el sistema se encuentra en el régimen de anclaje fuerte y las paredes se curvan antes de desanclarse. En este caso la energía adicional que implica curvar las paredes se compensa con una disminución en la energía de interacción de la pared con los centros de anclaje. El campo crítico de inversión en este régimen es:

$$H_0 = \frac{3f^2 \rho}{4\pi\gamma J_S}. \quad (2.47)$$

## 2.3 Sistema de Stoner-Wohlfarth

Los análisis llevados a cabo anteriormente corresponden a partículas individuales; una aproximación a un sistema real debe considerar un sistema formado de muchas de estas partículas. Si la interacción entre las partículas puede despreciarse, se tiene una colección de unidades independientes y las propiedades del sistema resultan de la superposición de la contribución de cada partícula. Esta situación está completamente caracterizada por la distribución de probabilidad  $P(\mathbf{n}; K_1)$  de tener una partícula con eje fácil apuntando en la dirección  $\mathbf{n}$  y constante de anisotropía  $K_1$ . Los resultados para estos sistemas se derivan en el trabajo original de Stoner y Wohlfarth [Stoner 48].

---

<sup>3</sup>Esta estimación no considera los efectos desmagnetizantes asociados a la curvatura de las paredes, pero es apropiada cuando la densidad de centros de anclaje es elevada.

### 2.3.1 Lazos de histéresis

El caso más simple es aquel en que la distribución de orientaciones es completamente anisotrópica y se tiene un único valor para la constante de anisotropía  $K_1$ . Luego  $P(\mathbf{n}; K_1)$  se reduce simplemente a  $1/4\pi$ . Por lo tanto, el lazo de histéresis promedio se obtiene integrando sobre todas las orientaciones posibles los lazos de histéresis individuales de las partículas –ecuación (2.34)–; el resultado se muestra en la figura 2.7.

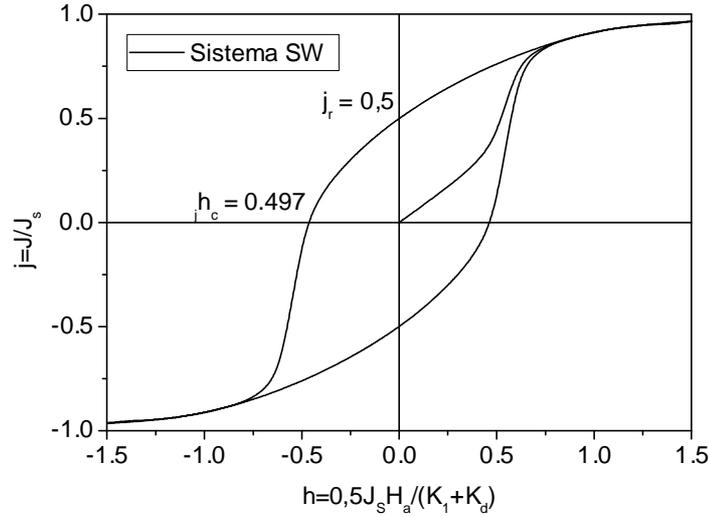


Figura 2.7: Lazo de histéresis y curva de magnetización inicial de un sistema de Stoner-Wohlfarth.

La coercitividad, como se indica en la figura 2.7 es de

$$JH_c = 0,497 \times \frac{2(K_1 + K_d)}{J_s} = 0,479 \times H_N, \quad (2.48)$$

es decir que es casi la mitad del campo de nucleación de una partícula antiparalela al campo. Como el campo de nucleación mínimo según la ecuación (2.37) es  $0,5H_N$ , la magnetización se reduce a cero en un proceso completamente reversible. De hecho puede observarse un escalón cuando el campo pasa el valor de  $0,5H_N$  que da lugar al inicio de los procesos irreversibles. La remanencia reducida  $j_r = J_r/J_s$  es

$$j_r = \frac{1}{2}. \quad (2.49)$$

La curva de magnetización inicial en la figura 2.37 se obtiene a partir de un estado en el que las orientaciones de la magnetización de las partículas en direcciones opuestas son idénticamente probables.

### 2.3.2 Curvas de Remanencia

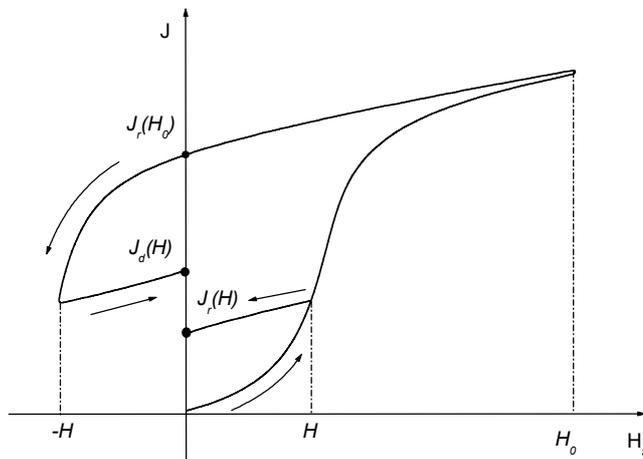


Figura 2.8: Historia de campo aplicado que genera  $J_r$  y  $J_d$ .

Una partícula monodominio con anisotropía uniaxial, bajo un campo aplicado  $\mathbf{H}_a = 0$ , puede ocupar dos estados equivalentes de magnetización opuesta. La dirección de la magnetización está determinada únicamente por el eje de anisotropía, mientras que la historia del campo aplicado determina cuál de las orientaciones opuestas es la verdadera. Si se aplica un campo magnético a una partícula de un ensamble de Stoner-Wohlfarth, la energía libre de una partícula de volumen  $V$ ,

$$G = VK_1 \sin^2 \varphi - H_a J_s \cos(\varphi - \psi), \quad (2.50)$$

tiene en general (siempre que  $H_a < H_N(\psi)$ ) dos estados de mínima energía (figura 2.9). Las propiedades magnéticas de un conjunto de partículas no interactuantes en el estado de remanencia, es decir  $\mathbf{H}_a = 0$ , es el resultado de dos factores: la distribución de los ejes de anisotropía y la distribución de las partículas sobre sus estados de energía mínima. Estas consideraciones tienen un resultado importante que se puede verificar experimentalmente. Se parte de un estado desmagnetizado, que se puede definir como aquel donde la probabilidad de encontrar una partícula en uno de sus dos mínimos de energía equivalentes es  $1/2$ . Se considera entonces el comportamiento del ensamble bajo la acción de varios campos aplicados a lo largo de una dirección fija; primero se aplica un campo  $H_0$  y luego éste se quita. Por efecto del campo aplicado un número de partículas se mueve de un mínimo a otro de energía y cuando se anula el campo éstas no retornan a su dirección original y permanecen en este nuevo estado. La remanencia adquirida por el sistema, (ver figura 2.9) refleja el resultado de ese proceso de inversión. Debido a la simetría de los lazos de histéresis de cada partícula individual, si ahora se aplica un campo magnético de la misma magnitud en este estado  $J_r(H_0)$  se tiene que la polarización de las partículas retorna a la dirección original cuando el campo  $H_a$  alcanza el valor  $H_0$ . Por otra

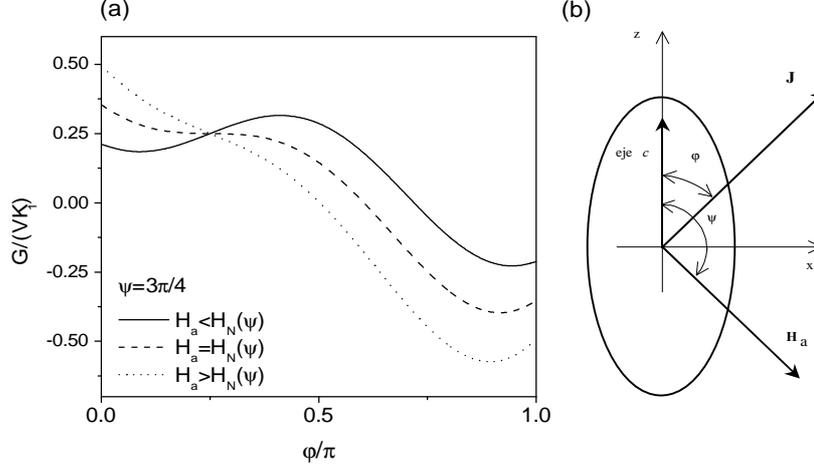


Figura 2.9: (a) Energía de una partícula en función de la orientación de la polarización  $J$  para distintos campo aplicados. (b) Esquema de la configuración empleada para obtener las curvas de la figura (a).

parte si los mínimos locales están igualmente distribuidos en el estado desmagnetizado, el estado  $J_r(H_0)$  contiene un conjunto de partículas que no fueron afectadas por la historia previa del campo aplicado y no se verán afectadas mientras el campo aplicado se encuentre en el intervalo  $-H_0 \leq H_a \leq H_0$ .

### 2.3.3 Relaciones de Wohlfarth y gráficos de Henkel

Si se aplica un campo  $H_a$  ( $-H_0 \leq H_a \leq H_0$ ) en sentido contrario al campo  $H_0$  aplicado inicialmente y luego se quita, se obtiene una configuración remanente con una polarización  $J_r(H_a) - J_r(H_0)$ . Wohlfarth [Wohlfarth 58] ha demostrado que:

$$J_r(H_0) - J_d(H_a) = 2J_r(H_a), \quad (2.51)$$

donde  $J_r(H_a)$  es la polarización remanente que resulta al quitar el campo de magnitud  $H_a$  durante el proceso de magnetización inicial del sistema.

Esta ley vale siempre que  $-H_0 \leq H_a \leq H_0$ ; si  $H \geq H_0$  se tiene  $J_d(H) = -J_r(H)$ . La expresión (2.51) se conoce como la relación de Wohlfarth, que vale sin importar si se trata de un conjunto de partículas orientadas o isotrópicas. Las siguientes restricciones limitan su validez:

1. Las partículas deben ser monodominios, dado que se consideran dos mínimos equivalentes de la energía, con estados de magnetización con direcciones opuestas.
2. Las partículas no deben interactuar entre sí, debido a que se utiliza la simetría de cada partícula, lo que vale cuando no existen campos de interacción diferentes al campo externo.

Dado que la primera hipótesis es en general fácil de verificar, si la relación no se cumple se concluye que deben existir interacciones entre las partículas monodominio. De hecho estas relaciones son una herramienta útil para el estudio de las interacciones. Los gráficos de  $J_d(H)$  en función de  $J_r(H)$  se conocen como gráficos de Henkel. Las desviaciones de la ecuación (2.51) a distintos campos se representan convenientemente en lo que se conoce como gráficos de  $\Delta J$ , en los cuales la cantidad  $\Delta J = J_d(H) - [J_r(H_0) - 2J_r(H)]$  se grafica en función de  $H_a$ .

## Capítulo 3

# Relajación térmica de la magnetización

### Introducción

Las descripciones de los diferentes procesos de magnetización discutidos en el capítulo anterior no consideran el efecto de las fluctuaciones térmicas *i.e.* se asume que la temperatura es cero y que la histéresis es independiente de la velocidad de variación del campo aplicado. Los efectos térmicos se pueden separar, a grandes rasgos, en dos tipos distinguibles conceptualmente. Un tipo se conoce como *after-effect* difusivo o *after-effect* reversible y el otro como viscosidad magnética o *after-effect* por fluctuaciones térmicas. En el primer caso, ciertos defectos estructurales sufren cambios en el tiempo con la finalidad de reducir la energía de la configuración magnética de los dominios; en el segundo caso los defectos estructurales se asumen inmóviles, y es la estructura magnética la que sufre modificaciones con la finalidad de reducir la energía magnética. En este capítulo se discuten los efectos térmicos de este último tipo pues, como se verá, estos efectos proveen información sobre los mecanismos de magnetización.

### 3.1 Viscosidad magnética

La viscosidad magnética es el resultado de la aproximación de un sistema magnético a su equilibrio termodinámico. En el equilibrio, el sistema debe estar en la vecindad de un mínimo de la energía libre. Cuando la energía tiene una estructura complicada, el sistema es atrapado en mínimos locales de energía por tiempos largos y sólo las fluctuaciones térmicas posibilitan cambios en el sistema a estados vecinos. A través de esta secuencia de cambios el sistema se mueve progresivamente hacia estados de menor energía y modifica en consecuencia su magnetización. La velocidad con que se efectúa este proceso depende de la estructura particular del paisaje energético, *i.e.* de la distribución de mínimos de energía, de las barreras de activación y de la temperatura.

La relajación térmica tiene dos consecuencias principales: una es que la magnetización cambia aun si el campo magnético externo se mantiene constante y la otra es que la forma del lazo de histéresis depende de la tasa de variación temporal del campo aplicado (velocidad de campo).

Esto último se debe a que la velocidad de campo modifica el tiempo que pasa el sistema en frente de una dada barrera y en consecuencia modifica la probabilidad de transición de la barrera por fluctuaciones térmicas.

### 3.1.1 Experiencias de viscosidad magnética

Un experimento de viscosidad magnética a campo constante se realiza como se muestra en la figura 3.1.

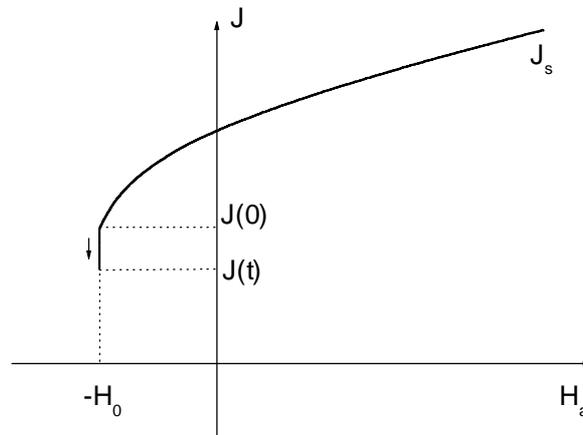


Figura 3.1: Diagrama  $H_a$  vs  $J$  de un experimento de de viscosidad magnética.

Inicialmente se aplica un gran campo magnético para saturar la muestra (suponemos que es positivo). Luego el campo se invierte instantáneamente a algún valor negativo  $-H_0$ , que se mantiene constante un tiempo dado  $t_e$ . Debido a la inversión del campo, la magnetización decrece desde el valor de saturación  $J_s = J(H \rightarrow \infty)$  hasta algún valor  $J(0)$  que corresponde al valor inicial de la curva de relajación. Finalmente se mantiene constante el campo  $H_0$  durante el tiempo que dura la experiencia, obteniendo la curva de relajación  $J$  vs  $t$ .

#### Curvas de relajación

Es común encontrar un decaimiento logarítmico de la magnetización en función del tiempo, que se puede expresar como:

$$J(t) = K - \mu_0 S \ln(t/t_0), \quad (3.1)$$

donde no es posible dar un significado independiente a  $K$  y  $t_0$ , ya que un cambio en  $t_0$  no puede distinguirse de un corrimiento en  $K$ . La información del material se encuentra en el coeficiente de viscosidad  $\mu_0 S$ . El problema consiste en determinar los valores de  $\mu_0 S$  bajo diferentes condiciones.

La Ec. 3.1 es evidentemente una aproximación, aplicable a un intervalo de tiempos, ya que esta ecuación diverge a  $t = 0$  y  $t \rightarrow \infty$ . La descripción para tiempos cortos se puede mejorar usando la expresión,

$$J(t) = J(0) - \mu_0 S \ln(t/t_0 + 1), \quad (3.2)$$

donde  $J(0)$  es la polarización en el tiempo que se elige como el comienzo de la medida de viscosidad magnética. Contrariamente a la ecuación (3.1), las constantes  $t_0$  y  $J(0)$  tienen ahora distintos significados aunque no son parámetros intrínsecos del material; ambas son constantes empíricas relacionadas con los detalles de la ejecución de un experimento de viscosidad magnética. Aun con las correcciones, la Ec. 3.2 sólo describe el inicio de un experimento de viscosidad magnética, ya que diverge a  $t \rightarrow \infty$ . No obstante esto, es adecuada para los tiempos que se miden en el laboratorio. Como un último comentario se debe considerar que los parámetros  $J_0$  y  $t_0$  de la ecuación (3.2) dependen de la historia previa de campos aplicados, o de otra manera, de la rutina particular del experimento de viscosidad.

### 3.1.2 Relajación logarítmica

La viscosidad magnética tiene su origen en los saltos que el sistema realiza sobre barreras de energía con la finalidad de alcanzar estados de energías menores. La forma más sencilla del problema se presenta cuando hay sólo dos mínimos disponibles (*e.g.* una partícula de SW). Se puede ver que en este caso simple la relajación es exponencial [Bertotti 98]; evidentemente esta forma funcional no está de acuerdo con la expresión de la ecuación (3.2). La discrepancia aparece porque un sistema macroscópico presenta muchos grados de libertad que contribuyen simultáneamente. Estas contribuciones pueden venir de partículas diferentes en un ensamble o de diferentes regiones de la estructura de dominios en sistemas con paredes. Una aproximación conveniente consiste en describir estas situaciones mediante un conjunto de unidades biestables independientes. En otras palabras, se considera que el comportamiento metaestable del sistema, asociado a una energía libre complicada y con gran número de mínimos, puede describirse como la superposición de los comportamientos de muchos sistemas biestables. Esta es sólo una hipótesis de trabajo sin una justificación rigurosa.

#### Relajación en un sistema de unidades biestables

Sea una colección de unidades que son sistemas biestables, *i.e.* sistemas cuya energía libre muestra dos mínimos, tal como se muestra en la figura 3.2 (a), y sean (+) y (-) los mínimos de energía de una dada unidad. Cada unidad relaja del estado (+) al estado (-) siguiendo un ley exponencial con un tiempo de relajación  $\tau$  dado por [Bertotti 98]:

$$\frac{1}{\tau} \equiv \frac{2}{\tau_0} \cosh\left(\frac{\Delta G_u}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G_c}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

donde  $\Delta G_c = \frac{\Delta G_- + \Delta G_+}{2}$  y  $\Delta G_u = \frac{\Delta G_- - \Delta G_+}{2}$ . Si se ignoran posibles estados degenerados *i.e.*  $\Delta G_u \sim k_B T$ , la relajación se describe únicamente mediante la probabilidad de salto desde el mínimo de energía del estado (+) hacia el estado (-).

$$\tau(E) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{k_B T}\right); E = \Delta G_+ \quad (3.4)$$

$\tau_0$  es un parámetro difícil de estimar y puede depender de la temperatura; sin embargo, esa dependencia es despreciable frente a la dependencia exponencial en  $E/k_B T$ . Valores para  $\tau_0$  dentro del rango de  $10^{-12}$  hasta  $10^{-8}$  s son razonables dependiendo del sistema en particular de que se trate.

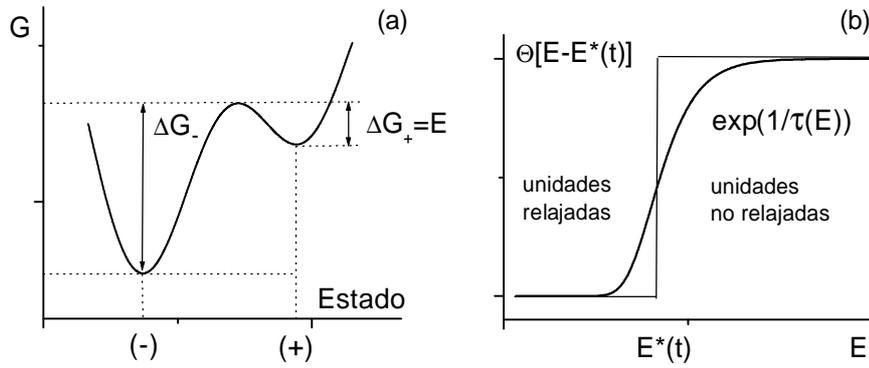


Figura 3.2: (a) Energía libre de una unidad biestable con sus parámetros característicos. (b) Gráfica de la función  $\exp(-t/\tau(E))$  donde se aprecia la similitud con una función escalón  $\Theta[E - E^*(t)]$  con  $E^*(t) = k_B T \ln(1 - t/\tau_0)$ .

La colección de unidades biestables se somete al siguiente experimento ideal. Primero se aplica un campo positivo grande que lleva al ensamble a su estado de saturación con magnetización  $J_s$ , donde todas las unidades ocupan el estado (+). En algún tiempo que se toma como  $t = 0$  se reduce instantáneamente el campo a  $-H_0$  (ver Fig. 3.1). Las unidades pueden dividirse en 3 grupos dependiendo del modo en que ellas reaccionan al decremento del campo. Uno de los grupos contiene las unidades para las cuales el estado (+) continúa siendo el estado de mínima energía aun después del cambio del campo; estas unidades no participan del proceso de relajación y pueden ser ignoradas. El segundo grupo consiste de aquellas unidades cuyo mínimo en el estado (+) es suprimido; esas unidades son las responsables del cambio de magnetización desde  $J_s$  a  $J(0)$ , que es la magnetización inicial del experimento de relajación. El tercer grupo consiste de unidades para las cuales el estado (+) se vuelve metaestable después del cambio en el campo. Esas son las unidades responsables de la relajación.

Si  $N$  es el número de unidades metaestables por unidad de volumen, la magnetización relajará a tiempos  $t > 0$  de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\Delta J(t) \equiv J(0) - J(t) = \int_0^\infty \Delta j(E) \left[ 1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau(E)}\right) \right] n(E) dE, \quad (3.5)$$

donde  $\tau(E)$  esta dado por la ecuación (3.4).  $\Delta j(E)$  es el cambio absoluto del momento magnético de la unidad cuya barrera de activación es  $E$  y  $n(E)dE$  es el número de unidades con barreras entre  $E$  y  $E + dE$  de modo que  $n(E)$  está normalizado:

$$\int_0^{\infty} n(E)dE = N. \quad (3.6)$$

La ecuación 3.5 involucra el producto  $\Delta j(E)n(E)$  de manera que puede expresarse en términos de una distribución de barreras efectiva:

$$p(E) = \frac{\Delta j(E)n(E)}{N\langle\Delta j\rangle} \left( \int_0^{\infty} p(E)dE = 1 \right), \quad (3.7)$$

donde  $\langle\Delta j\rangle$  es el cambio medio de momento magnético por unidad biestable;

$$\langle\Delta j\rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \Delta j(E)n(E)dE. \quad (3.8)$$

Finalmente, la ecuación (3.5) puede expresarse como:

$$\Delta J(t) = N\langle\Delta j\rangle \left[ 1 - \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-t}{\tau(E)}\right) p(E)dE \right]. \quad (3.9)$$

El argumento de la exponencial en la ecuación (3.9) es a su vez una exponencial de la energía. Esta exponencial en función de la energía muestra una transición en torno a una energía  $E^*$  tal que  $\tau(E^*) = t$ , semejando una función escalón (ver figura 3.2). Para precisar mejor definimos  $E^*$  tal que<sup>1</sup>  $\tau(E^*) = t + \tau_0$  luego resulta que:

$$E^*(t) = k_B T \ln(1 + t/\tau_0). \quad (3.10)$$

La exponencial en la ecuación (3.9) como dijimos se aproxima a una función escalón *i.e.* es cercana a 1 cuando  $E > E^*$  y cae a cero cuando  $E < E^*$ . Luego 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 podemos tomar en lugar de la exponencial la función escalón  $\Theta[E - E^*(t)]$ , figura 3.2 (b), de donde

$$\Delta J(t) = N\langle\Delta j\rangle \int_0^{E^*(t)} p(E)dE. \quad (3.11)$$

La ecuación (3.11) 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  $E^*(t)$

<sup>1</sup>El pequeño factor  $\tau_0$  se incluye por consistencia dado que para que exista relajacion  $t \geq \tau_0$

de modo logarítmico. Si introducimos el valor medio de la distribución de energías en el intervalo  $(0, E^*)$ :

$$p_{med}(E^*) = \frac{1}{E^*} \int_0^{E^*} p(E) dE, \quad (3.12)$$

podemos escribir la ecuación (3.11) como:

$$\Delta J(t) = N \langle \Delta j \rangle p_{med}(E^*) k_B T \ln(1 - t/\tau_0), \quad (3.13)$$

donde usamos la ecuación (3.10) para expresar  $E^*(t)$ .

La ecuación (3.13) tiene la misma estructura que la ecuación (3.2) e indica que se obtiene una relajación logarítmica, siempre que  $p(E)$  sea una distribución plana en el intervalo  $(0, E)$ . De este modo,  $p_{med}(E^*)$  es independiente de  $E^*$ , *i.e.* del tiempo. Notemos sin embargo que no hay una relación directa entre  $\tau_0$  y  $t_0$ . La ecuación (3.13) describe un experimento ideal, imposible de realizar en la práctica, donde el sistema se lleva al campo de medición de forma instantánea. En un experimento real es necesario un determinado tiempo para efectuar cambios en el campo y se mide en realidad  $J(t + t_0) - J(t_0)$  en lugar de  $J(t) - J(0)$ , de donde se tiene que  $t_0 \gg \tau_0$ .

### 3.1.3 Campo de fluctuaciones y volumen de activación

En la aproximación que se considera 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. Debido a que mediante esos mecanismos el sistema se encuentra con las mismas barreras de activación se espera que haya una relación entre ellos. El campo entra en juego a través de la relación entre la energía de activación  $E(H)$  y el campo  $H$ <sup>(2)</sup>.

Para el experimento de viscosidad magnética que se detalla en la figura 3.3 (a), después de transcurrido un tiempo  $t$  durante el cual el sistema decae a un campo aplicado  $-H_0$ , se disminuye el campo en un valor  $\Delta H$  hasta  $-(H_0 + \Delta H)$ . Ocurren dos cosas: por una parte la magnetización disminuye una cantidad  $\Delta J_{rev}$  debido a procesos que dependen directamente del campo y no involucran barreras de activación, y por otra parte las barreras de activación de alto  $E^*(t)$  al tiempo  $t$  se reducen una cantidad  $\Delta E^*(t)$  (Ver figura 3.3(b)):

$$\Delta E^* = \left( \frac{\partial E}{\partial H} \right)_{E=E^*} \Delta H. \quad (3.14)$$

Si  $\Delta E^* < E^*$  no se producen 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 se corre de  $E^*$  a  $E^* - \Delta E^*$  (ver figura 3.2 (b)). Si esperamos un tiempo  $t$  después del cambio  $\Delta H$  tendremos entonces que se superaran todas las barreras hasta  $E^*(t)$ . Esto significa que todas las barreras entre  $E^* - \Delta E^*$  y  $E^*$  relajan produciendo el siguiente cambio irreversible en la magnetización:

<sup>2</sup> $H$  no es necesariamente coincidente con el campo aplicado  $H_a$ .

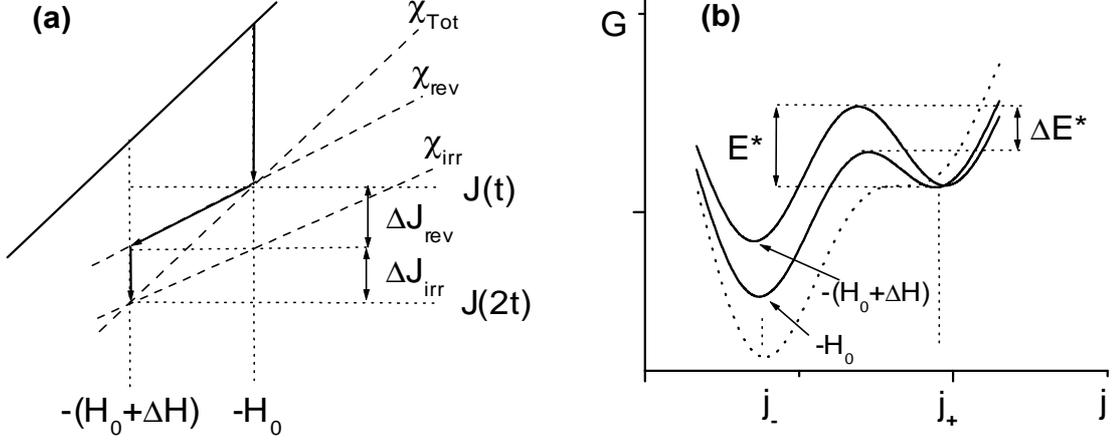


Figura 3.3: (a) Experimento de viscosidad magnética que permite indentificar el campo de fluctuaciones. (b) Cambio de la energía de activación  $E^*$  con el aumento del campo.

$$\Delta J_{irr} = -N \langle \Delta j \rangle p(E^*) \left. \frac{\partial E}{\partial H} \right|_{E=E^*} \Delta H. \quad (3.15)$$

Este proceso permite distinguir una susceptibilidad reversible y una susceptibilidad irreversible, determinadas por las dos pendientes indicadas en la figura 3.3 (a), que se expresan como:

$$\chi_{irr} = \left. \frac{\Delta J_{irr}}{\Delta H} \right|_t; \quad \chi_{rev} = \left. \frac{\Delta J_{rev}}{\Delta H} \right|_t. \quad (3.16)$$

De acuerdo a la ecuación (3.11), cuando ha transcurrido un tiempo  $t$  después del cambio  $\Delta H$  la magnetización tiene el mismo valor que si se hubiera reducido inicialmente el campo hasta  $-(H_0 + \Delta H)$  y esperado un tiempo  $t$  como se muestra en la figura 3.3 (a). Luego la susceptibilidad total resulta:

$$\chi_{Tot} = \chi_{irr} + \chi_{rev}. \quad (3.17)$$

Por otra parte, si la distribución de energías de activación es suficientemente plana,  $p_{med}(E^*) \cong p(E^*)$  de modo que la ecuación (3.15) puede insertarse en la ecuación (3.13) para obtener:

$$\Delta J(t) = \chi_{irr} H_f \ln(1 + t/\tau_0), \quad (3.18)$$

donde

$$H_f = \frac{k_B T}{\Delta j_0}, \quad (3.19)$$

es el **campo de fluctuaciones** y

$$\Delta j_0 = - \left. \frac{\partial E}{\partial H} \right|_{E=E^*}. \quad (3.20)$$

Considerando que el frente de energía depende del tiempo se puede objetar que la condición  $p_{med}(E^*) \cong p(E^*)$  deja de cumplirse a medida que el tiempo transcurre. Sin embargo, este no es un punto crucial porque la dependencia expresada por la ecuación (3.10) es muy débil. De hecho, con  $\tau_0 \sim 10^{-10}$ s,  $E(t = 1\text{s}) \sim 23k_B T$  y  $E(t = 1\text{día}) \sim 34k_B T$ . Es usual tomar  $E^* \sim 25k_B T$  como un estimador conveniente de las escalas de energías involucradas en el experimento de relajación.  $25k_B T$  es entonces el intervalo de energías típicas a fin de asegurar la aplicabilidad de la ecuación (3.18) a situaciones de interés práctico.

La cantidad  $\Delta j_0$  tiene dimensiones de momento magnético y representa el cambio en la variable de estado  $j$  (momento magnético de la unidad en la dirección del campo) cuando el sistema pasa del mínimo al máximo de energía.

Cuando se usan las ecuaciones (3.18) a (3.20) se asume implícitamente que el conocimiento de  $E^*$  y  $H$  es suficiente para identificar  $\Delta j_0$ . Sin embargo esta es una aproximación, y en general se espera que  $E = E(H; \{P\})$  sea una función del campo y de ciertos parámetros microestructurales de modo que  $\partial E / \partial H$  aun puede depender de  $\{P\}$ . Particularmente, este no es el caso cuando  $E(H; \{P\}) = f(H)g(\{P\})$  *i.e.* es factorizable. En este caso  $\partial E / \partial H = E^* d \ln(t) / dH$  es independiente de  $\{P\}$  cuando  $E = E^*$ . Esta condición se da cuando, por ejemplo, se consideran partículas de idéntica anisotropía, donde la distribución de barreras se debe a una distribución de volúmenes, esto es  $g(\{P\})$  es la distribución de volúmenes.

El momento magnético  $\Delta j_0$  se puede expresar como

$$\Delta j_0 = J_s V_{ac}, \quad (3.21)$$

donde  $V_{ac}$  tiene las dimensiones de volumen y se conoce como **volumen de activación**, es decir:

$$V_{ac} = \frac{k_B T}{J_s H_f}; \quad (3.22)$$

este volumen está relacionado con la región mínima en la que es necesario modificar la configuración magnética para producir un evento de activación térmica y depende del volumen de la partícula o región que se revierte térmicamente.

Una de las conclusiones del presente análisis es que se espera una ley de relajación de la forma de la ecuación (3.2), siempre que  $p(E)$  no varíe apreciablemente durante el experimento, siendo en este caso

$$S = \chi_{irr} H_f. \quad (3.23)$$

El campo característico  $H_f$  dado por la ecuación (3.19) se denomina campo de fluctuaciones y representa una cantidad fundamental que gobierna el proceso de relajación. Vemos de la ecuación (3.18) que la magnetización varía como si existiera un campo ficticio de amplitud  $H^* = H_f \ln(1 + t/\tau_0)$  actuando superpuesto a  $H_0$ , tal como fue introducido originalmente por Néel [Thompson 97].

### 3.1.4 Energía de activación

Los diferentes mecanismos de reversión descritos en la sección 2.2 tienen asociadas barreras de energía características, que dependen de las propiedades intrínsecas del material, la microestructura y el campo aplicado. A continuación se enumeran expresiones dadas por Gaunt [Gaunt 83] para los diferentes casos, en función del campo aplicado  $H_a$ .

#### Anclaje débil (*weak pinning*)

La energía de activación para el caso de anclaje débil es:

$$E = 31\gamma b^2(1 - H_a/H_0), \quad (3.24)$$

donde  $\gamma$  es la energía de la pared y  $4b$  es el alcance del centro de anclaje.  $H_0$  es el campo crítico para el desplazamiento de la pared.

#### Anclaje fuerte (*strong pinning*)

En el caso de anclaje fuerte la energía de activación está dada por la siguiente expresión:

$$E = (4fb/3)[1 - (H_a/H_0)^{1/2}]^{3/2}, \quad (3.25)$$

donde  $f$  es la fuerza máxima que puede ejercer el anclaje.

#### Partícula monodominio: rotación coherente

La energía de activación en una partícula monodominio que se invierte por rotación coherente es

$$E = KV[1 - (H_a/H_N)]^2, \quad (3.26)$$

donde  $K$  es constante de anisotropía uniaxial,  $H_N$  el campo de nucleación y  $V$  es el volumen de la partícula.

### Partícula monodominio: nucleación de dominios inversos

En el modelo de nucleación la energía de activación, al igual que en el anclaje débil, es lineal:

$$E = E_0[1 - (H/H_0)], \quad (3.27)$$

donde  $E_0$  es una energía característica que depende del sitio de nucleación y los parámetros intrínsecos del material y  $H_0$  un campo crítico de inversión.

## 3.2 El Modelo Global de Nucleación

El modelo global de nucleación (MGN) propuesto por Givord *et al.* [Givord 86, Givord 96, Givord 98] da cuenta de la coercitividad de un ensamble de partículas pequeñas, que se comportan como monodominios magnéticos, considerando un mecanismo de nucleación. El MGN asume la existencia de estados magnéticos inhomogéneos que son metaestables; en estos estados la polarización rota de manera considerable en distintos lugares de la muestra. Estas regiones magnéticamente desordenadas son modeladas como núcleos de volumen  $v$ , en los cuales la polarización se ha invertido, limitados por configuraciones magnéticas similares a las correspondientes a paredes de dominio. La configuración del núcleo crítico, que da lugar a una inversión en un dado volumen de la muestra, es la configuración de espines donde la energía positiva de la pared de dominio de la superficie del núcleo es compensada por la energía magnetostática negativa del volumen formado, en presencia de campos medios demagnetizantes internos y campos locales. Considerando un campo interno dado por  $\mu_0 H_i = \mu_0 H_a - DJ$  donde  $H_a$  es el campo aplicado,  $J$  la polarización magnética y  $D$  es el factor demagnetizante geométrico, un núcleo crítico satisface

$$0 = \gamma s - \mu_0 H_i M_S v - n_{eff} \mu_0 M_S^2 v - 25kT. \quad (3.28)$$

El primer término describe la energía de superficie del núcleo de área  $s$  y energía superficial media  $\gamma$ . El segundo y tercer término dan cuenta de las interacciones magnetostáticas del dominio inverso de volumen  $v$  con el campo interno y el campo local demagnetizante, respectivamente, donde  $n_{eff}$  es un factor demagnetizante efectivo y  $M_S$  es la magnetización local espontánea. El último término incluye el efecto de las fluctuaciones térmicas en lograr la configuración crítica [Givord 86, Kronmüller 96]. Asumiendo que el núcleo tiene un factor de forma  $\alpha_S$  tal que  $S = \alpha_S v^{2/3}$  y considerando que  $\gamma$  es proporcional a la energía de una pared de dominio ideal en la fase donde la nucleación procede ( $\gamma = \alpha_W \gamma_B$ ), el campo crítico  $H_{ic}$  y el volumen crítico para la reversión están relacionados por

$$\left( \mu_0 H_{ic} + \frac{25kT}{M_S v} \right) = \frac{\alpha \gamma_B}{M_S} \frac{1}{v^{1/3}} - n_{eff} J_S, \quad (3.29)$$

con  $\alpha = \alpha_S \alpha_W$ . El producto  $\alpha \gamma_B$  representa la energía de superficie media específica que contribuye a la densidad de energía de un núcleo cúbico de volumen  $v$ ; el parámetro  $\alpha$  indica en qué grado esta densidad de energía superficial media se desvía de la correspondiente a una pared

ideal de Bloch en el volumen. En este modelo las desviaciones son atribuidas a efectos de la forma del núcleo y a defectos estructurales y magnéticos locales en los granos. Los parámetros  $\alpha$  y  $n_{eff}$  son entonces independientes de la temperatura, pero están relacionados a la microestructura particular del ferromagneto.

Aún cuando el MGN no puede ser obtenido a partir de las ecuaciones básicas del micromagnetismo, sus resultados son similares a los dados por el modelo de nucleación micromagnética (MNM), obtenido de modo más riguroso de la teoría micromagnética, y resumido en la ecuación de Brown modificada [Bauer 96, Kronmüller 91]:

$$\mu_0 H_c = \alpha_K \alpha_{ex} \frac{K}{M_S} - n_{eff} J_S, \quad (3.30)$$

aquí  $K$  es la constante de anisotropía de la fase y  $\alpha_K$  y  $\alpha_{ex}$  son factores que describen la reducción de la anisotropía en el sitio de nucleación por desórdenes estructurales en los bordes de grano y la interacción con granos vecinos respectivamente. De hecho la ecuación (3.29) puede arreglarse y ponerse en la forma de la ecuación modificada de Brown si los efectos térmicos son despreciados y el volumen crítico se considera proporcional a  $\delta_B^3$  donde  $\delta_B$  es el ancho de una pared de Bloch ideal en la fase dada. Las dos ecuaciones difieren en la definición del parámetro  $\alpha$  [Kronmüller 96].

El MGN provee de una relación simple, mediante la ecuación (3.29), entre el campo coercitivo y el correspondiente volumen crítico; estas dos cantidades pueden ser determinadas de experimentos independientes en función de la temperatura así como a lo largo de curvas de desmagnetización isotérmicas:

$$\frac{1}{J_S(T)} \left( H_{ic}(T) + \frac{25kT}{J_S(T)} [v(H_{ic}, T)]^{-1} \right) \text{ vs } \frac{\alpha \gamma_W(T)}{J_S^2(T)} [v(H_{ic}, T)]^{-1/3}. \quad (3.31)$$

La prueba experimental del modelo se realiza generalmente en sistemas que exhiben una distribución relativamente angosta en los campos de inversión; se mide el campo coercitivo  $\mu_0 H_{ic}(T)$  de la muestra y el correspondiente volumen de núcleo crítico  $v(H_{ic}, T)$  a diferentes temperaturas, en un amplio rango, y luego se grafica la ecuación (3.31). Este modo de testeo permite relevar diferentes condiciones de nucleación en el mismo escenario estructural mediante el cambio de las propiedades intrínsecas de la muestra a medida que  $T$  cambia; luego se deben obtener valores constantes de  $\alpha$  y  $n_{eff}$  para validar el modelo.



## Capítulo 4

# Espectroscopía mecánica en materiales ferromagnéticos

### Introducción

La respuesta de un material real a pequeñas tensiones mecánicas no puede, en general, ser descrita adecuadamente por la ley de Hooke. La deformación para una dada tensión aplicada depende en general del tiempo y de la historia de tensiones aplicadas anteriormente. Estos apartamientos de la ley de Hooke dan lugar a diferentes comportamientos, que se pueden describir mediante relaciones entre la tensión aplicada  $\sigma$  y la deformación resultante  $\epsilon$  del tipo general  $\epsilon = \epsilon(\sigma, t, T, me)$ , donde  $me$  representa la microestructura del material.

Considerando que la deformación puede expresarse como la suma de una contribución elástica pura y una contribución no elástica resulta:

$$\epsilon = \epsilon_{el} + \epsilon_{noel} = \frac{1}{M}\sigma + \epsilon_{noel}, \quad (4.1)$$

donde  $M$  es el módulo elástico dado por la ley de Hooke y  $1/M$  la complianza correspondiente. El término  $\epsilon_{noel}$  contiene las contribuciones a la deformación provenientes de diferentes procesos de reordenamiento inducidos por la tensión aplicada, como por ejemplo cambios en la configuración de defectos o variaciones del patrón de dominios magnéticos existentes en el sólido.

Esta componente de la deformación encierra información sobre la estructura y la dinámica de los defectos cristalinos –bordes de grano, dislocaciones, átomos de soluto e impurezas, precipitados, interfaces– y en materiales ferromagnéticos, depende de las características y la magnitud del acoplamiento magnetoelástico que da origen al fenómeno de magnetostricción.

Los materiales *nanocomposites* estudiados en el presente trabajo poseen una gran fracción de volumen con estructura típica de borde de grano; estos defectos constituyen sitios de nucleación de dominios inversos y puntos de anclaje para las paredes de Bloch, por lo que la estructura del borde es uno de los factores determinantes en la coercitividad del sistema. El enfriamiento rápido aplicado a la aleación origina fuertes gradientes de tensiones internas, las que afectan los patrones de dominios y su movilidad.

Por último, la fase dura del *composite*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  experimenta una transformación de reorientación de espines a baja temperatura (eje fácil a cono fácil) cuya influencia sobre las constantes elásticas del compuesto se desconocen.

Estos tres puntos –la calidad de los bordes de grano, las tensiones internas y la transformación de reorientación de espines– se estudian a través de la componente  $\epsilon_{noel}$  de la deformación, mediante técnicas de espectroscopía mecánica. Éstas permiten determinar el módulo elástico dinámico y la fricción interna (disipación asociada a los mecanismos de  $\epsilon_{noel}$ ) en función de la temperatura en las diferentes microestructuras.

El objetivo de este capítulo es introducir los elementos básicos de la espectroscopía mecánica y discutir algunos mecanismos que dan origen a fricción interna en materiales ferromagnéticos.

## 4.1 Anelasticidad

En un material elástico ideal, la relación entre la tensión  $\sigma$  y la deformación  $\epsilon$  está dada por:

$$\sigma = M\epsilon, \quad \text{o} \quad \epsilon = J\sigma, \quad \text{donde} \quad J = 1/M, \quad (4.2)$$

Existen tres condiciones que definen un comportamiento elástico ideal que están implícitas en las ecuaciones (4.2). Éstas son:

1. la deformación a cada nivel de tensión aplicada (o vice versa) tiene un único valor de equilibrio,
2. la respuesta de equilibrio es alcanzada instantáneamente,
3. la relación tensión-deformación es lineal.

Cuando se resigna la condición (2) se tiene un comportamiento anelástico y el sistema se equilibra después de transcurrido un tiempo  $\bar{\tau}$  dado. Esto no excluye que pueda haber una componente instantánea en la deformación, sólo que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico mediante un proceso de relajación.

Si se aplica una tensión (o deformación) periódica al sólido anelástico, por ejemplo:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(i\omega t), \quad (4.3)$$

donde  $\sigma$  es la amplitud de la tensión y  $\omega$  es la frecuencia, dentro de los rangos de linealidad la deformación es periódica y tiene la misma frecuencia:

$$\epsilon = \epsilon_0 \exp[i(\omega t - \phi)], \quad (4.4)$$

donde  $\epsilon_0$  es la amplitud de deformación y  $\phi$  es el ángulo de desfase entre la deformación y la tensión. La linealidad también implica que el cociente  $\epsilon_0/\sigma_0$  es independiente de  $\sigma_0$ . Si el material es anelástico,  $\phi$  es en general no nulo, de manera que  $\epsilon/\sigma$  es una cantidad compleja.

Llamemos a esa cantidad la complianza compleja  $J^*(\omega)$  notando que en general ésta debe ser una función de  $\omega$ . Luego,

$$J^*(\omega) \equiv \epsilon/\sigma = |J|(\omega) \exp[-i\phi(\omega)]. \quad (4.5)$$

La cantidad  $|J|(\omega)$ , que es el valor absoluto de  $J^*(\omega)$ , es llamada la complianza dinámica absoluta y está dada por

$$|J|(\omega) = \epsilon_0/\sigma_0. \quad (4.6)$$

Muchas veces es conveniente expresar a la complianza compleja como:

$$J^*(\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega), \quad (4.7)$$

donde es fácil de ver que  $|J|(\omega) = [J_1^2 + J_2^2]^{1/2}$  y  $\tan \phi = J_2/J_1$ .

Es útil analizar dos casos extremos en el comportamiento de la complianza compleja. A frecuencias bajas, la deformación es proporcional a la tensión con la complianza relajada como constante de proporcionalidad, luego  $J^*(0) = J_R$ . A frecuencias altas la deformación también es proporcional a la tensión pero la constante de proporcionalidad es la complianza no relajada,  $J^*(\infty) = J_U$ . Como en los dos extremos la complianza es real, luego  $J_2(0) = J_2(\infty) = 0$ , *i.e.* que la parte imaginaria de la complianza se anula en los dos valores extremos de la frecuencia.

#### 4.1.1 Fricción interna

La energía por unidad de volumen en cualquier fase del ciclo es  $\int \sigma d\epsilon$ , tomada desde el inicio del ciclo hasta el punto de interés. Entonces la energía disipada por unidad de volumen en el ciclo completo resulta

$$\Delta W = \oint \sigma d\epsilon = \pi J_2 \sigma_0^2. \quad (4.8)$$

Por otra parte, la energía máxima almacenada por unidad de volumen  $W$  esta dada por

$$W = \int_{\omega t=0}^{\pi/2} \sigma d\epsilon = \frac{1}{2} J_1 \sigma_0^2. \quad (4.9)$$

La razón entre la energía disipada y la máxima energía almacenada (cuando se expresa en porcentaje) es frecuentemente denominada *capacidad de amortiguamiento específica*. De las ecuaciones (4.8), (4.9) y usando  $\tan \phi = J_2/J_1$ , se tiene que esta razón está relacionada con el ángulo de pérdida por

$$\Delta W/W = 2\pi(J_2/J_1) = 2\pi \tan \phi. \quad (4.10)$$

El valor  $\phi$  (o  $\tan \phi$ ) da una medida de la fracción de energía perdida en un ciclo debido al comportamiento anelástico; esta cantidad  $\phi$  es comunmente conocida como la fricción interna del material.

La fricción interna  $\phi(\omega)$  en un sólido anelástico presenta un pico de Debye en función de la frecuencia [Nowick 72], cuando  $\omega = 1/\bar{\tau}$  donde  $\bar{\tau}$  es el tiempo característico de  $\epsilon_{noel}$ :

$$\tan \phi = \frac{\omega\bar{\tau}}{1 + \omega^2\bar{\tau}^2}. \quad (4.11)$$

La relación entre la altura del pico y el valor de la relajación  $\Delta$  es particularmente útil dado que,

$$\tan \phi_{max} = \frac{\Delta}{2(1 + \Delta)^{1/2}}, \quad (4.12)$$

luego  $\Delta$  puede obtenerse de la altura del pico, mientras que  $\bar{\tau}$  se obtiene de la frecuencia a la cual el pico ocurre.  $\tan \phi$  toma una forma simple cuando se grafica en función de  $\omega\bar{\tau}$ . Si se toma  $\bar{\tau}$  fijo, el trazado del pico de Debye requiere una variación de la frecuencia de al menos dos décadas, lo que supone realizar la oscilación en un modo de oscilaciones forzadas. Es posible trazar el pico manteniendo  $\omega$  constante si se asume que el tiempo de relajación del proceso que origina el pico obedece una ley de tipo Arrhenius

$$\tau = \tau_0 \exp(Q/k_B T), \quad (4.13)$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $\tau_0$  es un tiempo característico del proceso,  $Q$  es la energía de activación y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Una expresión de este tipo para  $\bar{\tau}$  es aplicable cuando el proceso de relajación está controlado por la activación térmica de una barrera de energía. La importancia de esta relación está en que, cuando ésta es válida, la cantidad  $\bar{\tau}$  puede ser variada en un rango amplio simplemente variando la temperatura. De acuerdo a la ecuación de Arrhenius existe una relación lineal entre  $\ln \omega\bar{\tau}$  y la recíproca de la temperatura  $T^{-1}$  es decir,

$$\ln \omega\bar{\tau} = \ln \omega\bar{\tau}_0 + (Q/k_B)T^{-1}. \quad (4.14)$$

Para el caso de un pico de Debye, donde se cumple que  $\ln \omega\bar{\tau} = 0$  en el pico,

$$\ln \omega\bar{\tau}_0 + (Q/k_B)T_p^{-1} = 0, \quad (4.15)$$

donde  $T_p$  es la temperatura en el pico. Si se determina el pico a diferentes frecuencias, se puede graficar la recta  $\ln \omega$  vs  $T_p^{-1}$  cuya pendiente es  $Q/k_B$ . Este es uno de los métodos más comunes para obtener la energía de activación.

## 4.2 Magnetostricción

El fenómeno de la magnetostricción alude a los cambios en las dimensiones de un material (deformación) por la aparición de una magnetización espontánea. La componente de deformación  $\lambda_s$  que aparece en la dirección de la magnetización de un dominio magnético se denomina magnetostricción de saturación y su signo y magnitud dependen del material en cuestión. Si bien la deformación debida a la magnetostricción es usualmente pequeña (en el rango de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$ ) la magnetostricción es un factor importante en el control de la estructura de dominios y los procesos de magnetización. Debido al fenómeno de la magnetostricción la forma de un ferromagneto cambia cuando éste es magnetizado. Cuando el ferromagneto se enfría por debajo de la temperatura de Curie, se forman dominios de magnetización espontánea orientados según las direcciones de fácil magnetización, y cada uno de los dominios resulta así deformado magnetostrictivamente. Se puede demostrar [Chikazumi 97] que, si la distribución de dominios es aleatoria, esta deformación inicial está dada por  $\lambda_i = \frac{1}{3}\lambda_s$ . Por otra parte, cuando se aplica un campo magnético suficientemente alto los dominios magnéticos rotan y se alinean con el campo de modo que si la magnetostricción es isotrópica, la deformación *rota* en la dirección del campo produciéndose una deformación total  $\lambda_f = \lambda_s$ . Luego la deformación total en la dirección del campo cuando la muestra es saturada es  $\lambda = \lambda_f - \lambda_i$ , es decir,  $\lambda = \frac{2}{3}\lambda_s$ . Se puede ver entonces que se producen cambios en las dimensiones de un material ferromagnético durante el proceso de magnetización originados por el fenómeno de la magnetostricción. La deformación magnetostrictiva es en general anisotrópica pues depende de la dirección de la magnetización y de las direcciones cristalográficas. Esto se debe a que la magnetostricción se origina en la interacción de los momentos magnéticos de los átomos que forman el cristal; una deformación de la red modifica la longitud y dirección de la ligadura de cada par de momentos magnéticos cambiando así su energía de interacción. Esta energía expresada en función de las deformaciones de la red y de la dirección de la magnetización en un dominio magnético se denomina energía magnetoelástica  $E_{magel}$ . La otra contribución  $E_{el}$  a la energía total es puramente elástica y depende sólo de la deformación y de las constantes elásticas; la condición de equilibrio se obtiene entonces minimizando la energía total  $E$ ,

$$E = E_{magel} + E_{el}, \quad (4.16)$$

respecto de la deformación. Las deformaciones de equilibrio obtenidas al minimizar esta energía dependen de la dirección de la magnetización. Del mismo modo que la magnetostricción origina una deformación, una tensión mecánica y la deformación asociada afectan la distribución de la magnetización. Tal efecto es llamado efecto inverso a la magnetostricción.

### 4.2.1 Anomalía elástica o efecto $\Delta E$

Cuando se aplica una tensión a un material desmagnetizado, su longitud se incrementa como resultado de una expansión puramente elástica y de una expansión resultante de la reorientación de los dominios magnéticos. El incremento en la longitud debido al segundo efecto –la magnetostricción asociada con la reorientación de los dominios magnéticos– es responsable de que en materiales ferromagnéticos el módulo de Young  $E$  dependa de la amplitud de la deformación y

de la intensidad de la magnetización. El cambio del módulo de Young con la magnetización es frecuentemente denominado efecto  $\Delta E$ .

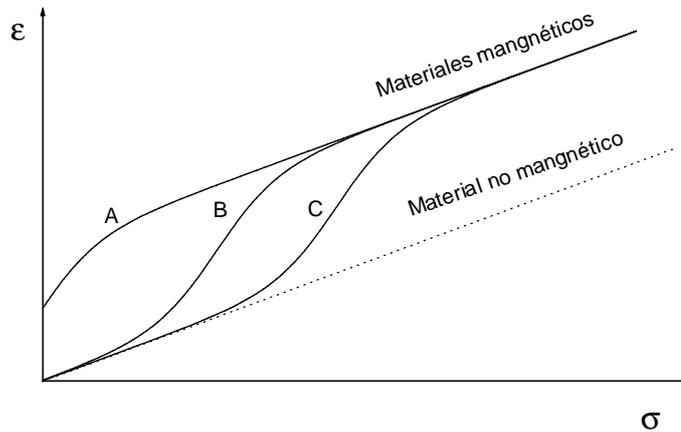


Figura 4.1: Curvas esquemáticas tensión-deformación para de un material no ferromagnético (línea de trazos) y de materiales ferromagnéticos (curvas  $A$ ,  $B$  y  $C$ ). Se observa un incremento de la deformación resultante de la magnetostricción.

En figura 4.1 se esquematiza este fenómeno en el marco de la teoría de dominios. La línea de trazos representa el comportamiento de la tensión  $\sigma$  versus la deformación  $\epsilon$  en un material no magnético o en un ferromagneto saturado, es decir con una orientación de dominios fija. La curva  $B$  representa el comportamiento de un material ferromagnéticamente blando; se observa que a amplitudes de deformación bajas, *i.e.* tensiones bajas, se produce una deformación adicional que se debe a pequeños cambios en la orientación de la magnetización de los dominios; cuando las tensiones son mayores, esta deformación adicional se aproxima a un límite, igual al valor absoluto de  $\gamma_s$ , que es la elongación o contracción límite del material, libre de deformaciones iniciales, cuando éste es saturado por un campo magnético. Cuando la movilidad de las paredes de dominio del material es menor *i.e.* en materiales ferromagnéticamente duros, se requieren tensiones mayores para reorientar los dominios, y se observa un comportamiento similar a la curva  $C$ . Por último, si el material se encuentra inicialmente magnetizado, es decir que ya ha tenido lugar algún porcentaje de deformación magnetostrictiva, la curva tensión-deformación es similar a la curva  $A$ .

### 4.3 Fricción interna en materiales ferromagnéticos

En un material ferromagnético la fricción interna tiene, en general, contribuciones estructurales que se originan en procesos de reordenamiento de los defectos atómicos, y contribuciones magnetomecánicas, originadas en mecanismos de minimización de la energía magnetoelástica. Se conocen diferentes mecanismos de fricción interna magnetomecánica, que operan en distintas

condiciones de excitación mecánica ( $\sigma_0, \omega$ ) y estados magnéticos:

- a) corrientes parásitas de corto y largo alcance,
- b) ordenamientos atómicos direccionales asistidos por difusión,
- c) mecanismos de histéresis magnetomecánica.

#### 4.3.1 Relajación magnetoelástica por corrientes parásitas

El cambio en la magnetización neta inducido por una tensión aplicada produce, en una muestra conductora, un flujo de corrientes transitorio que retarda la aproximación al estado de equilibrio y da lugar a un fenómeno de relajación. Si estas corrientes fluyen por un camino que está relacionado con la geometría y el tamaño de la muestra se denominan corrientes macroscópicas. Si las corrientes son producidas por cambios locales en la configuración magnética éstas se denominan corrientes microscópicas. Las corrientes parásitas dan lugar a picos de fricción interna para frecuencias  $> 100$  kHz.

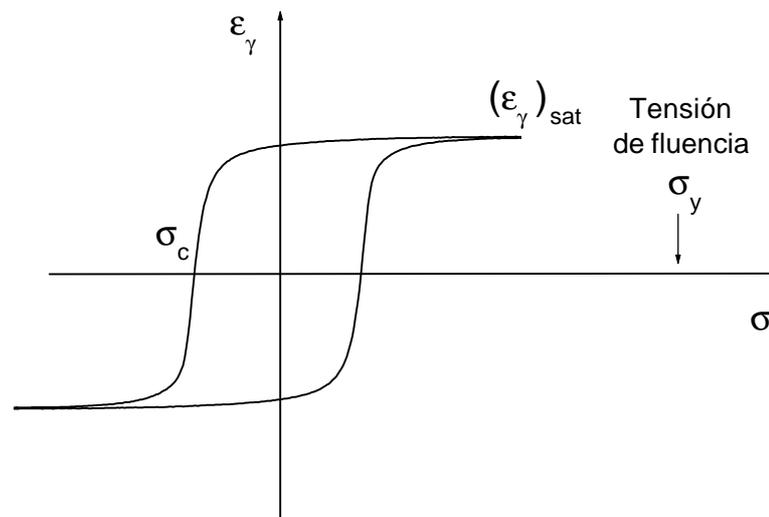


Figura 4.2: Ilustración de la histéresis entre la tensión y la componente de deformación magnetostrictiva  $\epsilon_\lambda$ , para excursiones menores a la tensión de fluencia  $\sigma_y$ . El lazo mostrado es para un material con un fuerza coercitiva magnetomecánica pequeña  $\sigma_c$  de modo que con tensiones menores que  $\sigma_y$  se satura  $\epsilon_\lambda$ .

#### 4.3.2 Relajación magnetoelástica por ordenamiento direccional

En sistemas o en aleaciones parcialmente desordenadas se observa con frecuencia un acoplamiento entre la magnetización y el ordenamiento de equilibrio de corto alcance. Estos cambios en

el orden a corto alcance se producen por difusión atómica y dan lugar a una deformación dependiente del tiempo, responsable de la disipación en experimentos cíclicos. Así, resulta posible cambiar el orden a corto alcance mediante cambios en la polarización inducidos por tensiones mecánicas.

### 4.3.3 Amortiguamiento por histéresis magnetomecánica

Los ciclos de tensión-deformación magnetostrictiva  $\epsilon_\lambda$  en un ferromagneto exhiben un comportamiento de histéresis semejante al de un lazo de magnetización, figura 4.2. Por analogía con la terminología magnética, el lazo de histéresis magnetomecánica puede describirse en términos de cantidades tales como las deformaciones de saturación y remanente y la fuerza coercitiva magnetomecánica. Como ya se mencionara,  $(\epsilon_\lambda)_{sat}$  está relacionada con la magnetización de saturación. El área del lazo  $J - H$  representa  $\Delta W_H$ , la energía disipada por unidad de volumen y por ciclo por el movimiento irreversible de dominios inducidos por el campo magnético aplicado; de igual modo, el área del lazo magnetomecánico  $\epsilon - \sigma$  representa  $\Delta W_\sigma$ , el trabajo neto entregado por la tensión aplicada por unidad de volumen y por ciclo. En términos de  $\Delta W_\sigma$ , el amortiguamiento magnetomecánico  $\phi_h$  puede escribirse como

$$\phi_h = \Delta W_\sigma / 2\pi W, \quad (4.17)$$

donde  $W$  es la densidad de energía de deformación máxima,  $M\epsilon_0^2/2$ . Hay que enfatizar que  $\phi_h$  no resulta de un proceso de relajación sino que está originado en mecanismos de histéresis magnetomecánica por lo que es independiente de la frecuencia.

## Parte II

# Metodología y técnicas experimentales



# Capítulo 5

## Producción de nanoestructuras

### Introducción

En este capítulo se describen las técnicas y procedimientos empleados para la obtención de las nanoestructuras estudiadas en el presente trabajo. Dados los objetivos, se producen aleaciones de dos tipos: nanocompuestos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  con distintos tamaños de grano y fracciones de volumen de Fe y aleaciones NdFeAl con diferentes contenidos de Al y distintos grados de cristalinidad. Se procesan también variantes de la composición base  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  por sustitución del Nd por C y Zr.

Para cada caso se ajusta el proceso de elaboración para obtener la microestructura deseada asegurando la repetitividad de la misma bajo idénticas condiciones de procesamiento. De este modo es posible producir muestras en las que sólo se varía un parámetro microestructural cuando se cambia una de las variables del proceso. Siguiendo este procedimiento se lograron optimizar las propiedades magnéticas de interés para cada tipo de aleación en sus distintas composiciones.

### 5.1 Obtención de las muestras

Tanto los *composites* nanoestructurados  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  como las aleaciones NdFeAl básicas y con sustituciones, se preparan siguiendo el mismo procedimiento general, que consiste de dos etapas:

- Preparación de la aleación en forma de lingote
- Procesamiento del lingote por *melt-spinning*

#### 5.1.1 Preparación del lingote

Para la obtención de los lingotes se emplea un horno de arco como se muestra en la figura 5.1. La base del horno, que es de cobre, posee unas hendiduras donde se coloca el material que se desea fundir. Estas hendiduras alojan y dan forma al material fundido. La fusión del material se logra mediante el arco producido entre la base del horno y una punta de tungsteno, cuando ésta se acerca al material alojado en las hendiduras. La base y la punta de tungsteno se encuentran

refrigeradas mediante un flujo continuo de agua que impide que el material fundido se adhiera a la base y que el material de la punta se deposite en la muestra.

Los lingotes de cada aleación se preparan a partir de los elementos constitutivos que la forman; estos elementos se introducen y funden en el horno de arco, bajo una atmósfera de argón y un *getter* de zirconio para evitar oxidaciones. Una vez que se funden los elementos y se obtiene un primer lingote, éste se rota y se refunde al menos tres veces para lograr homogeneidad en la aleación. A partir de este procedimiento se obtiene un lingote de aproximadamente 8 g. Este es un tamaño que resulta adecuado para el procesamiento por *melt-spinning*.

### Materiales empleados

Los lingotes que se emplean para obtener los materiales amorfos se obtienen a partir de los elementos puros que los constituyen, Nd 99.99%, Fe 99.9% y Al 99.9%. En las sustituciones llevadas a cabo en estas aleaciones se usa Zr 99.9% y C 99.9%. Las aleaciones de partida para obtener los composites nanoestructurados se hacen también a partir de los elementos puros y tomando como base una aleación comercial cuyo composición porcentual en peso es: 33% Nd; 0,27% Pr; 1,39% B; 0,21% Al y 65,13% Fe. Esta aleación contiene un exceso de Nd respecto de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , es decir que es necesario agregarle Fe para compensarla o para obtener los nanocompuestos.

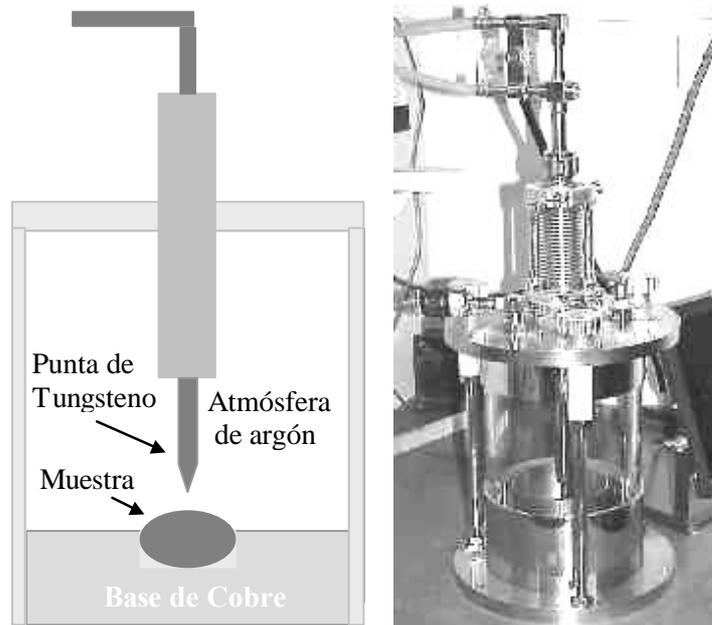


Figura 5.1: Horno de arco empleado en la preparación de los lingotes de las aleaciones de partida.

#### 5.1.2 Procesamiento del lingote por *melt-spinning*

Una vez obtenidos los lingotes de cada tipo de aleación, éstos se procesan por el método de *melt-spinning*, en un equipo desarrollado en el Grupo de Ciencia de Materiales - Famaf. Esta técnica

es una de las más difundidas para obtener materiales nanoestructurados y amorfos mediante solidificación ultrarrápida. De este modo se obtienen tasas de enfriamiento de hasta  $10^6\text{K/s}$  en materiales que solidifican en forma de cintas con propiedades bastante uniformes.

El procesamiento del material mediante la técnica de *melt-spinning* se desarrolla de la siguiente manera: se introduce el lingote de la aleación de partida en un crisol de cuarzo (figura 5.2), luego se funde el lingote en su interior empleando para esto un horno de inducción; una vez fundido el material (en una atmósfera de argón para evitar oxidaciones) se eyecta por el orificio inferior del crisol mediante una sobrepresión aplicada. El chorro de material desalojado del crisol se enfría bruscamente al tomar contacto con la rueda de cobre, que gira por debajo del crisol, con una dada velocidad tangencial (velocidad de sustrato).

Como resultado de este proceso el material fundido solidifica en forma de cintas que son del orden de unos micrones de espesor, de algunos mm de un ancho y con una longitud en el rango del centímetro. Estas dimensiones pueden variar dependiendo del material tratado y de las condiciones de procesamiento.

Se encuentra que los parámetros más importantes a controlar en el proceso de *melt-spinning* son: la velocidad del sustrato  $V_s$ , el diámetro del orificio del crisol  $d_c$ , la sobrepresión de eyección del material fundido  $\Delta P$ , y la temperatura del material antes de ser eyectado. La velocidad del sustrato es el parámetro que tiene mayor incidencia en la tasa de enfriamiento y por ende en la microestructura de las cintas procesadas [Liebermann 80]. Este es, además, el parámetro de mayor incidencia en las dimensiones de las cintas.

La metodología adoptada para encontrar las condiciones del proceso que optimizan las propiedades magnéticas de las cintas (para una dada composición), consiste en variar la velocidad del sustrato mientras se mantienen los otros parámetros constantes. Como la temperatura de fusión de los lingotes tratados depende del tipo de material, la temperatura de procesamiento no se mantiene constante; en todos los casos se mantiene próxima a la temperatura de fusión del material.

Para todos los casos los valores de los parámetros fijos son:  $d_c = 0,8\text{ mm}$ ,  $\Delta P \cong 0,125\text{ Tor}$ . Las velocidades de sustrato varían entre 5 y 25 m/s según el caso.

La figura 5.3 muestra un lingote  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  de dimensiones típicas (izquierda), junto a las cintas que posteriormente se obtienen cuando el lingote se procesa por *melt-spinning*. En este caso las cintas se procesan a 23 m/s partiendo de una aleación con un contenido nominal de 30% Vol. Fe.

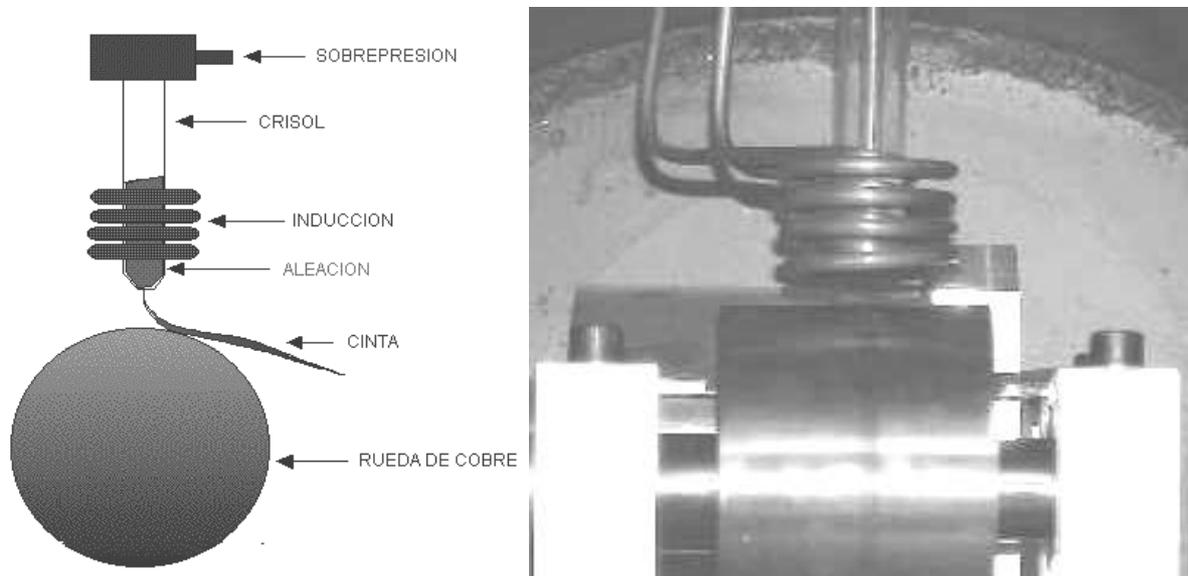


Figura 5.2: Equipo de solidificación ultra rápida mediante la técnica de *melt-spinning*.



Figura 5.3: A la izquierda se observa un lingote de una aleación NdFeB de partida y a la derecha las cintas que resultan del proceso de *melt-spinning* ( $V_s = 23$  m/s, 30% Vol.  $\alpha$ Fe).

## Capítulo 6

# Técnicas experimentales

### 6.1 Magnetometría de muestra vibrante

Las experiencias de caracterización magnética se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) LakeShore 7300 que aplica un campo máximo de hasta 1,6 T. El magnetómetro consta de un sistema oscilador que hace vibrar la muestra mediante una varilla en sentido perpendicular al campo ( $\sim 80\text{Hz}$ ). Cuando la muestra está magnetizada, es decir tiene un momento dipolar magnético no nulo, el campo dipolar vibrante produce un flujo variable en el tiempo que induce una fem en las bobinas captoras; esta señal se compara con la señal que simultáneamente produce un imán permanente 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) en la dirección del campo. Un gaussímetro permite además obtener el valor del campo magnético aplicado por las piezas polares en forma directa, para una dada magnetización. El sistema se calibra con una muestra patrón de Ni cuya magnetización de saturación es bien conocida.

Los experimentos de relajación a temperatura ambiente se realizaron también en el magnetómetro VSM de acuerdo a los procedimientos delineados en el el capítulo 3. La aproximación al campo de medición se efectuó a una velocidad de campo constante de 1 T/min. Al final de cada experimento de viscosidad magnética se realizó un pequeño lazo para estimar la susceptibilidad reversible. Las curvas  $J(t)$  se monitorearon durante lapsos de 100 y 1000 s.

### 6.2 Magnetometría de campo pulsado

Algunas de las muestras, *e.g.*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  con bajo contenido de  $\alpha\text{Fe}$ , resultan magnéticamente muy duras. En estos casos el campo máximo aplicado por el magnetómetro de muestra vibrante es insuficiente para saturar la muestra y realizar lazos mayores de histéresis. Expresado de otro modo, con un campo de 1,6 T no se puede invertir (de modo irreversible) la magnetización en todas las regiones de este tipo de muestras.

Estas limitaciones del magnetómetro VSM se sortean empleando un magnetómetro de campo pulsado desarrollado en el Grupo de Ciencia de Materiales [Evequoz 95]. En la figura 6.1 se muestra un esquema de este equipo cuyo principio de funcionamiento es el siguiente: un capacitor

**C** es cargado por una fuente de alta tensión **FAT** ( $\sim 800$  V) mediante un sistema de control de carga; el capacitor luego se descarga a través de una **bobina** que genera en su interior un pulso de campo magnético de gran intensidad ( $\sim 10$  T). En el espacio interior de la bobina se ubica la muestra que se desea exponer al campo intenso generado por la descarga.

En el sistema desarrollado, los valores del pulso de campo generado se determinan indirectamente a partir de la corriente que circula por la bobina y las características de la misma. Los valores de la corriente en el transcurso del pulso se obtienen a partir de la caída de tensión en una resistencia **R** (figura 6.1), que se construye y calibra para ese uso particular. Para determinar cómo cambia la magnetización de la muestra durante el pulso, se montan unas bobinas que envuelven a la muestra (bobinas captoras) en el interior de la bobina que genera el campo y se mide la fem inducida en estas bobinas por el cambio de la magnetización de la muestra. Para esto es necesario realizar una integración para luego calibrar la señal de las bobinas. Finalmente se obtienen los valores de la magnetización de la muestra en función del campo aplicado.

El sistema de disparo del dispositivo (descarga del capacitor) emplea un diodo tiristor **T**, a fines de disminuir el ruido eléctrico de la descarga. El diodo **D** se emplea para evitar que el capacitor se cargue nuevamente después de la descarga. La adquisición de los datos, es decir la caída de potencial en la resistencia  $R$  y la fem inducida en las bobinas captoras, se lleva a cabo con un osciloscopio digital que luego transfiere, mediante una interfase, los valores de estas lecturas a una PC.

El empleo del magnetómetro pulsado permite construir lazos de histéresis mediante inversiones de la muestra. Sin embargo, estos lazos son dinámicos dada la corta duración del pulso de campo, que es del orden de los milisegundos dependiendo del tipo de bobina empleada. A estas altas tasas de variación de campo magnético aplicado las corrientes parásitas tienen influencia en los valores de la magnetización, si las muestras son conductoras, y este efecto no se puede despreciar. Para obtener información de lazos mayores cuasiestáticos, una alternativa es saturar la muestra con el pulsador y luego medir el segundo cuadrante y parte del tercero (si el campo coercitivo de la muestra es menor a 1,5 T) con el magnetómetro de muestra vibrante. Este método permite obtener información del campo coercitivo, la magnetización remanente de la muestra y la cuadratura del segundo cuadrante, es decir permite obtener el producto de energía ( $BH_{max}$ ) del material.

### 6.3 Módulo elástico y fricción interna

Las mediciones de fricción interna se llevaron a cabo en el Centro Atómico Bariloche en un equipo de lámina vibrante desarrollado por el Dr. Horacio Salva. En la figura 6.2 se muestra el sistema de lámina vibrante empleado en las mediciones del módulo elástico y la fricción interna en las cintas de los nanocompuestos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  obtenidas por *melt-spinning*. La lámina vibra en flexión en el modo fundamental correspondiente a una configuración fijo-libre (*clamped-free*). El módulo elástico  $E$  se determina midiendo la frecuencia fundamental  $f_0$  y las dimensiones de la muestra usando la expresión dada por Brandt [Brandt 86] para la aproximación de un solo polo:

$$E = \frac{48\pi^2 l^4}{Y(0) t^2} \rho f_0^2, \quad (6.1)$$



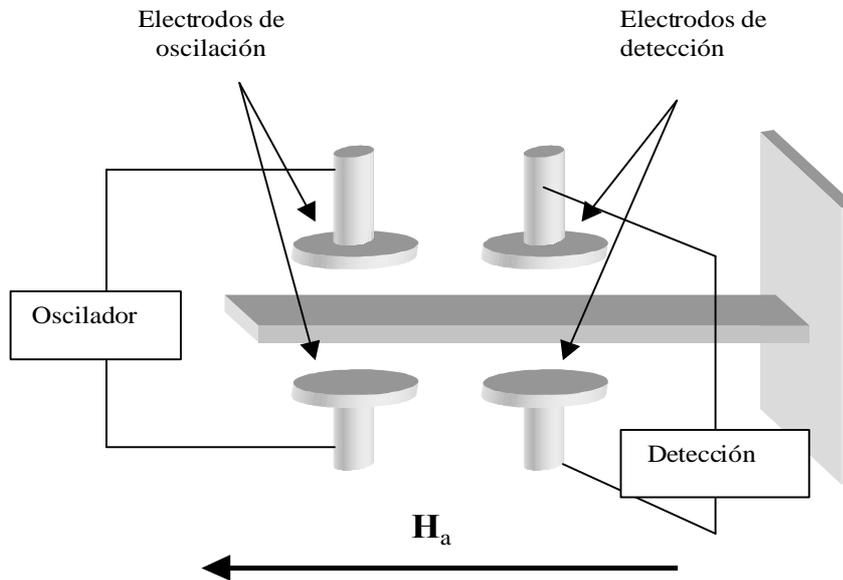


Figura 6.2: Esquema de espectrómetro de lámina vibrante

## 6.4 Microscopía electrónica

Las láminas delgadas de los *nanocomposites*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  se preparan mediante un pulido electroquímico en un dispositivo de doble chorro, empleando la solución denominada BK-2 [Kester 86]. Las muestras fueron observadas en un microscopio JEOL-100KeV en el INTA de Córdoba Capital.

## 6.5 Difracción de rayos X

Los espectros de rayos X analizados para la detección de fases y la estimación del tamaño medio de grano de las aleaciones estudiadas se obtuvieron con un difractómetro Philips (Goniómetro PW3020 - Fuente PW3080) perteneciente al grupo de Ciencia de Materiales de Famaf. Se empleó en todos los casos un tubo de cobre con una potencia de 720 kW.

## 6.6 Espectroscopía de Efecto Mössbauer

Las experiencias de espectroscopía Mössbauer se llevaron a cabo en la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata, en el grupo que dirige el Dr. Francisco Sánchez; las Dras. Claudia Rodríguez Torres y A. F. Cabrera diseñaron y llevaron a cabo las diferentes mediciones. Los espectros Mössbauer de las muestras NdAlFe fueron tomados en una geometría de transmisión usando un espectrómetro de aceleración con una fuente  $^{57}\text{CoRh}$  de 10 mCi a temperatura ambiente y a 85 K.

**Parte III**

**Resultados y discusión**



## Capítulo 7

# Compuestos nanocristalinos

## $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$

### Introducción

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la obtención de *nanocomposites* bifásicos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  con diferentes tamaños de grano y tenores de  $\alpha\text{Fe}$ , con el propósito de establecer los mecanismos de magnetización que operan en estas nanoestructuras y describir cómo éstos dependen de la relación  $d/\delta$  ( $d$ : tamaño de grano y  $\delta$ : espesor de las paredes de dominio). En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos para esta familia de *composites*.

En primer término se establece una correlación entre las variables del proceso y la microestructura resultante (fases y tamaños de grano) y luego se caracterizan las propiedades magnéticas correspondientes a cada microestructura.

Las microestructuras se estudian mediante DRX, espectroscopía de Efecto Mössbauer, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Posteriormente se determinan, para cada microestructura, las propiedades magnéticas cuasi-estáticas (lazos de histéresis) y las características de la relajación de la polarización térmicamente activada. Se realiza también una primera evaluación de la magnitud del *after-effect* difusivo y de la viscosidad magnética en estos sistemas midiendo los cambios de la polarización inducidos por campos magnéticos cíclicos de pequeña magnitud, aplicados al estado de remanencia.

Mediante experimentos de espectroscopía mecánica se exploran la dinámica de los defectos estructurales, la transformación de reorientación de espines a  $\sim 136$  K y las características del acoplamiento magnetomecánico en el *composite*.

A partir del análisis de estos resultados se determinan los mecanismos de reversión de la magnetización en estos *nanocomposites* y se concluye que en todos los casos opera un mecanismo de nucleación y expansión de dominios inversos, siendo las primeras etapas de la expansión –y no la formación de un núcleo por rotación coherente en sí– las que controlan la coercitividad del *composite*.

Por último se presentan los lazos de histéresis óptimos para distintas fracciones de volumen de fase blanda.

Tabla 7.1: Composición y fracción de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  nominal de los lingotes  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  fabricados.

Composición	% vol Fe
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	0
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{16.2}\text{B}$	10
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{18.35}\text{B}$	18
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{22.53}\text{B}$	30

## 7.1 Muestras

El procedimiento general para preparar las muestras es el indicado en el Capítulo 5; en esta sección se describen específicamente las muestras estudiadas.

### 7.1.1 Lingotes

Para producir los nanocompuestos bifásicos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  con distintas fracciones de volumen de  $\alpha\text{Fe}$ , se preparan en el horno de arco de atmósfera controlada<sup>1</sup> lingotes de distintas composiciones de partida.

Dado que las densidades de las fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\alpha\text{Fe}$  son algo diferentes, para obtener lingotes con composiciones controladas se emplea la siguiente expresión:

$$f_s^p = \frac{\rho_s f_s}{(\rho_s - \rho_h) f_s + \rho_h}; \quad (7.1)$$

$\rho_s = 7,8 \text{ g/cm}^3$  y  $\rho_h = 7,61 \text{ g/cm}^3$  son las densidades de la fase  $\alpha\text{Fe}$  y de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , respectivamente;  $f_s$  y  $f_s^p$  son las fracciones de volumen y peso de la fase blanda. La ecuación (7.1) permite obtener las fracciones en peso de las fases a partir de las fracciones en volumen deseadas, es decir, permite obtener los pesos de las fases  $\alpha\text{Fe}$  y  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  necesarios para fabricar el lingote. En todos los casos los lingotes fabricados pesan aproximadamente 8 g. En la tabla 7.1 se presentan las composiciones de partida de los lingotes y la fracción de volumen nominal de las aleaciones.

### 7.1.2 Procesamiento por *melt-spinning*

Los lingotes con las composiciones indicadas en la tabla 7.1 se procesan luego por *melt-spinning* para obtener estructuras de tamaño nanométrico. Se adopta como parámetro de control de la microestructura a la velocidad del sustrato de Cu y se mantienen fijas las restantes variables del proceso de *melt-spinning*. Esta metodología permite obtener, para cada composición de partida

<sup>1</sup>ver capítulo: Técnicas experimentales

Tabla 7.2: Contenido nominal de  $\alpha\text{Fe}$  de las muestras  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  producidas y las velocidades de sustrato  $V_s$  a las que fueron procesadas.

$V_s$ [m/s]	2:14:1	2:14:1 +10%Fe	2:14:1 +18%Fe	2:14:1 +30%Fe	2:14:1 +40%Fe
17			X		
18			X		
19		X *	X		
20	X		X		
21	X *		X	X	
21,25			X		
21,50			X *	X	
21,75			X		X
22			X		
23				X	
24,5				X *	

\* Muestras que exhiben propiedades magnéticas de tipo monofásico.

(lingote), cintas con diferentes microestructuras y, dentro de cierto rango de velocidades, con fracciones de volumen de las fases deseadas semejantes.

La tabla 7.2 muestra el conjunto de aleaciones elaboradas y estudiadas; en ella se indican también la composición y la velocidad de proceso para cada una de ellas. La longitud media de las cintas depende principalmente de la composición del lingote y en menor medida de la velocidad del sustrato. Se observa que la longitud media de las cintas aumenta y que el material se vuelve menos frágil, cuando crece el contenido de Fe.

## 7.2 Propiedades estructurales

### 7.2.1 Microscopía óptica

Algunas de las cintas procesadas por *melt-spinning* se inspeccionan con microscopía óptica; a partir de estas observaciones se estiman las dimensiones de las cintas y se explora su morfología externa, lo que permite analizar la uniformidad de las mismas.

En la figura 7.1 se muestran dos micrografías ópticas correspondientes a cintas de idéntica composición pero procesadas con velocidades de sustrato diferentes, 17 m/s en 7.1 (a) y 22 m/s en 7.1 (b). En ambos casos se muestra la cara de la cinta que solidifica en contacto con el aire y se observa la presencia de ondulaciones y canales. Las cintas solidificadas a una velocidad menor –figura 7.1 (a)– presenta largos surcos que tienen la dirección de la velocidad del sustrato. Por su parte, las cintas solidificadas a velocidades mayores –figura 7.1 (b)–, muestran relieves semejantes a dunas, y en menor medida surcos longitudinales.

Si se observa la cara de las cintas que solidifica sobre el rodillo se encuentra que no existen variaciones apreciables en su morfología en función de la velocidad del sustrato. En la figura

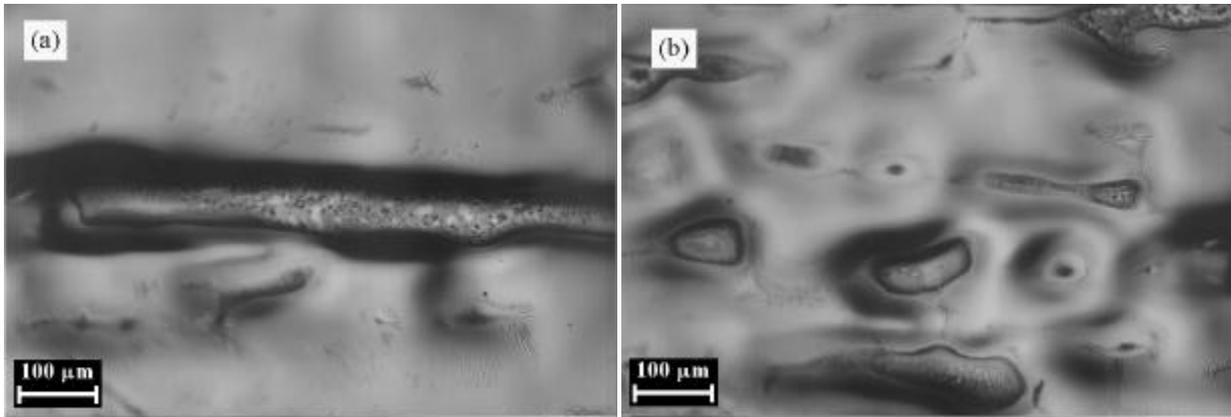


Figura 7.1: Micrografías ópticas de cintas procesadas por *melt-spinning* (caras que solidifican al aire): (a) Velocidad del sustrato  $V_s = 17$  m/s, (b) Velocidad del sustrato  $V_s = 22$  m/s.

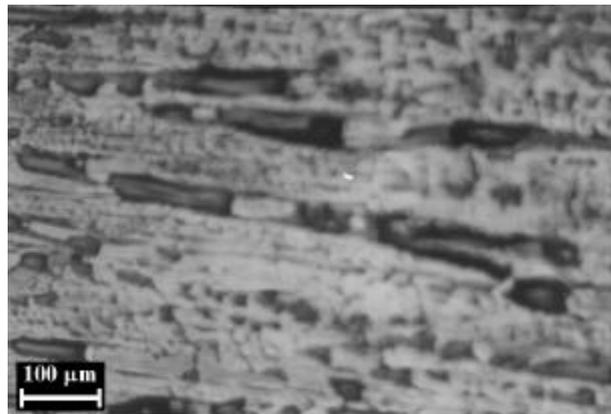


Figura 7.2: Micrografía óptica de la cara de una cinta que solidifica sobre el rodillo procesada por *melt-spinning* a una velocidad de sustrato de 22 m/s.

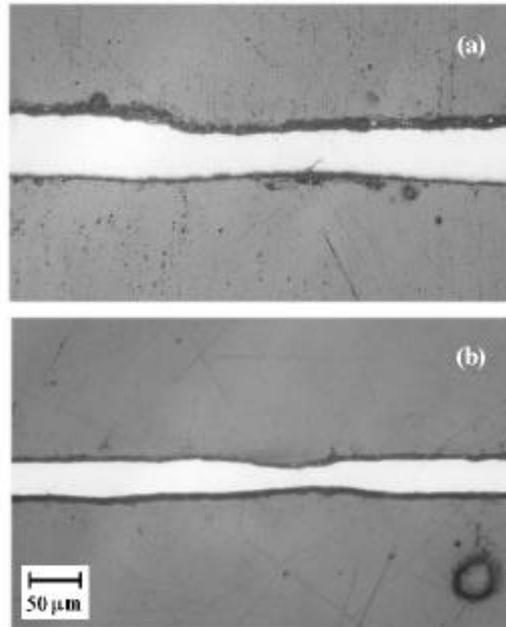


Figura 7.3: Micrografías ópticas de la parte lateral de dos cintas solidificadas a:  $V_s = 17\text{m/s}$  -Fig. (a)- y  $V_s = 22\text{m/s}$  -Fig (b)-. Se observa que el espesor medio disminuye a medida que la velocidad del sustrato aumenta. Las dos cintas tienen un contenido nominal de  $\alpha\text{Fe}$  de 18%.

7.2 se muestra, a modo de ejemplo, la cara de una cinta solidificada sobre el rodillo a una velocidad de sustrato de 22 m/s. La superficie de esta cara es relativamente plana, con surcos poco profundos que copian las imperfecciones del maquinado y/o pulido del cilindro de cobre que sirve de sustrato móvil.

Las micrografías de la figura 7.3 muestran las caras laterales de dos cintas idénticas a las mostradas en la figura 7.1. Estas cintas se incluyeron en una matriz acrílica y luego se pulieron con pasta de diamante de  $3\ \mu\text{m}$ .

La cinta procesada a  $V_s = 17\ \text{m/s}$  tiene un espesor medio de  $\sim 60\ \mu\text{m}$  —figura 7.3 (a)—, mientras que el espesor medio de la que solidifica a  $V_s = 22\ \text{m/s}$  —figura 7.3 (b)— es de  $\sim 30\ \mu\text{m}$ . La disminución del espesor de las cintas a medida que aumenta la velocidad del sustrato resulta razonable ya que la eyección de material se realiza empleando tiempos similares en todas las coladas. Por último, se advierte que el espesor de las cintas no es uniforme en coincidencia con las irregularidades observadas en las caras (figuras 7.1 y 7.2).

### 7.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Como la magnificación que proporciona la microscopía óptica resulta insuficiente para resolver la estructura granular de los *nanocomposites* y eventualmente detectar microporos, se realizan observaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la figura 7.4 se presentan micrografías SEM de la parte lateral de sendas cintas procesadas a 17 m/s y 22 m/s, figuras 7.4 (a) y (b), respectivamente. Al igual que en la figura 7.3 las

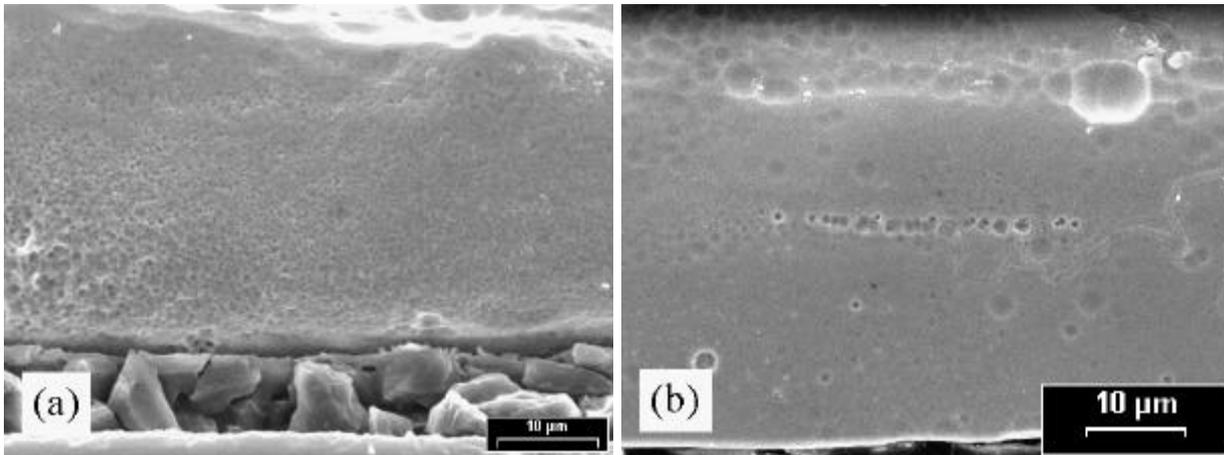


Figura 7.4: Micrografías SEM de la parte lateral de cintas procesadas por melt-spinning con una fracción %18  $\alpha\text{Fe}$ . (a) Velocidad del sustrato  $V_s = 17$  m/s. (b) Velocidad del sustrato  $V_s = 22$  m/s.

dos cintas tienen el mismo contenido de  $\alpha\text{Fe}$  ( $\sim 18$  % Vol). En ambas micrografías de la figura la parte inferior corresponde a la región de las cintas que solidifica al aire. En la cinta que solidifica a menor velocidad, esta región muestra inhomogeneidades asociadas a una estructura de granos más gruesa ( $\sim 1\mu$ ); estas inhomogeneidades se refinan gradualmente hasta hacerse imperceptibles en la región vecina a la cara que solidifica en contacto con el rodillo, como se muestra en la figura 7.5 con mayor aumento. Este gradiente de tamaños de grano se atribuye a que la extracción de calor durante el enfriamiento es altamente asimétrica. La cinta que solidifica a mayor velocidad no presenta inhomogeneidades de este tipo para las magnificaciones usadas.

### 7.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

A fin de confirmar la presencia de fases cristalinas nanométricas en las cintas se realizan observaciones con técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones. Las cintas solidificadas a 17 m/s exhiben granos cristalinos irregulares –figuras 7.6 (a) y 7.7 (a)– de mayor tamaño, mientras que en las cintas procesadas a 22 m/s la microestructura aparece más uniforme –figuras 7.6 (b) y 7.7 (b)– y el patrón de difracción corresponde al de un conjunto de cristales nanométricos orientados al azar.

En las zonas de las cintas procesadas por *melt-spinning* que solidifican cerca del rodillo, (ver figuras 7.6 (b)), los tamaños de grano de las fases cristalinas presentes se encuentran en el rango de los nanómetros.

### 7.2.4 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) se emplea para detectar las fases cristalinas presentes en las cintas y para estimar el valor del tamaño medio de grano de estas fases.

Para cada colada se estudian dos tipos de muestra: muestras masivas y cintas individuales. Las

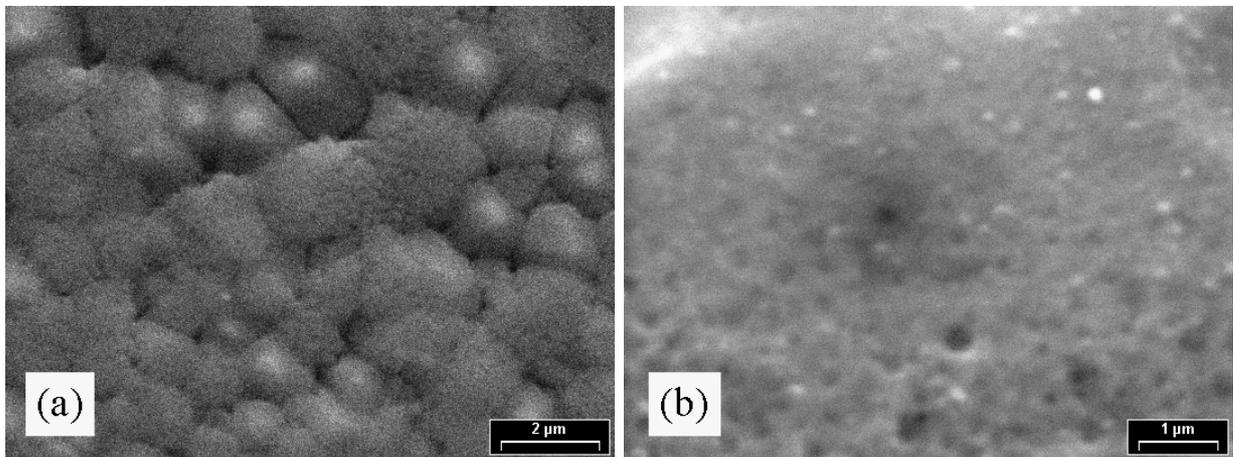


Figura 7.5: Micrografías SEM en dos zonas (aire y rodillo) de la sección transversal de una cinta similar a la mostrada en la Fig. 7.4 (a); cerca de la cara al aire (a) se observan granos grandes, mientras que cerca de la rodillo (b) los granos no se alcanzan a resolver.

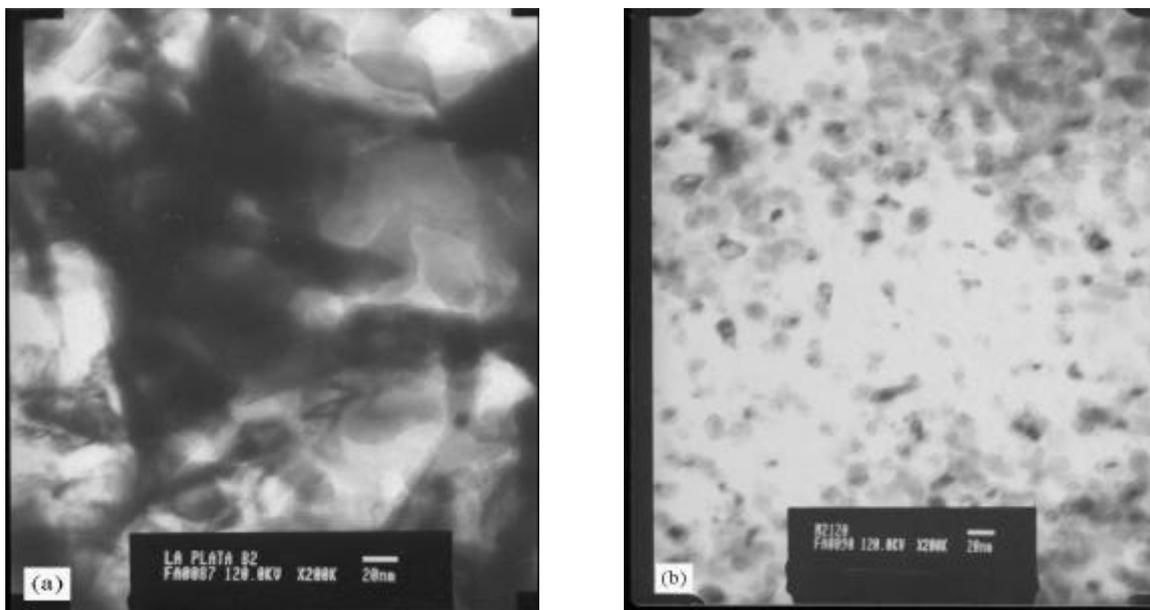


Figura 7.6: Micrografías TEM de cintas procesadas por *melt-spinning* correspondientes a las caras que solidifican al aire. (a) Velocidad del sustrato  $V_s = 17$  m/s. (b) Velocidad del sustrato  $V_s = 22$  m/s.

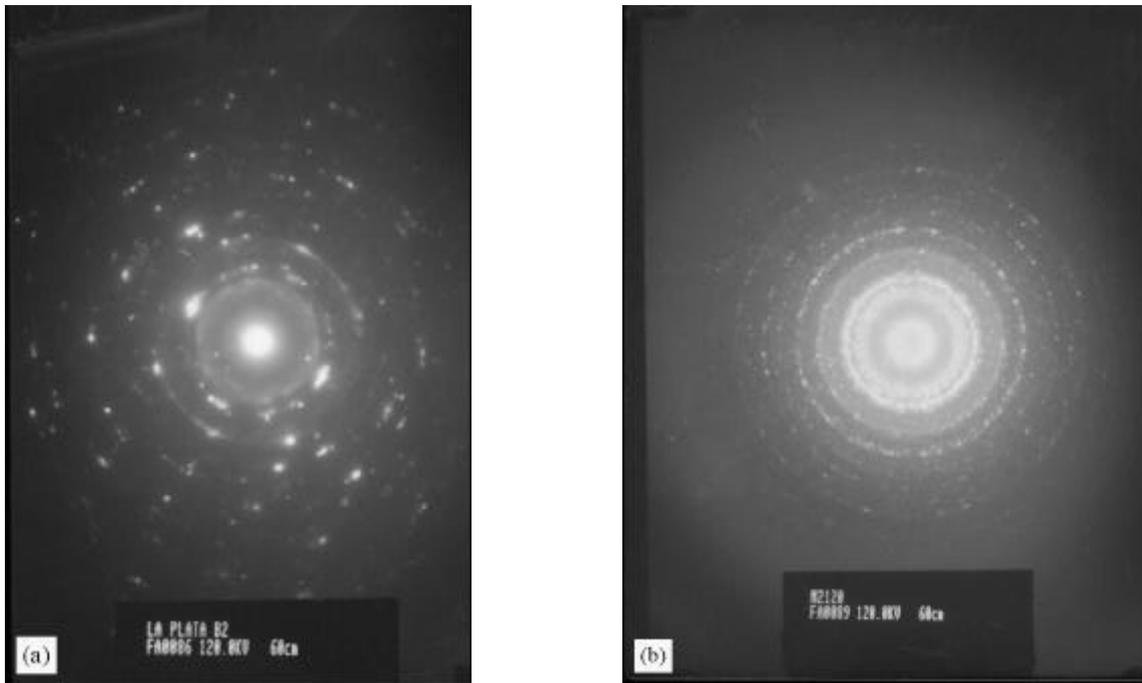


Figura 7.7: Patrones de difracción de electrónica (SAD) correspondientes a las zonas mostradas en la figura 7.6: (a)  $V_s = 17$  m/s, (b)  $V_s = 22$  m/s.

muestras masivas contienen un gran número de cintas (de  $\sim 1$  cm de longitud) montadas, una al lado de la otra y paralelas entre sí, sobre un portaobjeto. En cada caso se tiene especial cuidado en exponer a la radiación la misma cara en todas las cintas por lo que se obtienen muestras masivas ‘cara aire’ y ‘cara rodillo’ para cada condición. Estas muestras masivas permiten caracterizar estadísticamente la microestructura resultante de cada colada. Para evaluar la dispersión en los parámetros estructurales se toman espectros de cintas individuales tomadas al azar de cada colada. Para ello se monta una única cinta en un soporte angosto para lograr que sólo la superficie de la cinta quede expuesta a los rayos X, evitándose así toda contribución espúrea del portamuestra. A diferencia de las muestras masivas donde se preparan dos especímenes –uno para cada cara expuesta–, en este caso se expone a los RX la misma cinta, una vez la ‘cara aire’ y luego la ‘cara rodillo’.

### Fases presentes

En las aleaciones sin exceso de Fe la única fase cristalina presente es el compuesto  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; la intensidad relativa de los picos –figura 7.8 (a)– difiere de la observada en polvos isotrópicos por lo que se concluye que esta fase presenta textura cristalográfica. Los picos (004), (006) y (008) tienen mayor intensidad indicando que el eje tetragonal  $c$  de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  tiende a orientarse en dirección perpendicular al plano de las cintas. A medida que se incrementa el exceso de Fe aparecen los picos de la fase  $\alpha\text{Fe}$  y gradualmente desaparece la textura de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . En muestras con alto contenido de Fe (30-40%) aparecen con frecuencia algunos picos de la fase

Fe<sub>3</sub>B.

El efecto de la velocidad de enfriamiento se advierte comparando los espectros de la figura 7.8 con los de la figura 7.9, correspondientes a aleaciones de composiciones similares pero procesadas a una velocidad mayor. En todos los casos se observa que los picos se ensanchan notablemente, lo que indica que los tamaños medios de ambas fases se reducen conforme aumenta la velocidad de enfriamiento. En el límite de altas velocidades se advierten contribuciones al fondo del espectro, características de fases amorfas; como se observa que el  $\alpha$ Fe permanece cristalino se concluye que la fase que se amorfiza es el compuesto Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.

Finalmente, la figura 7.10 muestra espectros medidos en las muestras masivas ‘cara aire’ (a) y ‘cara rodillo’ (b) correspondientes al composite con 18% vol. de  $\alpha$ Fe, colado a 17 m/s. El espectro ‘cara rodillo’ presenta picos más anchos y menos definidos, que corresponden a menores tamaños de grano; estos resultados son consistentes con el gradiente de tamaño de grano detectado con SEM.

### Tamaños de grano

Los tamaños medios de grano de las dos fases cristalinas presentes en cada compuesto se estimaron a partir del ensanchamiento de los picos de DRX (corregido por el ensanchamiento atribuible al equipo) mediante la fórmula de Scherrer:

$$d_g = \frac{0,9\lambda}{(B - B_e)\cos\theta_B}, \quad (7.2)$$

donde  $\lambda$  (= 1,154 Å) es la longitud de onda del tubo de cobre del equipo de difracción,  $B_e$  (= 0,12) es el ensanchamiento producido por el equipo,  $B$  es ancho del pico a mitad de altura (en  $2\theta$ ) y  $\theta_B$  es el ángulo al cual se observa el pico.

La estimación de los tamaños se realiza considerando más de un pico para cada fase, para lo cual se descomponen diferentes regiones del espectro –figura 7.11–. El tamaño de grano de la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B se obtiene a partir de los picos situados en el rango de 41-46° –7.11 (b)–, mientras que el correspondiente a la fase  $\alpha$ Fe se calcula tomando el promedio de los valores obtenidos para los picos (100) (44,77) (prácticamente superpuesto al pico (006) de la fase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B) y (211) ( $\sim 82,5$ ) –figura 7.11 (a)–.

La tabla 7.3 resume los tamaños medios de grano de las fases Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B y  $\alpha$ Fe para un contenido de  $\alpha$ Fe de 18% vol., en función de la velocidad del sustrato.

#### 7.2.5 Espectroscopía de Efecto Mössbauer

Con el objeto de determinar las fracciones de volumen de  $\alpha$ Fe presentes en los *composites*, y comparar estos valores con las fracciones nominales calculadas a partir de la composición del lingote, se estudian los espectros Mössbauer de varias muestras. Los resultados –Tabla 8.6<sup>2</sup>– son en general consistentes con las predicciones y permiten además corroborar que aún después de ser procesados a diferentes velocidades (17-22 m/s) los *composites* presentan fracciones reales comparables entre sí.

<sup>2</sup>Valores determinados por C. Rodríguez Torres, UNLP - Argentina.

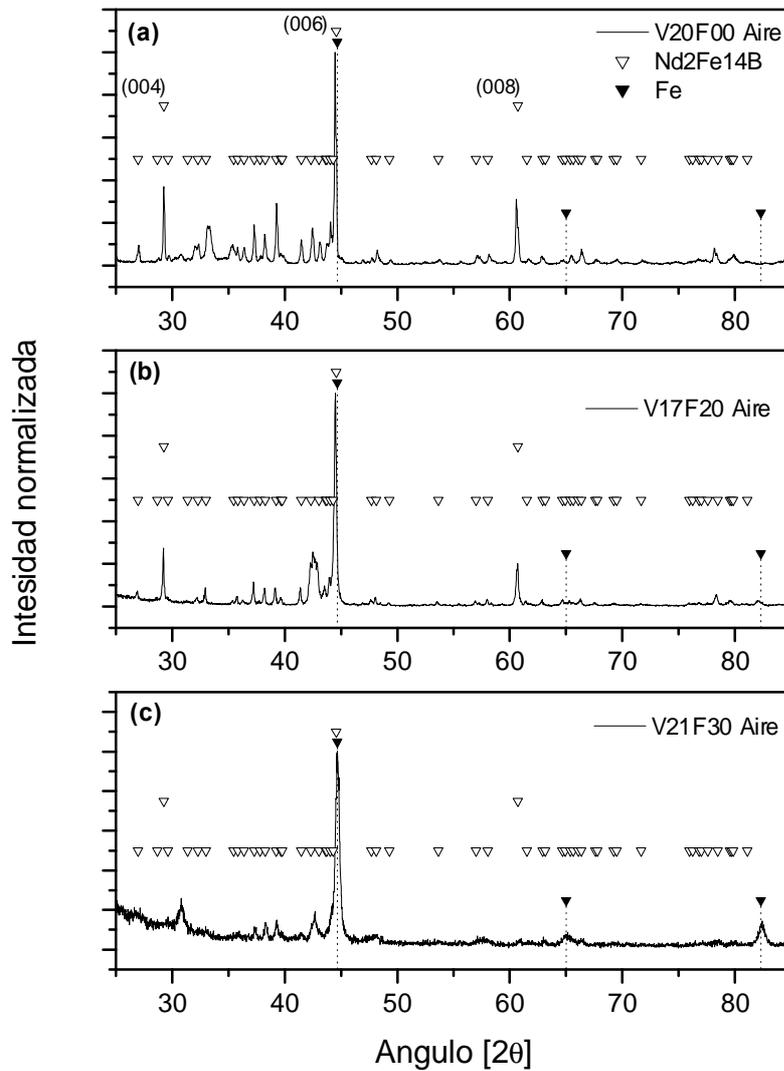


Figura 7.8: Difractogramas de muestras masivas con distintos contenidos de Fe: (a) 0%Fe, (b) 18%Fe y (c) 30%Fe. En las muestras (a) y (b) se observa textura; en las muestras (b) y (c) que tienen exceso de Fe aparecen los picos del  $\alpha\text{Fe}$ .

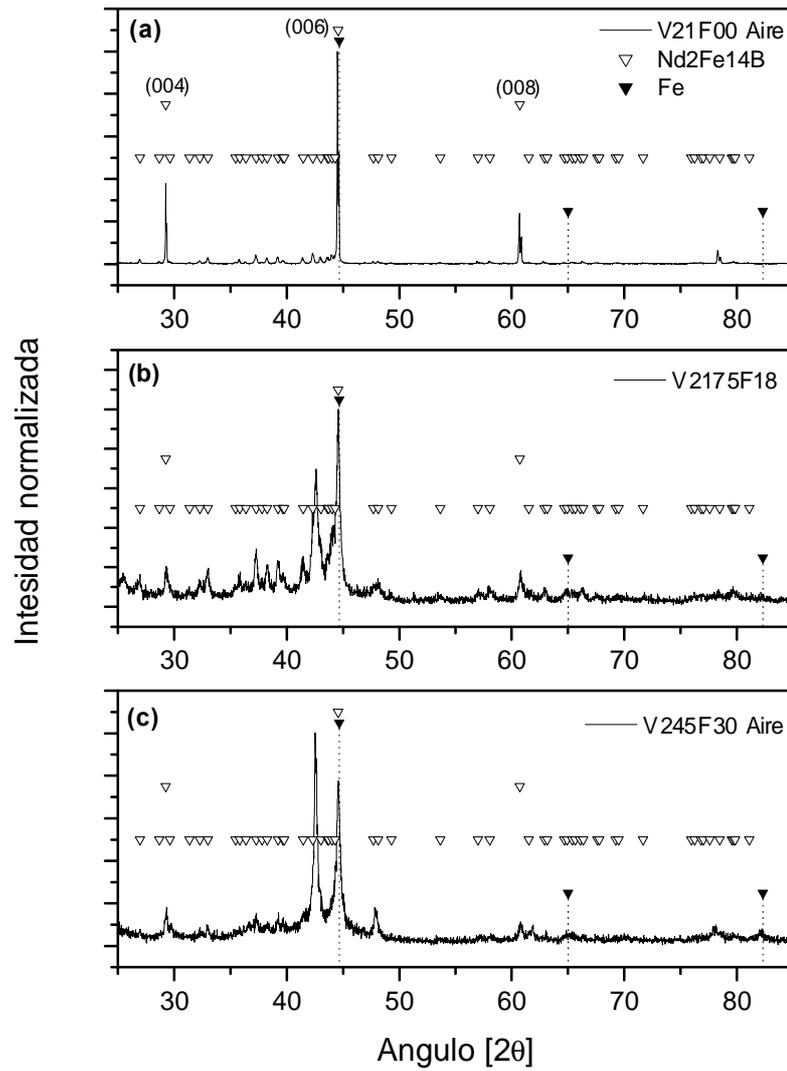


Figura 7.9: Difractogramas correspondientes a muestras masivas de composiciones idénticas a las de la figura 7.8 pero enfriadas a mayor velocidad (a) 21 m/s; (b) 21,75 m/s y (c) 24.5 m/s.

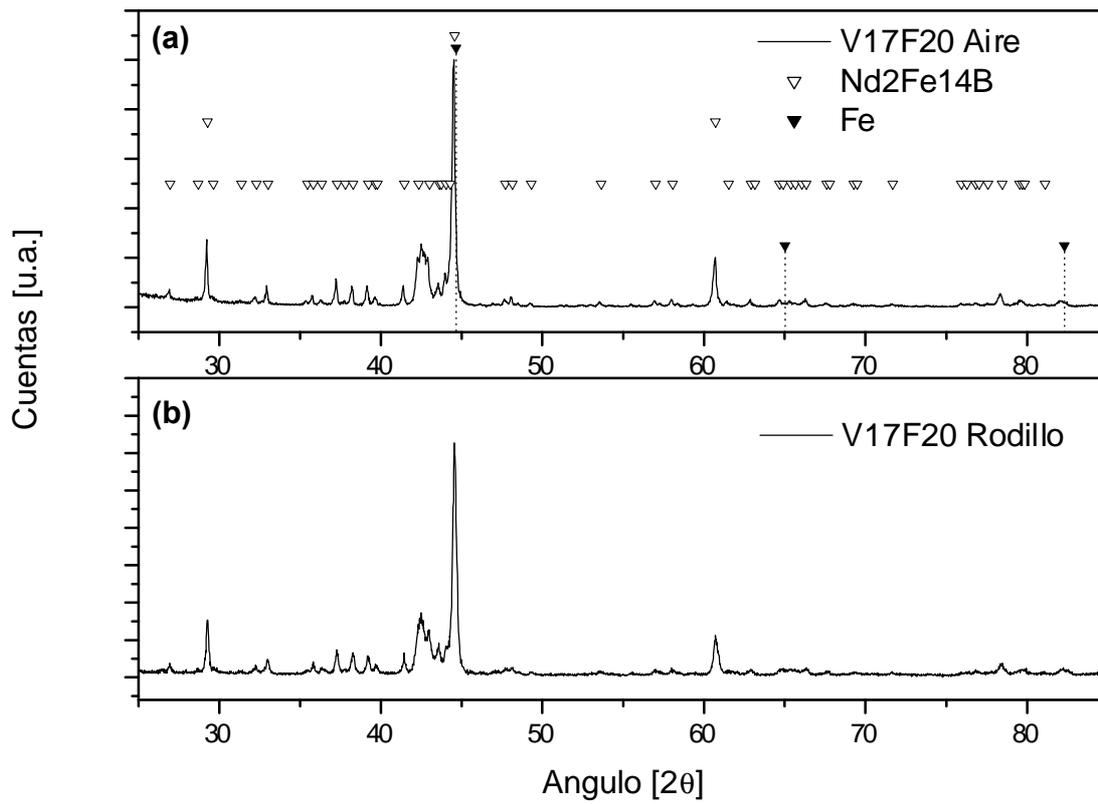


Figura 7.10: Difractogramas de una muestra masiva con 20% de  $\alpha\text{Fe}$  enfriada a  $V_S = 17$  m/s: (c) cara aire, (b) cara rodillo.

Tabla 7.3: Tamaños medios de grano de la fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\alpha\text{Fe}$  en función de la velocidad del sustrato para un contenido de  $\alpha\text{Fe}$  de 18% vol.

$V_s$ [m/s]	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$		$\alpha\text{Fe}$	
	aire [nm]	rod. [nm]	aire [nm]	rod. [nm]
17	116.9	42.7	84.6	43.2
18	79.5	39.0	66.3	44.2
19	58.5	45.7	48.5	41.8
20	56.0	40.6	46.8	34.3
21	51.6	31.0	29.9	30.8
21,25	46.2	22.7	28.2	27.6
21,50	34.3	23.9	27.0	24.5
21,75	24.9	25.2	27.6	22.0
22	25.7	21.7	8.7	16.2

Tabla 7.4: Contenido de Fe de las muestras  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  determinado por espectroscopía Mössbauer.

$V_s$ [m/s]	2:14:1	2:14:1 +10%Fe	2:14:1 +18%Fe	2:14:1 +30%Fe
17			18% Fe	
19		24% Fe*	20% Fe	
20	2%Fe*		16% Fe*	
22			15% Fe*	
24,5				aparece $\text{Fe}_3\text{B}$

\* Muestras que exhiben propiedades magnéticas de tipo monofásico.

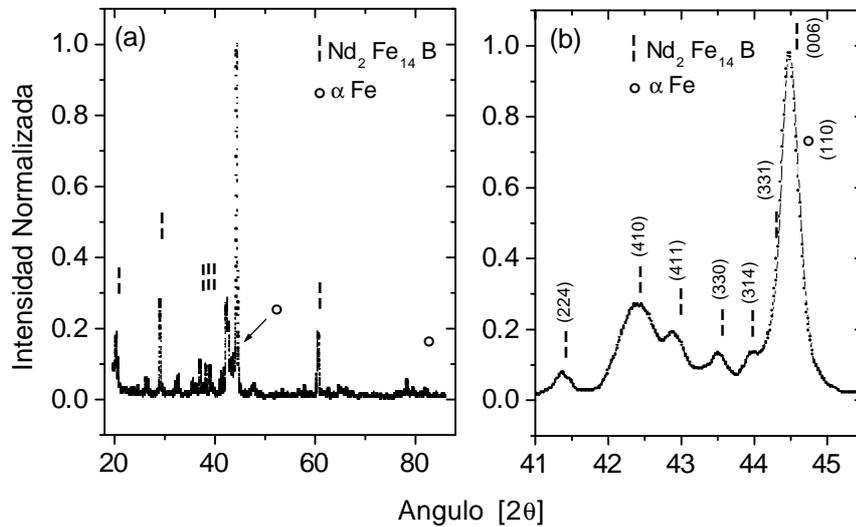


Figura 7.11: (a) Patrón de DRX de una muestra con 18% vol.  $\alpha\text{Fe}$  enfriada a  $V_s = 17$  m/s (cara solidificada el aire). (b) Rango donde se realizó la descomposición del espectro para determinar el tamaño medio de grano de la fase dura.

### 7.3 Propiedades Magnéticas Cuasiestáticas

Los primeros estudios magnéticos se orientan a correlacionar las propiedades magnéticas y la distribución de tamaños de grano, para una fracción de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  constante. Se analiza el comportamiento de la remanencia, la coercitividad y de otros parámetros macroscópicos de interés en función del tamaño de grano medio de las fases; los resultados se discuten en el marco de la teoría micromagnética y se comparan con los resultados de simulaciones numéricas en sistemas ideales. Las muestras estudiadas contienen nominalmente un 18% vol  $\alpha\text{Fe}$ . Al variar la velocidad del sustrato de 17 m/s a 22 m/s se obtienen *composites* con los tamaños medios de grano dados en la tabla 7.3.

Al igual que para la DRX se emplean para la magnetometría dos tipos de muestras: cintas individuales y muestras estadísticas masivas. Un trozo de cinta de  $\sim 5$  mm de longitud escogido de la colada al azar constituye una muestra individual; para fabricar las muestras masivas se toman 40 de estas cintas y se adhieren con un pegamento acrílico. El pegado de las cintas se hace ordenándolas paralelas entre sí, en forma de multicapas, para respetar cualquier anisotropía estructural. Tanto las cintas individuales como las muestras masivas se montan en el magnetómetro de modo tal que el campo magnético se aplica en la dirección longitudinal a las cintas, por lo que se desprecia el factor demagnetizante en ambos casos. Las muestras masivas se emplean para caracterizar las propiedades magnéticas de cada colada y las muestras individuales se miden para determinar su uniformidad magnética.

Para cada compuesto estudiado se determina también el contenido de  $\alpha\text{Fe}$  a partir del valor de

la magnetización de saturación  $J_{sc}$  del *composite* usando la regla de las mezclas:

$$J_{sc} = fJ_{ss} + (1 - f)J_{sh}, \quad (7.3)$$

donde  $f$  es la fracción de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  y los subíndices  $s$ ,  $h$  y  $c$  indican la fase blanda ( $\alpha\text{Fe}$ ), la fase dura ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) y la fase compuesta, respectivamente. La polarización de saturación del *composite* se calcula de los gráficos  $J$  vs  $1/(\mu_0 H)^2$  (figura 7.12), usando la porción de altos campos de un lazo de histéresis hasta 5 T <sup>(3)</sup>, extrapolando en el límite  $H \rightarrow \infty$  [Bauer 96]. Se emplean para estas mediciones muestras masivas.

Se encuentra que las polarizaciones de saturación  $J_{sc}$  para todos los *composites* son similares, obteniéndose un valor medio de  $1,71 \pm 0,04\text{T}$ , que corresponde según la ecuación (7.3) a  $f = 0,18$ , si se toma  $J_{ss} = 2,15\text{T}$  y  $J_{sh} = 1,61\text{T}$ . Esta fracción de volumen es cercana al contenido teórico de  $\alpha\text{Fe}$  esperado para la composición del lingote de partida y es igual al valor medio obtenido por espectroscopía Mössbauer (ver tabla 7.4). Se puede concluir entonces que en el rango de las condiciones de procesamiento investigado los compuestos poseen una fracción de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  de 0,18.

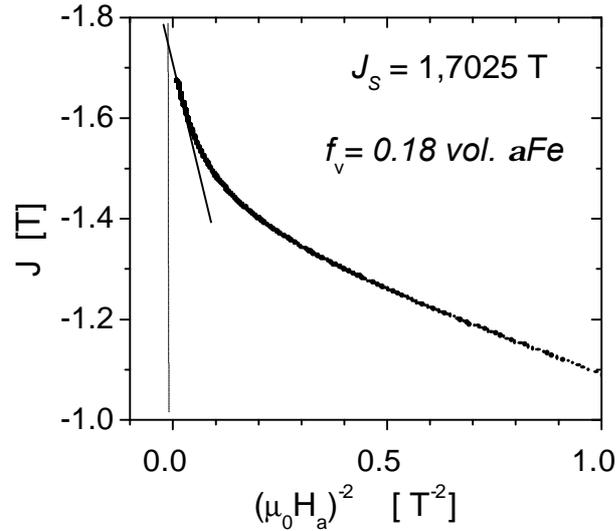


Figura 7.12: Extrapolación en el límite de alto campo  $H \rightarrow \infty$  para determinar el contenido de Fe de las muestras.

Los lazos de histéresis para muestras individuales y masivas procesadas con velocidades  $V_s \geq 21$  m/s evidencian la presencia de una tercera fase, magnéticamente blanda. Dado que no se detectan nuevas fases cristalinas por DRX (solo indicios de amorfización) se concluye que esta tercera fase es un amorfo NdFeB, cuya abundancia se incrementa a medida que se imponen

<sup>3</sup>Las medidas se llevaron a cabo en un magnetómetro de tipo SQUID en Ames - Iowa, (Dr. Luis Fabietti).

velocidades de enfriamiento mayores. La aparición de esta fase amorfa impide estudiar el comportamiento del *composite* bifásico en el extremo de tamaños más pequeños; para extender el rango de tamaños accesibles se preparan, para los casos  $V_s \geq 21$  m/s dos tipos de muestras masivas: muestras de tipo A, con cintas que no contienen fase amorfa y muestras masivas convencionales de tipo C preparadas tomando al azar varias cintas de la colada. La figura 7.13 muestra los lazos característicos de estos dos tipos de muestras para un campo máximo de 1 T, y a temperatura ambiente. Las curvas 1 y 2' corresponden a muestras tipo C para las velocidades de sustrato de 17 y 22 m/s, respectivamente. La curva 2 corresponde a una muestra de tipo A obtenida a 22 m/s.

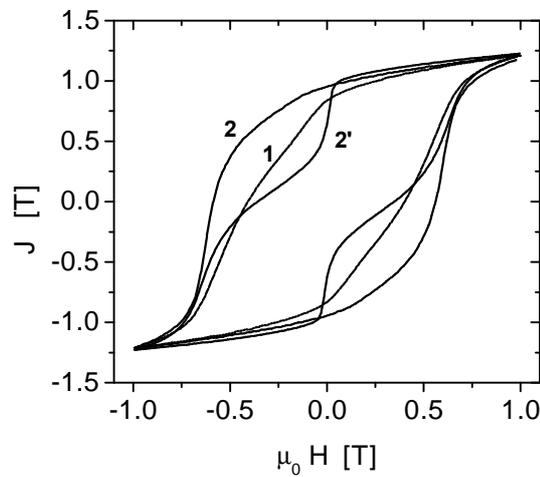


Figura 7.13: Lazos menores de histéresis de muestras de tipo A y C a diferentes velocidades de sustrato: (1) muestras C, 17 m/s; (2) muestra A 22 m/s; (2') muestra C 22 m/s. La caída importante en la polarización cerca de  $H = 0$  en (2') se debe a una fase amorfa.

### Tamaño de grano

La figura 7.14 muestra el tamaño medio de grano cerca de las dos caras de las cintas (solidificadas al aire y sobre el rodillo) –ver Tabla 7.3– y el ancho medio de las cintas en función de la velocidad del sustrato, para las muestras estudiadas en esta sección; los valores medios asignados a cada muestra se pueden ver también en los gráficos. Se observa que el rango de valores está entre 80 y 15 nm; que el tamaño medio de la fase  $\alpha Fe$  es siempre algo menor que el de la fase dura, y que ambos decrecen a medida que la velocidad del sustrato aumenta. La diferencia entre los tamaños correspondientes las dos caras se reduce para  $V_s \geq 19$  m/s indicando que el compuesto tiene una distribución de tamaños más angosta a medida que la velocidad aumenta.

La figura 7.15 [Mariano 97] muestra la relación entre el campo coercitivo  $\mu_0 J H_C$  medido con el campo magnético aplicado paralelo a la longitud de la cinta y perpendicular al plano de la

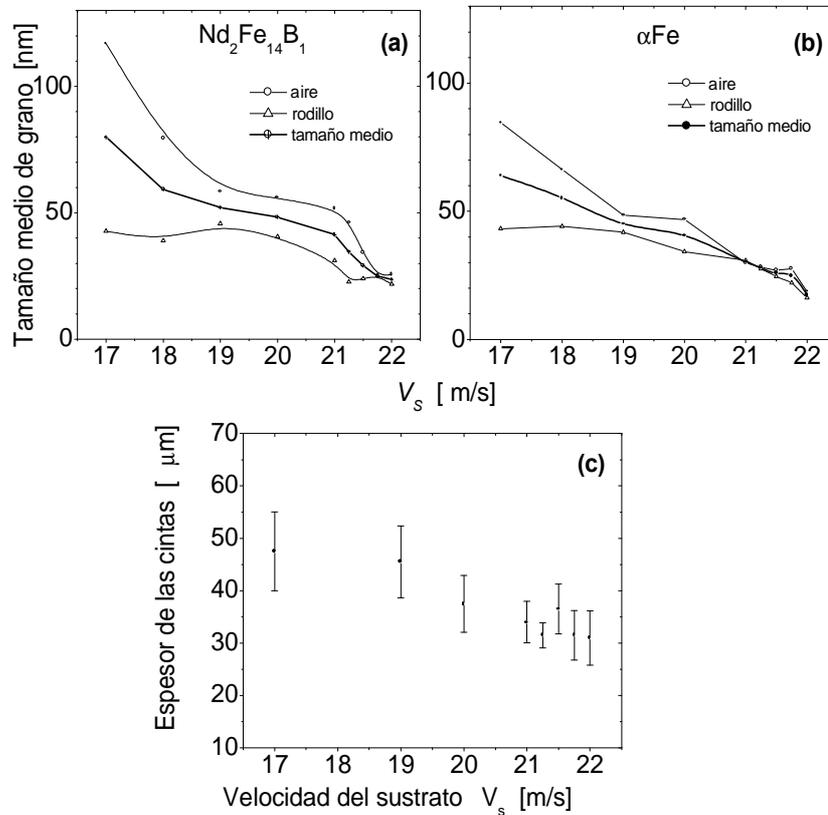


Figura 7.14: Tamaños medios de grano para las dos fases de los compuestos en función de la velocidad de sustrato. La diferencia entre el tamaño medio de la cara solidificada al aire y la solidificada al rodillo es un indicador del ancho de la distribución de tamaños: (a) fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ; (b) la fase  $\alpha\text{Fe}$  y (c) espesor medio de las cintas.

misma<sup>4</sup>, en cintas individuales sin fase amorfa y para distintas velocidades del sustrato. Los campos difieren en menos de un 6% y no muestran tendencia alguna con la velocidad del rodillo indicando que los especímenes, a pesar de la textura detectada por DRX, pueden considerarse magnéticamente isotrópicos.

La figura 7.16 muestra las propiedades magnéticas cuasiestáticas  $-JH_C$ ,  $J_r$  y  $E_h (= 2J_r/J_s - 1)$  de los *composites*, a temperatura ambiente, en función de la velocidad del sustrato. Se emplean símbolos diferentes para identificar las muestras tipo A y C; se indica también si los datos corresponden a muestras de tipo A y se obtienen después de aplicar un campo magnético pulsado (AP) o aplicando campos cuasiestáticos de 5 T (AS). El comportamiento observado en las muestras C es similar al reportado en ferromagnetos monofásicos de aleaciones  $\text{NdFeB}$  y  $\text{NdFeBSi}$

<sup>4</sup>El campo coercitivo no se ve afectado por el factor demagnetizante geométrico pero depende de la textura cristalina de la muestra.

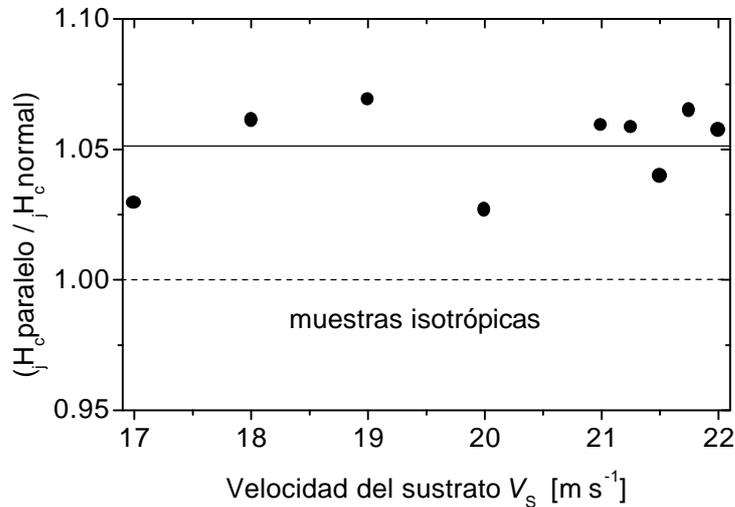


Figura 7.15: Relación entre los campos coercitivos para dos orientaciones ortogonales (paralelo a la longitud de la cinta y perpendicular el plano de las cintas, respectivamente) en función de la velocidad del sustrato. La razón es independiente del tamaño de grano y está relativamente cerca la valor asociado a ferromagnetos isotrópicos. El factor desmagnetizante para la orientación normal es de 0,97.

procesados por *melt-spinning* [Manaf 92, Davies 93]; en estas aleaciones las tres magnitudes también pasan por un máximo y luego caen abruptamente cuando se incrementa  $V_s$ . Por el contrario, en las muestras hechas con cintas que no contienen la fase amorfa (tipo A) todas las magnitudes continúan creciendo en el rango de velocidades altas. Estos resultados permiten concluir que la caída de las propiedades que se observa en la figura 7.16 a velocidades altas se debe a la aparición del amorfo.

La figura 7.17 muestra la variación de  $JH_C$ ,  $J_r$  y  $E_h$  con el tamaño de grano medio de la fase dura en las muestras de tipo A. Se observa que las tres propiedades mejoran sustancialmente cuando el tamaño de grano alcanza valores menores a 40 nm, y que se pueden definir tres rangos de tamaños. Por arriba de los 50 nm (Rango I), la coercitividad y la remanencia cambian lentamente con el tamaño de grano y el factor de *enhancement*  $E_h$  es prácticamente nulo. Cuando el tamaño pasa de 50 a 30 nm (Rango II) todas las propiedades mejoran rápidamente, y finalmente para tamaños menores a 30 nm (Rango III) las propiedades mejoran pero lentamente. Los valores de la remanencia y del campo coercitivo en el Rango III concuerdan satisfactoriamente con los reportados por Bauer *et al.* [Bauer 96] para *composites* de la misma composición con propiedades óptimas.

En cada uno de los rangos de tamaños de grano definidos anteriormente los lazos de histéresis y los perfiles de susceptibilidad presentan aspectos característicos –figura 7.18–. Los *composites* con tamaño de grano en el Rango I (50-100 nm) presentan lazos con escalones y dos máximos bien diferenciados en  $\chi_{irr}$  (esto es, dos campos críticos) cuyas posiciones dependen ligeramente

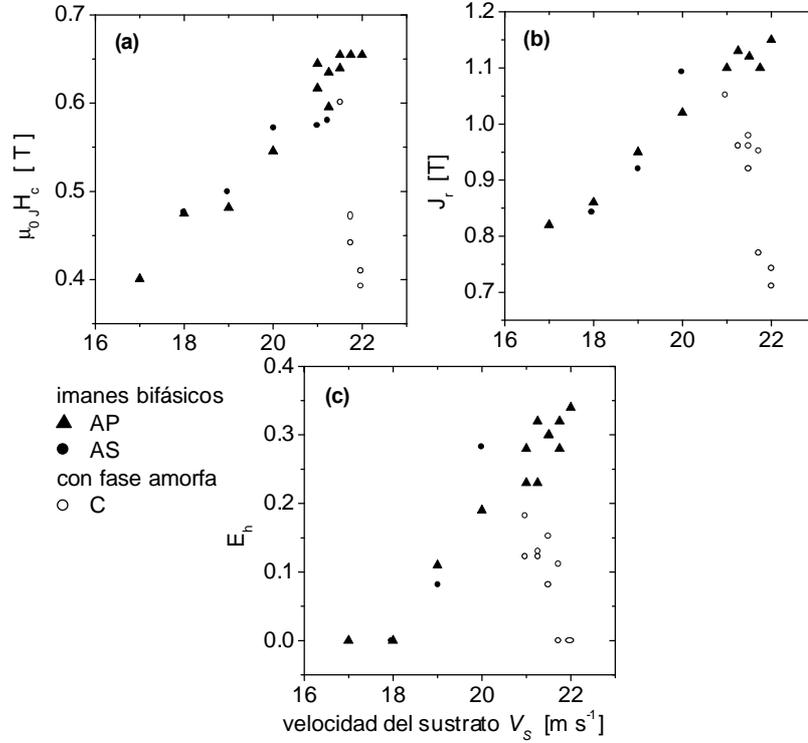


Figura 7.16: (a) El campo coercitivo  $JH_C$ , (b) la polarización remanente  $J_r$  y (c) factor de *enhancement*  $E_h$  de los ferromagnetos compuestos en función de la velocidad del sustrato. Los imanes AP y AS son compuestos bifásicos, los imanes C (muestras estadísticas) contienen una tercera fase amorfa. La caída en las propiedades está asociada a esta fase amorfa.

del tamaño de grano de las fases.

Para tamaños de grano de la fase dura en el Rango II (50-40 nm), el pico blando de la susceptibilidad se desplaza hacia campos mayores a medida que este tamaño disminuye y en el Rango III ( $< 30$  nm)  $\chi_{irr}$  muestra un único pico, que se hace más fino y se desplaza a campos mayores conforme se reduce aún más el tamaño de las fases.

La figura 7.19 muestra los campos críticos (obtenidos a partir de las posiciones de los picos de la susceptibilidad irreversible) en función del tamaño medio de grano de la fase dura. Se denomina  $\chi H_C^h$  y  $\chi H_C^s$  a los campos correspondientes a los picos de la fase dura y blanda, respectivamente. Se incluye también el valor experimental del campo coercitivo  $\mu_0 JH_C$  para mostrar cómo el campo coercitivo depende de estos campos críticos.

El hecho de observar dos campos críticos distintos en un ferromagneto se debe a la coexistencia en el volumen de regiones con dos tipos de dureza magnética. Entonces los resultados mostrados en la figura 7.19 indican que cuando el tamaño medio de grano se reduce, la dureza magnética de las regiones blandas se incrementa hasta tomar valores cercanos a la coercitividad de las regiones

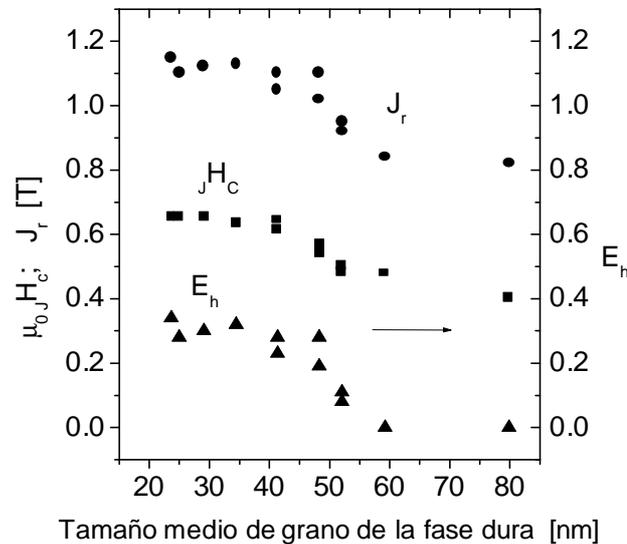


Figura 7.17: El campo coercitivo  $JH_C$ , la polarización remanente  $J_r$  y el factor de *enhancement*  $E_h$  de los ferromagnetos compuestos bifásicos en función del tamaño medio de grano de la fase dura. Esas propiedades se mejoran simultáneamente cuando el tamaño de grano se reduce desde 60 a 30 nm.

duras; en esta condición el ferromagneto bifásico exhibe un único campo crítico. La transición de un comportamiento de dos campos críticos al de un único campo crítico, ocurre en un rango reducido de tamaños de grano, correspondiente al Rango II (entre 40 y 20 nm para  $\alpha\text{Fe}$  y entre 50 y 40 nm para  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ).

La relación entre el campo coercitivo y la polarización remanente en los compuestos bifásicos se muestra en la figura 7.20; se ve que en el rango investigado, ambas propiedades mejoran al reducirse el tamaño de grano y que las dos cantidades están relacionadas de un modo prácticamente lineal.

### 7.3.1 Discusión y conclusiones

En los últimos años se han llevado a cabo numerosos cálculos numéricos [Kronmüller 91, Fukunaga 92, Schrefl 93, Kronmüller 94, Schrefl 94b, Schrefl 94a, Fischer 95, Rieger 95, Fidler 99] basados en la teoría micromagnética [Kronmüller 91, Fidler 00] con el propósito de describir las propiedades magnéticas de ferromagnetos nanocristalinos isotrópicos basados en las aleaciones  $\text{NdFeB}$ ; se han abordado tanto sistemas monofásicos ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) como sistemas bifásicos ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$ ). Esos cálculos muestran cómo el balance entre la anisotropía y la interacción entre los granos (interacciones de largo y corto alcance) determinan la remanencia y la coercitividad del material. Se encuentra que los parámetros microestructurales de mayor importancia son: la forma y tamaño de grano, la cantidad y distribución de fases magnéticamente diferentes y las propiedades de los bordes de grano.

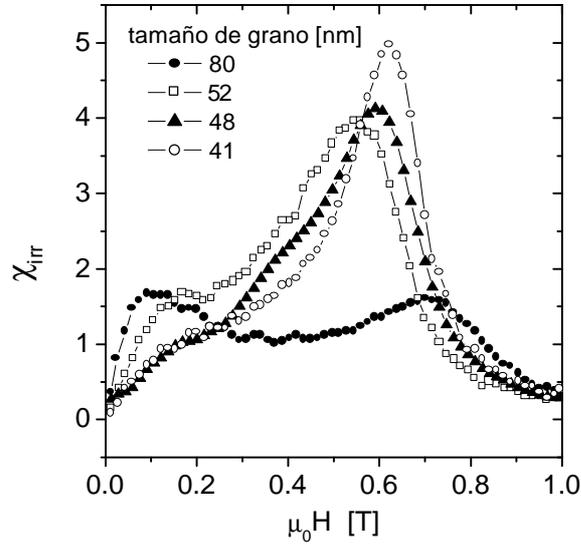


Figura 7.18: Susceptibilidad irreversible  $\chi_{irr}$  en función del campo aplicado en el compuesto bifásico (sin la fase amorfa) con diferentes tamaños medios de grano. A medida que el tamaño de grano se reduce, se observa una transición de un régimen de dos picos bien diferenciados a un solo pico.

En los ferromagnetos monofásicos, formados por granos nanocristalinos isotrópicamente orientados, los cálculos micromagnéticos [Schrefl 93, Schrefl 94b] y los resultados experimentales [Manaf 92, Davies 93] concuerdan en que a medida que el tamaño de grano se vuelve más pequeño la polarización remanente  $J_r$  crece en detrimento del campo coercitivo  $\mu_0 J H_C$ . Para *composites* con  $\alpha\text{Fe}$ , los cálculos micromagnéticos [Kronmüller 94] predicen un comportamiento diferente.

En el compuesto bifásico investigado, la remanencia y la coercitividad mejoran en forma simultánea y continua a medida que disminuye el tamaño de grano (figuras 7.17 y 7.20). Este resultado constituye la primera verificación experimental de las predicciones antes mencionadas [Kronmüller 94].

El mejoramiento de la remanencia  $E_h$  está relacionado al exceso en la polarización remanente, relativo a  $J_s/2$  (que es el valor esperado para un ensamble de granos isotrópicamente distribuidos no interactuantes [Stoner 48]). Este mejoramiento en la remanencia se atribuye a la interacción de intercambio entre los granos vecinos y se vuelve importante en microestructuras con granos finos. Para tamaños de grano cercanos a la longitud de intercambio en la fase dura  $l_{ex} = \pi \sqrt{\mu_0 A / J_s^2} = 4,3 \text{ nm}$  una fracción importante del volumen de la muestra [Fischer 95, Rieger 95] tiene vectores polarización apuntando fuera de los ejes locales de fácil magnetización cuando se quita el campo externo y la remanencia resultante es entonces mayor que  $J_s/2$ .

Se ha propuesto que en *composites* bifásicos la reversión de la polarización tiene lugar en dos etapas [Kneller 91]. Al aplicar un campo inverso, rota primero la polarización en la fase blanda;

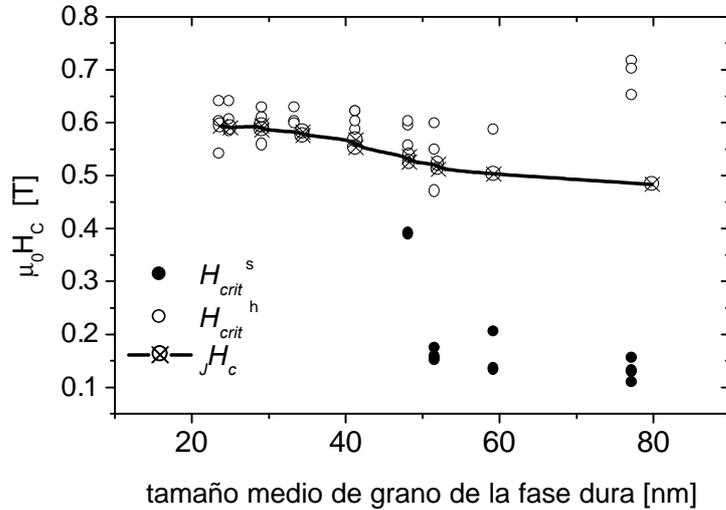


Figura 7.19: Campos críticos asociados a los máximos en  $\chi_{irr}$  en función del tamaño medio de grano de la fase dura en los *composites* bifásicos. Los campos críticos de las regiones blandas se incrementan gradualmente a medida que el tamaño de grano se reduce por debajo de 50nm (40nm para la fase blanda) indicando un endurecimiento progresivo controlado por la escala de la microestructura.

a medida que el campo inverso crece aumenta la densidad de energía magnética en bordes de grano entre las fases blanda y dura, hasta el punto en que la configuración no uniforme de la polarización en estas interfases se vuelve inestable y la magnetización de los granos duros vecinos sufre un cambio irreversible. Los resultados mostrados en las figuras 7.18 y 7.19 indican que los valores de los campos críticos asociados a estas dos etapas dependen del tamaño de grano de las fases. Para  $d_s \leq 25$  nm y  $d_h \leq 35$  nm estos campos críticos son comparables y se observa un único pico en la susceptibilidad irreversible. De la figura 7.19 se concluye que el tamaño de grano afecta principalmente al campo crítico de la fase blanda, la que se endurece magnéticamente cuando su tamaño de grano se reduce. Este endurecimiento de las regiones magnéticamente blandas está acompañado por un incremento de  $E_h$ , lo que lleva a concluir que las regiones blandas se endurecen por interacciones de intercambio. Si se considera que las regiones magnéticamente blandas son los granos de  $\alpha\text{Fe}$  y que las regiones duras son los granos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , el comportamiento de los campos críticos puede explicarse mediante un mecanismo de endurecimiento por intercambio (*exchange hardening*) de la fase  $\alpha\text{Fe}$ , como el propuesto por Kronmüller *et al.* [Kronmüller 94].

En ferromagnetos obtenidos por *melt-spinning* con microestructuras no ideales, el campo coercitivo a una dada temperatura puede describirse en términos de parámetros intrínsecos y microestructurales mediante la ecuación de Brown modificada [Bauer 96]

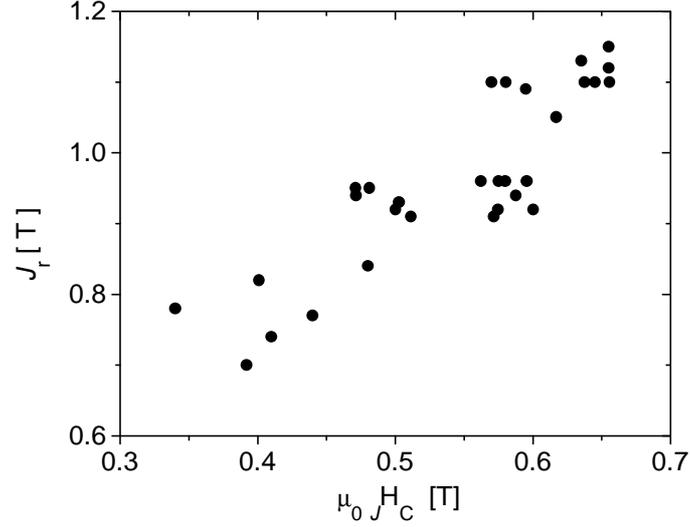


Figura 7.20: Coercitividad *vs* remanencia en el *composite* bifásico en el rango de tamaños de granos entre 80 y 20 nm. En ese rango ambas propiedades pueden mejorarse simultáneamente.

$$\mu_0 J_C = \mu_0 H_N^{ideal} \alpha_\psi \alpha_K \alpha_{ex} - N_{eff} J_s, \quad (7.4)$$

donde  $\mu_0 H_N^{ideal}$  es el campo de nucleación teórico ( $= 2K_1/J_s$ ) y  $J_s$  es la polarización espontánea de la fase dura. Los parámetros  $\alpha$  y  $N_{eff}$  son factores relacionados a aspectos no ideales de la microestructura.

El parámetro  $\alpha_\psi$  está relacionado a la distribución de la orientación de los granos en el ferromagneto; para una orientación isotrópica de los granos de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $\alpha_\psi = 0,5$ . El parámetro  $\alpha_K$  tiene en cuenta la reducción de la anisotropía en las regiones cercanas a las superficies internas tales como bordes de grano e interfases. El valor de  $\alpha_K$  en  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  solidificado rápidamente depende débilmente del tamaño de grano [Bauer 96] y varía entre 0,7 y 0,9 indicando que las superficies internas se comportan casi idealmente. Los resultados de espectroscopía mecánica –sección 7.5– confirman la calidad de los bordes de grano. Se puede considerar un valor de  $\alpha_K = 0,8 \pm 0,1$ . El parámetro  $N_{eff}$  es un factor demagnetizante efectivo que describe los campos dispersos internos actuantes en los granos; este parámetro depende del tamaño y la forma de los granos y puede describirse empíricamente [Kronmüller 94] por la siguiente relación

$$N_{eff} = n_{eff} \ln(d_g/\delta), \quad (7.5)$$

donde  $n_{eff}$  es un factor cuyo valor es aproximadamente 0,15 [Kronmüller 94] y  $\delta_B \approx 4,3$  nm. Se introduce el parámetro microestructural  $\alpha_{ex}$  en el término de nucleación de la ecuación (7.4) para describir el efecto de la interacción de intercambio entre los granos vecinos sobre el campo coercitivo del ferromagneto. La dependencia de  $\alpha_{ex}$  con la fracción de volumen de la fase blanda ha sido investigada en los ferromagnetos NdFeB óptimamente procesados por *melt-spinning* [Bauer 96]. Se encuentra que éste cambia entre 0,38 y 0,2 cuando el porcentaje en volumen de  $\alpha\text{Fe}$  cambia de 1,38 a 40%. Partiendo de la ecuación (7.4) los valores experimentales de  $\alpha_{ex}$  en función del tamaño medio de grano pueden ser estimados como

$$\alpha_{ex} = \frac{1}{\mu_0 H_N^{ideal} \alpha_\psi \alpha_K} [\mu_0 J H_C - n_{eff} J_S \ln(d_g/\delta)]. \quad (7.6)$$

La figura 7.22 muestra los valores calculados usando  $\mu_0 H_N^{ideal} = 8,4$  T [Bauer 96],  $\alpha_K = 0,8$ ;  $\alpha_\psi = 0,5$ ;  $J_S = 1,61$ T y  $n_{eff} = 0,15$ . El parámetro de intercambio primero se incrementa a medida que el tamaño de grano se reduce de 80 a aproximadamente 40 nm y luego decrece continuamente alcanzando un valor de aproximadamente 0,31 para un tamaño de grano de 25 nm. Este valor límite concuerda con el reportado [Bauer 96] para compuestos óptimamente procesados con un 18% de  $\alpha\text{Fe}$  ( $\alpha_{ex} \approx 0,3$ ).

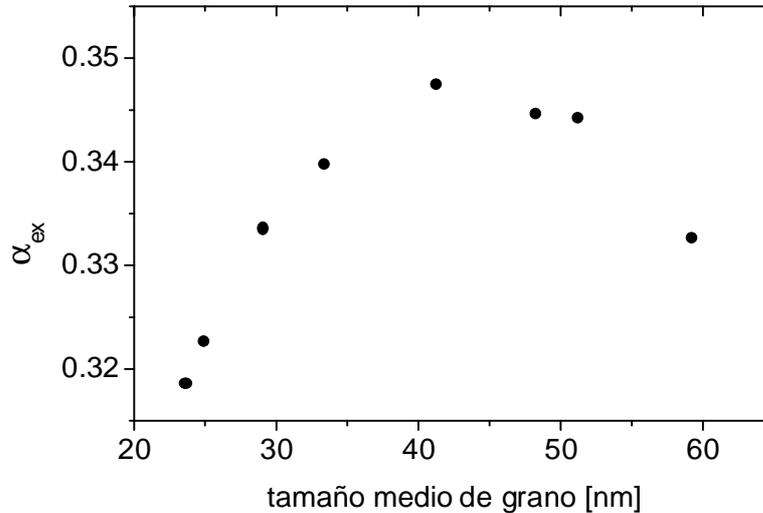


Figura 7.21: El parámetro microestructural  $\alpha_{ex}$  en función del tamaño medio de grano de la fase dura en el nanocompuesto bifásico con  $f = 0,18$ .

Estos resultados indican que en los compuestos acoplados por intercambio y que exhiben un mejoramiento en la remanencia, el parámetro  $\alpha_{ex}$  depende no sólo de la fracción de volumen de la fase  $\alpha\text{Fe}$  sino también del tamaño de grano. El incremento inicial en el parámetro se atribuye al endurecimiento por intercambio de la fase blanda. La disminución posterior refleja

el ablandamiento debido al acoplamiento por intercambio de los granos duros. Así, en estos ferromagnetos el parámetro de intercambio en la ecuación (7.4) puede considerarse una función  $\alpha_{ex}(f, d_g)$  que describe tres efectos: la inevitable caída de la coercitividad cuando se introduce una fracción de volumen  $f$  de fase blanda para formar el *composite*, el grado de endurecimiento de la fase blanda, y el efecto del acoplamiento entre los granos duros. Esta definición introduce en el término de nucleación de la ecuación (7.4) un factor que depende no sólo de la composición sino que además tiene en cuenta aspectos de la microestructura tales como tamaño medio de grano.

### 7.3.2 Condiciones óptimas

La figura 7.22 muestra los lazos de histéresis óptimos correspondientes a diferentes tenores de  $\alpha\text{Fe}$ . Cabe destacar que si bien las condiciones de enfriamiento varían en cada caso, las microestructuras asociadas a las propiedades óptimas tienen todas un tamaño de grano medio de  $\sim 20$  nm. A medida que se incrementa la fracción de  $\alpha\text{Fe}$ , la microestructura óptima se obtiene para mayores velocidades de sustrato. Se puede ver que, en las condiciones óptimas, la remanencia y la magnetización a 1,5 T aumentan con el contenido de  $\alpha\text{Fe}$  mientras que la coercitividad disminuye.

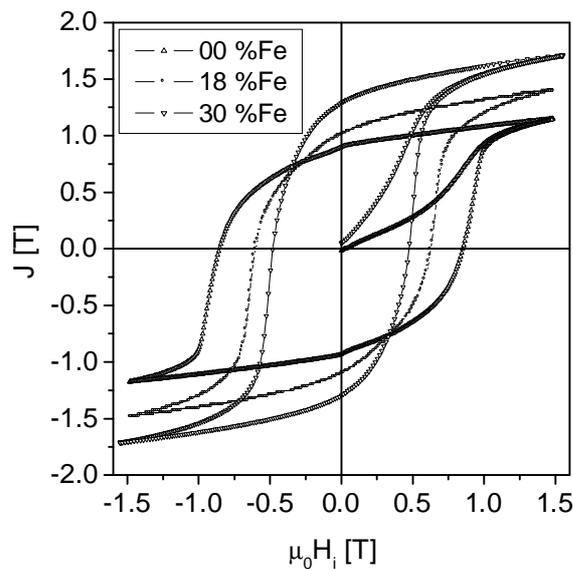


Figura 7.22: Diagramas de histéresis en cintas con propiedades óptimas con distintas fracciones de volumen de  $\alpha\text{Fe}$ .

### 7.3.3 Resumen

En esta sección se correlacionan las propiedades magnéticas del *nanocomposite*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 18\%\alpha\text{Fe}$  con la escala de la microestructura.

Para velocidades del rodillo entre 17 y 22 m/s, se obtienen *nanocomposite* bifásicos isotrópicos. Estos ferromagnetos exhiben fracciones  $\alpha\text{Fe}$  similares ( $f = 0, 18$ ) pero el tamaño medio de grano y la dispersión en la distribución de tamaños decrecen al aumentar la velocidad del rodillo. El tamaño medio de grano varía entre 80 y 20 nm.

En este rango de tamaños medios de grano la polarización remanente  $J_r$ , el campo coercitivo  $JH_C$  y el factor de realzamiento de la remanencia  $E_h$  se incrementan a medida que se reduce el tamaño medio de grano, en concordancia con los cálculos micromagnéticos numéricos [Schrefl 94a, Fischer 95, Rieger 95, Kronmüller 94] aplicados a sistemas reales.

El mejoramiento de la remanencia y la variación de los campos críticos con el tamaño de grano por debajo de  $d_g = 30$  nm son consistentes con un mecanismo de endurecimiento por intercambio de la fase  $\alpha\text{Fe}$ . La remanencia se incrementa sustancialmente cuando el tamaño de grano se aproxima a valores cercanos a la longitud de intercambio en  $\alpha\text{Fe}$ ,  $l_{ex} \approx 10$  nm, mientras que el campo coercitivo se incrementa más lentamente puesto que los granos blandos se endurecen sólo si su diámetro es cercano a  $\delta_B^h \sim 4,3$  nm.

El campo coercitivo  $\mu_0 JH_C$  del ferromagneto nanocompuesto se puede describir mediante la ecuación de Brown modificada –ecuación (7.4)– si se considera un parámetro de acoplamiento por intercambio  $\alpha_{ex}$  que varía con el tamaño de grano. Esto introduce en el término de nucleación un factor que depende la fracción de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  y del tamaño de grano.

$$\alpha_{ex} = \frac{1}{\mu_0 H_N^{ideal} \alpha_\psi \alpha_K} [\mu_0 JH_C - n_{eff} J_S \ln(d_g/\delta)]. \quad (7.7)$$

## 7.4 Estudio de las interacciones magnéticas

En la sección anterior se analizaron las propiedades magnéticas cuasiestáticas de una serie *nanocomposite* bifásicos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$ , que difieren en su tamaño de grano. Los resultados obtenidos se explican considerando la existencia de fuertes interacciones de intercambio entre las fases del *composite*. A fin de corroborar esta hipótesis se estudian las curvas de remanencia –figura 7.23– y los gráficos de Henkel –figura 7.26– correspondientes a los *composites* investigados en la sección anterior y a otro con menor contenido de  $\alpha\text{Fe}$ . Para estos estudios se usan cintas individuales de tipo A –figura 7.13–, es decir se emplearon muestras que no contienen fase amorfa.

Como se vió en el Capítulo 2, las curvas de remanencia y los gráficos de Henkel ponen en evidencia la existencia de interacciones magnéticas.

### 7.4.1 Resultados

Las curvas de desmagnetización que se muestran en la figura 7.24 corresponden a los diagramas de las muestras estudiadas. Estos diagramas ilustran cómo la cuadratura de los lazos de histéresis mejoran gradualmente con la reducción del tamaño de grano de las fases.

En la figura 7.25 se grafican, para una de las muestras y a modo de ejemplo, las curvas de remanencia (magnetización irreversible) normalizadas en las dos configuraciones magnéticas exploradas, donde  $I^{th} = J_r^{th}/J_R$  y  $I^d = (J_R - J_d)/J_R$ . En sistemas de partículas no interactuantes, esas configuraciones magnéticas son equivalentes y vale la siguiente relación [Wohlfarth 58]:

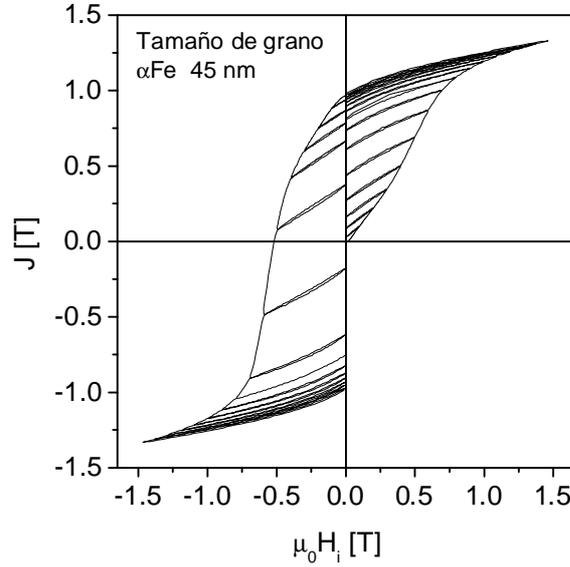


Figura 7.23: Diagramas trazados para obtener las curvas de remanencia por desmagnetización  $J_a(H_a)$  (II y III cuadrante) y las curvas de remanencia iniciales  $J_r^{th}(H_a)$  (I cuadrante).

$$2I^{th} = I^d. \quad (7.8)$$

En presencia de interacciones la relación de la ecuación 7.8 no se satisface y se define la magnitud ( $\delta I$ ) como,

$$\delta I = 2I^{th} - I^d, \quad (7.9)$$

que se toma como una medida de la desviación del sistema respecto a uno de partículas no interactuantes.

La figura 7.26 muestra  $\delta I$  en función del campo aplicado  $H_a$  para tres compuestos ( $\sim 18\%$   $\alpha\text{Fe}$ ) con diferentes tamaños de grano y para un cuarto con un  $10\%$   $\alpha\text{Fe}$  y un tamaño medio de grano de  $\sim 22$  nm. Se observa que en todos los casos  $\delta I$  cambia de signo para campos aplicados cercanos a la rodilla de la curva de desmagnetización, que se asocia con la reversión de los granos duros. Los valores positivos de  $\delta I$  a campos bajos indican que en la configuración magnética anisotrópica (asociada al modo desmagnetizante), las interacciones intergranulares sostienen a la magnetización  $J$  en un valor alto, hasta un campo crítico donde  $\delta I$  toma el valor máximo; en la configuración isotrópica (estado demagnetizado) los cambios de la magnetización son mayores pues estas interacciones no impiden ni favorecen los procesos de magnetización. Los valores negativos se asocian a la reversión de la magnetización por un proceso de tipo avalancha, que ocurre en la configuración anisotrópica cuando el campo aplicado alcanza un valor de campo

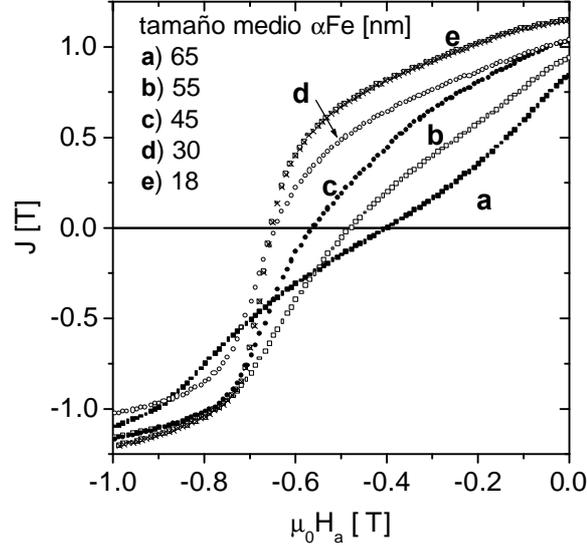


Figura 7.24: Curvas de demagnetización mayores para los compuestos investigados.

crítico; la desviación se produce porque este proceso origina grandes cambios en la magnetización, mayores a los que se producen en la configuración isotrópica con el mismo campo aplicado. En este marco, los resultados que se muestran en la figura 7.26 indican que a medida que el tamaño de grano decrece, se incrementa la tendencia a observar un proceso de tipo cascada. Para el compuesto con menor fracción de volumen el efecto cascada es menor debido al menor porcentaje de  $\alpha\text{Fe}$ .

#### 7.4.2 Discusión y conclusiones

Un cambio en la magnetización debido a una variación del campo interno puede expresarse como:

$$dJ_{irr} \cong 2 \langle J \rangle f(H_i) dH_i, \quad (7.10)$$

donde  $\langle J \rangle$  es el cambio medio de la polarización producido por la reversión de cada partícula y  $f(H_i)$  es la función distribución de campos críticos del sistema. Sin interacción entre las partículas, y asumiendo un factor demagnetizante  $D = 0$ , el campo interno  $H_i \equiv H_a$  y los cambios en la magnetización irreversible para las dos configuraciones  $2I^{th}$  e  $I^d$  son idénticos, *i.e.*  $\delta I = 0$ . En términos de la ecuación (7.10), la presencia de interacciones puede describirse de dos formas (figura 7.25):

- a) El sistema puede considerarse como un sistema de partículas no interactuantes pero con una distribución de campos críticos dependiente de la configuración magnética:

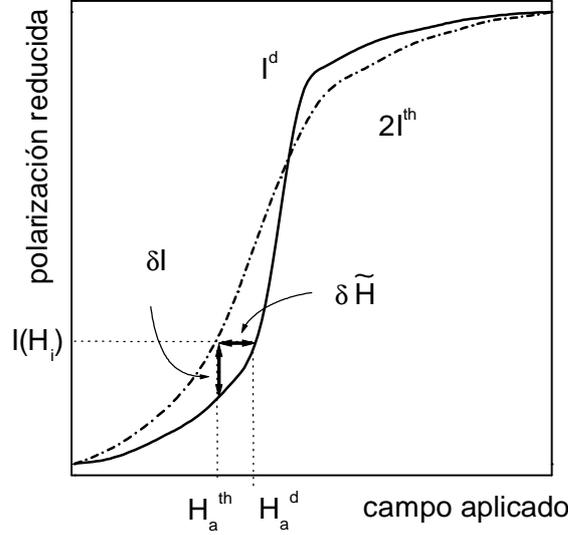


Figura 7.25: Curvas de demagnetización irreversible fuertemente dependientes de la configuración del sistema.

$$\delta H_i = \delta H_a = 0 \quad ; \quad \delta I(H_a) = \int_0^{H_a} (f_{th}^* - f_d^*) dH \neq 0, \quad (7.11)$$

donde  $f_{th}^*$  y  $f_d^*$  son distribuciones efectivas o aparentes asociadas a cada configuración magnética.

- b) El sistema tiene una distribución de campos críticos que es independiente de las configuraciones magnéticas, pero ahora el campo interno es fuertemente dependiente de la configuración magnética:

$$\delta I = 0 \quad ; \quad \delta H_i = \delta H_i(H_a, conf). \quad (7.12)$$

En la descripción (a) para un dado campo aplicado  $H_a$  la magnetización obtenida para distintas configuraciones difiere en  $\delta I$ . Esta diferencia es atribuida a dos diferentes distribuciones de campos críticos, las cuales están dadas aproximadamente por las susceptibilidades irreversibles medidas en cada configuración magnética. La figura 7.27 muestra las susceptibilidades irreversibles  $\chi_a^{th}$  y  $\chi_a^d$  para dos *composites* con diferentes tamaños de grano. Se puede observar que las distribuciones efectivas con configuraciones magnéticas no isotrópicas son más angostas y que los picos se desplazan a campos más altos y además que este efecto se vuelve más marcado cuando el tamaño de grano disminuye. El endurecimiento efectivo de los granos más blandos es consistente con el fuerte acoplamiento por intercambio entre las dos fases.

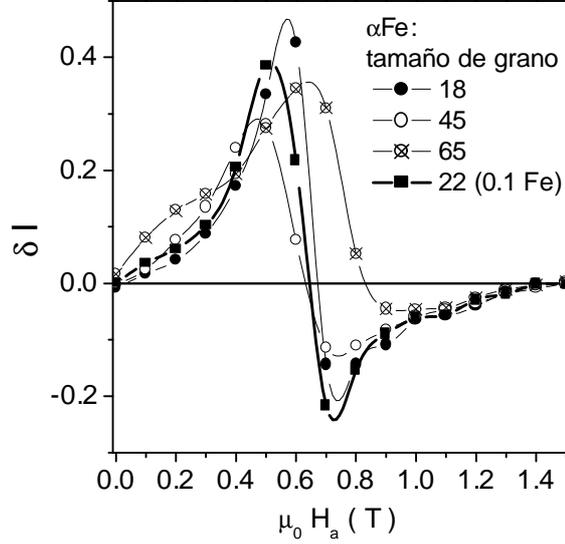


Figura 7.26: Desviación  $\delta I$  desde el comportamiento esperado para un sistema de granos monodominio no interactuantes (Gráficos de Henkel).

En la aproximación (b) se considera la misma distribución de tamaños de granos para las dos configuraciones magnéticas. Luego la condición  $\delta I = 0$  se obtiene solamente cuando los mismos campos internos actúan en las dos configuraciones.

En un sistema que consiste de partículas monodominio con anisotropía uniaxial, cada partícula puede ser caracterizada por sus campo crítico (nucleación) para el cual la magnetización se invierte irreversiblemente. Luego para una dada variación en el campo interno el cambio en la magnetización irreversible del ensamble puede ser expresado como:

$$H_i^{conf} = H_a + \tilde{H}^{conf} \quad (7.13)$$

donde  $\tilde{H}$  es un campo medio de interacción uniforme, dependiente de la configuración. Luego para un dado valor de la polarización reducida  $I$  las dos configuraciones experimentan el mismo campo interno:

$$H_a^d + \tilde{H}^d = H_a^{th} + \tilde{H}^{th}, \quad (7.14)$$

luego  $\Delta\tilde{H}^{th \rightarrow d} = \tilde{H}^d - \tilde{H}^{th} = H_a^{th} - H_a^d$  es la diferencia entre los campos de interacción medios a un dado campo aplicado. La figura 7.28 muestra los valores  $\Delta\tilde{H}^{th \rightarrow d}$  resultantes para dos compuestos con tamaños de grano diferentes. Los valores negativos de  $\Delta\tilde{H}^{th \rightarrow d}$  están asociados principalmente con el endurecimiento por intercambio de la fase blanda, el cual aumenta cuando se reduce el tamaño de grano. Por otra parte los valores positivos describen la eficiencia de la

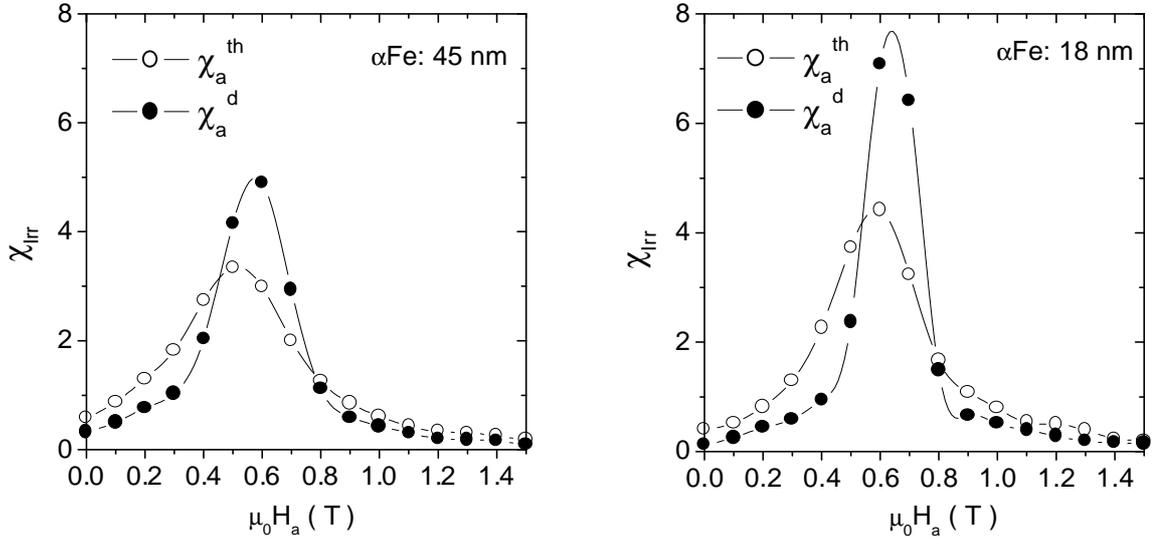


Figura 7.27: Susceptibilidades irreversibles relacionadas a las distribuciones efectivas de campos críticos para compuestos de diferentes tamaños de grano en las configuraciones magnéticas investigadas. Los granos más blandos en la distribución se endurecen en la configuración anisotrópica como resultado del acoplamiento por intercambio. Este efecto se hace más evidente cuando el tamaño de grano disminuye.

interacción de intercambio entre los granos de la fase dura para promover un proceso de cascada. La transición bien definida observada en los *composites* óptimamente solidificados (18 nm) ocurre en el campo coercitivo, y es el resultado de la competencia entre el efecto de endurecimiento por intercambio de la fase blanda con el ablandamiento simultáneo de la fase dura. Esto puede ser explicado considerando que en esas microestructuras, el tamaño medio de grano de las fases no es independiente. El tamaño de grano de la fase  $\alpha\text{Fe}$  donde se obtiene el endurecimiento óptimo está siempre asociado al tamaño de grano de la fase dura que origina un fuerte acoplamiento por intercambio. Estos resultados confirman entonces la existencia de fuertes interacciones de intercambio en los *composites* con tamaño de grano en el Rango III ( $< 30$  nm).

## 7.5 Efectos magnetoelásticos

### 7.5.1 Módulo Elástico y Fricción Interna

El módulo elástico dinámico  $E$  depende de los defectos estructurales presentes en la muestra y de su movilidad, y en materiales ferromagnéticos de la intensidad del acoplamiento magneto-mecánico [Nowick 72]. Este acoplamiento afecta al módulo de Young –efecto  $\Delta E$ – en la medida en que aparecen deformaciones adicionales (magnetostrictivas) generadas por el movimiento de las configuraciones magnéticas inducido/asistido por la tensión aplicada.

Se mide el módulo elástico a 300 K en tres sistemas: una muestra  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  monofásica (M),

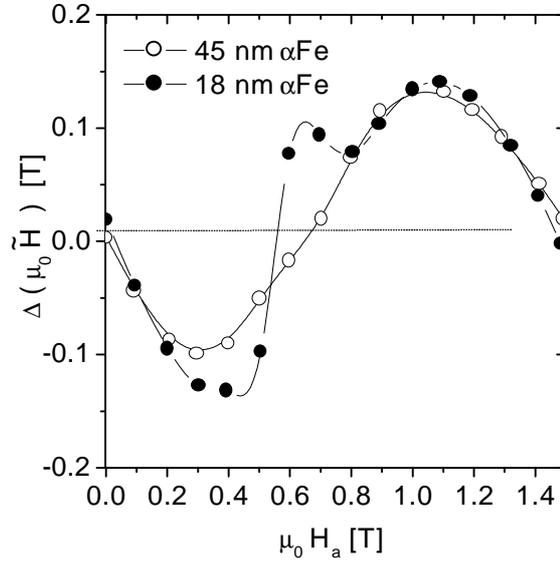


Figura 7.28: Campo medio efectivo de interacción –de la ecuación (7.14)– que describe el endurecimiento por intercambio de los granos más blandos (parte negativa) y ablandamiento de los granos más duros (parte positiva). El tamaño de grano correspondiente se indica en la figura.

con tamaño de grano en el rango de propiedades óptimas (30 nm), y dos muestras de *composites*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 18\%$  vol.  $\alpha\text{Fe}$ , una colada a 17 m/s (C1) y otra colada a 22 m/s (C2). En la muestra C1 el tamaño medio de grano de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  es de 80 nm y el de la fase  $\alpha\text{Fe}$  65 nm; para el *composite* C2 éstos son 25 nm y 15 nm, respectivamente.

Considerando una cohesión interfacial perfecta, el módulo elástico del *composite* puede ser estimado por la ecuación

$$E_c = f_s E_s + f_h E_h. \quad (7.15)$$

En el presente caso, asumiendo  $f_v = 0,18$ ,  $E_s = 200$  GPa ( $\alpha\text{Fe}$ ) y  $E_h = 156$  GPa ( $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ) [Szymura 94] se encuentra un valor de 164 GPa. Los valores medios del módulo de Young  $E$  medidos en los *composites* C1 y C2 son  $E_1 = 92,5$  GPa y  $E_2 = 152$  GPa, respectivamente. En sistemas nanoestructurados con frecuencia se reportan valores del módulo elástico reducidos y se atribuyen a superficies internas –bordes de grano– que tienen distintas propiedades elásticas que el volumen; la presencia de poros internos o fisuras (*cracks*) y el acoplamiento magnetomecánico producen también ablandamiento.

Considerando el efecto de poros internos, el módulo elástico de una muestra que tiene una fracción de volumen  $f_p$  de poros internos está dado por [Krstic 87]:

$$E = E_0 \left(1 + \frac{4f_p}{\pi} (1 - \nu^2)\varphi\right)^{-1}, \quad (7.16)$$

donde  $E_0$  es el módulo libre de poros,  $\varphi = 1,96$  y  $\nu \approx 0,1$  es la razón de Poisson. Los valores medidos de  $E$  para C1 y C2 son consistentes con una fracción de volumen de poros esféricos 30% y 3% respectivamente. La figura 7.29 muestra micrografías SEM de las muestras C1 (a) y C2 (b), en las cuales son evidentes diferentes grados de porosidad, consistentes con los valores predichos por la ecuación (7.16). Se concluye entonces que la reducción del módulo  $E$  observada está asociada principalmente a la porosidad de la muestra y no a la presencia de interfases; de hecho, las muestras con granos más grandes muestran una mayor reducción en el módulo  $E$ . El efecto de las superficies puede ser descrito considerando que una dada fracción de volumen de la muestra tiene un módulo elástico efectivo menor que el módulo en volumen del *composite*; para granos tetraicaédricos de tamaño  $d_g$ , con bordes de espesor  $b = 1$  nm [Goll 00], esta fracción de volumen resulta de 4% y 11% para las muestras C1 y C2 respectivamente [Palumbo 90]. Dado que la porosidad da cuenta de la mayor parte de la reducción del módulo observada, se concluye que las regiones del borde de grano no presentan propiedades elásticas muy diferentes a las de la matriz, por lo que se las puede considerar, en la práctica, ideales.

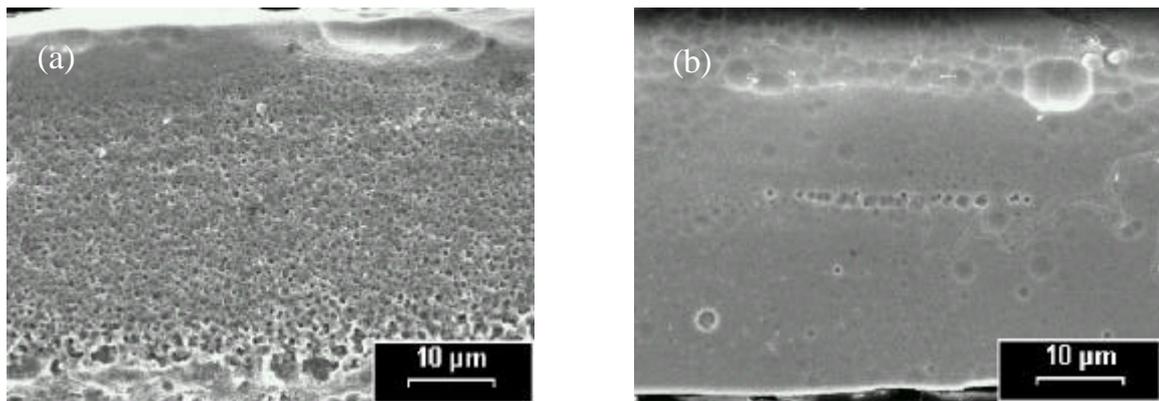


Figura 7.29: Micrografías SEM correspondientes a planos normales a la longitud de las cintas para los composites C1 (a) y C2 (b). La marcada reducción de  $E$  en C1 es atribuible a la elevada porosidad observada.

El módulo  $E$  depende de la temperatura y del campo magnético estático aplicado. La figura 7.30 muestra la evolución del módulo elástico en el composite C2 durante el calentamiento en el estado térmicamente desmagnetizado ( $H_a=0$ ) y bajo un campo magnético aplicado de 0,45 T, el cual induce una polarización de 0,341 T a 100 K. Se puede observar que bajo campo magnético el módulo a bajas temperaturas es menor, exhibe una recuperación (el módulo aumenta con la temperatura) a partir de los 136K ( $T_{sr}$ ) y posteriormente decrece por encima de 250 K. Dado que no se esperan cambios estructurales importantes a estas bajas temperaturas, los efectos entre 136 K y 250 K están ciertamente asociados a mecanismos magnetomecánicos; de hecho se observan variaciones en la magnetización (figura 7.31) durante el calentamiento asociadas a la transformación de reorientación de espines por debajo de 200 K y a procesos de reversión irreversibles activados térmicamente a mayores temperaturas. La reducción del módulo por encima de 250 K está acompañada por máximos locales y un fondo continuo de fricción interna

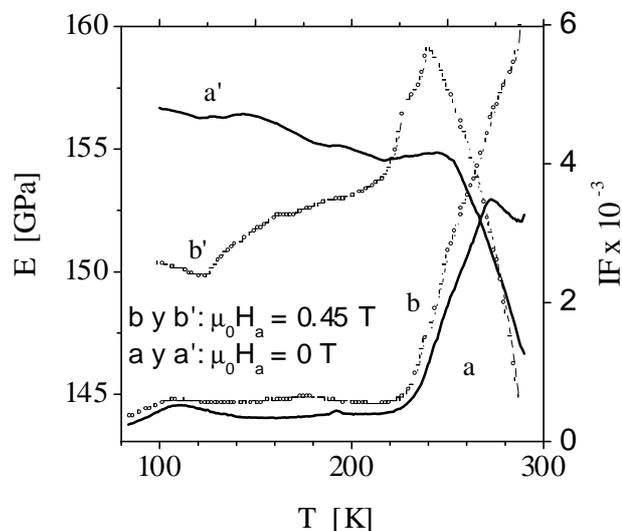


Figura 7.30: Módulo elástico  $E$  y fricción interna  $IF$  en función de la temperatura para el *composite* C2 en el estado térmicamente desmagnetizado y bajo un campo estático aplicado de 0,45T.

elevado por lo que es atribuible tanto a histéresis magnetomecánica como a procesos de relajación [Urreta 99].

La figura 7.32 muestra el módulo elástico  $E$  y fricción interna  $IF$  correspondientes a la muestra monofásica M en el estado térmicamente desmagnetizado, medidos durante un ciclo de temperatura 100 K-350 K. Ambas magnitudes muestran histéresis térmica (valor medido en enfriamiento diferente al medido en calentamiento) por encima de la temperatura de reorientación  $T_{sr}$  indicando que son sensibles a la distribución de la polarización. Como se espera para un compuesto de tipo covalente, los niveles de fricción interna en la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  son sensiblemente menores a los encontrados en el *composite* que contiene además  $\alpha\text{Fe}$ . La comparación de los espectros de las figuras 7.32 y 7.30 indica que los efectos de relajación observados en el *composite* provienen de la fase dura, mientras que el fondo elevado se origina por la presencia de la fase  $\alpha\text{Fe}$ .

En síntesis, los resultados de espectroscopía mecánica permiten concluir que los bordes de grano en los *composites* pueden en la práctica considerarse interfases ideales; también revelan la presencia de mecanismos de histéresis magnetomecánica en sistemas nanocristalinos con elevada anisotropía magnética, en los que no se forman paredes de dominio (los mecanismos conocidos [Nowick 72] involucran el desanclaje de paredes de dominio). Por último, se detecta una anomalía en el módulo de Young asociada a la transformación de reorientación de espines a 136 K.

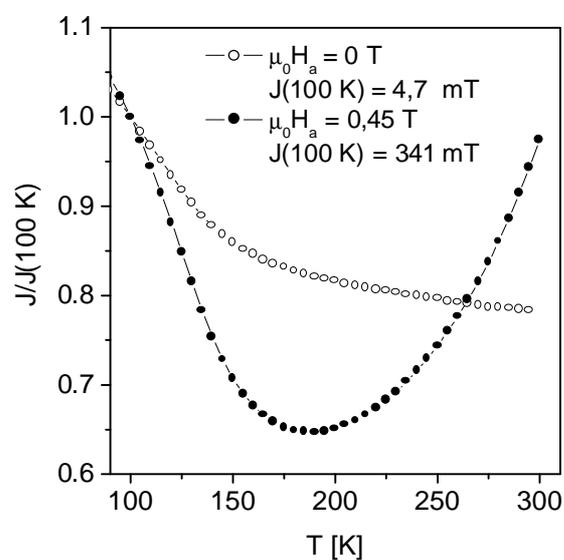


Figura 7.31: Evolución de la magnetización durante el calentamiento en la muestra de la figura 7.30 para las condiciones  $H=0$  y  $H=0,45$  T.

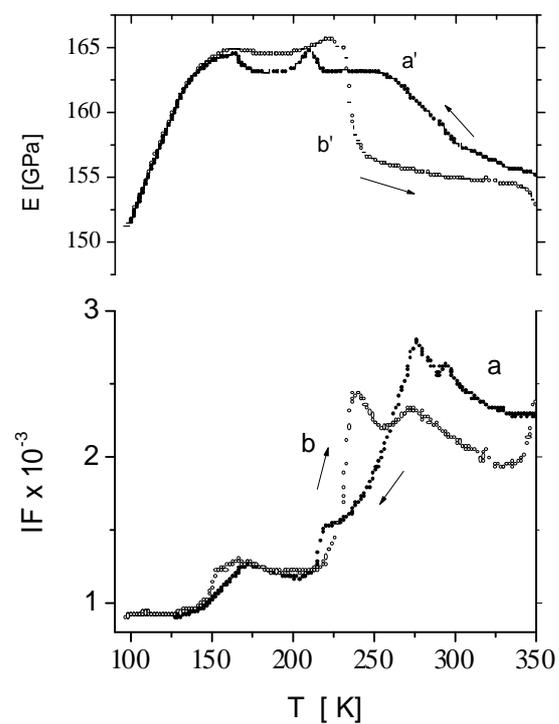


Figura 7.32: Módulo elástico  $E$  y fricción interna  $IF$  correspondientes a la muestra monofásica M en el estado térmicamente desmagnetizado, medidos durante un ciclo de temperatura 100 K-350 K.

## 7.6 Propiedades magnéticas dependientes del tiempo

### 7.6.1 Respuesta a campos cíclicos

La viscosidad magnética que describe el cambio de la magnetización a campo interno constante se origina en la reversión de la magnetización en regiones del material en estado metaestable a dicho campo. La reptación, por su parte, describe el cambio de la magnetización que se observa como resultado de aplicar campos cíclicos [Nèel 51, El-Hilo 93]. La viscosidad magnética es observable en todos los materiales ferromagnéticos mientras que el fenómeno de la reptación sólo cobra importancia en sistemas magnéticamente inhomogéneos o que exhiben un fuerte acoplamiento magnético (interacción) entre sus dominios. Los sistemas nanocristalinos bifásicos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  son sistemas altamente inhomogéneos y presentan un fuerte acoplamiento entre sus partículas (sección 7.4).

Para explorar la magnitud de estos efectos dependientes del tiempo, se mide la magnetización en función del campo magnético aplicado durante ciclos de distintas frecuencias ( $\omega_1 = 0,00471$  Hz,  $\omega_2 = 0,0471$  Hz y  $\omega_3 = 0,471$  Hz) y valores de campo máximo ( $H_1 = 10$  mT,  $H_2 = 20$  mT, y  $H_3 = 40$  mT). Antes de cada medición se somete a la muestra a un campo de 1,5 T durante algunos segundos y luego se anula el campo rápidamente; la medición se inicia 60 s después de haber alcanzado la condición de campo nulo a fin de evitar efectos transitorios. Se miden cintas individuales y el campo se aplica en sentido longitudinal a las cintas razón por la cual se desprecia el factor desmagnetizante.

### Resultados y discusión

La figura 7.33 muestra las curvas típicas  $\mu_0 H(t)$  y  $J(t)$  obtenidas durante los ensayos para las condiciones  $(H_1, \omega_1)$  (a),  $(H_3, \omega_1)$  (b) y  $(H_2, \omega_2)$  (c). Se observa que la respuesta depende del campo máximo aplicado y de la frecuencia, esto es,  $J = J(H_0, \omega)$  donde  $H_0$  es la amplitud de la onda triangular de campo. La figura 7.34 muestra los lazos obtenidos en las distintas condiciones. La respuesta al campo aplicado puede describirse, en primera aproximación, como la superposición de tres diferentes contribuciones [Lescano 98]:

i) Una contribución instantánea, monovaluada y no lineal, originada en la rotación reversible de la magnetización en las proximidades de la dirección de fácil magnetización.

ii) Una contribución asociada a una relajación [El-Hilo 93].

iii) Una contribución asociada a la viscosidad magnética, que puede expresarse en términos de un campo ficticio, denominado campo efectivo de fluctuaciones  $H_f^*$  [Street 49].

Estos resultados indican que la magnetización dependiente del tiempo en el presente sistema tiene importantes contribuciones de mecanismos activados térmicamente, tanto de tipo viscoso como de relajación (con tiempos  $\tau$  característicos).

### 7.6.2 Relajación de la magnetización

A fin de describir los mecanismos de magnetización que operan en los *composites* con tamaños de grano en cada una de las tres regiones definidas en la sección 7.3 –a partir de la variación de las propiedades (figura 7.17) y del perfil de susceptibilidad (figura 7.18) con el tamaño de grano– se estudia la relajación de la polarización en un conjunto de cinco muestras que barren

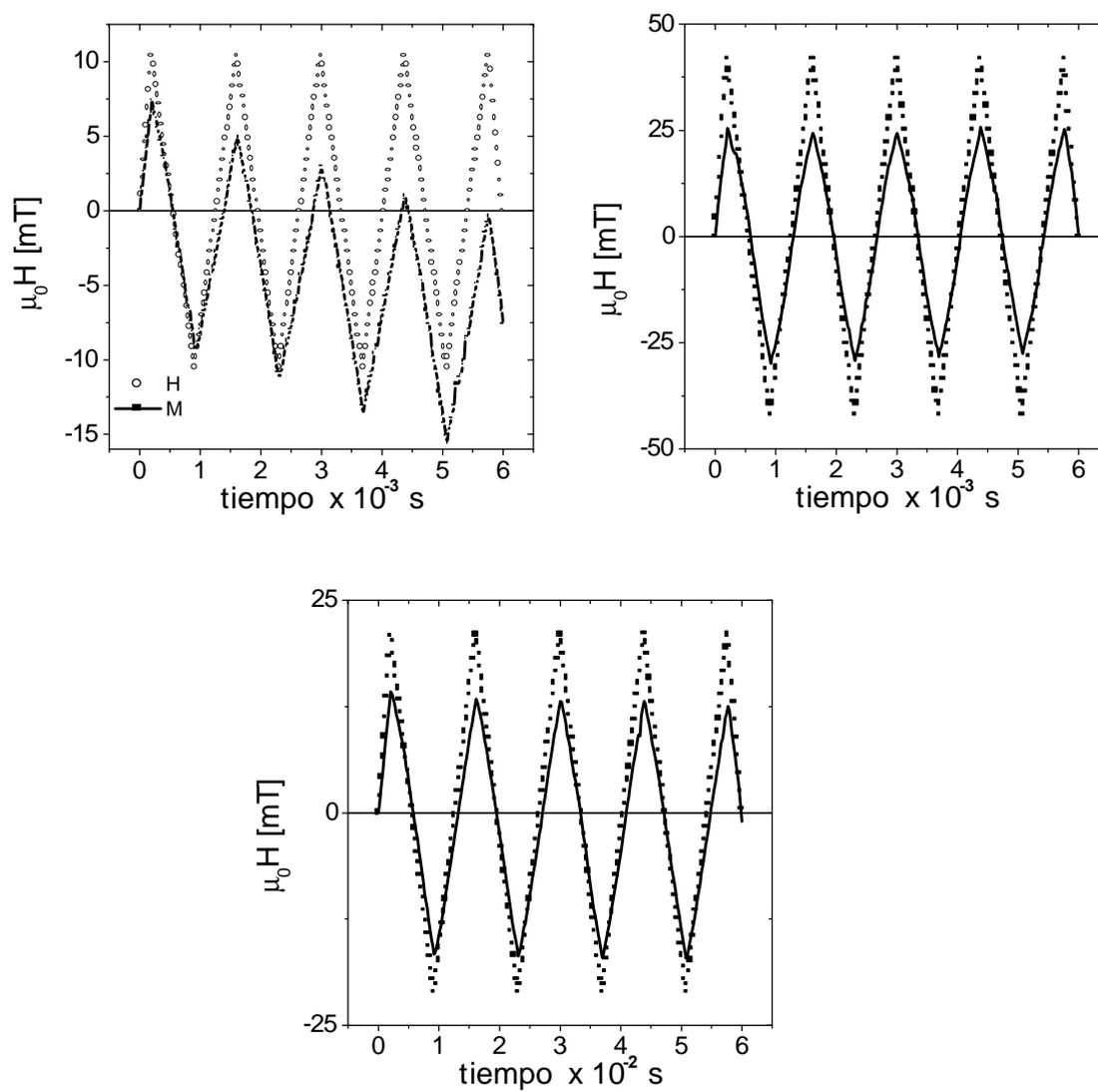


Figura 7.33: Curvas típicas  $\mu_0 H(t)$  y  $J(t)$  medidas para las condiciones: (a)  $(H_1, \omega_1)$ , (b)  $(H_3, \omega_1)$  y (c)  $(H_2, \omega_2)$ .

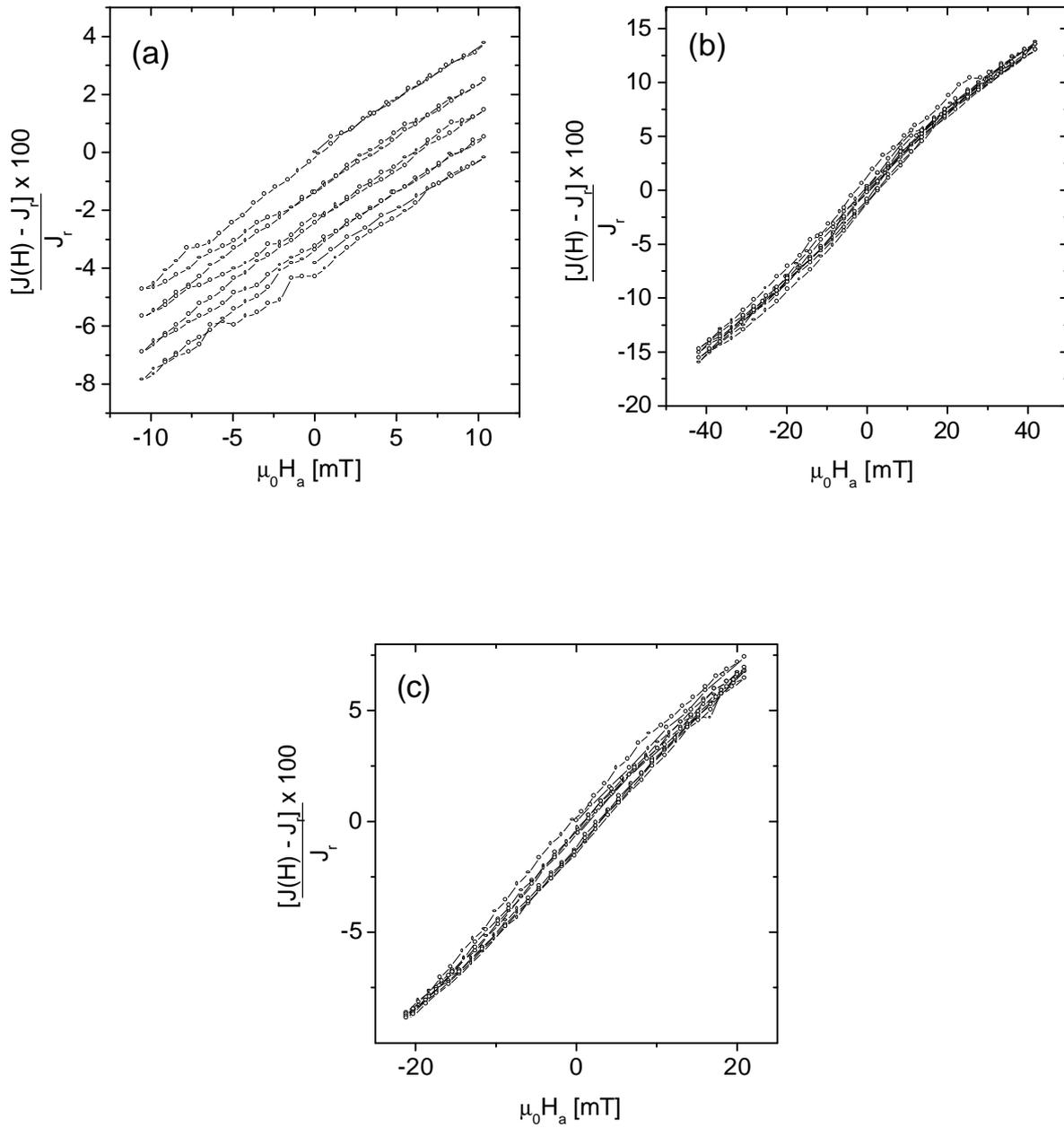


Figura 7.34: Lazos de histéresis medidos para las condiciones: (a)  $(H_1, \omega_1)$ , (b)  $(H_3, \omega_1)$  y (c)  $(H_2, \omega_2)$ .

el rango de tamaños de interés. Para cada muestra, se calcula el coeficiente de campo medio  $k_0$  del Modelo Móvil de Preisach [Cornejo 98, Villas-Boas 98] siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [Billoni 00]. La magnitud y el signo de  $k_0$  son indicadores de la intensidad y el tipo de interacción que predomina en cada muestra.

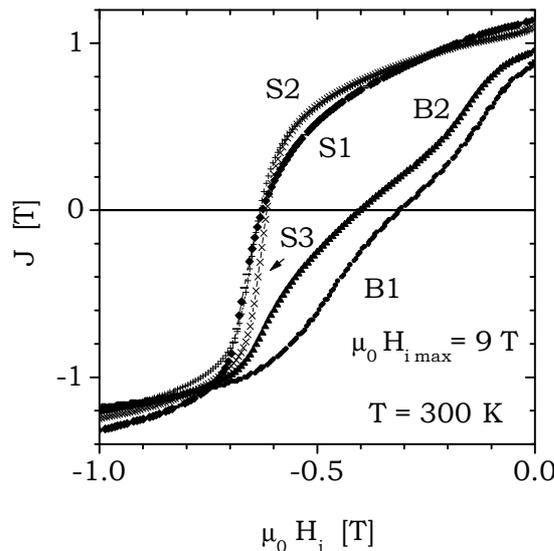


Figura 7.35: Polarización magnética en función del campo interno desmagnetizante,  $J(\mu_0 H_i)$ , a 300 K, después de aplicar un campo magnético de saturación de 9 T. Los especímenes indicados como B y S muestran respectivamente, dos escalones y un escalón en el lazo de histéresis.

La figura 7.35 muestra los lazos de desmagnetización a temperatura ambiente después de aplicar un campo de saturación de 9T. Los valores obtenidos para la polarización remanente  $J_r$ , el campo coercitivo  $\mu_0 J H_{ci}$  y el factor  $E_h$ , se reúnen en la tabla 7.5 junto a las características microestructurales de cada *composite* investigado. Como se dijera anteriormente  $E_h$  está directamente relacionada con la fracción de volumen de la muestra en la cual los momentos magnéticos se desvían del eje local de anisotropía debido al fuerte acoplamiento por intercambio con los granos vecinos. [Kronmüller 96], [Billoni 98, Schreffl 94c, Fischer 98, Fidler 98].

La susceptibilidad magnética total correspondiente a las curvas de desmagnetización después de saturación, se muestran en la figura 7.36. Conforme a lo expuesto en la sección 7.3 los compuestos con tamaños de grano grande ( $> 50$  nm) muestran una distribución bimodal (especímenes B) de campos críticos, con picos relativamente anchos, de acuerdo a la gran dispersión observada en el tamaño de grano de las fases. En los *composites* con tamaños de grano pequeños ( $< 40$  nm), el pico de bajo campo prácticamente desaparece indicando que en este rango de tamaños las propiedades coercitivas se vuelven más uniformes en el volumen. En este caso la susceptibilidad magnética exhibe un solo pico relativamente grande (especímenes S) a campos altos.

La susceptibilidad reversible en función del campo aplicado para cada *composite* se muestra en la figura 7.37, en el rango de  $\pm 1$  T. En todos los especímenes, la susceptibilidad reversible tiene un

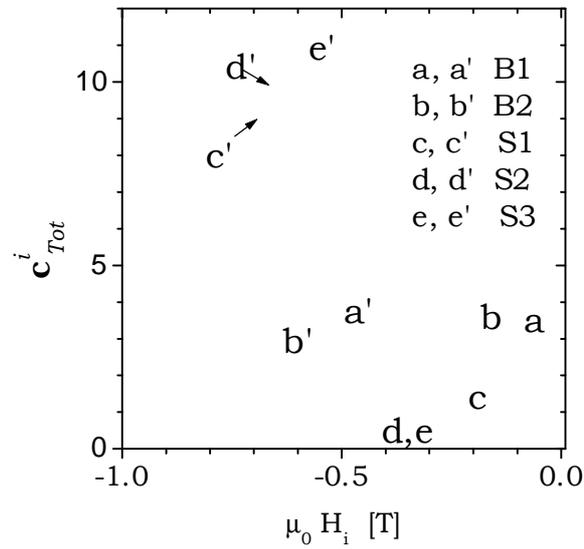


Figura 7.36: Susceptibilidades totales intrínsecas en función del campo interno correspondientes a las curvas demagnetizantes mostradas en la figura 7.35.

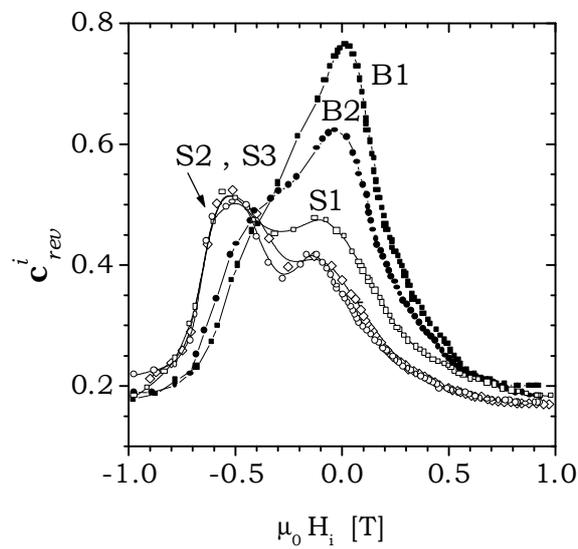


Figura 7.37: Susceptibilidad reversible intrínseca en función del campo interno.

Tabla 7.5: Propiedades magnéticas y microestructurales de los compuestos investigados.

Muestra	$J_r$ (T)	$\mu_0 JH_C^i$ (T)	$E_h$	$d_h$ (nm)	$d_s$ (nm)	$f_s$	$k_0$
B1	0,84	0,304	$\sim 0$	$90 \pm 10$	$95 \pm 10$	0,20	0,060
B2	0,95	0,460	0,10	$60 \pm 15$	$\sim 100$		0,088
S1	1,13	0,620	0,31	$40 \pm 2$	$30 \pm 15$		0,146
S2	1,07	0,632	0,24	$35 \pm 10$	$35 \pm 5$		0,238
S3	1.08	0,616	0,25	$27 \pm 2$	$22 \pm 4$	0,10	0,202

Las muestras B presentan dos picos en la susceptibilidad irreversible mientras que las S solo uno. La constante de campo medio  $k_0$  que resulta del MPM es positiva para todos los especímenes y depende del tamaño de grano y la composición de la muestra en particular.

máximo local cerca de  $H_i = 0$ ; a medida que el tamaño de las fases decrece, este pico se reduce y un segundo máximo se desarrolla a campos altos, resolviéndose claramente en aquellas muestras con tamaño de grano más pequeño, que exhiben un pico predominante en la susceptibilidad total. Se sabe que la susceptibilidad reversible en la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  es pequeña, de modo que esos valores importantes de la  $\chi_{rev}^i$  observados están relacionados con cambios reversibles de la configuración magnética en la fase blanda. De los datos de la figura 7.37 se concluye que las características y propiedades de la configuración de espines en los granos blandos dependen fuertemente del tamaño de grano de esta fase. Esta observación es consistente con los resultados de la sección anterior y ambos confirman que la susceptibilidad de la fase blanda no está controlada por su anisotropía magnetocristalina intrínseca, sino que resulta de las interacciones –magnetostática y/o acoplamiento de intercambio– con los otros granos.

Estos dos tipos de interacción están también evidenciados por función interrelación  $\eta_i (= \frac{\partial J_{rev}}{\partial J_{irr}})$  [Billoni 00] que se muestra en la figura 7.38. Se observa que los mayores valores de  $\eta^i$  y de  $k_0$  corresponden a los especímenes acoplados por intercambio, con tamaño de grano pequeño y mayor fracción de volumen de  $\alpha\text{Fe}$ . Los valores positivos relativamente grandes encontrados para  $k_0$  en esos especímenes indican que predominan las interacciones magnetizantes (acoplamiento por intercambio entre los granos), en concordancia con los valores altos del factor  $E_h$  observados. A medida que el tamaño de grano se incrementa, la contribución de este campo medio magnetizante desaparece gradualmente.

La susceptibilidad irreversible  $\chi_{irr}^i$ , que es la componente principal de  $\chi_{Tot}^i$ , se muestra en la figura 7.39. Como se concluye en la sección 7.3 el pico de bajo campo ( $P_s$ ) se relaciona entonces con la inversión irreversible en la fase blanda, mientras que el pico de alto campo ( $P_h$ ) corresponde a la inversión de la magnetización en los granos duros. El pico originado en la reversión irreversible de la magnetización en los granos duros (pico duro) se mueve hacia campos más altos a medida que el tamaño de grano se reduce desde  $\sim 100$  nm a  $\sim 50$  nm, como resultado de la reducción progresiva de los campos desmagnetizantes [Fischer 98]. Una mayor reducción de los tamaños de grano hace que el pico se mueva otra vez hacia los campos bajos, como resultado de la interacción de intercambio entre granos duros. Como en el caso de la fase blanda, las propiedades coercitivas de la fase dura resultan fuertemente modificadas por

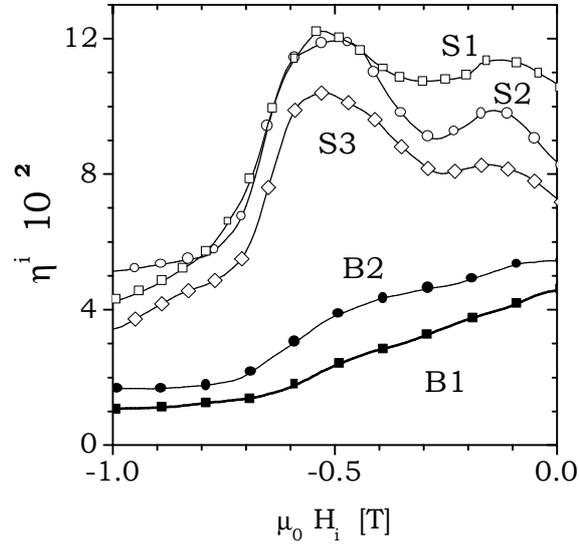


Figura 7.38: La función interrelación  $\eta^i(H_i)$  determinada para cada espécimen siguiendo el método descrito en [Billoni 00] con los valores de  $k_0$  tomados de la tabla 7.5

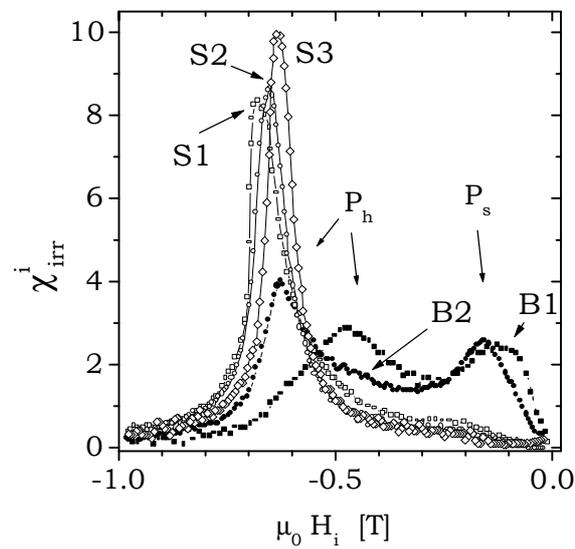


Figura 7.39: Susceptibilidad irreversible intrínseca en función del campo interno. Dos picos  $P_s$  y  $P_h$  se detectan en las muestras B ( $d > 50$ ) nm mientras que para tamaños de grano más pequeños se observa un único máximo (muestras S).

las interacciones.

La figura 7.40 muestra la viscosidad magnética  $\mu_0 S^i(H_i)$  en función del campo interno. Como se ha reportado para estos *composites* [Billoni 00, Feutrill 96] se encuentra en general una buena correlación entre la viscosidad magnética y la susceptibilidad irreversible, indicando que para un dado valor de  $H_i$ , los procesos de magnetización inducidos por campo y los activados térmicamente son similares.

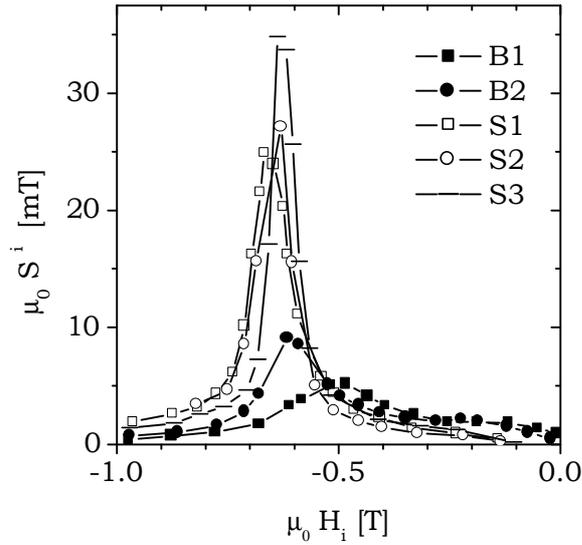


Figura 7.40: Viscosidad magnética intrínseca en función del campo interno

El campo de fluctuaciones, en función del campo interno  $H_i$ , se muestra en la figuras 7.41 (a) y (b) para los *composites* B y S, respectivamente. Se observa que  $H_f^i$  se incrementa con el campo interno en todos los especímenes como se espera para un mecanismo de nucleación. Los valores correspondientes a distintos *composites* se ubican sobre una curva general, que muestra tres regímenes diferentes aproximadamente lineales, en función del campo aplicado. Los valores obtenidos (1-6 mT) son comparables con otros reportados para *composites*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  solidificados por *melt-spinning* [Feutrill 96]. Resulta interesante que el campo de fluctuaciones asociado a mecanismos de reversión que operan en distintas fases magnéticas (dura y blanda) y en diferentes escenarios (tamaño de grano y composición) exhiba este comportamiento tan regular. Los rangos de campo interno correspondientes a los picos  $P_s$  y  $P_h$  en la susceptibilidad irreversible están separados por líneas verticales y los campos críticos duros son indicados por flechas en el gráfico.  $P'_s$  corresponde a una pequeña loma que se observa en las muestras S para campos bajos.

Si se grafican los campos de fluctuaciones en función de un campo medio más sensible a las interacciones en cada muestra en particular –como por ejemplo el campo efectivo  $H_{MPM}$  que resulta del modelo de Preisach móvil [Cornejo 98, Villas-Boas 98]– los regímenes antes mencionados se vuelven más evidentes (figura 7.42). De hecho se observa una dispersión menor en los datos de

cada muestra individual y las curvas para diferentes especímenes se agrupan y superponen de tal modo que se advierten tres regímenes en las muestras B y dos regímenes en las muestras S.

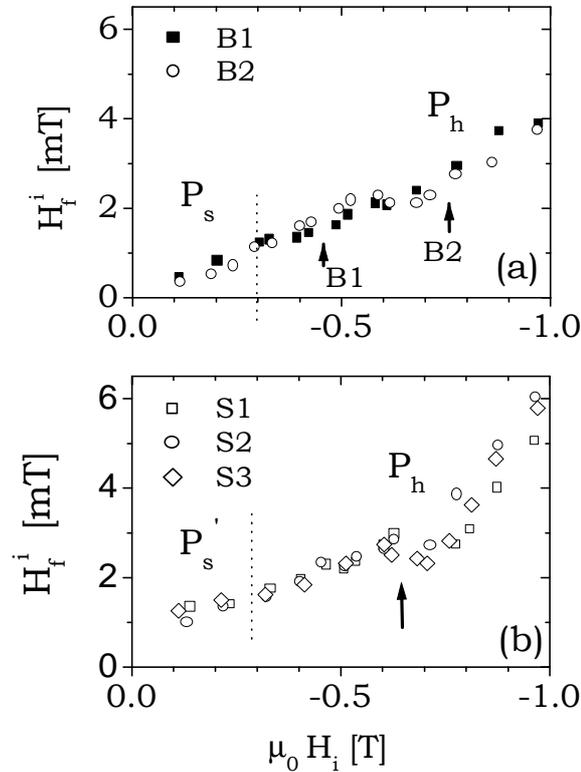


Figura 7.41: Campos de fluctuaciones intrínsecos en función del campo interno para (a) muestras B, mostrando dos picos resueltos en la susceptibilidad irreversible y (b) muestras S, con un único pico mayor a campos más altos. Las líneas verticales aproximadamente separan los dominios de campo correspondientes a los picos de susceptibilidad y las flechas indican los campos de los picos. Diferentes regímenes pueden ser observados en muestras B y S en esos dominios de campos.

Se propone entonces que estos distintos regímenes corresponden a etapas sucesivas del proceso de magnetización en cada tipo de composite.

### **Composites B**

*Régimen I:* Corresponde a la reversión de la polarización en la fase  $\alpha\text{Fe}$ , débilmente acoplada. Se observa a bajos campos en aquellos *composites* con granos grandes ( $d_s > 80$  nm), acoplados magnetostáticamente con los granos duros que los rodean.

*Régimen II:* Se observa cuando se produce la reversión de la polarización en los granos de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  que se ablandan por interacciones con los granos de  $\alpha\text{Fe}$ . Este régimen ocurre a campos intermedios y corresponde al flanco de bajo campo del pico asimétrico  $P_h$ . Para

granos duros grandes, este régimen ocupa un rango de campos aplicados relativamente estrecho (especimen B1) dado que la reversión en los granos  $\alpha\text{Fe}$  induce rápidamente la reversión de los granos vecinos por efecto de cascada magnetostática. A medida que el tamaño de grano de la fase dura se vuelve más pequeño, este estado se extiende a campos más altos debido a la reducción de los campos desmagnetizantes locales por un efecto de tamaño.

*Régimen III:* En esta etapa se invierte la magnetización en los granos más duros de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , que no están en contacto con la fase blanda. Esto corresponde al flanco de altos campos del pico  $P_h$ .

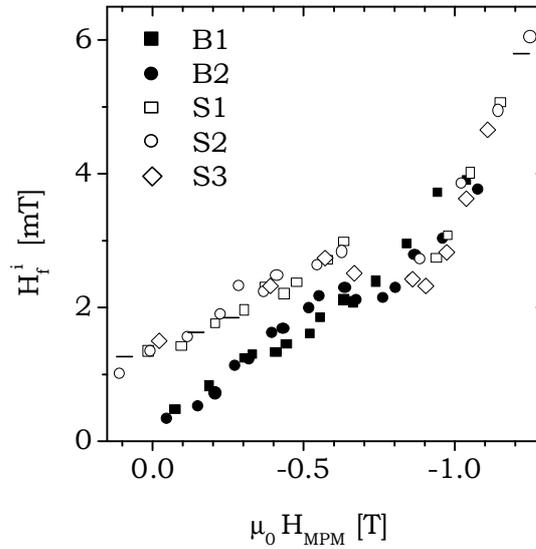


Figura 7.42: Campos de fluctuaciones intrínsecos en función del campo interno  $\mu_0 H_{MPM}$ , con los valores de  $k_0$  listados en la tabla 7.5

### Composites S

*Régimen I:* No se observa en *composites* con  $d_s < 30$  nm ya que la distribución de la polarización dentro de los granos blandos pasa a estar gobernada por una fuerte interacción de intercambio con los granos vecinos. No se produce la reversión independiente de  $\alpha\text{Fe}$ .

*Régimen II:* Para tamaños de grano pequeños ( $d_s \approx d_h \approx 20$  nm) este régimen se observa prácticamente en todo el rango de campos aplicados por debajo del pico  $P_h$ . Debido al endurecimiento por intercambio, la reversión de la fase  $\alpha\text{Fe}$  se produce a campos aplicados más altos, comparables a los campos críticos de los granos duros. A diferencia de lo que ocurre en este régimen en los *composites* B, donde la desmagnetización está controlada por interacciones intergranulares de origen magnetostático, en los *composites* S este régimen involucra procesos de reversión gobernados por acoplamientos de intercambio.

*Régimen III:* Ocurre a campos altos ( $H_a >_\chi H_C$ ) y al igual que en los *composites* B corresponde a la reversión de los granos más duros de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Las características de este régimen en ambos tipos de *composite* son similares.

## 7.7 Mecanismos de la coercitividad

En la sección 7.3 se muestra que el modelo micromagnético de nucleación (MMN) describe el campo coercitivo medido en estos compuestos sólo si se considera un factor de reducción del campo de nucleación  $\alpha_{ex}$  –asociado a interacciones de intercambio– dependiente del tamaño de grano. El campo medio de fluctuaciones como función del campo magnético aplicado muestra comportamientos que dependen de las interacciones predominantes y no del valor preciso de los parámetros estructurales. Estos hechos sugieren que los campos críticos para la reversión de la polarización están determinados por la energía necesaria para modificar configuraciones de espines en los bordes y vértices de grano, gobernadas estas por las interacciones entre los granos y en menor medida por los parámetros intrínsecos de la fase dura, como se considera en el MMN. El modelo global de nucleación descrito en la sección 3.2 asume la existencia para  $H_a = 0$  de regiones en las que la polarización no es homogénea (núcleos preexistentes) como resultado de interacciones y contiene de manera explícita la densidad superficial de energía asociada a estas configuraciones desordenadas. Si se considera que cada valor de campo interno corresponde al campo crítico de un conjunto de granos en la muestra, es posible determinar en valor efectivo de la densidad de energía característico de cada uno de los regímenes descritos en la sección anterior.

Asumiendo un campo interno dado por el valor absoluto del campo interno en el MPM, una energía de superficie  $\gamma^*$  y un volumen crítico  $v = V_{ac}$  –ver ecuación (3.22)– la ecuación (3.29) resulta:

$$\frac{\mu_0 H_{MPM} + 25\mu_0 H_f^i}{J_S} = \beta(\mu_0 H_f^i)^{1/3} - n_{eff} \quad (7.17)$$

donde

$$\beta = \frac{\gamma^*}{\mu_0 (kT M_S^5)^{1/3}} \quad (7.18)$$

y  $n_{eff}$  se consideran, en principio, parámetros dependientes de la microestructura y de la configuración magnética en el volumen particular que se invierte a un dado campo.

La figura 7.43 muestra estos gráficos para todos los compuestos, donde se considera a  $J_S$  como la polarización de saturación de la fase  $\alpha\text{Fe}$  para el Régimen I en las muestras B y el Régimen II en las muestras S. Para todos los otros regímenes se considera la polarización de saturación de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Los gráficos muestran un comportamiento aproximadamente lineal en todos los regímenes, con valores bien definidos de los parámetros  $\beta$  y  $n_{eff}$ ; para un dado régimen, estos valores son similares en todos los especímenes, aún cuando las microestructuras son diferentes (tamaño de grano y composición). Los valores resultantes de  $\beta$  y  $n_{eff}$  están listados en la tabla 7.6, junto con los valores experimentales de  $\gamma^*$  para cada régimen, calculados de la definición de  $\beta$  dada en la ecuación (7.18), usando los valores correspondientes de  $J_S$  y  $T = 300$  K.

Los resultados de la figura 7.43 sugieren que, en la medida que el tamaño de grano permanece en un dado rango, se pueden definir valores característicos para la densidad de energía superficial del núcleo y el factor desmagnetizante local para el proceso de nucleación; estos valores son poco

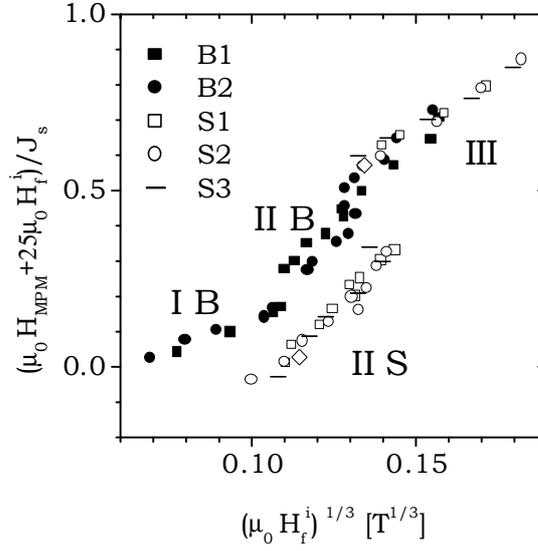


Figura 7.43: Gráficos de la ecuación (7.17), derivados del MNG, para todos los especímenes. Se considera la polarización de saturación de la fase  $\alpha\text{Fe}$  para el Régimen I en las muestras B y el Régimen II en las muestras S. Para los otros regímenes se asume la polarización de saturación de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Los parámetros del ajuste lineal para cada régimen se muestran en la tabla 7.6.

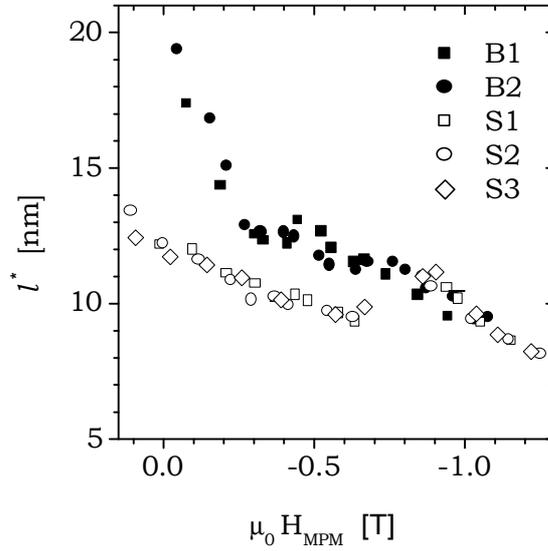


Figura 7.44: Dimensión característica de los núcleos  $l^* = (V^i)^{1/3}$  en los *composites* B y S en función del campo interno efectivo.

Tabla 7.6: Lista de los valores experimentales de  $\beta$  y  $n_{eff}$  obtenidos para los diferentes regímenes (figura 7.43) y los valores resultantes de  $\gamma^*$ . Se incluyen también los valores efectivos esperados para la energía superficial  $\gamma_W^{int}$  calculados considerando las interacciones que compiten en cada régimen.

Muestra		Régimen I	Régimen II	Régimen III
Tipo B	$\beta$ (mT) $^{-1/3}$	$3,5 \pm 0,2$	$7 \pm 1$	$8,0 \pm 1$
	$n_{eff}$	$0,22 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$
	$\gamma^*$ (mJ/m $^2$ )	17,3	24,4	24,4
	$\gamma_W^{int}$ (mJ/m $^2$ )	$\lesssim 27.1$	23,0	23,0
Tipo S	$\beta$ (mT) $^{-1/3}$		$9,3 \pm 0,3$	$5,7 \pm 0,2$
	$n_{eff}$		$1,00 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,003$
	$\gamma^*$ (mJ/m $^2$ )		41,8	17,4
	$\gamma_W^{int}$ (mJ/m $^2$ )		41,5	23,0

Las muestras B presentan dos escalones en el lazo de desmagnetización mientras que las muestras S debido a la fuerte interacción por intercambio muestran un solo escalón bien definido.

sensitivos a variaciones del tamaño de grano. Se observa también que resultan valores efectivos distintos para los diferentes rangos de tamaño de grano de una dada fase, indicando que la densidad de energía superficial efectiva no está determinada por las propiedades intrínsecas de la fase.

Estos resultados permiten concluir que la energía superficial efectiva  $\gamma^*$  y el factor  $n_{eff}$  que contribuyen a la barrera de energía para la nucleación están determinados por las energías que compiten para dar como resultado las configuraciones inhomogéneas de espines que actúan como núcleos. En este caso, los valores medidos de  $\gamma^*$  para cada régimen deberían ser cercanos a la energía específica  $\gamma_W^{int}$  de una configuración análoga a una pared que resulta de las interacciones que compiten en cada condición.

Numerosos cálculos micromagnéticos [Kronmüller 96, Kronmüller 97, Schrefl 94c, Fischer 98, Fidler 98] indican que se deben considerar diferentes interacciones competitivas para distintos rangos (relativamente amplios) de tamaños de grano. Para tamaños de granos pequeños (menores a  $\sim 40$  nm), la distribución de la magnetización en la fase magnéticamente blanda está principalmente determinada por los efectos competitivos de las interacciones de corto alcance de intercambio, y las interacciones de largo alcance de los campos dispersos; esto da como resultado configuraciones altamente inhomogéneas cerca de los bordes de los granos duros, especialmente en las esquinas. En los granos duros pequeños estas regiones también existen como resultado de la competencia entre la anisotropía magnetocristalina local y las interacciones de intercambio. A medida que el tamaño de grano aumenta, la magnetización en la fase blanda tiende a formar configuraciones de flujo cerrado, y las orientaciones locales están determinadas por efectos magnetostáticos [Kronmüller 97]. Los campos desmagnetizantes producen, para partículas de tamaño mayor a 40 nm, una configuración de tipo vórtice para reducir la energía

de campo disperso. Para las partículas de  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , la transición de un estado cuasihomogéneo a una estructura de tipo vórtice comienza en aproximadamente 90 nm.

De acuerdo a estos resultados, se esperan diferentes valores de  $\gamma^*$  para los procesos de nucleación en los regímenes previamente descritos. Para el Régimen I, la distribución de la magnetización en los granos de  $\alpha\text{Fe}$  resulta de la competición entre el intercambio y las energías de campo disperso, de manera que la densidad de energía superficial y el espesor de configuraciones similares a paredes están dados por  $\gamma_W^{int} \leq 4\sqrt{A_s K_{ds}} = 27,1 \text{ mJ/m}^2$  y  $\delta_W^{int} \approx \pi\sqrt{A_s/K_{ds}} = 11,6 \text{ nm}$ , respectivamente. Aquí se toma  $A_s = 25 \times 10^{-12} \text{ J/m}$ ,  $J_{ss} = 2,15 \text{ T}$  y  $K_{ds} = J_{ss}^2/2\mu_0$ , la constante de energía de campo disperso correspondiente a la fase blanda [Kneller 62]. El valor  $\gamma^* = 17,3 \text{ mJ/m}^2$  obtenido para el Régimen I es entonces consistente con el esperado para un núcleo en un grano blando magnetostáticamente endurecido (la anisotropía está determinada por  $K_{sd}$ ).

Cuando el evento de nucleación ocurre en un grano de  $\alpha\text{Fe}$  más pequeño, endurecido por intercambio –como en las muestras S en el Régimen II–, se espera que la energía efectiva de pared y el ancho de la misma sean cercanos a  $\gamma_W^{int} \approx 4\sqrt{A_s K_h} = 41,5 \text{ mJ/m}^2$  y  $\delta_W^{int} \approx \pi\sqrt{A_s/K_h} = 7,6 \text{ nm}$  [ $K_h(300) = 43 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ], respectivamente. El valor experimental obtenido de  $\gamma^* = 41,8 \text{ mJ/m}^2$  es consistente con esta predicción. La reversión de la magnetización en el Régimen II de los especímenes S parece estar controlada por la nucleación de dominios inversos en la fase blanda y la expansión de los mismos a los granos duros vecinos, de modo que la reversión tiene lugar casi simultáneamente en ambas fases. En los otros regímenes, los valores obtenidos son cercanos a la energía de una pared de dominio ideal en la fase dura ( $\gamma_W^{int} = 23,0 \text{ mJ/m}^2$  y  $\delta_W^{int} = 4,2 \text{ nm}$ ), indicando también que en esos casos existe una buena predicción.

Asumiendo núcleos cúbicos, se tiene una primera estimación de su tamaño calculando,  $l^* = (V_{ac})^{1/3}$ , con  $V_{ac}$  determinado usando los valores adecuados de  $J_s$ . La figura 7.44 muestra las longitudes resultantes; éstas son siempre menores que el tamaño medio de grano del espécimen y están relacionadas a las longitudes magnéticas características previamente consideradas:  $l^* \approx \delta_W^{int}$  para todos los especímenes. Esta definición del tamaño del núcleo es aceptable en el caso de granos de la fase blanda grandes, donde los efectos magnetostáticos son predominantes pero no para granos pequeños de la fase dura. En este caso, se obtiene una mejor estimación de la dimensión de las regiones perturbadas actuantes como núcleos asumiendo que una porción extensa de la superficie del núcleo está en el borde de grano. Entonces, para un grano cúbico de tamaño  $d_h$ ,  $V^i \approx d_h^2 h$ , donde  $h$  es el ancho de la región perturbada cercana al borde de grano. Considerando el valor medido de  $V_{ac}$  en el Régimen II y el tamaño de grano de  $d_h \cong 30 \text{ nm}$ ,  $h$  toma valores entre 0,6 y 1,5 nm, coincidentes con aquellos predichos por cálculos micromagnéticos para granos pequeños.

### 7.7.1 Discusión y conclusiones

La reversión de la polarización en compuestos  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$ , con una fracción baja de  $\alpha\text{Fe}$  (0,1-0,2) y tamaños de cristales de fases dura entre 20 y 100 nm ( $d/\delta$  entre  $\sim 5$  y  $\sim 25$ ) se inicia en pequeños volúmenes adyacentes a los bordes de grano en los que la polarización es inhomogénea (núcleos preexistentes). En primer término rota la polarización en estos núcleos, en un pequeño volumen adyacente al borde de grano; luego el núcleo crece en la región vecina al borde y por último se expande hacia el interior del grano. En este proceso en serie, la barrera que controla

la reversión de la magnetización es la asociada al crecimiento del núcleo en la región próxima al borde de grano, la que está dada por la energía necesaria para generar configuraciones de espines de tipo pared de dominio, en presencia de interacciones competitivas. Este mecanismo opera en ambas fases del *composite* y bajo distintas condiciones de acoplamiento. La dimensión del núcleo crítico es comparable a la longitud magnética característica de las interacciones competitivas en cada caso particular.

## Capítulo 8

# Compuestos NdFeAl parcialmente amorfos

### 8.1 Muestras

Con el propósito de obtener nanoestructuras compuestas con tamaños inferiores a los 20 nm se diseñan y procesan aleaciones basadas en el sistema NdFeAl (Tabla 8.1). Se adopta como composición base  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ , que se sabe presenta un alto grado de amorfización y, bajo ciertas condiciones de proceso, propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente [Inoue 96]. Esta combinación de propiedades permite, en principio, obtener nanoestructuras compuestas, magnéticamente duras, con tamaños de fases pequeños. Las variantes ensayadas en la aleación base se hicieron con el propósito de determinar cómo influyen en la nanoestructura y en su comportamiento magnético los siguientes factores:

- la velocidad de enfriamiento desde el estado líquido,
- la reducción en el contenido de aluminio, hasta alcanzar una composición próxima a la binaria  $\text{Nd}_2\text{Fe}$ , y
- la sustitución del Nd por Zr y C en aleaciones magnéticamente duras.

La figura 8.1 muestra la ubicación, en un diagrama ternario, de las aleaciones NdFeAl diseñadas. Se sitúan también algunas de las fases más relevantes (estables o metaestables). Todas las aleaciones ensayadas y las fases indicadas están dentro de la región de fácil amorfización determinada por Inoue [Inoue 96].

Se prepara también la aleación de composición  $\text{Nd}_{33}\text{Fe}_{50}\text{Al}_{17}$  a fin de obtener, al cabo de un tratamiento de 10 min a 870 K, la fase metaestable  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_3$  (fase 1:2) reportada por [Ding 99a] y caracterizar su comportamiento magnético. Esta es una de las fases metaestables del sistema NdFeAl que se forma con mayor frecuencia durante el enfriamiento rápido de estas aleaciones. Como se discute en el Capítulo 5 el material se obtiene en forma de cintas de unos 2 mm de ancho y un espesor que disminuye a medida que se incrementa la velocidad del rodillo de Cu (y en consecuencia la velocidad de enfriamiento); los valores de densidad determinados por

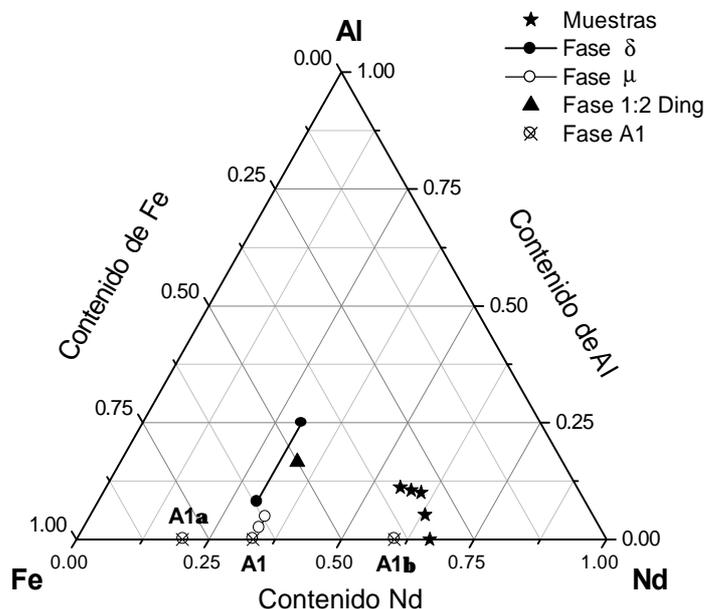


Figura 8.1: Diagrama ternario donde se indican las composiciones de las muestras fabricadas y las composiciones de algunas fases relevantes.

el método convencional de inmersión se apartan de los predichos por la regla de las mezclas sólo para velocidades mayores a 10 m/s. En la tabla 8.1 se presenta un listado de las aleaciones estudiadas en este capítulo, sus respectivas densidades y el espesor medio de las cintas resultantes de cada colada.

## 8.2 Microestructuras. Difracción de Rayos X (DRX)

### 8.2.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento en muestras A10 ( $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ )

Se analizan, con técnicas de difracción de rayos X, las microestructuras resultantes en la aleación A10 al cabo del proceso de *melt-spinning* a distintas velocidades de sustrato –figura 8.2–; en todos los casos se detectan cristales de *hcp* Nd y a medida que se reduce la velocidad de enfriamiento aparecen pequeños cristales de una fase tetragonal del tipo Nd (Fe,Al)<sub>2</sub> (fase tipo 1:2). Los picos de esta fase se ajustaron considerando una celda tetragonal ( $a = 0,81$  nm y  $c = 0,78$  nm) y una composición aproximada  $\text{Nd}_6\text{Fe}_9\text{Al}_3$ . El tamaño medio de los cristales de cada una de estas fases se estima a partir del ensanchamiento de los picos de difracción, usando la fórmula de Scherrer; los resultados para la fase Nd *hcp* se resumen en la tabla 8.2. Los picos asociados a las fases cristalinas aparecen montados sobre un fondo característico de fases amorfas; la intensidad relativa de esta contribución es máxima en la aleación V20A10 y decrece a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye, indicando un incremento en el grado de cristalinidad

Tabla 8.1: Composición, densidad media  $\rho$ , espesor medio  $t$  de las cintas y denominación de las aleaciones estudiadas. Los prefijos V5, V10, V20 y V30 indican velocidades de rodillo de 5 m/s, 10 m/s, 20 m/s y 30m/s respectivamente.

Composición at.%	Identificación	$\rho$ [ $g/cm^3$ ]	$t$ [ $\mu m$ ]
Nd <sub>66</sub> Fe <sub>34</sub>	V5A0	$7.2 \pm 0.3$	$150 \pm 10$
Nd <sub>63</sub> Fe <sub>32</sub> Al <sub>5</sub>	V5A5	$6.9 \pm 0.3$	$124 \pm 31$
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub>	V5A10	$6.8 \pm 0.3$	$150 \pm 30$
	V10A10	$6.7 \pm 0.3$	$90 \pm 10$
	V20A10	$6.2 \pm 0.3$	$40 \pm 5$
Nd <sub>55</sub> Zr <sub>5</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub>	V5Zr5	$6.8 \pm 0.3$	$165 \pm 43$
Nd <sub>55</sub> C <sub>5</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub>	V5C5	$6.7 \pm 0.3$	$134 \pm 13$
Nd <sub>50</sub> C <sub>10</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub>	V5C10	$6.6 \pm 0.3$	$140 \pm 33$
Nd <sub>33</sub> Fe <sub>50</sub> Al <sub>17</sub>	V301:2	$\sim 6.4$	$40 \pm 10$

de la aleación.

Tabla 8.2: Tamaño de los cristales de Nd *hcp* detectadas por DRX en la aleación Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> colada a diferentes velocidades de rodillo. Los tamaños medios indicados en nm corresponden al promedio de los valores medidos en la cara solidificada al aire y en contacto con el rodillo; V5, V10 y V20 indican velocidades de rodillo de 5 m/s, 10 m/s y 20 m/s, respectivamente.

Aleación	<i>hcp</i> Nd [nm]
V5A10	94
V10A10	85
V20A10	15

### 8.2.2 Efecto del contenido de aluminio

La figura 8.3 muestra los espectros DRX de la aleación binaria y de las aleaciones con 5 y 10 at.% de aluminio, procesadas a 5 m/s. Se observa que a medida que se reduce el contenido de Al ( de  $x=10$  a  $x=0$ ) los picos correspondientes al Nd se afinan (mayor tamaño de partícula) y las líneas de las fases tipo 1:2 desaparecen, no detectándose nuevas fases. Los tamaños de los cristales de Nd presentes se indican en la tabla 8.3.

### 8.2.3 Efecto de tratamientos térmicos

A fin de explorar la evolución de las fases metaestables presentes y del amorfo detectado en la aleación V5A10 en estado *as cast*, se la somete a recocidos cortos de 15 min a diferentes temperaturas. La evolución del espectro se muestra en la figura 8.4 y las diferentes fases cristalinas detectadas se resumen en la tabla 8.4.

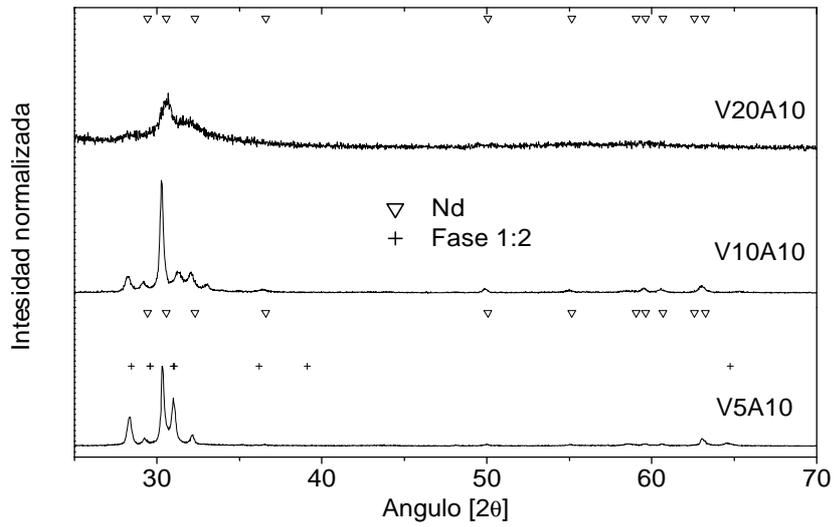
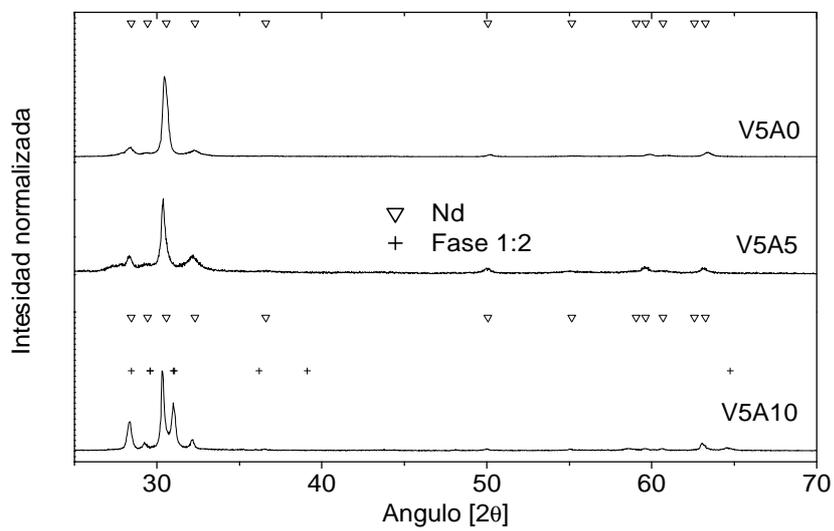
Figura 8.2: Efecto de la velocidad del sustrato en el espectro de DRX de muestras  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ .

Figura 8.3: Efecto del contenido de Al en el espectro de DRX de muestras NdFe.

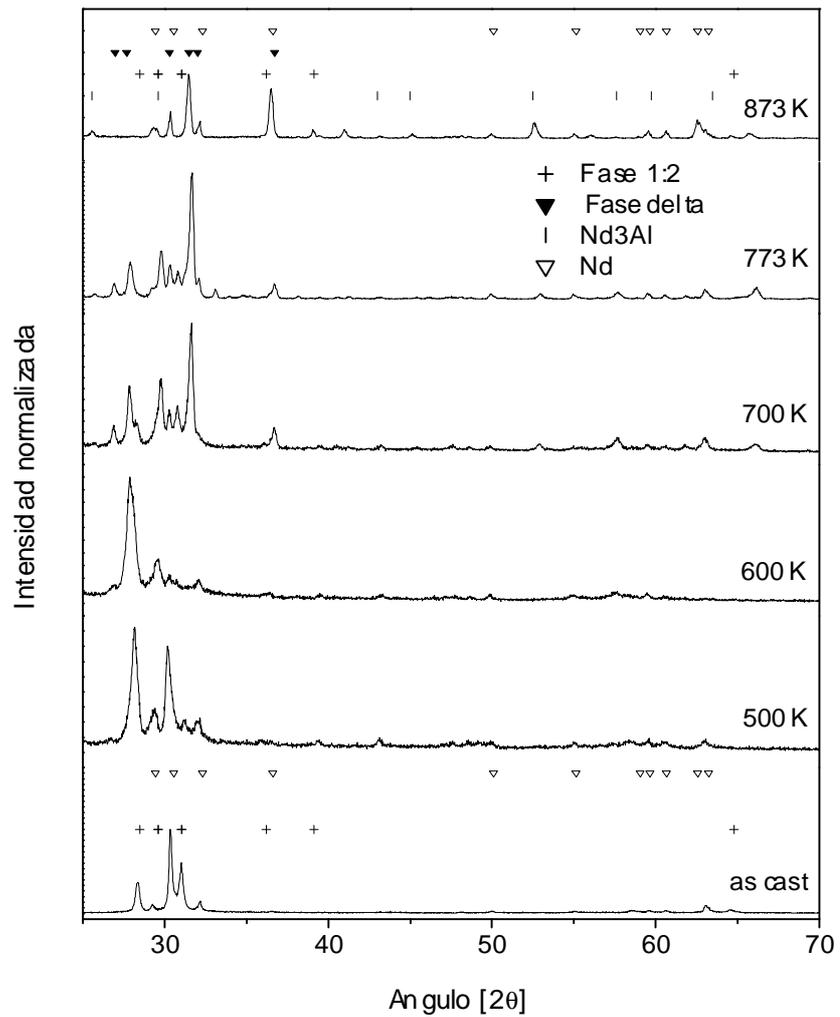


Figura 8.4: Efecto de los tratamientos térmicos en el espectro de DRX de la muestra V5A10.

Tabla 8.3: Fases cristalinas detectadas por DRX en aleaciones con diferentes contenidos de aluminio, para una velocidad de rodillo de 5 m/s. Los tamaños medios indicados en nm corresponden al promedio de los valores medidos en la cara solidificada al aire y en contacto con el rodillo.

Aleación	<i>hcp</i> Nd [nm]
V5A0	> 100
V5A5	> 100
V5A10	94

Tabla 8.4: Fases detectadas por DRX en la aleación Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> (V5A10) al cabo de un tratamiento de 10 min a la temperaturas indicadas.

Tratamiento	<i>hcp</i> Nd	Fase 1:2	$\delta$	Nd <sub>3</sub> Al
<i>as cast</i>	x	x		
500 K	x	x		
600 K	x	x		
700 K	x	x		
773 K	x		x	x
873 K	x		x	x

Las fases de equilibrio reportadas para esta composición son el Nd, la fase Nd<sub>3</sub>Al y la fase  $\delta$  Nd<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub> [Grieb 90]. Los recocidos a temperaturas entre 500 K y 700 K propician la precipitación de Nd y la formación de fases tipo 1:2 con valores de parametro de red *c* mayores (los picos se desplazan a valores menores de  $2\theta$ ) debido, presumiblemente, a un mayor contenido de aluminio<sup>1</sup>.

Los recocidos a 773 K y 873 K dan lugar a la cristalización de la aleación en las fases estables Nd,  $\delta$  Nd<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub> y la fase Nd<sub>3</sub>Al, en concordancia con los resultados reportados por Kramer *et al.* [Kramer 01]. Se concluye entonces que la microestructura *as cast* de los especímenes V5A10 contiene cristales de Nd puro, partículas de fases metaestables de tipo 1:2 y una fase (o mezcla de fases) metaestable, nominalmente amorfa para DRX, que se transforma en Nd<sub>3</sub>Al +  $\delta$  Nd<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub> a temperaturas mayores a 773 K.

#### 8.2.4 Efecto de la sustitución de Nd por Zr y C en la aleación base V5A10.

La figura 8.5 muestra el espectro DRX de la aleación V5ZR5 junto al correspondiente a la aleación sin Zr, V5A10, adoptada como aleación base para las sustituciones. La figura 8.6, por su parte, muestra los espectros obtenidos para la aleación base y las aleaciones con diferentes grados de sustitución del Nd por C. Los tamaños de las fases cristalinas se muestran en la tabla 8.5.

<sup>1</sup>Un efecto similar se observa en la fase  $\delta$  donde un mayor contenido de aluminio aumenta el parámetro de red *c* [Nagata 00].

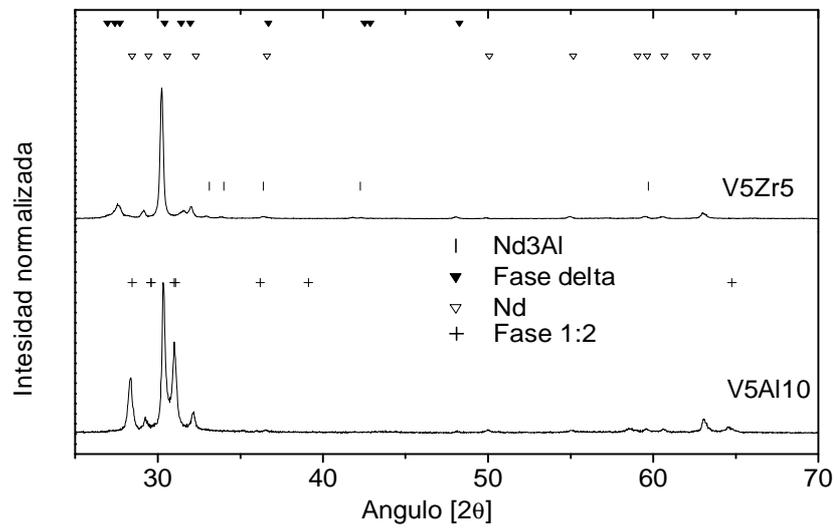


Figura 8.5: Efecto de la sustitución de Nd por Zr en el espectro de DRX.

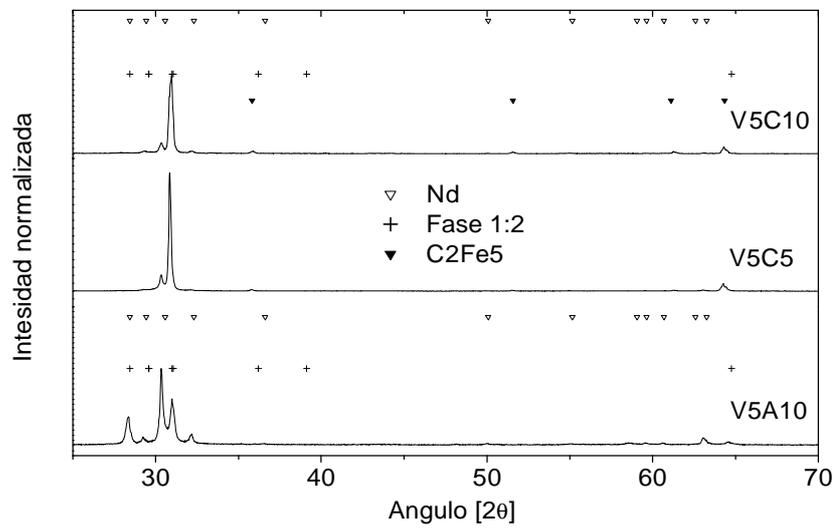


Figura 8.6: Efecto de la sustitución de Nd por C en el espectro de DRX.

Tabla 8.5: Fases cristalinas detectadas por DRX en las aleaciones obtenidas por sustitución del Nd por Zr y C; velocidad de rodillo 5m/s.

Aleación	<i>hcp</i> Nd	Fase 1:2	Otras
V5A10	x	x	
V5C1	x	x	
V5C5	x	x	
V5C10	x	x	C <sub>2</sub> Fe <sub>5</sub>
V5ZR5	x	x	$\delta$ , Nd <sub>3</sub> Al

El reemplazo parcial del Nd por Zr induce una mayor cristalinidad en el sistema, evidenciada por una disminución del fondo atribuible a fases amorfas y una reducción en el ancho de los picos del Nd. Se detectan además cristalitas de la fase de equilibrio  $\delta$  Nd<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub> y de la fase Nd<sub>3</sub>Al.

Por el contrario, la sustitución del Nd por C favorece la cristalización de fases metaestables 1:2, sin erradicar el fondo asociado a fases amorfas, y para mayores concentraciones atómicas de C ( $5 \leq x_C \leq 10$ ) se detecta la aparición de pequeñas partículas de carburos C<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>.

### 8.2.5 Microestructuras

Los resultados de los estudios de DRX son consistentes con los reportados por otros autores [Sato 03, Sun 03, Kumar 03b] e indican que las aleaciones *as cast* poseen una microestructura que consiste de pequeñas partículas cristalinas (10 nm - 100 nm) embebidas en una matriz mayoritaria que esta técnica revela como amorfa. En todos los casos, estas partículas corresponden a fases paramagnéticas a temperatura ambiente, por lo que las propiedades ferromagnéticas de estas aleaciones se originan en la matriz cuyas propiedades estructurales escapan a la DRX.

Recientemente varios autores han realizado estudios de la estructura de la matriz ferromagnética con técnicas de difracción de electrones en TEM [Sun 03, Kumar 03b], difracción de electrones en TEM empleando el modo *conical dark field imaging* (CDF) [Kramer 01] y también con HRTEM [Kong 02, Sato Turtelli, Schneider 02]. Se analizaron muestras de aleaciones Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> procesadas usando distintos métodos y diferentes velocidades de enfriamiento. En todos los casos se observa que la matriz nominalmente amorfa para la DRX presenta regiones de tamaño nanométrico con estructura y composición diferenciadas, indicando que esta matriz es en realidad multifásica.

Kramer *et al.* en el año 2001 [Kramer 01] publican una micrografía CDF correspondiente a la matriz de una aleación Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> procesada por *melt-spinning* a 30 m/s la que revela una gran densidad de *clusters* de 1,5 - 2 nm de diámetro; mediante experiencias complementarias estos autores concluyen que estos *clusters* serían precursores de una fase similar a la fase  $\delta$  del sistema NdFeAl.

Las primeras micrografías HRTEM correspondientes a aleaciones RE<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> procesadas por *melt-spinning* a 5 m/s (similares a V5A10) fueron publicadas por Kong *et al.* en 2002 [Kong 02]; en ellas se observan regiones de alrededor de 4 nm de diámetro que presentan trazas de planos cristalinos (espaciado  $\sim 0.32$  nm), que los autores reportan como cristalitas de una fase rica en

Nd, rodeando a regiones que exhiben manchas de 1 a 2 nm que por su contraste claro identifican como *clusters* ricos en Fe. Estos autores no observan orden atómico alguno en estos *clusters* por lo que concluyen que son amorfos.

Con posterioridad Schneider *et al.* (2002) [Schneider 02] y Sato Turtelli *et al.* (2003) [Sato Turtelli] confirman estos hallazgos previos relativos a la estructura de la matriz ferromagnética para cintas de la aleación obtenidas a velocidades de rodillo de alrededor de 30 m/s. Estos autores observan una fase cristalina nanométrica, rica en Nd que rodea a regiones ricas en Fe, amorfas, de dimensiones también nanométricas.

Paralelamente, Sun *et al.* [Sun 03], sobre la base de resultados de microscopía SEM y análisis termomagnéticos, concluyen que la separación de fases en la matriz del sistema  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  enfriado rápidamente sería similar a la que tiene lugar en la aleación binaria NdFe rica en Nd. En este sistema binario se observa la precipitación de Nd puro y de la fase compuesta A1; esta fase A1 (que no se detecta por DRX) posee a su vez una subestructura muy fina [Delamare 95], con una fase rica en Fe ( $\text{A1}_\alpha$ :  $\text{Nd}_{20}\text{Fe}_{80}$ ) y otra rica en Nd ( $\text{A1}_\beta$ :  $\text{Nd}_{40}\text{Fe}_{60}$ ).

Schneider *et al.* [Schneider 02], muestran además que la fase cristalina rica en Nd (que se correspondería a la componente  $\text{A1}_\beta$  de la aleación binaria), es la fase minoritaria en la matriz y presenta una distribución característica de procesos controlados por convexión; esta fase coexiste con la fase amorfa rica en Fe dando a la matriz una estructura que se asemeja a la de un eutéctico nanoestructurado.

Por último, en un trabajo reciente, Kumar *et al.* [Kumar 03a] estudian el efecto del aluminio en la microestructura y las propiedades magnéticas, de aleaciones  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{40-x}\text{Al}_x$  con  $x = 0; 5$  y  $10$ , obtenidas por *mold casting*. En la aleación binaria  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{40}$  se forma la fase metaestable A1 y la fase estable  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ <sup>2</sup>. La sustitución de Fe por Al produce un refinamiento en la microestructura de la fase A1 y del Nd (estudiada mediante SEM y DRX), la desaparición de la fase estable y una disminución en la temperatura de Curie.

En este marco, se espera que el agregado de aluminio y la velocidad de enfriamiento modifiquen el grado de cristalinidad, la composición y el tamaño de las nanofases que conforman la matriz.

## 8.3 Fases magnéticas. Espectroscopía de Efecto Mössbauer (EM)

En esta sección se presentan los resultados de las experiencias de espectroscopía Mössbauer<sup>3</sup> orientadas a determinar la naturaleza magnética de las fases presentes en las aleaciones estudiadas, en particular de aquellas que conforman la matriz nominalmente ‘amorfa’ para la DRX.

### 8.3.1 Identificación de fases

La figura 8.7 muestra los espectros EM a temperatura ambiente (RT) y a 85 K de cintas V5A10. Estos espectros son similares a los reportados por Wang *et al.* [Wang 01d], quienes los describen

<sup>2</sup>La aleación binaria que estudiamos (muestra V5A10) no evidencia esta fase por DRX, esto se debe probablemente al menor contenido de Fe de la muestra V5A10.

<sup>3</sup>Las experiencias de EM, cuyos resultados se reportan en esta sección, fueron diseñadas y realizadas por F. Cabrera y C. Rodríguez Torres, investigadoras del grupo dirigido por el Prof. F. H. Sánchez en la Universidad Nacional de La Plata. Estos trabajos se realizaron en el marco de la colaboración existente entre dicho grupo y el grupo Ciencia de Materiales de FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba.

considerando dos grandes contribuciones de fases amorfas. Sin embargo, la necesidad de al menos tres componentes Voigtianas magnéticas más dos componentes no magnéticas para el análisis del espectro sugiere la presencia de importantes contribuciones de tipo cristalino. En este sentido, se observan grandes similitudes entre los espectros de la figura 8.7 y los reportados por Politano *et al.* [Politano 92] para la fase  $\mu$ (NdFeAl) pura; estas similitudes se confirman cuando se realiza un análisis cuantitativo de los espectros de esta figura.

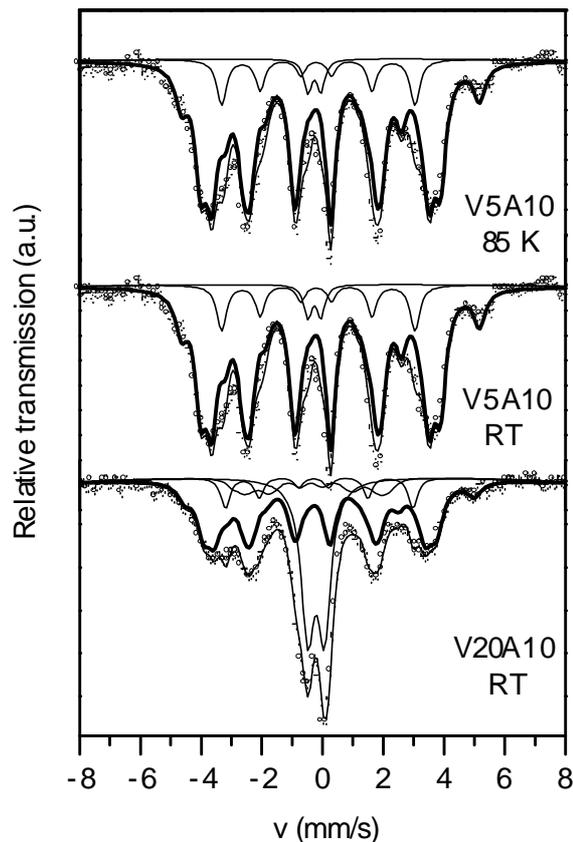


Figura 8.7: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente (RT) de las muestras V5A10 y V20A10 y a 85 K de la muestra V5A10. La línea sólida oscura representa el subespectro de fase tipo  $\mu$ .

La fase  $\mu$  es la fase ternaria estable con menor contenido de aluminio del sistema NdFeAl (ver figura 8.1), con composición  $\text{Nd}_{33,3}\text{Fe}_{66,7-x}\text{Al}_x$ , ( $2,5 < x < 5$ ), y una estructura cristalina compleja. Investigaciones con técnicas de TEM revelan que la fase  $\mu$  consiste de un apilamiento de planos cuyo período espacial es muy grande, típico en politipismos, donde cada plano está constituido por arreglos de unidades hexagonales. Debido a esta estructura complicada los patrones de DRX son también muy complejos y no están aún bien determinados, de modo que esta fase es muy difícil de identificar con esta técnica, aun en muestras monofásicas.

La fase  $\mu$  es ferromagnética, con un gran campo de anisotropía  $\mu_0 H_A > 8$  T, una magnetización

de saturación de 0,85 T [Grieb 90] y una temperatura de Curie en el rango de 510-533 K [Politano 92]. Se ha sugerido que esta fase es similar a la fase metaestable A1, responsable de las altas coercitividads observadas en la aleación binaria  $\text{Nd}_{100-x}\text{Fe}_x$  ( $30 < x < 60$ ) [Neiva 96]. El espectro se ajusta usando el método propuesto por Sánchez *et al.* [Sánchez 01] desarrollado para ajustar espectros EM multifásicos complejos. Esta rutina describe cada fase multisitio usando sólo cuatro parámetros: Área relativa ( $A$ ), ancho de línea elemental ( $\Gamma$ ), corrimiento isomérico medio ( $\delta$ ) y campo medio hiperfino ( $B$ ). Ambos espectros (RT y 85 K) se ajustan con tres componentes: un espectro multisitio simulado de la fase  $\mu$  ( $\text{Nd}_{37}\text{Fe}_{58}\text{Al}_5$ ) [Le Breton 95], un sextete y un doblete magnético. Los parámetros ajustados son la fracción relativa de los tres componentes, el corrimiento isomérico promedio y el campo hiperfino del sextete y el doblete. Con este procedimiento se reproducen las principales características espectrales, siendo evidentes las contribuciones de la fase  $\mu$ . La componente paramagnética se asocia a una pequeña cantidad de Fe ( $\sim 3\%$ ) en una fase rica en Nd, mientras que se desconoce el origen del sextete ( $\sim 10\%$  de Fe), aunque se presume que corresponde a Fe disuelto en Nd. Los parámetros que mejor ajustan los espectros se muestran en la tabla 8.6.

Tabla 8.6: Valores de los parámetros (campo hiperfino medio  $\mathbf{B}$ , corrimiento isomérico  $\delta$ , corrimiento cuadrupolar  $\epsilon$  (sextete magnético), desdoblamiento cuadrupolar  $\Gamma$ , (doblete paramagnético), intensidad relativa  $A$ ) correspondientes a las muestras V5A10 y V20A10. Los valores de  $\delta$  son relativos al  $\alpha$ -Fe. Los errores para los parámetros hiperfinos son  $\pm 0,1$  T para  $\mathbf{B}$  y de  $\pm 0,01$  mm/s para  $\delta$ ,  $\epsilon$  y  $\Delta$ . El supraíndice  $^a$  indica valores medios en el caso de HFD y de la fase tipo  $\mu$ .

Muestra	Identificación	$\mathbf{B}^a$ (T)	$\delta^a$ (mm/s)	$\epsilon/\Delta$ (mm/s)	$A$ (%)
V5(RT)	fase tipo $\mu$	23,5	-0,07	-	85
	no identificada	19,8	-0,08	0,04	10
	fase rica en Nd	-	-0,16	0,43	5
V5(85K)	fase tipo $\mu$	26,9	0,02	-	86
	no identificada	22,9	0,02	0,04	11
	fase rica en Nd	-	-0,001	0,44	3
V20(RT)	fase tipo $\mu$	22,8	-0,09	-	54
	no identificada	19,2	-0,10	0,09	8
	fase rica en Nd	-	-0,11	0,55	28
	HFD	14,7	-0,22	0,03	10

Si bien los espectros obtenidos en el presente trabajo son muy similares a los patrones de la fase  $\mu$  pura, el campo hiperfino promedio que resulta para la misma es aproximadamente un 9% menor. Esto indicaría que la fase  $\mu$  se encuentra levemente enriquecida con aluminio (y por ende empobrecida de Fe) con respecto a la composición estequiométrica. Como se comentó anteriormente, el diagrama de fases de equilibrio de la aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  predice la formación

de una fase  $\delta$  paramagnética, con una concentración de aluminio superior a la fase  $\mu$  [Grieb 90]; es posible entonces que la ruta de preparación de no equilibrio evite la formación de la fase  $\delta$ , dando lugar a la formación de una fase  $\mu$  con mayor contenido de aluminio. En ese sentido Kumar *et al.* [Kumar 03b] reportan la presencia de una fase metaestable tipo  $\mu$  en muestras volumétricas (*bulk*) de  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_x\text{Co}_{30-x}\text{Al}_{10}$  ( $x > 10$ ) enfriadas en moldes (*mold casting*). Estos autores encuentran regiones ricas en Fe en las cuales se distinguen capas de aproximadamente 50 nm de espesor de una fase tipo  $\mu$ , que denominan fase U (*unknown*); no detectan con TEM esta fase U en cintas procesadas por *melt-spinning* (enfriadas a una velocidad mucho mayor) pero observan que los diagramas de histéresis son muy similares a los medidos en las muestras obtenidas por *mold casting*. En consecuencia concluyen que la fase U estaría presente en las cintas pero con una microestructura de dimensiones tan reducidas que no puede resolverse con técnicas de DRX, TEM o SAD. Una de las características de la espectroscopía EM es su habilidad para determinar el entorno de un ion de prueba (en nuestro caso  $^{57}\text{Fe}$ ), lo que permite detectar e identificar estructuras de fases nanoscópicas dispersas y arreglos atómicos locales.

El espectro EM de las cintas V20A10, procesadas a 20 m/s (ver figura 8.7 y tabla 8.6), se ajustó con las mismas componentes de la muestra V5A10 más una distribución de campo magnético hiperfino (HFD). La cantidad de Fe en la fase tipo  $\mu$  disminuye de 86% a 54% y se traslada a la componente paramagnética y a una nueva contribución magnética introducida para considerar la gran profundidad de las líneas 2 y 5 del espectro de absorción. Esta nueva contribución se atribuye a regiones ricas en Fe que no han cristalizado localmente con una configuración tipo  $\mu$ , y cuya formación se favorece a tasas de enfriamientos mayores.

### 8.3.2 Efecto de la velocidad de enfriamiento en muestras A10 ( $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ )

La tabla 8.7 muestra la intensidad relativa  $A$  (%) y campo hiperfino medio  $\mathbf{B}$  de las fases magnéticas detectadas en muestras A10 enfriadas a diferentes velocidades; estos datos muestran que de manera sistemática, el incremento en la velocidad de enfriamiento inhibe la formación de la fase  $\mu$ .

Tabla 8.7: Intensidad relativa  $A$  (%) y campo hiperfino medio  $\mathbf{B}$  de las fases magnéticas detectadas en muestras enfriadas a diferentes velocidades. El error en  $\mathbf{B}$  es de  $\pm 0,1$  T.

	Fases						
	Fase $\mu$		FP	FAF	S		
Muestra	A %	B [T]	A %	A %	B [T]	A %	B [T]
V5A10	85	23,6	5	-	-	10	19,8
V10A10	78	22,8	12	-	-	10	19,2
V20A10	54	23,1	28	10	?	8	19,2

FP: fase paramagnética; FAF: fase amorfa ferromagnética; S: sextete (Fe en Nd).

### 8.3.3 Efecto del contenido de aluminio

La reducción del contenido de aluminio en la aleación da lugar a un incremento en el campo hiperfino de la fase tipo  $\mu$ , el que toma para V5A0 el valor reportado para la fase A1 de la

aleación binaria [Neiva 96]. Este resultado –ver tabla 8.8– es de gran importancia ya que valida la hipótesis de que la componente ferromagnética de la fase A1 de la aleación binaria y la fase  $\mu$  son similares, sólo que esta última contiene una pequeña cantidad de aluminio.

Tabla 8.8: Intensidad relativa  $A$  (%) y campo hiperfino medio  $B$  de las fases magnéticas detectadas en muestras con diferente tenor de aluminio. El error en  $B$  es de  $\pm 0,1$  T.

Muestra	Fases						
	Fase tipo $\mu$		FP		FAF		S
	A %	B [T]	A %	A %	B [T]	A %	B [T]
V5A0	85	26,8	4	-	-	11	24
V5A5	85	24,5	3	-	-	12	23
V5A10	85	23,6	5	-	-	10	19,9

FP: fase paramagnética; FAF: fase amorfa ferromagnética; S: sextete (Fe en Nd).

### 8.3.4 Efecto de tratamientos térmicos

Los recocidos a temperaturas menores o iguales a 700 K no producen grandes variantes en el espectro EM, aun cuando se aprecian cambios en la DRX, indicando que el Fe en general permanece en los mismos sitios. Esto indica que la matriz bifásica conserva en buena medida sus componentes. El cambio mayor se produce al cabo de los tratamientos a 773 K y 873 K, que resultan en la completa cristalización de la aleación en sus fases de equilibrio; este hecho observado por DRX se confirma mediante EM.

### 8.3.5 Efecto de las sustituciones del Nd por Zr y C

El reemplazo parcial del Nd por Zr altera drásticamente la selección de fases durante el enfriamiento –ver tabla 8.9–, dando lugar a la formación de una alta fracción de volumen de fases paramagnéticas en detrimento de la fase ferromagnética  $\mu$ ; estos resultados, en conjunto con los obtenidos con DRX indican que el Zr actúa como catalizador de la precipitación de las fases de equilibrio.

Contrariamente, la sustitución parcial del Nd por C no afecta sensiblemente las características de las fases de la matriz; para bajas fracciones atómicas se observa un leve incremento en su campo hiperfino medio, tendencia que se revierte cuando se detecta por DRX la aparición de carburos de Fe. Estos hechos sugieren que el C se encuentra preferencialmente en la fase rica en Fe.

### 8.3.6 Fases magnéticas

En síntesis, los resultados de espectroscopía EM indican que la matriz es bifásica; las fases identificadas en las aleaciones *as cast* son una fase rica en Nd, paramagnética a temperatura ambiente, y una fase rica en Fe y ferromagnética, que tiende estructurarse en *clusters* cristalinos

Tabla 8.9: Intensidad relativa  $A$  (%) y campo hiperfino medio  $B$  de las fases magnéticas detectadas en muestras con distintas sustituciones. El error en  $B$  es de  $\pm 0,1$  T.

Muestra	Fases						
	Fase $\mu$		FP	FAF		S	
	A %	B [T]	A %	A %	B [T]	A %	B [T]
V5A10	85	23,6	5	-	-	10	19,8
V5ZR5	24	23,5	71	-	-	5	19
V5C5	90	24,2	5	-	-	5	21
V5C10	88	23,8	6	-	-	6	20

de fase  $\mu$ . Estas fases corresponderían a las componentes tipo  $A1_\beta$  y  $A1_\alpha$ , respectivamente, propuestas por Sun *et al.* [Sun 03] para este sistema.

La sustitución parcial del Nd por Zr promueve la precipitación de partículas relativamente grandes de las fases de equilibrio, por lo que la distribución del Fe cambia apreciablemente. En este contexto se explica el elevado porcentaje de Fe en sitios paramagnéticos observado y la marcada disminución de la fracción correspondiente a la fase metaestable tipo  $\mu$ .

Por otra parte, la sustitución parcial del Nd por C no modifica la selección de fases sino que afecta ligeramente las propiedades espectrales de la fase ferromagnética.

Cabe destacar que, a diferencia de otros autores que concluyen que la fase ferromagnética es completamente amorfa, nuestros resultados indican que se trataría de una fase localmente cristalina con estructura tipo  $\mu$ . Esta inconsistencia puede explicarse si se considera que el tamaño de los *clusters* (1,2 - 3 nm) es comparable al tamaño de la celda de la fase  $\mu$  ( $\sim 2$  nm) que como se dijo antes presenta politipismo hexagonal.

## 8.4 Propiedades magnéticas cuasiestáticas. Lazos de histéresis

### 8.4.1 Efecto de la velocidad de enfriamiento

Los estudios de las propiedades magnéticas de la aleación a temperatura ambiente revelan una gran sensibilidad a la microestructura; se observa que los lazos de histéresis asociados a los distintos escenarios estructurales investigados presentan características diferentes entre sí, siendo la velocidad de enfriamiento la variable de proceso de mayor importancia [Wang 01d, Dan 01]. La figura 8.8 muestra los lazos de histéresis para la composición A10 enfriada a diferentes velocidades; los lazos se miden hasta un campo máximo de 1,5 T, a 300 K, utilizando una tasa de variación del campo  $R (= \frac{dH_a}{dt}) = 2$  T/min. El campo magnético se aplica paralelo a la longitud de las cintas con lo cual se tiene un factor desmagnetizante geométrico  $D < 0,02$ , y el campo interno  $\mu_0 H_i = \mu_0 H_a - DJ$  permanece próximo al campo aplicado  $\mu_0 H_a$ . La tabla 8.10 resume los valores de los parámetros de interés de los lazos de histéresis medidos en cintas individuales que representan el comportamiento de toda la colada; estas muestras se seleccionan después de medir numerosas cintas para cada condición de enfriamiento, de manera que las propiedades indicadas tienen significado estadístico. Se observa que tanto la coercitividad como la remanencia aumentan cuando disminuye la velocidad de enfriamiento.

Tabla 8.10: Valores de polarización remanente  $J_r$ , campo coercitivo  $\mu_0 J H_C$  (para  $J = 0$ ), campos críticos  $\mu_0 \chi H_c$  asociados a máximos locales de la susceptibilidad (entre paréntesis), polarización máxima  $J_{max}$  a un campo de 1,5 T, y valores del cociente  $J_r/J_{max}$  para la aleación A10 enfriada a diferentes velocidades.

Muestra	$J_r$ [T]	$\mu_0 J H_C$ [T]	$J_{max}$ [T] a 1.5 T	$J_r/J_{max}$
V5A10	0,1383	0,3689 (0,3845)	0,2023	0,68
V10A10	0,1270	0,2490 (0,2772)	0,2098	0,60
V20A10	0,0597	0,1328 (0,0680) (0,2618)	0,1329	0,45

Las figuras 8.9 (a) y (b) muestran la susceptibilidad total  $\chi_{Tot}$  en función del valor absoluto del campo interno, para la curva inicial de magnetización y para la curva de demagnetización del lazo de histéresis, respectivamente. Las curvas corresponden a aleaciones A10 enfriadas a diferentes velocidades. Se observa que los campos críticos<sup>4</sup> para la reversión de la polarización son similares en ambos casos. Este hecho es frecuentemente considerado como evidencia de una reversión de la magnetización controlada por anclaje de paredes. Sin embargo, en sistemas nanocrystalinos con tamaños de grano en el rango de la longitud de intercambio de la fase dura también se observan campos críticos similares en ambas condiciones, siendo que en estos sistemas la reversión está controlada por un mecanismo de nucleación y expansión de dominios inversos

<sup>4</sup>Estos campos corresponden a los máximos locales de  $\chi_{Tot}$ .

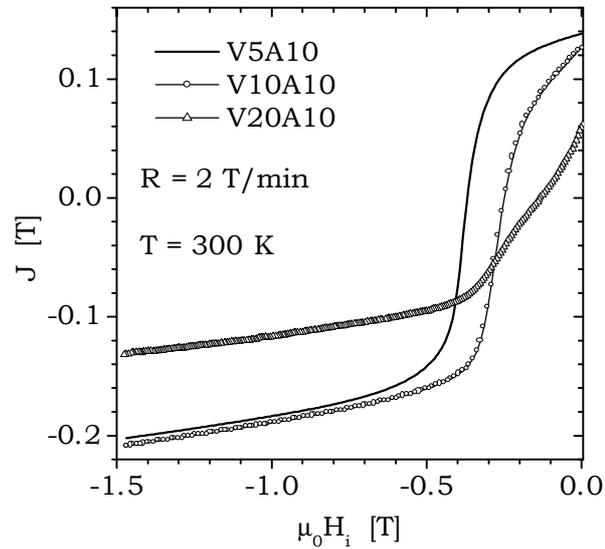


Figura 8.8: Curvas de desmagnetización de los lazos de histéresis de los especímenes A10 enfriados a diferentes velocidades;  $T=300$  K, campo máximo de 1,5 T y  $R = 2$  T/min.

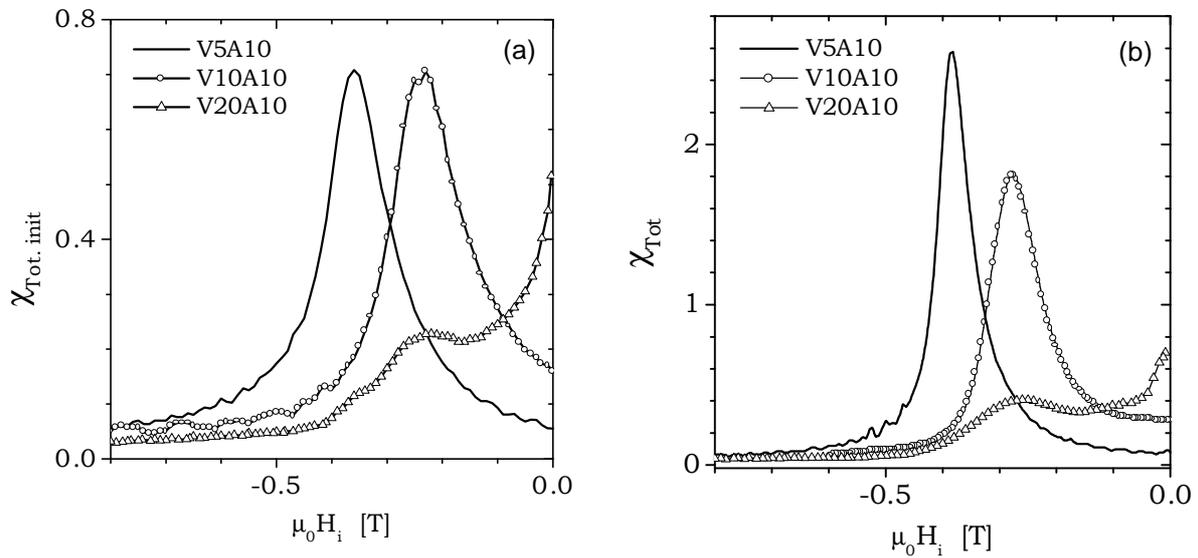


Figura 8.9: Susceptibilidad total  $\chi_{Tot}$  en función del valor absoluto del campo interno; para la curva inicial de magnetización (a), y para la curva de desmagnetización del lazo de histéresis (b), después de aplicar un campo máximo de 1,5 T. Se puede observar que los campos críticos son similares en las dos condiciones.

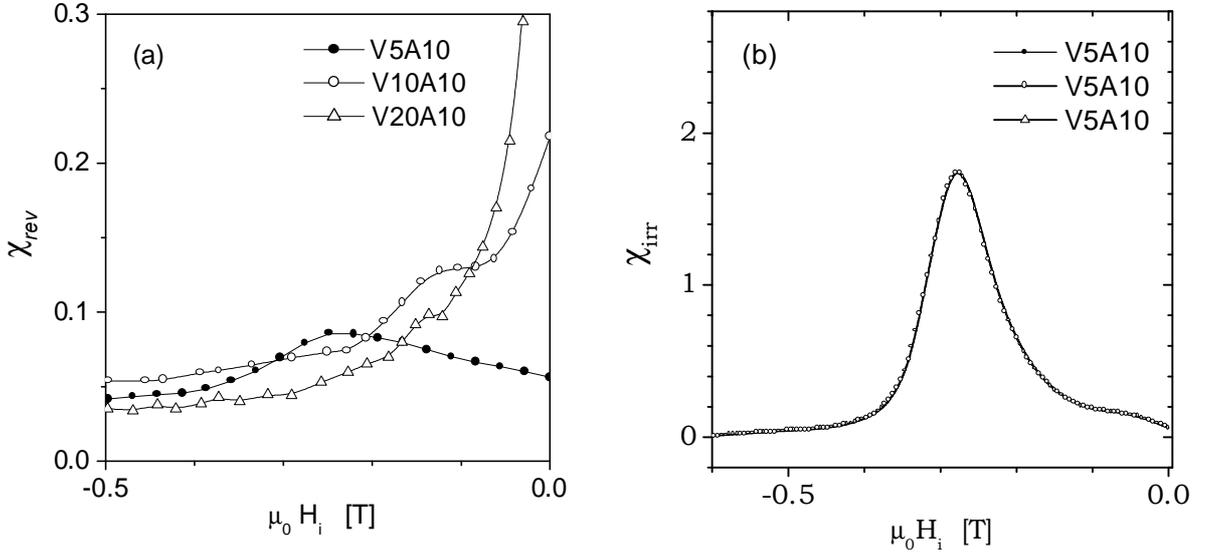


Figura 8.10: (a) Susceptibilidad reversible  $\chi_{rev}(H_i, t_e)$  en función del campo interno. (b) Susceptibilidad irreversible  $\chi_{irr}(H_i)$  en función del campo interno –calculada a partir de la Ec. (8.1)–.

(sección 7.4).

El comportamiento de la susceptibilidad reversible  $\chi_{rev}(H_i)$  en función del campo interno se muestra en la figura 8.10 (a). Se encuentra que la susceptibilidad a campos bajos depende fuertemente de la velocidad de enfriamiento; a medida que ésta disminuye desde V20 hasta V5 los valores relativamente altos de la susceptibilidad observados cerca de  $H_i = 0$  se reducen gradualmente y un segundo máximo local se desarrolla a un campo inverso cercano (menor en valor absoluto) al correspondiente al pico de la susceptibilidad situado a mayor campo. Este pico en  $\chi_{rev}$  a campo alto tiene características similares al observado (sección 7.3) en los *nanocomposites* acoplados por intercambio  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  que exhiben un comportamiento de *spring-magnet* [Kneller 91, Patel 93, Billoni 00]. En el presente caso indicaría que en estas nanoestructuras, una cierta fracción de fase  $\text{Al}\beta$  estaría acoplada por intercambio (*exchange hardening*) a la fase ferromagnética  $\text{Al}\alpha$ .

Sin considerar interdependencia alguna entre la polarización reversible  $J_{rev}$  y la polarización irreversible  $J_{irr}$  ( $\frac{\partial J_{rev}}{\partial J_{irr}}|_{H_i} \rightarrow 0$ ) [Crew 96] la susceptibilidad irreversible puede ser aproximada, para cada campo inverso, por:

$$\chi_{irr}(H_i, R, t \approx 0) = \chi_{Tot}(H_i, R, t \approx 0) - \chi_{rev}(H_i, t_e) \quad (8.1)$$

Los picos de la susceptibilidad irreversible calculados con la ecuación (8.1) se muestran en la figura 8.10 (b). Se detectan claramente dos picos anchos en la muestra V20A10; a medida que la velocidad de enfriamiento decrece, el máximo ubicado a campos bajos (pico blando) se

corre hacia campos inversos mayores y se superpone con el observado a campos altos (pico duro); para velocidades aun menores éste se afina y se desplaza hacia mayores campos inversos. La distribución bimodal de campos críticos observada en V20A10 indica la coexistencia de fases ferromagnéticas con distintas propiedades coercitivas, hecho corroborado con EM (fase ferromagnética amorfa y *clusters* de fase  $\mu$ ). El comportamiento monofásico de la muestra V5A10, por otra parte, puede explicarse por la presencia de una única fase ferromagnética (la fase tipo  $\mu$ ).

#### 8.4.2 Efecto del contenido de aluminio

El agregado de aluminio a la composición binaria no produce cambios drásticos en el lazo de histéresis de la aleación procesada a  $V_s = 5$  m/s –figura 8.11 (a) y tabla 8.11– pero conduce a una reducción sistemática de la coercitividad y la remanencia.

La figura 8.11 (b) muestra la evolución del perfil de la susceptibilidad total de la aleación con la reducción del tenor de aluminio. Las aleaciones V5A10 y V5A0 se comportan como monofases magnéticas con coercitividades diferentes. La distribución de campos de reversión (evidenciada por el ancho del pico) es más angosta en V5A10, lo que indica que en este caso la matriz tiene una subestructura más fina y homogénea que en la aleación binaria; esto se espera que ocurra en presencia del aluminio. El comportamiento magnético monofásico que se observa para las composiciones extremas se explica considerando que en estas aleaciones la matriz está formada por la fase compuesta A1 (V5A0) o su variante enriquecida de aluminio (V5A10), que se mostró mediante EM tienen propiedades muy similares. En la aleación con contenido de aluminio intermedio se espera entonces coexistan regiones de fase A1 con diferentes composiciones lo que explicaría las dos componentes apenas resueltas del pico de susceptibilidad de V5A5.

En este marco la pérdida de propiedades magnéticas con el agregado de aluminio podría asociarse en parte a un deterioro de las propiedades intrínsecas de la componente ferromagnética de A1.

Tabla 8.11: Valores de polarización remanente  $J_r$ , campo coercitivo  $\mu_0 J H_C$  (para  $J = 0$ ), campos críticos  $\mu_0 \chi H_c$  asociados a máximos locales de la susceptibilidad (entre paréntesis), polarización máxima  $J_{max}$  a un campo de 1,5 T, y valores del cociente  $J_r/J_{max}$  para la aleaciones con distintos contenidos de Al y enfriadas a 5 m/s.

Muestra	$J_r$ [T]	$\mu_0 J H_C$ [T]	$J_{max}$ [T] a 1.5 T	$J_r/J_{max}$
V5A0	0,1505	0,5623 (0,5982)	0,2191	0,68
V10A5	0,1558	0,4213 (0,4664)	0,2295	0,68
V5A10	0,1383	0,3689 (0,3845)	0,2023	0,68

### 8.4.3 Efecto de las sustituciones

Los cambios microestructurales detectados por DRX y EM en las aleaciones con Zr afectan notablemente las propiedades de histéresis; la aparición de cristales de las fases de equilibrio paramagnéticas y la consecuente reducción de la fracción de volumen de la fase  $\mu$  en la matriz A1 dan lugar a una importante reducción de la polarización máxima y a una disminución de la cuadratura del lazo de histéresis –figura 8.12 (a)–, por la aparición de un comportamiento magnético bifásico blando, figura 8.12 (b).

La figura 8.13 (a) muestra los lazos de histéresis correspondientes a las aleaciones con diferentes contenidos de C en estado *as cast*. Se observa que el lazo conserva su cuadratura y que las propiedades magnéticas, en particular la remanencia, mejoran con el aporte de C. Los resultados de DRX y EM indican que para bajas fracciones atómicas, el C estaría disuelto en la fase rica en Fe tipo  $\mu$  mejorando su campo hiperfino medio. Esto explicaría en parte el efecto sobre la remanencia, a través de un incremento en la constante de energía de intercambio efectiva de la fase ferromagnética. La aparición de los carburos  $C_2Fe_5$  da lugar a un ensanchamiento del pico –8.13 (b)– indicando que la microestructura se torna menos homogénea. Los parámetros de interés de los lazos de histéresis correspondientes a las diferentes sustituciones se muestran en la tabla 8.12.

### 8.4.4 Efecto de los tratamientos térmicos

Las propiedades de histéresis de la aleación V5A10 *as cast* y recocida a diferentes temperaturas se ilustran en las figuras 8.14 (a) y (b) y se resumen en la tabla 8.13. Se observa un comportamiento magnético duro al cabo de aquellos recocidos que no eliminan la fase compuesta A1 de la matriz, que de acuerdo a la DRX y EM son aquellos realizados a temperaturas menores a 700 K. El comportamiento se vuelve paramagnético por encima de 773 K, cuando la matriz cristaliza en las fases de equilibrio.

### 8.4.5 Propiedades magnéticas en función de la temperatura

El estudio de las propiedades en función de la temperatura se lleva a cabo con mayor profundidad en las aleaciones A10 coladas a diferentes velocidades; en las aleaciones V5 con distintos tenores de aluminio sólo se estudian los lazos de histéresis en el rango de temperatura entre 4 y 350 K<sup>5</sup>.

#### *Análisis termomagnético*

Dado el carácter multifásico de las aleaciones A10, y en particular la naturaleza compuesta de la matriz A1, se estudia el comportamiento de la polarización en función de la temperatura (4K - 573 K) a fin de detectar temperaturas críticas de ordenamiento magnético. La figura 8.15 muestra la polarización en función de la temperatura medida durante el enfriamiento de la aleación V5A10 desde 573 K, para dos valores de campo aplicado. El sistema en su conjunto se

---

<sup>5</sup>Las mediciones de los lazos de histéresis (6 T) y las curvas termomagnéticas incluidas en esta sección fueron realizadas por las investigadoras del grupo dirigido por el Prof. F. H. Sánchez en la Universidad Nacional de La Plata en el transcurso de diferentes estadías en laboratorios extranjeros (LNLS Campinas, Brasil).

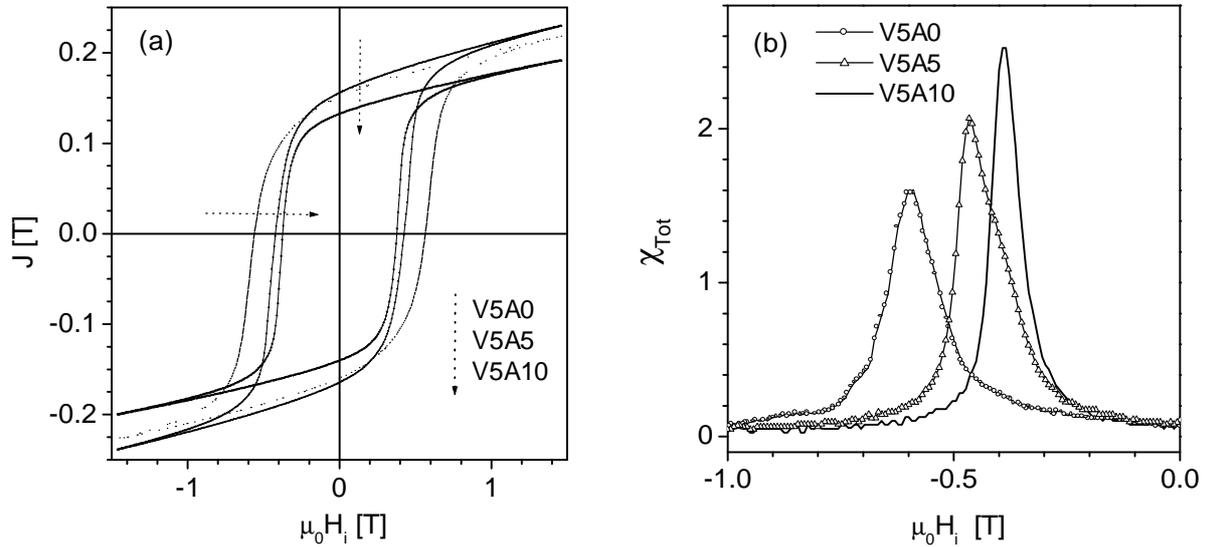


Figura 8.11: (a) Lazos de histéresis correspondientes a aleaciones V5 con diferentes tenores de aluminio. (b) Susceptibilidad total  $\chi_{Tot}(H_i)$  en función del campo interno correspondiente a los lazos de la Fig. 8.11 (a).

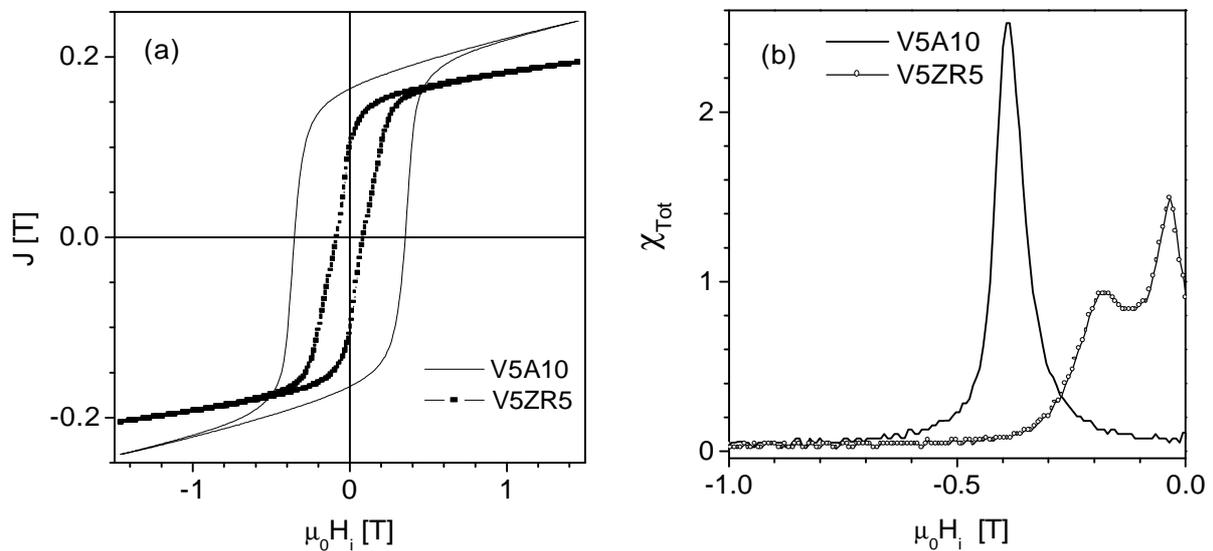


Figura 8.12: (a) Lazos de histéresis correspondientes a las aleaciones V5A10 y V5ZR5 en estado *as cast*. (b) Susceptibilidad total  $\chi_{Tot}(H_i)$  en función del campo interno, correspondiente a las aleaciones V5A10 y V5ZR5 en estado *as cast* Fig. 8.12 (a).

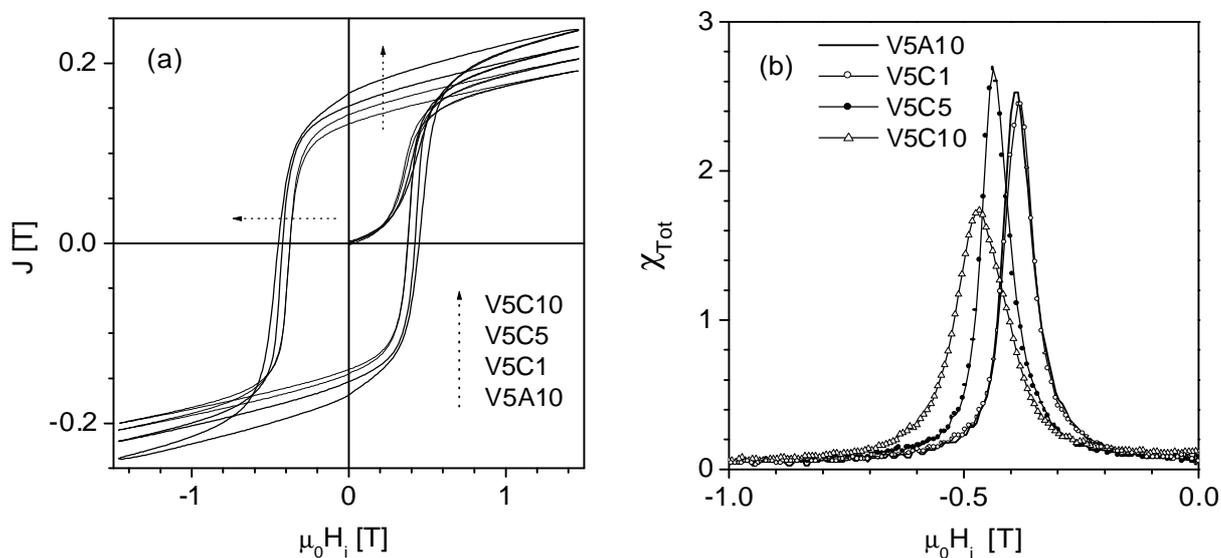


Figura 8.13: (a) Lazos de histéresis correspondientes a las aleaciones V5 con diferentes contenidos de C, en estado *as cast*. (b) Susceptibilidad total  $\chi_{Tot}(H_i)$  en función del campo interno, correspondiente a los lazos de la figura 8.13 (a).

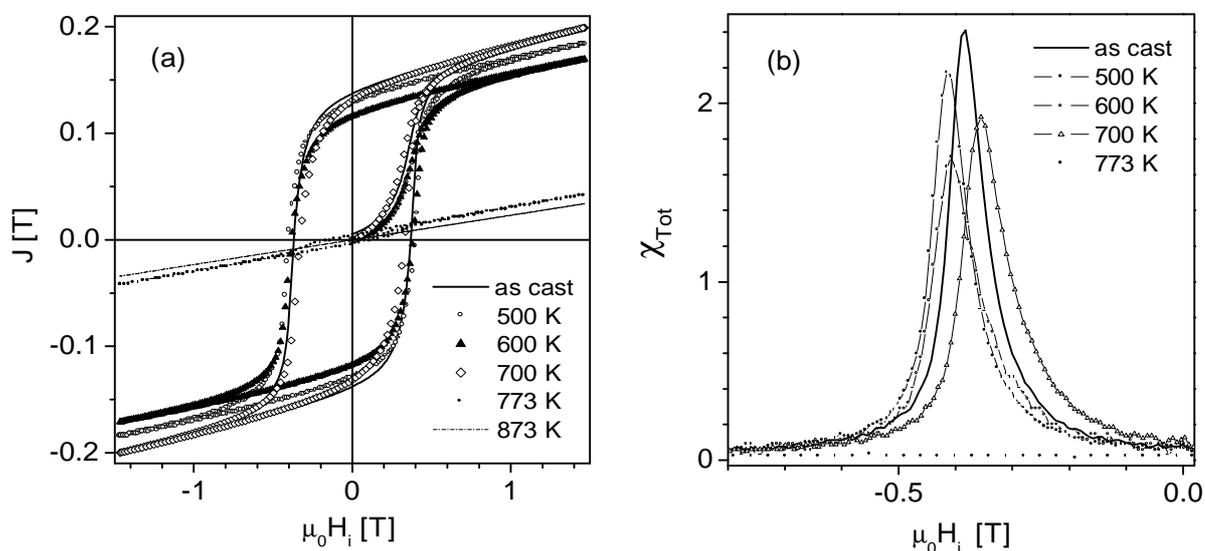


Figura 8.14: (a) Evolución del lazo de histéresis de la aleación V5A10 *as cast* al cabo de recidos de 15 min a diferentes temperaturas. (b) Susceptibilidad irreversible  $\chi_{irr}(H_i)$  en función del campo interno, calculada a partir de los lazos de la figura 8.14 (a).

Tabla 8.12: Valores de polarización remanente  $J_r$ , campo coercitivo  $\mu_0 J H_C$  (para  $J = 0$ ), campos críticos  $\mu_0 \chi H_c$  asociados a máximos locales de la susceptibilidad (entre paréntesis), polarización máxima  $J_{max}$  a un campo de 1,5 T, y valores del cociente  $J_r/J_{max}$  para la aleaciones con distintas sustituciones y enfriadas a 5 m/s.

Muestra	$J_r$ [T]	$\mu_0 J H_C$ [T]	$J_{max}$ [T] a 1.5 T	$J_r/J_{max}$
V5A10	0,1505	0,5623 (0,5982)	0,2191	0,68
V5ZR5	0,0960	0,079 (0,0341) (0,1812)	0,1398	0,49
V5C1	0,1426	0,3736 (0,3805)	0,2049	0,69
V5C5	0,1526	0,4226 (0,4372)	0,2191	0,68
V5C10	0,1650	0,4588 (0,4692)	0,2385	0,7

Tabla 8.13: Valores de polarización remanente  $J_r$ , campo coercitivo  $\mu_0 J H_C$  (para  $J = 0$ ), campos críticos  $\mu_0 \chi H_c$  asociados a máximos locales de la susceptibilidad (entre paréntesis), polarización máxima  $J_{max}$  a un campo de 1,5 T, y valores del cociente  $J_r/J_{max}$  para las diferentes aleaciones tratadas térmicamente.

Muestra	$J_r$ [T]	$\mu_0 J H_C$ [T]	$J_{max}$ [T] a 1.5 T	$J_r/J_{max}$
<i>as cast</i>	0,1383	0,3689 (0,3845)	0,2023	0,68
500 K	0,1279	0,3977 (0,4137)	0,1847	0,49
600 K	0,1158	0,3852 (0,4081)	0,1703	0,68
700 K	0,1261	0,3284 (0,3562)	0,1962	0,64
773 K	0,0035	0,1156	0,0429	0,08
873 K	-	-	0,0349	-
V301:2	-	-	-	-

torna ferromagnético a una temperatura  $T_{C1} \sim 465$  K. Para la aleación V20A10  $T_{C1} \sim 380$  K [Kong 02, Dan 01]).

La temperatura de Curie de la fase estable  $\mu$  es de alrededor de 513 K y se observa que ésta decrece con el aumento del contenido de aluminio. Dado que la fase tipo  $\mu$  detectada con EM aparece enriquecida en aluminio y está presente en forma de pequeños *clusters*, se concluye que  $T_{C1} \sim 465$  K corresponde al ordenamiento de la fase tipo  $\mu$  de la matriz.

Las figuras 8.16 (a) y (b) muestran las curvas correspondientes al rango de bajas temperaturas para las aleaciones V5A10 y V20A10, respectivamente. Se detecta una segunda transición, que ocurre a  $T_{C2} \approx 50$  K en V5A10 y también en la aleación V20A10. A bajas temperaturas el Nd es antiferromagnético, con una temperatura de Néel de 20 K, por lo que las transiciones detectadas no corresponden a esta fase. Se concluye entonces que la misma tiene lugar en la matriz. En la aleación binaria la fase tipo  $A1_\beta$  tiene una composición  $Nd_{40}Fe_{60}$  ( $Nd_6Fe_9$ ) por lo que el agregado de aluminio podría dar lugar a la formación de arreglos metaestables de tipo  $Nd_6Fe_9Al_3$  (fase tipo 1:2) y/o  $Nd_6Fe_{13-x}Al_{1+x}$  (tipo  $\delta$ ).

Nagata *et al.* [Nagata 00] reportan tres transformaciones magnéticas entre 4 K y 300 K, en monocristales de  $Nd_6Fe_{13-x}Al_{1+x}$  ( $x = 2, 2$  y  $x = 3, 5$ ). Durante el enfriamiento del compuesto con  $x = 3, 5$  estos autores observan a 128 K la transición del estado paramagnético a un estado antiferromagnético; alrededor de los 70 K tiene lugar una reorientación de spines en las subredes de Fe que da lugar a un estado ferromagnético por *canting*. Por debajo de 50 K el compuesto se vuelve ferromagnético. Para  $x = 2, 2$  estas temperaturas resultan superiores. Por su parte, Hu *et al.* [Hu 92] reportan que el compuesto  $Nd_6Fe_{13-x}Al_{1+x}$  con  $x = 2$  presenta ferrimagnetismo por debajo de  $T_C = 285$  K. Estos resultados indican que en estas estructuras existen diferentes ordenamientos con temperaturas características que dependen fuertemente de la composición, por lo que resulta probable que las transiciones observadas en las aleaciones A10 a baja temperatura correspondan a la fase rica en Nd (tipo  $A1_\beta$ ) que conforma la matriz y que es precursora de las fases 1:2 detectadas al cabo de tratamientos térmicos entre 500 y 700 K. El incremento en la polarización asociado a la transformación indicaría que esta fase rica en Nd, paramagnética a temperatura ambiente, se ordena a  $T_{C2}$  dando lugar a una matriz compuesta por dos fases magnéticas diferentes.

Las figuras 8.17 (a) y 8.17 (b) muestran las curvas FC y ZFC<sup>6</sup> medidas con un campo de 5 mT donde se observan las temperaturas de bloqueo  $T_B = 360$  K y  $T_B = 350$  K para las aleaciones V5A10 y V20A10, respectivamente, indicando la presencia de mecanismos de polarización activados térmicamente en ambas microestructuras.

#### *Susceptibilidad AC inicial*

A fin de corroborar la existencia de estas transiciones a bajas temperaturas en la fase rica en Nd de la matriz, se midieron las componentes real  $\chi'$  –figura 8.18 (a)– e imaginaria  $\chi''$  –figura 8.18 (b)– de la susceptibilidad inicial en las aleaciones V5A10 y V20A10, en función de la temperatura. Se incluyen los resultados obtenidos para la aleación V301:2, en la que coexisten Nd y fases 1:2. En la muestra recocida la componente real de la susceptibilidad –figura 8.18 (a)– presenta una discontinuidad a  $\sim 70$  K que indica una transición ferromagnética y un pico

<sup>6</sup>FC: field cooling; ZFC: zero field cooling.

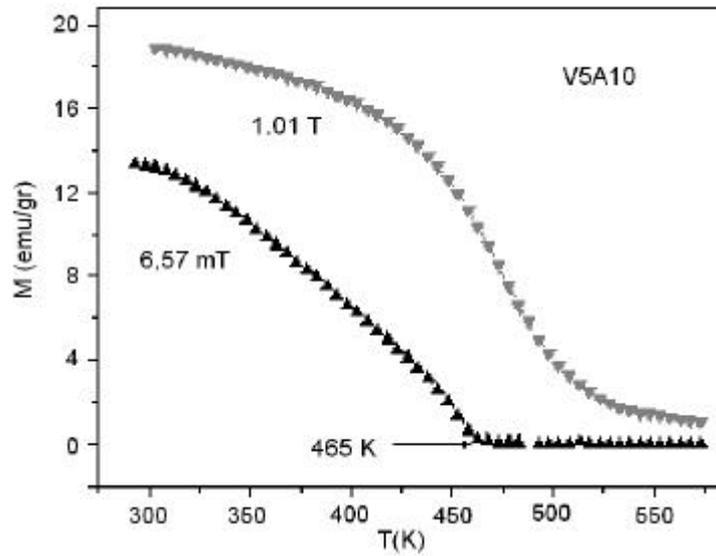


Figura 8.15: Polarización en función de la temperatura medida durante el enfriamiento de la aleación V5A10 desde 573 K. Se muestran dos curvas que corresponden a campos aplicados de 6,57 mT y 1,01 T.

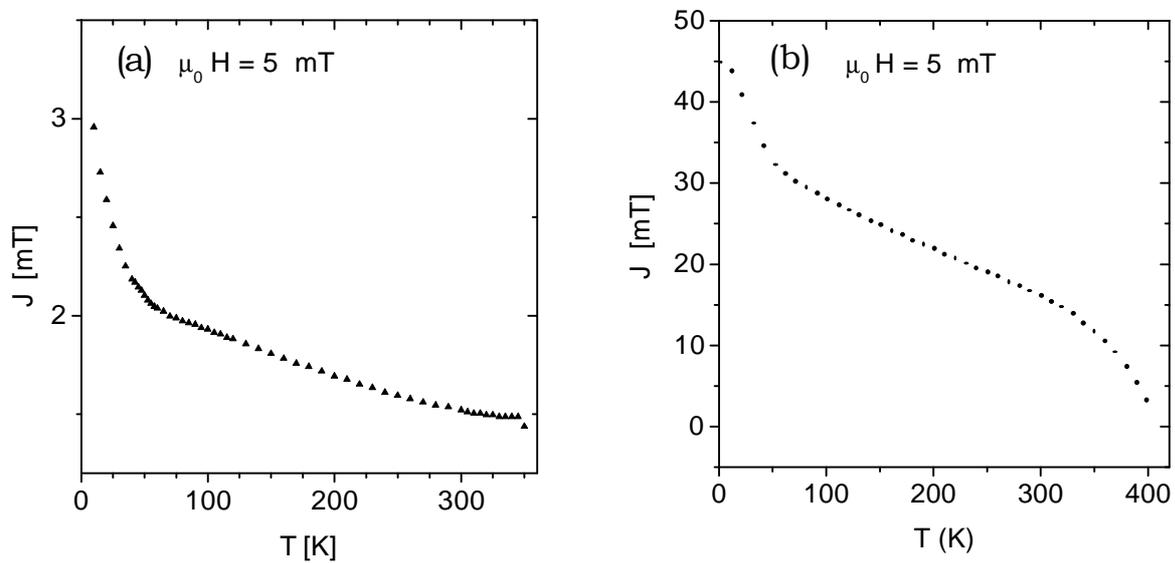


Figura 8.16: Polarización en función de la temperatura el rango de bajas temperaturas para las aleaciones V5A10 y V20A10 figuras (a) y (b), respectivamente.

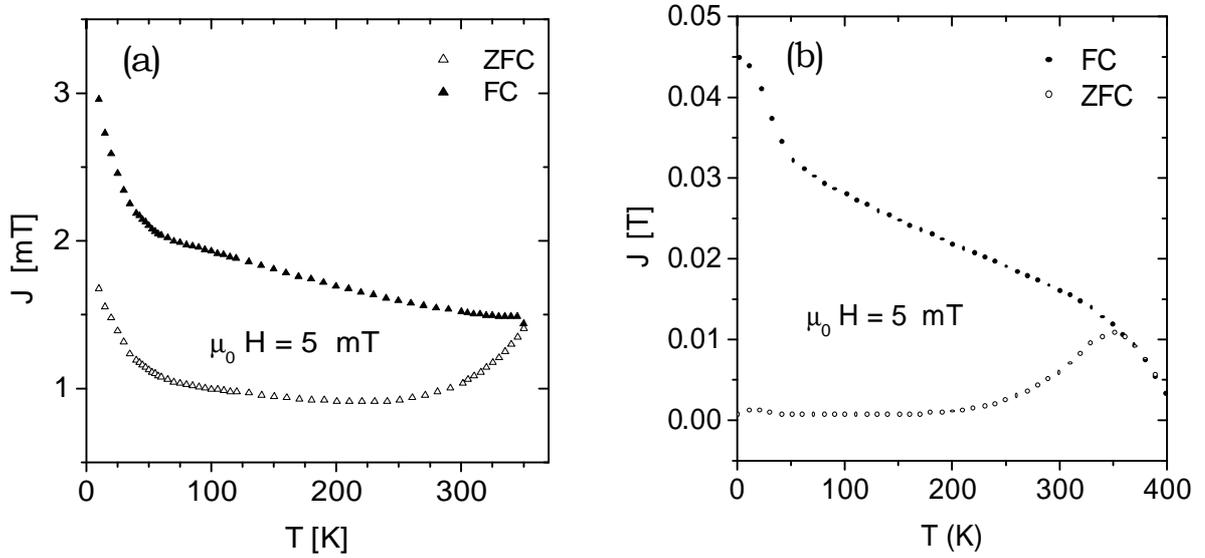


Figura 8.17: (a) Curvas FC y ZFC medidas con un campo de 5 mT para la muestra V5A10 donde se observa la temperatura de bloqueo  $T_B = 360$  K. (b) Curvas FC y ZFC medidas con un campo de 5 mT para la muestra V20A10 donde se observa la temperaturas de bloqueo  $T_B = 350$  K.

a  $\sim 260$  K que indica una transición antiferromagnética; la discontinuidad a  $\sim 70$  K se asocia a la transición ferromagnética [Nagata 00] y el pico a  $\sim 260$  K a la transición antiferromagnética de la fase 1:2 [Ding 99a]. El comportamiento de la componente real de la susceptibilidad en las muestras V5A10 y V20A10 es consistente con una transición de tipo ferromagnético a bajas temperaturas entre 50 y 100 K que se ve más distribuida en la muestra V20A10. La muestra V20A10 presenta una señal mayor a temperaturas altas, que se asocia con la aparición del amorfo ferromagnético detectado por ME para tasas de enfriamiento elevadas. Por último, la componente imaginaria de la susceptibilidad también refleja una transición –inset figura 8.18 (b)– en las muestras V5A10 y V20A10, que se asocia a estas fases precursoras de la fase  $\delta$ , ya que se observa con mayor claridad en la muestra recocida donde se sabe que la fase delta está presente.

#### Lazos de histéresis en función de la temperatura

La existencia de una matriz compuesta por dos fases nanométricas con diferentes temperaturas de ordenamiento magnético se refleja en los lazos de histéresis. Las figuras 8.19 (a), 8.19 (b) y 8.19 (c) muestran los lazos correspondientes a las aleaciones V5A10, V10A10 y V20A10 respectivamente y las figuras 8.20 (a), 8.20 (b) y 8.20 (c) los perfiles de susceptibilidad correspondientes. A 35 K todas muestran un lazo con dos escalones, característicos de un sistema con dos fases magnéticas de diferente coercitividad. Esto se corresponde con una matriz bifásica en la cual ambas fases – $A1_\alpha$  y  $A1_\beta$ – son ferromagnéticas. A 80 K se observa aún un comportamiento

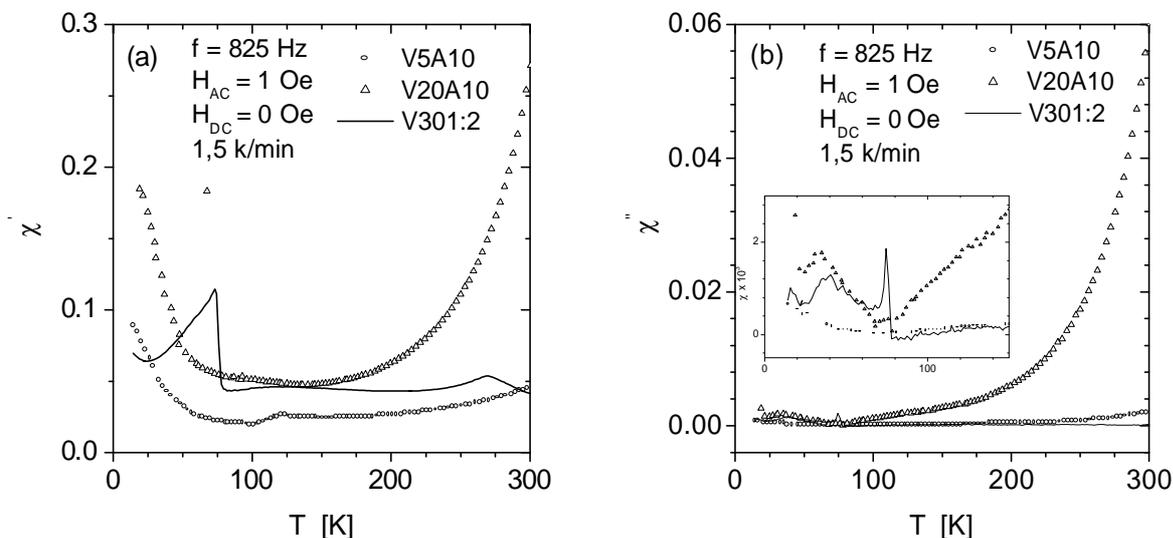


Figura 8.18: (a) Componente real de la susceptibilidad AC para la aleación V5A10, V20A10 y V301:2 en función de la temperatura. (b) Componente imaginaria de la susceptibilidad AC para la aleación V5A10, V20A10 y V301:2 en función de la temperatura.

bifásico magnético en V20A10, pero en V10A10 y V5A10 los lazos corresponden a una única fase ferromagnética, la fase mayoritaria tipo  $\mu$ . Alrededor de la temperatura ambiente, los lazos de las aleaciones enfriadas a menor velocidad corresponden a nonofases magnéticas de menor coercitividad, mientras que la V20A10 muestra aún dos escalones a bajos campos inversos –ver figura 8.19 (c)– asociados a la fase ferromagnética amorfa y a la fase  $\mu$ , detectadas por EM.

A temperaturas mayores que 300 K los lazos correspondientes a las tres aleaciones muestran una reducción drástica de la coercitividad, observándose una tendencia a un comportamiento de tipo superparamagnético, que se acentúa en las aleaciones procesadas a mayor velocidad de enfriamiento. Estas observaciones son consistentes con la presencia de una fase ferromagnética mayoritaria, pero estructurada en unidades de pequeñas dimensiones.

Las figuras 8.21 (a) y 8.21 (b) muestran el campo coercitivo y la polarización máxima (para  $H_a = 6$  T) en función de la temperatura, obtenidos en las aleaciones A10 enfriadas a diferentes velocidades. Para todas las aleaciones se observa que por encima de la temperatura  $T_{C2}$ , los campos coercitivos  $\mu_{0J}H_C$  y  $\mu_{0\chi}H_C$  son similares, mientras que por debajo de esta temperatura la coercitividad global de las aleaciones –dada por  $\mu_{0J}H_C$ – es menor que la correspondiente a la fase magnéticamente dura de la matriz, descrita por  $\mu_{0\chi}H_C$ . Esto es consistente con la transformación de la fase rica en Nd de paramagnética a ferromagnética blanda a  $T_{C2}$  y un incremento de la coercitividad intrínseca de la fase  $\mu$  a medida que se reduce la temperatura, muy probablemente por el aumento en su anisotropía magnetocristalina. Esta transición en la fase rica en Nd a  $T_{C2}$  da como resultado el aumento en  $J_{max}$  observado en la figura 8.21 (b).

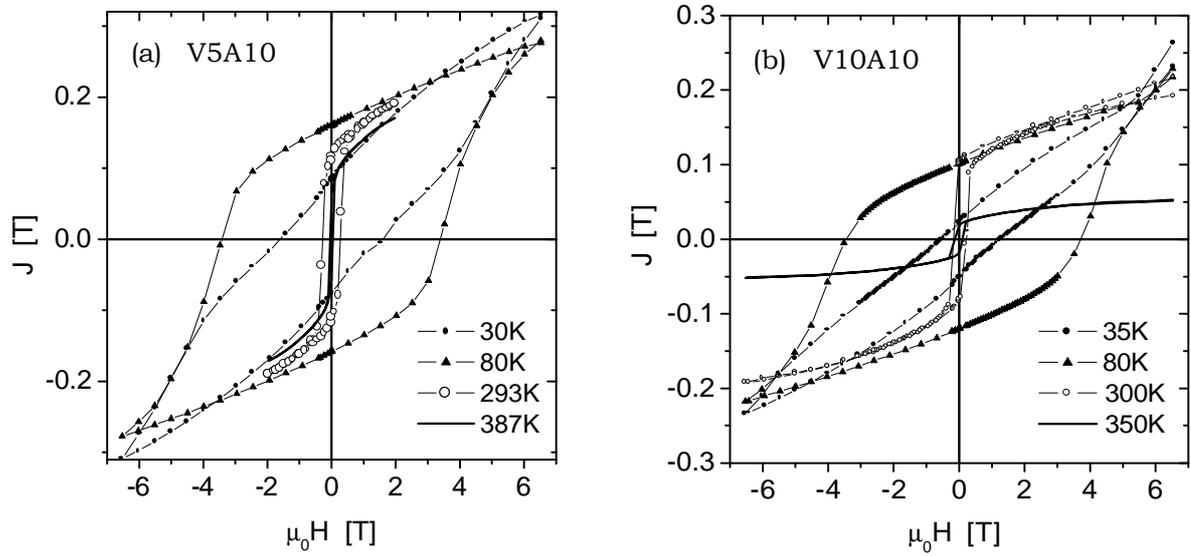


Figura 8.19: (a) Lazos de histéresis para la aleación V5A10 en función de la temperatura. (b) Lazos de histéresis para la aleación V10A10 en función de la temperatura.

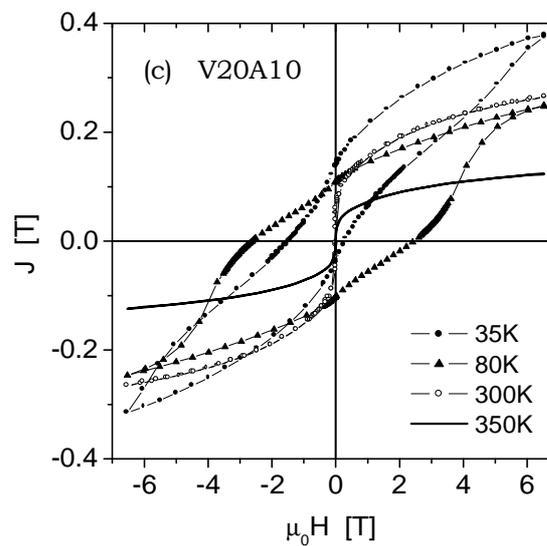


Figura 8.19: (c) Lazos de histéresis para la aleación V20A10 en función de la temperatura.

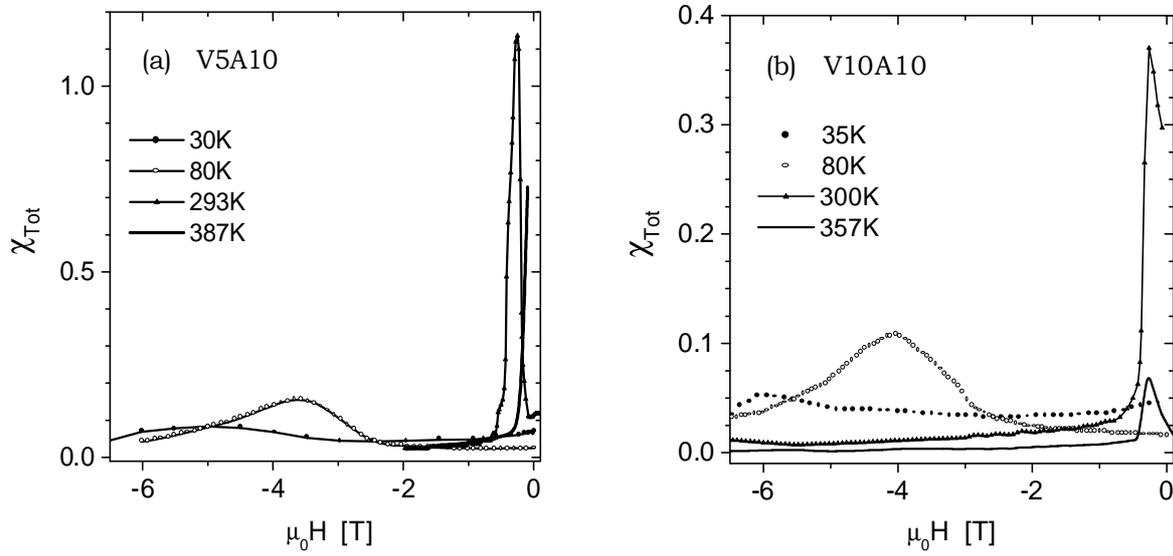


Figura 8.20: (a) Susceptibilidad total de la aleación V5A10 a diferentes temperaturas. (b) Susceptibilidad total de la aleación V10A10 a diferentes temperaturas.

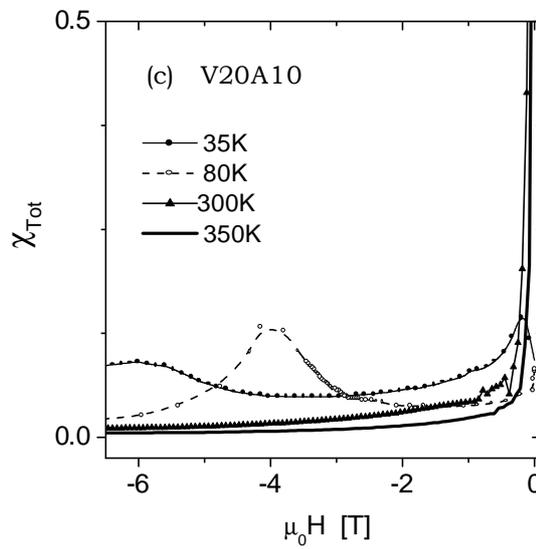


Figura 8.20: (c) Susceptibilidad total de la aleación V20A10 a diferentes temperaturas.

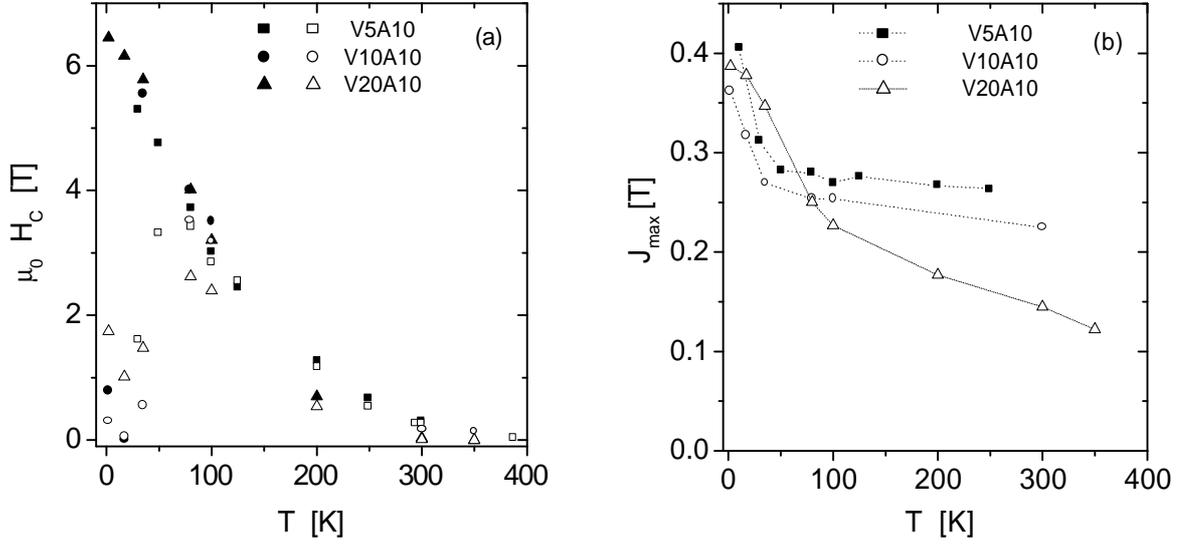


Figura 8.21: (a) Campo coercitivo de la aleación V5A10 a diferentes temperaturas (símbolo lleno  $\mu_0 \chi H_C$ , símbolo vacío  $\mu_0 J H_C$ ). (b) Polarización máxima de la aleación V5A10, a diferentes temperaturas, para un campo de 6,5 T.

## 8.5 Relajación magnética

En todas las muestras se observa una marcada relajación de la polarización, característica esta distintiva de los sistemas magnéticos desordenados. La magnitud de la relajación se aprecia en las figuras 8.22 (a) y 8.22 (b) donde se muestra la variación de la magnetización cuando se interrumpe el trazado del lazo de histéresis a diferentes valores de campo inverso y se espera, a campo y temperatura constantes, por un lapso de 100 s.

### 8.5.1 Campo medio de fluctuaciones. Volumen de activación

Las figuras 8.23 (a) y (b) y 8.24 (a) y (b) muestran la variación del lazo de histéresis y del perfil de la susceptibilidad total  $\chi_{Tot}$  con la tasa de variación del campo aplicado, en las muestras V5 A10 (a) y V20 A10 (b) respectivamente. Se detectan efectos similares en la muestra V10A10. El pico de susceptibilidad que tiene la mayor contribución irreversible se ensancha ligeramente y se corre hacia campos inversos mayores, a medida que la tasa de variación del campo aplicado  $R$  se incrementa. En todas las muestras se encuentra que tanto la polarización remanente  $J_r$  como el campo coercitivo  $\mu_0 J H_C$  son funciones lineales de  $\ln R$ . Se observa también una relación lineal entre los campos internos,  $\mu_0 H_i$ , que corresponden a valores constantes de la polarización total y el logaritmo de la velocidad de campo  $\ln R$ , y esta ley se cumple a lo largo de toda la curva de desmagnetización. Esto permite definir un valor  $\mu_0 H_R$  para cada  $J$  como:

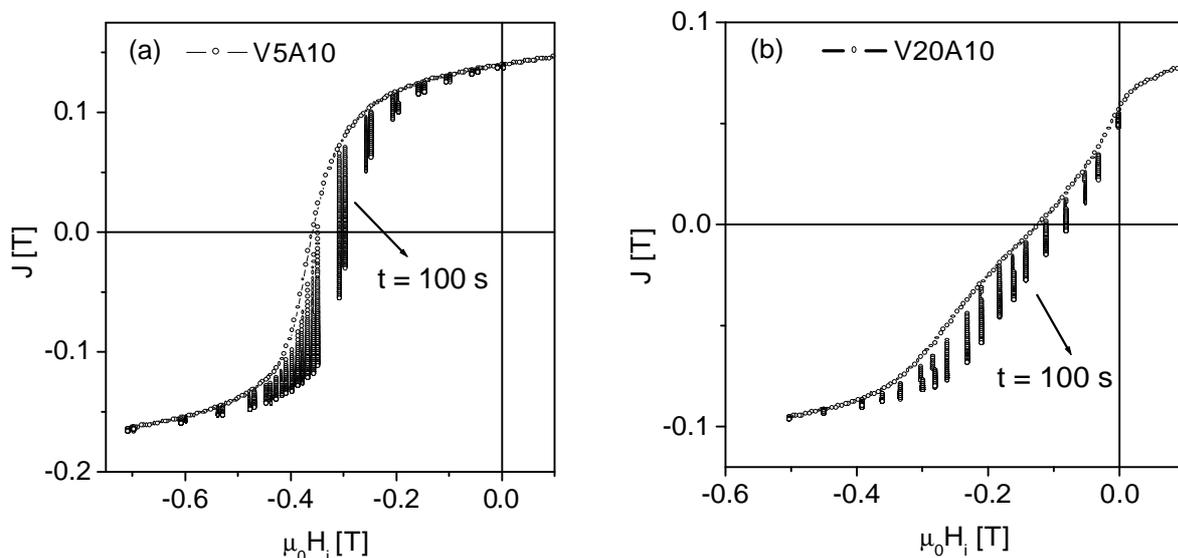


Figura 8.22: Relajación de la polarización en las muestras V5A10 (a) y V20A10 (b) cuando se interrumpe el trazado del lazo de histéresis a diferentes valores de campo inverso.

$$\mu_0 H_R = \left. \frac{\partial \mu_0 H_i}{\partial R} \right|_J. \quad (8.2)$$

Este campo magnético efectivo  $\mu_0 H_R$  mide principalmente el efecto de la activación térmica sobre los procesos de demagnetización [Lyberatos 99] y se asemeja al campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f$  en tanto  $\delta J \sim \delta J_{irr}$  esto es, en el rango de campos donde  $\chi_{rev}$  permanece pequeña. La figura 8.25 muestra  $\mu_0 H_R$  en función de la polarización total para los especímenes V5A10 y V20A10, respectivamente. Los valores resultantes en el rango de campos correspondiente al pico duro de susceptibilidad son elevados (13 - 15 mT). En la muestra V5A10, casi todo el proceso de demagnetización tiene asociado un campo de fluctuaciones constante de  $\sim 15$  mT, mientras que en la muestra V20A10 estos valores se alcanzan sólo en el rango del pico duro de la susceptibilidad.

La dependencia temporal de la magnetización se detecta también en las medidas de relajación realizadas a campo constante. En todos los especímenes, la viscosidad magnética a temperatura ambiente, figura 8.26, es relativamente elevada y depende del tiempo, como lo reportara Wang *et al.* [Wang 99] para muestras *bulk* de la misma aleación. La dependencia temporal de  $\mu_0 S$  es particularmente importante para campos aplicados inversos en el rango del pico duro de la susceptibilidad irreversible, donde la curvatura de  $J(H_a, t)$  vs  $\ln t$  cambia dando lugar a picos en la viscosidad magnética  $\mu_0 S$ .

De acuerdo a O'Grady *et al.* [O'Grady 94] estos cambios en la curvatura pueden tener diversos orígenes: diferentes mecanismos operando en sucesivos estadios del proceso de decaimiento, un único mecanismo actuando en diferentes condiciones, o bien un único mecanismo con una dis-

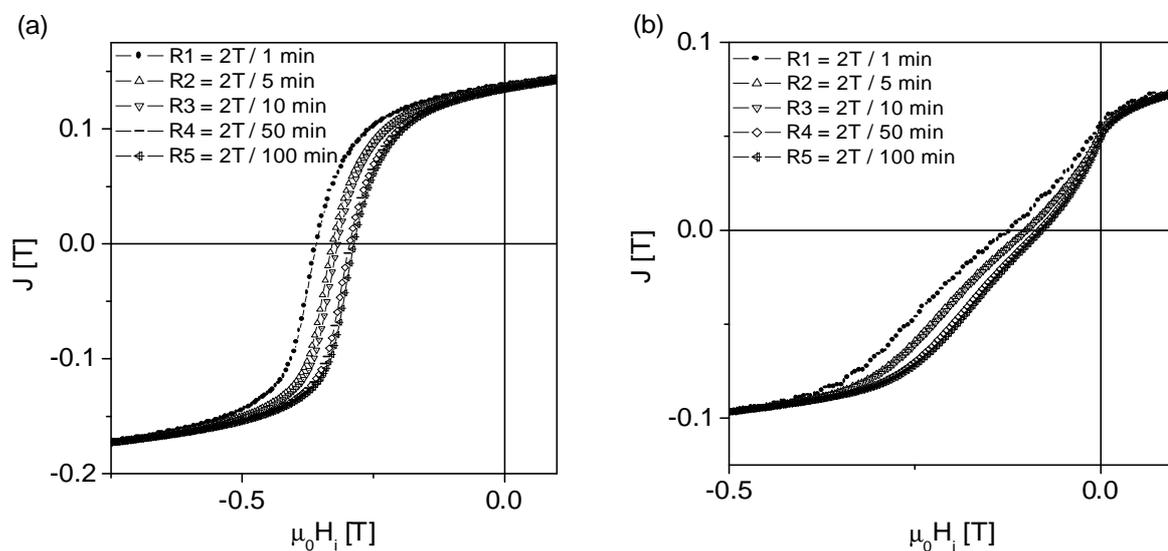


Figura 8.23: Lazos de histéresis trazados a distintas velocidades de campo en las muestras V5A10 (a) y V20A10 (b) respectivamente;  $R_1=2\text{ T}/1000\text{ min} < R_5=2\text{ T}/\text{min}$ . Un efecto similar se observa en la muestra V10A10.

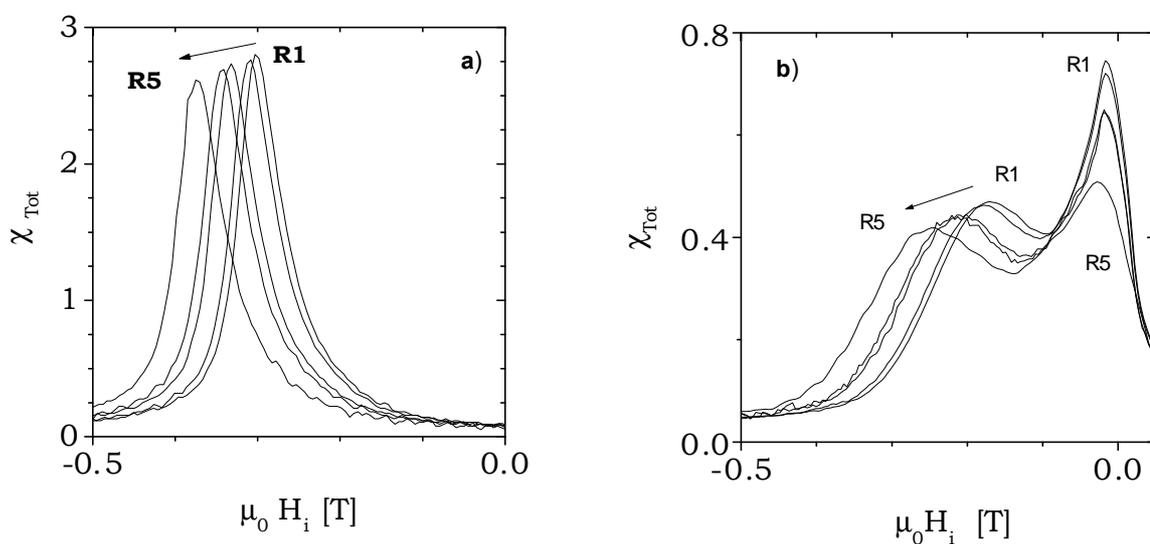


Figura 8.24: Variación del perfil de la susceptibilidad total  $\chi_{Tot}(\mu_0 H_i)$  con la velocidad de campo en las muestras V5A10 (a) y V20A10 (b) respectivamente;  $R_1=2\text{ T}/1000\text{ min} < R_5=2\text{ T}/\text{min}$ . Un efecto similar se observa en la muestra V10A10.

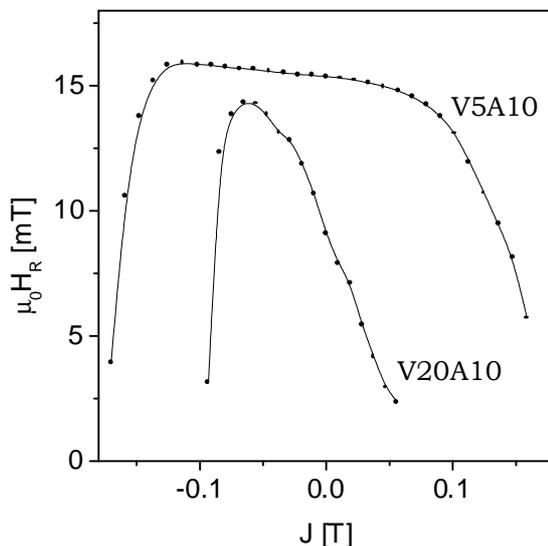


Figura 8.25: El campo efectivo  $\mu_0 H_R$  en función de la polarización total para los especímenes V5A10 y V20A10.

tribución muy angosta de energías de activación. En el presente caso, y particularmente para la muestra V5A10, se encuentra que la curva de viscosidad en buena medida copia, para cada campo aplicado, el perfil local de la curva de susceptibilidad para campos inversos crecientes. Además, en acuerdo con la referencia [Wang 99], las curvas  $J(H_a, t)$  vs  $\ln t$  se ajustan perfectamente por una expansión en serie de potencias de  $\ln t$  como se describe en [O'Grady 94] para viscosidades dependientes del tiempo debido a la distribución de barreras de energía en la muestra. Estos resultados sugieren que existe, al menos en la aleación V5, una relación lineal entre la distribución de campos críticos y la distribución de barreras de energía de activación y que además, la dependencia temporal observada en la viscosidad magnética es atribuible a un efecto del perfil de la distribución.

Estos efectos de la distribución de barreras de energía en la muestra sobre los parámetros que caracterizan la dinámica del proceso de relajación puede evitarse considerando el campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f(H_i, t)$ . En las condiciones presentes, sin embargo, es particularmente difícil realizar una determinación rigurosa de esta magnitud. El método  $\chi_{rev}$  [Crew 96] es válido cuando el decaimiento de la polarización en el tiempo de medida es pequeño y puede definirse un valor constante de la viscosidad magnética para cada campo aplicado. Esos requerimientos no se cumplen en las presentes muestras. El método DCD [Crew 96], por otro lado, asume que no ocurren procesos irreversibles durante el lazo de recuperación (*recoil loop*) desde el campo inverso aplicado hasta campo interno nulo  $H_i = 0$ , una condición que no se satisface en el presente caso. De hecho, Wang *et al.* [Wang 99] reportan efectos de histéresis importantes en los lazos de recuperación en estas aleaciones.

A fin de estimar el valor del campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f(H_i, t)$  en las presentes condi-

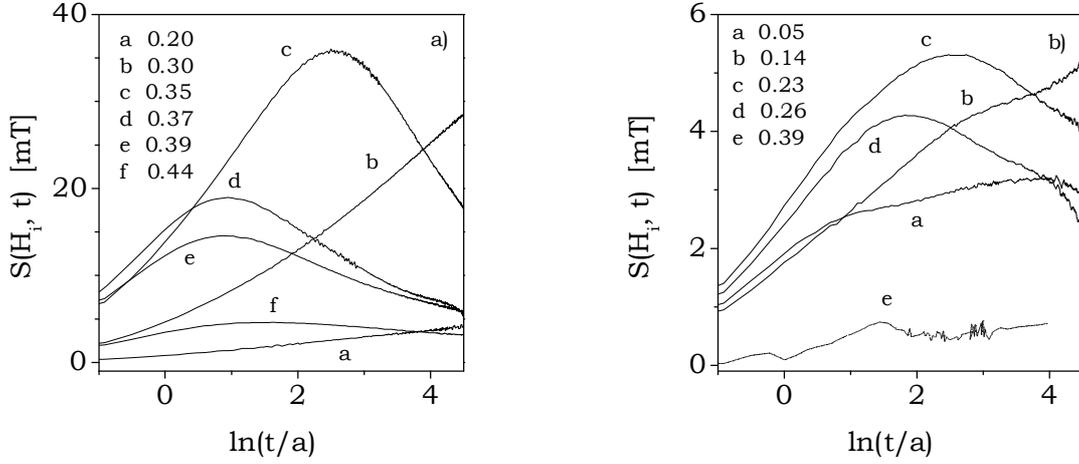


Figura 8.26: Viscosidad magnética en función de  $\ln t/a$  ( $t$  en s y  $a=1$  s), para distintos campos inversos aplicados dados en tesla, correspondientes a las aleaciones V5A10 (a) y V20A10 (b);  $T = 300$  K.

ciones se desarrolla un método de aproximación diferente. Se atribuye el decaimiento de la polarización observado a campo aplicado constante,  $J(H_a, t)$ , a la acción de un campo ficticio dependiente del tiempo  $\mu_0 H_i^*$  dado por:

$$\mu_0 H_i^*(H_a, t) = \mu_0 H_i(J(H_a, t)), \quad (8.3)$$

donde  $J(H_a, t)$  es la polarización magnética alcanzada al tiempo  $t$  durante el proceso de decaimiento a un campo  $H_a$  y  $\mu_0 H_i(J)$  es el campo interno de un lazo mayor de histéresis correspondiente a la polarización  $J(H_a, t)$ . El campo interno  $\mu_0 H_i^*$  es considerado como la superposición del campo inverso aplicado  $\mu_0 H_a$  y un campo térmico ficticio  $\mu_0 H_T$ , que representa el efecto de la activación térmica en el proceso irreversible de desmagnetización, esto es:

$$\mu_0 H_i^*(H_a, t) = \mu_0 H_a + \mu_0 H_T(H_a, t). \quad (8.4)$$

La componente térmica calculada usando las ecuaciones (8.3) y (8.4) resulta una función lineal de  $\ln t$  en una muy buena aproximación. Para los especímenes V5A10 la curva  $\mu_0 H_T$  vs  $\ln t$  exhibe una pendiente constante en el rango completo de los tiempos medidos y para todos los campos aplicados; en los especímenes V10A10 y V20A10, las curvas son menos regulares pero no se puede atribuir una significación a esas desviaciones. Luego,

$$\mu_0 H_i^*(H_a, t) = \mu_0 H_a + \mu_0 H_f^*(H_a) \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right) \quad (8.5)$$

Se espera que también este campo aparente  $\mu_0 H_f^*(H_a)$  se aproxime el campo medio de fluctuaciones  $\mu_0 H_f$  cuando se satisfaga la condición  $\delta J \sim \delta J_{irr}$ , i.e.  $\chi_{rev}$  pequeña. En la figura 8.27 se muestra el campo de fluctuaciones aparente definido por la ecuación (8.6), en función del campo interno, para las muestras estudiadas.

Los valores graficados para cada muestra corresponden a tiempos de medición  $t_e$  de 10 s, 30 s y 100 s respectivamente. En el gráfico correspondiente a la muestra V5A10 se incluyen los valores de campo de fluctuaciones reportados por [Wang 99] para un cilindro obtenido por *chill casting*, que resultan similares a los obtenidos con la presente aproximación, lo que indica que las dos magnitudes describen el mismo fenómeno. Luego, puede concluirse que  $\mu_0 H_f^* \simeq \mu_0 H_f$ .

En V5A10 los valores medios de  $\mu_0 H_f^*$  obtenidos para diferentes intervalos de medida de la relajación (10 s, 30 s, y 100 s) muestran una pequeña variación no sistemática indicando que esta magnitud permanece prácticamente constante. En los especímenes V10A10 y V20A10, en cambio, se observa que para bajos campos el valor de  $\mu_0 H_f^*$  es independiente del tiempo, pero para campos en el rango de máxima susceptibilidad  $\mu_0 H_f^*$  decrece lentamente a medida que el tiempo de medición  $t_e$  aumenta. El valor de  $\mu_0 H_f^*$  tiene un máximo en función del campo aplicado, con características que varían según la muestra de que se trate; la dependencia con el campo es poco pronunciada en la muestra V5A10 y más marcada en los especímenes enfriados a velocidades mayores (V10A10 y V20A10). En síntesis, el proceso irreversible que da origen al pico duro en las muestras V10A10 y V20A10 tiene asociado un campo de fluctuaciones dependiente del tiempo y que decrece continuamente con el campo aplicado. En los especímenes V5A10 el proceso completo de reversión exhibe un campo de fluctuaciones prácticamente independiente del tiempo, que varía muy poco con el campo inverso. El campo de fluctuaciones medido en el pico duro de la susceptibilidad irreversible resulta, para un tiempo de medición  $t_e = 30$  s; 14,5 mT; 13,2 mT y 13,5 mT para las muestras V5A10, V10A10 y V20A10, respectivamente.

La dependencia del campo de fluctuaciones aparente ( $t_e = 30$  s) con la polarización total  $J$  es ilustrada en la figura 8.28, que debe compararse con la encontrada para el campo efectivo  $\mu_0 H_R$  de la figura 8.25 definido para dar cuenta de la dependencia del diagrama de histéresis de la velocidad de campo. Aun cuando en la muestra V20A10 el valor máximo y su ubicación en el eje de la polarización son algo diferentes, estos dos campos térmicos  $\mu_0 H_f^*$  y  $\mu_0 H_R$ , exhiben comportamientos similares y en el rango de los campos altos (cerca del pico de  $\chi_{irr}$ ) los dos pueden identificarse como el campo medio de fluctuaciones [Lyberatos 99].

Los volúmenes medios de activación  $v^*$ , correspondientes a los campos de fluctuaciones mostrados en la figura 8.29, se estiman a partir de la definición [Wohlfarth 84]:  $v^* = \frac{k_B T}{\mu_0 H_f^* M_S}$ , tomando  $\mu_0 M_S = 0,85$  T ( $J_S$  de la fase  $\mu$ ) para todos los especímenes. En la figura 8.17 se grafica la dimensión lineal  $l_{ac}^* (= v^{*1/3})$  del volumen de activación en función del campo inverso (a) y de polarización normalizada  $J/J_r$  (b), respectivamente. Los valores resultantes (7-12 nm) son más pequeños que los reportados en la referencia [Wang 99], 15-40 nm, para muestras obtenidas por *chill casting*.

Los valores de  $l_{ac}^* \sim 7$  nm medidos en este trabajo resultan sensiblemente menores que el tamaño medio de dominio ( $\sim 34$  nm) recientemente obtenido por Bracchi *et al.* [Bracchi 03] a partir de técnicas de difracción de neutrones. Esto indica que la reversión de la polarización se activa en un volumen menor que el volumen de un dominio magnético, pero claramente mayor que el correspondiente a un *cluster* de fase  $\mu$ , que alcanzaría valores de  $8 \text{ nm}^3$  según Kong *et al.*

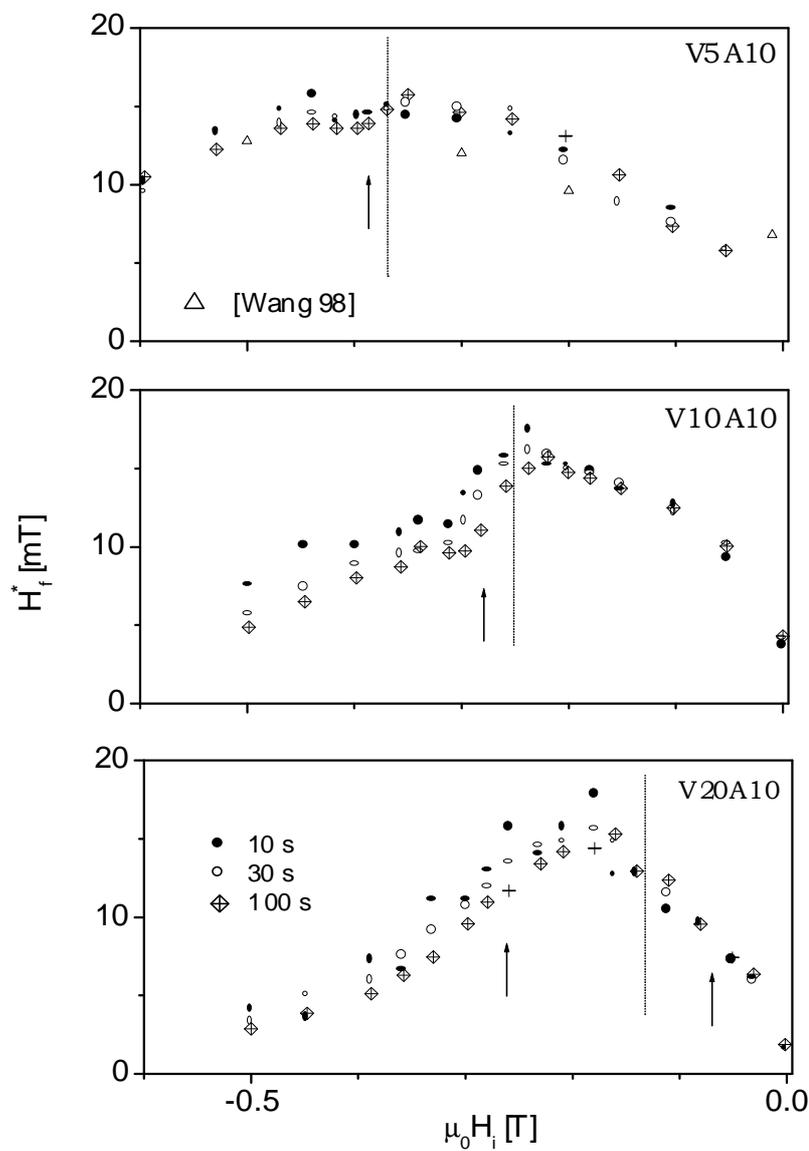


Figura 8.27: Campo de fluctuaciones aparente  $\mu_0 H_f^*$  determinado usando la ecuación (8.4), en función del campo interno inverso. Los valores graficados para cada muestra corresponden a tiempos de medición  $t_e$  de 10 s, 30 s y 100 s. Las líneas verticales indican el campo coercitivo  $\mu_0 J H_{ic}$  y las flechas los máximos locales de  $\chi_{irr}$ .

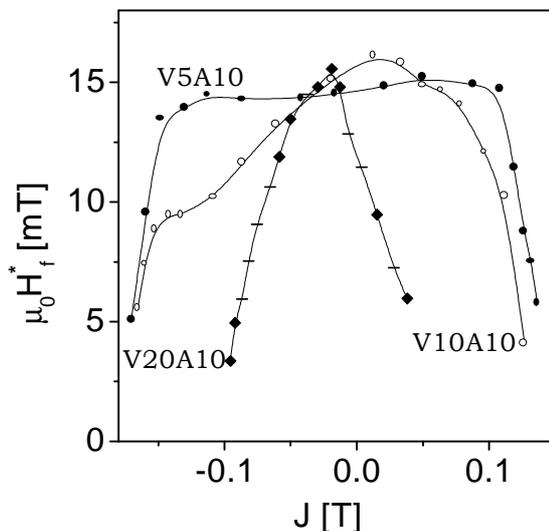


Figura 8.28: Dependencia del campo de fluctuaciones aparente ( $t_e = 30$  s) con la polarización total  $J$ .

[Kong 02].

Las curvas de relajación  $J(H_a, T, R)$  muestran un comportamiento claramente no logarítmico pero todas colapsan sobre el lazo mayor de histéresis correspondiente a una dada velocidad  $R$  cuando se grafica la polarización  $J$  vs.  $\mu_0 H_i^*$ , el campo ficticio dado por las ecuaciones (8.3) y (8.4):

$$\mu_0 H_i = -\mu_0 H_a - \mu_0 H_f^* \ln\left(1 + \frac{t}{t_0}\right). \quad (8.6)$$

En particular, los datos correspondientes a muestras que contienen una elevada fracción de fase Al cristalina colapsan en una única curva asumiendo un único valor de  $\mu_0 H_f^*$  y  $\tau_0$ , en prácticamente todo el rango de campos aplicados. Esto indica que la histéresis y la relajación térmica están controladas por la misma distribución de barreras de energía.

Un comportamiento similar se encuentra en materiales tipo Finemet nanocristalinos [Basso 00, LoBue 01] –pequeños granos ferromagnéticos de Fe-Si ( $\sim 10$  nm de tamaño) embebidos en una matriz amorfa– cuando esta última fase se torna paramagnética. Para describir estos sistemas [Basso 00], Bertotti *et al.* proponen un modelo que considera un ensamble de unidades biestables (los granos Fe-Si), distribuidas en niveles de energía y barreras de energía. El modelo describe los efectos medidos en términos de un único parámetro, un campo de fluctuaciones constante  $\mu_0 H_f$ . Estas similitudes sugieren que las microestructuras con propiedades óptimas favorecerían mecanismos de reversión de tipo granular. Sin embargo, el tamaño medio de esos granos magnéticos parece ser mucho mayor que el tamaño medio de un *cluster* de fase  $\mu$ .

A fin de estimar el volumen  $V_{gm}$  de estos granos magnéticos se considera una matriz Al con

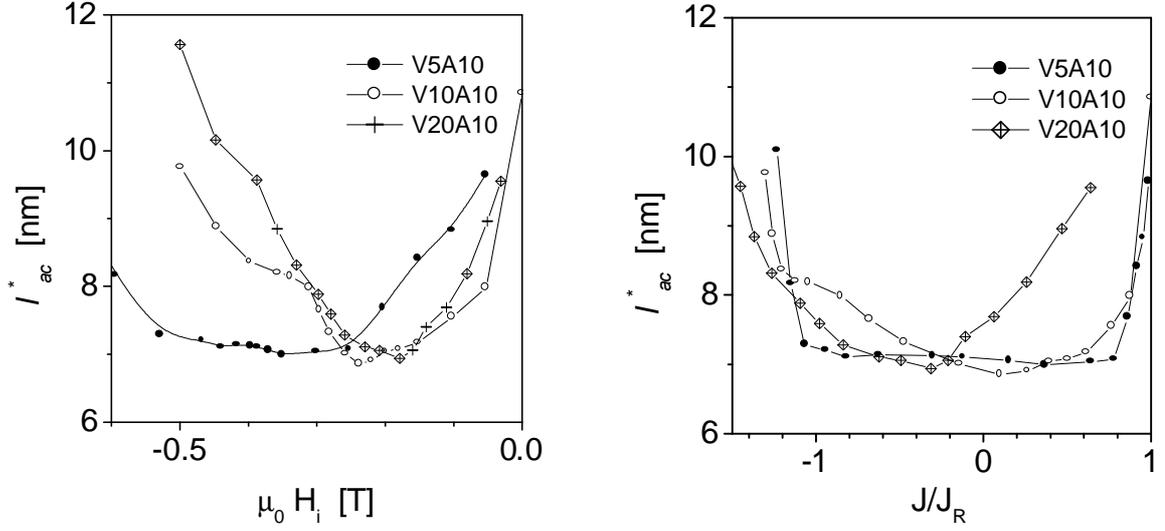


Figura 8.29: Dimensión lineal  $l_{ac}^*(= v^{*1/3})$  del volumen de activación en función del campo inverso (a) y de la polarización normalizada  $J/J_r$  (b), respectivamente.

regiones que contienen *clusters* ricos en Fe (c) y cristalitas de una fase rica en Nd (s) [Kong 02]. La fase A1 contiene una fracción de volumen  $f_c$  de *clusters* ricos en Fe, de volumen  $v_c$ , distribuidos uniformemente. Se asume que estos *clusters* ricos en Fe poseen una anisotropía uniaxial  $K_{1c}$  elevada, que sus ejes de fácil magnetización están orientados aleatoriamente y que poseen una densidad de energía de intercambio dada por  $A_c$ . La fase A1 contiene entonces una fracción de volumen  $(1 - f_c)$  de una fase rica en Nd con una anisotropía efectiva  $K_s$  y una constante de intercambio  $A_s$ . Una longitud lineal media de esta fase puede estimarse asumiendo que  $\lambda + v_c^{1/3} = \Gamma$ , donde  $\Gamma$  es la distancia media entre los centros de los *clusters* ( $\Gamma^3 = v_c/f_c$ ).

Despreciando la contribución de las fases que rodean a los *clusters*  $-(1 - f_c)K_s$  pequeño, la anisotropía efectiva  $K_{gm}$  de un grano magnético de volumen  $V_{gm}$  de fase A1 resulta  $K_{gm} = f_c K_{rc}$  con  $K_{rc}$  la anisotropía efectiva de un ensamble de  $N$  *clusters* obtenida del modelo de anisotropía aleatoria [Alben 78, Arcas 98]. Entonces:

$$K_{rc} = \frac{K_{1c}}{\sqrt{N}}; \quad (8.7)$$

$$K_{mg} = f_c K_{rc} = K_{1c} \sqrt{\frac{f_c v_c}{V_{gm}}}. \quad (8.8)$$

La constante de intercambio efectiva de la fase A1 puede ser estimada considerando que la interacción de intercambio entre los *clusters* ricos en Fe está intermediada por la fase rica en Nd. Luego, siguiendo un análisis hecho por Arcas *et al.* [Arcas 98] y considerando  $A_s \sim A_c$ , la constante de intercambio de la fase amorfa resulta

$$A_{gm} = e^{-\frac{\lambda}{L_s}} A_c, \quad (8.9)$$

siendo  $L_s = \sqrt{\frac{A_s A_c}{K_s}}$  una longitud de intercambio efectiva de la fase que rodea a los *clusters*. De este modo,  $A_{gm}$  depende de las propiedades intrínsecas de las regiones ricas en Fe y ricas en Nd y también del tamaño de los *clusters* y su disolución. La longitud de intercambio en la fase Al es entonces, aproximadamente:

$$l_{gm} = V_{gm}^{1/3} = \left[ \frac{A_{gm}}{K_{gm}} \right]^{1/2} \cong \frac{e^{-\frac{\lambda}{L_s}}}{f_c v_c} \left[ \frac{A_c}{K_{1c}} \right]^2, \quad (8.10)$$

tomando  $A_c \approx 10^{-11}$  J/m que es el valor típico para un amorfo RE-Fe [Alben 78],  $K_{1c} = 27 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup> (anisotropía de la fase  $\mu$ ),  $v_c \approx 8$  nm<sup>3</sup> [Kong 02],  $f_c = 0,7$  y  $\lambda \sim L_s$ , esta longitud de intercambio resulta  $l_{gm} \sim 4,3$  nm. El ancho de una pared es  $\Delta_B = \pi l_{gm} \sim 13,3$  nm, es decir, la dimensión lineal del volumen de activación medido  $l_{ac} \sim 7$  nm está comprendida entre la longitud de intercambio y el ancho de una pared; estos valores son a su vez menores que el tamaño medio de dominio magnético medido por [Bracchi 03].

Entonces, estos granos magnéticos de dimensión  $l_{gm}$  serían las unidades biestables consideradas en Basso *et al.* [Basso 00].

La barrera de energía asociada a un mecanismo de rotación coherente en un volumen  $V_{gm}$  es  $E_b \cong K_{gm} V_{gm}$ . Despreciando efectos demagnetizantes locales, el modelo micromagnético predice un campo coercitivo dado por  $\mu_0 H_c \cong \frac{\mu_0 K_{gm}}{J_s}$  [Kronmüller 96]. Considerando que la barrera de energía media activada durante la relajación es  $E_b \cong 25 k_B T$ , el campo coercitivo correspondiente a este mecanismo resulta  $\mu_0 H_c \cong 25 H_f = 0,375$  T, en buen acuerdo con los valores obtenidos para las muestras con grandes fracciones de fase  $\mu$  cristalina. Estos resultados –aún cuando no son concluyentes– abonan la idea de que la coercitividad estaría controlada por un mecanismo de tipo granular, en volúmenes que contienen varios ( $\sim 25$ ) *clusters* ricos en Fe.

Por último, en la figura 8.30 se puede observar el campo de fluctuaciones  $\mu_0 H_R$  en función de la polarización, en muestras con distinto contenido de aluminio –figura 8.30 (a)– y para muestras con sustituciones de Nd por C y Zr –figuras 8.30 (b)–. Se observa que el campo de fluctuaciones es menor en aquellos especímenes que no contienen aluminio o que contienen Zr, en todo el rango de  $J$ , si se comparan con la muestra V5A10. Una disminución en el campo de fluctuaciones es equivalente a un aumento en el volumen de activación si la polarización se mantiene constante; las muestras con Zr o que no contienen Al tienen una microestructura menos refinada (sección 8.2). Esto sugiere que existe una correlación entre el grado de refinamiento de la microestructura y el volumen de activación. La sustitución de Nd por C o pequeñas variaciones en el contenido de Al de las muestras no tiene un efecto apreciable en el campo de fluctuaciones.

## 8.6 Mecanismos de la coercitividad

La coercitividad de un dado sistema magnético es una propiedad muy sensible a la microestructura ya que ésta determina cual de los posibles mecanismos de reversión de la polarización

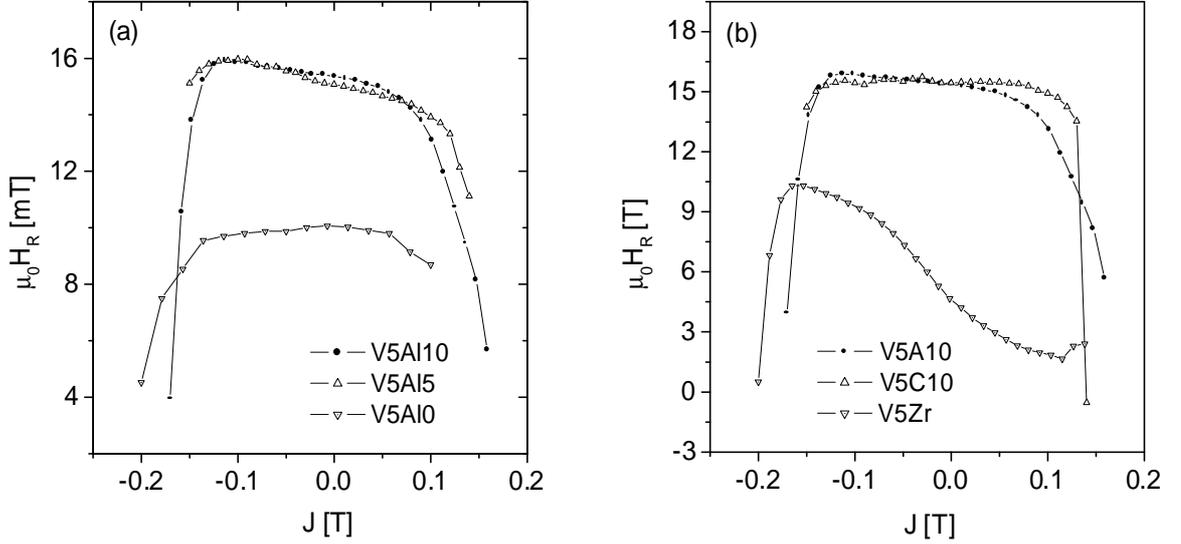


Figura 8.30: Efecto de las sustituciones y el contenido de Al en el campo de fluctuaciones  $\mu_0 H_R$ . (a) Muestras V5Al10, V5Al5 y V5Al0. (b) Muestras V5Al10, V5Zr5 y V5C10.

controla efectivamente proceso de magnetización. En una estructura como la descrita para la fase A1, en la cual están presentes una fase ferromagnética y una fase paramagnética, ambas de pequeñas dimensiones (2-4 nm) e íntimamente interconectadas, no es fácil determinar *a priori* el o los mecanismos operativos. Un posible mecanismo de magnetización es el crecimiento de dominios orientados favorablemente en la fase  $A_{1\alpha}$ , por desplazamiento de paredes restringido por los cristales paramagnéticos de la fase  $A_{1\beta}$ , que actuarían en este caso como anclajes fuertes.

### 8.6.1 Modelo de anclaje fuerte

El mecanismo de anclaje fuerte (SP) –*strong pinning*– de paredes de dominio propuesto por Gaunt [Gaunt 83] –ver sección 2.2.2– predice, para valores constantes de los parámetros intrínsecos de las fases, una relación entre el campo coercitivo y la temperatura del tipo dado por la ecuación 8.11:

$$\left(\frac{H_C}{H_0}\right)^{1/2} = 1 - \left(\frac{75k_B}{4bf}\right)^{2/3} T^{2/3} = 1 - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{2/3}, \quad (8.11)$$

con  $H_0$  el campo coercitivo a  $T = 0$  K y  $T_0 = \frac{4bf}{75k_B}$  una temperatura límite, a partir de la cual la energía térmica disponible excede la energía de la barrera que generan los centros de *pinning*. Además, de acuerdo al modelo, la energía de activación necesaria para desanclar la pared a campo aplicado  $H_a = 0$  es:

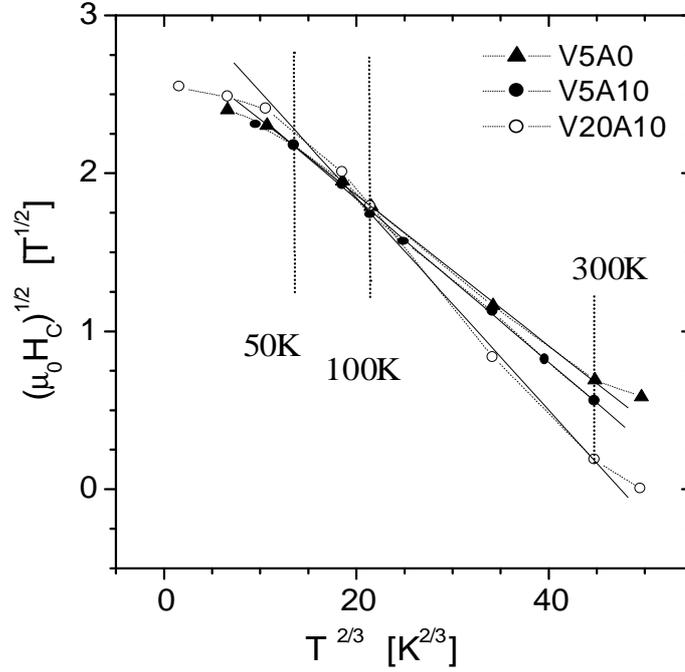


Figura 8.31: Gráficos de la ecuación 8.11 correspondientes a las aleaciones NdFeAl estudiadas.

$$E_{ac} = \frac{4}{3}bf = 25k_B T_0. \quad (8.12)$$

La figura 8.31 muestra los gráficos de la relación (8.11) correspondientes a las aleaciones estudiadas. Se puede observar que existe un rango en temperaturas  $\sim(50 - 250)$  K donde la relación  $H_C^{1/2}$  vs  $T^{2/3}$  es lineal. Los apartamientos de la relación lineal a temperaturas menores que  $\sim 50$  K se deben, en parte, a que el campo máximo aplicado (6,5 T) para obtener los lazos de histéresis es menor que los campos de críticos de inversión que operan a esas temperaturas. El apartamiento a temperaturas mayores que  $\sim 280$  K se atribuye a una transición en el mecanismo de inversión [Bracchi 03]. Los parámetros del ajuste de la ecuación (8.11), en el rango lineal, se presentan en la tabla 8.14. En la figura 8.32 se muestran gráficos de la relación (8.11) a partir de resultados de otros autores en aleaciones: Nd<sub>40</sub>Fe<sub>60</sub> [Croat 82], Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> [Dan 01] y Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30-x</sub>Co<sub>x</sub>Al<sub>10</sub> ( $0 \leq x \leq 30$ ) [Kumar 03c, Sato Turtelli 02]; en este último caso se incluye la recta del ajuste realizado por estos autores que proponen el mecanismo de *strong pinning*. A modo de referencia se incluyen en la figura 8.32 dos de las curvas mostradas en la figura 8.31, correspondientes a las muestras V20A10 y V5A0. La tabla 8.14 contiene los valores de los parámetros  $H_0$  y  $T_0$  calculados a partir de los gráficos de las figuras 8.31 y 8.32, donde se incluyen resultados de otros autores [Bracchi 03, Wang 01d, Ding 99b].

Tabla 8.14: Valores de los parámetros  $H_0$  y  $T_0$  de la ecuación (8.11) y de la energía de activación  $E_{ac} = 4bf$  correspondientes a las aleaciones NdFeAl estudiadas en este trabajo y a diferentes aleaciones, reportados por otros autores. La dimensión  $t$  representa el espesor de las cintas, de la lámina o el radio del cilindro o la variable del proceso, según corresponda. MS: *melt spinning*; MC: *mold cast*; SQ: *splat quenching*.

Muestra	$H_0$ [T]	$T_0$ [K]	$E_{ac}$ [J $\times 10^{19}$ ]	Proceso	$t$
V5A0	7,94 *	452	1,55	MS	150 $\mu m$
V5A5	9,48 *	441	1,52	MS	124 $\mu m$
V5A10	8,23 *	425	1,46	MS	150 $\mu m$
V10A10	9,98 *	369	1,27	MS	90 $\mu m$
V20A10	10,11 *	334	1,15	MS	40 $\mu m$
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Bracchi 03]	10,5 *	280	0,96	SQ	30 $\mu m$
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Ding 99b]	6,28	439	1,51	MC	cil. 1 mm
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Dan 01]	8,52 *	356	1,22	MS	cil. 1 mm
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Dan 01]	8,82 *	382	1,31	MS	5 m/s
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Dan 01]	8,64 *	313	1,07	MS	30 5m/s
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Wang 01d]	8,29	394	1,36	MS	5 m/s
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Wang 01d]	9,52	335	1,15	MS	30 m/s
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>30</sub> Al <sub>10</sub> [Wang 01d]	7,72 *	394	1,36	MS	5 m/s
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>20</sub> Co <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> [Sato Turtelli 02]	6,35	487	1,68	MC	cil. 3 mm
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>20</sub> Co <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> [Sato Turtelli 02]	6,55	512	1,77	MC	cil. 3 mm rec.
Nd <sub>60</sub> Fe <sub>x</sub> Co <sub>(30-x)</sub> Al <sub>10</sub> ; $x = 10, 15$ y $30$ [Kumar 03c]	6,25	459	1,58	MC	cil. 3 mm
Nd <sub>40</sub> Fe <sub>60</sub> [Croat 82]	7,95 *	441	1,52	MS	25 m/s
Nd <sub>40</sub> Fe <sub>60</sub> [Croat 82]	6,66 *	385	1,33	MS	amorfo

\* Valores obtenidos a partir de la coercitividad intrínseca.

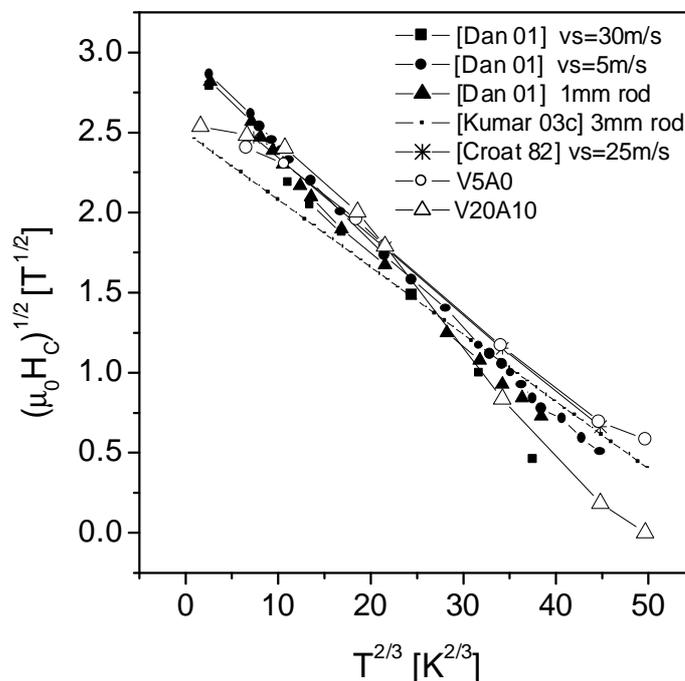


Figura 8.32: Gráficos de la ecuación (8.11) reportados para las aleaciones indicadas.

Se advierte, en principio, que las diferentes aleaciones satisfacen en buena medida la relación lineal de la ecuación (8.11) en el rango de temperaturas comprendido entre su temperatura crítica  $T_{C2}$  y temperaturas cercanas a la ambiente. A medida que aumenta el contenido de aluminio o se incrementa la velocidad de enfriamiento –ambos factores propician un refinamiento de la microestructura– el valor de  $H_0$  crece y el correspondiente a la temperatura  $T_0$  disminuye. La disminución de  $T_0$  ( $E_{ac}$ ) puede originarse en una reducción del tamaño medio de los anclajes (4b) o su fortaleza ( $f$ ); por otra parte el aumento del parámetro  $H_0$  se puede atribuir a un incremento en la densidad de los centros de anclaje o a un mejoramiento en la anisotropía de la fase ferromagnética.

### 8.6.2 El modelo de anclaje fuerte y la microestructura

Si se considera que a bajas temperaturas opera un mecanismo de anclaje fuerte –ecuación (8.11) y figura 8.31– es posible estimar, a partir de los valores de  $H_0$  y  $T_0$  resultantes, el tamaño medio de los anclajes. Un requisito para que se produzca el anclaje de la pared es que el ancho de la misma – $\delta_B$ – sea menor que el alcance – $4b$ – de los sitios de anclaje, esto es:

$$\delta_B = \pi \sqrt{\frac{A}{K}} \leq 4b. \quad (8.13)$$

El modelo de SP asume que las paredes se curvan antes de desanclarse a un dado campo crítico  $H_0$ . Para este campo crítico el radio de curvatura  $R$  de las paredes está dado por:

$$R = \frac{\gamma_B}{J_S H_0}, \quad (8.14)$$

donde  $\gamma_B = 4\sqrt{AK}$  es la energía de la pared y  $J_S$  la magnetización de saturación.

A partir del valor del radio de curvatura es posible acotar la densidad  $\rho$  de los sitios de anclaje:

$$\frac{1}{(2R + 4b)^3} < \rho < \frac{1}{(4b)^3}, \quad (8.15)$$

esto es, la densidad de sitios debe ser menor que la que resulta cuando los anclajes están en contacto y mayor que la correspondiente a la máxima separación posible entre anclajes, dada por dos veces el radio de curvatura.

El campo crítico en ausencia de activación térmica  $H_0$  es proporcional a la densidad de acuerdo a la siguiente expresión:

$$H_0 = \frac{27\rho E_{ac}^2}{(4b)^2 4\pi\gamma_B J_S}. \quad (8.16)$$

Reemplazando (8.15) en (8.16) y expresando  $\gamma_B$  en términos del ancho de la pared:

$$\gamma_B = \frac{4}{\pi} K \delta_B = \frac{2}{\pi} H_{an} J_S \delta_B, \quad (8.17)$$

se obtiene un intervalo de valores de  $H_0$  en función del tamaño del anclaje y el espesor de la pared:

$$\frac{27E_{ac}^2}{8H_{an}J_S^2} \frac{1}{(2R + 4b)^3 \delta_B (4b)^2} < H_0 < \frac{27E_{ac}^2}{8H_{an}J_S^2} \frac{1}{(4b)^5 \delta_B}. \quad (8.18)$$

El rango de valores de  $H_0$  es muy sensible al tamaño de los centros de anclaje. Esto se puede ver tomando  $\mu_0 H_{an} \cong 10$  T y  $J_S \cong 0,85$  T (valores para la fase  $\mu$ ),  $\mu_0 H_0 = 8,23$  T y  $E_{ac} = 1,46 \times 10^{-19}$  J (V5A10) y considerando  $\delta_B \approx 4b$ .

Para valores de  $4b = 2; 3,3; 5$  nm se obtiene  $96,45 < \mu_0 H_0 < 245$  T;  $4,8 < \mu_0 H_0 < 12$  T y  $0,395 \leq \mu_0 H_0 \leq 1$  T y radios de curvatura  $R = 1,54; 2,55$  y  $3,86$  nm respectivamente. Los valores de  $H_0$  obtenidos en este trabajo se sitúan en el rango intermedio que corresponde a un tamaño de anclaje  $4b \cong 3,3$  nm. Este valor es comparable al propuesto por Kong *et al.* [Kong 02] a partir de estudio de HRTEM ( $4b \approx 4$  nm) en aleaciones RE<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> enfriadas a 5 m/s y sensiblemente menor al valor  $4b \approx 10$  nm considerado por Sato Turtelli *et al.* [Sato Turtelli 02] en sus análisis. Un valor de  $4b = 3,3$  nm es consistente con una fracción de volumen de Al<sub>1</sub> en la matriz cercana a  $f_c \simeq 0,94$ .

### 8.6.3 Mecanismo de magnetización a temperatura ambiente

Para un dado campo aplicado  $H_a$ , el volumen de activación asociado al mecanismo de anclaje fuerte resulta

$$V_{ac} = \frac{3}{4(J_s H_a H_0)^{1/2}} \left[ 1 - \left( \frac{H}{H_0} \right)^{1/2} \right]^{1/2}. \quad (8.19)$$

Tomando los valores correspondientes a la muestra V5A10  $-E_{ac} = 1.46 \times 10^{-19}$  J,  $\mu_0 H_0 = 8.23$  T,  $\mu_0 H_a = 0.36$  T (valor del campo crítico medido a temperatura ambiente)– el modelo de anclaje fuerte predice un valor  $V_{ac} \simeq 85$  nm<sup>3</sup> para el volumen de activación. Este volumen resulta sensiblemente menor que el obtenido a partir de experimentos de viscosidad magnética a temperatura ambiente ( $V_{ac} \simeq 400$  nm<sup>3</sup>) por lo que se concluye –en coincidencia con Bracchi *et al.* [Bracchi 03]– que a esta temperatura opera un mecanismo diferente. Otro elemento en favor de esta conclusión es la diferencia entre la temperatura de bloqueo  $T_B$  –figura 8.17 (a)– y la temperatura  $T_0$  observada en la muestra V5A10 ( $T_B = 360$  K;  $T_0 = 441$  K).

Teniendo en cuenta que a temperatura ambiente la relajación de la polarización exhibe características propias de un mecanismo granular y que por encima de esta temperatura todos los especímenes muestran lazos de histéresis de tipo superparamagnético [Wang 01c, Wang 01b] se puede considerar un mecanismo de rotación coherente de la polarización en pequeños volúmenes de la fase A1. En una primera aproximación la temperatura de bloqueo  $T_B$  está relacionada al volumen de la unidad que se invierte  $V_{un}$  por la ecuación:

$$K_{un} V_{un} = 25k_B T_B, \quad (8.20)$$

donde  $K_{un}$  es la anisotropía efectiva de la unidad en cuestión. Aproximando el volumen de la unidad que se invierte térmicamente por el volumen de activación  $V_{ac}$  medido en las experiencias de relajación, la anisotropía de la unidad resulta:

$$K_{un} = \frac{25k_B T_B}{V_{ac}}. \quad (8.21)$$

Tomando los valores correspondientes a V5A10: ( $T_B = 360$  y  $V_{ac} = 400$  nm<sup>3</sup>) resulta  $K_{un} \simeq 3 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>. Este valor es ligeramente superior al reportado por Taylor *et al.* [Taylor 78] para la aleación Nd<sub>30</sub>Fe<sub>70</sub> amorfa ( $K = 1,7 \times 10^5$  J/m<sup>3</sup>). Resulta razonable que el valor de  $K_{un}$  obtenido sea superior al reportado por Taylor *et al.*; la unidad considerada no es completamente amorfa sino que consiste de *clusters* que en promedio elevan su anisotropía.

Dada la magnitud del volumen considerado, cada unidad contiene varios *clusters*; en este caso se puede relacionar la anisotropía de cada cluster y la anisotropía de la unidad mediante el modelo de anisotropía aleatoria (ecuación (8.8) tomando  $V_{gm} = V_{ac}$ ), esto es,

$$K_{1c} = K_{un} \sqrt{\frac{V_{ac}}{f_c v_c}} = \frac{25k_B T_B}{\sqrt{V_{ac} f_c v_c}}, \quad (8.22)$$

donde se hace uso de la ecuación 8.23 para obtener la segunda igualdad. Tomando  $v_c \simeq 8 \text{ nm}^3$  [Kong 02],  $f_c \simeq 1$ , se tiene  $K_{1c} \simeq 22 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ , un valor comparable al correspondiente a la fase  $\mu$  ( $\simeq 27 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ). Este resultado indica que la temperatura de bloqueo observada también puede explicarse, al igual que el volumen de activación medido, mediante un modelo de anisotropía aleatoria aplicado a un conjunto de *clusters* de fase  $\mu$ . El ancho de pared que se obtuvo para la fase A1 era  $\Delta_B \approx 13 \text{ nm}$ , por lo que  $\Delta_B \approx 13 \text{ nm} > l_{ac} \approx 7 \text{ nm} > 4b \approx 3 \text{ nm}$  y en estas condiciones el mecanismo de SP no opera.

Estos resultados indican que es posible que el mecanismo de reversión a temperaturas altas involucre la rotación coherente de unidades formadas por un conjunto de *clusters* en el interior de las paredes de dominio. En este caso la movilidad de las paredes está controlada por su propia estructura interna; por lo que a diferencia de lo que ocurre en el caso de anclaje, ésta no puede ignorarse.

La transición de un mecanismo de anclaje fuerte a otro controlado por la movilidad intrínseca de la pared ocurre cuando el espesor de la pared supera al tamaño de los anclajes. En este sentido, se espera un engrosamiento de las paredes de dominio a temperaturas altas como resultado de una disminución en la constante de anisotropía de los *clusters*. Un cálculo aproximado permite visualizar cómo esto ocurre. Partiendo de la longitud de intercambio del modelo de anisotropía aleatoria –ecuación (8.10)– y tomando  $A_{gm} \approx A_c$  se puede obtener el ancho de una pared en la matriz A1 en función del ancho de la pared  $-\delta_B-$  en un *cluster*,

$$\Delta_B = \frac{\delta_B^4}{f_c v_c}. \quad (8.23)$$

El valor de  $\Delta_B$  es muy sensible a pequeñas variaciones en  $\delta_B$ , tomando  $\delta_B = 2$  y  $4 \text{ nm}$  ( $f_c \sim 1$  nm  $v_c = 8 \text{ nm}^3$ ) se obtiene  $\Delta_B = 2$  y  $32 \text{ nm}$ , respectivamente. Es decir que no se requieren grandes cambios en la anisotropía del *cluster* ( $\delta_B = \pi \sqrt{A_c/K_{1c}}$ ) para producir variaciones significativas en el ancho de las paredes efectivas de la matriz.

La transición de un régimen de anclaje fuerte a uno de tipo granular en el interior de la pared cuando aumenta la temperatura puede atribuirse a un cambio en las propiedades intrínsecas de la fase A1, en particular a una reducción en la constante de anisotropía de los *clusters*.

## 8.7 Resumen de los resultados de las aleaciones NdFeAl

Las aleaciones NdFeAl ricas en Nd y con bajos tenores de aluminio enfriadas rápidamente presentan una microestructura multifásica.

Cuando se procesan por *melt-spinning* a velocidades de sustrato entre  $5 \text{ m/s}$  (V5) y  $20 \text{ m/s}$  (V20) se obtienen principalmente partículas cristalinas ( $10 - 100 \text{ nm}$ ) de Nd puro inmersas en una matriz de fase tipo A1, compuesta a su vez por fases nanométricas de composiciones diferentes – $A_{1\alpha}$  rica en Fe y  $A_{1\beta}$  rica en Nd– similares a las detectadas en el sistema binario NdFe para altos contenidos de Nd.

La fase  $A_{1\beta}$  consiste de cristallitos nanométricos de fases metaestables de tipo 1:2 y/o de tipo  $\text{Nd}(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ , distribuidos en la matriz de la fase ferromagnética mayoritaria  $A_{1\alpha}$ .

A medida que la tasa de enfriamiento decrece, la fase  $A_{1\alpha}$  presenta una mayor densidad de *clusters* cristalinos de una fase metaestable tipo  $\mu$  (NdFeAl).

Las propiedades magnéticas duras de estas aleaciones se originan en la fase A1 de la matriz, cuando la componente  $A_{1\alpha}$  presenta una gran densidad de *clusters* de fase  $\mu$  (ferromagnética y de anisotropía elevada) y la fase  $A_{1\beta}$ , permanece en estado paramagnético.

Se pueden lograr ambas condiciones simultáneamente a temperaturas mayores a 50 K, en aquellas aleaciones procesadas con velocidades de enfriamiento bajas.

A temperatura ambiente la estabilidad térmica de la polarización es reducida, observándose una marcada relajación de la magnetización y valores de viscosidad magnética elevados.

Los valores de los parámetros de la relajación obtenidos para los campos correspondientes al pico duro de la susceptibilidad irreversible en las aleaciones A10 resultan : 14,5 mT (V5A10), 13,1 mT (V10A10) y 13,5 mT (V20A10). Las longitudes de activación  $l_{ac}^*$  resultantes en estos casos son: 7 nm; 7,3 nm y 7,1 nm respectivamente.

En los especímenes enfriados a baja velocidad, el proceso completo de desmagnetización tiene asociado un campo de fluctuaciones prácticamente constante en el tiempo y la histéresis y la relajación están ambas controladas por la misma distribución de barreras de energía.

La reversión de la polarización de la fase compuesta A1 se produce por el desplazamiento de paredes. Dependiendo del grado de cristalinidad de la fase  $A_{1\alpha}$ , el tamaño de la fase  $A_{1\beta}$  y de la temperatura, la coercitividad está controlada por un mecanismo de anclaje fuerte ( $\Delta_B < 4b \approx 3$  nm,  $f_c \sim 0,94$ ,  $T < T_{amb}$ ) de las paredes o bien por la reversión de la polarización en pequeños volúmenes en el interior de la pared ( $\Delta_B > 4b \approx 3$  nm;  $f_c \sim 0,94$   $T \geq T_{amb}$ ).

**Parte IV**

**Conclusiones**



## Capítulo 9

# Síntesis y Conclusiones Preliminares

En este capítulo se reseñan los desarrollos experimentales realizados, se puntualizan los principales resultados obtenidos y se presentan las conclusiones preliminares para cada uno de los sistemas que componen el *composite* modelo adoptado.

- Se colaboró en el desarrollo de un dispositivo para la solidificación ultra rápida de aleaciones por el método de *melt-spinning*; el mismo se empleó, con excelentes resultados, para la producción de los materiales nanoestructurados y amorfos estudiados.
- Se diseñaron y optimizaron los procesos de obtención de *nanocomposites*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  y de aleaciones  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  con microestructuras controladas (tamaño, composición y distribución de fases).
- Para ambos sistemas, se lograron las propiedades magnéticas duras óptimas y se identificaron las microestructuras que las generan.

Para el sistema  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$ :

- Se establece una correlación entre el tamaño medio de las fases y las propiedades magnéticas duras del material (coercitividad, remanencia y producto de energía). Para el tamaño de grano óptimo, se establece la dependencia de las propiedades magnéticas duras de la fracción de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  en el *composite*.
- Se caracterizan por primera vez el espectro de fricción interna y el comportamiento del módulo de Young dinámico de muestras nanocristalinas de la fase  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  ( $E = 156$  GPa a 300 K) y del *composite*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + 0,18$  vol.%  $\alpha\text{Fe}$  ( $E = 164$  GPa a 300 K) entre 4 K y 350 K. En ausencia de microporos internos el módulo del *composite* está bien descrito por la regla de las mezclas, lo que indica que los bordes de grano tienen estructuras prácticamente ideales. Esto justifica la adopción de un valor elevado para el parámetro  $\alpha_K (=0,8)$  de la ecuación de Brown que da cuenta de la reducción de la anisotropía en la región del borde de grano. El comportamiento del módulo (efecto  $\Delta E$ ) evidencia un acoplamiento magnetomecánico importante y fenómenos de histéresis asociados a la transformación de reorientación de espines ( $T_{SR} = 136$  K).

- Los *composites*  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  alcanzan las propiedades magnéticas duras óptimas cuando el tamaño de grano de la fase  $\alpha\text{Fe}$  es próximo a  $2\delta_B \sim 10$  nm con  $\delta_B = \pi\sqrt{(A/K_1)}$ , la longitud de intercambio de la fase dura. Las curvas de remanencia y los gráficos de Henkel correspondientes a este escenario microestructural indican la presencia de fuertes interacciones de intercambio entre los granos. El mejoramiento de las propiedades con la reducción del tamaño de grano se atribuye entonces al endurecimiento por intercambio (*exchange hardening*) de los granos de  $\alpha\text{Fe}$ .
- A partir de las características de la relajación magnética y los valores de los parámetros de activación obtenidos se concluye que en estos *nanocomposites* opera un mecanismo de nucleación, que se desarrolla en tres etapas sucesivas: la formación de un núcleo inverso por rotación coherente de la polarización en un pequeño volumen, el crecimiento del núcleo hasta alcanzar una configuración crítica y la posterior expansión del dominio inverso hacia el interior del grano. Estos núcleos inversos se forman en las uniones triples de granos y/o bordes de grano que separan las distintas fases, donde la distribución de la polarización es inhomogénea (núcleos preexistentes).
- La histéresis y la relajación magnética en todos los *composites* estudiados – tamaños de grano entre 100 y 15 nm y fracciones de volumen de  $\alpha\text{Fe}$  entre 0 y 0,3– se describen adecuadamente sobre la base del Modelo Global de Nucleación. Se encuentra que la barrera característica para el proceso de desmagnetización está dada por la energía necesaria para la creación de una pared de dominio en las regiones vecinas al borde de grano, lo que indica que es la etapa intermedia la que controla la reversión. Se encuentra que esta energía está determinada por las interacciones competitivas en cada rango de tamaños de grano, dependiendo en menor medida de otros detalles microestructurales y de las propiedades magnéticas intrínsecas de las fases  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  y  $\alpha\text{Fe}$ .

Para el sistema  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ :

- Se correlacionan las propiedades magnéticas duras de esta aleación parcialmente amorfa con la velocidad de enfriamiento desde el líquido.
- Se identifican por DRX, para cada velocidad de enfriamiento, las fases cristalinas presentes; todas estas fases resultan paramagnéticas a temperatura ambiente por lo que se concluye que las propiedades magnéticas duras observadas se originan en una matriz amorfa o con tamaños de cristales inferiores a 10 nm (límite de resolución de DRX).
- Del estudio de la fase matriz con diferentes técnicas se concluye que ésta no es homogénea; los resultados son consistentes con la presencia de una fase mayoritaria ferromagnética a temperatura ambiente y una fase cristalina minoritaria, metaestable y paramagnética, del tipo  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ . Mediante la técnica de espectroscopía Mössbauer se establece que la fase ferromagnética de la matriz contiene *clusters* cristalinos de fase  $\mu$  ( $\text{NdFeAl}$ ).
- Se encuentra una correlación directa entre los parámetros hiperfinos de la fase  $\mu$  (en los *clusters*), su fracción de volumen en la matriz y las propiedades magnéticas duras de la aleación.

- Se diseñan variantes de la aleación  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  a fin de inhibir/propiciar la formación de estos *clusters* de fase  $\mu$  y modificar sus parámetros hiperfinos. En todos los casos se confirma la correlación directa antes mencionada.
- La reducción del contenido de aluminio de la aleación hasta alcanzar la composición binaria no introduce cambios drásticos en el comportamiento magnético ni en los espectros Mössbauer. Esto lleva a concluir que la microestructura de la matriz de la aleación binaria (desconocida hasta el momento) tiene características similares a las encontradas en la ternaria  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ , donde se han sustituido algunos átomos de Fe por átomos de aluminio.
- Las variantes resultantes de la sustitución del Nd por C ( $\text{Nd}_{60-x}\text{C}_x\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ ;  $0 \leq x \leq 10$ ) mostraron propiedades ligeramente mejores que la aleación base ( $x = 0$ ); este hallazgo abre las puertas a un nuevo material con buenas propiedades y un contenido de tierra rara menor, lo que significa una reducción interesante de los costos.
- A  $T < \sim 250$  K la variación del campo coercitivo con la temperatura es consistente con un mecanismo de anclaje fuerte de las paredes de dominio de la fase ferromagnética de la matriz, por parte de pequeños cristallitos ( $\sim 3$  nm) paramagnéticos de fases tipo  $\text{Nd}(\text{Fe},\text{Al})_2$ . Para temperaturas por encima de 330 K los lazos de histéresis revelan un claro comportamiento superparamagnético. Alrededor de temperatura ambiente, las características de la relajación magnética térmicamente activada sugieren la operación de un mecanismo de tipo granular que involucra volúmenes de tamaño menor al ancho de la pared de dominio. Se propone que en este rango de temperaturas la reversión de la polarización aún se produce por el desplazamiento de paredes, pero en este caso controlado por fluctuaciones espaciales en las propiedades intrínsecas del medio en el interior de la pared.
- Se propone un modelo para la estimación de la longitud magnética  $l_W$  en el material que da cuenta del volumen de activación obtenido en los experimentos de relajación magnética.



## Capítulo 10

# Conclusión Final

Se estudian los mecanismos de la coercitividad en *composites* RE-TM nanocristalinos que exhiben propiedades magnéticas duras a temperatura ambiente.

El *composite* modelo adoptado es policristalino, con tamaño medio de grano en el rango de partículas monodominios y contiene una fase mayoritaria ferromagnética, con anisotropía magnética uniaxial elevada. La distribución de orientaciones de los granos ferromagnéticos en el *composite* es isotrópica.

Se caracteriza el comportamiento magnético del *composite* modelo en función del parámetro  $\frac{d}{\delta_B}$ , donde  $d$  es el tamaño medio de los cristales de la fase magnéticamente dura del *composite* y  $\delta_B$  es el espesor de una pared de Bloch en esta fase; se barre el rango de valores entre  $\frac{d}{\delta_B} \sim 30$  y  $\frac{d}{\delta_B} \sim 0,5$ .

Para valores  $5 < \frac{d}{\delta_B} < 30$ , el mecanismo de magnetización involucra la nucleación de dominios inversos en los bordes y puntos triples de grano, y su posterior expansión al interior de los mismos. La barrera que controla la coercitividad no es la correspondiente a la rotación coherente de la polarización en el volumen del núcleo inverso, sino la asociada a la energía superficial de un núcleo de tamaño crítico, esto es, un núcleo que se expande espontáneamente. Esta energía superficial corresponde a la de una configuración de espines de tipo pared de dominio en la fase que nuclea, determinada por las interacciones que compiten localmente.

Para valores  $\frac{d}{\delta_B} < 1$  reaparecen las paredes de dominio en el *composite* pero ahora el espesor y la energía de las mismas están dadas por constantes de intercambio y de anisotropía efectivas. La anisotropía efectiva es la descrita por el modelo de anisotropía aleatoria, válido también en el límite de fases amorfas. La coercitividad del *composite* depende ahora de los obstáculos para el desplazamiento de las paredes. En presencia de anclajes de tamaño superior al espesor de estas paredes, la coercitividad está controlada por un mecanismo de anclaje fuerte. En caso contrario, la movilidad de la pared pasa a estar controlada por fluctuaciones en su estructura magnética interna. La pared entonces se desplaza por rotación coherente de elementos de volumen en su interior; las dimensiones de estos volúmenes son superiores al tamaño  $d$  de la fase dura y menores que la pared de dominio en el *composite*, resultante de la anisotropía efectiva.

Los mecanismos de la coercitividad en el *composite* modelo difieren de los esperados para un sistema similar pero de partículas no interactuantes; las mayores diferencias se producen cuando el tamaño de las fases es pequeño ( $\frac{d}{\delta_B} < 10$ ) y son atribuibles a fuertes interacciones de intercambio entre los granos.



Parte V  
Apéndices



## Apéndice A

# El factor desmagnetizante

El campo magnético  $\mathbf{H}_d$  generado por un cuerpo magnetizado cumple las siguientes ecuaciones [Jackson 75]:

$$\mu_0 \nabla \times \mathbf{H}_d = 0 \quad (\text{A.1})$$

$$\mu_0 \nabla \cdot \mathbf{H}_d = -\nabla \cdot \mathbf{J} \quad (\text{A.2})$$

Al resolver estas ecuaciones en un elipsoide uniformemente magnetizado se encuentra que el campo magnético es uniforme dentro del elipsoide. Si  $\mathbf{J}$  apunta en la dirección de uno de los ejes principales del elipsoide, entonces  $\mathbf{H}_d$  también apunta en esa dirección pero su sentido es opuesto, de modo que

$$\mu_0 \mathbf{H}_d = -N\mathbf{J}. \quad (\text{A.3})$$

El campo interior al elipsoide  $\mathbf{H}_d$  se denomina campo desmagnetizante y el coeficiente  $N$ , que es positivo, se conoce como el factor desmagnetizante. El valor de  $N$  depende de cuál es el eje principal que tiene la dirección de  $\mathbf{J}$ . Se cumple que

$$N_a + N_b + N_c = 1, \quad (\text{A.4})$$

donde  $N_a$ ,  $N_b$  y  $N_c$  son los factores desmagnetizantes de cada uno de los ejes principales del elipsoide (figura A.1); en una esfera se tiene que  $N_a = N_b = N_c = 1/3$ .

Resolviendo las ecuaciones (A.1) [Stratton 41] para un elipsoide de lados  $a$ ,  $b$  y  $c$  (figura A.1) magnetizado en la dirección  $z$ , en este caso la dirección del semieje principal  $c$ , se obtiene que el campo en el interior del elipsoide es:

$$H_z = abcA_c J_z, \quad (\text{A.5})$$

donde

$$A_c = \int_0^\infty \frac{dx}{(x+c^2)\sqrt{(x+a^2)(x+b^2)(x+c^2)}}, \quad (\text{A.6})$$

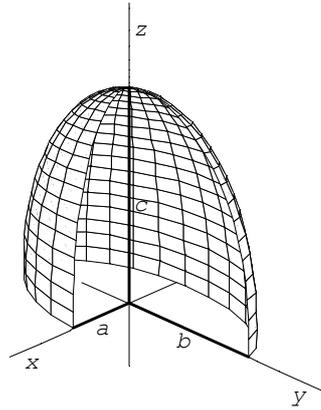


Figura A.1: Corte de un elipsoide donde se indican sus ejes principales.

es decir que el factor desmagnetizante  $N_c$  en la dirección  $z$  es

$$N_c = abcA_c. \quad (\text{A.7})$$

Teniendo en cuenta las dimensiones típicas de las cintas empleadas en la magnetometría y aproximando la forma de las cintas con un elipsoide de dimensiones similares, se obtiene (resolviendo la integral (A.6) numéricamente) que los factores desmagnetizantes son del orden de 0,05 en la dirección longitudinal. Como estos factores son muy pequeños, se considera que el campo interno en las cintas es igual al campo aplicado.

## Apéndice B

# Producto de energía

El producto de energía es un parámetro de singular importancia en materiales magnéticos utilizados como imanes permanentes pues da una idea de la energía de que dispone un imán para realizar un trabajo externo.

Suponiendo que se conoce la relación  $B(H_a)$  que determina las propiedades de histéresis de un ferromagneto y que éste conserva una magnetización remanente en ausencia de un campo magnético aplicado, entonces, en esa situación, el estado del imán está determinado por un punto  $B(H_d)$  de su lazo de saturación, donde  $H_d$  es el campo desmagnetizante generado por la magnetización remanente. Como  $B$  y  $H_d$  obedecen las siguientes ecuaciones:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{H}_d = 0, \quad (\text{B.2})$$

luego la integral del producto  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d$  en todo el espacio es nula<sup>1</sup>. Dividiendo esta integral en las contribuciones del volumen del cuerpo y del espacio exterior al mismo se obtiene,

$$-\int_{\text{Cuerpo}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d dV = \int_{\text{Esp. ext.}} \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d dV = \mu_0 \int_{\text{Esp. ext.}} H_d^2 dV. \quad (\text{B.3})$$

El último término es dos veces la energía magnetostática almacenada en espacio exterior al cuerpo; en las aplicaciones prácticas interesa que esta energía sea tan grande como sea posible. Se puede apreciar de la ecuación (B.1) que esto se logra maximizando el producto  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}_d$  en el interior del cuerpo. Este producto está fuertemente influenciado por factores geométricos del cuerpo. En un ferromagneto con forma de aguja  $\mathbf{H}_d \sim 0$  y en un disco chato  $\mu_0 \mathbf{H}_d \sim -J$  i.e.  $\mathbf{B} \sim 0$ . El máximo producto se alcanzará entonces en una geometría intermedia a esos dos extremos. En este sentido resulta ideal tener un lazo  $J(H)$  perfectamente rectangular con una altura igual la magnetización de saturación del material. En tal caso se obtiene un producto de energía máximo:

---

<sup>1</sup>Este es un resultado general que vale para campos solenoidales e irrotacionales.

$$(BH)_{max} = \frac{J_s^2}{4\mu_0}, \quad (\text{B.4})$$

que resulta cuando el campo alcanza el valor  $\mu_0 H_d = -J_s/2$ . Este valor representa un límite teórico que no puede ser superado; se debe que notar que el producto de energía se torna independiente de la coercitividad cuando  $\mu_0 H_C \geq J_s/2$ . Por ejemplo, en el caso del Fe,  $(BH)_{max} = 919 \text{ kJ/m}^3$  y para  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $(BH)_{max} = 515 \text{ kJ/m}^3$ .

## Apéndice C

# Factores de conversión de unidades

Cantidad	Sistema Gaussiano	Multiplicado por	SI
Inducción Magnética $B$	Gauss	$10^4$	Tesla
Campo Magnético $H$	Oersted	$10^3/4\pi$	Amper/metro
Magnetización $M$	Gauss	$10^3$	Amper/metro
Susceptibilidad $\chi$	Gauss/Oersted	$4\pi$	(no dim.)
Factor demagnetizante $N$	(no dim.)	$1/4\pi$	(no dim.)
Constante de Anisotropía $K$	$erg/cm^3$	$10^{-1}$	$J/m^3$
Momento Magnético $m$	$erg/Gauss(=emu\ G\ cm^3)$	$10^{-3}$	Joule/Tesla

Tabla C.1: Tabla para la conversión de cantidades de uso frecuente en magnetismo.



# Bibliografía

- [Aharoni 58] A. Aharoni & S. Shtrikman. **Magnetization Curve of the Infinite Cylinder**. Phys. Rev., vol. 109, pags. 1522–1528, 1958.
- [Aharoni 62] A. Aharoni. **Theoretical Search for Domain Nucleation**. Review of Modern Physics, vol. 34, pags. 227–238, 1962.
- [Aharoni 96] Amikam Aharoni. Introduction to the theory of ferromagnetism. Clarendon Press. Oxford, 1st edition, 1996.
- [Alben 78] R. Alben, J. J. Becker & N. C. Chi. **Random anisotropy in amorphous Ferromagnets**. J. Appl. Phys., vol. 49, no. 3, pags. 1653–1658, 1978.
- [Arcas 98] J. Arcas, A. Hernando, J. M. Barandiaran, C. Prados, M. Vazquez, P. Marin & A. Neuweiler. **Soft to hard magnetic anisotropy in nanostructured magnets**. Phys. Rev. B, vol. 58, pags. 5193–5196, 1998.
- [Ashcroft 76] Neil W. Ashcroft & N. David Mermin. Solid state physics. International Editions; Philadelphia. Saunders College, 1th edition, 1976.
- [Basso 00] Vittorio Basso, C. Beatrice, M. LoBue, P. Tiberto & G. Bertotti. **Connection between hysteresis and thermal relaxation in magnetic materials**. Phys. Rev. B, vol. 61, no. 2, pags. 1278–1285, 2000.
- [Bauer 96] J. Bauer, M. Seeger, A. Zern & H. Kronmüller. **Nanocrystalline FeNdB permanent magnets with enhanced remanence**. J. Appl. Phys., vol. 80, no. 3, pags. 1667–1673, 1996.
- [Bercoff 98] P. G. Bercoff & H. R. Bertorello. **High-energy ball milling of Ba-hexaferrite/Fe magnetic composite**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 187, pags. 169–176, 1998.
- [Bercoff 99] P. G. Bercoff & H. R. Bertorello. **Magnetic properties of Ba hexaferrite and Fe compounds produced by milling and annealing in air**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 205, pags. 261–269, 1999.

- [Bertotti 98] Giorgio Bertotti. Hysteresis in magnetism. Academic Press. Oxford, 1st edition, 1998.
- [Betancourt 02] J. I. Betancourt & H. A. Davies. **Effect of the grain size on the magnetic properties of nanophase RFeB alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 246, pags. 6–9, 2002.
- [Billoni 98] O. V. Billoni, S. E. Urreta, L. M. Fabietti & H. R. Bertorello. **Dependence of the coercivity on the grain size in a FeNdB +  $\alpha$ Fe nanocrystalline composite with enhanced remanence.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 197, no. 3, pags. 371–380, 1998.
- [Billoni 99] O. Billoni, S. Urreta & L. Fabietti. **Investigation of Interaction Effects in a Nanocrystalline Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B +  $\alpha$ Fe Composite System.** Magnetism, Magnetic Materials and Their Applications, Materials Science Forum, vol. 202-203, pags. 273–277, 1999.
- [Billoni 00] O. V. Billoni, E. E. Bordone, S. E. Urreta, L. M. Fabietti & H. R. Bertorello. **Magnetic viscosity in a nanocrystalline two phase composite with enhanced remanence.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 208, pags. 1–12, 2000.
- [Billoni 02a] O.V. Billoni, S.E. Urreta, L.M. Fabietti & H.R. Bertorello. **Coercive properties of Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B +  $\alpha$ Fe nanocrystalline composites exhibiting wide distributions of switching fields in the frame of the Global Nucleation Model.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 250, pags. 179–189, 2002.
- [Billoni 02b] O.V. Billoni, M. Villafuerte, S. Urreta & L.M. Fabietti. **Magnetic viscosity in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> amorphous alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 320, pags. 288–290, 2002.
- [Billoni 03] O.V. Billoni, S.E. Urreta & L.M. Fabietti. **Magnetization processes in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> partially amorphous alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 265, pags. 222–233, 2003.
- [Bozorth 61] R. M. Bozorth. Ferromagnetism. D. Van Nostrand Company, Inc, 6th edition, 1961.
- [Bracchi 03] A. Bracchi, K. Samwer, Schneider. S. & J. F. Löffler. **Random anisotropy and domain-wall pinning process in the magnetic properties of rapidly quenched Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>.** Appl. Phys. Lett., vol. 82, no. 5, pags. 721–723, 2003.
- [Brandt 86] E. H. Brandt. **Theory of the vibrating ferromagnetic reed.** J. Appl. Phys., vol. 59, no. 9, pags. 3224–3230, 1986.

- [Brown 45] W. F. Jr Brown. **Virtues and weaknesses of the domain wall concept**. Review of Modern Physics, vol. 17, pags. 15–19, 1945.
- [Brown 63] W. F Jr. Brown. Micromagnetism. Interscience, New York, 1st edition, 1963.
- [Chikazumi 97] Soshin Chikazumi. Physics of ferromagnetism. International series of monographs on physics, Oxford Science Publications, 2nd edition, 1997.
- [Chiriac 01] H. Chiriac & N. Lupu. **New bulk amorphous magnetic materials**. Physica B, vol. 299, pags. 293–301, 2001.
- [Cornejo 98] D. R. Cornejo & F. P. Missell. **Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloy**. L. Schultz, K. H. Muller (Eds.) Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt, vol 2 edition, 1998.
- [Crew 96] D. C. Crew, S. H. Farrant, P. G. McCormick & R. Street. **Measurement of Magnetic Viscosity in a Stoner-Woltfarth Materials**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 163, no. 3, pags. 299–312, 1996.
- [Croat 82] John J. Croat. **Magnetic hardening of Pr-Fe and Nd-Fe alloys by melt-spinning**. J. Appl. Phys., vol. 53, no. 4, pags. 3161–3169, 1982.
- [Dan 01] N.H. Dan, N.X. Phuc, N.M. Hong, J. Ding & D. Givord. **Multi-magnetic phase behaviour of the Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> amorphous hard magnetic alloy**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 226–230, pags. 1385–1387, 2001.
- [Davies 93] H. A. Davies, A. Manaf, M. Leonowicz, P. Z. Zhang, S. J. Dobson & R. A. Buckley. **Nanocrystalline estructures and the enhancement of remanence and energy product in melt spun iron-rare earth-boron alloys for permanent magnets**. NanoStruct. Mater., vol. 2, pags. 197–203, 1993.
- [Delamare 95] J. Delamare, D. Lemarchand & P. Vigier. **Structural investigation of the metastable compound A1 in an as-cast Fe-Nd eutectic alloy**. Journal of Alloys and Compounds, vol. 216, pags. 273–280, 1995.
- [Ding 99a] J. Ding, L. Si, Y. Li & X. Z. Wang. **Magnetoresistivity and metamagnetism in Nd<sub>33</sub>Fe<sub>50</sub>Al<sub>17</sub> alloy**. Appl. Phys. Lett., vol. 75, no. 12, pags. 1763–1765, 1999.
- [Ding 99b] J. Ding, L. Si & X. Z. Wang. **The coercivity of rapidly quenched Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> alloy**. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 32, pags. 713–716, 1999.
- [El-Hilo 93] M. El-Hilo, K. O’Grady & R. Chantrell. **Reptation effects in particulate systems. I. Theoretical predictions**. J. Appl. Phys., vol. 73, no. 10, pags. 6653–6655, 1993.

- [Evequoz 95] O. P. Evequoz & H. R. Bertorello. **Medición de magnetización producida por campos magnéticos pulsados**. Informe interno, Grupo de Ciencia de Materiales, Famaf, 1995.
- [Feutrill 96] E. H. Feutrill, P. G. McCormick & R. Street. **Time dependence magnetisation en two phase Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B + Fe**. Proc. 9th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercitivity in RE-TM Alloys, World Scientific Publishing, Sao Pablo, Brazil, 1996.
- [Fidler 98] J. Fidler & T. Schrefl. **Modelling of exchange-spring permanent magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 177-181, no. 2, pags. 970-975, 1998.
- [Fidler 99] Josef Fidler & Thomas Schrefl. **Micromagnetic modelling of nanocrystalline magnets and structures**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 203, pags. 28-32, 1999.
- [Fidler 00] Josef Fidler. **Micromagnetic modelling the current state of the art**. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 33, pags. R135-R156, 2000.
- [Fischer 95] R. Fischer, T. Schrefl, H. Kronmüller & J. Fidler. **Phase distribution and computed magnetic properties of high-remnant composite magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 150, pags. 329-344, 1995.
- [Fischer 98] R. Fischer & H. Kronmüller. **The role of grain boundaries in nanoscaled high-performance permanent magnets**. J. Magn. Magn. Mater., vol. 184, no. 2, pags. 166-172, 1998.
- [Fukunaga 92] H. Fukunaga & H. Inoue. **Effect of intergrain exchange interaction on magnetic properties on isotropic Nd-Fe-B magnets**. Jpn. J. Appl. Phys., vol. 31, pags. 1347-1352, 1992.
- [Gaunt 83] P. Gaunt. **Ferromagnetic domain wall pinning by a random array of inhomogeneities**. Philosophical Magazine B, vol. 48, no. 3, pags. 261-276, 1983.
- [Givord 86] D. Givord, P. Tenaud & T. Viadieu. **Analysis of hysteresis loops in Nd-Fe-B sintered magnets**. J. Appl. Phys., vol. 60, no. 9, pags. 3263-3265, 1986.
- [Givord 96] D. Givord & M. F. Rossignol. Rare earth iron permanent magnets. Clarendon Press, Oxford, 1996.
- [Givord 98] D. Givord, P. Tenaud & T. Viadieu. **Coercivity mechanisms in ferrites and rare earth transition metal sintered magnets (SmCo<sub>5</sub>, Nd-Fe-B)**. IEEE Transactions on Magnetism, vol. MAG 24, pag. 1923, 1998.

- [Gleiter 00] H. Gleiter. **Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.** Acta materialia, vol. 48, pags. 1–29, 2000.
- [Goll 98] D. Goll, M. Seeger & H. Kronmüller. **Magnetic and microstructural properties of nanocrystalline exchange coupled PrFeB permanent magnets.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 185, pags. 49–60, 1998.
- [Goll 00] D. Goll & H. Kronmüller. **High-performance permanent magnets.** Naturwissenschaften, vol. 87, pags. 423–438, 2000.
- [Grieb 90] B. Grieb, E.-T. Henig, G. Martinek, H.H. Stadelmaier & G. Petzow. **Phase relations and magnetic properties of new phases in the Fe-Nd-Al and Fe-Nd-C systems and their influence on magnets.** IEEE Transactions on Magnetism, vol. 26, no. 5, pags. 1367–1369, 1990.
- [Hadjipanayis 99] George C. Hadjipanayis. **Nanophase hard magnets.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 200, pags. 373–391, 1999.
- [Herbst 84] J. F. Herbst, J. J. Croat, F. E. Pinkerton & W. B. Yelon. **Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B.** Phys. Rev. B, vol. 29, pags. 4176–4178, 1984.
- [Herbst 91] J. F. Herbst. **R<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B materials: Intrinsic properties and technological aspects.** Review of Modern Physics, vol. 63, no. 4, pags. 819–898, 1991.
- [Hong 02] N.M. Hong, N.H. Dan & N.X. Phuc. **Large unidirectional anisotropy in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> bulk amorphous alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 242–245, pags. 847–849, 2002.
- [Hu 92] Bo-ping Hu, J. M. D. Coey, H. Klesnar & P. Rogl. **Crystal structure, magnetism and <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectra of ternary RE<sub>6</sub>Fe<sub>11</sub>Al<sub>3</sub> and RE<sub>6</sub>Fe<sub>13</sub>Ge compounds.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 117, pags. 225–231, 1992.
- [Inoue 95] Akihisa Inoue & Jin Seon Gook. **Multicomponent Fe-Based Glassy Alloys with Wide Supercooled Liquid Region before Crystallization.** Mater. Trans. JIM, vol. 36, no. 10, pags. 1282–1285, 1995.
- [Inoue 96] A. Inoue, T. Zhang & A. Takeuchi. **Bulk Nd-Fe-Al Amorphous Alloys with Hard Magnetic Properties.** Mater. Trans. JIM, vol. 37, no. 2, pags. 99–108, 1996.
- [Inoue 98] A. Inoue, H. Koshiba, T. Itoi & A. Makino. **Ferromagnetic Co Fe Zr B amorphous alloys with glass transition and good high-frequency permeability.** Appl. Phys. Lett., vol. 73, no. 6, pags. 744–746, 1998.
- [Jackson 75] John David Jackson. Classical electrodynamics. New York, NY: John Wiley and Sons, 3th edition, 1975.

- [Kester 86] B. J. Kester. **Non-acid electrolyte thins many materials for TEM without causing hydride formation.** Ultramicroscopy, vol. 19, pags. 205–212, 1986.
- [Kneller 62] E. Kneller. Ferromagnetism. Springer, Berlin, 1th edition, 1962.
- [Kneller 91] H. E. Kneller & R. Hawig. **The Exchange Spring Magnet: A New Material Principle for Permanent Magnets.** IEEE Transactions on Magnetism, vol. 27, no. 4, pags. 3588–3600, 1991.
- [Kong 02] H. Z. Kong, J. Ding, Z. L. Dong, L. Wang, T. White & Y. Li. **Observation of clusters in  $\text{Re}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$  alloys and the associated magnetic properties.** Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 35, pags. 423–429, 2002.
- [Kou 95] X. C. Kou, E. H. C. P. Sinnecker, R. Grossinger, G. Wiesinger, W. Rodewald & H. Kronmüller. **Magnetization reversal process of Zn-bonded anisotropic Sm-Fe-N permanent magnets.** Phys. Rev. B, vol. 51, no. 22, pags. 16025–16032, 1995.
- [Kramer 01] M.J. Kramer, A.S. O'Connor, K.W. Dennis, R.W. McCallum, L.H. Lewis, L.D. Tung & N.P. Duong. **Origins of coercivity in the amorphous alloy Nd-Fe-Al.** IEEE Transactions on Magnetism, vol. 37, no. 4, pags. 2497–2499, 2001.
- [Kronmüller 88] H. Kronmüller, K. D. Durst & M. Sagawa. **Analysis of the magnetic hardening mechanism in RE-FeB permanent magnets.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 74, no. 3, pags. 291–302, 1988.
- [Kronmüller 91] H. Kronmüller. Supermagnets, hard magnetic materials. G. H. Long, F. Granjeand (Eds.), Kluwer, Netherlands., 1991.
- [Kronmüller 94] H. Kronmüller, T. Schrefl, R. Fischer & J. Fidler. **Micromagnetic analysis of coercivity of rare earth transition metal intermetallics and interstitial compounds.** Proc. 8th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity en RE-TM Alloys, Birmingham, 1994.
- [Kronmüller 96] H. Kronmüller, M. Becher, M. Seeger & A. Zern. **Micromagnetism and the microstructure of nanocrystalline permanent magnets.** Proc. 9th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercitivity in RE-TM Alloys, World Scientific Publishing, Sao Pablo, Brazil, Vol 2, 1996.
- [Kronmüller 97] H. Kronmüller, R. Fischer, R. Hertel & T. Leineweber. **Micromagnetism and the microstructure in nanocrystalline materials.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 175, no. 1-2, pags. 177–192, 1997.
- [Krstic 87] V. D. Krstic & W. H. Erikson. **A model for the porosity dependence of Young's modulus in brittle solids based on crack opening displacement.** J. Mater. Sci., vol. 22, pags. 2881–2886, 1987.

- [Kumar 88] Kaplesh Kumar. **RE-TM<sub>5</sub> and RE<sub>2</sub>-TM<sub>17</sub> permanent magnets development.** J. Appl. Phys., vol. 63, no. 6, pags. R13–R57, 1988.
- [Kumar 03a] G. Kumar, J. Eckert, W. Loser, S. Roth & L. Schultz. **Effect of Al on microstructure and magnetic properties of mold-cast Nd<sub>60</sub>Fe<sub>(40-x)</sub>Al<sub>x</sub> alloys.** Scripta Metallurgia et Materialia, vol. 48, pags. 321–325, 2003.
- [Kumar 03b] G. Kumar, J. Eckert, S. Roth, W. Loser, L. Schultz & S. Ram. **Effect of microstructure on the magnetic properties of mold-cast and melt-spun Nd-Fe-Co-Al amorphous alloys.** Acta materialia, vol. 51, pags. 229–238, 2003.
- [Kumar 03c] G. Kumar, J. Eckert, S. Roth, K. H. Muller & L. Schultz. **Coercivity mechanism in mold-cast Nd<sub>60</sub>Fe<sub>(x)</sub>Co<sub>(30-x)</sub>Al<sub>10</sub> bulk amorphous alloys.** Journal of Alloys and Compounds, vol. 348, pags. 309–313, 2003.
- [Le Breton 95] J. M. Le Breton, J. Teillet, D. Lemarchand & V. De Pauw. **Investigation of the  $\delta$  and  $\mu$  phases in the Nd-Fe-Al system.** Journal of Alloys and Compounds, vol. 218, pags. 31–35, 1995.
- [Lescano 98] D. Lescano, O. Billoni, L. Fabietti, & S. Urreta. **Estudio de efectos dinámicos en la magnetización de un composite nanocristalino Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B +  $\alpha$ Fe.** Anales Jornandas SAM 98 - Iberomet V, vol. 269, pags. 761–764, 1998.
- [Li 98] Y. Li, J. Ding, S. C. Ng & X. Z. Wang. **Unusual magnetization anisotropy in amorphous Nd-Fe-Al ribbons.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 187, pags. L273–L277, 1998.
- [Liebermann 80] H. Liebermann. **The dependence of the Geometry of glassy alloy ribbons on the chill block melt-spinning process parameters.** Mater. Sci. Eng., vol. 43, pags. 203–210, 1980.
- [Livingston 77] J. D. Livingston & D. L. Martin. **Microstruture of aged (Co,Cu,Fe)7Sm magnets.** J. Appl. Phys., vol. 48, no. 3, pags. 1350–1354, 1977.
- [LoBue 01] M. LoBue, V. Basso, P. Tiberto, Beatrice C. & G. Bertotti. **Magnetization process and magnetic viscosity in soft nanocrystalline materials at elevated temperature.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 226–230, pags. 1487–1489, 2001.
- [Lyberatos 99] A. Lyberatos. **Magnetic viscosity and the field rate dependence of the magnetization.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 202, pags. 239–250, 1999.

- [Manaf 92] A. Manaf, M. Lenowicz, H. A. Davies & R. A. Kuckleyin. **Nanocrystalline He-Nd-B type permanent magnet materials with enhanced remanence**. *Mat. Letter*, vol. 13, pag. 194, 1992.
- [Manaf 93] A. Manaf, M. Al-Khafaji, P. Z. Zhang, H. A. Davies, R. A. Buckley & W. R. Rainforth. **Microstructure analysis of nanocrystalline Fe-Nd-B ribbons with enhanced hard magnetic properties**. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 128, pags. 307–312, 1993.
- [Mariano 97] Martin Mariano. Tesis de licenciatura. FaMAF, Universidad Nacional de Cordoba, Argentina, 1997.
- [McHenry 99] M. E. McHenry, M. A. Willard & D. E. Laughlin. **Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets**. *Progress in Mater. Sci.*, vol. 44, pags. 291–433, 1999.
- [McHenry 00] M. E. McHenry & D. E. Laughlin. **Nano-scale materials developments for future magnetic applications**. *Acta materialia*, vol. 48, pags. 223–238, 2000.
- [Nagata 00] Y. Nagata, M. Kamonji, M. Kurihara, S. Yashiro, H. Samata & S. Abe. **Magnetism and transport properties of Nd<sub>6</sub>Fe<sub>13-x</sub>Al<sub>1+x</sub> crystals**. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 296, pags. 209–218, 2000.
- [Nèel 51] L. Nèel. **Le traînage magnétique**. *J. Phys. Rad.*, vol. 12, pag. 339, 1951.
- [Neiva 96] A. C. Neiva, F. J. G. Landgraf, R. Politano, H. R. Rechenberg & Missell F. P. **Magnetic Properties of Nd-Fe and Nd-Fe-Al Alloys**. 7th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in RE-TM Alloys, pags. 366–376, 1996.
- [Nowick 72] A. S. Nowick & B. S. Berry. *Anelastic relaxation in crystalline solids*. Academic Press, New York, 1th edition, 1972.
- [O'Grady 94] K. O'Grady, M. El-Hilo & R. W. Chantrell. **Time dependence effects in disordered systems**. *J. Appl. Phys.*, vol. 76, no. 10, pags. 6368–6370, 1994.
- [Palumbo 90] G. Palumbo, S. J. Thorpe & K. T. Aust. **On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials**. *Scripta Metallurgia et Materialia*, vol. 24, pags. 1347–1349, 1990.
- [Patel 93] V. Patel, M. El-Hilo, K. O'Grady & R. W. Chantrell. **Nucleation fields in an exchange spring hard magnet**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 26, no. 9, pags. 1453–1458, 1993.

- [Politano 92] R. Politano, Neiva. A. C., H. R. Rechenberg & F. P. Missell. **Magnetic and microstructural properties of Nd-Fe-Al alloys.** Journal of Alloys and Compounds, vol. 184, pags. 121–129, 1992.
- [Rieger 95] G. Rieger, M. Seeger, Li. Sun & H. Kronmüller. **Micromagnetic analysis applied to melt-spun NdFeB magnets with small additions of Ga and Mo.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 151, pags. 193–201, 1995.
- [Rodríguez Torres 03] C. E. Rodríguez Torres, A.F. Cabrera, F.H. Sánchez, O.V. Billoni, S.E. Urreta & L.M. Fabietti. **Mössbauer identification of  $\mu$ -type metastable phase as the main magnetic component in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> melt spun alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 267, pags. 92–96, 2003.
- [Sagawa 84] M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto & Y. Matsuura. **New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe (invited).** J. Appl. Phys., vol. 55, pags. 2083–2087, 1984.
- [Sánchez 01] F. H. Sánchez, C. E. Rodríguez Torres, F. D. Saccone & A. Ayala. **Fitting procedure for magnetic materials multiphase Mössbauer spectra.** Hyperfine Interactions, vol. 133, no. (1), pags. 33–40, 2001.
- [Sato Turtelli ] R. Sato Turtelli, D. Triyono, R. Grössinger, H. Sassik, J. Fidler, T. Mathias, G. Badurek, C. Dewhurst, W. Steiner & G. Wiesinger. **The microstructure of Nd-Fe,Co-Al.** Materials Science and Engineering in press.
- [Sato Turtelli 02] R. Sato Turtelli, D. Triyono, R. H. Grössinger Michor, J. H. Espina, J. P. Sinnecker, H. Sassik, J. Eckert, G. Kumar, Z. G. Sun & G. J. Fan. **Coercivity mechanism in Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> and Nd<sub>60</sub>Fe<sub>20</sub>Co<sub>10</sub>Al<sub>10</sub> alloys.** Phys. Rev. B, vol. 61, pags. 54441–54448, 2002.
- [Sato 03] R. Sato, J.P. Sinnecker, W. Steiner, G. Wiesinger, R. Grössinger & D. Triyono. **Non-equilibrium magnetic properties of melt-spun Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> alloys.** Physica B, vol. 327, pags. 198–201, 2003.
- [Schneider 02] S. Schneider, A. Bracchi, K. Samwer, M. Seibt & P. Thiyagarajan. **Microstructure-controlled magnetic properties of the bulk glass-forming alloy Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>.** Appl. Phys. Lett., vol. 80, no. 10, pags. 1749–1751, 2002.
- [Schrefl 93] T. Schrefl, H. F. Schmidts, J. Fidler & H. Kronmüller. **The role of exchange and dipolar coupling at grain boundaries in hard magnetic materials.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 124, pags. 251–261, 1993.
- [Schrefl 94a] T. Schrefl, J. Fidler & H. Kronmüller. **Nucleation fields of hard magnetic particles in 2D and 3D micromagnetic calculations.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 138, pags. 15–30, 1994.

- [Schrefl 94b] T. Schrefl, J. Fidler & H. Kronmüller. **Remanence and coercivity in isotropic nanocrystalline permanent magnets.** Phys. Rev. B, vol. 49, no. 9, pags. 6100–6110, 1994.
- [Schrefl 94c] T. Schrefl, R. Fischer, J. Fidler & H. Kronmüller. **Two- and three-dimensional calculation of remanence enhancement of rare-earth based composite magnets (invited).** J. Appl. Phys., vol. 76, no. 10, pags. 7053–7058, 1994.
- [Skomski 93] R. Skomski & J. M. D. Coey. **Giant energy product in nanostructured two-phase magnets.** Phys. Rev. B, vol. 48, no. 21, pag. 15812, 1993.
- [Stoner 48] E. C. Stoner & E. P. Wollfarth. **A mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogenous Alloys.** Philos. Trans. Roy. Soc., vol. 240, pags. 599–642, 1948.
- [Stratton 41] Stratton. Electromagnetic theory. Mc Graw-Hill Book Company, 1th edition, 1941.
- [Street 49] R. Street & J. C. Wooley. **Study of magnetic viscosity.** Proc. Phys. Soc., vol. A62, pag. 562, 1949.
- [Strnat 91] Karl J. Strnat & Reinhold M. W. Strnat. **Rare earth-cobalt permanent magnets.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 100, no. 1-3, pags. 38–56, 1991.
- [Sun 03] Z.G. Sun, W. Löser, J. Eckert, K. H. Müller & L. Schultz. **Effect of cooling rate on microstructure and magnetic properties of Nd<sub>60</sub>Fe<sub>30</sub>Al<sub>10</sub> hard magnetic alloys.** J. Magn. Magn. Mater., vol. 261, pags. 122–130, 2003.
- [Szymura 94] S. Szymura, J. Wyslicki, Y. Rabinovich & H. Bala. **Domain structure, magnetic and mechanical properties of Nd-Fe-B magnets with different grain size.** Phys. Stat. Sol. (a), vol. 141, pag. 435, 1994.
- [Taylor 78] R. C. Taylor, T. R. McGuire, J. M. D. Coey & A. Gangulee. **Magnetic properties of amorphous neodymium-transition metal film.** J. Appl. Phys., vol. 59, no. 5, pags. 2885–2893, 1978.
- [Thompson 97] P. J. Thompson & R. Street. **Viscosity, reptation and tilting effects in permanent magnets.** Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 30, pags. 1273–1284, 1997.
- [Urreta 99] S. E. Urreta, H. Salva, A. Ghilarducci, O. V. Billoni, L. M. Fabietti & H. R. Bertorello. **Magnetomechanical damping in a nanocrystalline two phase composite.** Phys. Rev. B, vol. 60, no. 21, pags. 14565–14568, 1999.

- [Urreta 02] S. Urreta, H. Salva, A. Ghilarducci, O. Billoni & L. Fabietti. **Elasticity in nanocrystalline  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B} + \alpha\text{Fe}$  magnetic composites.** *Physica B*, no. 320, pags. 297–299, 2002.
- [Villas-Boas 98] D. R. Cornejo V. Villas-Boas & F. P. Missell. **Reversible processes and magnetic viscosity of nanocrystalline permanent magnets.** *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 11, pags. 6637–6639, 1998.
- [Wang 99] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng & X. Z. Wang. **Anomalous magnetic viscosity in bulk-amorphous materials.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 206, pags. 127–134, 1999.
- [Wang 01a] L. Wang, J. Ding, H. Z. Kong, Y. Li & Y. P. Feng. **Monte Carlo simulation of a cluster system with strong interaction and random anisotropy.** *Phys. Rev. B*, vol. 64, pag. 214410, 2001.
- [Wang 01b] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, N. X. Phuc & N. H. Dan. **A model for magnetic ordering in inhomogeneous amorphous RE-Fe-Al alloys.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 226-230, pags. 1504–1506, 2001.
- [Wang 01c] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, N. X. Phuc & N. H. Dan. **Model of ferromagnetic clusters in amorphous rare earth and transition metal alloys.** *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 12, pags. 8046–8053, 2001.
- [Wang 01d] L. Wang, J. Ding, Y. Li, Y. P. Feng, X. Z. Wang, N. X. Phuc & N. H. Dan. **A magnetic and Mössbauer study of melt-spun  $\text{Nd}_{60}\text{Fe}_{30}\text{Al}_{10}$ .** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 224, pags. 143–152, 2001.
- [Wohlfarth 58] E. P. Wohlfarth. **Relation between different modes of acquisition of the remanent magnetization of ferromagnetic particles.** *J. Appl. Phys.*, vol. 29, pags. 595–596, 1958.
- [Wohlfarth 84] E. P. Wohlfarth. **The coefficient of magnetic viscosity.** *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 14, no. 8, pags. L155–L159, 1984.
- [Zern 98] A. Zern, M. Seeger, J. Bauer & H. Kronmüller. **Microstructural investigations of exchange coupled and decoupled nanocrystalline NdFeB permanent magnets.** *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 194, pags. 89–94, 1998.