



# Universidad Nacional Autónoma de México

---

FACULTAD DE CIENCIAS

"MODELOS DE CAMPO MOLECULAR  
EN MATERIALES FERRIMAGNETICOS"

T E S I S

Que para obtener el Título de:

F I S I C O

P r e s e n t a:

Virginia Fuentes Noriega



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# TESIS CON FALLA DE ORIGEN

# I N D I C E

PROLOGO	
INTRODUCCION .....	1
PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS MATERIALES	
CONCEPTOS BASICOS .....	3
DIAMAGNETISMO .....	6
PARAMAGNETISMO .....	6
FERROMAGNETISMO .....	7
FERRIMAGNETISMO .....	7
ANTI-FERROMAGNETISMO .....	7
MATERIALES FERRO Y FERRIMAGNETICOS	
COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES FERROMAGNETICOS .....	8
COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES FERRIMAGNETICOS .....	9
MODELO DE WEISS .....	11
MODELO DE NEEL .....	16
SUBRED MAGNETICA .....	18
CALCULO DE $T_c$ .....	30
CONCLUSIONES .....	44
REFERENCIAS .....	46

## I N D I C E D E T A B L A S

TABLA		PAGINA
I	VALORES DE $Z_{ij}$ PARA EL CASO ORDENADO .....	33
II	VALORES DE $Z_{ij}$ PARA EL CASO DESORDENADO .....	35
III	CONSTANTES DE INTERCAMBIO ( $^{\circ}$ K) .....	35
IV	TEMPERATURAS DE CURIE DE LA FERRITA DE NIQUEL CONSIDERANDO DIFERENTES CONJUNTOS DE CONSTAN- TES DE INTERCAMBIO ( $^{\circ}$ K) .....	37
V	EXPRESIONES DE LAS MAGNETIZACIONES REDUCIDAS PARA LOS CASOS ORDENADO Y DESORDENADO .....	39
VI	TEMPERATURA DE CURIE PARA DIFERENTES FERRITAS	42

## I N D I C E D E F I G U R A S

FIGURA		PAGINA
1	SUSCEPTIBILIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA MATERIALES DIAMAGNETICOS .....	6
2	SUSCEPTIBILIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA MATERIALES PARAMAGNETICOS .....	6
3	SUSCEPTIBILIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA MATERIALES ANTIFERROMAGNETICOS .....	7
4	SUSCEPTIBILIDAD EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA MATERIALES FERROMAGNETICOS .....	8
5	FENOMENO DE HISTERESIS .....	10
6a	MAGNETIZACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE LOS MATERIALES FERROMAGNETICOS .....	12
6b	DOMINIOS MAGNETICOS .....	12
7	INTERPRETACION AL FENOMENO DE HISTERESIS DE WEISS POR MEDIO DE DOMINIOS MAGNETICOS .....	14
8	ARREGLO DE LOS ESPINES PROPUESTOS POR NEEL PARA MATERIALES FERRIMAGNETICOS .....	17

FIGURA		PAGINA
9a	RED CUBICO F .....	20
9b	INTERSTICIOS TETRAEDRICOS Y OCTAEDRICOS .....	20
10	CELDA UNITARIA DE LA ESTRUCTURA ESPINELA .....	21
11	DIVISION EN OCTANTES DE UNA CELDA ESPINELA ....	27
12	POSICION QUE OCUPAN LOS OXIGENOS Y LOS SITIOS B CON RESPECTO A UN SITIO A .....	28
13	OXIGENOS E IONES PRIMEROS VECINOS EN SITIOS B DE UN ION EN SITIO B .....	28
14	CONFIGURACION ANTIPARALELA .....	31
15	POSIBLE CONFIGURACION DE IONES EN SITIOS B. ORDENAMIENTO ALTERNADO DE Fe Y Ni EN CAPAS SUSCESIVAS (001) DE SITIOS B .....	31
16	POSICION DE LOS IONES FIERRO Y NIQUEL EN LOS SITIOS B Y LA DE LOS OXIGENOS MAS PROXIMOS.	32
17	TEMPERATURA DE CURIE ( $T_c$ ) EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE TEMPLADO ( $T_q$ ) .....	40

El ferromagnetismo es un fenómeno observado y admirado desde hace unos dos mil años, cuando pedazos de fierro eran atraídos por imanes. Hace aproximadamente ciento cincuenta -- años Faraday demostró que todos los cuerpos tienen un comportamiento magnético (15). El gran intervalo de tiempo que existe entre estos dos hechos, nos muestra la enorme diferencia -- en el comportamiento magnético del fierro y otros materiales que suelen ser paramagnéticos. La magnetización que presentan los materiales ferromagnéticos en presencia de campos moderados es mucho mayor (en un factor de  $10^6$ ) que la que presentan los materiales paramagnéticos; además, la variación de la magnetización con el campo de los primeros, no es lineal.

A finales del Siglo XIX se desarrollaron métodos para la medición de las características magnéticas de los materiales. Entre ellos destacan los de Pierre Curie (1895) sobre la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura, de una gran variedad de materiales, que permitió distinguir las características de los materiales dia, para y ferromagnéticos. Las de James Ewing realizadas principalmente sobre histéresis magnética que se encuentran recopiladas en "Inducción Magnética del Fierro y otros Materiales" (1892, 1900).

Antes de 1900, se hicieron algunos progresos en la interpretación teórica, desde el punto de vista atómico, de las

propiedades magnéticas. El diamagnetismo fue atribuido a la inducción de corrientes moleculares por el campo (con lo que se explicaron los efectos repulsivos), y el paramagnetismo al alineamiento parcial en la dirección del campo de átomos o moléculas que poseen un momento magnético permanente debido a corrientes circulares. Se intentó dar una explicación del ferromagnetismo en términos del comportamiento de conjuntos de imanes atómicos, pero la relación entre ferro y paramagnetismo permaneció muy vaga. El éxito aparente y parcial de un tratamiento de histéresis sin referencia al paramagnetismo oscureció durante mucho tiempo el carácter esencial del ferromagnetismo.

En 1905, Langevin aplica la teoría electrónica de la materia desarrollada por Lorentz, al diamagnetismo y paramagnetismo (13). El tratamiento de Langevin difiere en dos aspectos del tratamiento dado anteriormente. Primero, se basó en un cuadro preciso y no demasiado particularizado de la estructura electrónica del átomo y segundo, el problema fue tratado estadísticamente en una forma clara y directa. El caso considerado fue una sustancia en la que los átomos (o moléculas) estaban lo suficientemente separados para poder desprestigiar los efectos magnéticos mutuos como en el caso de un gas. Cada átomo tenía un momento magnético  $\mu$  asociado al movimiento orbital de sus electrones. El momento magnético resultante podía ser cero si el efecto del campo aplicado era solo superponer una precesión al movimiento de los electrones (de acuerdo con el teorema de Larmor). Lo anterior explicaba satisfactoriamente, el orden de magnitud y la independencia de la temperatura, de la magnetización de los materiales diamagnéticos "normales". Si el momento resultante de los átomos no era cero, se tenía además de la diamagnética, una contribución paramagnética mucho mayor. Se supuso que todos los átomos tenían el mismo momento resultante  $\mu$ . La energía del átomo depende de la orientación del momento

magnético con respecto al campo; la energía magnética es

$$U = -\mu H \cos \theta$$

donde  $\theta$  es el ángulo entre el momento magnético,  $\mu$  y el campo aplicado,  $H$ . La magnetización  $M$ , es:

$$M = N\mu \langle \cos \theta \rangle$$

siendo  $\langle \cos \theta \rangle$  el promedio térmico de  $\cos \theta$  y  $N$  el número de átomos por unidad de volumen. Por la estadística de Maxwell-Boltzmann, la probabilidad relativa de encontrar una molécula en un elemento de ángulo sólido  $d\Omega$  es proporcional a  $\exp(-U/k_B T)$ , -- donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$ , la temperatura en grados Kelvin.

Se tiene:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\int \exp(-U/k_B T) \cos \theta \, d\Omega}{\int \exp(-U/k_B T) \, d\Omega}$$

realizando las integraciones se obtiene:

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth(\mu H/k_B T) - (k_B T/\mu H)$$

y sustituyendo en  $M$ :

$$M = N\mu \{ \coth h(\mu H/k_B T) - (k_B T/\mu H) \}$$

para valores grandes de  $\mu H/k_B T$ , la magnetización es aproximadamente  $N\mu$ , donde  $N$  es el número de átomos por unidad de volumen (es decir, los momentos magnéticos tienden a alinearse paralelamente con el campo), cuando  $\mu H/k_B T \ll 1$ , se tiene:

$$\langle \cos \theta \rangle = \mu H/3k_B T \quad \text{y}$$
$$M = N\mu^2 H/3k_B T$$

la expresión para la susceptibilidad está dada por:

$$\chi = M/H = N\mu^2/3k_B T$$

De esta forma Langevin obtuvo una derivación teórica de la ley de Curie de la dependencia de la susceptibilidad paramagnética con el inverso de la temperatura.

La ley de Curie tiene la forma:

$$\chi = C_m/T$$

cuando esta ley se cumple puede determinarse, la magnitud del momento magnético por medio de la constante de Curie.

De acuerdo con la teoría, cuando  $H/T$  fuera suficientemente grande, la magnetización tendería a la saturación, pero los más altos valores observados de la magnetización,  $M_0$ , eran menores a los valores estimados de la magnetización de saturación,  $M_S$ . En relación con los ferromagnéticos, los valores estimados de la magnetización de saturación de los paramagnéticos típicos (sales conteniendo iones de algún elemento de transición) era del mismo orden de magnitud de los valores de casi saturación de los ferromagnéticos típicos (fierro, cobalto, níquel) a temperatura ambiente o menor, lo que hacía suponer que la magnitud del momento magnético era igual en ambos, con la diferencia de que en los ferromagnéticos había una fuerte tendencia a un alineamiento paralelo en estos momentos para valores pequeños de  $H/T$ , lo anterior sugería la existencia en el material, de un campo mayor al aplicado.

## I N T R O D U C C I O N

El gran desarrollo que la industria electrónica ha tenido en los últimos años ha promovido el estudio de las ferritas, materiales que son miembros importantes de la familia de los ferrimagnéticos. Los materiales ferrimagnéticos son materiales cerámicos magnéticos cuya principal característica es el ser aislantes. Esta característica permite utilizarlos en aplicaciones que involucran campos magnéticos y eléctricos de alta frecuencia sin grandes pérdidas de energía.

Una manera de estudiar a las ferritas es a partir de modelos de dos y tres subredes magnéticas. Néel (1) fue quien propuso un modelo de dos subredes magnéticas a partir del modelo que Weiss dió para el comportamiento de los ferromagnéticos.

El objetivo de esta tesis es de realizar un análisis de los modelos de Weiss y Néel con la finalidad de fundamentar el concepto de subredes magnéticas a partir del conocimiento de la estructura de las espinelas. Las espinelas sirven para caracterizar en buena parte, a los ferrimagnéticos. El concepto de subred magnética se utiliza para predecir el comportamiento y las propiedades de la ferrita de níquel.

La tesis está dividida en cuatro capítulos. En el primer capítulo se obtiene una expresión que relaciona los parámetros magnéticos: magnetización,  $M$ , campo externo aplicado,  $H'$  e in-

ducción magnética,  $B$  para un solenoide; también se describe brevemente (en términos de la susceptibilidad) el  $\chi$ , para, ferroferri y antiferromagnetismo.

En el capítulo dos se estudia con detalle el comportamiento de los materiales ferro y ferrimagnéticos, y los modelos (de Weiss y Néel) que explican este comportamiento.

En el capítulo tres se definen las subredes magnéticas a partir de la estructura espinela. Para ello se define las subredes cristalinas y las iónicas.

En el capítulo cuatro se utiliza la definición de subred magnética para obtener la temperatura de Curie de la ferrita de níquel partiendo de constantes de intercambio que se encuentran en la literatura y que corresponden a casos "desordenados". Se propone un ordenamiento de iones en sitios B y se hacen modificaciones en las constantes de intercambio de la literatura para que el caso que se trabajó sea ordenado, y pueda manejarse un modelo de tres subredes magnéticas. La temperatura de Curie,  $T_C$  obtenida se compara con las que se pueden obtener con otras constantes de intercambio. Además se analiza las magnitudes de las interacciones, por comparación, con las de otras ferritas.

# PROPIEDADES MAGNETICAS DE LOS MATERIALES

## CONCEPTOS BASICOS

De acuerdo al comportamiento magnético que presenten, los materiales se dividen en dos grupos. Uno formado por aquellos que cuentan con momentos magnéticos, debidos al momento angular orbital, al espin de los electrones o al cambio de momento angular provocado por la aplicación de un campo, pero -- que no presentan un ordenamiento de estos momentos. A este grupo pertenecen los materiales diamagnéticos (cambio de momento angular) (espin y momento angular). El otro grupo está formado por aquellos materiales que también cuentan con momentos magnéticos pero éstos sí presentan un ordenamiento espontáneo. Esto se traduce en un momento magnético neto o bien, en momentos -- magnéticos por regiones, tomados en conjunto se anulan. A este grupo pertenecen los materiales ferro, ferri y antiferromagnéticos.

Supongamos que hacemos pasar una corriente directa  $I$  -- (medida en amperes) por un alambre enrollado en forma de solenoide. En su interior se genera un campo magnético  $H$ , cuya magnitud está dada por:

$$H = \frac{0.4\pi nI}{l} \quad (\text{medido en oersteds}) \quad (1)$$

donde  $l$  es la longitud del solenoide (medido en cm) y  $n$ , el -- número de vueltas que lo conforman. El campo en el exterior de

el solenoide es cero. Considerando que el campo asociado a una corriente circular  $I$  vista a gran distancia es igual a la de un dipolo puntual, entonces, el momento magnético  $\mu$  que se define para el dipolo, también se define para la corriente circular, donde la magnitud de  $\mu$  está dada por:

$$\mu = 0.1 IA \quad (2)$$

siendo  $A$  el área encerrada por la corriente circular.

Sustituyendo  $\mu$  en la expresión 1, tenemos:

$$H = \frac{4\pi n\mu}{V} \quad (3)$$

Dado que la materia puede contener corrientes circulares cuya intensidad es medida por la magnetización  $M$  (momento magnético total por unidad de volumen); entonces la materia puede tener una contribución al campo de magnitud:

$$H = 4\pi M \quad (4)$$

El campo total que proviene de la acción simultánea de corrientes macroscópicas  $H_0$  y microscópicas  $H$ , es la inducción magnética  $B$ ; en el caso que nos ocupa tenemos,

$$B = 4\pi M + H_0 \quad (\text{en gauss}) \quad (5)$$

Si consideramos que  $H_0$  junto con otras contribuciones al campo (campo de fuga) se encuentran contenidas en  $H'$ , entonces:

$$B = 4\pi M + H' \quad (6)$$

La magnetización es el resultado del comportamiento colectivo de todos los dipolos atómicos individuales (espín y momento magnético) por lo que es la propiedad que caracteriza a --

los materiales del segundo grupo.

Por otra parte, la magnetización es una función del campo aplicado, es decir, el comportamiento colectivo de los dipolos se traduce en el alineamiento de éstos, el cual se produce cuando se aplica un campo magnético  $H$  al material, por lo que  $M = f(H)$ , la expresión para la inducción magnética queda como:

$$B = 4\pi f(H) + H' \quad (7)$$

Para materiales diamagnéticos y paramagnéticos esta función es lineal:

$$M = \chi H \quad (8)$$

la constante  $\chi$  se conoce como susceptibilidad magnética y es el mejor parámetro para conocer la respuesta de cualquier material a los campos externos. La  $\chi$  de los materiales diamagnéticos es negativa, mientras que la de los paramagnéticos es positiva. Los materiales del segundo grupo presentan una magnetización que es una función compleja del campo magnético  $H$ , y varía también con la temperatura  $T$ . La susceptibilidad es a su vez una función compleja de la temperatura, en un intervalo de terminado de éstas.

La permeabilidad magnética  $\mu_0$ , se define como:

$$\mu_0 = \frac{B}{H} \quad (9)$$

de tal modo que de la ecuación 6 tenemos:

$$\frac{B}{H} = \frac{4\pi M}{H} + 1 \quad 6$$

$$\mu_0 = 4\pi\chi + 1 \quad (10)$$

expresión que nos relaciona la permeabilidad y la susceptibilidad magnéticas.

De acuerdo al valor de la susceptibilidad  $\chi$  se tiene:

### DIAMAGNETISMO

Caracterizado por una susceptibilidad negativa, de magnitud pequeña ( $-0.5 \times 10^{-6}$  —  $-1.0 \times 10^{-6}$ ) y esencialmente independiente de la temperatura. Todos los materiales presentan este comportamiento, aunque en algunos sea eclipsado por efectos más fuertes como son el ferromagnetismo o el ferrimagnetismo. Su origen se encuentra en la tendencia que tienen los sistemas a oponerse a los cambios, o sea la ley de Lenz (Figura 1).

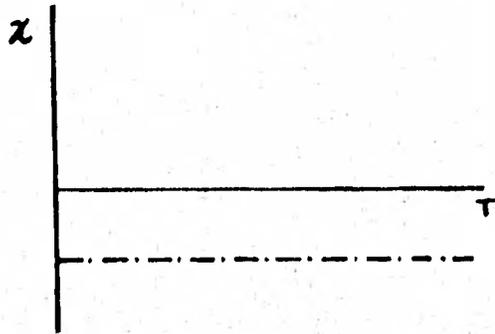


FIGURA 1. Susceptibilidad en función de la temperatura para materiales diamagnéticos.

### PARAMAGNETISMO

La susceptibilidad es positiva, pequeña en magnitud ( $\chi < 10^{-6}$ ), reversible e inversamente proporcional a la temperatura (Figura 2).

Los materiales que presentan este comportamiento son aquellos cuyos átomos tienen un número impar de electrones, átomos libres.

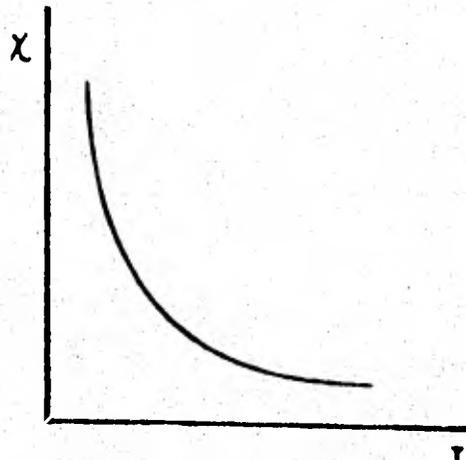


FIGURA 2. Susceptibilidad en función de la temperatura para materiales paramagnéticos.

con capas interiores incompletas y metales. Este comportamiento puede ser anulado por el diamagnetismo cuando se trata de un número atómico alto.

### FERROMAGNETISMO

Su característica es un elevado valor positivo de la susceptibilidad ( $\chi > 10^3$ ) y se tratará con detalle en el siguiente capítulo.

### FERRIMAGNETISMO

Tiene también un elevado valor de la susceptibilidad que corresponde a un alineamiento antiparalelo de espines de diferente magnitud. Este comportamiento se verá detalladamente durante el desarrollo de este trabajo.

### ANTI-FERROMAGNETISMO

El alineamiento de los espines de la misma magnitud es antiparalelo con resultante cero y depende de la temperatura, es decir, desaparece a altas temperaturas (del orden de  $10^2$ ), a partir de la temperatura crítica llamada de Néel. El comportamiento de la susceptibilidad se muestra en la Figura 3.

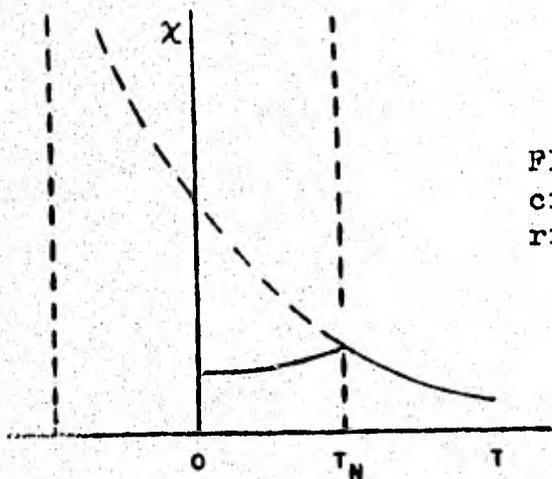


FIGURA 3. Susceptibilidad en función de la temperatura para materiales antiferromagnéticos.

# MATERIALES FERRO Y FERRIMAGNETICOS

## COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES FERROMAGNETICOS

Los materiales ferromagnéticos (ó simplemente "ferromagnéticos") contienen momentos magnéticos permanentes debido fundamentalmente, a los espines de los electrones. Estos momentos se encuentran ordenados espontáneamente en forma paralela, lo que hace suponer un elevado valor de la magnetización total -- (que como consecuencia se conoce como magnetización espontánea). Sin embargo se ha observado que varios ferromagnéticos tienen una magnetización total muy pequeña o incluso nula. Por otra parte, la susceptibilidad de estos materiales tiene un comportamiento complejo en un intervalo determinado de temperaturas, y sólo a partir de un valor específico de la temperatura (llamada de Curie) y ya en la región de altas temperaturas su comportamiento es igual al de los materiales paramagnéticos (Figura 4). Otra propiedad característica

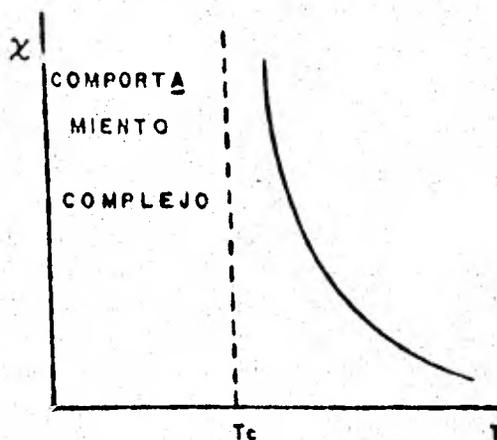


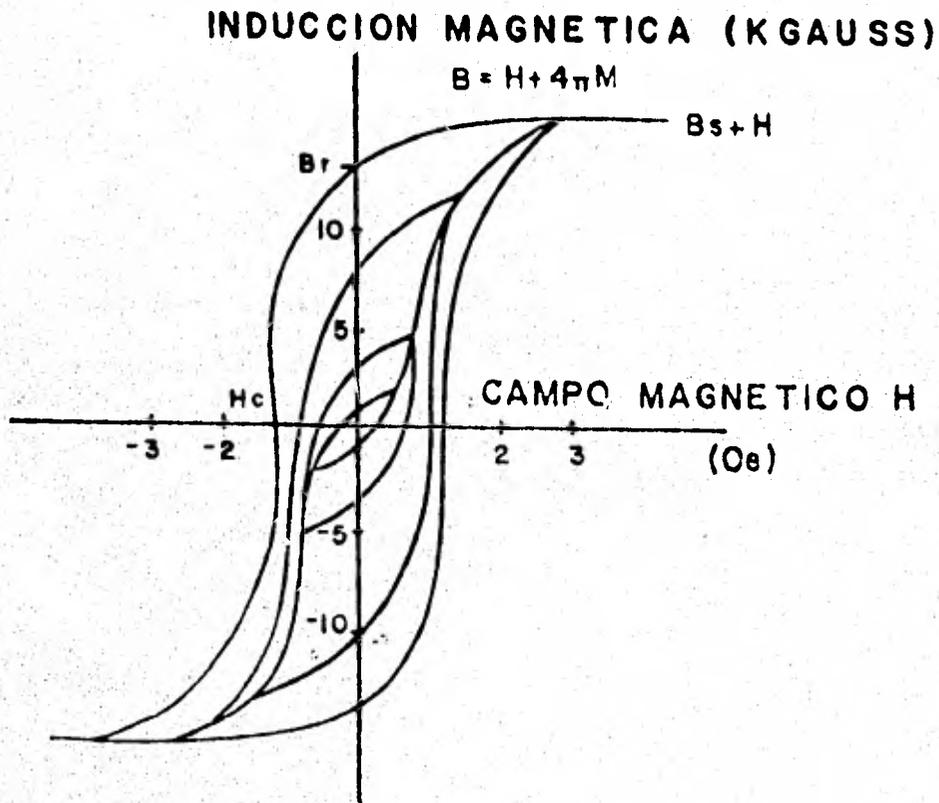
FIGURA 4. Susceptibilidad en función de la temperatura para materiales ferromagnéticos.

es el fenómeno de histéresis, el cual se verifica debido a que en presencia de campos externos intensos, la inducción magnética (podemos hablar de inducción magnética  $B$  o de una magnetización,  $M$ , ya que  $B = 4\pi M + H$  y  $H$  es tan pequeña que puede despreciarse) no es una función unívoca, sino que depende del valor anterior que éste haya tenido (Figura 5).

En la Figura 5, cuando el campo aplicado no es muy grande, la inducción magnética desaparece si este campo es suprimido; el comportamiento de los materiales en esta región es aún reversible. Si el campo aumenta, el camino que se recorre al disminuir  $H$  no es el mismo que cuando aumentaba, y cuando  $H$  es igual a cero, el valor de  $B$  es diferente de cero y se tiene la inducción remanente,  $B_r$ . Para llegar a  $B = 0$  es necesario aplicar campos en sentido opuesto al inicial, con lo que se tiene la llamada fuerza coercitiva. La curva simétrica se logra dando valores a  $H$  opuestos a los iniciales. Si el campo es muy elevado, se llega a un estado de saturación,  $B_s$ , que se caracteriza por que la pendiente de la curva ya no cambia. La magnetización es una función de la temperatura, y el valor de la magnetización de saturación se encuentra a  $T = 0$ . Conforme la temperatura aumenta, la magnetización decrece hasta desaparecer a la temperatura de Curie (Figura 6a).

### COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES FERRIMAGNETICOS

Los materiales ferrimagnéticos (o simplemente "ferrimagnéticos"), al igual que los ferromagnéticos poseen momentos magnéticos debido principalmente, a los espines; estos momentos también se encuentran ordenados pero ahora, de una manera antiparalela, siendo diferentes las magnitudes de estos momentos, con lo que resulta una magnetización total diferente de cero y menor que la esperada en los ferromagnéticos. Nuevamente, en varios ferrimagnéticos, la magnetización total es menor



a)

**FIGURA 5.** Fenómeno de histéresis que presentan los materiales ferromagnéticos

que la esperada con el ordenamiento y a veces nula. También des aparece el ordenamiento a una temperatura crítica (llamada de - Néel). Para temperaturas mayores que ésta, estos materiales se comportan como los paramagnéticos.

### MODELO DE WEISS

P. Weiss (1, 14) dió una explicación del comportamiento de los ferromagnéticos. Supuso que la alineación de los momentos magnéticos de los átomos en los materiales era paralela, - lo que ocasionaba un elevado valor de la magnetización. Este - alineamiento era consecuencia de un campo originado por los -- mismos iones. El campo referido, conocido como de Weiss, de intercambio molecular no era un campo magnético, sino sólo una - medida de la interacción entre los momentos magnéticos de io-- nes vecinos, siendo su magnitud proporcional a la magnetiza--- ción del material,

$$H_w = WM \quad (10)$$

donde  $H_w$  = campo de Weiss

$M$  = magnetización

$W$  = constante de proporcionalidad (constante de intercam bio)

Se había supuesto que la naturaleza de la energía responsable del alineamiento de los espines (energía de intercambio) era de tipo magnético pero Heisenberg encontró que ésta era de tipo eléctrico y que estaba relacionada con la orientación rela tiva de los espines. Para dos espines vecinos, la energía de intercambio es de la forma:

$$E_{int} = -2J\bar{S}_1 \cdot \bar{S}_2 = 2JS_1S_2 \cos \theta \quad (11)$$

siendo  $J$  = integral de intercambio

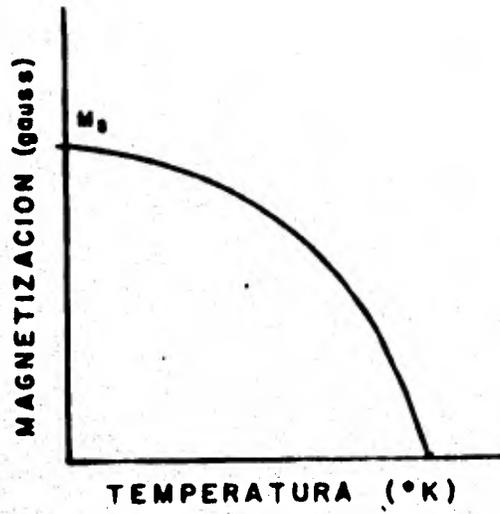


FIGURA 6a. Magnetización en función de la temperatura en materiales ferromagnéticos.

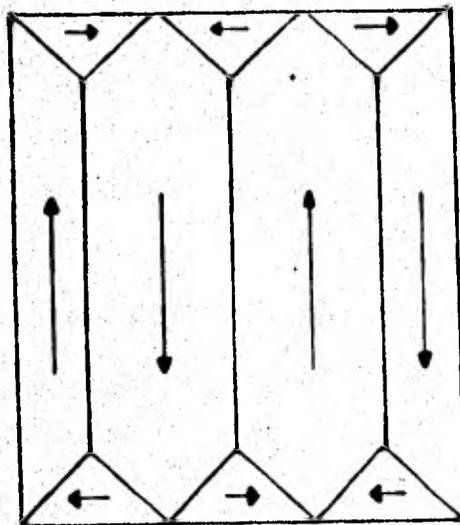


FIGURA 6b. Dominios magnéticos.

$\theta$  = ángulo entre espines  $S_1$  y  $S_2$

Cuando  $J > 0$ , el alineamiento paralelo entre espines es el de mínima energía; si  $J < 0$ , el alineamiento favorecido es el antiparalelo.

Además de postular el campo molecular, Weiss introdujo el concepto de dominios magnéticos para explicar tanto el fenómeno de histéresis como el hecho de que los ferromagnéticos -- pueden o no manifestar magnetización global cuando el campo -- aplicado es cero.

Los dominios son regiones que dividen al material y en donde la magnetización local está saturada; siendo la magnetización diferente para los dominios que sean primeros vecinos - (Figura 6b). El momento magnético total del material disminuye y se elimina al anularse entre sí las magnetizaciones locales de los dominios.

Por otra parte, una muestra en el seno de un campo externo débil, sufre modificaciones en el tamaño de sus dominios. Aquellos cuya dirección coincidan con la del campo crecen, --- mientras que los de diferente dirección se harán cada vez más pequeño, de tal forma que unos crecen a expensas de otros de diferente dirección, siendo las paredes que separan a uno y -- otro dominio, el lugar donde se realizan los cambios. Cuando - los campos aplicados son intensos, las modificaciones se reali-  
zan en forma brusca girando todos los momentos restantes, aun aquellos que no están cerca de las paredes de separación, en - la dirección del campo (Figura 7).

La energía térmica se opone al ordenamiento de los mo--  
mentos magnéticos que propicia la interacción de intercambio.  
Cuando la temperatura aumenta, la energía térmica también aumen

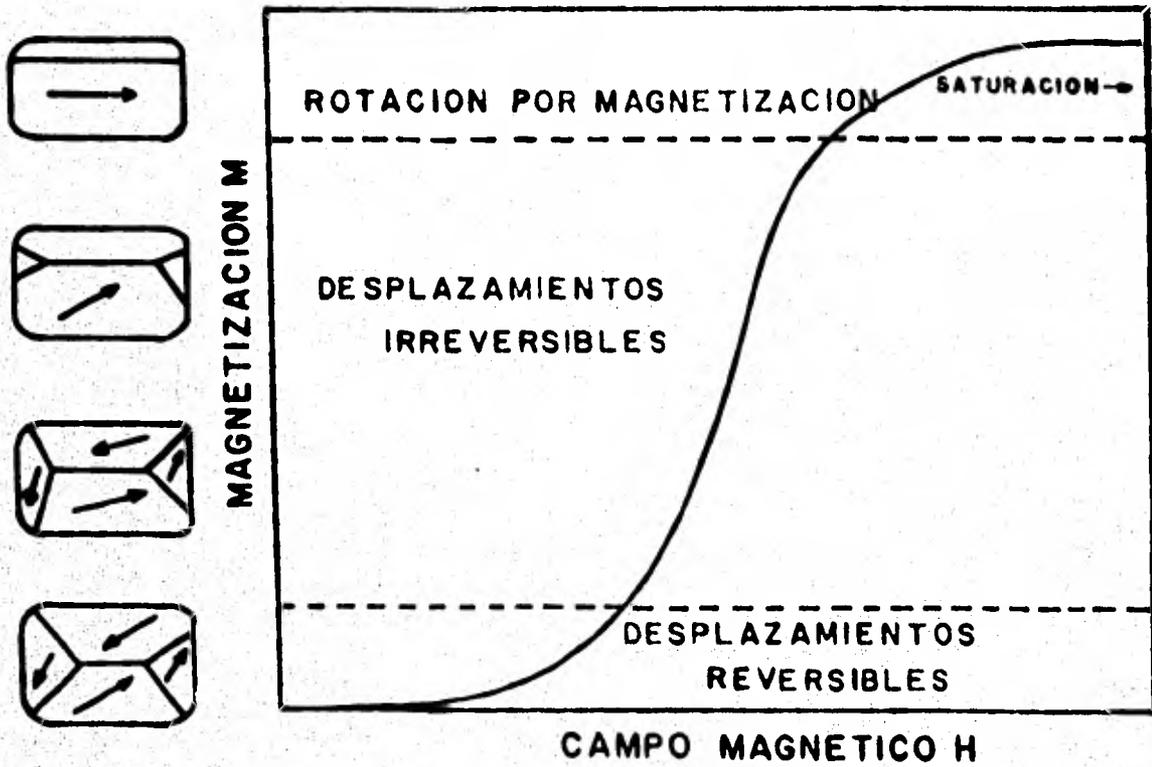


FIGURA 7. Interpretación al fenómeno de histéresis de Woies por medio de dominios

ta. Si la temperatura se incrementa hasta un punto en que su acción desordenadora sea superior a la ordenadora de la interacción, estaremos en presencia de un cambio de fase a una temperatura crítica. Se conoce como temperatura de Curie aquella a la cual el material abandona el ordenamiento inicial (paralelo) y pasa a una fase desordenada, la cual corresponde a los materiales paramagnéticos.

Puede obtenerse una expresión para la temperatura de Curie que relaciona términos asociados al campo molecular, aprovechando el hecho de que el material a esta temperatura pasa a una fase paramagnética, en donde la susceptibilidad tiene la expresión:

$$\chi = M/H, \quad \delta \quad M = \chi H \quad (12)$$

considerando ahora que  $H = H_0 + H_W$ , donde  $H_0$  es un campo aplicado, tenemos:

$$M = (H_0 + H_W)\chi \quad (13)$$

De acuerdo con la ley de Curie, la susceptibilidad paramagnética viene por:  $\chi_p = C/T$ , donde  $C$  es la constante de Curie y  $T$ , la temperatura. Sustituyendo:

$$MT = C(H_0 + WM) \quad \delta$$
$$\frac{M}{H_0} = \frac{C}{T - CW} \quad (14)$$

Se define la temperatura de Curie como  $T_c = CW$ .

Además de la energía de intercambio se tienen otras contribuciones a la interacción magnética, entre las que se encuentran la energía de anisotropía magnetocristalina, de la cual hablaremos a continuación.

Se ha observado que en ausencia de campos aplicados, la dirección de magnetización no es arbitraria, es decir, existen direcciones privilegiadas llamadas de fácil magnetización que coinciden con los ejes cristalinicos, y por las que al alinearse los momentos se hace mínima la energía. La energía de anisotropía está definida como la energía necesaria para llevar al vector de magnetización  $M$ , de una dirección de fácil magnetización a cualquier otra, y está expresada en función de los cosenos directores que definen a los ejes cristalinicos.

#### MODELO DE NEEL

Algunos materiales que se suponían ferromagnéticos presentaban una magnetización de saturación diferente, inferior a la esperada por un ordenamiento paralelo en sus espines.

El primer intento que se hizo para explicar el comportamiento magnético de estos materiales, en particular de las ferritas espinelas, lo realizó Néel (2, 14), quien supuso que éstos presentaban un ordenamiento antiparalelo en sus momentos magnéticos (Figura 8), teniendo una magnetización resultante diferente de cero. Néel introdujo el modelo de dos subredes magnéticas a las ferritas espinelas normales, y con él dividió -- las contribuciones a la magnetización de acuerdo con los iones y el lugar que ocupan. Hay que subrayar que aun cuando Néel -- utilizó las subredes magnéticas, no las definió, es decir, no dijo explícitamente en que consistían, ello se ve claro cuando al estudiar las ferritas espinelas inversas, supuso una misma interacción, en promedio, tanto entre iones que ocupaban sitios A con los que ocupaban sitios B, como entre iones de sitios B con otros de sitios B (11).

Debido a que los iones positivos en algunos materiales ferrimagnéticos, específicamente las ferritas, están separados

por oxígenos, la interacción que se lleva a cabo entre cationes no es tan sencilla como la que se realiza en los ferromagnéticos y no explica las interacciones fuertes. En este caso, la interacción se realiza con el oxígeno de intermediario (14) y debido a ello se conoce como interacción de superintercambio.

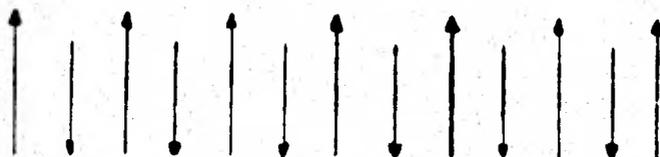


FIGURA 3. Arreglo de los espines propuesto por Néel para un material ferrimagnético.

## SUBRED MAGNETICA

Los sólidos cristalinos se distinguen por la regularidad de su estructura. Esta estructura se forma por medio de una -- disposición periódica de puntos en el espacio, disposición que no es otra cosa que una red cristalina, y por un átomo o grupo de átomos que se encuentran asociados a cada punto de la red; este átomo o grupo de átomos constituye una base (5).

Considerando el sólido cristalino, tomemos por separado a todos los átomos del mismo tipo que formen a este sólido; si se cumple que estos átomos tienen el mismo entorno en la estructura, entonces se tiene una subred cristalina y una subred atómica o iónica. Siendo el conjunto de puntos en el espacio en los que se localizan estos átomos, la subred cristalina y el conjunto mismo de átomos, la subred atómica.

De lo anterior concluimos que, la subred cristalina es un ordenamiento tridimensional de puntos que se repiten en el espacio y que se encuentran en el seno de una estructura, es decir, su existencia está supeditada a la de la red cristalina y a la de la base.

Nos interesa ahora localizar las subredes cristalinas en nuestro material; para ello, partimos de la descripción de la estructura del mismo.

La ferrita de níquel es un óxido ferrimagnético que presenta una estructura que se conoce como espinela. La estructura espinela está constituida por una red cúbica F de oxígenos (Figura 9a) (4), cuyos intersticios se dividen, de acuerdo al número de oxígenos que los formen, en intersticios tetraédricos (sitios A), formados por cuatro oxígenos, e intersticios octaédricos (sitios B) formados por seis oxígenos (Figura 9b). La celda unitaria de la espinela tiene 64 sitios A y 32 sitios B, de los cuales sólo 8 de los sitios A y 16 de los sitios B están ocupados (Figura 10) (4). Los sitios A ocupados forman a la subred cristalina A, mientras que los sitios B ocupados, a la subred cristalina B.

Ya localizadas las subredes cristalinas, ahora localizaremos las subredes iónicas.

La fórmula general de las ferritas u óxidos ferrimagnéticos es:



donde Me es un catión divalente de un metal de transición (14). En nuestro caso Me es el níquel. La celda unitaria de la espinela es cúbica y contiene 8 fórmulas del tipo dado en la expresión 16. Así, el número total de iones es de 56, 8 cationes  $\text{Me}^{2+}$ , 16 cationes  $\text{Fe}^{3+}$  y 32 aniones  $\text{O}^{-2}$ . Existen dos disposiciones catiónicas ideales de la estructura que permiten clasificar a la espinela en normal o inversa.

Cuando todos los iones divalentes  $\text{Me}^{2+}$  se encuentran en la subred cristalina A y los  $\text{Fe}^{3+}$  en la B, la espinela es normal. Como ejemplos de ferritas con estructura normal tenemos a la ferrita de zinc y a la ferrita de cadmio (12). Vamos a considerar que las ferritas con estructura espinela normal tienen dos subredes iónicas, una determinada por iones  $\text{Me}^{2+}$  en subred cristalina A y la otra por  $\text{Fe}^{3+}$  en subred cristalina B.

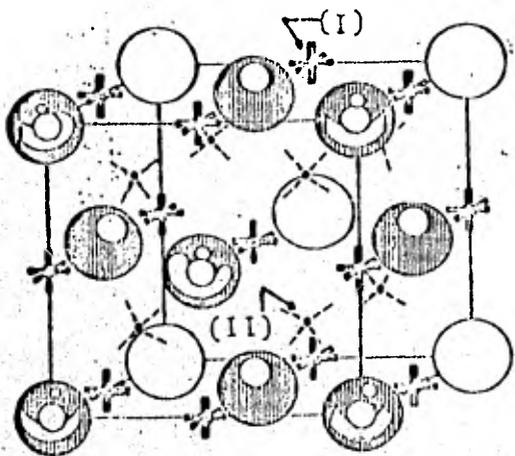
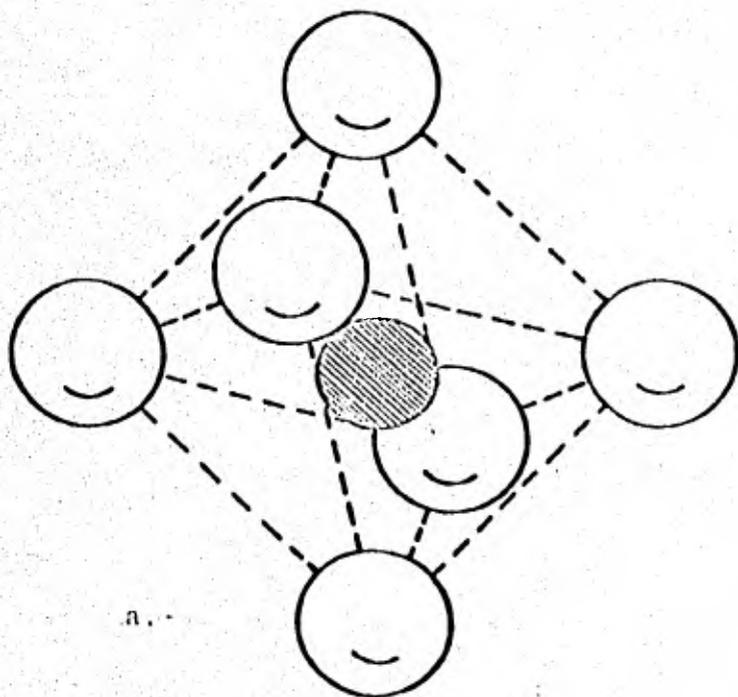
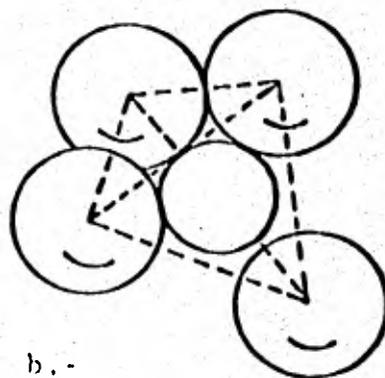


FIGURA 9a. Red Cúbica F en la que se aprecian los sitios octaédricos (I) y los sitios tetraédricos (II).

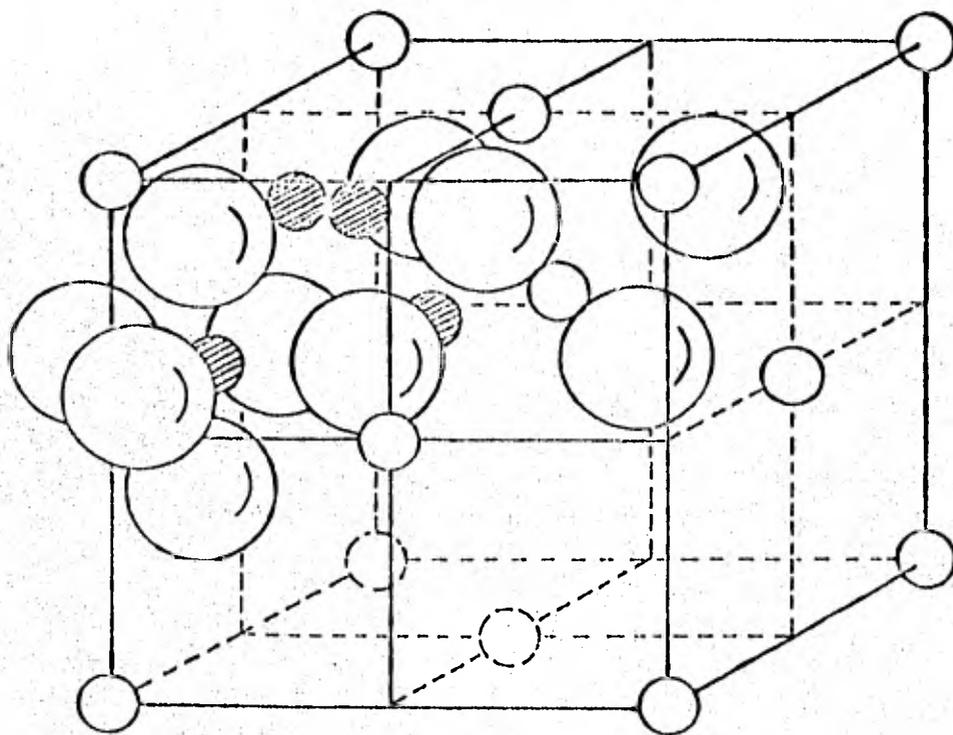


a.-



b.-

FIGURA 9b) a.- Intersticios octaédricos (sitios B),  
b.- Intersticios tetraédricos (sitios A).



OXIGENO



CACIONES EN SITIOS B



CACIONES EN SITIOS A

FIGURA 10. Celda unitaria de la estructura espinela

La espinela es inversa cuando la subred cristalina A se encuentra ocupada por los iones  $Fe^{3+}$ , mientras que la subred cristalina B está igualmente dividida entre iones  $Fe^{3+}$  e iones  $Me^{2+}$ . Como ejemplos de ferritas con estructura espinela inversa tenemos a la ferrita de níquel (12) y a la ferrita de cobre (6). En las ferritas con estructura espinela inversa hay una subred iónica constituida por iones  $Fe^{3+}$  ocupando la subred cristalina A. La subred cristalina B está ocupada por dos tipos de iones, los que originan dos subredes iónicas, una formada por iones  $Fe^{3+}$  y la otra por iones  $Me^{2+}$ ; esto siempre y cuando todos los iones  $Fe^{3+}$  tengan el mismo entorno, al igual que los iones  $Me^{2+}$ , es decir, si estos iones no están ordenadamente distribuidos no se puede hablar rigurosamente de subredes iónicas.

Cuando los elementos de una subred iónica tienen dirigidos sus momentos magnéticos en la misma dirección, se establece una subred magnética en esa subred iónica. Si la dirección de los momentos magnéticos no es la misma, pueden darse los siguientes dos casos. El primero, que la subred iónica contenga más de una subred magnética, con tal que los momentos magnéticos con dirección paralela se distribuyan ordenadamente en el espacio; el segundo es cuando la distribución en el espacio de los momentos magnéticos con la misma dirección no es ordenada, en este caso no se tienen subredes magnéticas.

Ya tenemos suficientes elementos para definir una subred magnética como:

"Un conjunto de espines vectorialmente iguales que se distribuyen ordenadamente a través de la subred iónica, es decir, los espines tienen la misma dirección y sentido, pertenecen al mismo tipo de ion, y presentan periodicidad en su ubicación en el espacio."

En las ferritas con estructura espinela normal se tienen

como hemos visto, dos subredes iónicas: si en cada una de ellas los momentos magnéticos están dirigidos paralelamente entre sí pero en dirección opuesta con respecto a los de la otra subred iónica, se originan dos subredes magnéticas: una por cada subred iónica.

Vamos a considerar que la ferrita de níquel contiene 3 subredes magnéticas, una por cada subred iónica (constituidas por  $\text{Fe}^{3+}$  en subred cristalina A,  $\text{Fe}^{3+}$  en subred cristalina B y  $\text{Ni}^{2+}$  en subred cristalina B), se fijan la dirección y sentido de los momentos magnéticos que constituyen estas subredes magnéticas al considerar que los espines presentan una configuración colineal. Sólo queda por determinar la distribución ordenada de los momentos magnéticos, que en este caso se reduce a determinar la distribución ordenada de los iones en la subred cristalina B.

Nosotros no determinamos la distribución ordenada de los iones en la subred cristalina B, ello implicaba dispositivos con los que no se contaban. Lo que hicimos fue suponer una distribución de la cual hablaremos con detalle en el siguiente capítulo.

Enseguida obtenemos las expresiones matemáticas de la configuración colineal desarrolladas por Morel (10) pero considerando que en este caso, hablar de iones es lo mismo que hablar de momentos magnéticos.

Un ion en una subred magnética dada está rodeado de iones que pueden formar parte de diferentes subredes magnéticas, de tal modo, que el campo molecular en el que este ion se encuentra inmerso, es el resultado de la contribución a la magnetización de todas estas subredes, de acuerdo con la fórmula:

$$H_{wi} = \sum_{j=1}^n W_{ij} M_j \quad (17)$$

donde  $W_{ij}$  es una medida de la interacción de intercambio entre

un ion de la  $i$ 'ésima subred magnética y un ion de la  $j$ 'ésima subred magnética.

las expresiones para  $W_{ij}$  y  $M_j$  se obtienen a partir de la energía de intercambio dada por:

$$E = \mu_B g W_{ij} M_0 = 2 z_{ij} J_{ij} S_i \quad (18)$$

donde  $g$  es el factor de descomposición espectral,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr,  $z_{ij}$  es el número de vecinos cercanos del ion  $i$  en la  $j$ 'ésima subred,  $J_{ij}$  es la integral de intercambio entre dos espines y  $S_i$  es la componente del espín paralela al campo  $H_{W_i}$  a  $0^\circ K$ .

Despejando a  $W_{ij}$  en la expresión (18):

$$W_{ij} = \frac{2 z_{ij} J_{ij} S_i}{\mu_B g M_0} \quad (19)$$

sustituyendo la ecuación 19 en la ecuación 17:

$$H_{W_i} = \sum_{j=i}^n \frac{2 z_{ij} J_{ij} S_i}{\mu_B g M_0} M_j \quad (20)$$

algunos autores (9) hacen  $2J_{ij} = J_{ij}$

pero  $\frac{M_j}{M_0} = m_j(T)$  = magnetización reducida espontánea de la

$j$ 'ésima subred magnética.

La magnetización reducida espontánea de la  $i$ 'ésima subred magnética está dada por:

$$m_i(T) = B_{S_i} \frac{\mu_B g_i S_i}{kT} H_{W_i} \quad (21)$$

siendo  $k$  la constante de Boltzmann y  $B_{S_i}$  la función de Brillouin, la cual está dada por:

$$B_{S_i}(a) = \frac{2S_i + 1}{2S_i} \coth \frac{2S_i + 1}{2S_i} a - \frac{1}{2S_i} \coth \frac{a}{2S_i} \quad (22)$$

en nuestro caso  $a = \frac{S_i g_i \mu_B}{kT} H_{W_i}$ .

como vamos a trabajar a la temperatura de Curie, suponemos que  $T \rightarrow 0$ , es decir,  $a \rightarrow 1$ , con lo que:

$$\coth(a) = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{5} + \dots,$$

la expresión de Brillouin queda entonces como:

$$B_{S_i}(a) = \frac{a(S_i + 1)}{3S_i} \quad (23)$$

sustituyendo  $a$  en la expresión 23 tenemos:

$$m_i(T) = B_{S_i} \frac{\mu_B g_i S_i}{kT} H_{W_i} = \frac{S_i (S_i + 1) g_i \mu_B}{3kT S_i} H_{W_i} = \frac{(S_i + 1) g_i \mu_B}{3kT} H_{W_i}$$

despejando  $H_{W_i}$ :

$$H_{W_i} = \frac{3kT m_i(T)}{(S_i + 1) g_i \mu_B} \quad (24)$$

sustituyendo la ecuación 24 en la 20:

$$\frac{3kT m_i}{(S_i + 1) g_i \mu_B} = \frac{n}{\sum_{i=1}^n} \frac{2 z_{ij} J_{ij} S_i m_j}{g_i \mu_B M_0} \quad (25)$$

y despejando  $m_i$ :

$$m_i = \frac{(S_i + 1) g_i \mu_B}{3kT} \frac{n}{\sum_{j=1}^n} \frac{2 z_{ij} J_{ij} S_i M_j}{g_i \mu_B M_0} = \frac{(S_i + 1) 2}{3k_B T} \frac{n}{\sum_{j=1}^n} z_{ij} J_{ij} S_i m_j$$

para simplificar, redefinimos a  $J_{ij} = J_{ij}/k_B$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Nuestra expresión queda como:

$$m_i = \frac{2(S_i + 1)}{3T} \frac{n}{\sum_{j=1}^n} z_{ij} J_{ij} S_i m_j \quad (26)$$

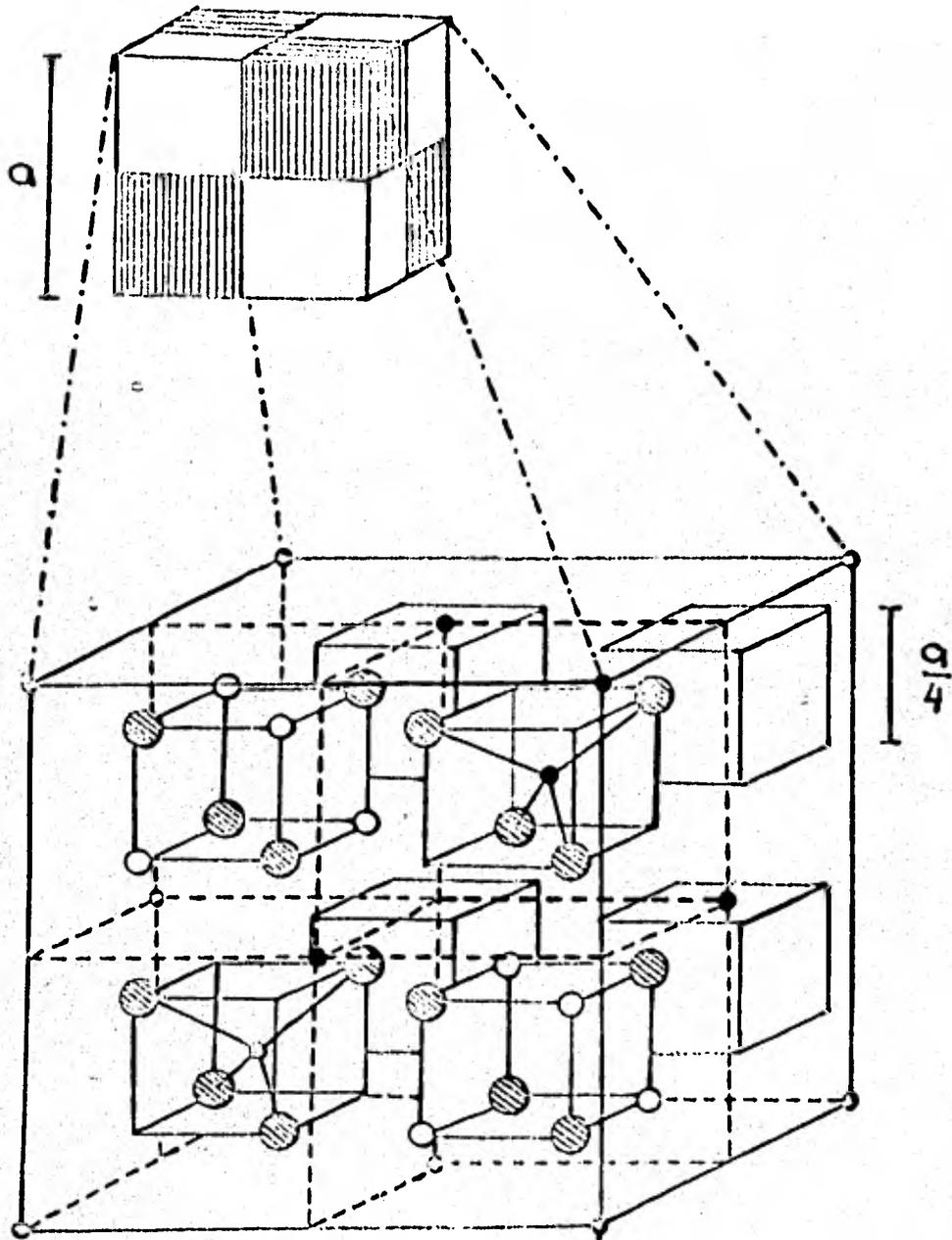
los subíndices  $i$  y  $j$  varían de 1 a 3, el primer índice, representa a iones  $Fe^{3+}$  en subred cristalina A, mientras que los índices 2 y 3 representan a iones  $Fe^{3+}$  y  $Ni^{2+}$  en subred cristalina B.

La  $z_{ij}$  representa el número de iones  $j$  primeros vecinos de un ion de la  $i$ 'ésima subred magnética. La descripción de la celda unitaria de la ferrita que a continuación hacemos hará facilitar la determinación de las  $z_{ij}$ .

Para localizar a los iones de una espinela de cualquier tipo en la celda unitaria, esta se divide en octantes (Figura 11), cada uno de los cuales tiene un parámetro de  $a/2$ ; siendo  $a$  el parámetro de la celda espinela.

En cada octante, los iones de  $O^{-2}$  están dispuestos en la misma forma, ocupan cuatro de los ocho vértices de un cubo interior de lado  $a/4$  (Figura 11) (16).

De acuerdo con la Figura 11, los sitios A se encuentran en los cuatro octantes sombreados; mientras que los B, en los blancos.

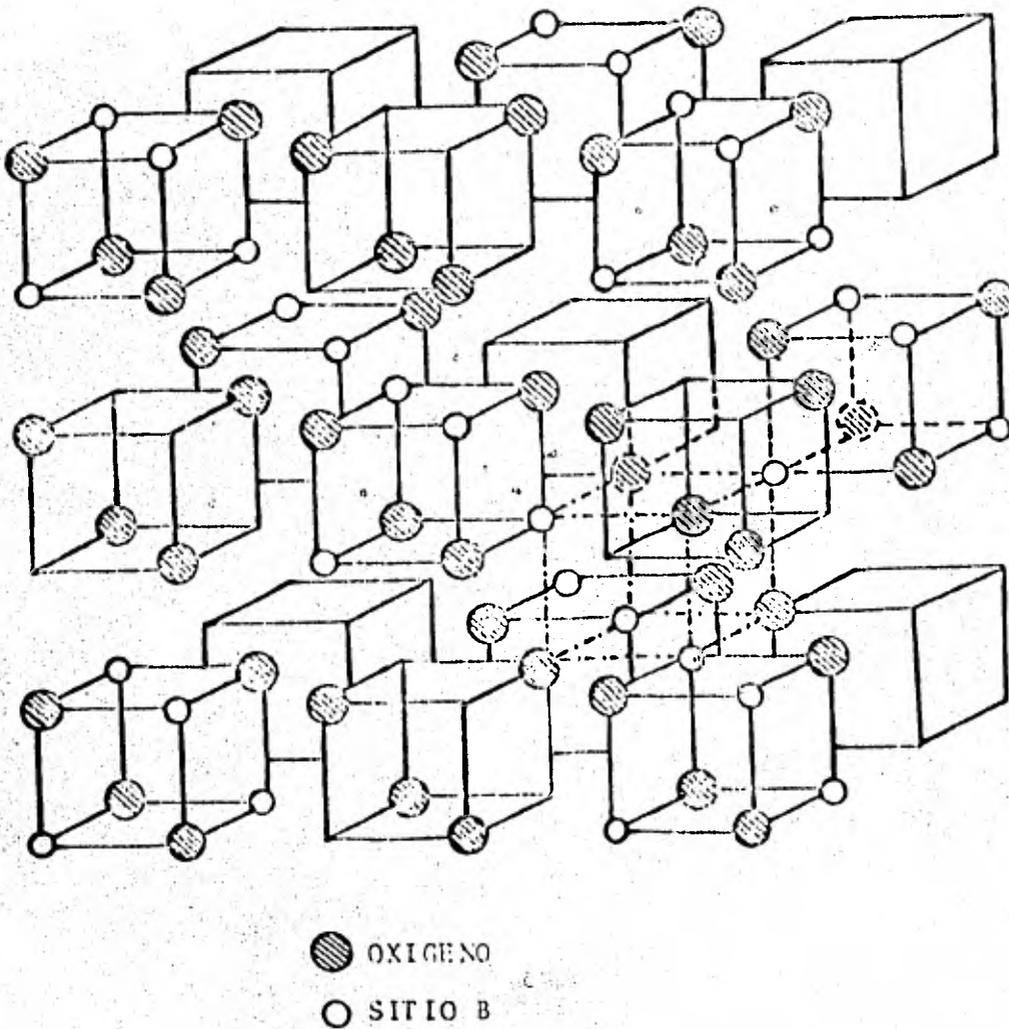
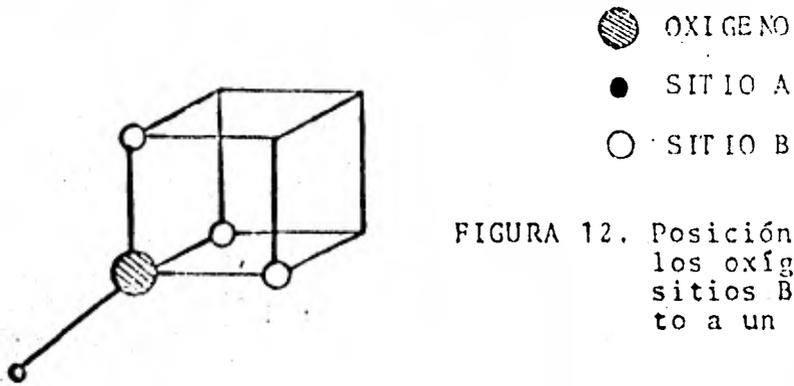


● OXIGENO

● SITIOS A'

○ SITIOS B

FIGURA 11. División en octantes de una celda espinela que facilita la localización de los iones.



En las Figuras 11 y 12 se observa que un ion en sitio A tiene cuatro iones primeros vecinos en sitios A y doce, en sitios B (tres por cada oxígeno). De las Figuras 12 y 13 se deduce que un ion en sitio B tiene seis iones primeros vecinos en sitios equivalentes y seis en sitios A.

## C A L C U L O D E $T_C$

Vamos a obtener el valor de la temperatura de Curie de la ferrita de níquel,  $NiFe_2O_4$ , a partir de un modelo de tres subredes magnéticas, utilizando la definición que de estas propusimos en el capítulo anterior.

La ferrita de níquel tiene una estructura espinela inversa (4,14), es decir, la mitad de los iones  $Fe^{3+}$  ocupan completamente la subred cristalina A, con lo que se tiene una subred iónica A y la mitad restante, junto con los iones  $Ni^{2+}$ , ocupan la subred cristalina B.

Se ha observado experimentalmente en la ferrita de níquel (14) que la dirección de los momentos magnéticos de los iones que ocupan las subredes cristalinas A y B es antiparalela (Figura 14). Con ello automáticamente obtenemos una subred magnética A, en la que todos los momentos magnéticos de los iones de la subred iónica A tienen la misma dirección. Por lo que respecta a los iones que ocupan la subred cristalina B ( $Fe^{3+}$  y  $Ni^{2+}$ ), su dirección es paralela entre sí y antiparalela con respecto a la de la subred magnética A. El arreglo iónico que proponemos en esta subred cristalina es el de iones  $Fe^{3+}$  y  $Ni^{2+}$  dispuestos de manera alternada en capas sucesivas (0 0 1) de sitios B (Figura 15). Con este arreglo se obtienen dos subredes iónicas B' y B'', que corresponden a iones  $Fe^{3+}$  en subred cristalina B e iones  $Ni^{2+}$  en subred cristalina B respectivamente.

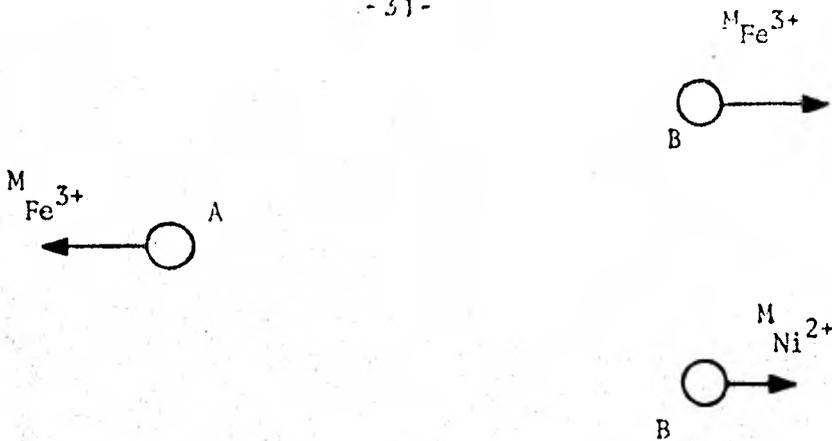


FIGURA 14. Arreglo antiparalelo de momentos magnéticos.

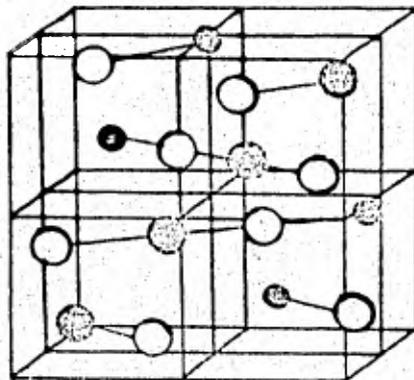


FIGURA 15. ESTRUCTURA ESPINELA ORDENADA.



te.

Considerando que los momentos magnéticos de las dos subredes iónicas B' y B'' tienen la misma dirección, cada subred iónica da origen a una subred magnética, es decir, subredes magnéticas B' y B''.

Una vez definidas las tres subredes magnéticas, y de acuerdo al desarrollo matemático realizado en el capítulo ante

rior, debemos obtener el número de iones  $j$  primeros vecinos de un ion en la  $i$ ésima subred magnética. En nuestro caso, 1, 2 y 3 corresponden a las subredes magnéticas A, B' y B'' respectivamente.

En la Figura 10 se observa la posición de algunos de los iones de las subredes iónicas B' y B'' y de los oxígenos más próximos. Un ion en la subred iónica B'' tiene cuatro iones primeros vecinos que pertenecen a la subred iónica B', y dos a la B'; lo mismo puede decirse de los iones en la subred iónica B', es decir, un ion en esta subred tiene cuatro iones primeros vecinos que pertenecen a la subred iónica B'' y dos a la B'. Tenemos entonces:  $z_{23} = 4$ ,  $z_{22} = 2$ ,  $z_{32} = 4$  y  $z_{33} = 2$ .

Por otra parte, el número de iones primeros vecinos en subred iónica B' que tiene un ion en subred iónica A es de 6, mientras que el número de iones primeros vecinos en subred iónica B'' que tiene un ion en subred iónica A es también de seis, es decir,  $z_{12} = 6$  y  $z_{13} = 6$ .

Falta determinar el número de iones primeros vecinos en subred iónica A que tiene un ion de la misma subred iónica, lo cual, según la Figura 11, es de cuatro;  $z_{11} = 4$ . Resumiendo tenemos la Tabla 1.

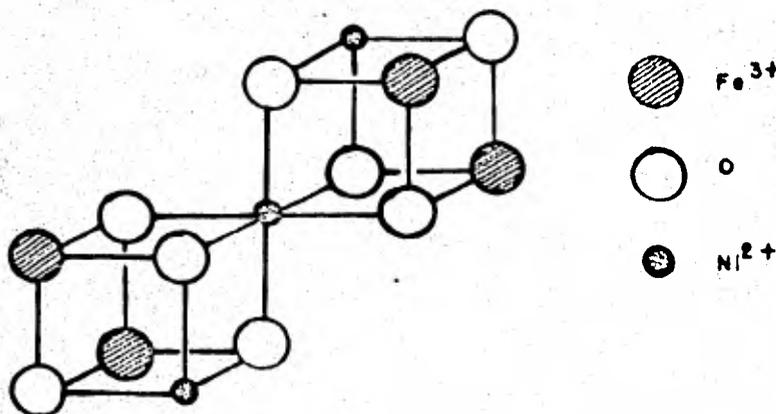


FIGURA 11 VECINOS CERCANOS DE UN  $Ni^{2+}$  EN UNA FERRITA ORDENADA.

T A B L A 1		
$z_{11} = 4$	$z_{12} = 6$	$z_{13} = 6$
$z_{21} = 6$	$z_{22} = 2$	$z_{23} = 4$
$z_{31} = 6$	$z_{32} = 4$	$z_{33} = 2$

TABLA 1. Valores de  $z_{ij}$  para el caso ordenado.

Para determinar las constantes de intercambio vamos a recurrir a la literatura relacionada con su obtención. Varios autores (9, 10, 11), partiendo de modelos de tres subredes magnéticas aplicados a la ferrita de níquel obtienen valores diferentes de estas constantes, las cuales se muestran en la Tabla 2.

El problema es determinar que conjunto de constantes es el que mejor describe la situación física; para ello, vamos a resumir el trabajo de cada autor.

J. P. Morel (10) utiliza para el cálculo de las constantes de intercambio, la temperatura experimental de Curie (858 °K) y magnetizaciones reducidas de subredes de iones  $Fe^{3+}$  en sitios A e iones  $Fe^{3+}$  en sitios B, obtenidas a partir de espectroscopía Mossbauer. Supone además que las constantes de intercambio de cationes del mismo tipo en lugares equivalentes es cero, es decir, que  $J_{11} = J_{22} = J_{33} = 0$ .

Por su parte, Z. M. Stadnik y W. Zarek (9) utilizan el promedio pesado de datos de temperatura de Curie experimentales (856.37°K), las magnetizaciones reducidas de subred de Morel y sus magnetizaciones de saturación experimentales para el cálculo de las constantes de intercambio. Sin suponer ningún valor de  $J$ , encuentran que el mejor ajuste se logra cuando  $J_{ij} = 0$  -- siendo  $i = j$ .

C. M. Srivastava (11) utilizó la magnetización de saturación y la susceptibilidad paramagnética para obtener las  $J_{ij}$ , supuso que los iones  $Fe^{3+}$  en sitios B, formaban la subred magnética B'' y los iones  $Ni^{2+}$  en sitios B, formaban la B'. Explícitamente no dijo como se iban ordenando estos iones.

Los valores de la  $z_{ij}$  de los casos anteriores, desordenados, se muestran en la Tabla 2.

Los autores mencionados (9, 10, 11) consideran que los iones  $Fe^{3+}$  y  $Ni^{2+}$  repartidos arbitrariamente en sitios B dan origen a dos subredes magnéticas; sin embargo no se ve claro - cuales son esas dos subredes. Al obtener el número de primeros vecinos  $z_{ij}$ , utilizan probabilidad, y al hacerlo, propician un número indeterminado de posibles "arreglos" de dos subredes y no se sabe a cual de ellos se refieren. Suponen además una configuración de espines colineal.

Los conjuntos de constantes  $J_{ij}$  que obtiene cada autor son diferentes y no se tiene un criterio de la bondad de las - constantes de intercambio al resumir los trabajos anteriores. Estos conjuntos de constantes se encuentran en la Tabla 3.

S. Aburto et al (7), consiguieron determinar el mejor - de los conjuntos de constantes mediante un procedimiento indirecto en el que se utilizan las ecuaciones de Campo Molecular de la ferrita de níquel para obtener las ecuaciones de la ferrita de níquel-zinc, suponiendo en este último sistema una -- configuración colineal. Consideraron que los cambios en las interacciones dependían fuertemente del número de iones magnéticos, variaron la concentración  $x$  de zinc y midieron la temperatura de Curie,  $T_c$ , utilizando las constantes de la Tabla 3. Encontraron, por una parte que los valores de la concentración - de zinc,  $x$ , contra  $T_c$  que mejor concordaban con los valores experimentales eran los obtenidos a partir de las constantes de

T A B L A 3						
Autor	$J_{11}$	$J_{12}$	$J_{13}$	$J_{22}$	$J_{23}$	$J_{33}$
Morel	0	-18.80	-24.44	0	+20.68	0
Studenik	0	-15.84	-29.20	0	+26.26	0
Grivas tava (1953)	-15	-20.70	-27.40	-5.4	-2.70	+30
Grivas tava (cal)	-14	-28.00	-27.40	-9.0	+10.00	+29

TABLA 3. Constantes de intercambio ( $^{\circ}K$ ).

T A B L A 2		
$z_{11} = 4$	$z_{12} = 6$	$z_{13} = 6$
$z_{21} = 6$	$z_{22} = 3$	$z_{23} = 3$
$z_{31} = 6$	$z_{32} = 3$	$z_{33} = 3$

TABLA 2 Valores de  $z_{ij}$  para el caso des-ordenado.

intercambio de Stadnik; además, concluyeron que los criterios de ajuste de estas constantes a los valores experimentales no eran únicos.

De lo anterior concluimos que además de los criterios de ajuste, tampoco las constantes de intercambio son únicas.

Nosotros hacemos modificaciones en algunas de las constantes del mejor conjunto, debido a las variaciones de la  $T_c$  cuando se utilizan las  $z_{ij}$  ordenadas y desordenadas sin hacer cambio alguno en las  $J_{ij}$  (Tabla 4). Estas modificaciones también se hacen en base a que Morel, Stadnik y Srivastava manejan el caso de una espinela desordenada (en sitios B), mientras que la probabilidad de tener una estructura ordenada es mayor, pues considerando que las ferritas tienen una estructura bien definida, la que como sabemos, se conforma mediante una red cristalina y una base; y que, como primera aproximación (sin considerar defectos) no se puede tener un ion fuera del lugar que le corresponde, podemos esperar orden aún en los iones que ocupan los sitios B; atendiendo al hecho de que lo contrario ya no definiría a la estructura espinela. Además, se entiende que las muestras que trabajaron fueron preparadas por procedimientos habituales, los cuales requieren de un periodo largo de enfriamiento, en el que los iones metálicos van ocupando los lugares en la red, y a temperatura ambiente, han tenido el tiempo necesario para formar completamente la estructura. Estas suposiciones las hacemos basandonos en los resultados experimentales obtenidos por J. A. García et al (8), y que discutiremos más tarde.

Como se observa en la Tabla 4, la  $T_c$  que resulta de las  $J_{ij}$  de Stadnik en el caso desordenado, es prácticamente el valor experimental; lo que no es raro, ya que obtuvo las  $J_{ij}$  a partir de ese valor. Además, se observa que las  $T_c$  ordenadas

T A B L A 4		
	ORDENADO	DESORDENADO
STADNIK	899.12	856.37
MOREL	890.43	859.36
SPIVASTAVA (obs)	971.26	964.72
SPIVASTAVA (cal)	842.96	837.05

TABLA 4. Temperaturas de Curie ( $^{\circ}$ K) para los casos ordenado y desordenado.

se alejan del valor experimental, ésto se debe a que las  $J_{ij}$  se obtuvieron a partir de las expresiones de la desordenada. La tendencia general que siguen las  $T_c$  de la Tabla 4 es:  $T_c(\text{ord}) > T_c(\text{des})$ .

Nos interesa ahora conocer las constantes que se modifican al cambiar de una configuración desordenada a una ordenada.

Si las interacciones se toman por pares ( $J_{ij}$  representa la interacción entre los iones  $i$  y  $j$ ), vamos a suponer que la interacción entre el par  $ij$ ,  $J_{ij}$ , es igual a la del par  $ji$ ,  $J_{ji}$ . Ello debido a que el par de iones involucrado en la interacción no ha sido en sí modificado. Este tipo de interacción, eléctrica, cambia sólo cuando alguno de los elementos del par se modifica.

Habíamos visto que el número de iones primeros vecinos en una subred iónica B que tenía un ion en una subred iónica A era de 6, y que el considerar dos subredes magnéticas en la subred iónica B se tenía:  $z_{12} = 3$  y  $z_{13} = 3$  para los casos ordenado y desordenado. De lo anterior se deduce que  $J_{12}$  y  $J_{13}$  son iguales en ambos casos.

Por otra parte, el campo molecular sí se ve afectado,

considerando únicamente primeros vecinos, cuando se observa el arreglo de los iones en la subred iónica B en los casos ordenado y desordenado, las  $z_{ij}$  correspondientes cambian, lo que implica un cambio en las  $J_{22}$  y  $J_{23}$ . Puede aplicarse el mismo argumento para el caso  $J_{33}$ , esta interacción cambia.

Las constantes de intercambio que tendrían que ser modificadas son  $J_{22}$ ,  $J_{23}$  y  $J_{33}$ .

Tomando en cuenta que el mejor ajuste, hecho por ----- Stadnik, no supuso ningún valor de  $J_{ij}$ , y encuentro que  $J_{11} = J_{22} = J_{33} = 0$ , únicamente vamos a modificar a  $J_{23}$ .

Se calcula la  $J_{23}$  utilizando las expresiones de las magnetizaciones en el caso ordenado (Tabla 5) con el objeto de obtener una  $J_{23}$  que corresponda a la situación física más probable presentada por la muestra, se sustituyen en estas expresiones las  $J_{ij}$  de Stadnik restantes, es decir,  $J_{12}$ ,  $J_{21}$ ,  $J_{13}$  y  $J_{31}$ , y su valor de la temperatura de Curie experimental,  $T_c = 856.37^\circ\text{K}$  (suponiendo que es la  $T_c$  del caso ordenado). Los valores de  $J_{23}$  que se obtienen (se encuentran dos  $J_{23}$  al resolver una ecuación de segundo grado) son:

$$J_{23}^{(+)} = 19.7^\circ\text{K}$$

$$J_{23}^{(+)} = -76.43^\circ\text{K}$$

Enseguida se sustituyen los valores obtenidos de  $J_{23}$  en las expresiones de las magnetizaciones de subred con las  $z_{ij}$  que corresponden al caso desordenado (Tabla 5) y se calculan las  $T_c$  correspondientes.

Las ecuaciones cúbicas con las que se obtiene la  $T_c$  usando  $J_{23}^{(+)}$  y  $J_{23}^{(-)}$  son:

TABLA 5  
MAGNETIZACIONES REDUCIDAS

CASO ORDENADO	
$m_1$	$= \frac{23.33J_{11}m_1 + 35J_{12}m_2 + 14J_{13}m_3}{T}$
$m_2$	$= \frac{35J_{21}m_1 + 11.67J_{22}m_2 + 9.33J_{23}m_3}{T}$
$m_3$	$= \frac{20J_{31}m_1 + 13.33J_{32}m_2 + 2.67J_{33}m_3}{T}$
CASO DESORDENADO	
$m_1$	$= \frac{23.33J_{11}m_1 + 35J_{12}m_2 + 14J_{13}m_3}{T}$
$m_2$	$= \frac{35J_{21}m_1 + 17.5J_{22}m_2 + 7J_{23}m_3}{T}$
$m_3$	$= \frac{20J_{31}m_1 + 10J_{32}m_2 + 4J_{33}m_3}{T}$

$$T^3 - 573268.82 T - 89302156 = 0 \quad \text{para } J_{23}^{(+)} \text{ y}$$

$$T^3 + 346437570 T - 955001.09 = 0 \quad \text{para } J_{23}^{(-)}$$

Para  $J_{23}^{(-)}$ , el valor de  $T_c$  que se obtiene es negativo, por lo que descartamos esta constante de intercambio.

El valor de  $T_c$  para  $J_{23}^{(+)}$  es:

$$T_c = 825.49^\circ\text{K}$$

Como vemos, el valor de la  $T_c$  obtenido a partir de  $J_{23}^{(+)}$  es de  $31^\circ\text{K}$  menor que la  $T_c$  ordenada ( $856.37^\circ\text{K}$ ):  $T_c \text{ ord} - T_c \text{ des}^{(+)} = 31^\circ\text{K}$ . Con los datos de Stadnik (Tabla 4) se encuentra que el intervalo es de  $43^\circ\text{K}$ :  $T_c \text{ ord} - T_c \text{ des} = 43^\circ\text{K}$ .

Para saber que significa esta reducci3n del intervalo de temperaturas de Curie, ordenada y desordenada, utilizamos el estudio que J. A. Garcfa et al (8) realizaron con muestras de ferrita de niquel. Estos autores encontraron que la temperatura de Curie dependfa de la temperatura de templado (supusieron que si la muestra se preparaba por templado, el desorden asociado con la temperatura de sinterizado se "congelaba" quedando a temperatura ambiente, una muestra que presentaba una estructura desordenada)  $t_q$ . La temperatura de Curie de una muestra enfriada lentamente (lnea horizontal en la Figura 17, con un valor de  $T_c = 860.15^\circ\text{K}$ ) era prcticamente igual a la de una muestra templada a una temperatura de templado de  $t_q = 1453.15^\circ\text{K}$ .

En la Figura 17, los valores que vamos a considerar de temperaturas de Curie son los valores extremos que corresponden a muestras templadas, o desordenadas (valor inferior de  $841^\circ\text{K}$ ), y muestras enfriadas lentamente (valor superior de  $860^\circ\text{K}$ ).

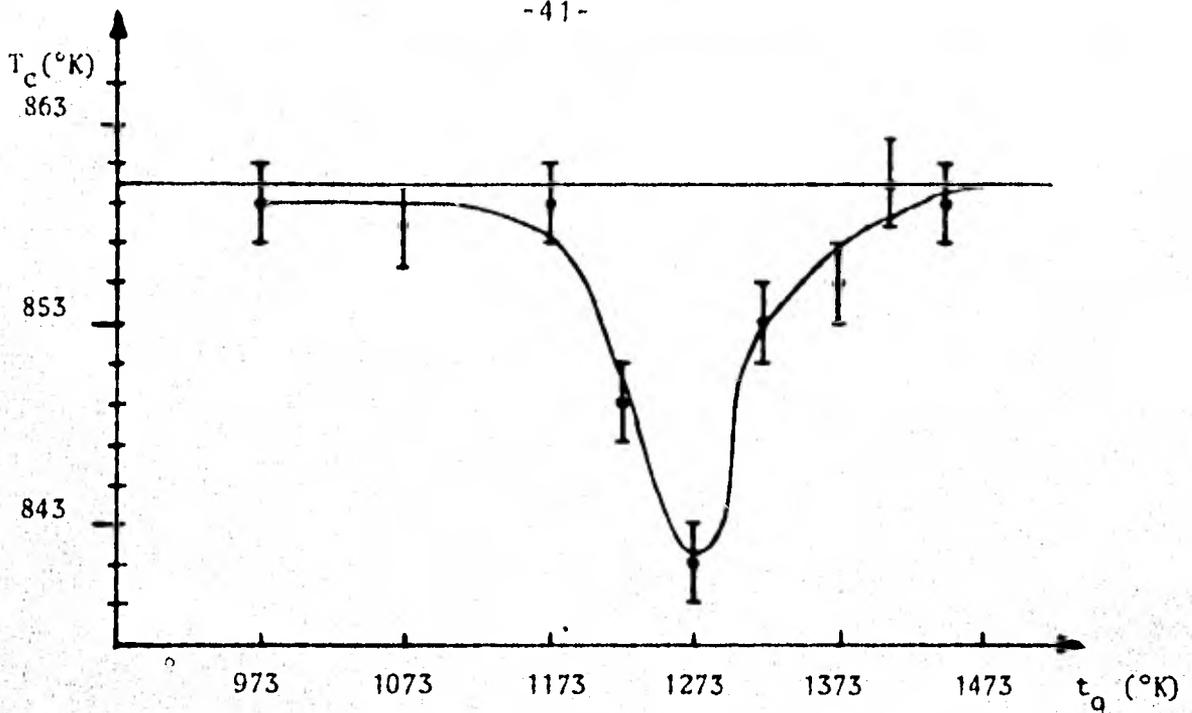


FIG. 18 TEMPERATURA DE CURIE ( $T_c$ ) EN FUNCION DE LA TEMPERATURA DE TEMPLADO ( $T_q$ )

Comparando los valores extremos de estos autores, se --  
tiene:

$$T_c \text{ ord} - T_c \text{ des} = 19^\circ \text{K.}$$

Como vimos, con nuestra modificación a  $J_{23}$  se obtuvo que:

$$T_c \text{ ord} - T_c \text{ des}^{(+)} = 31^\circ \text{K}$$

Manejando los datos, sin modificar, de Stadnik se tiene que:

$$T_c \text{ ord} - T_c \text{ des} = 43^\circ \text{K}$$

Lo anterior indica que nuestra modificación mejora los resultados que se obtienen de los datos de Stadnik.

Aunque las  $J_{ij}$  obtenidas por Stadnik en conjunto dan un buen valor de  $T_c$ , no tienen un sentido físico consistente, ya que además de utilizar un concepto que no fué definido, sus datos no son congruentes, en magnitud, con lo que se espera teóricamente. El siguiente análisis aclarará esta afirmación.

Vamos a obtener la relación de las magnitudes de las interacciones por comparación y tomando en cuenta que la temperatura de Curie sugiere la intensidad de la interacción dominante (15).

La interacción dominante en la ferrita de níquel se determina comparando las temperaturas de Curie de las ferritas de cobalto, níquel y hierro (estas temperaturas se encuentran en la Tabla 6 (14)). Siendo las tres inversas (6), tienen en común interacciones magnéticas de iones  $Fe^{3+}$  en sitios A y B esta ocupada por diferentes iones ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  y  $Fe^{2+}$ ), a pesar de lo cual tienen temperaturas de Curie que son comparables en magnitud; como las interacciones  $J_{23}$  y  $J_{13}$  dependen de estos iones (y sus respectivos sitios), se deduce que la interacción dominante es  $J_{12}$  (entre subredes magnéticas A y B').

T A B L A 6	
FERRITA	$T_c$ (°K)
$CoFe_2O_4$	793.15
$NiFe_2O_4$	858.15
$Fe_3O_4$	858.15

TABLA 6. Temperatura de Curie para diferentes ferritas.

La interacción que sigue en magnitud se obtiene comparando los ángulos que forman los cationes involucrados (ya -- que los ángulos influyen fuertemente en la magnitud de las interacciones (19)). Cuando el ángulo es de  $90^\circ$  ( $\text{Fe}^{3+}$  en subred cristalina B y  $\text{Ni}^{2+}$  en subred cristalina B), la interacción es muy pequeña y puede desprenderse. Cuando el ángulo es de -- alrededor de  $130^\circ$  ( $\text{Fe}^{3+}$  en subred cristalina A y  $\text{Fe}^{3+}$  en subred cristalina B, con  $125^\circ$ ) la interacción es elevada (19). Resumiendo tenemos:

$$J_{12} > J_{13} > J_{23}$$

pero de acuerdo con los datos de Stadnik,

$$J_{13} > J_{23} > J_{12}$$

Por otra parte, la  $J_{22}$  es de por lo menos el mismo orden de magnitud que la  $J_{23}$ , ello debido a que los iones involucrados se encuentran en igualdad de circunstancias (ángulo de  $90^\circ$  y misma distancia de separación; Figura 11), y de la -- configuración de cada uno de ellos tomada por pares ( $3d^5 \leftrightarrow 3d^5$  y  $3d^5 \leftrightarrow 3d^8$  respectivamente) no se pueden obtener criterios que permitan desprestigiar alguna de las de las dos constantes; sin embargo, Stadnik encuentra en su ajuste que  $J_{22} = 0$ .

Nos ha parecido que las constantes de intercambio de -- Stadnik fueron obtenidas sin tener una idea clara del aspecto físico que su obtención involucraba; aún así, partimos de --- ellas con objeto de mostrar la bondad de las subredes magnéticas, definidas en esta tesis, tomando en cuenta que las constantes en conjunto son buenas.

Creemos que la subred magnética, con la idea de orden -- asociada, da un buen punto de partida para la obtención de las constantes de intercambio. Podría intentarse el procedimiento desarrollado por Morel, utilizando el efecto Mössbauer para la

desarrollado por Morel, utilizando el efecto Mössbauer para la determinación de estas constantes. Otro problema por resolver antes de obtener las constantes de intercambio es determinar el orden iónico en subred cristalina B de la ferrita de níquel; esto podría hacerse a partir de rayos X.

## CONCLUSIONES

Hemos dado una definición rigurosa de subredes magnéticas que permite, al menos en ese punto, unificar criterios de obtención de las  $J_{ij}$ . Basándonos en esta definición, y de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por J. A. García et al, mejoramos el valor de la diferencia de temperaturas de Curie. Esta mejora nos muestra como primera aproximación, que la definición que hemos dado puede utilizarse en la obtención de la  $T_c$  obteniendo, como hemos mencionado, primero las constantes de intercambio. En la discusión del último capítulo aclaramos que la obtención de la  $T_c$  trae consigo problemas interesantes que pueden ser por sí mismos el objeto de estudios independientes.

Creemos que el procedimiento comparativo con el que encontramos la relación de magnitudes entre las constantes de intercambio puede reforzar el procedimiento que se basa en ángulos catión - anión - catión y distancias de separación catión - anión.

## REFERENCIAS

- 1) P. Weiss, J. Phys. Rad. (France) 6 (1907) 661.
- 2) L. Néel. Ann. Phys. 3 (1948) 137.
- 3) C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials", Prentice Hall, Inc., New Jersey, 1973.
- 4) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley and Sons, New York. 1976.
- 5) C. Kittel, "Introducción a la Física del Estado Sólido", -- Ed. Reverté, S. A., Madrid. 1976.
- 6) N. Greenwood, "Cristales Iónicos, Defectos Reticulares y No Estequiometría", Ed. Alhambra, Madrid. 1970.
- 7) S. Aburto, M. Jiménez, M. L. Marquina, R. Valenzuela, "The Molecular Field Approximation in Ni-Zn Ferrites". Proceedings of the Third International Conference on Ferrites. -- Kyoto. (1981) 188.
- 8) J. A. García, S. Aburto, M.L. Marquina, M. Jiménez, R. Valenzuela, "Néel Temperature and Initial Susceptibility ---- Quenched Nickel Ferrite", J. of Magn. and Magn. Mat. 15-18,

(1980)1296.

- 9) Z. M. Stadnik, W. Zarek, "On the Exchange Integrals in --- Nickel Ferrite", Phys. Stat. Sol. (b) 91, (1979) k83.
- 10) J. P. Morel, "Etude Par l'Effet Mössbauer de l'Aimantation Spontanee des Deux Sous-Reseaux de Fer Dans le Ferrite --- NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>", J. Phys. Chem. Solids, 28 (979) 629.
- 11) C. M. Srivastava, G. Srinivasan, N. G. Nanadikar, "Exchange Constants in Spinel Ferrites", Phys. Review B19, (1979).
- 12) A. Globus, H. Pascard, V. Cagan, "Distance Between Magnetic Ions and Fundamental Properties in Ferrites", J. of Phys., 38, (1977).
- 13) E. C. Stoner, "Ferromagnetism", Reports on Progress in ---- Physics, 43, (1948).
- 14) J. Smit, H. P. J. Wijn, "Les Ferrites", Bibliotheque ----- Technique Philips, (1961).
- 15) D. Halliday, R. Resnick, "Física" parte II, Compañía Editorial Continental, S. A. , 6a. Edición, México 1974.
- 16) R. M. Rose, L. A. Shepard, J. Wulff, "Propiedades Electrónicas", Limusa Editorial, México 1978.
- 17) Dr. Raúl Valenzuela. Comunicación Privada. Instituto de Investigaciones en Materiales. Depto de Materiales Metálicos y Cerámicos. 550 52 15-4746. UNAM.
- 18) J. B. Goodenough, "Direct Cation--Cation Interactions in Several Oxides", Phys. Review, vol 117, 6 (1960) 1442.