

Article V

Enduriment magnètic induït per l'acoblament de material ferromagnètic i antiferromagnètic

Jordi Sort,^{*} Josep Nogués,[†] Santiago Suriñach,[‡] Juan Santiago Muñoz,[§] i Maria Dolors Baró[¶]
Departament de Física. UAB

Introducció. Els imants permanents

El magnetisme, fenomen pel qual alguns materials exerceixen forces atractives o repulsives sobre altres materials, és conegut des de fa milers d'anys. Des de temps ancestrals, a l'Àsia Menor, ja es coneixia la propietat que un mineral, anomenat *magnetita*, tenia d'atreure el ferro o altres porcions del mateix mineral. Durant centenars d'anys, però, la història del magnetisme va estar lligada a la brúixola i a la seva utilització en la navegació. Actualment, les aplicacions del fenomen magnètic s'han anat diversificant àmpliament: els imants s'utilitzen en motors, aparells de ràdio i televisió, dispositius electrònics, sistemes de segellat i suspensió, etc. (Chikazumi, 1964).

Ja el 1820 H. C. Oesterd va mostrar que era possible canviar l'orientació d'una agulla lliure per girar quan es feia circular un corrent elèctric a les seves proximitats. Més endavant, M. Faraday va demostrar el cas contrari: que en un fil enrotllat al llarg d'un eix, en forma de cilindre buit, era possible induir-hi un corrent elèctric pel sol fet de canviar l'estat de repòs o moviment d'un imant col·locat en el seu interior. Aquesta relació entre electricitat i magnetisme es va exposar formalment i de manera matemàtica el 1873, quan J. C. Maxwell va publicar les seves lleis de l'electromagnetisme. En aquestes lleis, Maxwell va utilitzar, entre altres, el concepte de camp magnètic, que actualment sol designar-se per H : va suposar que l'espai (ja fos ocupat per matèria o en el

buit) proper a un imant es trobava en unes condicions diferents al mateix espai situat fora de la influència de l'imant.

Hi ha bàsicament dues maneres de generar un camp magnètic: una és fent passar un corrent elèctric per un fil conductor i l'altra és utilitzant uns determinats materials, que habitualment es coneixen com a *imants permanents*, que tenen la particularitat de poder emmagatzemar l'energia necessària per produir un camp magnètic de manera permanent, sense necessitat de fer-hi circular cap corrent. Per això els imants permanents són sovint utilitzats en situacions en què és difícil subministrar potència elèctrica, com per exemple en equips portàtils, o situacions en què per manca d'espai o altres condicions geomètriques no resulta factible l'ús d'electroimants.

És important destacar que *tots* els materials de la naturalesa responen d'una determinada manera a l'aplicació d'un camp magnètic (Chikazumi, 1964). Des d'un punt de vista microscòpic, tot i que els monopols magnètics no han estat mai observats a la natura, sí que existeixen els dipòls magnètics, els quals tenen associat intrínsecament un moment magnètic. Aquest moment magnètic, malgrat que és un efecte quàntic, pot entendre's clàssicament, d'una banda, pel moviment dels electrons al voltant dels nuclis atòmics (moment angular orbital) i, de l'altra, pel moviment de rotació dels electrons al voltant del seu propi eix (moment angular de spin). Quan s'aplica un camp magnètic aquest sempre interacciona amb els electrons d'un àtom, de manera que s'indueix un moment magnètic en sentit oposat al camp exterior aplicat. Aquest fenomen és el que s'anomena *diamagnetisme* i es dona en tota la matèria. Hi ha substàncies en què, per la seva naturalesa, els seus àtoms tenen un moment magnètic permanent. Si els moments dels diferents àtoms no interaccionen entre ells i en absència de camp magnètic es troben orientats a l'atzar, es diu que el material és *paramagnètic*. Quan els moments magnètics dels diferents àtoms interaccionen podem establir la classificació següent: si els moments s'alineen paral·lelament entre si es diu que el material és *ferromagnètic* (FM); si s'alineen antiparal·lelament entre si i, a més, tots els moments són d'igual

^{*}Jordi Sort (Terrassa, 1976) és estudiant de doctorat de l'Institut de Ciència de Materials i becari de la DGU en el Departament de Física de la UAB.

[†]Josep Nogués (Sabadell, 1963) és doctor en Estat Sòlid pel Royal Institute of Technology (Estocolm, 1993) i ha desenvolupat tasques de recerca a la University of California (San Diego, EUA) durant el període 1993-1996. Actualment és becari de reincorporació en el Departament de Física de la UAB des de 1997.

[‡]Santiago Suriñach (Barcelona, 1955) és doctor en Ciències (Física) per la UAB (1983) i és professor del Departament de Física de la UAB.

[§]Juan Santiago Muñoz (València, 1935) és doctor en Physical Science per l'Oxford University (1968), doctor en Ciències (Física) per la Universidad Complutense de Madrid (1969) i és professor del Departament de Física de la UAB.

[¶]Maria Dolors Baró (Reus, 1948) és doctora en Ciències (Física) per la UAB (1975) i professora del Departament de Física de la UAB.

intensitat, es diu que el material és *antiferromagnètic* (AFM) i, finalment, si s'alineen antiparal·lelament entre si, però el moment net en una de les dues subxarxes és major que el de l'altra subxarxa es diu que el material és *ferrimagnètic*. En escalfar, l'energia tèrmica fa oscil·lar els moments magnètics de manera que els materials FM, ferrimagnètics i AFM tendeixen a perdre el seu ordre magnètic, per la qual cosa esdevenen paramagnètics. La temperatura a la qual té lloc aquesta transformació rep el nom de *temperatura de Curie*, T_C , en els FM i ferrimagnètics, i *temperatura de Néel*, T_N , en els AFM. Per sobre d'aquesta temperatura la imantació disminueix proporcionalment a $1/(T-T_C)$ o $1/(T-T_N)$, generalment coneguda com a *lleï de Curie-Weiss* (Chikazumi, 1964).

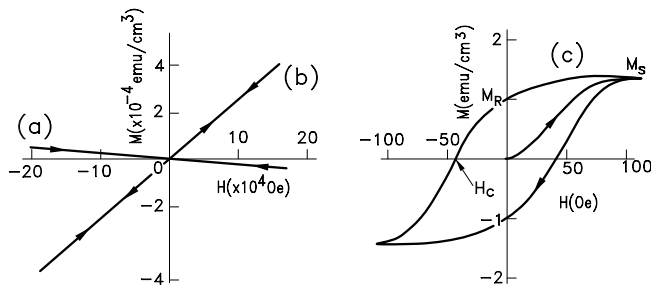


Figura 1: Corbes d'imantació típiques per a (a) un diamagnètic, (b) un paramagnètic o un antiferromagnètic i (c) un ferrimagnètic o un ferromagnètic (Chikazumi, 1964)

Des d'un punt de vista macroscòpic la resposta d'un material al camp magnètic es quantifica amb una magnitud que s'anomena *imantació*, M . Les propietats magnètiques d'un material són caracteritzades no només pel valor i signe de M sinó també per la manera com M depèn de H . Les corbes M vs H s'anomenen *corbes d'imantació* o *cicles d'histèresi*. Segons el tipus de material que estiguem mesurant, s'obtenen diferents corbes d'imantació. Així, com pot veure's a la figura 1, en el cas de materials diamagnètics, paramagnètics o antiferromagnètics M varia de manera lineal amb H i, sota condicions normals, $M = 0$ quan $H = 0$. En el cas de materials ferromagnètics o ferrimagnètics, el comportament és totalment diferent. La corba d'imantació ja no és lineal i, a més, aquests materials presenten *saturació* i *histèresi*. Per saturació entenem el fet que per valors prou elevats de H , la imantació M esdevé constant, i pren el valor de la *imantació de saturació*, M_S . Per histèresi o irreversibilitat entenem el fet que, després de saturació, la disminució de H cap a zero no redueix M a zero, sinó a un valor que anomenem *imantació de romanència*, M_R . Per tal de reduir la imantació a un valor nul cal aplicar un camp magnètic diferent de zero, el qual anomenem *coercitivitat* i es designa per H_C . Dins dels materials ferromagnètics podem distingir bàsicament entre els *ferromagnètics tous* i els *ferro-*

magnètics durs. Els ferromagnètics durs són els que correntment es coneixen com *imants permanents* i presenten coercitivitats elevades, superiors als 350 Oe. En són exemples alguns acers, els aliatges Al-Ni-Co, el SmCo_5 i el $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. Precisament el nom de ferromagnètics durs té el seu origen en els acers, que presenten una alta duresa mecànica, la qual es va relacionar durant un cert temps amb les bones propietats magnètiques d'aquests materials. L'àrea tancada pel cicle d'histèresi dels ferromagnètics durs, la qual és proporcional a l'energia que poden emmagatzemar, és gran (figura 2(b)).

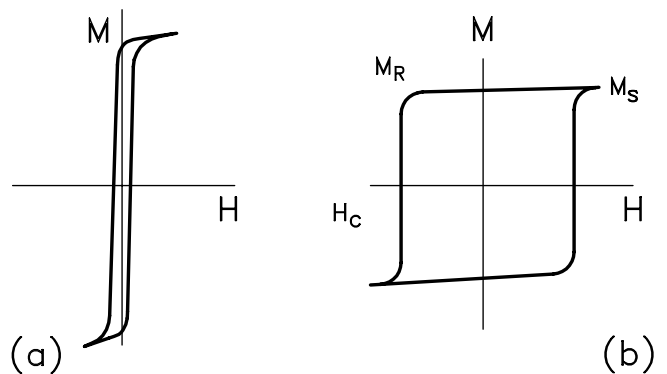


Figura 2: Cicles d'histèresi típics de materials ferromagnètics tous (a) i durs (b)

Existeixen també els ferromagnètics tous, que són aquells que presenten una coercitivitat (H_C) petita, inferior a 10 Oe, com ara el Fe, Ni, FeSi, FeNi, FeCo, etc. L'àrea tancada pel seu cicle d'histèresi és petita (figura 2(a)). Es fan servir principalment per a la construcció d'electroimants, nuclis de transformadors i relès. Els materials que presenten coercitivitats intermèdies ($10 \text{ Oe} < H_C < 350 \text{ Oe}$), com per exemple alguns acers i aliatges tipus Fe-Co-V, se solen classificar com a *materials semi romanents*.

La qualitat d'un imant permanent ve donada per l'energia que pot emmagatzemar, la qual es pot determinar a partir del seu producte d'energia $(BH)_{M\hat{\alpha}x}$ (on B és la inducció magnètica, que en el sistema d'unitats gaussià es defineix com $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$) que convé que sigui el més elevat possible. Això implica que un bon imant permanent ha de tenir un alt valor de coercitivitat (H_C), una elevada romanència (M_R) i el seu cicle d'histèresi ha de ser el més quadrat possible ($M_R/M_S \rightarrow 1$). A la figura 3 es mostra la millora que s'ha anat obtenint en $(BH)_{M\hat{\alpha}x}$ per a diferents materials FM durs, des de 1900.

Mètodes tradicionals d'enduriment magnètic

Fins fa vint anys els imants permanents més utilitzats eren alguns acers, els aliatges Al-Ni-Co i les ferrites de Ba. De totes maneres, els millors imants permanents actuals són els que s'obtenen a partir d'aliatges de ter-

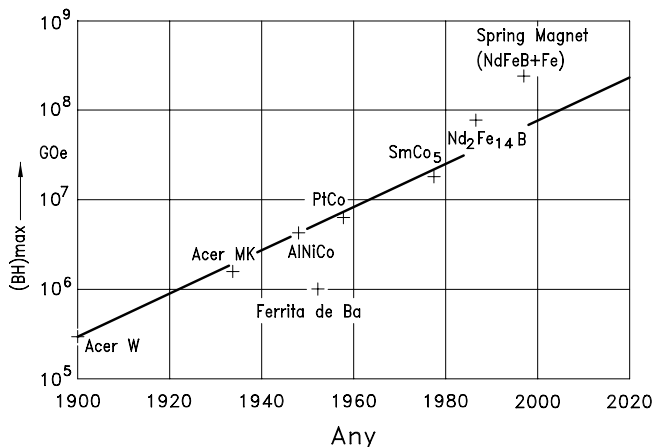


Figura 3: Evolució del valor de $(BH)_{Màx}$, a temperatura ambient, en imants permanents durant aquest segle (Hadjipanayis, 1999)

res rars amb metalls de transició, com per exemple el $SmCo_5$, el Sm_2Co_{17} i el $Nd_2Fe_{14}B$.

Actualment hi ha un interès creixent per materials ferromagnètics nanomètrics, on la petita grandària dels grans permet obtenir valors més elevats de $(BH)_{Màx}$. Com es pot veure a la figura 4, per a una sèrie de partícules ferromagnètiques no interaccionants, H_C passa per un màxim en reduir la grandària de cristallet, $\langle d \rangle$ (Hadjipanayis, 1999).

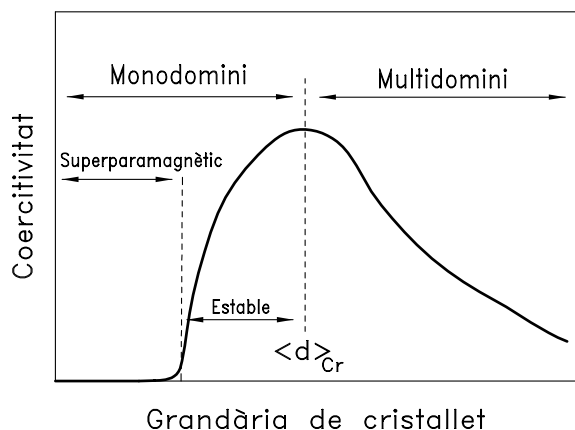


Figura 4: Dependència de la coercitivitat amb la grandària de cristallet, $\langle d \rangle$ (Hadjipanayis, 1999)

Per entendre aquesta dependència de H_C amb $\langle d \rangle$ cal pensar que, durant la realització del cicle d'histeresi, en canviar de signe el camp magnètic aplicat, per a grandàries de cristallet elevades, la inversió de la imantació té lloc mitjançant la formació i el moviment de parets de domini (és a dir, regions del material on els spins s'alineen paral·lelament entre si) dins de cada cristallet. Però si es disminueix $\langle d \rangle$ fins al valor de $\langle d \rangle_{Cr}$, la formació de dominis és energèticament desfavorable i llavors les partícules esdevenen monodomini. En aquest

cas la inversió de la imantació té lloc únicament a partir de la rotació coherent dels spins, la qual cosa fa augmentar H_C . Si $\langle d \rangle$ disminueix per sota de $\langle d \rangle_{Cr}$, els spins es veuen afectats per fluctuacions tèrmiques, que fan disminuir H_C . Finalment, si el valor de $\langle d \rangle$ és prou baix el sistema esdevé superparamagnètic, és a dir, que els moments de les partícules oscil·len «en conjunt» a causa de l'agitació tèrmica i, per tant, no poden mantenir M_S o M_R (Hadjipanayis, 1999).

Una primera aproximació per al càlcul de H_C en partícules monodomini no interaccionants, amb anisotropia uniaxial (que vol dir que sense aplicació de camp magnètic els spins de cada partícula del ferromagnètic tendeixen a orientar-se en una sola direcció, coneguda com a *direcció de fàcil imantació*), és la que dona el model de Stoner-Wohlfarth, segons el qual:

$$H_C = \frac{2K}{M_S} \quad (1)$$

on K és la constant d'anisotropia uniaxial de les partícules del material i M_S és la imantació de saturació (Chikazumi, 1964). A la vista d'aquesta equació sembla lògic que la manera d'augmentar $(BH)_{Màx}$ sigui trobar materials amb alts valors de K per augmentar així H_C .

De totes maneres, existeix una dificultat per augmentar alhora el producte d'energia i la coercitivitat. I és que, en general, H_C està inversament relacionada amb M_S (vegeu, per exemple, equació (1)), mentre que $(BH)_{Màx}$ creix si augmenta M_S . Per superar aquesta limitació, Kneller va proposar el concepte d'imants molla (*spring magnet*) (Hadjipanayis, 1999). La idea clau era generar una microestructura de dues fases consistent en una petita proporció de fase tova immersa dins d'una fase majoritària dura, de manera que ambdues fases esdevinguessin fortament acoblades. En aquest cas, la inversió de la imantació comença a la fase tova i continua a la fase dura, una vegada les parets de domini penetren i s'hi propaguen. L'anisotropia global del compost es veu reduïda a causa de la presència de la fase tova, fet que fa que, en general, H_C sigui menor que la corresponent a la fase dura. De totes maneres, la imantació de romanència, M_R , augmenta significativament a causa de la interacció amb la fase tova, cosa que fa augmentar el valor de $(BH)_{Màx}$. És el que es coneix com a *enduriment per bescanvi*. El màxim valor de M_R s'obtingria per una microestructura ideal, on la grandària dels cristallets de la fase tova fos de l'ordre de 5 nm. Normalment els imants molla són produïts per mètodes de solidificació ràpida, per aliatge mecànic (Murty i Ranganathan, 1998) o per rutes químiques. Amb les tècniques de solidificació ràpida o amb l'aliatge mecànic, la idea bàsica és amorfitzar els precursors i fer una recuita tèrmica posterior a temperatures superiors a 600°C per tal de cristallitzar les fases d'interès (Hadjipanayis, 1999).

Hi ha una sèrie de factors que limiten les propietats magnètiques dels imants molla. En particular, la grandària mitjana i la distribució de grandàries de gra són paràmetres que influeixen en M_R , M_R/M_S i H_C . Aquestes tres quantitats decreixen per a grandàries de cristall elevades. Però les condicions dels tractaments tèrmics necessaris per cristallitzar la fase dura limiten la grandària mínima de la fase tova que es pot obtenir. Així, per exemple, en pols molts mecànicament, després de fer els tractaments tèrmics pertinents, s'obtenen grandàries de cristallet en la fase tova que fàcilment superen els 20 nm, molt majors que la grandària òptima predita pels models teòrics, que està al voltant dels 5 nm. D'altra banda, els valors de H_C que s'obtenen en els imants molla són sempre inferiors als de la corresponent fase dura, i això és un impediment sobretot en aquelles aplicacions en què es requereix que l'imant resisteixi bé a la desimantació.

Enduriment magnètic induït per l'acoblament de material ferromagnètic i antiferromagnètic

El mètode que nosaltres hem desenvolupat per endurir magnèticament un material es basa en fer interaccionar materials ferromagnètics amb antiferromagnètics. Concretament l'objectiu és augmentar la coercitivitat i el producte d'energia a temperatura ambient de materials FM mitjançant la molla mecànica de l'FM amb AFM amb temperatures de Néel superiors a la temperatura ambient. En la molla mecànica el que es fa és introduir les partícules de pols amb una càrrega de boles en uns contenidors que giren a gran velocitat (és el que es coneix com a *molí planetari*). Amb temps de molla adequats s'aconsegueix una microestructura favorable per tal d'induir un acoblament magnètic entre els dos components. En particular s'ha molla mecànicament (en contenidors i boles d'agata, sota atmosfera de Ar i a 500 rpm) pols de NiO (amb una puresa del 99 %, grandària de partícula menor que $100 \mu\text{m}$ i $T_N = 590 \text{ K}$) conjuntament amb pols de Co (amb una puresa del 99,5 %, grandària de partícula menor que $44 \mu\text{m}$ i $T_C = 1400 \text{ K}$). Les proporcions en pes de NiO:Co que s'han barrejat en les diferents moltes són 0:1, 3:7, 2:3, 1:1 i 3:2. En tots els casos el quocient de massa de boles a massa de pols ha estat de 2:1.

Quan els pols molts es recouen a una temperatura situada entre la temperatura de Néel i la de Curie i es refreden tot seguit sota aplicació d'un camp magnètic, pot aparèixer una interacció entre els spins del ferromagnètic i els de l'antiferromagnètic, conseqüència de la qual els valors tant de H_C com de M_R/M_S de l'FM augmenten. És el que es coneix com a *acoblament de bescanvi* entre un FM i un AFM o també com a *acoblament polaritzat*, ja que els cicles d'histèresi d'aquests sistemes tenen la peculiaritat de mostrar un desplaçament al llarg de l'eix de camp magnètic.

Fonaments i fenomenologia de l'acoblament de material ferromagnètic i antiferromagnètic

El fenomen d'acoblament de bescanvi entre un FM i un AFM fou descobert el 1956 per W. H. Meiklejohn i C. P. Bean en partícules fines de Co (FM) envoltades per una capa de CoO (AFM) (Meiklejohn i Bean, 1956 i 1957). Es va veure que l'acoblament introduïa un nou tipus d'anisotropia magnètica: l'*anisotropia de bescanvi*. Des d'aleshores aquest fenomen, que té el seu origen en la interacció entre els spins de l'FM i els de l'AFM a la interfície, ha estat estudiat en diferents sistemes amb interfícies FM-AFM: partícules fines, materials massissos inhomogenis, capes fines FM-AFM o pel·lícules de FM dipositades sobre monocristalls d'AFM. També s'ha observat acoblament en sistemes AFM-ferrimagnètics o ferrimagnètics-FM (Nogués, 1999).

L'acoblament de bescanvi entre un FM i un AFM s'indueix quan un material que presenta un cert nombre d'interfícies FM-AFM es refreda en presència d'un camp magnètic estàtic des d'una temperatura situada per sobre de T_N de l'AFM però per sota de la T_C del FM ($T_N < T < T_C$).

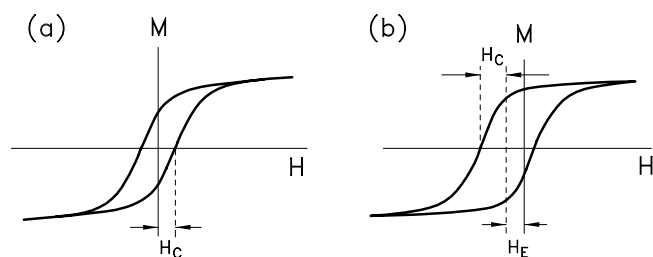


Figura 5: Cicles d'histèresi M vs H de (a) un material FM i (b) un material FM-AFM acoblat. S'observa que en (b) el cicle està desplaçat al llarg de l'eix de camp una quantitat H_E i, a més, el valor de H_C ha augmentat respecte a (a)

El cicle d'histèresi d'un sistema FM-AFM acoblat es caracteritza pel fet d'estar desplaçat al llarg de l'eix de camp, generalment en direcció oposada a la direcció del camp utilitzat durant el procés de refredament (vegeu figura 5). Aquest desplaçament del cicle és el que es coneix com a *bescanvi polaritzat* (*exchange bias*, H_E). En general, s'obtenen valors de H_E més elevats com major és l'anisotropia magnètica de l'AFM. També és freqüent observar un eixamplament del cicle d'histèresi (a causa d'un augment de la coercitivitat, H_C) en sistemes on l'anisotropia de l'AFM és baixa comparada amb la de l'FM. Ambdós efectes desapareixen a una temperatura propera o igual a T_N , a causa de la pèrdua d'ordre magnètic en l'AFM.

A la figura 6 es mostren les configuracions de spins de l'FM i l'AFM abans i després del refredament amb camp. Quan a una temperatura $T_N < T < T_C$ s'aplica un camp magnètic H suficientment elevat, els spins de

l'FM s'alineen amb H . Però, com que $T > T_N$, els spins de l'AFM romanen orientats a l'atzar. Quan refredem la parella FM-AFM els spins de l'AFM s'ordenen. En aquesta situació, pot ser que a la interfície AFM-FM aparegui una interacció que faci que els spins de l'AFM s'alineïn paral·lelament als de l'FM. Normalment aquesta interacció interfacial se suposa ferromagnètica; és a dir, a la interfície els spins del FM i els de l'AFM apunten en el mateix sentit. La resta de plans de spins en l'AFM s'ordenaran antiferromagnèticament per tal de donar una imantació nul·la en el conjunt de l'AFM.

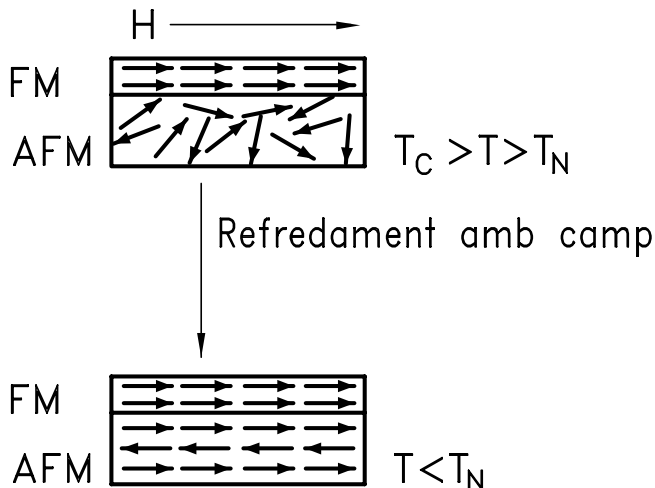


Figura 6: Esquema de la disposició dels spins abans i després de refredar el sistema FM-AFM sota aplicació d'un camp magnètic intens (Nogués et al., 1999)

En aquest model senzill, quan el material FM-AFM acoblat realitza un cicle d'histeresi poden aparèixer dos casos extrems: que només s'observi un desplaçament del cicle sense augment net en H_C (quan l'anisotropia de l'AFM és alta) o que l'únic fenomen observat sigui l'increment en H_C , sense desplaçament del cicle (quan l'anisotropia de l'AFM és baixa). En general, experimentalment ambdós fenòmens es poden observar alhora, perquè la presència de defectes estructurals i la distribució de grandàries de gra en l'AFM fan que l'anisotropia de l'AFM no estigui unívocament definida i variï d'uns grans als altres.

A la figura 7 es mostren esquemàticament les configuracions de spins d'un sistema FM-AFM acoblat per a diferents estadis d'un cicle d'histeresi desplaçat. Recordem que després de refredar amb camp fins a $T < T_N$, els spins de l'FM i els de l'AFM es troben alineats en la mateixa direcció (a). Quan s'inverteix el camp els spins de l'FM comencen a rotar. Tot i així, si l'anisotropia de l'AFM és suficientment elevada, els spins de l'AFM no giren amb el camp. I, a causa de la interacció, els spins de l'AFM exerciran un moment de força microscòpic sobre els spins de l'FM, intentant mantenir-los en la seva posició original (b). Per tant, els spins del FM tenen

una sola configuració estable, i es diu que l'anisotropia és *unidireccional*. I el camp magnètic que s'haurà d'aplicar per tal de girar completament els spins de l'FM (c) serà major del que es necessitaria si l'FM no estigués en contacte amb un AFM, ja que es requerirà un camp extra per tal de superar el moment de forces microscòpic exercit pels spins de l'AFM. Per això la coercitivitat d'una de les branques augmentarà. De totes maneres, quan el camp s'inverteix novament, els spins de l'FM començaran a rotar a un valor de H menor, gràcies a la interacció amb els spins de l'AFM, que ara exerciran un moment de forces microscòpic en el mateix sentit del camp (d). L'efecte net és un desplaçament del cicle d'histeresi al llarg de l'eix de camp magnètic.

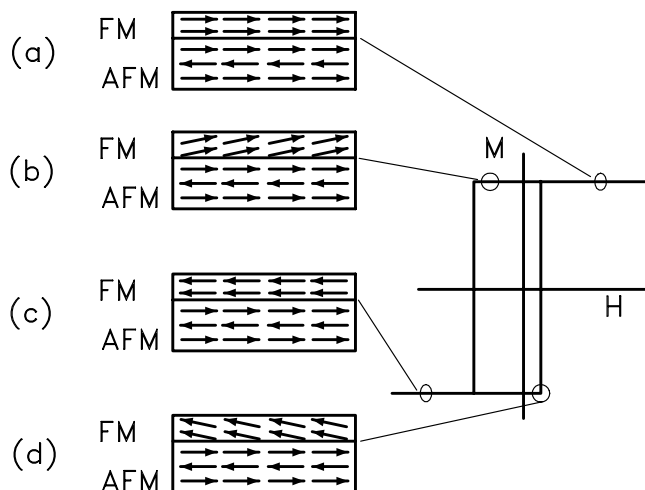


Figura 7: Esquema de la disposició dels spins d'un sistema FM-AFM acoblat en diferents estadis d'un cicle d'histeresi desplaçat al llarg de l'eix de camp (Nogués et al., 1999)

Quan l'anisotropia de l'AFM és baixa la situació és diferent (vegeu figura 8). Suposem un sistema FM-AFM acoblat com l'anterior (a). En aquest cas, en invertir el camp magnètic, els spins de l'FM comencen a girar però, a causa de la baixa anisotropia de l'AFM, els spins de l'AFM són arrossegats per l'FM (b). És energèticament més favorable que els spins de l'FM i els de l'AFM rotin junts. Com a conseqüència no s'observa cap desplaçament en el cicle, però la interacció fa que es necessiti aplicar un camp magnètic molt més elevat per girar els spins de l'FM (c); cal una energia extra, que fa que H_C augmenti. Quan H s'inverteix de nou, tenim una situació totalment anàloga (d). El resultat net és que H_C augmenta en les dues branques, i això produeix un eixamplament del cicle i, per tant, un enduriment de l'FM.

Tot i que aquest model fenomenològic simple és força útil per tenir una imatge intuïtiva de l'acoblament, també és veritat que presenta certes deficiències, ja que no té en compte alguns dels paràmetres que intervenen en la interacció entre els spins de l'FM i l'AFM, com

per exemple, l'anisotropia del ferromagnètic, la rugositat i defectes presents a les interfícies, la formació i el moviment de les parets de domini, etc.

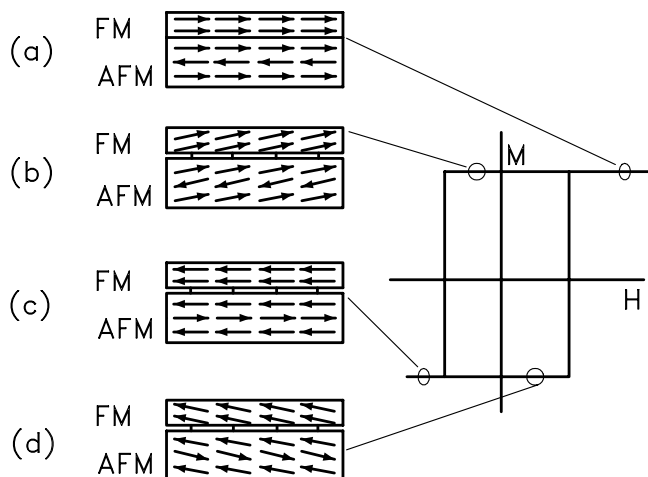


Figura 8: Esquema de la disposició dels spins d'un sistema FM-AFM acoblat en diferents estadis d'un cicle d'histèresi eixamplat a causa de l'acoblament

Estudi d'un cas particular: el sistema Co-NiO processat per mòlta mecànica

A continuació presentem alguns dels resultats que hem obtingut per al sistema Co-NiO processat per mòlta mecànica. A la figura 9 es mostra la dependència de la coercitivitat en funció del temps de mòlta (mesurada a temperatura ambient abans i després de fer una recuita a $T_{REC} = 600$ K i refredar fins a temperatura ambient aplicant $H = 5$ kOe) pel Co-NiO mòlts conjuntament durant 20 h en la proporció en pes d'1:1. Pot observar-se que, abans de la recuita, H_C presenta un valor màxim quan el temps de mòlta és d'aproximadament 20 h. La dependència de H_C amb el temps de mòlta pot entendre's a partir de les transformacions estructurals que tenen lloc en el Co durant la mòlta mecànica (Sort et al., 1999). El més remarcable d'aquesta figura és que, en fer una recuita i refredament amb camp des d'una temperatura $T_{REC} = 600$ K, H_C augmenta considerablement (fins a un 125 % respecte a la pols de Co original, abans de la mòlta). Aquest comportament és força sorprenent, perquè no s'observa cap increment en H_C quan el Co mòlt (sense NiO) es recou i refreda des de la mateixa temperatura (Sort et al., 1999). Per tant, sembla lògic que el NiO té un paper molt important en l'increment de H_C que hem observat.

Per entendre quin és l'efecte d'afegir NiO durant el procés de mòlta mecànica, en la figura 10 es mostra la dependència de H_C amb la temperatura de la recuita, T_{REC} , pel Co-NiO mòlts durant 20 h en la proporció en pes d'1:1. Pot observar-se que H_C roman pràcticament constant fins que T_{REC} no supera la T_N del NiO. Això

Figura 9: Dependència de la coercitivitat H_C (mesurada a temperatura ambient) amb el temps de mòlta per a mostres de NiO:Co en proporció 1:1 en pes abans de fer la recuita i després de recoure a $T_{REC} = 600$ K durant 0,5 h i refredar sota aplicació d'un camp $H_{Ref} = 5$ kOe

és una indicació del fet que durant el tractament tèrmic s'indueix un acoblament FM-AFM a la interfície entre els dos materials. La disminució de H_C per $T_{REC} > 700$ K és deguda a una transformació de fase que té lloc en el Co a aquesta temperatura (Sort et al., 1999).

Figura 10: Dependència de H_C (mesurada a temperatura ambient) amb la temperatura de recuita, T_{REC} , per a mostres de NiO:Co mòltes mecànicament durant 20 h en la proporció 1:1 en pes, recuïtes en buit durant 0,5 h i refredades sota aplicació d'un $H_{Ref} = 5$ kOe

A més, després de les recuites i dels refredaments amb camp, els cicles d'histeresi, mesurats a temperatura ambient, sovint presenten un desplaçament al llarg de l'eix de camp, típic dels sistemes FM-AFM acoblats (vegeu figura 11). El màxim desplaçament es dona també per $T_{REC} = 600$ K. Igualment interessant és el fet que el quocient M_R/M_S també pot augmentar-se després del refredament amb camp, fet que s'atribueix a l'acoblament FM-AFM (Sort et al., 1999).

En la figura 12 mostrem la dependència de $(BH)_{M_{\Delta x}}$ en funció del percentatge de Co introduït en els vials durant la mòlta, abans i després de fer la recuita i el refredament amb camp. Fixem-nos que el valor més elevat de $(BH)_{M_{\Delta x}}$ s'obté per un percentatge del 60 % en pes de Co, i no pel 50 %, com podríem esperar. Això és així perquè, tot i que l'acoblament és màxim per a la proporció 1:1, la presència d'AFM, que té una imantació global nul·la, ens fa disminuir la M_S total del conjunt i per tant també $(BH)_{M_{\Delta x}}$. Per tant, és la competència entre els dos efectes (increment de H_C i de M_R/M_S degut a l'acoblament i disminució de M_S a causa de l'AFM) el que fa que s'obtingui un màxim enduriment magnètic per la proporció en pes de NiO(2):(3)Co.

Figura 11: Dependència del desplaçament del cicle d'histeresi $|H_E|$ (mesurat a temperatura ambient) amb la temperatura de recuita, per NiO:Co mòlts en la proporció 1:1 en pes, durant 20 h, recuits en buit durant 0,5 h i refredat aplicant un camp $H_{Ref} = 5$ kOe

Cal remarcar que fins ara tots els sistemes de partícules fines que mostraven acoblament de bescanvi consistien en Fe, Co o Ni (o algun dels seus aliatges) rodejats per fases AFM o ferrimagnètiques derivades a partir del mateix metall de transició, per oxidació, ni-

truració o sulfuració, com per exemple Fe-FeO, Fe-FeS, Fe-FeN o Co-CoO, Co-CoN, etc. Nosaltres mostrem, per primera vegada, que combinacions FM-AFM de *diversos* metalls de transició en partícules fines (per exemple, Co-NiO) també poden exhibir acoblament després d'un processament per mòlta mecànica. Això és particularment interessant, ja que habitualment no resulta senzill derivar fases antiferromagnètiques, directament a partir dels imants permanents més freqüentment utilitzats, com ara el Nd₂Fe₁₄B i el SmCo₅.

Figura 12: Dependència del producte d'energia $(BH)_{M_{\Delta x}}$ (mesurat a temperatura ambient) amb el % en pes de Co (raó de NiO:Co), abans (- ◊ -) i després (- o -) de recoure en buit a $T_{ANN} = 600$ K durant 0,5 h i refredar fins a temperatura ambient, aplicant un camp $H_{Ref} = 5$ kOe

També hem estudiat com varia el grau d'acoblament amb la temperatura. Per fer-ho s'ha triat el NiO(1):(1) Co mòlt durant 20 h i recuit i refredat amb camp des de $T_{REC} = 600$ K. Després d'induir l'acoblament amb la mòlta mecànica i el refredament amb camp s'ha escalfat el sistema a diferents temperatures i, a cada temperatura, s'han determinat els valors de ΔH_C , H_E i $\Delta(BH)_{M_{\Delta x}}$. Els resultats, que es mostren a la figura 13, demostren que l'acoblament decreix en augmentar la temperatura de mesura, i esdevé pràcticament nul quan la temperatura de mesura sobrepassa la temperatura de Néel de l'AFM. Això és lògic, ja que en escalfar el NiO va perdent la seva ordenació magnètica i, a la temperatura de Néel, deixa de comportar-se com un AFM i els seus spins s'orienten a l'atzar. I per tant l'acoblament FM-AFM esdevé nul.

Conclusions

La millora de les propietats magnètiques d'imants permanents s'aconsegueix habitualment amb un d'aquests tres procediments: augmentant l'anisotropia magnètica, controlant la grandària de gra per obtenir partícules monodomini o combinant i acoblant materials FM durs amb FM tous (*imants molla*). En aquest darrer cas, el material processat té una H_C menor que la de l'FM dur, però gràcies a la interacció amb l'FM tou és possible augmentar M_R i M_S , cosa que incrementa el valor final de $BH_{M\dot{a}x}$. En el nostre cas també hem utilitzat les interaccions de bescanvi, però ho fem des d'una perspectiva diferent: el que acoblem no és un FM dur amb un de tou, sinó un FM amb un AFM. Amb això, M_S disminueix perquè l'AFM té una imantació global nul·la, però l'acoblament ens permet augmentar H_C (fet que no és possible en els *imants molla*) i també M_R/M_S . El resultat net és, en qualsevol cas, un increment de $(BH)_{M\dot{a}x}$.

És destacable que la majoria de sistemes de partícules fines acoblades exhibeixen les propietats característiques de l'acoblament (augment de H_C i presència de H_E) molt per sota de la temperatura ambient, la qual cosa impedeix, en general, que aquest fenomen tingui aplicacions tecnològiques. Nosaltres hem demostrat que l'augment de H_C , del quocient M_R/M_S i de $(BH)_{M\dot{a}x}$ pot obtenir-se i ser controlat a temperatures igual o per sobre de la temperatura ambient, fet que obre les portes al desenvolupament de noves aplicacions tecnològiques d'interès industrial.

Agraïments

Aquest treball s'ha dut a terme amb el suport econòmic dels projectes DGR (1999 SGR 00340), DGES (MAT98-0730) i CICYT (PETRI95-0311-OP). Jordi Sort agraeix la beca de formació de personal investigador de la DGU.

Figura 13: Dependència amb la temperatura de (a) l'increment de coercitivitat, ΔH_C (diferència de coercitivitats, mesurades a la temperatura T , entre abans i després de fer una recuita en buit a $T_{REC} = 600$ K refredant sota aplicació d'un camp $H_{Ref} = 5$ kOe), (b) el desplaçament del cicle d'histeresi després de fer la recuita, $-H_E-$ (mesurat a la temperatura T) i (c) l'increment del producte d'energia $\Delta(BH)_{M\dot{a}x}$, per a mostres de pols de Co:NiO molts durant 20 h en la proporció 1:1 en pes

Referències

- CHIKAZUMI, S., *Physics of Magnetism*, John Wiley & Sons Inc. (Nova York, 1964).
- HADJIPANAYIS, G. C., *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 373 (1999).
- MURTY, B. S. i RANGANATHAN, S., *Internat. Mater. Rev.*, **43**, 101 (1998).
- SORT, J., NOGUÉS, J., AMILS, X., SURINACH, S., MUÑOZ, J. S., BARÓ, M. D., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 3178 (1999).
- NOGUÉS, J., SORT, J., AMILS, X., MUÑOZ, J. S., SURINACH, S., BARÓ, M.D., *Procedimiento para aumentar la coercitividad de materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos*, patent núm. P-P9900869IM.
- SORT, J., NOGUÉS, J., AMILS, X., SURINACH, S., MUÑOZ, J. S., BARÓ, M. D., *Mat. Sci. For.*, **343-346**, 812 (2000).
- SORT, J., NOGUÉS, J., AMILS, X., SURINACH, S., MUÑOZ, J. S., BARÓ, M. D., *J. Magn. Magn. Mater.*, **219**, 53 (2000).
- SORT, J., NOGUÉS, J., AMILS, X., SURINACH, S., MUÑOZ, J. S., BARÓ, M. D., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **581**, 641 (2000).
- MEIKLEJOHN, W. H. i BEAN, C. P., *Phys. Rev.*, **102**, 1413 (1956).
- MEIKLEJOHN, W. K. i BEAN, C. P., *Phys. Rev.*, **105**, 904 (1957).
- NOGUÉS, J. i SCHULLER, I. K., *J. Magn. Magn. Mater.*, **192**, 203 (1999).