BIBLIOTECA VIRTUAL
MIGUEL DE CERVANTES

Universidad de Valladolid

Estudio de la desacomodación magnética en granates de hierro-ytrio policristalinos

Carlos Torres Cabrera

Tesis de Doctorado

Facultad: Ciencias

Director: Dr. José María Muñoz Muñoz

2000

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Facultad de Ciencias

Departamento de Electricidad y Electrónica

ESTUDIO DE LA DESACOMODACIÓN MAGNÉTICA EN GRANATES DE HIERRO-YTRIO POLICRISTALINOS

Memoria presentada por D. Carlos Torres Cabrera

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Valladolid, diciembre de 2000

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

Facultad de Ciencias

Departamento de Electricidad y Electrónica

ESTUDIO DE LA DESACOMODACIÓN MAGNÉTICA EN GRANATES DE HIERRO-YTRIO POLICRISTALINOS

Carlos Torres Cabrera

2000

Departamento de Electricidad y Electrónica
Facultad de Ciencias
Universidad de Valladolid
Prado de la Magdalena s/n
E-47071 Valladolid. SPAIN

D. José María Muñoz Muñoz, Profesor Titular de Electromagnetismo del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid

CERTIFICA:

Que el trabajo de investigación que se recoge en la presente Memoria, titulada *ESTUDIO DE LA DESACOMODACIÓN MAGNÉTICA EN GRANATES DE HIERRO-YTRIO POLICRISTALINOS*, y presentada por D. Carlos Torres Cabrera para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas, ha sido realizado en su totalidad bajo su dirección en el Área de Electromagnetismo del Departamento de Electricidad y Electrónica de la Universidad de Valladolid.

Y para que así conste, firmo la presente en Valladolid, a 19 de diciembre de 2000

Fdo. : J.M. Muñoz

En algún lugar debe haber un basural donde están amontonadas las explicaciones.
Una sola cosa inquieta en este justo panorama: lo que pueda ocurrir el día en que alguien consiga explicar también el basural.

Julio Cortázar

Para gozar el mañana hay que pelear el ahora.

Mario Benedetti

Quisiera dedicar este trabajo a todos aquellos que han querido permanecer a mi lado durante todo este tiempo y de manera especial a mi padre: su espíritu incansable de autoaprendizaje y su deseo inagotable de ampliar conocimientos frente a las mayores adversidades son el mejor ejemplo para todo aquél que quiera llegar a ser un buen científico.

El trabajo realizado durante estos años y reflejado en la presente Memoria nunca hubiera podido llegar a su fin sin la colaboración de muchas personas. Es para mí una enorme satisfacción hacer constar mi más sincero agradecimiento a todas ellas:

A mi tutor, Dr. D. José María Muñoz Muñoz, por su paciencia en los momentos difíciles así como por sus innumerables consejos y enseñanzas, con los que he aprendido más que con muchos libros juntos.

A mis compañeros del Departamento, y especialmente al Dr. D. Carlos de Francisco Garrido, al Dr. D. Pablo Hernández Gómez y al Dr. D. Oscar Alejos Ducal, por sus numerosas ayudas, así como por conseguir un ambiente de trabajo tan agradable gracias a tantos buenos ratos.

Al Profesor Dr. D. Arnaldo González-Arias, de la Universidad de la Habana, por sus explicaciones y consejos en el análisis de los termogramas.

Al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid por la obtención de los espectros de difracción de rayos X.

A los compañeros del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Salamanca por su interés en este trabajo y por los buenos momentos compartidos.

A mis padres y a mis hermanos, por todo lo que significan para mí.

A mis amigos, compañeros de tantas batallas, por estar siempre ahí.

A mi “pequeña” Gran Ilusión de cada día.

A todos, gracias.

ÍNDICE

Pág.

PRÓLOGO i

CAPÍTULO 1: **FENÓMENOS DE *AFTER-EFFECT* MAGNÉTICO**

1.1 Introducción 1

1.2 Anisotropía magnética 2

1.3 Descripción fenomenológica 8

1.3.1 Viscosidad magnética 11

1.3.2 Relajación de tipo Jordan 11

1.3.3 Relajación de tipo Richter 12

1.3.4 Desacomodación magnética 12

1.3.4.1 Formalismo general 18

1.3.4.2 Técnicas de análisis de los resultados experimentales 21

1.4 Aproximación microscópica 27

1.5 Dinámica de las paredes de Bloch 34

CAPÍTULO 2: **FERRITAS CON ESTRUCTURA DE GRANATE**

2.1 Introducción 41

2.2 Estructura cristalina 41

2.2.1 Defectos cristalinos 51

2.2.2 Sustitución de cationes 53

2.3 Comportamiento magnético 56

2.3.1 Magnetización 58

2.4 Diagramas de fase 67

2.5 Principales aplicaciones 74

CAPÍTULO 3: **TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

3.1 Introducción 81

3.2 Métodos de preparación de muestras policristalinas 81

3.2.1 Mezcla de los óxidos 82

3.2.2 Compactación 83
3.2.3 Sinterización 84
3.2.4 Técnicas especiales 87
3.3 Obtención de las muestras 89
3.3.1 Equipo de termogravimetría 92
3.3.1.1 Microbalanza 92
3.3.1.2 Horno 93
3.3.1.3 Controlador CS92 95
3.3.2 Termogravimetría 96
3.3.2.1 Presentación de resultados 97
3.3.2.2 Interpretación de datos 100
3.3.3 Relación de muestras elaboradas 102
3.4 Medida de la relajación magnética 106
3.4.1 Descripción del equipo de medida 108
3.4.1.1 Unidad de medida 111
3.4.1.2 Unidad de desimanación 114
3.4.1.3 Unidad de control de temperatura 115
3.4.1.4 Unidad de control 115
3.5 Difracción de rayos X 117

CAPÍTULO 4: **RESULTADOS EXPERIMENTALES**
4.1 Introducción 119
4.2 Termogravimetría 119
4.2.1 Muestras dopadas con estaño 125
4.2.2 Muestras dopadas con silicio 132
4.3 Difracción de rayos X 137
4.4 Permeabilidad inicial 141
4.4.1 Muestras dopadas con estaño 152
4.4.2 Muestras dopadas con silicio 157
4.4.3 Muestras dopadas con calcio 161
4.5 Espectros de isócronas 164
4.5.1 Muestras sin dopar 164
4.5.2 Muestras dopadas con estaño 176
4.5.3 Muestras dopadas con silicio 180
4.5.4 Muestras dopadas con calcio 185

CAPÍTULO 5: **ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

5.1 Resultados previos en ferritas espinelas 189

5.2 Análisis de espectros de isócronas.....193

5.3 Discusión de los resultados.....197

5.3.1 Muestras sin dopar 197

5.3.1.1 Influencia de la frecuencia de medida 204

5.3.2 Muestras dopadas con estaño 215

5.3.3 Muestras dopadas con silicio 226

5.3.4 Muestras dopadas con calcio 237

PRINCIPALES APORTACIONES Y CONCLUSIONES.....241

BIBLIOGRAFIA.....245

PRÓLOGO

En el marco del magnetismo de los materiales, los fenómenos físicos conocidos como *after-effect* magnético representan una de las fuentes de información más importantes en su estudio, tanto en aquellos con estructura cristalina como incluso en amorfos, tal y como revelan numerosos trabajos realizados en las últimas décadas. Su origen, asociado con la dinámica de paredes entre dominios condicionada por la evolución temporal de la distribución de los iones y defectos de la estructura, los convierten en un valioso método para el estudio de los procesos de imanación. En este sentido, la técnica más empleada para visualizar estos fenómenos es la denominada desacomodación magnética, que consiste en el estudio de la evolución temporal de la susceptibilidad magnética reversible del material tras ser sometido a un proceso de desimanación.

Este tipo de estudios ha sido frecuentemente realizado en ferritas con estructura de espinela, en particular en la magnetita tanto pura como con diversas sustituciones. En todos estos trabajos se muestra la relación directa de los procesos de *after-effect* con la presencia de cationes divalentes de hierro y vacantes en la red cristalina. Estas mismas conclusiones han sido obtenidas en trabajos relativos a ferritas con estructura hexagonal, pero, sin embargo, son muy escasos los estudios de esta índole en aquellas con estructura de granate.

Estos materiales, y en particular los granates de ytrio-hierro, usualmente conocidos en la literatura como YIG, han resultado ser de gran interés tecnológico debido a sus propiedades. Concretamente, están caracterizados por resistividades eléctricas muy altas por lo que presentan muy pocas pérdidas por corrientes inducidas, pudiendo operar a frecuencias muy elevadas, del orden de microondas. Por estos motivos, es

muy frecuente encontrar este tipo de materiales en dispositivos tales como filtros y resonadores sintonizables, osciladores de gran ancho de banda, giradores, circuladores o desfasadores. En la actualidad, también se comienza a utilizar estos materiales como núcleos magnéticos capaces de trabajar a frecuencias superiores a las convencionales en este tipo de dispositivos. Puesto que los fenómenos de relajación magnética condicionan la dinámica de la imanación, su análisis resulta de gran utilidad para las aplicaciones descritas. Por otra parte, los fenómenos de *after-effect* constituyen una de las principales fuentes de pérdidas de tipo magnético en estos materiales. Este hecho, indeseable para una aplicación industrial, añade un motivo más de interés para su estudio además de los ya mencionados anteriormente.

No obstante, debe tenerse en cuenta que la estructura de los granates resulta ser extraordinariamente compleja y abierta, de forma que una gran variedad de iones puede entrar a formar parte de la misma. De esta manera, muchas de sus propiedades, tanto eléctricas como magnéticas, pueden forzarse a los valores deseados para una concreta aplicación práctica mediante la introducción de determinados iones en las cantidades necesarias. Sin embargo, en muchos de los casos no existe aún una explicación razonable que justifique tales variaciones. Por estos motivos, nuestro objetivo en este trabajo ha consistido en la preparación de diversas muestras de YIG policristalino en las que se ha estudiado de forma exhaustiva la desacomodación magnética y en particular su dependencia tanto con la frecuencia de medida como con el tipo de impurezas añadidas a la estructura cristalina.

El trabajo desarrollado dentro del contexto descrito anteriormente, aparece reflejado en la presente Memoria, que hemos estructurado en cinco capítulos. En el primero de ellos se realiza un estudio de los diferentes fenómenos de *after-effect* magnético y su relación con la relajación de la anisotropía inducida. Dentro de ello, nuestro análisis se centra en la desacomodación magnética, tanto en el formalismo general utilizado para su descripción, como en las principales técnicas para su medida. El capítulo se completa con una aproximación a nivel

microscópico de dicho fenómeno, así como una breve descripción de la dinámica de las paredes entre dominios a la que estos procesos dan lugar.

En el segundo capítulo se presentan las principales características de los materiales ferrimagnéticos con estructura de granate, en particular de los de hierro e ytrio (YIG) objeto de nuestro trabajo. Por un lado, se estudia con detalle su estructura cristalina, incluyéndose la presencia de defectos en la red, ya sean intrínsecos como vacantes o intersticiales o extrínsecos como impurezas y sustituciones. Por otro lado, se hace lo propio con el comportamiento magnético derivado de su estructura, revisándose las principales teorías que dan cuenta de las variaciones de la magnetización de las diferentes subredes con la incorporación de iones no magnéticos. Finalmente se describen los diagramas de fase del sistema Fe_2O_3-FeO-$YFeO_3$ necesarios para la preparación de estos materiales, y se hace un breve resumen de las principales aplicaciones tecnológicas de los mismos.

Posteriormente, en el capítulo tercero, se exponen las diferentes técnicas experimentales empleadas. Primeramente se describe el método cerámico seguido para la fabricación de las muestras policristalinas utilizadas en este trabajo, para describir a continuación los equipos empleados para la sinterización de las mismas, en particular el sistema de termogravimetría. Finalmente, se muestra el funcionamiento del sistema de medida de la desacomodación magnética y se describe brevemente la técnica de medida de difracción de rayos X, utilizada como herramienta auxiliar para la caracterización de la estructura cristalina de las muestras.

El capítulo cuarto se dedica a la presentación de los diferentes resultados experimentales. Se exponen los termogramas obtenidos así como los espectros de difracción de rayos X, lo que nos permite realizar algunas consideraciones sobre la composición y la estructura de las distintas muestras. A continuación se muestran de forma sistemática las curvas de la evolución de la permeabilidad inicial, tanto de su parte real como de su parte imaginaria, y los espectros de isócronas obtenidos de la medida de la desacomodación magnética. En ambos tipos de

representaciones se muestra de forma detallada la dependencia de las diferentes magnitudes con la frecuencia de medida por ser ésta un factor determinante en el estudio de estos materiales.

Finalmente, en el último capítulo se realiza el análisis y la discusión de estos resultados, con el objeto de aproximarnos al origen de los diferentes procesos de relajación hallados. Para ello se ha efectuado el ajuste numérico de los mismos en términos de distribuciones de energías de activación. Previamente a este análisis se recuerdan los resultados de desacomodación encontrados en la magnetita policristalina, lo que nos servirá de referencia para los obtenidos en nuestros materiales. La Memoria se completa con una relación alfabética de las referencias bibliográficas mencionadas en el texto.

Valladolid, diciembre de 2000

1

FENÓMENOS DE *AFTER-EFFECT* MAGNÉTICO

1.1 - INTRODUCCIÓN

Experimentalmente puede comprobarse que, al variar de forma brusca el campo magnético aplicado sobre determinados materiales, la magnetización de los mismos sufre un retraso temporal en alcanzar su nuevo valor de equilibrio. Este retraso resulta ser mucho mayor que el asociado a procesos de relajación debidos a pérdidas en el material por corrientes de Foucault o histéresis magnética. Este tipo de fenómenos, que pueden ser responsables de la mayor fuente de pérdidas en ciertos materiales ferro o ferrimagnéticos, reciben el nombre de *after-effect* magnético.

En el estudio de las propiedades magnéticas resulta generalmente apropiado separar formalmente la estructura del material en dos subsistemas. Por un lado, tendríamos el subsistema red, entendido como la disposición espacial de los diferentes iones que forman el material. Por otro, el subsistema magnético, constituido por los momentos magnéticos responsables de la magnetización del material. El acoplamiento entre ambos subsistemas da lugar a lo que entendemos como anisotropía magnética, de manera que los momentos magnéticos tienden a alinearse respecto a las direcciones de fácil imanación. De esta forma, cuando varía de forma brusca algún parámetro externo (campo magnético aplicado, temperatura, tensiones mecánicas...), el sistema global tenderá hacia una nueva situación de equilibrio y la velocidad de dicha evolución estará limitada por el proceso más lento, generalmente dado por la redistribución interna de los iones de la red. Por lo tanto, en este tipo de relajaciones la acomodación entre ambos subsistemas se lleva a cabo a

través de cambios en la configuración local de iones y/o sus valencias, impurezas, vacantes...

Para poder evaluar esta evolución es necesario estudiar las diferentes contribuciones a la energía libre del sistema que viene dada por la siguiente expresión (Krupicka, 1975):

$$F = F_0 + \int (f_c + f_{mc} + f_{ms} - \vec{M} \cdot \vec{H}) dv \qquad (1.1)$$

donde F_0 es un término asociado exclusivamente con la estructura cristalina, y por tanto independiente del subsistema magnético, mientras que el resto de términos hacen referencia a las densidades de energía de canje, magnetocristalina, magnetostrictiva y magnetoestática, respectivamente. De los anteriores términos son de especial interés en nuestro caso las diferentes contribuciones a la anisotropía del material.

1.2 - ANISOTROPÍA MAGNÉTICA

En su descripción más general, la anisotropía hace referencia al hecho de que la energía asociada a un material magnético depende de la dirección de la imanación. Este fenómeno da lugar a la existencia de ciertas direcciones de mínima energía conocidas como direcciones de fácil imanación. Dentro de la anisotropía magnética se engloban diversas contribuciones, resultando de especial interés en nuestro caso la anisotropía magnetocristalina, la magnetostrictiva y la inducida.

Anisotropía magnetocristalina: el momento magnético de un ión no puede girar libremente, sino que está condicionado por las interacciones con la red cristalina. Este tipo de anisotropía está fuertemente relacionada con la simetría del cristal y puede ser explicada en términos de la interacción entre los dipolos a través de la red según el modelo de pares de Van Vleck (Van Vleck, 1937). En el caso de un cristal cúbico la densidad de energía de anisotropía magnetocristalina se puede expresar como:

$$f_{mc} = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 \qquad (1.2)$$

siendo (α_1, α_2, α_3) los cosenos directores del vector magnetización respecto a los ejes cristalográficos y K_1 y K_2 las constantes de anisotropía que dependen del material y de la temperatura. De todas las posibles relaciones entre ambas constantes, el mínimo de la energía magneto-cristalina f_{mc} para una estructura cúbica sólo puede verificarse para tres posibles orientaciones de la magnetización (Smit, 1965) : los ejes del cubo [100], las diagonales de las caras [110] o la diagonal del cubo [111]. En función de las relaciones entre las constantes de anisotropía los ejes fáciles se obtendrán para alguna de las anteriores direcciones, y así se tiene:

$K_1 \geq 0 \quad \Rightarrow$ eje fácil [100]
$0 \geq K_1 \geq -(K_2/2) \quad \Rightarrow$ eje fácil [110]
$K_1 \leq -(K_2/3) \quad \Rightarrow$ eje fácil [111]

En el caso del YIG a temperatura ambiente, K_1 tiene un valor relativamente pequeño ($K_1 \approx -6.3 \cdot 10^2$ J·m^{-3}) y K_2 un valor pequeño en torno a $-2.3 \cdot 10^{-4}$ J·m^{-3} (Pearson, 1962), por lo que el eje fácil corresponde al eje [111], situación que se mantiene para todo el rango térmico de estabilidad de la fase granate. En la figura 1-1 podemos observar la variación de la constante K_1 con la temperatura. Los puntos experimentales fueron obtenidos a través de medidas de resonancia ferrimagnética (Rodrigue, 1960) mientras que la línea continua está calculada mediante el modelo del ión único que veremos en la sección 1.4. Otros autores (Euler, 1967) señalan que los diferentes tratamientos térmicos sobre una muestra de YIG no tienen apenas influencia en el valor de la constante K_1, aunque si la tengan en el valor de la magnetización de saturación.

Por otra parte la sustitución de parte de los iones Fe^{3+} en la red cristalina del granate modificará los valores de las constantes de anisotropía dependiendo de la configuración electrónica del ión incorporado y su posición en la estructura cristalina, es decir, en función de las magnitudes relativas de las interacciones atómicas. De esta forma, la

incorporación de estos dopantes en posiciones tetraédricas dará lugar a una contribución negativa en la constante K_1, mientras que en posiciones octaédricas la contribución será positiva (Winkler, 1981), resultado que también se cumple en el caso de la presencia de iones ferrosos en la red cristalina.

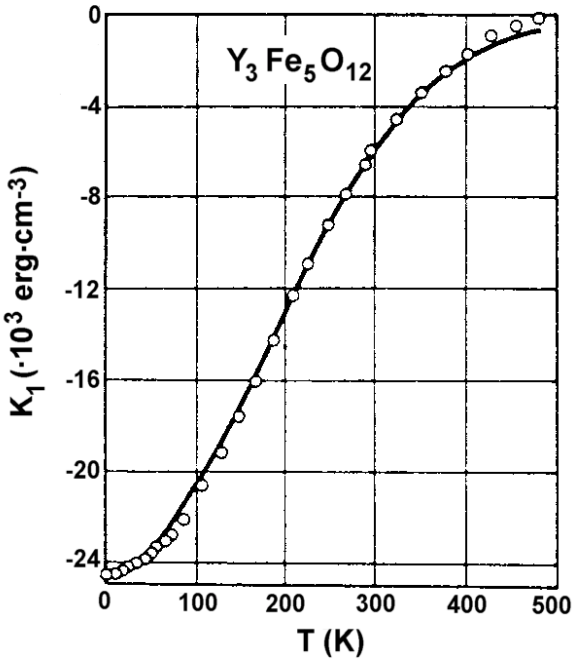

Figura 1-1 : Dependencia con la temperatura de la constante de anisotropía K_1 para el YIG

En el equilibrio la magnetización se orientará según este eje fácil, de forma que si es separada ligeramente de dicha posición (una pequeña deflexión $\Delta\varphi$) experimentará un par recuperador dado por :

$$\Gamma = \left(\frac{\partial f_{mc}}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=\Delta\varphi} = \left(\frac{\partial f_{mc}}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=0} + \left(\frac{\partial^2 f_{mc}}{\partial \varphi^2}\right)_{\varphi=0} \cdot \Delta\varphi \qquad (1.3)$$

Teniendo en cuenta que la posición de equilibrio dada por $\varphi=0$ tendrá una primera derivada nula se obtendrá :

$$\Gamma = \left(\frac{\partial f_{mc}}{\partial \varphi}\right)_{\varphi=\Delta\varphi} = \left(\frac{\partial^2 f_{mc}}{\partial \varphi^2}\right)_{\varphi=0} \cdot \Delta\varphi \qquad (1.4)$$

La acción de este par suele ser representada mediante un campo magnético equivalente H_k al que se conoce como campo de anisotropía, que vendrá dado por :

$$M_s H_k \operatorname{sen}\varphi \cong M_s H_k \Delta\varphi \tag{1.5}$$

por lo tanto :

$$M_s H_k \Delta\varphi = \left(\frac{\partial^2 f_{mc}}{\partial\varphi^2}\right)_{\varphi=0} \cdot \Delta\varphi \;\Rightarrow\; H_k = \frac{1}{M_s}\left(\frac{\partial^2 f_{mc}}{\partial\varphi^2}\right)_{\varphi=0} \tag{1.6}$$

En el caso particular de que la dirección fácil corresponda al eje [111], como es el caso del YIG, este campo de anisotropía se expresa como :

$$H_k = \frac{-\left(\frac{4}{3}K_1 + \frac{4}{9}K_2\right)}{M_s} \tag{1.7}$$

Teniendo en cuenta los valores de las constantes de anisotropía del YIG antes mencionadas, se obtiene un campo de anisotropía en la dirección [111] de unos 5250 $A \cdot m^{-1}$.

<u>*Anisotropía magnetostrictiva :*</u> es el resultado del acoplamiento entre los subsistemas magnéticos y la red, de forma que un cambio en uno de ellos se traduce en una modificación del otro. Es decir, si alteramos el estado de magnetización de un material se produce una variación en el tamaño del mismo (usualmente en torno al 0.001%), e, inversamente, la aplicación de tensiones mecánicas afectará al estado de magnetización del material, lo que se conoce como efecto magnetostrictivo inverso.

Cuando la magnetostricción tiene lugar de forma isótropa, su densidad de energía puede escribirse como:

$$f_{ms} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma \operatorname{sen}^2\vartheta \tag{1.8}$$

donde λ es la constante magnetostrictiva, σ la tensión aplicada y ϑ el ángulo entre la magnetización y la dirección de la tensión. Conforme a su expresión, se puede considerar que esta energía introduce una anisotropía uniaxial (ya que depende del ángulo de la magnetización respecto a un determinado eje definido por la tensión) con una constante de anisotropía efectiva dada por $(3/2)\lambda\sigma$.

Anisotropía inducida : algunos materiales presentan una anisotropía de tipo uniaxial cuando son sometidos a diferentes tratamientos en presencia de campos magnéticos suficientemente intensos. Esta contribución adicional es conocida en la literatura como anisotropía inducida y su energía asociada suele ser incluida dentro de la densidad de energía magnetocristalina f_{mc}. Algunos de los tratamientos que pueden provocarla son :

- Recocido magnético (*magnetic annealing*) : aparece al calentar un material en presencia de un campo magnético (tratamiento termomagnético).
- Recocido mecánico (*stress annealing*) : es el resultado de aplicar tensiones a un material durante un tratamiento térmico.
- Irradiación magnética : se produce al irradiar un material con partículas de alta energía bajo la acción de un campo magnético aplicado.

El caso que más nos interesa en nuestro estudio es el primero, que consiste en la propiedad que tienen algunos materiales por la que al ser calentados por debajo de la temperatura de Curie bajo la acción de un campo magnético y posteriormente enfriados a temperatura ambiente, desarrollan una anisotropía uniaxial en la dirección del campo aplicado. Es decir, pueden ser más fácilmente imanados en esta dirección tras este tratamiento que con anterioridad al mismo. Así, si $\beta=(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ representa la dirección de este campo a través de sus cosenos directores, la densidad de energía de anisotropía inducida en el caso de un cristal cúbico viene dada por (Néel, 1954) :

$$f_u = -F\left(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2\right) - G\left(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1\right) \qquad (1.9)$$

siendo los α_i los cosenos directores de la imanación. Teniendo en cuenta que la energía libre del sistema siempre debe disminuir al acercarse a una situación de equilibrio las constantes F y G deben ser ambas positivas. En el caso de policristales, promediando en función del ángulo de la dirección del campo, se obtiene una expresión uniaxial dada por (Krupicka, 1982) :

$$f_u = k_u \cos^2 \theta \tag{1.10}$$

donde

$$k_u = \frac{2}{5}F + \frac{3}{5}G \tag{1.11}$$

siendo θ el ángulo medido respecto a la dirección del campo magnético de *"annealing"* al que se ha sometido al policristal. El procedimiento experimental más simple para determinar los valores de las constantes F y G consiste en medir a una temperatura dada la evolución temporal isoterma del par de fuerzas (relajación de la anisotropía) después de que el sistema magnetizado en una dirección ya estabilizada $\beta=(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$ es obligado a cambiar bruscamente a otra dirección $\alpha=(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$. Eligiendo adecuadamente las direcciones β y α se pueden separar los efectos de las constantes F y G.

Sin embargo, el concepto de anisotropía inducida es más general y se habla de ella incluso sin la aplicación de ningún campo magnético externo. En este caso la dirección β de (1.9) correspondería a una de las direcciones fáciles del cristal. En definitiva es como si el campo magnético que aplicáramos en este caso coincidiese con el campo magnético de anisotropía magnetocristalina H_k definido en (1.6). En el caso de que la dirección fácil sea $\beta=(1,1,1)$, como es la situación del YIG, la expresión (1.9) resultaría :

$$f_u = -\left(\frac{G}{3}\right)\left(\alpha_1\alpha_2 + \alpha_2\alpha_3 + \alpha_3\alpha_1\right) \tag{1.12}$$

Incluso en aquella situación en la que G=0, como ocurre en algunas ferritas, existe una contribución extra a la anisotropía magnetocristalina, a

la que se sigue denominando anisotropía inducida, y que es debida a la aparición de defectos (ver sección 2.2.1) en las muestras. En definitiva, está asociada a la formación de configuraciones locales que interaccionan de forma anisotrópica con la magnetización. Sobre este fenómeno volveremos más adelante durante este capítulo.

1.3 - DESCRIPCIÓN FENOMENOLÓGICA

El tipo de respuesta de un material magnético ante una perturbación externa que conduzca a una nueva situación de equilibrio puede diferir enormemente de un material a otro en función del proceso de relajación involucrado, la temperatura, etc... En general, todos los procesos conocidos como *after-effect* magnético son indeseables desde el punto de vista técnico aunque, por el contrario, proporcionan una valiosa información que puede clasificarse en tres tipos:

- Ordenamiento local y su origen, y eventualmente, las magnitudes del acoplamiento elemental por anisotropía.
- Cinética y mecanismos fundamentales de procesos de difusión.
- Influencia de la anisotropía inducida en los procesos de magnetización.

Este tipo de fenómenos son conocidos desde hace bastante tiempo. En 1934, Webb y Ford (Webb, 1934) ya estudiaron la variación temporal de la permeabilidad magnética en corriente alterna de diversos núcleos magnéticos. Snoek asoció estas pérdidas (Snoek, 1938) a la difusión de impurezas en el cristal ferromagnético, concretamente de átomos de carbono en la red de hierro. El primero en elaborar una teoría sobre la desacomodación y sobre los fenómenos de *after-effect* fue Néel (Néel, 1950 y 1952), quien asoció la existencia de estos fenómenos con el movimiento de las paredes de Bloch conteniendo impurezas en su interior.

En la tabla 1-1 se presenta un resumen de los fenómenos de *after-effect*, cuyo estudio más detallado fue realizado por Krupicka y Zaveta (Krupicka, 1975). En esta tabla los tres primeros procesos aparecen en muestras homogéneamente magnetizadas de modo que la anisotropía inducida puede considerarse constante en todo su volumen. Los restantes están relacionados con procesos de estabilización de las paredes entre dominios.

Tipo de *after-effect*	**Propiedad física característica**
Relajación de la anisotropía inducida	Par de fuerzas adicional debido al *annealing* magnético que varía en el tiempo al girar el campo magnético exterior aplicado.
Histéresis rotacional	Amortiguamiento de la rotación uniforme debido al par asociado a la anisotropía inducida.
Ensanchamiento del ancho de línea de la resonancia ferromagnética	Amortiguamiento de la precesión uniforme, con máximos en el ancho de línea dependientes de la frecuencia.
Viscosidad magnética	Evolución temporal de la magnetización tras cambiar el campo aplicado, debido a la gradual estabilización de la paredes de Bloch.
Desacomodación / acomodación magnética	Decremento / incremento temporal de la permeabilidad inicial debido a la progresiva estabilización de las paredes entre dominios.
Formas especiales del ciclo de histéresis	Estabilización y desestabilización de la orientación de la magnetización en los dominios y las paredes, así como su influencia en los procesos de magnetización irreversible
Pérdidas magnéticas en campos a.c.	Amortiguamiento de la movilidad de las paredes, con máximos en la tangente de pérdidas en función de la frecuencia y la temperatura

Tabla 1-1 : Fenómenos de after-effect relacionados con la anisotropía inducida.

Como es sabido, según la teoría de Weiss, los materiales ferro y ferrimagnéticos están divididos en dominios dentro de los cuales la magnetización tiene un valor constante e igual al de saturación del material. Estos dominios están separados por las denominadas paredes de Bloch, en las cuales la magnetización cambia su orientación entre los dominios adyacentes que separa (Chih-Wen, 1986).

Por otra parte, en toda muestra real tanto monocristalina como policristalina, existen defectos que dan lugar a configuraciones locales (con simetría local diferente de la global del cristal) que interaccionan de forma anisotrópica con la magnetización. En un cierto rango de temperaturas estos defectos podrán moverse en una escala de tiempos razonable. Según la teoría de Néel, si estas temperaturas son inferiores a la de Curie, dichas impurezas se alojarán en los diferentes lugares intersticiales siguiendo el principio de mínima energía, de acuerdo con la dirección de la magnetización espontánea. Este reordenamiento de los defectos precisa de un tiempo hasta alcanzar el equilibrio termodinámico. Si por un proceso exterior (como puede ser el de la desimanación) varía bruscamente la dirección de la magnetización, se produciría un incremento en la energía del sistema (puesto que los defectos aún no estarían en las nuevas posiciones de mínima energía), a través de un nuevo término que Néel denominó energía de estabilización.

Teniendo en cuenta que, como es obvio, al variar el campo magnético aplicado sobre un material ferro o ferrimagnético cambiará su estado magnético, existen dos técnicas fundamentales para la medida de los procesos de *after-effect* magnético :

- medida de la evolución de la magnetización **M** del material producida por un campo magnético **H** constante. El tipo de relajación observado se denomina viscosidad magnética.

- medida de la susceptibilidad $\chi(t)$ o la permeabilidad $\mu(t)$ magnética mediante la aplicación de un determinado campo alterno **H**, técnica conocida como desacomodación magnética. Si la amplitud del campo de medida es comparable al campo coercitivo H_C, podemos alcanzar la zona irreversible de la susceptibilidad del material y en este caso se habla de las relajaciones de tipo Jordan. Si, por el contrario, el campo de medida es suficientemente pequeño, sólo estaremos observando la parte reversible de la susceptibilidad, y estaremos ante las denominadas relajaciones de tipo Richter.

1.3.1 - VISCOSIDAD MAGNETICA

Se manifiesta como un retraso en la magnetización del material cuando el campo magnético exterior aplicado varía bruscamente, teniendo su origen en la gradual estabilización de las paredes de Bloch. Para una variación del campo en forma de escalón, la evolución temporal de la magnetización se puede ajustar para la mayoría de los materiales y en un determinado intervalo de tiempo por una expresión del tipo:

$$M(t) = M_0 \cdot \left(1 + \frac{t}{t_0}\right)^{-n} \qquad (1.13)$$

válida para $t >> t_0$, donde $M_0 \sim M(t)$, t_0 es una constante y $n \approx 1.5$.

1.3.2 - RELAJACIÓN DE TIPO JORDAN

Este fenómeno, está asociado a los desplazamientos irreversibles de las paredes debidos a las fluctuaciones térmicas del sistema de spin del material (Kronmüller, 1968). Cuando se aplica un campo exterior, las paredes de Bloch se encuentran en un estado metaestable de equilibrio dentro de un determinado pozo de potencial. Estas paredes son capaces de acceder a otro pozo más profundo, adyacente del actual, mediante fluctuaciones térmicas del sistema de spin. Para ello es necesario que dichas fluctuaciones aporten la energía necesaria para superar la barrera de potencial que separa ambos pozos efectuando lo que se conoce como un salto de Barkhausen. Dicho salto es más favorable en el sentido que favorece el campo aplicado, con lo cual la magnetización aumenta, y el desplazamiento realizado por la pared resulta ser irreversible. Los resultados obtenidos experimentalmente se ajustan con suficiente corrección mediante expresiones del tipo:

$$M(t) = M_i + S \cdot \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \qquad (1.14)$$

donde S es una constante proporcional a la susceptibilidad irreversible, M_i es la magnetización instantánea en t=0, y t_0 es el tiempo característico.

Cuando el campo aplicado es comparable al campo coercitivo del material, se comprueba teóricamente que la constante S depende del campo H aplicado, siendo máxima cuando $H=H_C$. Por último, cabe señalar que este fenómeno es de tipo general y aparece en todos los materiales.

1.3.3 - RELAJACION DE TIPO RICHTER

Este tipo de fenómenos, fuertemente dependientes de la temperatura, fue observado por primera vez por Richter (Richter, 1937) mientras trabajaba con α-Fe con impurezas de carbono. Está asociada a la presencia de defectos o impurezas en el material que interaccionan con la magnetización espontánea. Debido a esta energía de interacción los defectos evolucionan hacia posiciones de equilibrio energéticamente más favorables mediante saltos de las correspondientes barreras de potencial. Este tipo de procesos son, por tanto, térmicamente activados y totalmente reversibles. Por lo tanto, a medida que el tiempo transcurre, la movilidad de las paredes del material disminuye hacia el valor estacionario, disminución que puede medirse experimentalmente a través de la variación de la susceptibilidad o de la permeabilidad inicial.

1.3.4 - DESACOMODACIÓN MAGNÉTICA

Se entiende por desacomodación magnética al fenómeno por el cual la permeabilidad inicial disminuye con el tiempo después de someter a la muestra en estudio a un proceso de desimanación. Como ya se ha

comentado, la existencia de defectos en la red cristalina da lugar a la aparición de configuraciones locales de anisotropía inducida, lo que supone una ruptura de la simetría traslacional de la pared. Por lo tanto, se producirá una interacción entre dichos defectos y la magnetización espontánea, originando un incremento de la energía libre que da lugar a los fenómenos de relajación y estabilización de dichas paredes.

Por todo lo dicho, es evidente que estos fenómenos tendrán especial importancia en el caso de las paredes de Bloch puesto que en ellas la magnetización cambia gradualmente de orientación entre las direcciones de los dominios que separa. De esta forma, cuando una causa externa fuerza a las paredes de Bloch a desplazarse (como por ejemplo al realizar un proceso de desimanación), cambiarán las direcciones locales de la magnetización dentro de la pared, con lo cual se producirá un incremento adicional de su energía libre debido a la anisotropía inducida. El sistema alcanzará el equilibrio mediante una evolución dinámica de los defectos de forma que se minimice la energía de anisotropía inducida f_u y la energía libre del cristal. Resumiendo, la existencia de defectos da lugar a configuraciones locales de anisotropía inducida que producen un incremento de la energía libre de las paredes de Bloch cuando éstas se mueven; es decir, los defectos dificultan y ralentizan el movimiento de las paredes. Esta disminución de su movilidad puede reflejarse macroscópicamente en una disminución en el tiempo de la permeabilidad del material.

Puesto que la permeabilidad inicial es un parámetro que permite técnicas de medida más sencillas que otros, el análisis de la desacomodación magnética es la más utilizada en estudios de *after-effect*. Por otra parte, esta técnica se ha revelado como una potente herramienta de estudio acerca de la dinámica de los defectos en la red cristalina y, en general, de las interacciones fundamentales en los sistemas magnéticos (de Francisco, 1987a). Además, la medida de la desacomodación magnética no sólo se ha aplicado al estudio de materiales con estructura cristalina, sino también en amorfos magnéticos (Kronmüller, 1983), así como técnica de

alta sensibilidad para la detección de pequeñas concentraciones de impurezas (Kronmüller, 1968).

Para formalizar las ideas anteriormente expuestas, podemos describir la energía de interacción entre los defectos de la red y la magnetización espontánea para una determinada configuración q como $f_k^q(\alpha)$, donde $\alpha\equiv(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ son los cosenos directores de la magnetización. Suponiendo que las energías correspondientes a las diferentes configuraciones sean aditivas, la energía de anisotropía total (en ausencia de grandes presiones mecánicas) será (Krupicka, 1975):

$$F^{tot}(\alpha,\beta) = F_k(\alpha) + F_u(\alpha,\beta) = \sum_q N_q(\beta) f_k^{\,q}(\alpha) \qquad (1.15)$$

siendo F_k la contribución de anisotropía magnetocristalina y F_u la correspondiente a la anisotropía inducida. Para ello se ha definido β como la dirección del vector magnetización durante la inducción de anisotropía, y $N_q(\beta)$ la probabilidad de ocurrencia de dicha configuración, o, dicho de otra forma, la concentración de cada configuración de defectos. Por otra parte, la evolución de las paredes de Bloch tras una desimanación es un proceso dinámico, de forma que las concentraciones de defectos de la ecuación (1.15) serán función del tiempo. Inicialmente, tras la desimanación, podemos considerar que los defectos se encuentran repartidos de forma aleatoria respecto a la nueva posición de las paredes de Bloch. Tras esta situación evolucionan, a fin de minimizar la energía del sistema, hacia las posiciones energéticamente más favorables, de forma que se alcanza una situación de equilibrio caracterizada por una cierta $N_q^e(\beta, T)$ para cada configuración. Si definimos las concentraciones de equilibrio como un vector dado por $\vec{N}^e=(N_1^e, N_2^e, ..., N_n^e)$, éste ha de verificar:

$$\frac{d\vec{N}^e}{dt} = 0 \qquad \text{para cada valor de } \beta \text{ y } T \qquad (1.16)$$

Un estado general de no equilibrio vendrá dado por un vector análogo expresado por $\vec{N}=(N_1, N_2, ...,N_n)$, que evolucionará hacia el

estado de equilibrio a lo largo del tiempo. Esta evolución puede llevarse a cabo a través de dos formas diferentes:

- **Relajación por orientación**: Consiste en una reorientación del eje de simetría del defecto anisotrópico sin que se produzca un desplazamiento espacial de su centro de gravedad.

- **Relajación por difusión**: el defecto evoluciona hacia mínimos de energía en el espacio y en el tiempo debido a la existencia de un gradiente de concentraciones. De este modo, se produce un movimiento de largo alcance del defecto en el interior de las paredes de Bloch.

En una situación más general se da el llamado "*after-effect* combinado", consistente en una relajación simultánea del defecto mediante ambos mecanismos.

En el caso de la relajación por difusión la dinámica de defectos puede obtenerse a través de la ecuación de Fick:

$$\frac{\partial \vec{N}(r,t)}{\partial t} + \nabla \vec{\rho} = 0 \qquad (1.17)$$

donde $\vec{\rho}$ sería la densidad de corriente de defectos. Este tipo de procesos se caracterizan por una constante de tiempo generalmente mucho mayor que la asociada a los procesos de orientación, estando relacionada con el tiempo que el defecto tarda en atravesar la pared de Bloch.

Para la relajación por orientación, se puede expresar la evolución temporal por una ecuación diferencial matricial:

$$\frac{d}{dt}(\vec{N} - \vec{N}^e) = -D(\vec{N} - \vec{N}^e) \qquad (1.18)$$

donde los elementos de la matriz D son las probabilidades de transición entre dos estados (N_1, N_2,..,N_g,...,N_m,..., N_n) y (N_1, N_2,..,N_{g-1},...,N_{m+1},..., N_n)

que se diferencian en la posición de una sola partícula. Esta ecuación diferencial se puede resolver obteniendo los autovalores λ^i y autovectores $\vec{v}^i$ de la matriz D, que serán la base del espacio de configuraciones de vectores de estados $\vec{N}$. En aquellos casos en los que D es hermítica, los autovalores son reales y la solución de (1.18) puede escribirse como:

$$\vec{N} - \vec{N}^e = \sum_i a^i \exp(-\lambda^i t)\vec{v}^i \qquad (1.19)$$

donde los a^i estarían determinados por las condiciones iniciales y los autovalores λ^i son los inversos de los tiempos de relajación τ^i que caracterizan el modo en que los defectos se aproximan a su configuración de equilibrio.

Sustituyendo esta solución en la ecuación (1.15) se obtiene para la energía total del sistema:

$$F^{tot}(\alpha,\beta,t) = \sum_q N_q{}^e(\beta) f_k{}^q(\alpha) + \sum_q \sum_i a^i(\beta)\exp(-\lambda^i t)\vec{v}^i f_k{}^q(\alpha) \qquad (1.20)$$

donde el primer sumando representa la energía en el equilibrio ($t\rightarrow\infty$) y el segundo describe la forma en que el sistema evoluciona hacia ese equilibrio, incluyendo por tanto la dependencia temporal de las anisotropías magnetocristalina e inducida. Comparando la anterior expresión con la ecuación (1.9) donde definíamos la anisotropía inducida podríamos obtener los valores F(t) y G(t) a partir de un modelo microscópico basándonos en la simetría de la red y los procesos de relajación del defecto y la red.

La evolución entre un estado (N_1, N_2,..,N_g,...,N_m,..., N_n) y otro (N_1, N_2,..,N_{g-1},...,N_{m+1},..., N_n) que se diferencian únicamente en la posición de un sólo defecto tiene lugar cuando dicho defecto es capaz de superar una determinada barrera de potencial, "saltando" por tanto de una posición a otra (figura 1-2). Este tipo de mecanismo depende fuertemente de la temperatura, de forma que la frecuencia de transición entre una posición u

orientación *i* a otra energéticamente más favorable *j* viene dada por la ecuación de Arrhenius:

$$\upsilon_{ij} = A_{ij} \cdot \exp\left(\frac{-Q_{ij}}{k_B T}\right) \tag{1.21}$$

donde A_{ij} es un factor preexponencial del orden de la frecuencia de Debye (10^{13} Hz) y Q_{ij} es la energía de activación del salto.

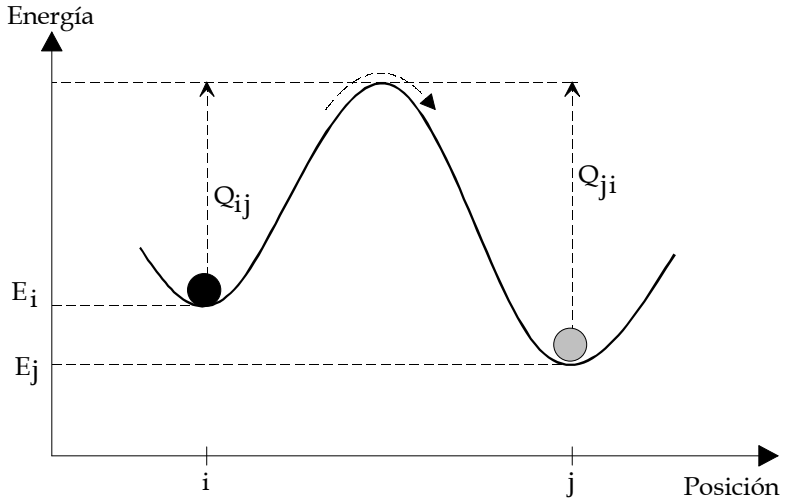

Figura 1-2 : Barrera de potencial para el defecto entre dos posiciones

De esta manera, la variación de la concentración de defectos en la orientación *i* puede expresarse en función de las frecuencias de salto υ_{ij} a los átomos vecinos como:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\sum_{j=1}^{N} N_i \upsilon_{ij} + \sum_{j=1}^{N} N_j \upsilon_{ji} \tag{1.22}$$

y utilizando notación vectorial llegaríamos a una ecuación similar a (1.18) donde ahora los τ_i se identificarían con el tiempo medio en el cual el defecto permanece en el pozo de potencial de la orientación *i* :

$$\tau_i = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N} \upsilon_{ij}} \tag{1.23}$$

1.3.4.1 - Formalismo general

De acuerdo con las ideas anteriormente expuestas, en los casos sencillos de desacomodación por orientación en los que predomina un conjunto de procesos térmicamente activados, la evolución temporal de la permeabilidad magnética resulta ser la correspondiente a una suma discreta de procesos exponenciales, de forma análoga al modo en que varía la energía de anisotropía :

$$\mu(t) = \mu(0) - \sum \Delta\mu_i \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau_i} \right) \right] \qquad (1.24)$$

donde $\mu(0)$ representa la permeabilidad para el instante t=0, $\Delta\mu_i$ es la amplitud del proceso de relajación *i*, y τ_i su tiempo de relajación. Es importante destacar que, desde un punto de vista puramente matemático, esta descomposición en procesos exponenciales no es única, de forma que pueden encontrarse diversos conjuntos de parámetros que reproducen igualmente la variación de la permeabilidad dada por la expresión (1.24). Por este motivo, es necesario tener en cuenta ciertas consideraciones teóricas sobre el fenómeno físico involucrado, de forma que los ajustes obtenidos den cuenta de la desacomodación observada.

En el caso de procesos activados térmicamente, el tiempo de relajación τ_i vendrá dado por la correspondiente ecuación de Arrhenius para la temperatura considerada T:

$$\tau_i = \tau_{0i} \cdot \exp\left(\frac{Q_i}{k_B T} \right) \qquad (1.25)$$

donde T es la temperatura absoluta, k_B es la contante de Boltzmann, Q_i la energía de activación del proceso de relajación *i* y τ_{0i} el denominado factor preexponencial.

En situaciones más generales, la anterior descripción no resulta adecuada y es necesario recurrir a una distribución continua de tiempos de relajación de forma que:

$$\mu(t) = \mu(0) - \left[\mu(0) - \mu_\infty\right] \cdot G(t) \tag{1.26}$$

donde G(t) es la función de relajación que tomará como valores extremos G(0)=0 y G(∞)=1. Para un determinado espectro de tiempos de relajación caracterizado por una función de distribución p(τ), la función de relajación toma la forma:

$$G(t) = \int_0^\infty p(\tau)\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right] d\tau \tag{1.27}$$

donde μ_∞ es la permeabilidad del material en el estado de equilibrio, es decir, completamente relajado. Bajo este planteamiento, el problema es determinar la función de relajación, o lo que es lo mismo, proponer una función de distribución p(τ) satisfactoria. Además, sabemos que estos tiempos de relajación dependen de la altura de la barrera energética que deben superar los defectos según la ley de Arrhenius, es decir, podremos establecer de manera general una relación entre dicha distribución de constantes de tiempo y una distribución de energías de activación en la forma:

$$p(Q)dQ = p(\tau)d\tau \tag{1.28}$$

Si, por ejemplo, el sistema presenta una única energía de activación Q_0, es decir, cuando $p(Q)=\delta(Q-Q_0)$, nos resultará una única constante de tiempo o tiempo de relajación τ_0 de modo que :

$$G(t) = 1 - e^{-t/\tau_0} \tag{1.29}$$

En cambio, si las energías de activación se distribuyen uniformemente entre dos valores Q_1 y Q_2 se llega a una distribución uniforme de tiempos de relajación que, con la condición de normalización

$$\int_0^\infty p(\tau)d\tau = 1 \tag{1.30}$$

conduce a una función de distribución logarítmica en la forma (Ohta, 1961):

$$p(\tau)d\tau = \frac{d(\ln\tau)}{\ln(\frac{\tau_2}{\tau_1})} \quad \text{para } \tau_1 < \tau < \tau_2$$

$$p(\tau) = 0 \quad \text{para } \tau < \tau_1 \text{ o para } \tau > \tau_2 \tag{1.31}$$

Con esta función de distribución de tiempos de relajación se obtiene una función de relajación:

$$G(t) = 1 + \frac{\left[E_i\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) - E_i\left(\frac{-t}{\tau_1}\right)\right]}{\ln\left(\frac{\tau_2}{\tau_1}\right)} \tag{1.32}$$

siendo E_i las denominadas integrales exponenciales de primer orden (Abramowitz, 1974), definidas como:

$$E_i(x) = \int_1^\infty \frac{\exp(-xu)}{u} du \tag{1.33}$$

En los instantes de tiempo tales que $\tau_1 << t << \tau_2$ esta dependencia temporal toma una forma logarítmica :

$$G(t) \approx 1 + \frac{C + \ln(t/\tau_2)}{\ln(\tau_1/\tau_2)} \tag{1.34}$$

En la tabla 1-2 (Alejos, 1997) se presenta un resumen de algunas de las distribuciones de constantes de tiempo o bien de energías de activación más utilizadas, indicando, en su caso, la función de relajación a la que dan lugar.

	p(Q) ó p(t)	**G(t)**
Delta de Dirac	$p(Q)=\delta(Q-Q_0)$	$1-e^{-t/\tau_0}$
Homogénea	$p(Q)=\frac{1}{Q_2-Q_1} \quad Q_1<Q<Q_2$	$1+\frac{\left[E_i\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)-E_i\left(-\frac{t}{\tau_1}\right)\right]}{\ln(\tau_2/\tau_1)}$
Gauss/ Wagner	$p(Q)=A\exp\left[\frac{(Q-Q_0)^2}{\Delta Q^2}\right]$ $Q_1<Q<Q_2$ $A=\left\{\int_{Q_1}^{Q_2}\exp\left[\frac{(Q-Q_0)^2}{\Delta Q^2}\right]\right\}^{-1}$	$\int_{Q_1}^{Q_1}\left[1-e^{-t/\tau(Q)}\right]p(Q)dQ$
Pareto	$p(\tau)=\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{-\nu} \quad 0<\nu<1 \quad \tau\geq\tau_0$	No definida en este caso
Exponencial	$p(Q)=\frac{1-\nu}{e^{-(1-\nu)Q_1}-e^{-(1-\nu)Q_2}}e^{-(1-\nu)Q}$ $Q_1<Q<Q_2$	$\int_{Q_1}^{Q_1}\left[1-e^{-t/\tau(Q)}\right]p(Q)dQ$
Lévy	$p(\tau,\nu) \quad 0<\nu<1$	$1-\exp\left[\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\nu}\right]$
Gamma	$p(\tau)=\frac{1}{\tau_0\Gamma(p)}\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{p-1}\exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right)$	$\int_0^{\infty}\left(1-e^{-t/\tau}\right)p(\tau)d\tau$
Polinómica	$p(Q)=\sum_n a_n Q^n$	$\int_{Q_1}^{Q_1}\left[1-e^{-t/\tau(Q)}\right]p(Q)dQ$

Tabla 1-2 : Funciones de relajación

1.3.4.2 - Técnicas de análisis de los resultados experimentales

Teniendo en cuenta la dependencia térmica de los procesos de relajación, la técnica utilizada para la medida de la desacomodación debe ser un procedimiento de espectroscopía térmica por el cual mediremos a diversas temperaturas la evolución temporal de la permeabilidad inicial, que en su forma más general puede ajustarse a una expresión del tipo (1.26). El proceso de medida debe concluir con la obtención de los

parámetros característicos del proceso de relajación involucrado, para lo cual existen diversas técnicas. Las más utilizadas son las llamadas **técnicas de correlación**, que permiten mejorar la relación señal-ruido y la resolución de diversas energías de activación. Mediante ellas, la señal isoterma es filtrada por una función de peso $\omega(t)$ de modo que la salida a cada temperatura puede escribirse como:

$$s(t_0, t_m, T) = \int_{t_0}^{t_m} \mu(t, T) \cdot \omega(t) \cdot dt \qquad (1.35)$$

donde $t_0 \leq t \leq t_m$ es el intervalo de tiempo de medida. Dependiendo de la función de peso escogida tendremos diversas posibilidades:

Técnica de las isócronas : es la más frecuentemente utilizada en estudios de desacomodación magnética y fue desarrollada inicialmente por Kronmüller y sus colaboradores (Kronmüller, 1970). Se caracteriza por una función de peso dada por:

$$\omega(t) = \delta(t - t_1) - \delta(t - t_2) \qquad (1.36)$$

donde δ es la función delta de Dirac y t_1 y t_2 son dos instantes de tiempo incluidos dentro del intervalo de medida. Con esta función, la salida de la correlación tomará la forma :

$$s(t_1, t_2, T) = \mu(t_1, T) - \mu(t_2, T) = \Delta\mu(t_1, t_2, T) \qquad (1.37)$$

que representa la variación de la permeabilidad entre los dos instantes de tiempo elegidos. Normalmente, el mejor método de visualizar este fenómeno se obtiene a partir de las denominadas curvas isócronas, que son la representación en función de la temperatura de la variación porcentual de la diferencia de permeabilidad entre dichos instantes de tiempo t_1 y t_2, es decir:

$$\frac{\Delta\mu(t_1, t_2, T)}{\mu(t_1, T)} = \frac{\mu(t_1, T) - \mu(t_2, T)}{\mu(t_1, T)} \quad (\%) \qquad (1.38)$$

El valor de t_1 está limitado por el tiempo de adquisición de los datos propio del equipo de medida a la frecuencia de trabajo utilizada, mientras que el de t_2 lo está por la duración total del proceso de medida de la desacomodación en el rango térmico elegido. Por este motivo, en la práctica suele ser habitual mantener t_1 fijo e igual a 1 ó 2 segundos medidos tras la desimanación, mientras que t_2 se va variando hasta un valor máximo (usualmente 128 s.), obteniéndose de esta forma las distintas curvas isócronas. Para aquella temperatura en la cual el tiempo de relajación es comparable al intervalo de tiempo de la isócrona t_2-t_1, esta curva exhibe un máximo. Como ejemplo de esta técnica puede observarse en la figura 1-3 la variación experimental de la permeabilidad inicial de la muestra BYIG2 (YIG sinterizado en CO_2 a 1420ºC) junto a sus

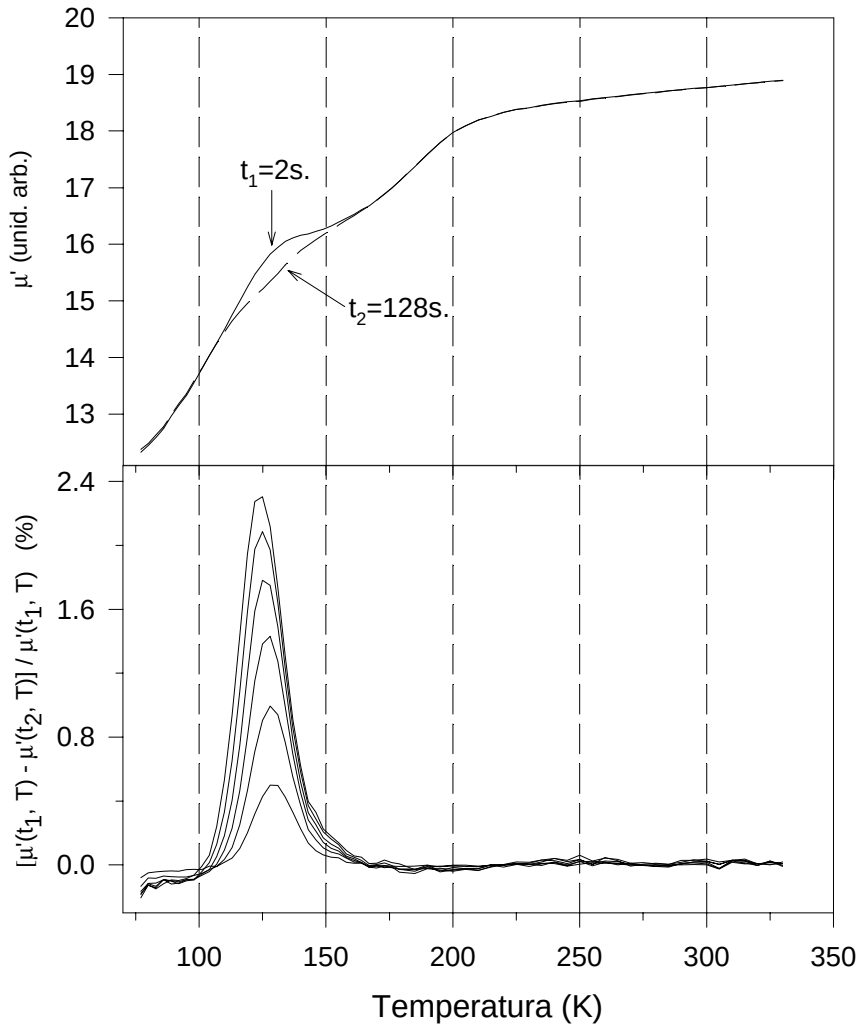

Figura 1-3 : Curvas isócronas (abajo) obtenidas a partir de la variación de la permeabilidad (arriba) con la temperatura (ver texto)

correspondientes curvas isócronas obtenidas con t_1=2 s. y t_2=4, 8, 16, 32, 64 y 128 s., respectivamente. Para ello se ha medido, para cada temperatura, la evolución temporal de la autoinducción de la bobina cuyo núcleo lo constituye la muestra en estudio (según se detalla en el apartado 3.4.1) desde un instante dado por la desimanación de la muestra. En la figura anterior se observa como la permeabilidad inicial varía notablemente con el tiempo a temperaturas próximas a 125 K, lo que puede visualizarse de forma mucho más precisa mediante el pico que aparece a esas temperaturas en la representación de las isócronas. Este método es especialmente útil en el caso de que tengamos procesos con energías de activación no excesivamente próximas, en cuyo caso podemos saber el número de procesos presentes sin más que contar el número de picos. Sin embargo, para energías de activación muy próximas sólo se aprecia este hecho para las curvas de menor t_2. Dada la complejidad de realizar medidas de desacomodación para tiempos próximos a la desimanación, puede resultar difícil en ese caso detectar la presencia de más de un proceso.

Este tipo de fenómenos se observaron por primera vez estudiando la transición de Verwey para la magnetita. Así, se comprobó que la curva de la variación de la permeabilidad con la temperatura era diferente para temperaturas crecientes o decrecientes. Hoy en día es conocido que este fenómeno, entonces considerado como una anomalía, es debido a un proceso de relajación producido por un cambio de fase al pasar de una estructura ortorrómbica a la cúbica de la espinela. Estos procesos dependen de la velocidad de variación de la temperatura y, por lo tanto, indican una variación temporal de la permeabilidad, lo que da lugar a los fenómenos de desacomodación como el observado en la figura anterior.

Por otra parte, puede comprobarse que cuando el proceso es térmicamente activado, la posición del máximo se desplaza a temperaturas menores a medida que aumenta t_2, mientras que las curvas se solapan en la parte derecha del máximo. Sin embargo, en otros tipos de relajaciones la forma de las isócronas es sustancialmente distinta. Así, en el caso de procesos asociados a cambios de fase, la posición del máximo no

cambia al variar t_2 y en los procesos asociados a efecto túnel se observan zonas planas en el espectro de isócronas (Kronmüller, 1980).

La principal ventaja que tiene esta técnica es que con ella se pueden obtener los parámetros característicos de los procesos de relajación, es decir, las energías de activación y los factores preexponenciales. Para fijar ideas, supongamos que nos encontramos ante un único proceso de relajación tipo Debye con una energía de activación Q. En ese caso, se tendrá:

$$\mu(t,T) = \mu_0 - \Delta\mu\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right] \tag{1.39}$$

siendo $\Delta\mu = \mu_0 - \mu_\infty$ la diferencia de las permeabilidades en los instantes t=0 (desimanado) y t=∞ (completamente relajado), mientras la constante de tiempo τ viene dada para cada temperatura por una ecuación del tipo (1.25). Por lo tanto, y según la ecuación (1.37):

$$\Delta\mu(t_1,t_2,T) = \Delta\mu\left[\exp\left(\frac{-t_1}{\tau}\right) - \exp\left(\frac{-t_2}{\tau}\right)\right] \tag{1.40}$$

Si consideramos la condición en el máximo dada por:

$$\left.\frac{\partial\Delta\mu(t_1,t_2,T)}{\partial T}\right]_{T_{max}} = 0 \tag{1.41}$$

obtendremos

$$t_2 \cdot \exp\left(\frac{-t_2}{\tau}\right) = t_1 \cdot \exp\left(\frac{-t_1}{\tau}\right) \tag{1.42}$$

de la que se deduce que :

$$\tau_{max} = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2/t_1)} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{Q}{kT}\right) \tag{1.43}$$

Esta ecuación nos permite evaluar para cada valor de t_2 el tiempo de relajación a la temperatura del máximo. Ajustando estos valores a una recta de tipo Arrhenius :

$$\ln \tau_{max} = \ln \tau_0 + \frac{Q}{k_B T_{max}} \tag{1.44}$$

podemos obtener directamente tanto el factor preexponencial τ_0 como la energía de activación Q de ese proceso. Sin embargo, no debe olvidarse que no todos los procesos de relajación son del tipo Debye y que, por otra parte, el elevado número de variables y de grados de libertad que corresponden a una superposición de fenómenos de relajación hace que el resultado no sea necesariamente unívoco. Además, debe tenerse en cuenta que la capacidad de separación de diversos procesos está limitada por el ruido de los datos, por lo que en determinadas situaciones resulta más conveniente la técnica que a continuación comentaremos.

Técnica de la función de peso exponencial: Teniendo en cuenta que en todo sistema de medida aparece una componente de ruido superpuesta con la señal registrada, la mejor manera de reducir aquella se obtiene cuando las funciones $\omega(t)$ y $\mu(t)$ tienen la misma forma (Shanmugan, 1979). Por lo tanto, en los estudios de desacomodación magnética se toma como función de peso :

$$\omega(t) = \exp\left(\frac{-t}{\tau_c}\right) - C \tag{1.45}$$

donde C es una constante adimensional que es fijada para cada valor de la constante de correlación τ_c. Procediendo de una manera similar al caso de las curvas isócronas puede obtenerse una representación análoga de la que también pueden obtenerse los parámetros característicos del proceso. Igualmente, las curvas de correlación exponencial tienden a solaparse en su parte derecha, mientras que la posición de los máximos se desplaza hacia temperaturas menores a medida que aumenta el tiempo final del intervalo tomado. La principal ventaja de éste método es, además de la ya

comentada mejora de la relación señal-ruido, el mayor poder de resolución para procesos caracterizados por energías de activación próximas.

Finalmente, cabe mencionar que además de estas técnicas de correlación existen otras basadas en las transformadas de Fourier y de Laplace. La primera es especialmente útil para analizar si la relajación observada corresponde a un único proceso de relajación o no, aunque su tratamiento es bastante más complejo, además de ser muy sensible al ruido. La segunda presenta la ventaja de tener una alta resolución para energías de activación próximas, aunque, de nuevo, su gran sensibilidad al ruido obliga a disponer de señales isotermas extremadamente limpias. De todas estas técnicas puede obtenerse más información en otros trabajos previos (de Francisco, 1987a ; 1989).

1.4 - APROXIMACIÓN MICROSCÓPICA

Según se ha indicado anteriormente, la desacomodación magnética está relacionada con cambios microestructurales en la distribución de defectos o de estados electrónicos a lo largo del espesor de las paredes de Bloch. Por otra parte, la redistribución de los estados electrónicos tiene su origen en la ruptura de la perioricidad del potencial cristalino causada por una distribución no homogénea de spin en el interior de la pared de Bloch (Kronmüller, 1980).

Debido a la interacción del sistema de spin $\vec{S}(r)$ con el campo de canje $\vec{H}_{ex}(r)$ y el momento orbital $\vec{L}$, la parte magnética del Hamiltoniano viene dada por:

$$H' = 2\mu_B \vec{H}_{ex}\vec{S}(r) + \lambda \vec{L}\vec{S}(r) \qquad (1.46)$$

donde μ_B es el magnetón de Bohr y λ es la constante de acoplamiento spin-órbita. Para fijar ideas, tengamos en cuenta el modelo del ión único,

basado en la hipótesis de que la energía de anisotropía microscópica viene determinada solamente por los estados cuánticos del ión y supongamos el caso de un ión ferroso situado en posiciones octaédricas dentro de la estructura de la magnetita. El desarrollo de este ejemplo bien conocido en la literatura es muy apropiado para nuestro caso. Efectivamente, en la estructura del YIG se tiene también un campo cristalino cúbico, causado por los iones de oxígeno, y un campo con simetría trigonal en las posiciones octaédricas que producen un desdoblamiento de niveles de energía totalmente análogo al que veremos a continuación (Hunt, 1967).

Operando según el modelo del ión único, el efecto de la perturbación H' del Hamiltoniano en un catión Fe^{2+} (cuyo estado es $3d^6$) es el desdoblamiento de sus niveles energéticos, tal y como se muestra en la figura 1-4.

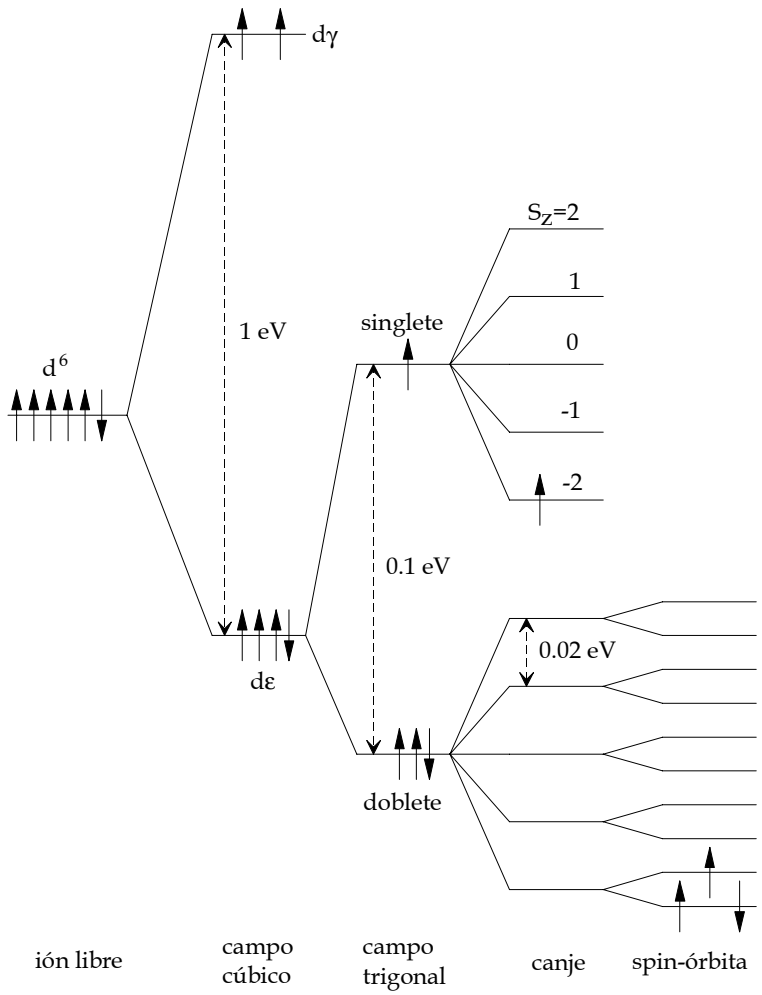

Figura 1-4 : Diagrama de niveles de energía para un ión Fe^{2+} octaédrico en la magnetita

Primeramente, y debido al campo cristalino cúbico se produce el desdoblamiento en dos niveles degenerados. Los niveles energéticos más altos ($d\gamma$) tendrán sus orbitales dirigidos a lo largo de los ejes cúbicos y su mayor energía se debe a la repulsión que sobre ellos ejercen los iones de oxígeno. Si ahora tenemos en cuenta el campo de simetría trigonal, el nivel degenerado inferior ($d\varepsilon$) se desdobla además en un estado singlete y uno doblete. Dependiendo del signo de la componente de campo trigonal (H_t) el estado fundamental será el singlete ($H_t>0$) o el doblete ($H_t<0$).Debido a la energía de canje, estos niveles se desdoblan en 2S+1 subniveles, cada uno de los cuales se desdobla a su vez debido al acoplamiento spin-órbita (en el caso en que $L\neq 0$). De esta forma, se tiene finalmente la siguiente expresión para los niveles energéticos:

$$E_{\pm}^{n}(\theta) = E_{0}^{n} \pm a\left[1 + (\varepsilon^{n}\cos\theta)^{2}\right]^{1/2} \qquad (1.47)$$

donde E_0^n es la energía del ión libre, a y ε^n son parámetros que dependen del acoplamiento spin-órbita y θ es el ángulo de rotación de la magnetización espontánea dentro de la pared. En cualquier caso, tanto para un modelo de bandas como para el modelo del ión único, el hamiltoniano H' produce, dentro de las paredes entre dominios, una dependencia de los niveles de energía respecto a la posición. En el caso del ión ferroso situado en posiciones octáedricas del YIG el acoplamiento spin-órbita es mucho más débil que el resto de interacciones, por lo que el momento de spin se situará prácticamente paralelo al campo de canje y el momento orbital hará lo propio respecto al eje local.

Tras una desimanación, las paredes de Bloch se sitúan en posiciones del cristal determinadas por imperfecciones del mismo, como pueden ser fronteras de grano o dislocaciones. En el interior de las paredes, los estados electrónicos están sometidos al Hamiltoniano H' y de acuerdo con él comienzan a reorganizarse en los nuevos niveles energéticos. Este proceso tiene lugar a través de excitaciones locales y procesos de difusión a situaciones próximas de la red, de forma que en el equilibrio se alcance un nuevo estado con un nivel de Fermi constante. El transporte de cargas se efectúa mediante el proceso denominado *hopping* electrónico:

$$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^{-} \tag{1.48}$$

que introduce un campo electrostático, proveniente de un potencial V, que puede determinarse a través de la ecuación de Poisson:

$$\vec{\nabla} V = \frac{\vec{P}(r)}{\varepsilon_0} \tag{1.49}$$

donde P(r) es la densidad de dipolos inducidos en el interior de la pared. Si simplificamos el estudio para el caso de una única dimensión (coordenada z) se tiene que:

$$E(z) = -\frac{\partial V(z)}{\partial z} = -\frac{P(z)}{\varepsilon_0} \tag{1.50}$$

Si con c′ denominamos a la concentración de cationes ferrosos en posiciones correspondientes a cationes férricos, la densidad de dipolos vendrá dada por:

$$P(z) = c'(z) \cdot e \cdot d \tag{1.51}$$

siendo *d* la distancia entre iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en la dirección del eje Z, y *e* la carga del electrón. De esta forma, el campo eléctrico creado por el desplazamiento de las cargas es el que se encarga de detener finalmente la reorganización de éstas.

A continuación, podemos calcular la energía electrostática dentro de la pared. Para ello, consideraremos la presencia de los dipolos inducidos con un momento de valor *e·d* dentro de un campo local obtenido como la suma del campo macroscópico más el campo de Lorentz:

$$E_{loc} = E(z) + \frac{P(z)}{3\varepsilon_0} = -\frac{2}{3\varepsilon_0} edc'(z) \tag{1.52}$$

De esta forma, la densidad de energía electrostática viene dada por:

$$u = -c'(z)edE_{loc}(z) = \frac{2}{3\varepsilon_0}(ed)^2\left[c'(z)\right]^2 \qquad (1.53)$$

Teniendo en cuenta la contribución de la energía magnética dependiente de la posición de los cationes ferrosos desplazados de su posición, denotada por $E_m[\theta(z)]$, la densidad de energía total valdrá:

$$E_{tot} = c'(z)E_m\left[\theta(z)\right] + \frac{2}{3\varepsilon_0}(ed)^2\left[c'(z)\right]^2 \qquad (1.54)$$

alcanzándose el equilibrio cuando se obtenga un mínimo de dicha energía. Por lo tanto, minimizando la expresión anterior, se puede obtener el valor de la concentración de dipolos eléctricos en el interior de la pared en la situación de equilibrio:

$$c'_\infty = -\frac{3\varepsilon_0 E_m\left[\theta(z)\right]}{4(ed)^2} \qquad (1.55)$$

en la cual vemos que la densidad de iones Fe^{2+} en el interior de la pared aumenta si $E_m<0$, mientras que dichos iones ferrosos son repelidos de la pared cuando la energía de interacción magnética aumenta dentro de la pared.

Los procesos de relajación a más alta temperatura son de tipo iónico, e involucran el movimiento relativo de cationes ferrosos y vacantes catiónicas, las cuales crean configuraciones locales de anisotropía (Walz, 1982). En el caso de la magnetita, en condiciones de equilibrio térmico y por requerimientos de mínima energía, dichas vacantes se sitúan principalmente en posiciones octaédricas. En el caso de pequeñas concentraciones de vacantes, éstas pueden analizarse como si estuvieran aisladas.

La reordenación del par Fe - , donde representa una vacante, es un proceso térmicamente activado, tal y como veíamos en la sección

anterior para las diferentes posiciones de los defectos. Por lo tanto, las posiciones energéticamente no equivalentes para las vacantes están separadas por una barrera de potencial (figura 1-2) cuya energía de activación es la necesaria para los saltos de iones de Fe hacia las vacantes (Rivas, 1987). La frecuencia de saltos desde una posición *i* hasta otra posición *j* vendrá determinada por la ecuación de Arrhenius :

$$\upsilon_{ij} = A_{ij} \cdot \exp\left(\frac{-Q_{ij}}{k_B T}\right) \tag{1.56}$$

donde A_{ij} es un factor preexponencial del orden de la frecuencia de Debye (10^{13} Hz) y Q_{ij} es la energía de activación del salto.

Suponiendo que no existe interacción entre los diferentes niveles de energía, la distribución en equilibrio de cada uno de los niveles *i* (es decir, de cada una de las cuatro diferentes posiciones dadas por los cuatro ejes trigonales [111]) viene dada por una distribución generalizada de Boltzmann:

$$C_i(\infty) = C\frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^{4}\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)} \tag{1.57}$$

siendo C la concentración total de vacantes y E_i la energía de interacción referida al eje trigonal i. Teniendo en cuenta que este tipo de procesos suelen producirse a temperaturas próximas a la temperatura ambiente, la energía de interacción es mucho menor que la energía térmica $E_i \ll k_B T$, con lo cual la expresión anterior puede aproximarse por:

$$C_i(\infty) \approx C_0\left(1 - \frac{E_i - \overline{E}}{k_B T}\right) \tag{1.58}$$

donde se han utilizado los valores medios C_0=C/4 y

$$\overline{E} = \frac{\sum_{i=1}^{4} E_i}{4} \tag{1.59}$$

La evolución en el tiempo de las densidades $C_i(t)$ puede considerarse como el resultado del balance entre las transiciones desde la dirección *i* hacia otras direcciones y las transiciones desde otras direcciones a la dirección *i*. Además, el número de transiciones por unidad de tiempo es proporcional a la frecuencia υ_{ij} y a la propia concentración de defectos. Teniendo en cuenta que en el equilibrio se debe verificar que:

$$\frac{\partial C_i(\infty)}{\partial t} = 0 \tag{1.60}$$

y utilizando los valores de dichas concentraciones dadas por (1.57) se llega a la expresión final para la dinámica de defectos (Kronmüller, 1968) que resulta ser:

$$C_i(t) = C_0 - C_0\left(\frac{E_i - \overline{E}}{k_B T}\right)\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right] \tag{1.61}$$

siendo τ un tiempo de relajación promediado para las n posiciones de salto próximas:

$$\tau = \frac{1}{\sum_n \upsilon_{ij}} \approx \frac{1}{nA_0}\exp\left(\frac{Q}{k_B T}\right) \tag{1.62}$$

donde se han realizado las aproximaciones $A_{ij} \approx A_0$ y :

$$\left|E_i - E_j\right| = \left|Q_{ij} - Q_{ji}\right| << Q_{ij} \approx Q_{ji} \approx Q \tag{1.63}$$

dado que la energía de agitación térmica es mucho mayor que las energías de interacción, tal y como se ha comentado anteriormente.

En conclusión, la expresión dada por (1.61) nos muestra dependencias de tipo exponencial para la densidad de defectos en cada una de las posiciones energéticamente no equivalentes.

Finalmente, en el caso de los fenómenos asociados a la relajación por difusión, la dinámica de defectos viene dada por una ecuación formalmente igual a la dada por la ley de Fick (1.17). Para determinar la concentración de defectos en cada instante y cada lugar de la pared debería resolverse esta ecuación para cada estructura y tipo de defecto considerado, sin que puedan darse soluciones de tipo general como en el caso anterior. En cualquier caso, este tipo de relajaciones se aproximan a procesos exponenciales gobernados por unas constantes de tiempo y unas energías de activación superiores a las asociadas a los procesos de orientación, puesto que en este caso se ven involucrados movimientos de los defectos del orden del espesor de la pared.

1.5 - DINÁMICA DE LAS PAREDES DE BLOCH

Para evaluar la relación entre las magnitudes macroscópicas observables en un laboratorio (como por ejemplo la susceptibilidad magnética) y el fundamento microscópico de los procesos a observar es preciso analizar la dinámica de las paredes entre dominios en base a la dinámica de defectos anteriormente descrita. El movimiento de una pared que separa dos dominios con magnetizaciones respectivas $\mathbf{M_i}$ y $\mathbf{M_j}$ y sometida a la acción de un campo magnético $\mathbf{H}$ vendrá determinado por la suma de las presiones a las que se ve sometida. A la presión ejercida por el campo hay que sumarle la debida a la redistribución de los elementos del sistema. Además habrá que considerar una presión recuperadora que "recuerde" a la pared su posición de equilibrio que estará relacionada con las diferentes perturbaciones de la red cristalina, dislocaciones, tensiones internas, fronteras de grano, etc. Finalmente deberemos tener en cuenta un término de fricción viscosa, proporcional a la velocidad de la pared, que está asociado a las pérdidas magnéticas del material por corrientes de

Foucault y que es el responsable de que la pared no oscile indefinidamente cada vez que cambie de posición. De esta forma podremos escribir su ecuación dinámica como:

$$m_{ef}\frac{d^2z}{dt^2}+\beta\frac{dz}{dt}+P(z)=(\vec{M}_i-\vec{M}_j)\cdot\vec{H} \qquad (1.64)$$

donde m_{ef} representa la masa inercial equivalente de la pared, β el coeficiente de amortiguamiento viscoso y P(z) la presión recuperadora. Para excitaciones armónicas de baja frecuencia podemos despreciar el efecto inercial de las paredes, gobernado por la constante m_{ef}. Además, suponiendo pequeños desplazamientos de la pared respecto a su posición de equilibrio, y por tanto reversibles, podemos considerar una dependencia lineal de la presión recuperadora respecto de la posición de la pared, es decir :

$$P(z)\approx-\frac{d^2\Phi_0(z)}{dz^2}z=R_0z \qquad (1.65)$$

siendo Φ_0 (z) la energía de interacción por unidad de superficie entre la pared y la red cristalina. Por otra parte, y como hemos visto anteriormente, la aparición de defectos en la red supone un término adicional de energía debido a la interacción entre aquellos y la magnetización. Además, estos defectos pueden moverse hacia estados de menor energía, de forma que dicha energía de interacción variará con el tiempo. Por lo tanto, la dinámica de defectos cristalinos modificará el valor de $\Phi_0(z)$ correspondiente a una situación estática y deberá tenerse en cuenta en la expresión (1.65). De esta forma tendremos que :

$$\Phi = \Phi_0(z) + \Phi_s(z,t) \qquad (1.66)$$

donde $\Phi_s(z,t)$ representa esta contribución adicional. Por lo tanto, la expresión (1.65) se reescribirá como :

$$P(z)\approx-\left(\frac{d^2\Phi_0(z)}{dz^2}+\frac{\partial^2\Phi_s(z,t)}{\partial z^2}\right)z=\left[R_0+R_s(t)\right]z \qquad (1.67)$$

Teniendo en cuenta la dependencia exponencial con el tiempo de la concentración de defectos dada por (1.61) se puede asignar una dependencia temporal similar al potencial de interacción entre los defectos y la magnetización espontánea y escribir para la constante recuperadora asociada:

$$R_s(t) = R_\infty\left[1 - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)\right] \tag{1.68}$$

siendo R_∞ la constante elástica en el equilibrio. Para pequeños desplazamientos podemos eliminar la componente de amortiguamiento de la ecuación diferencial, de forma que el movimiento de la pared vendrá descrito por:

$$z(t) = \frac{(\vec{M}_i - \vec{M}_j)\cdot\vec{H}}{R_0 + R_s(t)} \tag{1.69}$$

Puesto que el valor de la susceptibilidad reversible viene dado por el cociente entre la variación de la magnetización para un desplazamiento de la pared al aplicar un campo H y el valor de dicho campo, tendremos que :

$$\chi_{rev}(t) = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \frac{p^2 M_s^{\,2}}{R_0 + R_s(t)} \tag{1.70}$$

donde p es un parámetro de orientación que depende del tipo de pared y de su orientación relativa con respecto al campo aplicado ($0 \le p \le 2$). Con esta expresión podemos calcular la relación entre la susceptibilidad y las constantes recuperadoras de la pared, ligadas al potencial de interacción. En el caso de pequeñas relajaciones $R_0 >> R_S(t)$, con lo cual se tiene:

$$\frac{1}{R_0 + R_s(t)} \approx R_0\left[R_0 - R_s(t)\right] \tag{1.71}$$

y la diferencia de la susceptibilidad -y análogamente de la permeabilidad- en dos instantes de tiempo diferentes vendrá expresada por:

$$\frac{\Delta\chi(t_1,t_2)}{\chi_0} = \frac{\chi(t_1)-\chi(t_2)}{\chi_0} = \frac{1}{R_0}\left[R_s(t_2)-R_s(t_1)\right] \qquad (1.72)$$

siendo χ_0 la susceptibilidad del material inmediatamente después de la desimanación. Las expresiones (1.68) y (1.72) nos conducen a la expresión (1.24) para la dependencia temporal de la relajación de Richter enunciada en el apartado 1.3.3.

A medida que la frecuencia del campo aplicado aumenta, la posición instantánea de la pared tratará de seguir las variaciones del campo. Sin embargo, la reordenación de los elementos del sistema tendrá un efecto doble. Por un lado modular la amplitud de ese movimiento y por otro modificar la velocidad con la que la pared va siguiendo al campo. Como resultado de estos fenómenos, la posición instantánea z(t) de la pared tendrá un espectro de frecuencias repartido en un entorno próximo de la frecuencia de la señal de medida ω.

Cuando esta frecuencia alcanza un valor suficientemente elevado, los efectos inerciales y de fricción viscosa de la pared dejarán de ser despreciables y deberán tenerse en cuenta en la ecuación (1.64). Un estudio detallado de la solución de dicha ecuación puede encontrarse en los trabajos realizados por Alejos (Alejos, 1997, 1998). Los resultados obtenidos indican que la frecuencia de resonancia de la pared varía en el tiempo debido a la relajación de la anisotropía inducida. En efecto, teniendo en cuenta que la dinámica de la pared es de segundo orden, el término de relajación aumentaría en cada instante la fuerza recuperadora a la que la pared se ve sometida, de forma que la frecuencia de resonancia ω_0 variará con el tiempo de la forma:

$$\omega_0 = \omega_n\sqrt{1+\eta G(t)} \qquad (1.73)$$

tal y como puede observarse en la figura 1-5. En esta expresión ω_n es la frecuencia natural de resonancia de la pared en ausencia de fenómenos de relajación, η es un coeficiente que define la relación entre la constante recuperadora en ausencia de relajación y otra introducida por el término de anisotropía inducida, de forma que cuando $\eta >> 1$ este segundo término prevalece y, finalmente, G(t) es la función de relajación.

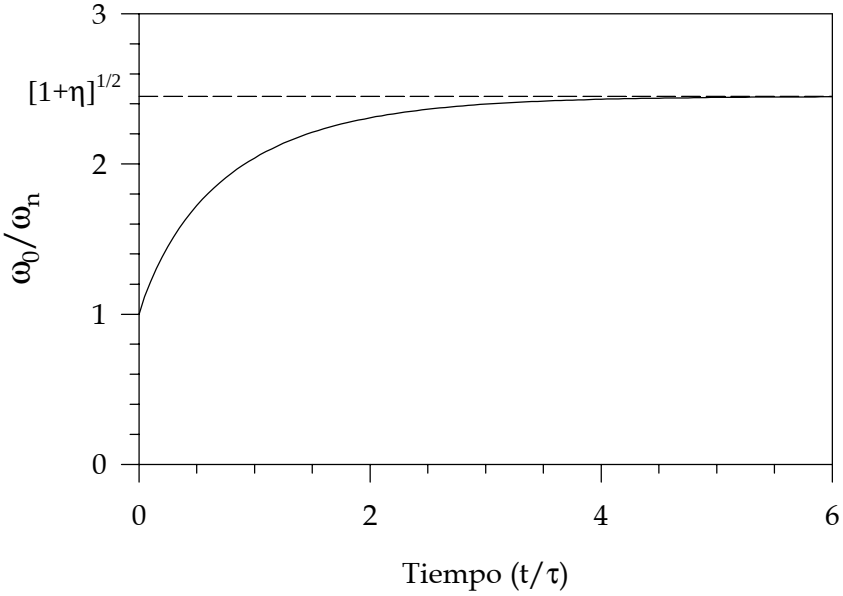

Figura 1-5 : Evolución temporal de la frecuencia de resonancia

Además, este fenómeno también modifica el valor del coeficiente de amortiguamiento en ausencia de relajación, que puede ser considerado como amortiguamiento inicial de la pared. A medida que se produce la reordenación de los elementos del sistema, el amortiguamiento efectivo disminuye. Cuando la reordenación ha finalizado, los elementos permanecen en su posición de equilibrio ejerciendo una presión recuperadora complementaria tal y como se ha venido comentando anteriormente.

En la figura 1-6 podemos ver la evolución de la respuesta en frecuencia de la pared. Puede observarse que, a medida que el tiempo transcurre, el pico de resonancia se hace más predominante. En función del valor de la frecuencia de medida (y por supuesto del valor inicial de amortiguamiento) la amplitud de oscilación de la pared, y por tanto la

susceptibilidad medida, puede o bien decrecer, o bien crecer, o bien ambos comportamientos, apareciendo un máximo en su desplazamiento poco después de realizar la desimanación. Posiblemente relacionados con este tipo de mecanismos, fenómenos de acomodación o desacomodación negativa, en los que la permeabilidad inicial aumenta con el tiempo, han sido detectados previamente en YIGs monocristalinos (Hisatake, 1999) y policristalinos (Torres, 1995, 1997a; Torres, 1993, 1997b) al igual que en algunos de los fabricados para este trabajo, tal y como veremos posteriormente.

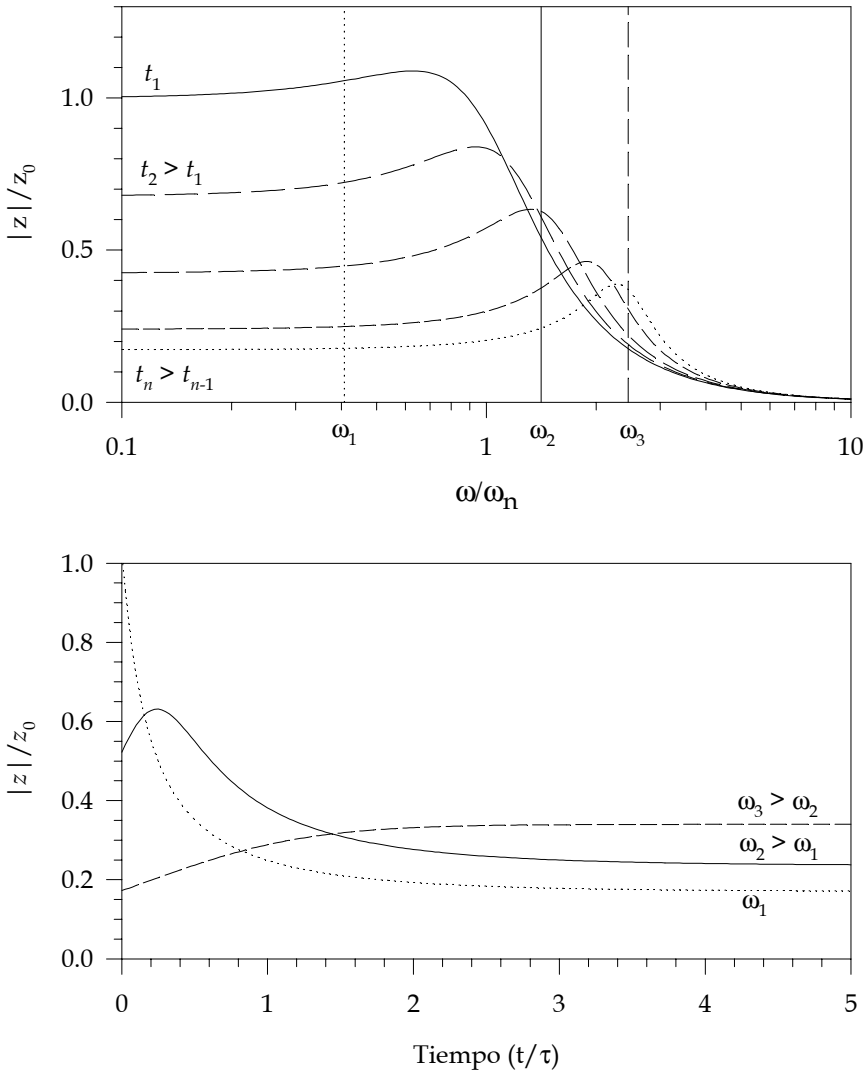

Figura 1-6 : Evolución temporal de la respuesta en frecuencia de la pared y amplitud instantánea medida a una determinada frecuencia. El valor z_0 representa la máxima amplitud de la pared en ausencia de relajación por anisotropía inducida.

2

FERRITAS CON ESTRUCTURA DE GRANATE

2.1 - INTRODUCCIÓN

En este capítulo estudiaremos la estructura tanto cristalina como magnética de los granates, en particular de los YIGs o granates de hierro-ytrio. Posteriormente se analizarán los diagramas de fase de estos materiales, examinando las zonas de estabilidad para su síntesis y las principales consecuencias que de ellos se pueden obtener. Finalmente, se comentarán brevemente sus principales aplicaciones tecnológicas.

2.2 - ESTRUCTURA CRISTALINA

Los granates naturales pertenecen a una amplia clase de minerales cuya fórmula química ideal es $M_3^{2+}M_2^{3+}Si_3^{4+}O_{12}$ donde M representa a un catión metálico divalente o trivalente según el caso. Su estructura proviene de una piedra semipreciosa, el silicato de aluminio y manganeso:

$$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$$

Según el análisis de la estructura llevado a cabo por Menzer (Menzer, 1928) el granate pertenece al grupo espacial O_h^{10}-Ia3d lo que implica que es una red cúbica centrada en el cuerpo, según la clasificación de las redes cristalinas en catorce posibles tipos diferentes dada por Bravais. En una celda unidad se tienen ocho fórmulas unidad como las expresadas anteriormente, lo que conduce a un total de 160 átomos en su interior. A pesar de todos estos estudios sobre los granates y su estructura,

no fue hasta 1956 cuando fueron descubiertos los granates ferrimagnéticos (Bertaut, 1956 ; Geller, 1957a) cuya fórmula química genérica viene dada por :

$$R_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$$

siendo R^{3+} un ión trivalente perteneciente al grupo de las tierras raras. Sin embargo, el elemento más representativo de esta familia es el YIG o granate de hierro-ytrio en el que el catión R^{3+} corresponde al ión Y^{3+} en lugar de un elemento de las tierras raras.

Los estudios de difracción de neutrones en polvos de YIG (Bertaut, 1956 ; Prince, 1957) confirmaron los parámetros de las posiciones de los iones O^{2-} y las orientaciones de los momentos correspondientes a los iones de hierro en la estructura ferrimagnética del granate. Así, y como ya hemos comentado, la celda unidad contiene ocho fórmulas unidad que pueden representarse como :

$$\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$$

donde { } denota cada una de las 24 posiciones *c* o dodecaédricas coordinadas con ocho iones O^{2-} situados en alguna de las 96 posibles posiciones *h* que constituyen el armazón del granate, [ ] indica una de las 16 posiciones *a* u octaédricas coordinadas con seis iones O^{2-} y ( ) una de las 24 posiciones *d* o tetraédricas coordinadas con cuatro iones O^{2-}. Inversamente, cada ión de oxígeno tiene cuatro iones vecinos más próximos, dos dodecaédricos, uno octaédrico y uno tetraédrico. Es decir, cada ión de oxígeno pertenece simultáneamente a dos dodecaedros, un octaedro y un tetraedro. Cada uno de estos octantes se relaciona con el resto a través de rotaciones de 180º.

La distribución de cationes puede visualizarse teniendo en cuenta que cada octante de la celda unidad tiene los iones octaédricos situados en las esquinas y en el centro de una estructura cúbica centrada en el cuerpo, mientras que los tetraédricos y dodecaédricos se sitúan en los planos bisectores de cada una de las caras del cubo, como puede verse en la figura

2-1. De esta forma la posición de los cationes en la celda unidad de la red del granate puede verse en la tabla 2-1 (Harris, 1963).

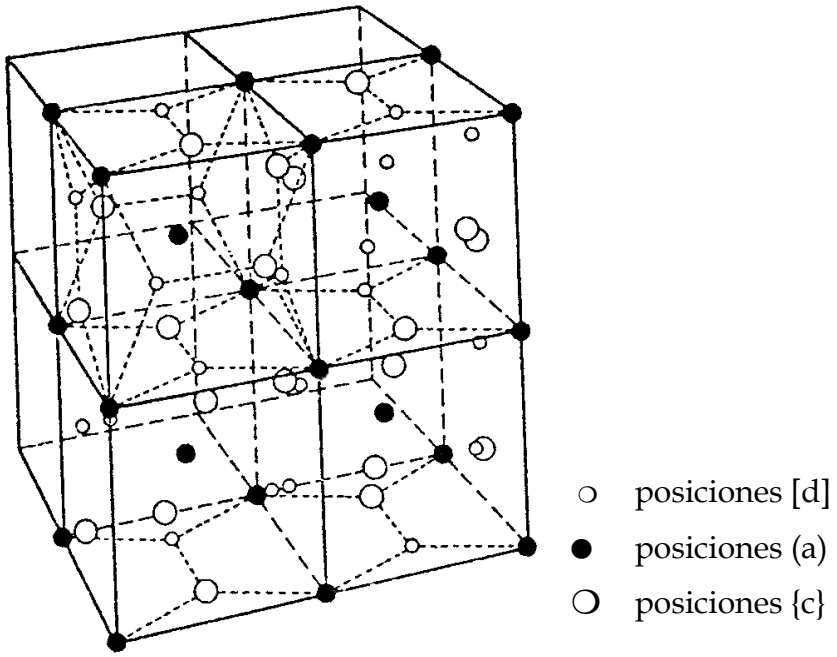

Figura 2-1 : Disposición de cationes en cuatro octantes de la celda unidad

Asimismo, los diferentes poliedros comparten esquinas y bordes de la siguiente manera (figura 2-2) (Novak, 1971): los dodecaedros comparten dos bordes con tetraedros, cuatro con octaedros y cuatro con otros dodecaedros; cada octaedro comparte seis bordes con dodecaedros mientras que cada tetraedro comparte sólo dos con dichos dodecaedros. Finalmente, octaedros y tetraedros comparten sólo las esquinas.

De esta forma, es posible variar el tamaño de los tetraedros en un rango mucho más amplio que el de los octaedros (Chenavas, 1978). Todo esto conduce a una estructura cristalina con un volumen estimado de 236.9 $Å^3$ por fórmula unidad, bastante superior a otros materiales ferrimagnéticos.

	[a] pos. octaédrica	(d) pos. tetraédrica	{c} pos. dodecaédrica
1	0, 0, 0	0, 1/4, 3/8	0, 1/4, 1/8
2	1/2, 1/2, 0	3/8, 0, 1/4	1/8, 0, 1/4
3	0, 1/2, 1/2	1/4, 3/8, 0	1/4, 1/8, 0
4	1/2, 0, 1/2	0, 3/4, 1/8	0, 3/4, 3/8
5	1/4, 1/4, 1/4	1/8, 0, 3/4	3/8, 0, 3/4
6	3/4, 1/4, 3/4	3/4, 1/8, 0	3/4, 3/8, 0
7	3/4, 3/4, 1/4	0, 1/4, 7/8	0, 1/4, 5/8
8	1/4, 3/4, 3/4	7/8, 0, 1/4	5/8, 0, 1/4
9		1/4, 7/8, 0	1/4, 5/8, 0
10		0, 3/4, 5/8	0, 3/4, 7/8
11		5/8, 0, 3/4	7/8, 0, 3/4
12		3/4, 5/8, 0	3/4, 7/8, 0

Tabla 2-1 : Localización de cationes en la celda unidad del granate (el resto de posiciones de la celda unidad se obtendría sumando (1/2, 1/2, 1/2) a cada una de las posiciones)

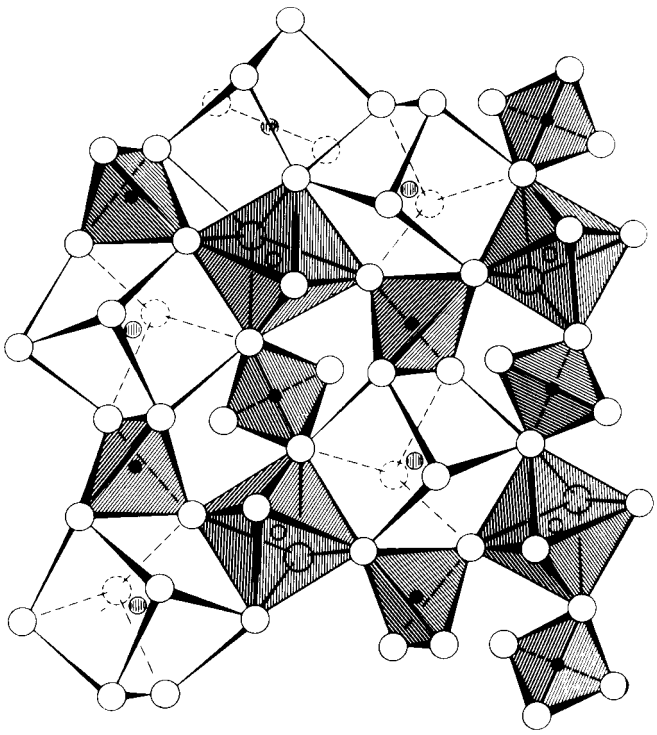

Figura 2-2 : Estructura cristalina del granate formada por tetraedros, octaedros y dodecaedros

Además, la estructura del granate no es compacta como puedan ser las espinelas o ferritas hexagonales, sino que es una estructura muy abierta. Desde el punto de vista tecnológico esta es una de las grandes ventajas que presentan los granates, puesto que así tienen cabida en la red cristalina una amplia variedad de diferentes cationes que permiten la variación controlada de las propiedades magnéticas del material y con ello una posible optimización del mismo de cara a una determinada aplicación técnica deseada.

También se ha observado experimentalmente que las constantes de red de los granates constituidos por hierro y un elemento de las tierras raras muestras un decrecimiento monótono a medida que dicho elemento tiene un tamaño menor, como puede observarse en la tabla 2-2. En esta tabla también se ha incluido, pese a no pertenecer a las tierras raras, al ytrio, cuyo radio iónico es muy similar al del holmio dando lugar a una constante de red también semejante.

Form. Unidad	*Const. Red (Å)*
$Sm_3Fe_5O_{12}$	12.529[a]
$Eu_3Fe_5O_{12}$	12.498[a]
$Gd_3Fe_5O_{12}$	12.471[a]
$Tb_3Fe_5O_{12}$	12.436[a]
$Dy_3Fe_5O_{12}$	12.405[a]
$Y_3Fe_5O_{12}$	12.376[b]

Form. Unidad	*Const. Red (Å)*
$Ho_3Fe_5O_{12}$	12.375[a]
$Er_3Fe_5O_{12}$	12.347[c]
$Tm_3Fe_5O_{12}$	12.323[a]
$Yb_3Fe_5O_{12}$	12.302[a]
$Lu_3Fe_5O_{12}$	12.283[a]

[a](Espinosa, 1962) [b](Geller, 1957b) [c](Geller, 1961)

Tabla 2-2 : Constantes de red de diferentes granates de hierro

Igualmente, también se observa una dependencia de dicha constante de red con la temperatura, denominada coeficiente de dilatación, que ha sido medido en diferentes granates. Los resultados se ajustan bastante bien a una ecuación del tipo :

$$\Delta a / a_0 = I + bT + (c/2)T^2 + dT^{-1} \qquad (2.1)$$

donde a_0 representa la constante de red a 296 K, y el resto de coeficientes

son, por ejemplo para el caso del YIG, los que aparecen en la tabla 2-3 (Geller, 1969). Estos cambios corresponden a una expansión térmica lineal cuyo coeficiente α resulta ser $8.13 \cdot 10^{-6}$ K^{-1} a $0^{o}C$ (Winkler, 1981).

a_0 (Å)	I	b (K^{-1})	c (K^{-2})	d (K)	Rango Temp.(K)
12.376	$-11.258 \cdot 10^{-3}$	$25.661 \cdot 10^{-6}$	$-17.810 \cdot 10^{-9}$	1.3155	296 - 553
	$-3.117 \cdot 10^{-3}$	$10.496 \cdot 10^{-6}$	-	-	553 - 1398

Tabla 2-3 : Coeficientes de la ecuación (2.1) en YIG

Como ya se ha comentado, los granates ideales pertenecen al grupo espacial cúbico Ia3d. Sin embargo, los granates ferrimagnéticos reales presentan una cierta desviación sobre esta simetría (Geller, 1967) que da lugar a la aparición de una anisotropía en el material. Es decir, aunque su estructura se suela considerar de forma global como cúbica, no debe olvidarse que ninguno de los poliedros coordinados con el oxígeno presentan esta simetría de forma estricta, sino que todos ellos se caracterizan por tener una cierta distorsión.

Así, para el caso de las posiciones octaédricas y tomando como ejemplo el caso del YIG, los iones de oxígeno se sitúan en los centros de las seis caras de un cubo. Se puede considerar que estos iones forman dos triángulos equiláteros centrados en el eje [111] del cristal. Sin embargo, este octaedro está estirado en la dirección [111] lo que conduce a una distorsión trigonal (figura 2-3) (Geller, 1957b). Los ejes de este octaedro presentan dos longitudes diferentes, estando todos los iones de oxígeno a igual distancia (2.01 Å) del ión Fe^{3+} situado en la posición octaédrica.

De esta forma, hay dos octaedros no equivalentes respecto a la orientación del campo cristalino que tienen sus ejes a lo largo de las direcciones [111] pero están rotados por igual y en ángulos opuestos de valor $\alpha \approx 28.6^{o}$ (Geschwind, 1961) como puede observarse en la figura 2-4. Para ello, se inscriben dos octaedros regulares en cubos cuyos ejes son paralelos a los ejes cristalinos [100]. Los octaedros son primeramente estirados a lo largo de la dirección [111] y después rotados en torno a esta dirección en ángulos opuestos α.

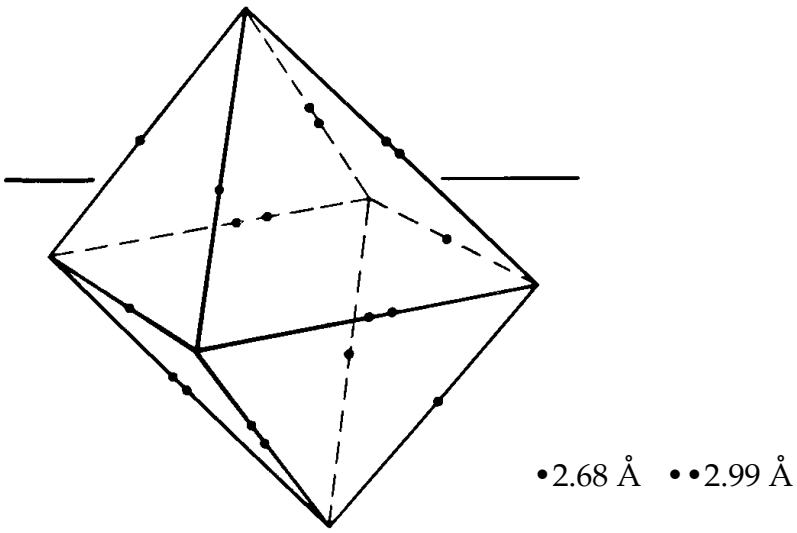

Figura 2-3 : Coordinación de iones de oxígeno en torno a un ión Fe^{3+} octaédrico

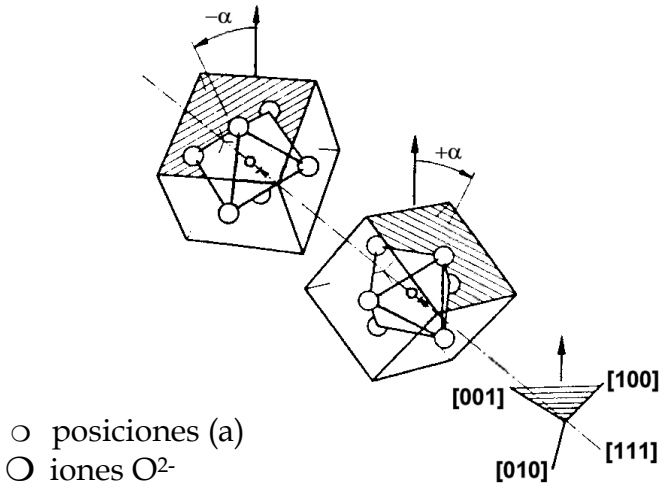

Figura 2-4 : Dos posiciones octaédricas no equivalentes

Por otra parte, los cuatro iones de oxígeno que forman los tetraedros ocupan las esquinas de un cubo que se estira a lo largo de uno de los ejes de la celda unidad [100] (figura 2-5) (Geller, 1957b), donde esta distorsión puede llegar a ser muy intensa. Los ejes presentan dos longitudes diferentes, mientras que todos los iones de oxígeno están a una distancia de 1.865 Å del ión Fe^{3+} tetraédrico. De esta forma, encontramos dos posiciones tetraédricas en la estructura del granate que son no equivalentes respecto a la orientación del campo cristalino (figura 2-6).

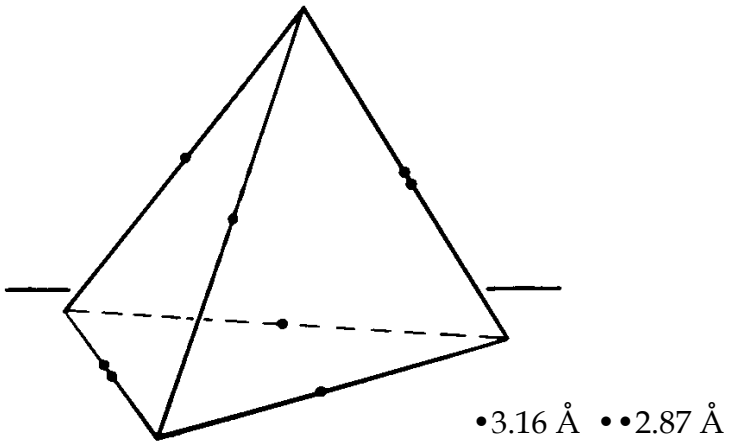

Figura 2-5 : Coordinación de iones de oxígeno en torno a un ión Fe^{3+} tetraédrico

Para visualizarlas consideremos un tetraedro regular inscrito en un cubo cuyos ejes coinciden con los de la celda unidad. Primeramente se estira el cubo a lo largo de uno de esos ejes [001] y a continuación se efectúa una rotación en torno a este eje a través de ángulos opuestos $\beta \approx 15.6^{o}$ (Geschwind 1961) dando lugar a las dos posiciones inequivalentes.

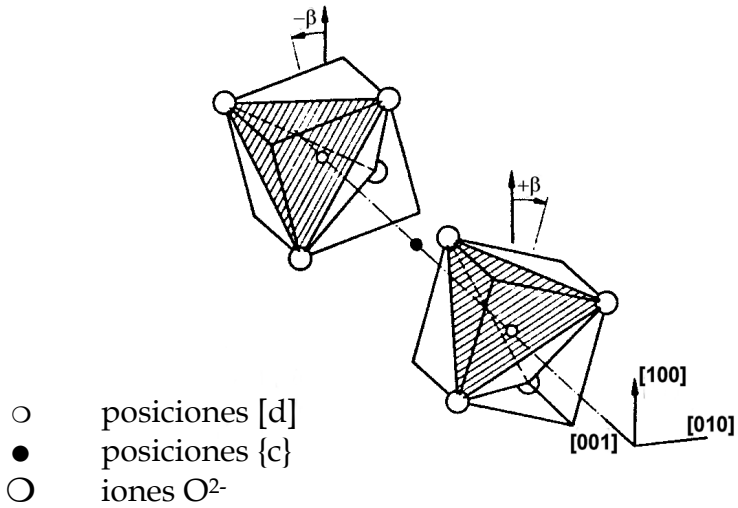

Figura 2-6 : Dos posiciones tetraédricas no equivalentes

Finalmente, en las posiciones dodecaédricas, ocho iones de oxígeno forman las esquinas de un dodecaedro triangular (o pseudocubo) que equivale a un cubo distorsionado al tener sus caras ligeramente dobladas a

lo largo de una diagonal de cada una de ellas, dando lugar a cuatro longitudes diferentes de los bordes del cubo (figura 2-7) (Geller, 1957b). De las 24 posiciones dodecaédricas que existen en una celda unidad, hay seis no equivalentes respecto a la dirección del campo cristalino que se relacionan a través de rotaciones de 90º y reflexiones.

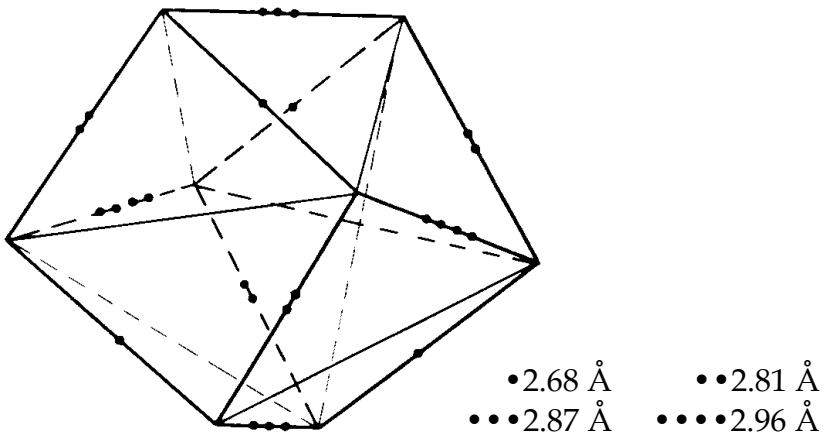

Figura 2-7 : Coordinación de iones de oxígeno en torno a un ión dodecaédrico

Teniendo en cuenta todos estos factores, podemos resumir las diferentes distancias entre iones más próximos en la estructura cristalina del YIG en la tabla 2-4 (Geller, 1977), donde los números entre paréntesis indican la cantidad de iones que se sitúan a la distancia señalada.

Ión	Distancia (Å)			Ión	Distancia (Å)		
Fe^{3+}(a)	2 Y^{3+}	3.46		Y^{3+}	4 Fe^{3+}(a)	3.46	
	6 Fe^{3+}(d)	3.46			6 Fe^{3+}(d)	3.09(2)	3.79(4)
	6 O^{2-}	2.01			8 O^{2-}	2.37(4)	2.43(4)
Fe^{3+}(d)	6 Y^{3+}	3.09(2)	3.79(4)	O^{2-}	2 Y^{3+}	2.37	2.43
	4 Fe^{3+}(a)	3.46			1 Fe^{3+}(a)	2.01	
	4 Fe^{3+}(d)	3.79			1 Fe^{3+}(d)	1.87	
	4 O^{2-}	1.87			9 O^{2-}	2.68(2)	2.81
						2.87	2.96
						2.99(2)	3.16(2)

Tabla 2-4 : Distancias interiónicas entre los iones más próximos en un YIG

Un esquema más simple del ordenamiento de los diferentes cationes puede verse en la figura 2-8 (Gilleo, 1958) donde se representa la disposición de los tres diferentes poliedros analizados en un único octante de la celda unidad.

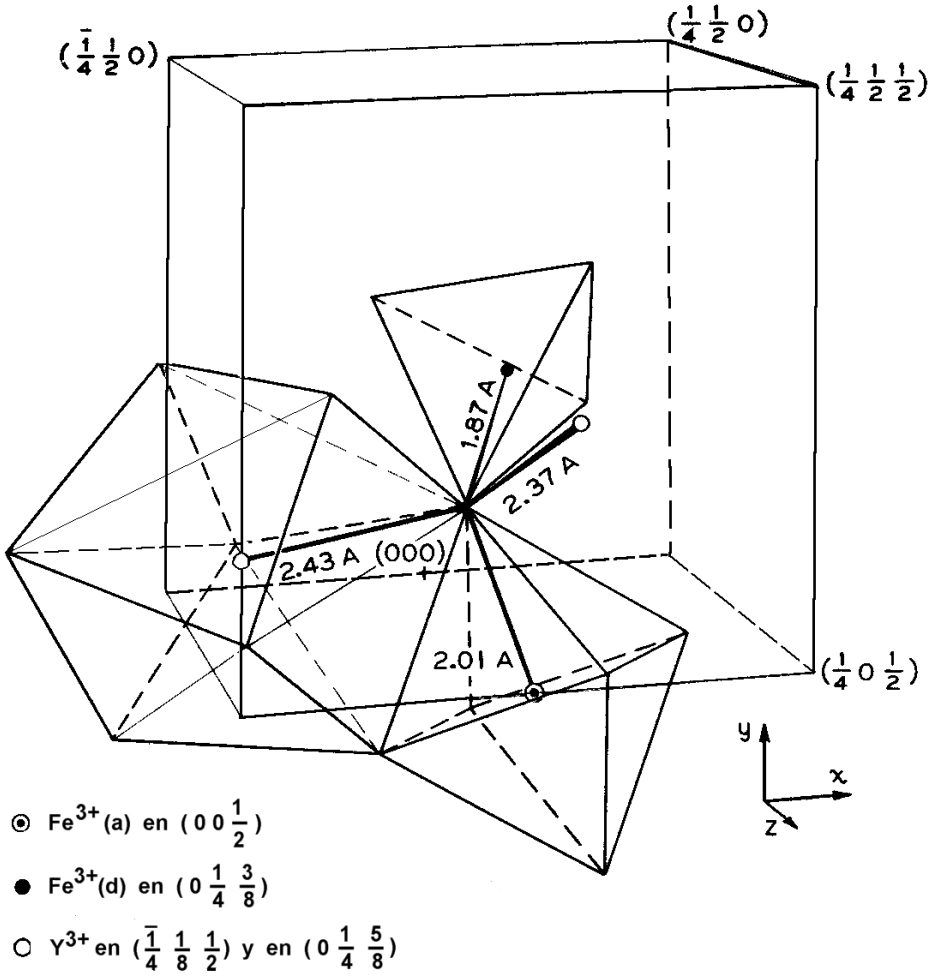

Figura 2-8 : Coordinación de los diferentes cationes presentes en un YIG con los iones de oxígeno en un octante de la celda unidad

Esta disposición espacial conduce a unos ángulos para los diferentes enlaces en la red del YIG que pueden observarse en la tabla 2-5, y determina las distintas interacciones magnéticas presentes en la red que posteriormente analizaremos. Es decir, la compleja geometría de esta estructura va a ser en cierta medida responsable de la ruptura de la degeneración de las diferentes posiciones en la red, lo que va a resultar de

capital importancia para los fenómenos de desacomodación magnética que estudiaremos en este trabajo.

Iones	Ang.(º)	Iones	Ang.(º)
Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)	125.9	Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(a) (4.41)*	147.2
Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Y^{3+} **	102.8	Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d) (3.41)	86.6
Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Y^{3+} ***	104.7	Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d) (3.68)	78.8
Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Y^{3+} **	123.0	Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d) (3.83)	74.7
Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Y^{3+} ***	92.2	Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d) (3.83)	74.6
Y^{3+} - O^{2-} - Y^{3+} **	104.7		

* Los números entre paréntesis indican la mayor distancia Fe^{3+}(a ó d)-O^{2-}. La distancia más corta corresponde a la vista en la tabla 2-4 : Fe^{3+}(a)-O^{2}=2.01 Å, Fe^{3+}(d)-O^{2}=1.87 Å.
** distancia Y^{3+}-O^{2-}=2.43 Å.
*** distancia Y^{3+}-O^{2-}=2.37 Å.

Tabla 2-5 : Angulos interatómicos para los diferentes enlaces en YIG

2.2.1 - DEFECTOS CRISTALINOS

En cualquier material cristalino se verifica la presencia de una determinada concentración de defectos en la red que va a afectar de forma muy importante al comportamiento tanto electrónico como magnético del cristal. En general, atendiendo a la dimensionalidad de los mismos, se distinguen cuatro tipos de defectos :

- Defectos puntuales o de dimensión cero: son aquellas imperfecciones localizadas en puntos aislados de la red. En esta categoría se encuentran las vacantes, los lugares intersticiales y las impurezas.

- Defectos lineales o de dimensión uno: son alteraciones de la periodicidad de la red cristalina que se extienden en una dimensión hasta distancias mayores que el parámetro de red. En este grupo se encuentran las dislocaciones y las cadenas de defectos puntuales.

- Defectos superficiales o de dimensión dos: son alteraciones de la red que se extienden en dos dimensiones. En este grupo se encuentran las fronteras de grano, los límites entre fases, láminas de vacantes...

- Defectos espaciales o de dimensión tres: en este grupo se encuentran los vacíos microscópicos y las inclusiones de otras fases.

Los defectos cristalinos (especialmente los lineales y los superficiales) pueden producirse durante el crecimiento del cristal formando estados metaestables del mismo, alcanzándose una distribución de equilibrio térmico de dichos defectos mediante un recocido a altas temperaturas (*annealing*). En nuestro caso, respecto a los fenómenos de relajación magnética, tienen especial importancia los defectos puntuales, relacionados con imperfecciones atómicas localizadas en la red cristalina. Además, estos defectos son los responsables de la conductividad eléctrica e iónica en los cristales y de muchas alteraciones en las propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas, etc. de los mismos (Ashcroft, 1976). Dentro de ellos existen dos grupos principales:

- Defectos extrínsecos o impurezas: átomos que no pertenecen a las especies químicas propias del cristal y que se encuentran alojados en lugares de la red (impureza sustitucional) o bien en lugares intersticiales (impureza intersticial).

- Defectos intrínsecos: son las vacantes o puntos de la red vacíos, en ausencia del átomo correspondiente, y los intersticiales o átomos adicionales que se sitúan en una posición que no es propia de la estructura cristalina.

La concentración de estos defectos en el equilibrio termodinámico es muy pequeña, aunque puede incrementarse por calentamiento y

posterior *quenching* hasta temperatura ambiente, por irradiación, por deformación plástica o por desviación de la composición química.

En los cristales iónicos, debido a la imposición de la neutralidad eléctrica de la red, se distingue entre dos tipos fundamentales de defectos puntuales, los defectos de tipo Schottky y los defectos de tipo Frenkel. En los primeros, un átomo de la red puede salir de su posición hacia la superficie del cristal dejando en su lugar una vacante, provocando con ello una disminución de la densidad del cristal. Debido a la neutralidad eléctrica y en función de los diferentes estados de oxidación de los elementos presentes, se impondrá una relación entre las vacantes catiónicas y las aniónicas. En cambio, en los defectos tipo Frenkel, un átomo abandona su posición en la red y se sitúa en un lugar intersticial, manteniéndose constante la densidad del cristal. Este es el típico ejemplo de los defectos producidos por radiación sobre un material.

Diversos trabajos en el caso de los YIGs sin impurezas extrínsecas, han mostrado la escasa presencia tanto de defectos tipo Schottky como tipo Frenkel (Lewis, 1985 ; Donnerberg, 1989). De acuerdo con estos trabajos, estudios posteriores de simulación (Donnerberg, 1993) confirman que ambas estructuras de defectos son energéticamente poco favorables en estos materiales. Por lo tanto, podemos concluir que en el caso de los YIGs puros la presencia de vacantes catiónicas es muy poco probable, en contra de lo que sucede en el caso de las ferritas, en especial con estructura de espinela (Yamauchi, 1983).

2.2.2 - SUSTITUCIÓN DE CATIONES

Resulta muy frecuente que, con el fin de optimizar y controlar las propiedades de los materiales de cara a sus diversas aplicaciones tecnológicas, se modifique su composición añadiendo elementos que proporcionen esas características deseadas. Esta técnica tiene especial relevancia en el caso de los granates, puesto que debido a su amplia red

cristalina no compacta, admiten la incorporación de casi cualquier catión con radio iónico comprendido entre 0.26 y 1.29 Å (Winkler, 1981). El conocimiento de la distribución de estos dopantes en las diferentes posiciones cristalinas (teniendo en cuenta que muchos de ellos pueden ocupar distintas posiciones simultáneamente), y su dependencia con la temperatura son muy importantes para poder estimar las diferentes anisotropías magnéticas, el acoplamiento ferrimagnético, la reordenación de los espines...

En el caso de los granates, una primera aproximación con buenos resultados en la práctica es la de considerar los diferentes iones como esferas rígidas y, despreciando otras consideraciones, suponer que los más grandes (con radios iónicos comprendidos entre 0.96 y 1.29 Å) ocuparán las posiciones dodecaédricas, los intermedios (con radios entre 0.53 y 0.83 Å) las posiciones octaédricas, y los más pequeños (con radios entre 0.26 y 0.47 Å) las posiciones tetraédricas. Sin embargo, no debemos olvidar que ciertos iones pueden ocupar diversas posiciones, en especial en el caso de que las cantidades de los sustituyentes sean elevadas.

Particularizando para el caso del YIG, la sustitución de cationes ha sido ampliamente estudiada en trabajos previos (Geller 1964, 1967). Así, se ha comprobado que la posición más pequeña y más restrictiva en cuanto al número de posibles sustituyentes es, lógicamente, la tetraédrica. Casi todos los iones que ocupan esta posición tienen simetría esférica, con estructura de capas electrónicas llenas. En este grupo se encuentran, por ejemplo, los siguientes iones: Si^{4+}, Al^{3+}, Ga^{3+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ge^{4+}, V^{5+}, Zn^{2+}.

Como ya hemos comentado, en las posiciones octaédricas la distancia entre el catión y los iones de oxígeno que lo rodean es superior a la que existe en las posiciones tetraédricas, por lo que en este caso podrán acomodarse iones más grandes. Además, la posición octaédrica es favorable para aquellos iones, como el Cr^{3+}, cuya configuración electrónica tenga una simetría compatible e incluso pueden acomodarse algunos de los elementos de las tierras raras más pequeños (Suchow, 1972). Por otra

parte, muchos de los iones que sustituyen al Fe^{3+} en lugares tetraédricos pueden hacerlo en los octaédricos como el Al^{3+}, Ge^{4+}, Ti^{4+}, Ga^{3+}, Co^{2+}, Sn^{4+}. Otros iones que tienden a ocupar estas posiciones son el Mn^{3+}, Mn^{2+}, Sb^{5+}, Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zr^{4+}, Yb^{3+}, Y^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Gd^{3+}... Finalmente, las posiciones dodecaédricas que son las más grandes en la red cristalina del granate admiten una amplia variedad de iones ; en particular, todas las tierras raras y los alcalinos ocupan estas posiciones. Como ejemplo de todos ellos cabe citar el Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, Na^{+}, Bi^{3+}, Sm^{3+}, Cd^{2+}, Gd^{3+}, Yb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Pr^{3+}, Mn^{2+}...

Debido a la facilidad con la que cualquier tipo de impureza iónica puede incorporarse a la estructura del granate cabe preguntarse, de forma inversa, que grado de pureza puede lograrse en una composición estequiométrica ideal de YIG. En cualquier muestra, tanto monocristalina como policristalina, siempre se puede detectar la existencia de una cierta concentración de iones Fe^{2+} (Metselaar, 1973). Como posteriormente analizaremos, esta presencia de iones ferrosos es debida a la existencia de vacantes de oxígeno y puede verificarse observando la reducción de masa en tratamientos a altas temperaturas y en atmósferas poco oxidantes (Metselaar, 1974).

Finalmente, debe mencionarse que la sustitución de cationes provoca una lógica variación en la constante de red del granate, incrementándose ésta cuando un ión con radio superior al del Fe^{3+} se incorpora en las posiciones octaédricas. En la figura 2-9 puede observarse una representación de la variación de dicho parámetro en YIG y en GdIG (granate de hierro-gadolinio) en función de la concentración de los diferentes dopantes (Strocka, 1978).

Igualmente, la incorporación de iones más pequeños en posiciones tetraédricas, como por ejemplo el Al^{3+}, puede ayudar a aumentar la solubilidad o máxima cantidad admisible de un ión relativamente grande en posiciones octaédricas. Todos estos fenómenos se producen a través de un mayor o menor grado de distorsión de los diferentes poliedros, si bien, debe tenerse en cuenta que existen grados máximos de dichas distorsiones

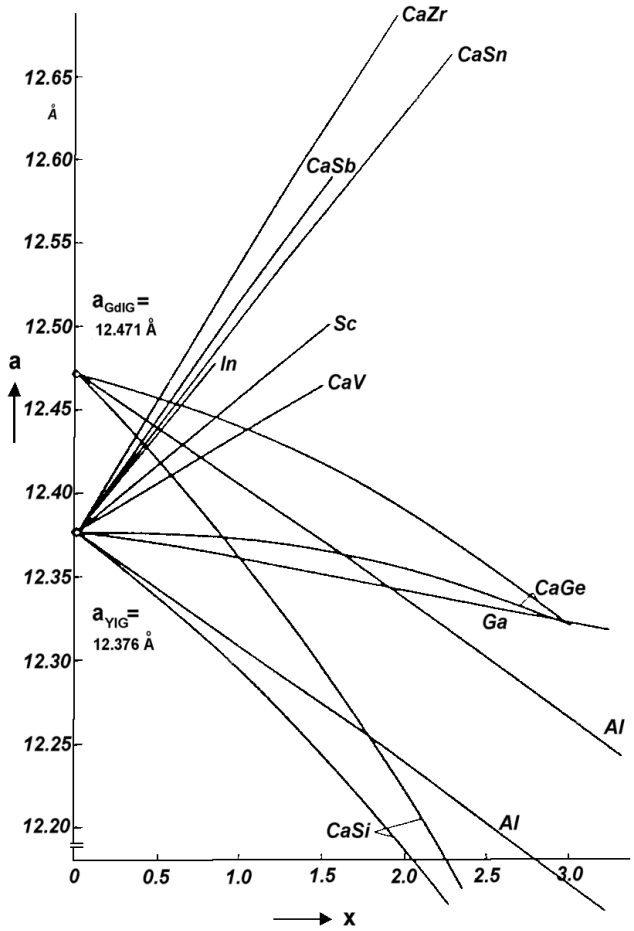

Figura 2-9 : Variación de la constante de red de YIG y GdIG en función del nivel de sustitución

que no pueden superarse, es decir, que los límites de solubilidad en cada una de las posiciones están fijados (Dukhovskaya, 1973).

2.3 - COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO

Como es bien sabido, los granates pertenecen a la familia de los materiales ferrimagnéticos caracterizados por la presencia de dos o más subredes magnéticas con magnetizaciones resultantes orientadas antiparalelamente entre sí y sin que se produzca compensación total entre ellas. Este comportamiento se explica desde el punto de vista teórico mediante la interacción de canje indirecto que se produce entre los

cationes a través de los orbitales p de los iones oxígeno de la red (Néel, 1948 ; Anderson, 1950). Esta interacción será más intensa cuanto más cercanos estén los cationes entre sí y el ángulo formado por la estructura catión-oxígeno-catión se aproxime más a 180º. Puesto que en nuestro caso los cationes involucrados tienen la capa 3d al menos semillena, esta interacción de canje indirecto tenderá a alinear de forma antiparalela los momentos magnéticos de espín. Por el contrario, cuando esta interacción es débil y prevalece la de canje, dichos momentos de espín se alinearán paralelamente.

En la figura 2-8 podemos observar como la geometría del enlace Fe_a^{3+}-O^{2-}-Fe_d^{3+} viene caracterizada por un ángulo de 125.9º (tabla 2-5) y unas distancias con el ión oxígeno (tabla 2-4) que dan lugar a una interacción de canje indirecto muy fuerte. De esta forma, los iones de hierro en posiciones octaédricas tienden a alinear de forma antiparalela sus espines respecto a los situados en posiciones tetraédricas. Sin embargo, no debemos olvidar que además de esta interacción existe un enlace (a)-(a) y otros cuatro (d)-(d) (tabla 2-5) mucho más débiles que llevarían a una interacción antiferromagnética en las subredes (a) y (d). Estas interacciones intrasubred pueden cobrar importancia cuando buena parte de los iones hierro octaédricos o tetraédricos son sustituidos por iones no magnéticos.

En el caso de otros granates diferentes al YIG que tengan iones magnéticos en las posiciones dodecaédricas habrá que tener en cuenta las interacciones de éstos con los iones de Fe situados tanto en posiciones octaédricas como en tetraédricas. Sin embargo, en todos ellos se verifica que las interacciones (a)-(c) y (d)-(c) son mucho más débiles que las mencionadas anteriormente, y aún mucho más débiles son las interacciones intrasubred (c)-(c). Con estos datos, podemos ver en la figura 2-10 (Gilleo, 1982) la representación de la orientación de los momentos de espín en un octante de la celda unidad.

Teniendo en cuenta que cada ión Fe^{3+} tiene una configuración electrónica $3d^5$, su momento magnético a 0 K es 5 μ_B y esa será la diferencia entre las magnetizaciones de las dos subredes formadas por

dicho ión. Teniendo en cuenta que en el caso del YIG el ión Y^{3+} es diamagnético, la magnetización neta de dicho granate resulta ser 5 μ_B a 0 K. Este valor ha sido repetidamente obtenido por distintos autores (Bertaut, 1956 ; Geller, 1957a,b ; Gilleo, 1958 ; Geller, 1962). Finalmente, el ferrimagnetismo del YIG basado en la alineación antiparalela de las subredes octaédrica y tetraédrica fue demostrado de forma definitiva mediante experimentos de difracción de neutrones por Prince (Prince, 1957).

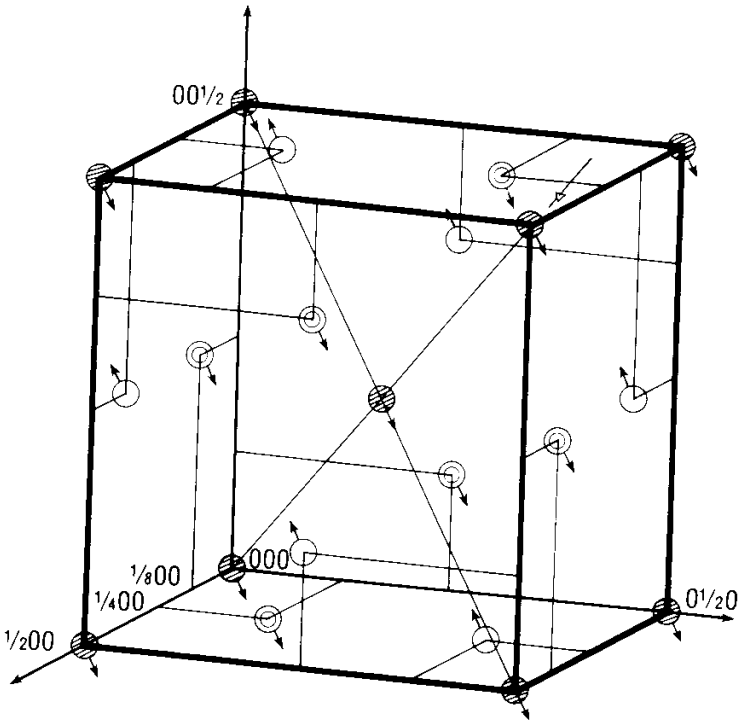

Figura 2-10 : Orientación de los momentos magnéticos en un octante de la celda unidad

2.3.1 - MAGNETIZACIÓN

El análisis más exhaustivo sobre la dependencia de la magnetización del YIG con la temperatura fue realizado por Anderson (Anderson, 1964) basándose en el modelo de Néel relativo a las dos subredes anteriormente expuesto. Estos datos fueron tomados en monocristales de YIGs de alta pureza en el rango de temperaturas de 4.2 a 650 K.

Según la teoría del ferrimagnetismo de Néel, la dependencia de las magnetizaciones de cada subred con la temperatura puede expresarse a través de las funciones de Brillouin :

$$M_i(T) = M_i(0)B_{S_i}(x_i) \tag{2.1}$$

en la que el subíndice *i* hace referencia a la subred *i*. En el caso particular del YIG sólo debemos considerar las subredes octaédrica (a) y tetraédrica (d), que, en principio, contienen únicamente iones Fe^{3+} como iones magnéticos. Por lo tanto, la magnetización neta por fórmula unidad del YIG vendrá dada por :

$$M(T) = M_d(T) - M_a(T) \tag{2.2}$$

donde :

$$M_d(T) = M_d(0)B_{S_d}(x_d) \qquad M_a(T) = M_a(0)B_{S_a}(x_a) \tag{2.3}$$

Las funciones de Brillouin se expresan como :

$$B_{S_d} = \left[(2S_d+1)/2S_d\right]\coth\left[(2S_d+1)x_d/2S_d\right] - (2S_d)^{-1}\coth(x_d/2S_d) \tag{2.4}$$

$$B_{S_a} = \left[(2S_a+1)/2S_a\right]\coth\left[(2S_a+1)x_a/2S_a\right] - (2S_a)^{-1}\coth(x_a/2S_a) \tag{2.5}$$

donde :

$$x_d = (S_d g\mu_B/kT)(N_{dd}M_d + N_{da}M_a) \tag{2.6}$$

$$x_a = (S_a g\mu_B/kT)(N_{ad}M_d + N_{aa}M_a) \tag{2.7}$$

siendo N_{aa}, N_{dd}, N_{ad}=N_{da} los coeficientes del campo molecular, S_a y S_d los números cuánticos de espín (5/2 para el Fe^{3+}), *g* es el factor espectroscópico y toma un valor aproximadamente igual a 2, μ_B es el

magnetón de Bohr y *k* es la constante de Boltzmann. Para una temperatura de 0 K la magnetización de las dos subredes sería :

$$M_d(0) = 3g_{J_d}J_d\mu_B N \qquad M_a(0) = 2g_{J_a}J_a\mu_B N \qquad (2.8)$$

en las cuales, *N* es el número de Avogadro, los factores 3 para la subred (a) y 2 para la subred (d) son la multiplicidad de los iones Fe^{3+} en cada una de las posiciones por fórmula unidad, los factores g_J son los factores espectroscópicos para cada una de las subredes y son iguales a 2 para el caso del Fe^{3+}, y, finalmente, J_d y J_a son los momentos angulares totales, que para el ión férrico son iguales a S_d y S_a respectivamente.

En el caso del YIG, Dionne obtuvo los siguientes valores para los coeficientes del campo molecular (Dionne, 1970): N_{ad}=97.0·10^6 mol·m^{-3}, N_{aa}=-65.0·10^6 mol·m^{-3} y N_{dd}=-30.4·10^6 mol.m^{-3}. Por otra parte, a una temperatura de 0 K, los valores obtenidos para las magnetizaciones específicas de las dos subredes resultan ser: $M_d(0)$=1.424·10^{-4} T·m^3·kg^{-1} y $M_a(0)$=0.949·10^{-4} T·m^3·kg^{-1}. Teniendo en cuenta la definición de los campos moleculares expresados en teslas dada por :

$$H_d(T) = N_{dd}M_d(T) + N_{da}M_a(T) \qquad (2.9)$$
$$H_a(T) = N_{ad}M_d(T) + N_{aa}M_a(T) \qquad (2.10)$$

podemos reescribir finalmente las ecuaciones de la magnetización específica en función de la temperatura sustituyendo los valores numéricos obtenidos anteriormente:

$$M_d(T) = 1.424\cdot 10^{-4}B_{5/2}\left[(3.358/T)H_d\right] \qquad (2.11)$$
$$M_a(T) = 0.949\cdot 10^{-4}B_{5/2}\left[(3.358/T)H_a\right] \qquad (2.12)$$
$$H_d = -30.4\cdot 10^6 M_d(T) + 97.0\cdot 10^6 M_a(T) \qquad (2.13)$$
$$H_a = 97.0\cdot 10^6 M_d(T) - 65.0\cdot 10^6 M_a(T) \qquad (2.14)$$

El ajuste realizado por Anderson es bastante preciso excepto para las cercanías del punto de Curie (≈ 560 K) en el que la magnetización espontánea se hace nula, tal y como podemos apreciar en la figura 2-11. Una de las características que aquí apreciamos y que distinguen al YIG frente a otros muchos granates es que no presenta temperatura de compensación, es decir, temperatura para la cual las magnetizaciones de las distintas subredes se compensan de forma que la magnetización neta se hace nula. Este hecho se verifica cuando la posición dodecaédrica del granate está ocupada por un ión de las tierras raras desde el Gd^{3+} hasta el Yb^{3+} en lugar de un ión diamagnético como el Y^{3+}. De esta forma, la subred (c) pasa a tener una magnetización espontánea y se caracteriza por un alineamiento antiparalelo con la subred (d). El balance entre las

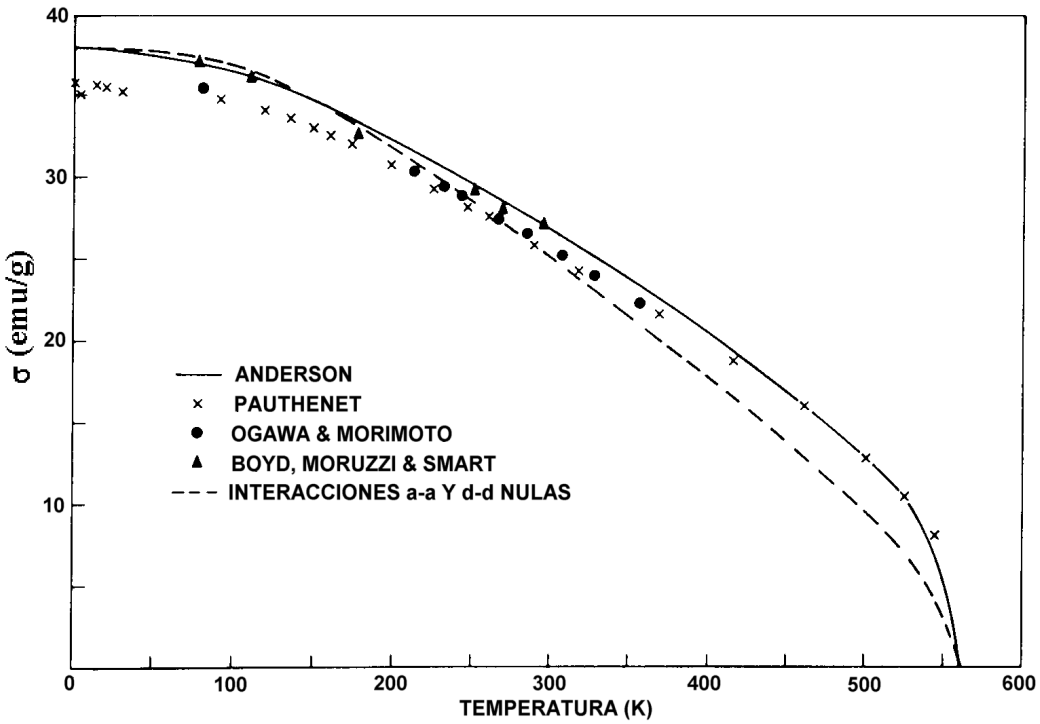

Figura 2-11 : Variación de la magnetización específica en función de la temperatura para el YIG
Nota: 1 emu/g = $4\pi 10^{-7}$ T.m³/kg (S.I.)

dependencias térmicas de las tres magnetizaciones da lugar a la presencia de temperaturas en las que la magnetización neta se hace nula para volver a aumentar a mayores temperaturas (Pauthenet, 1958). Este fenómeno suele producirse a temperaturas contenidas en nuestro rango de trabajo (por ejemplo, para el GdIG a 290 K) lo que supone una dificultad adicional

para el análisis de los posibles procesos de desacomodación cuyos máximos se sitúen en temperaturas próximas a la de compensación (Torres, 1998). Este hecho, por tanto, supone una ventaja inicial para estudiar los fenómenos de after-effect precisamente en los YIGs.

En las figuras 2-12 y 2-13 observamos las dependencias térmicas de las magnetizaciones para los iones Fe^{3+} situados en posiciones octaédricas y tetraédricas respectivamente. Se observa un comportamiento diferente entre ambas puesto que la magnetización de la subred (d) decrece más rápidamente en el rango comprendido entre 100 y 500 K, de forma que la magnetización neta M decrece más lentamente que cualquiera de las correspondientes a las dos subredes. Como vemos en estas gráficas existe una cierta diferencia entre el ajuste de Anderson y los datos obtenidos por otros autores. Esto es en parte debido a que Anderson elige datos de autores que han realizado cálculos de campo molecular para las

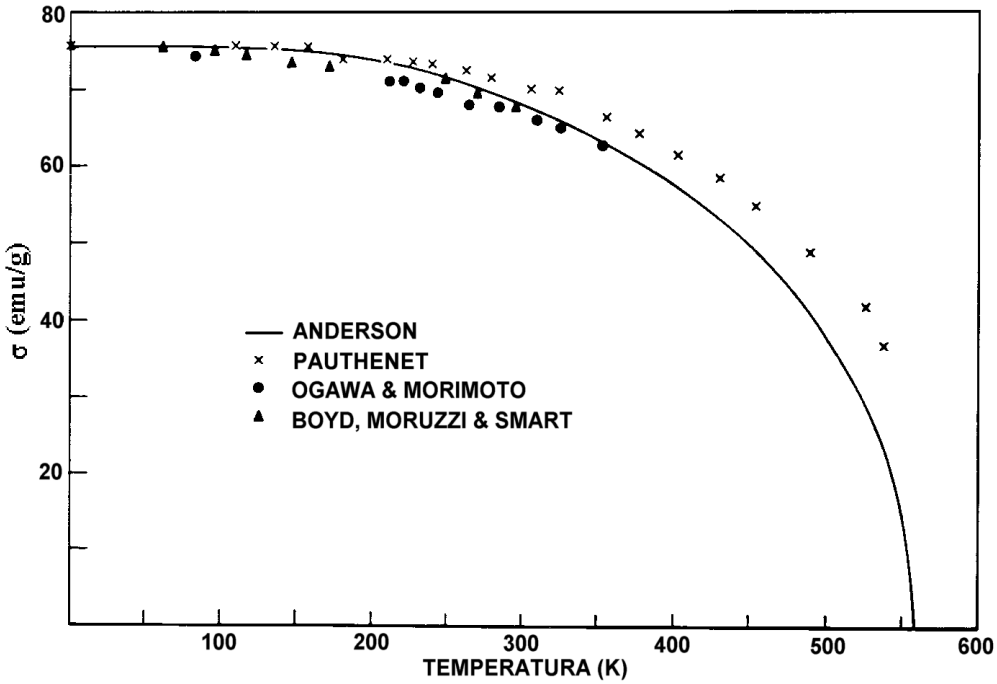

Figura 2-12 : Variación de la magnetización de la subred octaédrica

magnetizaciones de las subredes (Pauthenet, 1958) o bien autores que han obtenido dichas magnetizaciones a través de medidas de resonancia magnética nuclear (Ogawa, 1962 ; Boyd, 1963).

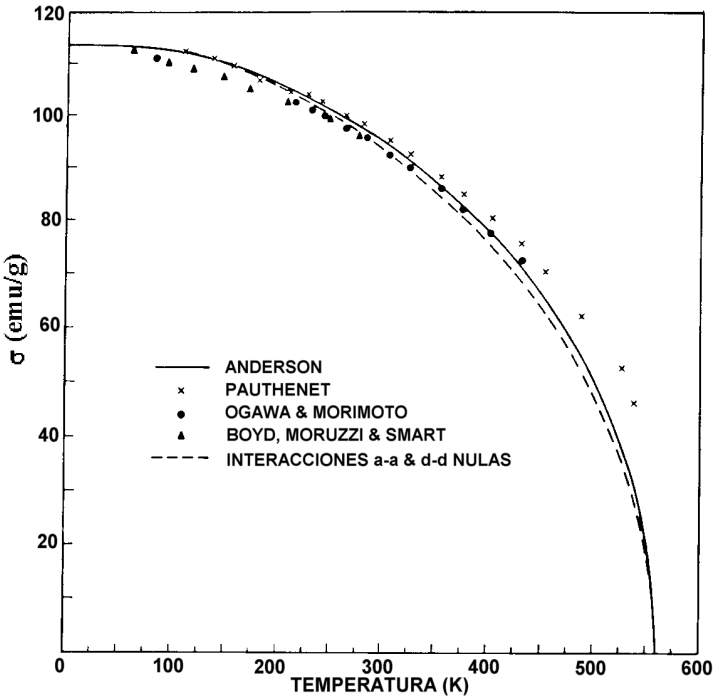

Figura 2-13 : Variación de la magnetización de la subred tetraédrica

El comportamiento del YIG cuando ciertas cantidades de iones no magnéticos sustituyen al ión Fe^{3+}, bien en posiciones octaédricas o bien en tetraédricas, ha sido objeto de diversos estudios, tanto experimentales como teóricos, con el fin de predecir la evolución de la magnetización M(T) y de la temperatura de Curie (T_C) en función de la cantidad de dicha sustitución. Cuando la concentración de iones no magnéticos en una de las subredes supera un cierto valor, el momento magnético efectivo del ión Fe^{3+} de la otra subred comenzará a decrecer. La causa de este decrecimiento es lo que se conoce como el *canting* de los momentos magnéticos como consecuencia de la interacción antiferromagnética entre los iones de la misma subred. Es decir, los momentos de espín no son estrictamente antiparalelos, sino que algunos de ellos se inclinan ligeramente favorecidos por el debilitamiento de la interacción antiferromagnética con la subred opuesta. En la figura 2-14 podemos observar una representación esquemática del *spin canting* en la subred octaédrica cuando un ión diamagnético sustituye a un ión Fe^{3+} situado en la subred tetraédrica (Dionne, 1970). Los términos J_{ij} se refieren a las constantes o integrales de canje, directamente relacionadas con los valores de N_{ij}.

El momento efectivo de un ión Fe^{3+} en posiciones (a) comienza a decrecer cuando al menos 1.9 iones Fe^{3+} de las posiciones (d) son sustituidos (Gilleo, 1982). Sin embargo, para los iones de hierro situados en posiciones (d) el momento magnético efectivo comienza a decrecer inmediatamente, aunque de forma lenta, con la sustitución de iones Fe^{3+} situados en posiciones (a), y mucho más rápidamente cuando la cantidad de dicha sustitución es mayor que 0.7 por fórmula unidad. Es decir, este fenómeno es más pronunciado para sustituciones octaédricas que tetraédricas (Nowik, 1969). Cuando los iones de hierro son sustituidos en la misma cantidad en ambas posiciones, el decrecimiento rápido del momento en dichos lugares no se verifica hasta que la sustitución es al menos de 0.95 en ambas posiciones. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que un aumento en el parámetro de red provoca un aumento de la interacción intrasubred respecto a la interacción intersubredes y viceversa.

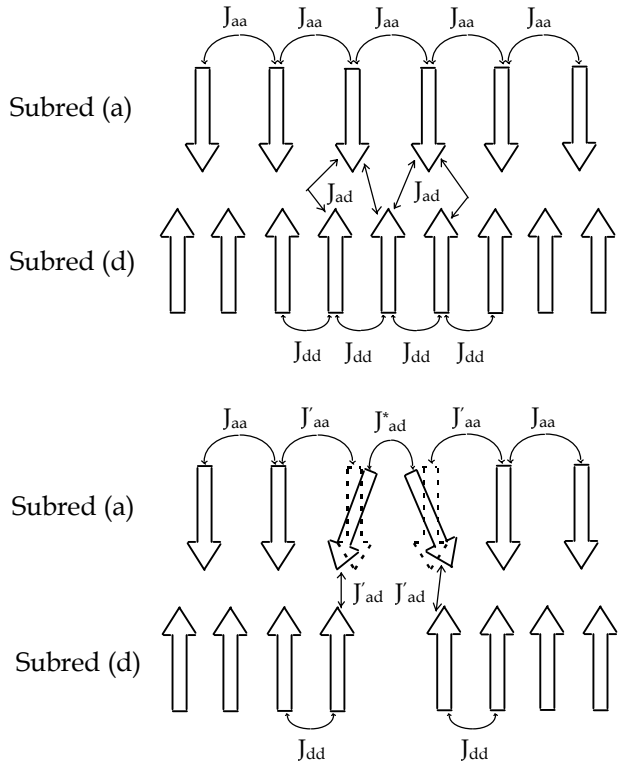

Figura 2-14 : Modelo bidimensional del spin canting

También cabe reseñar que el *spin canting* no sólo se verifica cuando iones diamagnéticos se incorporan a las subredes magnéticas, sino también cuando se somete al material a campos magnéticos externos suficientemente fuertes. Incluso en el caso del YIG, que presenta las dos subredes fuertemente acopladas, se produce este fenómeno con campos muy intensos que tienden a orientar los espines paralelamente a su dirección.

Si denominamos k_a y k_d a las fracciones de iones Fe^{3+} en posiciones octaédricas y tetraédricas respectivamente, sustituidos por iones no magnéticos, se tienen las siguientes ecuaciones para las magnetizaciones de cada subred obtenidas de forma empírica por Dionne (Dionne, 1970; 1976) :

$$M_d(0) = 3gS_d\mu_B N(1-k_d)(1-0.1k_a) \tag{2.15}$$

$$M_a(0) = 2gS_a\mu_B N(1-k_a)(1-k_d^{5.4}) \tag{2.16}$$

siendo válidas para valores de k_i suficientemente pequeños de forma que ninguna de las subredes pase a un estado antiferromagnético. No existe ninguna justificación razonable para la diferencia entre ambas expresiones, en particular para el exponente 5.4 que aparece en la ecuación de la subred (a). Anteriormente, se habían propuesto las siguientes ecuaciones, basadas en la idea de que un ión magnético debe estar enlazado con al menos otros dos de la subred opuesta para participar en la interacción ferrimagnética (Gilleo, 1960) :

$$M_d(0) = 3gS_d\mu_B N(1-k_d)(1-4k_a^3+3k_a^4) \tag{2.17}$$

$$M_a(0) = 2gS_a\mu_B N(1-k_a)(1-6k_d^5+5k_d^6) \tag{2.18}$$

que resultan ser similares a las anteriores. De nuevo, los valores de k_i no deben ser muy grandes, en concreto, no deben ser mayores que 0.7 para que las expresiones no se desvíen excesivamente de los resultados experimentales. Por otra parte, al realizar este tipo de sustituciones no magnéticas, los coeficientes del campo molecular serán también función de

las fracciones de sustitución, resultando, en unidades de mol·cm^{-3}, las siguientes expresiones:

$$N_{dd} = -30.4(1 - 0.87k_a) \quad (2.19)$$

$$N_{aa} = -65.0(1 - 1.26k_d) \quad (2.20)$$

$$N_{ad} = 97.0(1 - 0.25k_a - 0.38k_d) \quad (2.21)$$

para $k_a \leq 0.35$ y $k_d \leq 0.65$. La transición antiferromagnética ocurriría en ambas subredes cuando N_{dd}, $N_{aa} \geq -20$ mol·cm^{-3}.

Finalmente, la sustitución de iones también produce una variación de la temperatura de Curie T_C del material. Los resultados de Dionne se aproximan bastante a los obtenidos por Gilleo de acuerdo a su hipótesis anteriormente comentada, y conducen a la siguiente expresión:

$$T_C(k_d, k_a) = \frac{5n(k_d, k_a)}{24N(k_d, k_a)} T_C(0,0) \quad (2.22)$$

donde

$$n(k_d, k_a) = 24(1 - k_a)(1 - 6k_d^5 + 5k_d^6)(1 - k_d)(1 - 4k_a^3 + 3k_a^4) \quad (2.23)$$

y corresponde al número de interacciones activas por cada fórmula unidad, mientras que

$$N(k_d, k_a) = 2(1 - k_a)(1 - 6k_d^5 + 5k_d^6) + 3(1 - k_d)(1 - 4k_a^3 + 3k_a^4) \quad (2.24)$$

es el número de iones magnéticos que participan en el ferrimagnetismo. El valor $T_C(0,0)$ es la temperatura de Curie para el material sin sustituciones, que en el caso del YIG resulta ser 559 K. La introducción de iones de las tierras raras en lugares dodecaédricos no altera en gran medida el valor de T_C excepto cuando se produce un cambio considerable en el parámetro de red. Además, cuando la relación entre la intensidad de la interacción intrasubred respecto a la de la interacción intersubredes experimenta

pequeños cambios, la temperatura de Curie se mantiene casi invariable, mientras que los momentos magnéticos de los iones se modifican notablemente. Por este motivo, para pequeñas sustituciones, el valor de T_C no varía excesivamente con el tipo de sustitución (octaédrica o tetraédrica) mientras que los valores de la magnetización sí lo hacen de forma considerable.

2.4 - DIAGRAMAS DE FASE

Un diagrama de fase es una representación gráfica en la que se muestran las regiones de estabilidad de las distintas fases (sólida, líquida o gaseosa) de un elemento, un compuesto o de varios compuestos, formados por dos o más constituyentes, en función de parámetros externos como son la presión o la temperatura. Estos diagramas son imprescindibles a la hora de fabricar materiales cerámicos con el fin de conocer las condiciones necesarias para la obtención de las posibles fases cristalinas deseadas (Richerson, 1992). A través de ellos se puede averiguar para cada composición de partida el compuesto o compuestos que se van a formar, la temperatura de fusión, las temperaturas de disociación a otros compuestos...

En el caso del YIG este estudio puede realizarse en la mayoría de los casos a través del pseudo-sistema binario Y_2O_3 - Fe_2O_3 procedente de la proyección del correspondiente sistema ternario para diferentes presiones parciales de oxígeno. Así, los primeros en utilizar en estos materiales este tipo de representaciones menos complejas para su estudio fueron Nielsen y Dearborn (Nielsen, 1958). Posteriormente fue Van Hook quien hizo un riguroso estudio de este sistema tanto en atmósfera de aire (Van Hook, 1961) como en oxígeno y en CO_2 (Van Hook, 1962). En este último caso y debido a su disociación (según estudiaremos en el próximo capítulo) debe recordarse que la presión parcial de oxígeno no es constante, sino que es función de la temperatura. Es decir, el diagrama binario mostrado se obtiene como una proyección del ternario sobre una superficie que no es

un plano caracterizado, por tanto, por una presión parcial de oxígeno constante como sucede para las atmósferas de aire y oxígeno. Los resultados obtenidos pueden observarse en las gráficas 2-15, 2-16 y 2-17.

El primer factor común que se observa en todas ellas es que la fase granate no es estable con un líquido de la misma composición para ninguna de las presiones parciales de oxígeno analizadas, es decir, el compuesto funde de forma incongruente y los diagramas presentan un punto peritéctico. Este hecho tiene especial importancia cuando se trata de obtener monocristales de YIG a través de compuestos fundidos posteriormente enfriados. En el caso de atmósfera de aire, tal y como podemos observar en la figura 2-15, el punto peritéctico se sitúa a 1555ºC y 22% molar de Y_2O_3 mientras que se verifica la presencia de un punto eutéctico a 1469ºC y 13.5% molar de Y_2O_3. Estas composiciones se refieren a porcentajes sobre los valores iniciales de los compuestos y no sobre la mezcla final fundida, ya que como posteriormente comentaremos, parte del contenido de oxígeno se pierde en el tratamiento a altas temperaturas.

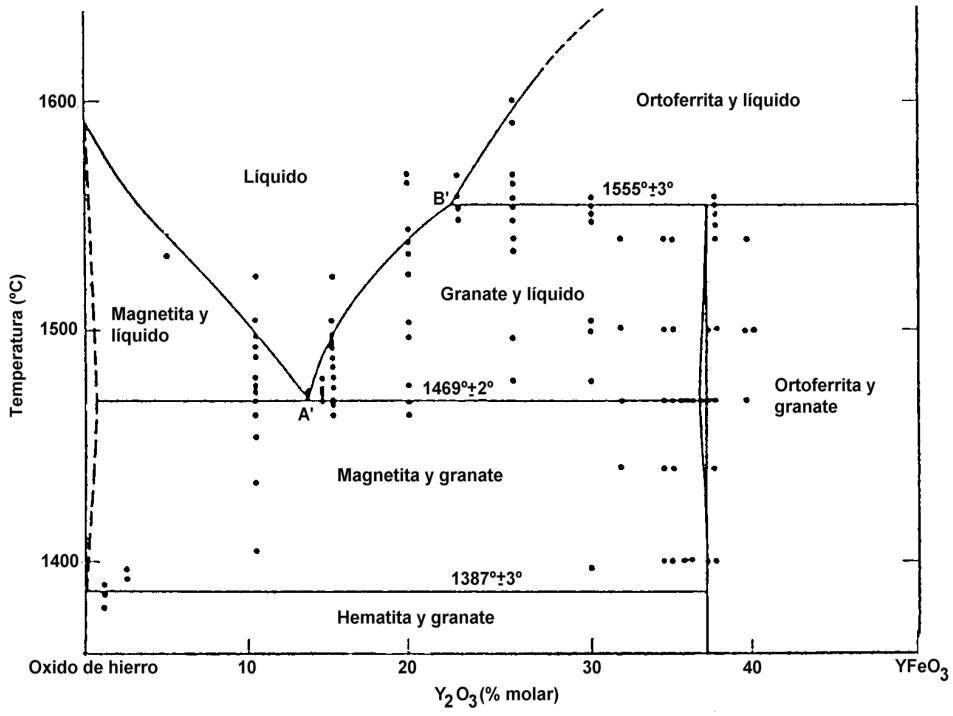

Figura 2-15 : Diagrama de fase del sistema Fe_2O_3-FeO-$YFeO_3$ en aire

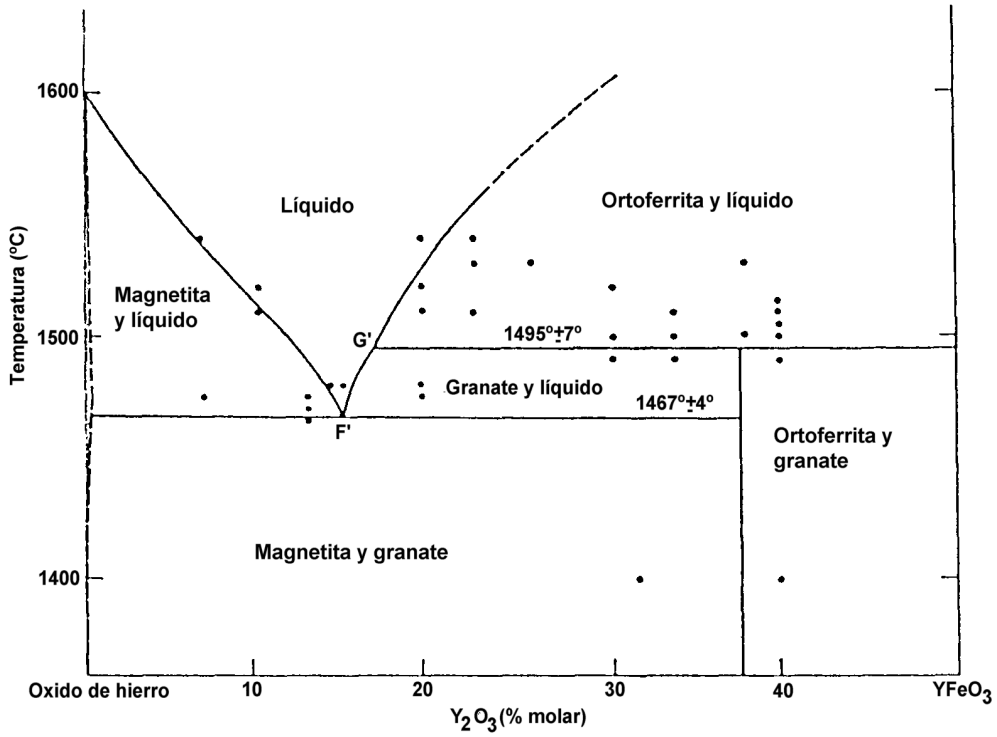

Figura 2-16 : Diagrama de fase del sistema Fe_2O_3-FeO-$YFeO_3$ en CO_2

En estas figuras se observa que el rango de temperaturas donde coexisten las fases granate y óxido líquido es mayor cuanto mayor es la presión parcial de oxígeno (28, 86 y 127ºC para las atmósferas de CO_2, aire y oxígeno respectivamente). Igualmente, también puede comprobarse que el punto peritéctico se produce a mayor temperatura para la atmósfera de oxígeno (1582ºC) y a menor en el caso de la atmósfera de CO_2 (1495ºC). De acuerdo con esta idea, Van Hook mostró la dependencia de la temperatura de este punto con la presión parcial de oxígeno (Van Hook, 1963). Según este trabajo, un incremento de un orden de magnitud en dicha presión eleva la temperatura del punto peritéctico en unos 35ºC, por lo que serían necesarias unas presiones muy elevadas para incrementar la temperatura de dicho punto de forma significativa.

Por otra parte, al incrementar la presión parcial de oxígeno y la temperatura, el líquido que se obtiene es más rico en el contenido de Y_2O_3. Esta idea llevaría a pensar que para muy altas presiones podría conseguirse que la mezcla fundiese de forma congruente, lo que ocurriría con un porcentaje de 37.5% molar de Y_2O_3. Sin embargo las pruebas

realizadas con presiones de hasta 16 atm sólo muestran una composición del 24% molar de dicho compuesto lo que no hace razonable la obtención de una fusión congruente.

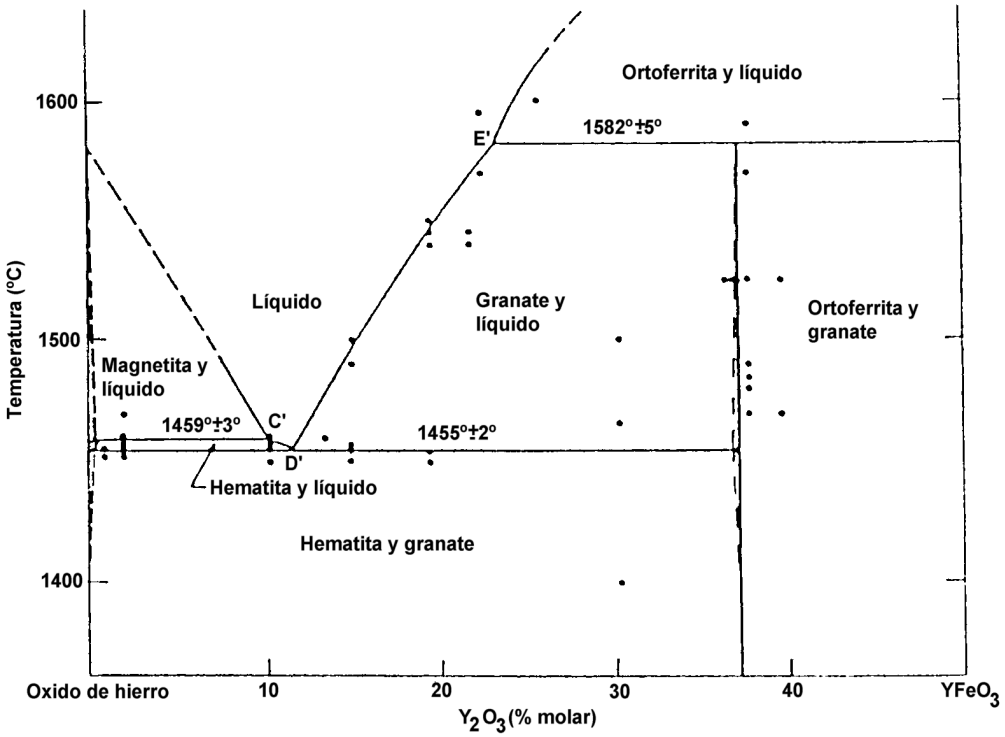

Figura 2-17 : Diagrama de fase del sistema Fe_2O_3-FeO-$YFeO_3$ en oxígeno

Una diferencia muy importante entre los tres diagramas se produce en la zona correspondiente a un exceso de óxido férrico en la composición inicial de la mezcla. A medida que aumenta la presión parcial de oxígeno se necesitan temperaturas más altas para que se produzca la reducción de hematita en magnetita. Así, se observa que en la atmósfera reductora de CO_2 se encuentra la coexistencia de la fases magnetita y granate a lo largo de todo el rango analizado, mientras que en el caso de la isobara de aire dicha reacción tiene lugar a 1387ºC. En el caso de la atmósfera de oxígeno, esta reacción necesita temperaturas tan altas que incluso superan la de fusión del compuesto.

A partir de estos tres diagramas cuasi-binarios es posible construir el correspondiente ternario tal y como vemos en la figura 2-18 (Van Hook, 1962). En ella se han representado mediante líneas gruesas las curvas

límite que separan las distintas regiones de cristalización. Las líneas discontinuas y con dos puntos indican la intersección de las isobaras con las superficies de la fase líquida, mientras que las líneas finas indican las isotermas de dicha fase. Las líneas discontinuas simples indican las diferentes relaciones deducidas y finalmente, los puntos U y V indican los puntos ternarios eutécticos y peritécticos respectivamente.

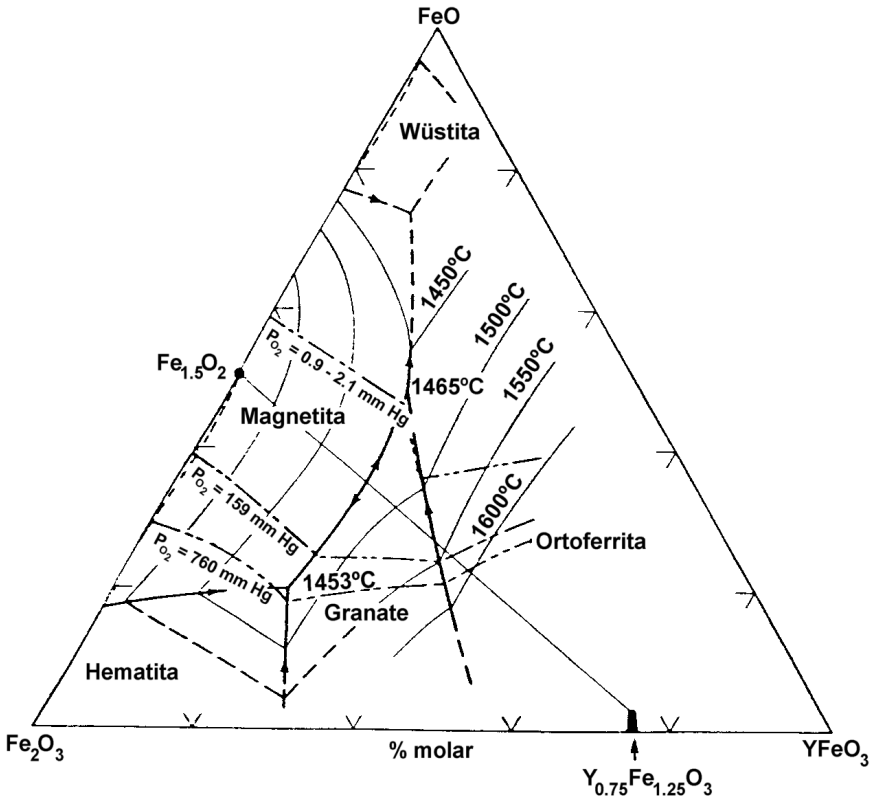

Figura 2-18 : Diagrama ternario del sistema Fe_2O_3-FeO-$YFeO_3$

Teniendo en cuenta que el rango del parámetro de red es indicativo de la variación en la composición de un compuesto, puede medirse la solubilidad de los distintos constituyentes en la fase granate del YIG. Para ello, se toman medidas de dicho parámetro, mediante difracción de rayos X, sobre un conjunto de muestras de diferentes composiciones sinterizadas a una determinada temperatura. De esta forma se puede obtener la curva que da cuenta de la variación del parámetro de red con la composición para la fase única de YIG. Extrapolando esta curva hasta el valor constante característico del YIG saturado en presencia de una

segunda fase, puede estimarse el límite de solubilidad para cada temperatura de sinterización.

Los valores así tomados por Van Hook (Van Hook, 1962) y Paladino (Paladino, 1970) muestran resultados coincidentes al señalar que la solubilidad del Fe_2O_3 es la misma tanto en aire como en atmósfera de oxígeno puro, siendo mucho menor para el caso de la atmósfera procedente de la disociación del CO_2. En la figura 2-19 se muestran los resultados obtenidos por Paladino para el caso de atmósfera de oxígeno en los que se observa que el máximo de la solubilidad del Fe_2O_3 se produce a unos 1470ºC siendo inferior tanto a mayores como a menores temperaturas. La zona sombreada de la gráfica representa la región de fase única de granate aún con exceso de óxido de hierro en su

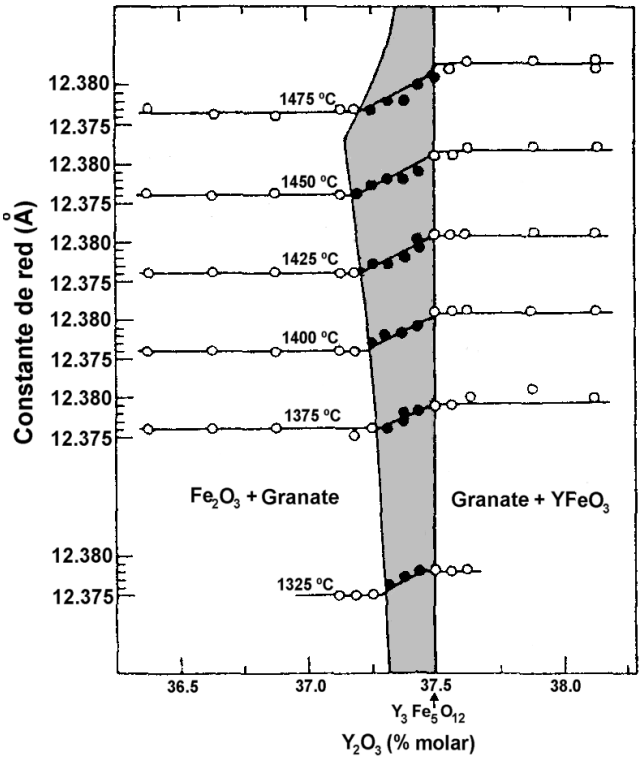

Figura 2-19 : Variación del parámetro de red de la fase granate en función de la temperatura y la composición

composición.

Por otra parte, todos los estudios realizados muestran que la solubilidad del Y_2O_3 en la fase del granate es prácticamente nula o por lo

menos despreciable. Estos resultados, junto a las medidas de pérdida de masa llevan a la conclusión de que los cambios en el contenido de oxígeno son la causa principal para la variación del parámetro de red con la temperatura en estos rangos.

Así, para el caso de la atmósfera de aire, por debajo de 1387ºC hay muy poca pérdida de masa en las fases coexistentes hematita y granate, mientras que por encima de dicha temperatura la descomposición de hematita en magnetita en presencia de la fase granate lleva a unas pérdidas relativamente grandes en peso que se incrementan con la cantidad de óxido de hierro presente. En el rango de temperaturas de coexistencia estable de magnetita y granate ambas fases pierden oxígeno al aumentar la temperatura.

Puesto que tanto las altas temperaturas como las bajas presiones parciales de oxígeno generalmente favorecen la reducción de los óxidos, el efecto similar de estas variables en el parámetro de red del YIG se considera como una evidencia de la reducción del granate. Es decir, parte de los iones Fe^{3+} presentes en la estructura se sustituyen por los iones Fe^{2+} más grandes que los anteriores, compensando de esta manera la presencia de vacantes de oxígeno (Metselaar, 1973 ; Larsen, 1975). La presencia de estos iones en la red cristalina va a ser clave para las propiedades magnéticas y eléctricas de los YIG como veremos posteriormente en este trabajo.

Finalmente, cabe reseñar que aunque las distintas medidas de parámetros de red indican la presencia de vacantes de oxígeno, la medida directa de la pérdida de masa a través de una termobalanza resulta ser bastante complicada (Van Hook, 1962) debido a la gran lentitud tanto de la reducción como de la oxidación en el YIG y a los valores pequeños de las magnitudes de dichas pérdidas. Si además se trata de un YIG con una cierta sustitución, de forma que pueda tener lugar la evaporación de algún elemento, la medida de la pérdida de masa correspondiente al contenido de oxígeno será aún más compleja. En cualquier caso, los resultados así

obtenidos corroboran aquellos más precisos derivados de la medida de la variación del parámetro de red.

En conclusión, puede afirmarse que a bajas presiones parciales de oxígeno la fase granate es prácticamente estequiométrica en cuanto a la proporción de los iones metálicos aunque es deficiente en oxígeno, mientras que a presiones más altas se reduce la pérdida de oxígeno pero se incrementa la solubilidad del hierro en la red cristalina.

2.5 - PRINCIPALES APLICACIONES

Los granates, y en particular los de ytrio, son materiales magnéticamente blandos, con resistividades eléctricas muy altas, por lo que presentan muy pocas pérdidas por corrientes inducidas. Gracias a esta propiedad se pueden utilizar en dispositivos que trabajan a frecuencias muy elevadas, del orden de microondas, como puedan ser los filtros y resonadores sintonizables, giradores, circuladores... Además, estos materiales presentan un ancho de línea de resonancia ferrimagnética muy pequeño, propiedad indispensable para algunas de las aplicaciones antes mencionadas. Trabajos previos (Torres, 1994a) muestran que este parámetro está relacionado con la desacomodación, que representa uno de los principales mecanismos de pérdidas en estos materiales en estado no saturado. De esta forma, se pasan a exponer con más detalle algunas de estas aplicaciones, principalmente en el campo de las microondas.

Filtros sintonizables:

Cuando un material magnético se somete simultáneamente a un campo magnético continuo H y a uno alterno en una dirección perpendicular al anterior, se producen fenómenos de resonancia para ciertas frecuencias de éste último. Este efecto, conocido como resonancia ferro o ferrimagnética, según el tipo de material, permite la construcción de filtros sintonizables en un amplio rango de frecuencias. Los YIGs, debido al elevado factor de calidad que

presenta esta resonancia (pequeño ancho de línea), resultan materiales idóneos para este tipo de dispositivos. A diferencia de las cavidades resonantes, los resonadores YIG presentan un único modo (Röschmann, 1971), propiedad de especial interés en el diseño de multitud de equipos. Con esta tecnología pueden fabricarse filtros de YIG con márgenes de sintonía de hasta una década y frecuencias centrales desde unos 400 MHz hasta unos 50 GHz. El valor de la frecuencia superior viene limitado tanto por el máximo campo al que resulte práctico someter la muestra como por las dimensiones de ésta. El límite inferior, sin embargo, depende de características intrínsecas del material, fundamentalmente de su anisotropía magnética que debe ser muy pequeña. Debe tenerse en cuenta que la muestra debe estar completamente saturada, puesto que en caso contrario las pérdidas magnéticas se incrementarían enormemente reduciendo el factor de calidad Q del resonador.

Con campos de radiofrecuencia elevados aparecen fenómenos no lineales, es decir, la potencia de salida deja de ser proporcional a la de entrada. Este fenómeno, a pesar de resultar un inconveniente en muchas aplicaciones, puede aprovecharse ventajosamente en el diseño de *limitadores*, usados para proteger dispositivos de microondas de sobrecargas (por ejemplo en los radares). Los monocristales de YIG son particularmente apropiados para limitadores de bajo nivel, puesto que presentan anchos de línea ferrimagnética muy estrechos y, por lo tanto, valores de intensidad umbral muy pequeños.

Osciladores sintonizables:

Si se combina un dispositivo de resistencia negativa o un diodo Gunn con un resonador YIG como los comentados anteriormente, puede obtenerse un oscilador sintonizable en un amplio rango. El primer oscilador de efecto Gunn sintonizable a través de un YIG fue fabricado en 1966 por Chang, Hayamizu y Matsuo (Chang, 1967). Sus principales ventajas son la linealidad de la sintonía, la estabilidad de la frecuencia de salida y su bajo nivel de

ruido de fase (controlada por la resonancia del YIG), su mayor duración y el menor voltaje de trabajo que los anteriores dispositivos de vacío. La principal desventaja es la limitación de potencia, especialmente a frecuencias altas debido al pequeño tamaño del YIG. Actualmente, se pueden fabricar osciladores con YIG sintonizables en rangos de frecuencia entre unos 800 MHz y 30 GHz, con valores de potencia de salida hasta unos 100 mW.

Circuladores:

La propagación de ondas electromagnéticas en un material magnético saturado presenta particularidades especialmente útiles en el diseño de dispositivos no recíprocos, como son los circuladores. En estos dispositivos la transmisión de potencia entre los distintos puertos se realiza en un sentido determinado, produciéndose una intensa atenuación en el contrario. Diferentes dispositivos de microondas, como conmutadores, diplexores o aisladores, utilizan circuladores, ya sea para el uso simultáneo de un transmisor y un receptor con una única antena, o para aislar la salida de un dispositivo evitando la entrada de ondas reflejadas. El ancho de banda en el que se mantienen estas características dependerá de la relación entre la frecuencia, las propiedades del granate (en especial su magnetización de saturación) y el campo magnético aplicado. Como en las aplicaciones anteriores es deseable un ancho de línea ferrimagnético pequeño. Teniendo esto en cuenta, los granates policristalinos con densidades próximas a la teórica y anisotropías reducidas son muy utilizados en aplicaciones con circuladores dado su bajo coste respecto a los monocristales, más utilizados en resonadores.

Desfasadores:

Para algunas aplicaciones de radar la antena parabólica móvil se ha ido sustituyendo por agrupaciones de antenas controladas electrónicamente. Estos sistemas están formados por un gran número de elementos radiantes controlados individualmente en fase y amplitud. El haz emitido se forma por la interferencia entre las ondas

radiadas por cada uno de los elementos. Las diferencias de fase entre estas ondas determinan la dirección del haz resultante. Mediante estos sistemas se puede conseguir barridos mucho más rápidos que con antenas mecánicas, además de la posibilidad de formar simultáneamente varios haces en distintas direcciones.

En la práctica existen dos tipos de desfasadores, los de ferrita y los de semiconductores. Los primeros tienen la ventaja de que pueden manejar potencias elevadas y de que pueden ser diseñados para que presenten un comportamiento biestable (utilizando materiales de alta remanencia), que consumen energía únicamente en la conmutación entre estados. Por el contrario, los desfasadores de semiconductores son más apropiados en sistemas que operen con frecuencias menores (banda L e inferiores), que requieran tiempos de conmutación muy cortos o pesos muy ligeros.

En todas estas aplicaciones tan importantes son las propiedades íntrisecas del material (imanación de saturación, remanencia, anisotropías...) como su microestructura (porosidad, tamaño del grano...). De hecho, esta última va a ser la que determine en mayor medida el rendimiento energético de los dispositivos.

Al margen de las anteriores aplicaciones, referentes a la utilización de los granates en dispositivos de microondas, existen otras que a continuación comentaremos con brevedad.

Memorias de burbuja:

Están formadas por una película delgada de YIG, sometida a un campo magnético perpendicular en la que pueden formarse dominios magnéticos aislados de reducidas dimensiones con forma aproximadamente circular. Estas "burbujas magnéticas" pueden manipularse con facilidad aplicando campos externos paralelos a la superficie y focalizados mediante unas estructuras de permalloy depositadas sobre la misma. El resultado es un dispositivo con

capacidad de almacenar datos de forma no volátil. Su principal limitación es que el acceso a los datos resulta ser bastante lento, puesto que se realiza de manera secuencial, y no aleatoria. Durante los años 80 se realizaron muchas investigaciones para su mejora y optimización, aunque nunca llegaron a comercializarse de forma mayoritaria. El simultáneo desarrollo de memorias fabricadas con silicio, cuyo acceso es aleatorio y que pueden ser tanto volátiles como no volátiles, supuso el final de las memorias de burbuja.

Dispositivos magneto-ópticos:

Entre las diversas aplicaciones de las propiedades magneto-ópticas de los granates cabe destacar dos de ellas: los discos magneto-ópticos y los moduladores de luz. Los primeros están formados por una película o conjunto de ellas de material magnético cuyo estado de imanación puede ser alterado mediante el uso simultáneo de un campo externo relativamente débil y de un haz láser que disminuye selectivamente, mediante calentamiento, la coercitividad de zonas determinadas de la película.

Para leer los datos se utiliza el mismo haz (aunque con menor energía para no producir el calentamiento anterior) y se mide la rotación del plano de polarización de la luz reflejada en la superficie, que cambiará de unos puntos a otros por efecto Kerr. Puesto que tanto la grabación como el borrado de la información se realizan a través de la inversión de la dirección de la magnetización, la eficacia del sistema será función, entre otros factores, de la dependencia térmica de la intensidad de la anisotropía magnética uniaxial, que tiende a alinear la magnetización perpendicularmente al plano.

Los *moduladores de intensidad de luz* aprovechan la gran transparencia de los granates en la región infrarroja del espectro (Zitter, 1966 ; Le Craw, 1976). Debido al elevado valor de la rotación de Faraday en estos materiales, una delgada película de éstos convenientemente magnetizada puede producir apreciables rotaciones en el plano de polarización de la luz que la atraviesa. Por

lo tanto, colocando una lámina de YIG frente a una fuente de radiación infrarroja polarizada se tendrá que el ángulo de polarización resultante es función del campo magnético aplicado sobre la lámina. Si se coloca un segundo polarizador detrás de la lámina, se tendrá finalmente que la intensidad de la radiación transmitida dependerá del valor del campo. Mediante esta técnica pueden construirse moduladores de radiación infrarroja con la ventaja de tener una respuesta muy rápida al tratarse de películas delgadas. Sin embargo, debe evitarse la existencia de fenómenos de desacomodación magnética en la lámina de granate puesto que, al dificultar la respuesta del material ante un campo variable, resultan ser un importante inconveniente en este tipo de dispositivos.

3

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

3.1 - INTRODUCCIÓN

Este capítulo está dedicado al estudio de las diferentes técnicas experimentales utilizadas en este trabajo. Así, comenzaremos comentando las técnicas para la fabricación de muestras policristalinas, describiendo los aspectos fundamentales del método cerámico. A continuación se describe el equipo de termogravimetría empleado, con un breve repaso a los conceptos fundamentales de esta técnica. Posteriormente, se realiza una descripción del sistema de medida de la desacomodación magnética y de las técnicas de medida complementarias.

3.2 - MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE MUESTRAS POLICRISTALINAS

La técnica más usualmente empleada para la fabricación de muestras policristalinas es el denominado método cerámico (Richerson, 1992). Este proceso consta fundamentalmente de las siguientes etapas:

- Mezcla de los óxidos de partida.
- Compactación y modelado de dicha mezcla.
- Sinterización.
- Mecanizado y pulimentación.

Esta última fase del proceso es propia de procesos de fabricación industrial, por lo que centraremos nuestro estudio en las tres primeras etapas. La forma de llevar a cabo cada una de ellas puede tener una gran

importancia en las propiedades físicas y magnéticas del producto final, por lo que es necesario realizarlas con gran rigor.

3.2.1.- MEZCLA DE LOS ÓXIDOS

El objetivo de esta primera etapa consiste en obtener una mezcla íntima y homogénea de los materiales de partida. La naturaleza de estos materiales iniciales tiene una gran influencia en las propiedades finales, por lo que, en primer lugar, debemos tener muy en cuenta la pureza de dichos materiales. La naturaleza de las impurezas en la muestra cerámica obtenida afectará directamente a sus propiedades físico-químicas y en consecuencia, en función de su disposición y situación en la red cristalina, a sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas.

Otro factor de gran importancia es el tamaño de las partículas, que influye tanto en la velocidad de reacción como en la porosidad, en el grado de consolidación y en el moldeado del producto final. Teniendo en cuenta que la reacción necesaria para la obtención de nuestras muestras se efectúa en estado sólido, el tamaño de las partículas ha de ser el menor posible con el fin de obtener unas condiciones adecuadas para la difusión. Por lo tanto, la mezcla se obtiene moliendo conjuntamente los materiales de partida durante el tiempo necesario para garantizar un tamaño fino de partícula y una mezcla íntima. Sin embargo, no debemos olvidar que una excesiva molienda puede producir por un lado la aparición de aglomerados y por otro la contaminación de la mezcla debida a partículas del instrumento utilizado para la molienda, normalmente de hierro. Por este motivo, es muy frecuente que en los procesos industriales se disponga de una mezcla de partida deficiente en la cantidad hierro, previamente calculada, que se va a ganar en el proceso de la molienda.

Con las consideraciones anteriores, los productos de partida utilizados suelen ser óxidos, siempre y cuando se dispongan con gran pureza. Cuando no es así, es usual utilizar sales, generalmente sulfatos y

carbonatos, que pueden descomponerse fácilmente en los óxidos correspondientes. En este caso es necesario realizar una calcinación previa a altas temperaturas para obtener el óxido deseado, aunque se ha demostrado que la calcinación produce mejores resultados cuando se efectúa tras la mezcla de los materiales de partida, puesto que así comenzaría la reacción necesaria para la obtención de las muestras durante la propia calcinación.

Por otra parte, es importante reseñar las diferencias existentes entre los procesos a nivel industrial, en los que se busca principalmente un rendimiento económico favorable de los mismos, y aquellos a nivel de laboratorio, en los que se trata de acentuar alguna propiedad determinada del compuesto para su posterior estudio. En los primeros se trabaja con grandes cantidades de materiales y la molienda se realiza por vía húmeda, generalmente a través de molinos de bolas. A continuación se procede a la eliminación del agua mediante filtración, para posteriormente realizar el secado y granulado de la mezcla. En los segundos, en los que se trabaja con pequeñas cantidades de óxidos, la molienda se realiza por vía seca mediante un mortero tradicional o bien por vía húmeda mediante molinos de bolas, efectuándose el posterior secado en un crisol.

3.2.2 - COMPACTACIÓN

En esta etapa se procede al prensado de la mezcla anteriormente preparada, obteniéndose así una estructura más o menos compacta con la forma deseada. La técnica más frecuentemente utilizada consiste en depositar la mezcla en un recipiente rígido (troquel) y aplicar sobre él la presión de compactación requerida. Sin embargo, este método presenta algunos inconvenientes:

- la fricción existente entre las propias partículas de la mezcla que suelen ser abrasivas.
- la fricción entre los polvos y la propia pared del troquel.

Estas fricciones nos conducen a una compactación no uniforme de la muestra, especialmente en determinadas geometrías como las cilíndricas estrechas. Por este motivo, es necesario disponer de troqueles con paredes construidas con metales duros y añadir a la mezcla un lubricante o aglutinante orgánico que minimice dichas fricciones, permitiendo que las partículas puedan deslizar unas sobre otras hasta alcanzar las posiciones de máximo empaquetamiento. Además, la adición de estos lubricantes puede evitar que las muestras se fragmenten al ser extraídas de la prensa. Esta técnica se utiliza tanto en los procesos a nivel industrial como en los de laboratorio, si bien en estos últimos debe garantizarse que el lubricante añadido no contenga ningún catión metálico que impurifique la mezcla. En algunas ocasiones también se utilizan dispositivos de prensado multiacción que aplican presión simultánea en diversas direcciones.

Es posible también emplear un procedimiento hidrostático, consistente en introducir la mezcla en un molde flexible, el cual se sumerge en un líquido (glicerina o un aceite hidraúlico) sobre el que se aplica la presión adecuada, consiguiéndose así una muestra muy homogénea. Otra técnica bastante extendida (*"slip casting"*) consiste en la suspensión de los polvos en un líquido, normalmente agua con la presencia de algún agente aglutinante, para posteriormente introducirlos en un molde poroso, del cual se extrae el exceso de líquido, obteniéndose paredes de ferrita del espesor deseado (Biswas, 1989).

3.2.3 - SINTERIZACIÓN

En esta última etapa para la formación de una muestra policristalina, se somete al material a un tratamiento térmico a una elevada temperatura, en unas determinadas condiciones de presión de oxidación, de forma que la reacción de fase sólida tenga lugar y se obtenga la fase cristalina deseada, así como la densificación adecuada. Con la

técnica cerámica es posible alcanzar casi el máximo valor teórico de dicha densidad (la llamada densidad de rayos X) que en el caso del YIG toma un valor de 5'172 g/cm^3. Además, se puede comprobar a través de diversos resultados experimentales que para lograr las densidades más altas en los materiales así fabricados es necesario conseguir la máxima homogeneidad posible en la muestra, en particular a nivel microscópico (Stuijts, 1965). La importancia de esta homogeneidad ha sido también comprobada en el caso particular de los YIG, al comprobarse que las muestras con mayor tiempo de mezclado presentan un tamaño menor del grano (Paladino, 1970).

Una vez efectuada la sinterización, es necesario provocar un rápido enfriamiento de las muestras, a fin de que éstas no evolucionen hacia un nuevo estado de equilibrio y se alcance una fase que no sea la deseada. Para cada temperatura la distribución de cationes de la red cristalina alcanza una situación de equilibrio que depende de la velocidad de enfriamiento a la que se esté sometiendo a la muestra. Habida cuenta de que esta distribución resulta de gran importancia en los procesos de desacomodación, es muy importante tener un control sobre las condiciones de dicho enfriamiento.

Para obtener el producto deseado a través de un proceso de sinterización resulta imprescindible el conocimiento de los correspondientes diagramas de fase, así como un control de la atmósfera tanto durante el sinterizado como en el posterior período de enfriamiento. Las características magnéticas de la muestra, como puedan ser los valores de su remanencia o campo coercitivo, dependen muy fuertemente de su microestructura, que por lo tanto determinará en gran medida sus posibles aplicaciones tecnológicas. Por lo tanto, es necesario un control y una garantía de reproducibilidad de dicha microestructura, lo cual será posible si la cinética de los procesos que se verifican en la sinterización es conocida. Esta microestructura presenta una serie de aspectos muy importantes como son las fases presentes, la distribución de tamaños de los cristales constituyentes (granos), las fronteras de dichos granos, la orientación de los cristales, la porosidad...

Teniendo en cuenta la complejidad de las reacciones de estado sólido, no sólo por las diferentes afinidades de los productos químicos sino también por otros factores como la tensión de contacto entre las partículas, el conocimiento de la cinética de estos procesos resulta muy complicada. Además, el tiempo total de sinterizado debe ser suficiente para garantizar que la reacción se produzca en su totalidad, aunque un tiempo excesivo tampoco resulta conveniente, en particular en el caso de que alguno de los componentes sea volátil. Diversos trabajos muestran que estos procesos constan fundamentalmente de dos etapas. Durante la primera se produce el reordenamiento de las partículas, tanto por rotación como por pequeños desplazamientos, de forma que se incrementa el número de puntos de contacto entre sus superficies. Hacia esos puntos se produce un transporte de masa que favorece la formación de enlaces entre partículas.

Durante la segunda etapa dichos puntos de contacto se van haciendo cada vez más extensos, de forma que se generan granos de material que al continuar creciendo provocan la disminución de la porosidad en la muestra. Este crecimiento está gobernado por la energía superficial, de forma que el grano tiende a aumentar al máximo tanto su tamaño como su radio de curvatura. La última fase del proceso consiste en la desaparición de los poros debida a la difusión de vacantes en las fronteras de grano, que, por lo tanto, no sólo tienen gran importancia en las propiedades magnéticas de estos materiales sino también en el proceso de formación de las muestras. Sin embargo, este mecanismo se verá limitado en el caso de que el grano crezca con excesiva rapidez. Experimentalmente, se ha comprobado que la velocidad de crecimiento de grano viene dada por la siguiente expresión :

$$d(t) - d(0) = kt^{n} \qquad (3.1)$$

donde d(t) representa el diámetro medio del grano para un tiempo t, d(0) es el diámetro medio inicial del grano, n suele valer aproximadamente entre 0.1 y 0.3 para los YIG (Low, 1970) y k es un coeficiente dependiente

de la temperatura. Si se verifica un crecimiento del grano no homogéneo, un gran número de poros quedarán atrapados entre ellos, aislados de las fronteras de grano y por tanto con mucha dificultad para reducirse más. Desde el punto de vista magnético, la presencia de estas inhomogeneidades dificulta el movimiento de las paredes entre dominios, lo que nos lleva a un incremento del campo coercitivo de la muestra, y reduce la magnetización remanente debido a la formación de dominios de cierre alrededor de las inclusiones no magnéticas. Una estimación inicial del diámetro límite del grano más allá del cual el crecimiento uniforme no tiene lugar viene dada por la fórmula de Zener :

$$d_{lim} \approx \overline{R} = 2d / 3f_v \qquad (3.2)$$

donde d es el diámetro medio de los poros esféricos, f_v es su fracción en volumen y $\overline{R}$ es el radio medio de curvatura de las fronteras de grano cuando el crecimiento se detiene.

Diversos resultados experimentales obtenidos en estudios del crecimiento del grano en granates tanto en aire como en oxígeno inducen a pensar que dicho crecimiento está controlado por una difusión superficial de iones de oxígeno. Es evidente que la velocidad de este crecimiento es mayor en atmósfera de oxígeno que en aire, presumiblemente debido a una mayor velocidad de difusión de los iones oxígeno (Low, 1970). Este resultado está de acuerdo con el de otros autores (Paladino, 1970) que demuestran que tanto el tamaño del grano como la densidad de la muestra dependen en gran medida de la relación ytrio/hierro en este material, no tanto por los defectos creados por la variación en la estequiometría de los cationes sino por las diferencias resultantes en el contenido de oxígeno.

3.2.4 - TÉCNICAS ESPECIALES

Existen otros tipos de técnicas para la fabricación de muestras policristalinas que se apartan del método cerámico tradicional

anteriormente expuesto. A continuación comentaremos brevemente alguno de ellos:

- *Hot pressing*: en esta técnica las etapas de compactación y sinterizado se verifican al mismo tiempo puesto que se realiza una acción simultánea de presión y temperatura sobre los polvos (Leipold, 1976). Este método incrementa la presión de contacto entre las partículas, lo que permite acelerar la formación del material. Además, este método permite la reducción de la temperatura de sinterizado y disminuye la porosidad, de forma que es posible alcanzar densidades muy próximas a la teórica. Por ejemplo, ha sido posible obtener YIG con una densidad final de 5'16 g/cm^3 a través de esta técnica con una sinterización a 1300ºC durante 4 horas en atmósfera de argón y a una presión de 20 MPa (Härdtl, 1975). En el caso de los granates, este método se utiliza principalmente para fabricar muestras incorporadas en dispositivos que trabajan con microondas de elevada potencia, ya que se necesita que tengan elevadas densidades y pequeño tamaño de grano. La principal desventaja de esta técnica es que requiere polvos de mucha mayor calidad que en el sinterizado convencional, además de un instrumental más sofisticado y por lo tanto mucho más caro.

  Muchas de las limitaciones de esta técnica provienen de la aplicación de una presión uniaxial. Por este motivo se han desarrollado variaciones de la misma en las que la presión se aplica en múltiples direcciones. Este tipo de técnicas es conocido como *Hot Isostatic Pressing*. Consisten en un horno de alta temperatura encerrado en un autoclave refrigerado capaz de soportar altas presiones internas. Posteriormente, y con el fin de alcanzar los niveles adecuados de densificación, se evacua el compuesto obtenido y se introduce en un molde sellado al vacío.

- *Sol-gel*: bajo este nombre genérico se incluyen una variedad de técnicas con las que se alcanzan unas composiciones de alta

pureza y de gran homogeneidad. Para ello, se forma una suspensión estable (*sol*) de partículas con diámetros inferiores a 0.1 μm en un líquido. Mediante un cambio de concentración (por evaporación de parte del líquido) o por la adición de un electrolito apropiado tiene lugar un enlace tridimensional de las partículas a través del *sol*, de manera que se forma un *gel*. Finalmente se evapora el líquido sobrante del gel y se incrementa la temperatura hasta convertir éste en una composición cerámica. El resultado es una mezcla muy homogénea con un tamaño de grano muy fino.

- *VPCR (Vapor-Phase Chemical Reaction)*: los polvos se obtienen por la reacción en fase de vapor de los materiales de partida (Biswas, 1989). Para ello, se necesita una fuente de calor que tradicionalmente solía ser una resistencia que rodea el tubo de alúmina a través del cual se hacen circular los gases que intervienen en la reacción. En la actualidad este sistema se suele sustituir por un haz láser que produce un calentamiento más uniforme, con lo que se obtienen partículas cuasi-esféricas y con un tamaño muy pequeño.

- *Compactación mecánica*: se somete a los polvos a una gran presión instantánea procedente de una explosión. El calor generado por la fricción entre partículas (debida al exceso de presión) produce fusiones locales, por lo que enfriando rápidamente se pueden obtener materiales amorfos.

3.3 - OBTENCIÓN DE LAS MUESTRAS

El método seguido para la fabricación de las muestras objeto de nuestro estudio se ajusta básicamente a la técnica cerámica descrita anteriormente, prestando especial atención a los pasos necesarios para la obtención de las fases deseadas en cada una de las muestras.

Los materiales de partida para las distintas series de composiciones fabricadas fueron los siguientes :

- Óxido férrico -Fe_2O_3- (Merck 99%)
- Óxido de ytrio -Y_2O_3- (Aldrich 99.99%)
- Óxido de silicio -SiO_2- (Aldrich 99.8%)
- Óxido de estaño -SnO_2- (Aldrich 99.9%)
- Carbonato de calcio -$CaCO_3$- (Merck 99%)

Puesto que tanto el óxido de silicio como el de ytrio son higroscópicos y además este último tiene una gran tendencia a carbonatarse, fue necesario realizar una calcinación previa a 950ºC durante 12 horas en aire. Una vez obtenidas las proporciones iniciales deseadas la mezcla fue molida en un mortero durante 1 hora. Con el fin de alcanzar una compactación uniforme, según se indicó en el apartado 3.2.2, se añadió como lubricantes un 10% sobre la masa de la muestra de agua desionizada y un 10% de una solución de alcohol polivinílico al 10% (por tanto un 1% de este alcohol respecto a la masa de la muestra) que además

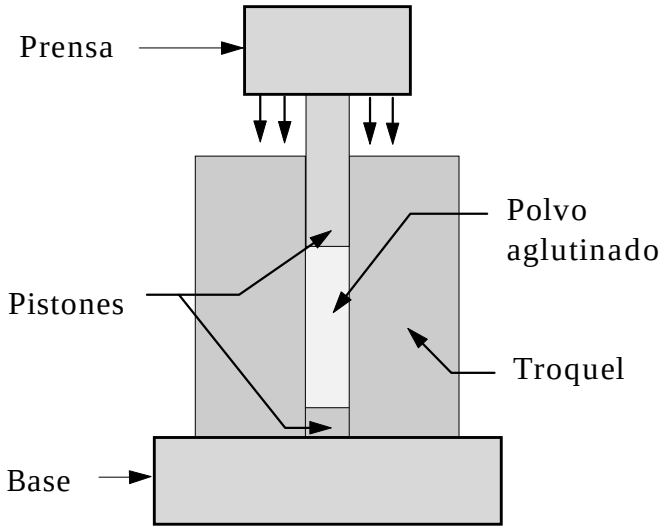

Figura 3-1 Prensado uniaxial

ejerce de aglutinante. A continuación se compactó la mezcla en un troquel, según se ha representado en la figura 3-1, efectuando para ello una presión aproximada de 10^9 Pa. Las muestras así obtenidas fueron cilindros con

5 mm de diámetro y unos 25 mm de longitud. Posteriormente y antes del proceso de sinterizado, las muestras se dejaron secar con el fin de eliminar parte de la excesiva humedad añadida. Sin embargo y pese a la utilización de los lubricantes mencionados, pudo observarse una cierta e inevitable inhomogeneidad entre las muestras producto del método de fabricación utilizado.

El troquel debe diseñarse cuidadosamente con el fin de permitir la salida del aire durante el prensado así como de impedir la salida de los óxidos del sistema. Además, debe facilitar la extracción de la muestra que, en cualquier caso, no debe realizarse nunca de forma brusca, ya que descompresiones excesivamente rápidas podrían llevar a la aparición de inhomogeneidades, rupturas o grietas en la muestra.

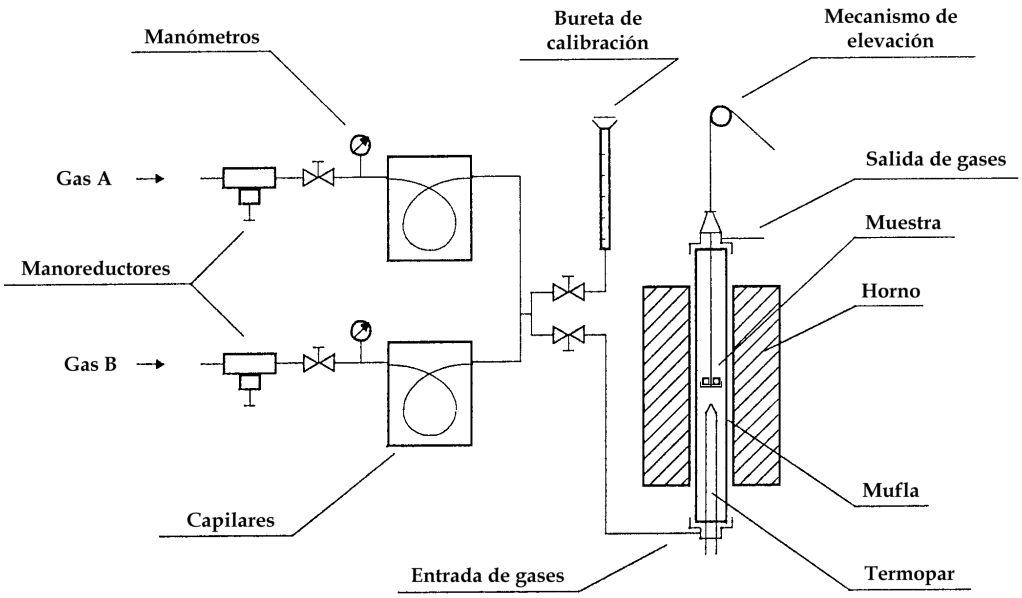

Figura 3-2 : Esquema del horno tubular

Para el proceso final de sinterizado se dispuso de dos equipos diferentes. El primero de ellos es un equipo de termogravimetría que describiremos en el próximo apartado, mientras que el segundo consiste en un horno tubular (Heraeus modelo Ros 4150) en cuyo interior se suspende un soporte de platino. Por la cámara de este horno se hace circular una corriente de gas que proporciona, a la temperatura de trabajo,

la presión de oxidación deseada, como puede observarse en la figura 3-2. Las muestras se introdujeron lentamente en el horno (aproximadamente a unos 40ºC/min) para evitar bruscas dilataciones que pudieran originar grietas o roturas en las mismas. El proceso de sinterizado se prolongó durante ocho horas para posteriormente enfriar rápidamente la muestra y así mantener la fase alcanzada en función de la temperatura y presión parcial de oxígeno utilizadas.

3.3.1 - EQUIPO DE TERMOGRAVIMETRÍA

El equipo empleado en nuestro trabajo es la termobalanza SETARAM TG-DTA 92 que proporciona información tanto de la variación de masa de la muestra (TG) como de la velocidad de dicha variación (DTG) en función del tiempo o de la temperatura. Este equipo, que permite utilizar muestras de gran tamaño frente a otros análogos, es capaz de detectar variaciones del orden de microgramos sobre varios gramos de muestra. Es decir, el sistema puede apreciar variaciones en el contenido del material del orden de partes por millón. A continuación comentaremos con brevedad los principales componentes de este equipo.

3.3.1.1 - Microbalanza

La microbalanza electrónica B92, es una balanza de rayo de luz que consta de un brazo articulado sobre un hilo de torsión que se equilibra por el peso de la muestra en uno de sus extremos y por un contrapeso en el otro. Dicho contrapeso es necesario siempre que el peso de la muestra supere el rango de tara automática de la termobalanza que es de unos 200 mg. Solidaria con dicho brazo de la balanza se dispone de un obturador que intercepta parcialmente el rayo de luz emitido por una fuente luminosa en dirección a dos fotodetectores. De este modo, si se producen variaciones en la posición del brazo, se modificará la cantidad

de luz que llega a estos dos elementos, convirtiendo así dicho desequilibrio en una señal eléctrica. Esta señal convenientemente amplificada sirve para restablecer el equilibrio a través de un actuador que consta de un sistema de imanes de alta estabilidad y de cuatro solenoides. De esta manera, existirá una relación lineal entre las variaciones de masa de la muestra y las de la corriente, lo que permite conocer las primeras a través de la medida de las segundas.

3.3.1.2 - Horno

El horno empleado tiene forma cilíndrica y está formado por un elemento calefactor de grafito inmerso en una atmósfera de argón con el fin de evitar su oxidación. Se encuentra protegido interiormente por un tubo de alúmina y exteriormente por una camisa de acero refrigerada por agua. La temperatura del horno se obtiene mediante un termopar de Pt Rh 6%-Pt Rh 30% situado en su interior en una zona muy próxima a la ubicación de la muestra. Dependiendo del valor obtenido, el controlador CS92 envía la señal apropiada al elemento calefactor, de forma que así la temperatura del horno queda en todo momento controlada. Con esta disposición pueden alcanzarse temperaturas hasta de 1600ºC en atmósfera controlada.

En el interior del horno hay un gas portador circulando que, o bien es inerte, con el fin de proteger a la muestra de oxidación y arrastrar hacia el exterior todos los gases producto de la reacción que tenga lugar en dicha muestra, o bien es activo (oxígeno, hidrógeno,...) de forma que reaccione con la misma. Incluso el sistema permite modificar la composición de la atmósfera durante el sinterizado ya que se dispone de un controlador de gases. A través de éste y de un medidor de caudal también se puede realizar el experimento en una atmósfera mezcla de dos gases en la proporción deseada, de forma que la presión parcial de oxígeno de dicha atmósfera sea la requerida. Por otra parte, el equipo tiene también la posibilidad de realizar el vacío en el interior del horno de

manera controlada. En la figura 3-3 se puede observar un diagrama esquemático de este equipo.

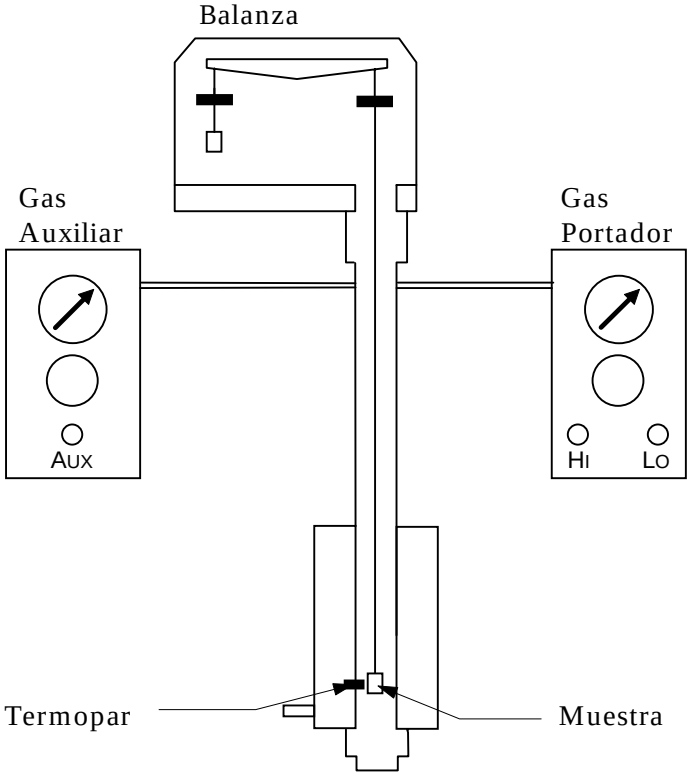

Figura 3-3. Esquema del equipo de termogravimetría

En nuestro caso, vamos a trabajar fundamentalmente con dos atmósferas: aire y CO_2, con la que pueden conseguirse presiones parciales de oxígeno muy bajas y controlables, lo que resulta difícil de obtener mediante la mezcla de oxígeno y un gas inerte. Para ello hemos de tener en cuenta la reacción de disociación que se produce a altas temperaturas:

$$CO_2 \Leftrightarrow CO + \frac{1}{2} O_2 \qquad (3.3)$$

caracterizada por una variación de energía libre que puede ajustarse en función del valor de la temperatura absoluta T mediante la expresión:

$$\frac{\Delta G}{T} = -23.15 + \frac{68920}{T} + 0.24\log(T) + \\ + 0.24\log(T) + 0.34\cdot 10^{-3}T^{2} - 0.86\cdot 10^{5}T^{-2} \tag{3.4}$$

Por otro lado, para esta reacción también podremos definir una constante de equilibrio K_p dada por la ecuación

$$K_p = \frac{p_{CO}\, p_{O_2}^{1/2}}{p_{CO_2}} \tag{3.5}$$

que estará relacionada con la variación de la energía libre por

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{k_B T}\right) \tag{3.6}$$

De esta manera es posible estimar para cada temperatura la presión parcial de oxígeno. En particular, en torno a 1400ºC su valor es del orden de 100 Pa (unas 10^{-3} atm). En otros trabajos (de Francisco, 1987a) puede encontrarse un estudio más detallado de la relación de caudales necesaria para la obtención de una presión de oxidación determinada.

3.3.1.3 - Controlador CS92

Está constituido por una tarjeta CPU y diversas tarjetas de adquisición y amplificación de señales. Controla cada experimento diseñado por el usuario a través del programa de control encargándose de establecer :

- el gas o gases que entran en el horno a través de las electroválvulas.

- la variación de temperatura a través del elemento calefactor y la comprobación de la medida del termopar.

- el tiempo que debe permanecer la muestra a una determinada temperatura.

A través del programa de ordenador SETARAM se puede poner en marcha todo el procedimiento, durante el cual, el controlador CS92 amplifica las señales de temperatura (T) y variación de masa (TG) provinientes de la microbalanza, calcula la velocidad de esta variación (DTG), y transfiere todas estas señales al ordenador. Finalmente, se podrá visualizarlas en la pantalla o almacenarlas en ficheros de datos, a través de una interface RS232.

3.3.2 - TERMOGRAVIMETRIA

A continuación comentaremos muy brevemente algunos conceptos fundamentales de esta técnica que nos permitan analizar los resultados obtenidos con nuestro equipo. Para obtener mayor información se pueden revisar las siguientes referencias (Keattch, 1975), (Torres, 1995).

Entendemos por termogravimetría a la técnica donde se registra la variación de masa de un compuesto en una determinada atmósfera en función de la temperatura controlada de calentamiento. Los orígenes de esta técnica datan de 1886 cuando se perfeccionaron los termopares para medir altas temperaturas, aunque el término termobalanza fue empleado por primera vez por Honda (Honda, 1915). El instrumental básico consta de una balanza de precisión, un horno con temperatura controlable y un sistema de almacenamiento de datos. En general, son necesarias ciertas características de diseño:

- El horno debe tener un margen de trabajo de 100ºC a 200ºC por encima de la máxima temperatura que se va a utilizar.

- En el interior del horno debe existir una zona en la que la temperatura sea homogénea, en la cual debe estar situado el crisol.

- El elemento calefactor debe ser no inductivo para evitar perturbaciones en muestras magnéticas.

- La temperatura medida debe ser la temperatura real de la muestra.

- La balanza debe estar diseñada de forma que registre continuamente el peso de la muestra y su sensibilidad debe ser adecuada al tamaño de las muestras. Debe ser sensible y precisa teniendo una respuesta rápida ante las variaciones de peso, además de una gran estabilidad tanto electrónica como mecánica que la haga invariante ante las vibraciones.

- La velocidad de calentamiento y enfriamiento debe poder ser controlada, así como los períodos de temperatura constante. Igualmente, el sistema debe ser capaz de controlar la entrada de gases en el interior del horno.

- La medida de la temperatura se realiza usualmente mediante un termopar que no debe reaccionar ni con la muestra ni con los productos obtenidos en la reacción. Los más habituales son los de Pt / 13% Rh + Pt y los de Chromel / Alumel. El primero presenta una respuesta no lineal y tiene menor sensibilidad que el segundo, pero, en cambio, soporta temperaturas superiores. En cualquier caso, debe estar situado o bien junto a la muestra o bien en el interior de la misma, aunque en este caso se vería afectado el mecanismo de medición del peso.

3.3.2.1 - Presentación de resultados

El resultado de un experimento de termogravimetría puede representarse de dos formas: mediante la curva TG en la que se observa la

variación de masa (o el porcentaje de su variación respecto al valor inicial) en función del tiempo o de la temperatura y mediante la curva DTG en la que se observa la derivada temporal de dicha pérdida también en función del tiempo o de la temperatura. Estas últimas presentan ciertas ventajas, como son la mayor precisión en la obtención de temperaturas características y constantes de la cinética de la reacción y la posibilidad de detectar diferentes fenómenos con variaciones de masa muy próximas que no son observables en las curvas TG. Un ejemplo de la forma usual de estas curvas puede verse en las figuras 3-4 y 3-5.

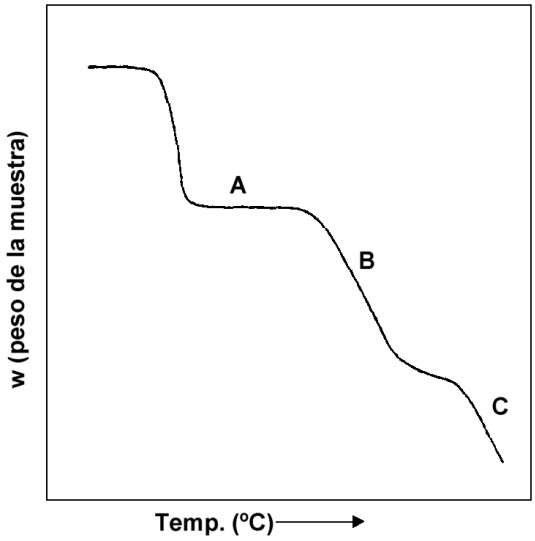

Figura 3-4 : Representación de una curva usual del tipo TG

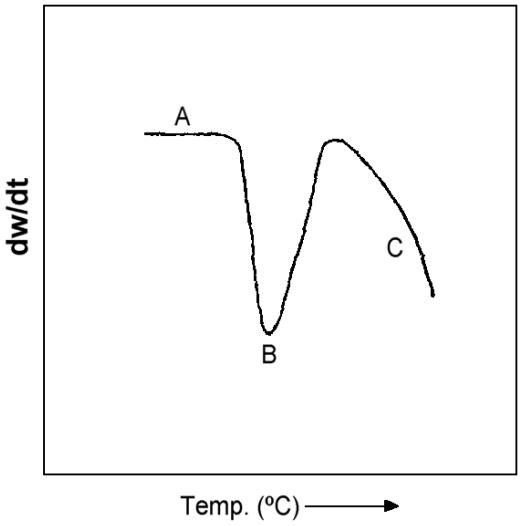

Figura 3-5 : Representación de una curva usual del tipo DTG

Es importante reseñar que en termogravimetría no se puede hablar de una única temperatura del proceso, ya que por ella se puede entender la temperatura en la cual comienza la reacción, la temperatura en la que termina o la temperatura para la que la curva DTG alcanza el máximo. Además, este máximo no es un valor fijo sino que depende de la velocidad de calentamiento, ya que la velocidad de reacción es función de la temperatura. Por lo tanto, cuando se hable de una única temperatura del proceso será necesario especificar a cual de las mencionadas se refiere. En general, se suele emplear con bastante frecuencia el término *intervalo de reacción* que es el rango de temperaturas en el cual tiene lugar la reacción.

Cuando se realiza un determinado estudio termogravimétrico es necesario tener en cuenta una serie de factores con el fin de evitar posibles interpretaciones erróneas:

- La temperatura registrada debe ser la propia de la muestra, por lo que el calentamiento no debe realizarse a velocidades excesivamente altas, en especial en las zonas de interés en las que se produzcan las posibles reacciones.

- Cuando un portamuestras térmicamente inerte es calentado estando vacío, suele aparecer una ganancia de peso al aumentar la temperatura (*buoyancy effect* o efecto de flotación) debida a la reducción de la densidad del aire. Por otra parte, también debe tenerse en cuenta la aparición de fenómenos de convección. Para corregir estos efectos es conveniente realizar una calibración con el portamuestras vacío en las mismas condiciones de atmósfera y temperatura.

- La geometría del portamuestras es un factor importante puesto que la velocidad de pérdida de materiales volátiles puede ser muy dependiente de ella, especialmente cuando el gas que circula no es el único involucrado en la reacción. Obviamente, el portamuestras debe ser inerte tanto a la temperatura como al gas que circula por el interior del horno. Además, debe tenerse en cuenta que pueden

producirse efectos catalíticos entre la muestra y el gas a través del material de dicho portamuestras.

- Otro factor importante es el peso de la muestra y su porosidad, puesto que el tamaño del grano afecta siempre a la velocidad de reacción, y en algunas ocasiones a la temperatura de comienzo de dicha reacción. Por otra parte, en muestras excesivamente grandes se produce un gradiente térmico no deseable entre el interior y el exterior de las mismas, que puede ser minimizado tomando muestras del menor peso posible, siempre teniendo en cuenta la sensibilidad de la balanza, o bien reduciendo la velocidad de calentamiento.

- La velocidad de calentamiento ha de ser rigurosamente controlada, teniendo en cuenta que valores excesivamente elevados de dicha velocidad pueden conducir a que no se observen algunos fenómenos de pérdida de masa. En nuestro caso, una velocidad del orden de 5ºC/min suele proporcionar la máxima resolución significativa.

- Además, hay que considerar otros efectos menores: el control de la atmósfera de la reacción, que está continuamente cambiando por la descomposición térmica, la posible condensación de productos volátiles en las partes mas frías del sistema, el efecto del calor de reacción (dependiendo de que esta sea endotérmica o exotémica) en la temperatura de la muestra, la presencia de fuentes caloríficas en las proximidades de la balanza, las posibles vibraciones que alteren las curvas TG...

3.3.2.2 - Interpretación de datos

Existen dos métodos fundamentales para programar un experimento de termogravimetría de forma que se puedan extraer los

datos referentes a la cinética de la reacción. El primero de ellos se basa en la descomposición del material en condiciones isotermas. Para ello ha de obtenerse una serie de puntos de la fracción de material descompuesta α en función del tiempo a velocidad de reacción constante. Si se repite el experimento para otras temperaturas y se demuestra que los procesos corresponden al mismo mecanismo cinético, se puede construir una curva del tipo Arrhenius y calcular con ella la energía de activación. La principal desventaja del método es que el término temperatura constante se refiere tanto a la de la muestra como a la de su entorno, debido a que las reacciones son endotérmicas o exotérmicas y por tanto se modifica la temperatura durante la descomposición de la muestra. Además, en muchos casos este método resulta poco viable al requerir tiempos excesivamente prolongados para realizarse en su totalidad.

El segundo método, en el que se realiza el experimento variando la temperatura de una forma controlada, es el más frecuentemente utilizado. Debe tenerse en cuenta que el mayor problema propio de un estudio realizado a temperatura creciente es que el curso de la reacción presenta diferentes etapas, cada una de ellas descrita por un conjunto diferente de expresiones. Así, tenemos una primera etapa de nucleación o formación de núcleos en los cuales comienza a producirse la reacción. Posteriormente, se produce una segunda etapa de crecimiento de dichos núcleos y finalmente una última etapa correspondiente al decaimiento del proceso al disminuir la frontera de reacción en función del tiempo. Por este motivo, el tratamiento teórico para este método sería mucho más complicado, siempre que el material no siga una reacción de descomposición que pueda asociarse a un único proceso cinético. En ese caso, se consideraría una única ecuación para describir dicha descomposición, denominada de primer orden.

En esta situación, existen diversos métodos para obtener los parámetros cinéticos de la reacción (métodos integrales, diferenciales, no lineales...) que, en su mayoría, están basados en la combinación de tres ecuaciones:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) \tag{3.7}$$

$$k = A \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) \tag{3.8}$$

$$T=T_0 + bT \tag{3.9}$$

donde:
α es la fracción descompuesta, k la constante de velocidad a la temperatura T, E la energía de activación, R la constante universal de los gases, b la velocidad de calentamiento, T_0 la temperatura de comienzo de la reacción, y A un factor preexponencial. Además, cabe señalar que en el caso de reacciones reversibles es posible determinar datos termodinámicos a partir de estos estudios.

3.3.3 - RELACIÓN DE MUESTRAS ELABORADAS

A continuación se indican las diferentes series de muestras que forman el material objeto de nuestro estudio. Estas series pueden agruparse en dos tipos fundamentales atendiendo a su composición. Por un lado se encuentran aquellas muestras formadas únicamente por los elementos propios del YIG, es decir, ytrio, hierro y oxígeno. Por el otro aquellas a las que se las ha añadido algún elemento diferente a los mencionados, ya sea tetravalente o divalente.

YIGs SIN DOPANTES

En primer lugar se ha estudiado el efecto de la estequiometría en la fase YIG, comprobándose así su estabilidad al variar la cantidad de óxido de hierro utilizada para su fabricación (muestras BYIG8, BYIG2 y BYIG6). Posteriormente, se ha estudiado la influencia de la temperatura de sinterización sobre un grupo de muestras fabricadas en atmósfera de aire (muestras BYIG21A, BYIG22A, BYIG23A y BYIG25A). A continuación se

han recocido estas muestras en CO_2 para comprobar también dicha influencia en esta atmósfera (muestras BYIG21, BYIG22, BYIG23 y BYIG25). De esta forma, también se ha podido analizar el efecto que produce sobre las muestras el proceso de resinterizado en una atmósfera mucho más reductora. Finalmente, se ha elaborado una muestra en una atmósfera de aire/helio con una presión parcial de oxígeno intermedia entre las anteriores (muestra BYIG10) y se han podido comparar así los resultados con los obtenidos en las muestras fabricadas a la misma temperatura en atmósferas de aire y CO_2. En la siguiente tabla se indican las muestras anteriormente citadas con sus respectivas características de fabricación.

Muestra	**Composición**	**Temperatura**	**Atmósfera**	**Presión O_2**
BYIG8	$3Y_2O_3+4.9Fe_2O_3$	1420ºC	CO_2	$1.04\cdot10^{-3}$ atm
BYIG2	YIG	1420ºC	CO_2	$1.04\cdot10^{-3}$ atm
BYIG6	$3Y_2O_3+5.1Fe_2O_3$	1420ºC	CO_2	$1.04\cdot10^{-3}$ atm
BYIG21A	YIG	1350ºC	Aire	0.21 atm
BYIG22A	YIG	1400ºC	Aire	0.21 atm
BYIG23A	YIG	1420ºC	Aire	0.21 atm
BYIG25A	YIG	1450ºC	Aire	0.21 atm
BYIG21	YIG	1350ºC	CO_2	$5.89\cdot10^{-4}$ atm
BYIG22	YIG	1400ºC	CO_2	$8.90\cdot10^{-4}$ atm
BYIG23	YIG	1420ºC	CO_2	$1.04\cdot10^{-3}$ atm
BYIG25	YIG	1450ºC	CO_2	$1.31\cdot10^{-3}$ atm
BYIG10	YIG	1420ºC	Aire/Helio	10^{-2} atm

YIGs CON DOPANTES TETRAVALENTES

La incorporación de elementos tetravalentes a la estructura del YIG debe conducir en primera aproximación a la formación de iones ferrosos para mantener la neutralidad eléctrica de la red cristalina. Por este motivo resulta de gran interés estudiar la dependencia de los espectros de desacomodación con la cantidad de impurezas incorporadas así como con el diferente tipo de las mismas (Sn^{4+} y Si^{4+} en nuestro caso). Este análisis se

ha realizado tanto en aire como en CO_2 con el fin de comprobar también la influencia de una atmósfera de fabricación más o menos reductora. A continuación se indica en la siguientes tablas las muestras así elaboradas así como sus características de fabricación.

$Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$				
Muestra	**x**	**Temperatura**	**Atmósfera**	**Presión O_2**
BY002E1	0.02	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY004E1	0.04	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY01E1	0.1	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY04E1	0.4	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY07E1	0.7	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY1E1	1.0	1420ºC	Aire	0.21 atm

$Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$				
Muestra	**x**	**Temperatura**	**Atmósfera**	**Presión O_2**
BY002E2	0.02	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY004E2	0.04	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY01E2	0.1	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY04E2	0.4	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY07E2	0.7	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY1E2	1.0	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm

$Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$				
Muestra	**x**	**Temperatura**	**Atmósfera**	**Presión O_2**
BY003S1	0.03	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY007S1	0.07	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY02S1	0.2	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY04S1	0.4	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY1S1	1.0	1420ºC	Aire	0.21 atm

$Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$				
Muestra	**x**	**Temperatura**	**Atmósfera**	**Presión O_2**
BY003S2	0.03	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY007S2	0.07	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY02S2	0.2	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY04S2	0.4	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY1S2	1.0	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm

YIGs CON DOPANTES DIVALENTES

Finalmente, se han elaborado algunas muestras con la adición de diversas cantidades de calcio, que, al ser de tipo divalente, debe provocar un efecto muy diferente al producido por las anteriores impurezas. Igualmente, se ha estudiado esta dependencia tanto en muestras fabricadas en aire como en CO_2 por las razones ya comentadas. En las siguientes tablas se indican las características de las muestras elaboradas con tales fines.

$Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$				
Muestra	**x**	**Temperatura**	**Atmósfera**	**Presión O_2**
BY005CA1	0.05	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY01CA1	0.1	1420ºC	Aire	0.21 atm
BY02CA1	0.2	1420ºC	Aire	0.21 atm

$Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$				
Muestra	**x**	**Temperatura**	**Atmósfera**	**Presión O_2**
BY005CA2	0.05	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY01CA2	0.1	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm
BY02CA2	0.2	1420ºC	CO_2	$1.04 \cdot 10^{-3}$ atm

3.4 - MEDIDA DE LA RELAJACIÓN MAGNÉTICA

Para medir los parámetros característicos de los diversos procesos de relajación magnética existen dos grandes grupos de técnicas. El primero de ellos reúne a todas aquellas que trabajan en el dominio de la frecuencia y están basadas en la medida de la tangente de pérdidas :

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{\mu'}{\mu''} \tag{3.10}$$

en función de la frecuencia para distintas temperaturas. Esta tangente de pérdidas alcanza un máximo (Merceron, 1964) cuando

$$\omega = \frac{1}{\tau(T)} \tag{3.11}$$

lo que permite determinar los parámetros característicos del proceso de relajación a través de un amplio conjunto de medidas tanto en temperatura como en frecuencia. Este tipo de técnicas son muy convenientes en el caso de relajaciones rápidas, con tiempos de relajación pequeños pudiéndose trabajar a frecuencias no demasiado bajas.

El segundo grupo engloba las técnicas en el dominio del tiempo. En éstas se registra la evolución temporal de las características magnéticas de la muestra en estudio, como la permeabilidad, reluctividad o susceptibilidad, a partir de un cierto instante inicial en el que una causa externa modifica la distribución de dominios. Este instante suele venir dado por aquel en el que la muestra alcanza su estado de desimanación. A diferencia de las anteriores, estas técnicas son apropiadas en el caso de procesos de relajación lentos, caracterizados por tanto por elevadas constantes de tiempo. Los procesos que estudiaremos en nuestro trabajo presentan estas características, de forma que ésta será la técnica que emplearemos para su análisis.

Se han usado diversos métodos para medir la desacomodación magnética. Algunos de ellos son los basados en la medida de la variación de la frecuencia de resonancia de un circuito LC cuando la permeabilidad de la muestra, que se sitúa como núcleo de la bobina, experimenta una evolución (Walz, 1984). También se han observado fenómenos de desacomodación estudiando la variación temporal de la fuerza electromotriz inducida en el secundario de un transformador cuyo núcleo es la muestra en estudio (Komiyama, 1980). Igualmente, se han utilizado sistemas de medida basados en el desequilibrio provocado por la variación de la autoinducción de una bobina (asociada a la variación de la permeabilidad) en un puente de corriente alterna previamente equilibrado (Rivas 1976, Klugmann 1980, Müller 1982).

Generalmente, se supone que tanto la parte real como la imaginaria de la permeabilidad reversible compleja presentan la misma variación temporal, por lo que ambas contienen la misma información referente a los procesos de desacomodación magnética. Sin embargo este no es el caso de ciertos materiales amorfos (Luborsky, 1983) o de algunas aleaciones con complicada distribución de defectos o dominios magnéticos (Foldeäky, 1984), y veremos posteriormente que en nuestro caso, para los YIGs, también se producen ciertas diferencias. En estos casos, es necesario, por lo tanto, elaborar sistemas de medida que permitan detectar simultáneamente ambas componentes (Jagliensky 1982, Blythe 1985, de Francisco 1985).

Según se ha comentado con anterioridad, el instante inicial desde el que se mide la desacomodación está generalmente definido por el final del proceso de desimanación de la muestra. Esta desimanación suele llevarse a cabo mediante la aplicación de un campo magnético alterno gradualmente decreciente sobre la muestra. Dicho campo debe ser de amplitud suficientemente mayor que el campo coercitivo del material, con el fin de lograr una completa desimanación y una distribución totalmente aleatoria de los dominios magnéticos (Merceron, 1964), pero no tan intenso como para producir un calentamiento indeseado de la muestra en estudio. El principal inconveniente de esta técnica es el control del instante de

comienzo de los procesos, lo que puede llegar a ser especialmente problemático en el caso de procesos muy rápidos.

La medida de la desacomodación se realiza mediante la aplicación de un campo magnético alterno que debe cumplir ciertas condiciones. Por un lado su amplitud debe ser lo suficientemente pequeña como para que los desplazamientos producidos en las paredes de Bloch no sean irreversibles, por lo que debe ser bastante menor que el campo coercitivo del material. Por otra parte, su frecuencia ha de ser lo suficientemente baja para que la bobina mantenga un comportamiento próximo al ideal y para que no se produzcan otro tipo de pérdidas, como las asociadas a corrientes de Foucault. Sin embargo, esta frecuencia también ha de ser lo suficientemente elevada como para que el tiempo de adquisición de los datos sea pequeño, de forma que se pueda seguir la evolución temporal de la permeabilidad. Además, esta frecuencia debe permanecer constante durante toda la medida y muy especialmente en nuestros materiales, ya que, como veremos más adelante, sus propiedades muestran una gran dependencia con dicha frecuencia.

Finalmente, cabe resaltar la importancia del control de la estabilidad de la temperatura durante la medida, ya que la permeabilidad depende muy fuertemente de ella, especialmente en las proximidades de ciertos puntos críticos, como los relativos a transiciones de fase, puntos de compensación o los que se sitúan en la frontera entre los procesos de desacomodación y los de acomodación. Puesto que el rango de temperaturas en el que se realizan estas medidas suele ser bastante amplio, el tiempo total de las mismas resulta ser muy elevado (en torno a 12 horas) lo que hace imprescindible la automatización del proceso.

3.4.1 - DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO DE MEDIDA

El sistema utilizado para realizar las medidas de desacomodación magnética se basa en un puente LCR automático que nos proporciona los

valores de la resistencia R y autoinducción L del circuito equivalente serie de una bobina cuyo núcleo lo constituye la muestra en estudio (de Francisco, 1987b). Por lo tanto, la impedancia compleja que presenta la bobina a una determinada frecuencia ω será :

$$Z = j\omega L + R \tag{3.12}$$

Suponiendo un comportamiento lineal del núcleo, tendremos que la anterior expresión puede escribirse como :

$$Z = j\omega L_0(\mu' - j\mu'') \tag{3.13}$$

donde L_0 es la autoinducción de la bobina en vacío, mientras que μ' y μ'' representan las componentes real e imaginaria de la permeabilidad relativa aparente de la muestra. La relación entre ésta y la permeabilidad absoluta para cada muestra es muy difícil de evaluar debido a la geometría utilizada, ya que dicha relación depende tanto del factor de llenado de la bobina como del factor de desimanación de la muestra, ambos a su vez dependientes de la propia permeabilidad. Estos factores pueden despreciarse en el caso de disponer de muestras con geometría toroidal. Sin embargo, la utilización de éstas resulta ser menos adecuada para nuestro trabajo debido a que tanto su fabricación como el propio bobinado sobre las mismas resultan ser mucho más complicados. Además, la comparación entre los valores absolutos de la permeabilidad para muestras distintas no es especialmente significativa, mientras que la dependencia de la permeabilidad con la temperatura y con la frecuencia de medida para cada muestra sí lo es. Por este motivo, hemos obtenido los valores de las componentes real e imaginaria de la permeabilidad aparente expresados en unidades arbitrarias teniendo en cuenta que al igualar las expresiones (3.12) y (3.13) se tiene:

$$\mu' = L / L_0 \tag{3.14}$$

$$\mu'' = R / (\omega L_0) \tag{3.15}$$

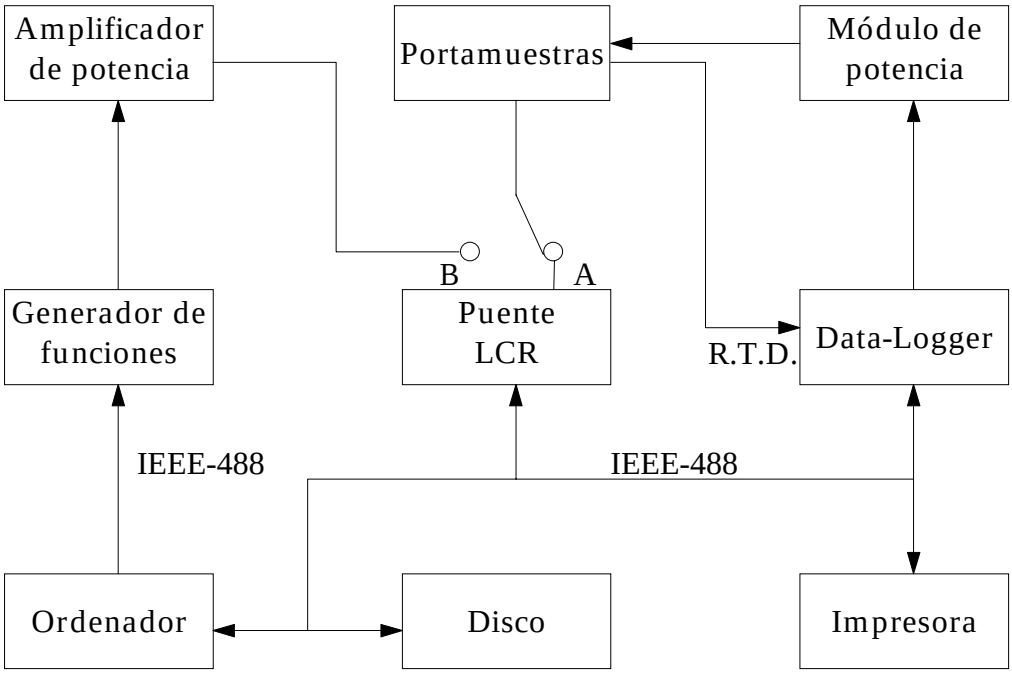

Figura 3-6 : Diagrama de bloques del sistema de medida de desacomodación magnética

En la figura 3-6 puede observarse el diagrama de bloques del sistema de medida que consta fundamentalmente de cuatro elementos :

- La unidad de medida, formada por el portamuestras, el criostato y el puente LCR.

- La unidad de desimanación, que consta de un generador de funciones y un amplificador.

- El sistema de control de temperatura, formado por un "Data-Logger", un módulo de potencia y un sensor de platino (RTD).

- El ordenador de control, que contiene el programa de medida y de control y almacena los datos obtenidos.

Todos los elementos anteriormente citados están conectados entre sí por un bus ajustado al standard IEEE-488, habitualmente denominado GP-IB.

3.4.1.1 - Unidad de medida

Como hemos dicho anteriormente, está formada por el puente LCR y el conjunto portamuestras-criostato. El puente (Hewlett-Packard 4274A) se encarga de medir los valores de la autoinducción y resistencia equivalente serie de la bobina, permitiendo seleccionar la amplitud del campo magnético de medida y la frecuencia del mismo entre 100 Hz y 100 kHz.

La elección de estos parámetros es muy importante, puesto que según se ha comentado, los granates presentan una gran dependencia de la desacomodación con la frecuencia precisamente en este rango de trabajo. Además, la amplitud ha de tomarse lo mayor posible, siempre teniendo en cuenta la limitación de reversibilidad de los desplazamientos de paredes, con el fin de obtener la mayor sensibilidad en el puente de medida y optimizar la relación señal-ruido.

La sección transversal del criostato empleado (Oxford DN1710) puede verse esquemáticamente en la figura 3-7. Trabaja con nitrógeno líquido como refrigerante por lo que la temperatura inferior de trabajo queda limitada a unos 77 K, que es la temperatura de ebullición de dicho líquido. Una vez lleno, tiene una autonomía de duración de unas 20 horas de funcionamiento continuo sin necesidad de reponer líquido refrigerante, tiempo suficiente para desarrollar las medidas de desacomodación.

El portamuestras que se presenta en la figura 3-8 está formado por un sensor de platino en buen contacto con la muestra, un elemento calefactor realizado mediante un bobinado y las correspondientes conexiones eléctricas a través de una configuración de cuatro terminales. En nuestro caso, se han utilizado dos tipos de bobinas para efectuar la medida. El primero se ha realizado con hilo aislado mediante teflón de forma que se pueden alcanzar temperaturas hasta de 500 K. Debido al grosor de este aislamiento el número de vueltas no puede ser muy elevado (concretamente se realizaron 100), por lo que la bobina resultante presenta

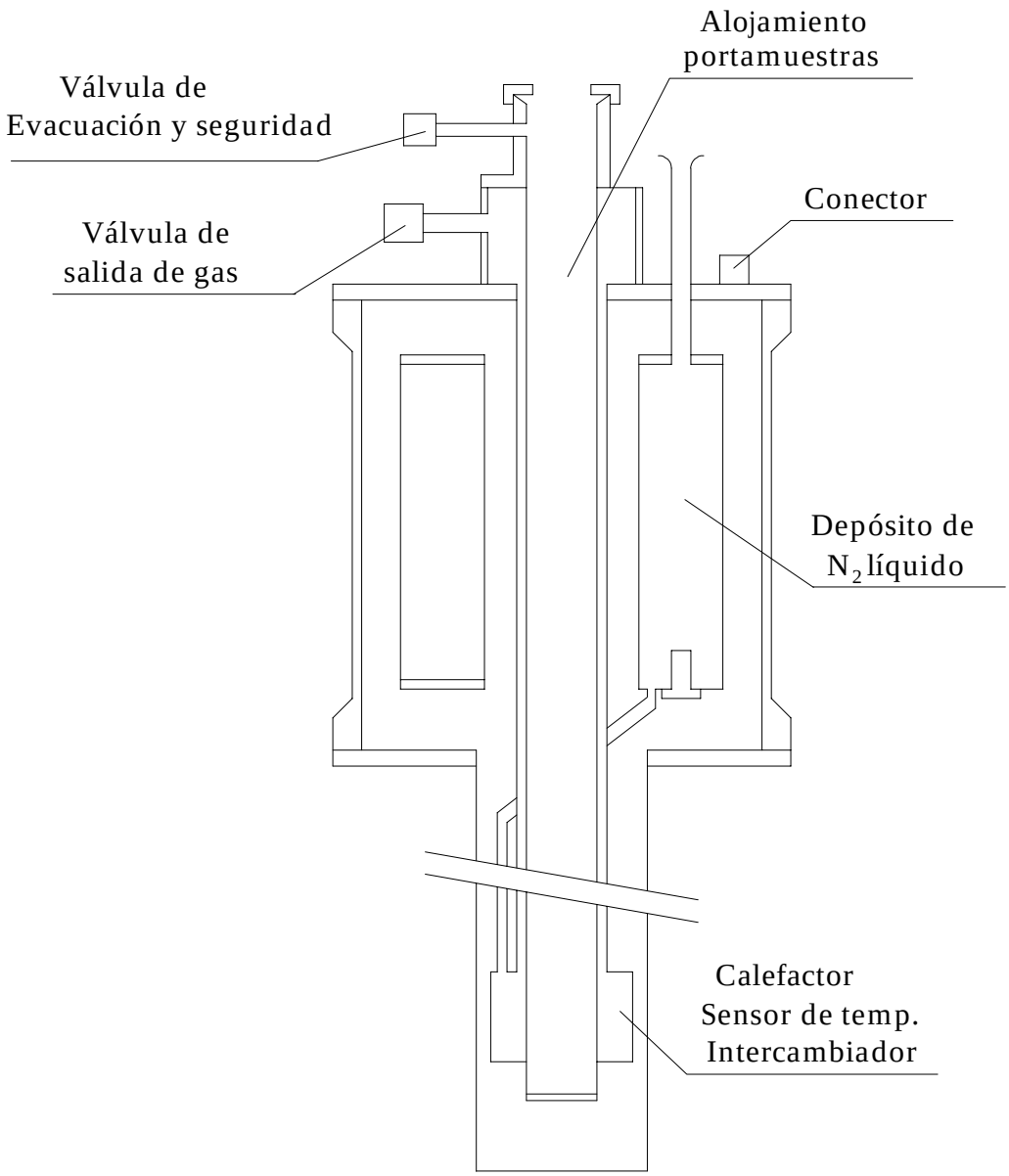

Figura 3-7 : Esquema del criostato empleado

una impedancia muy pequeña para frecuencias bajas, impidiendo una medida precisa para éstas. Con el fin de solventar este inconveniente y así realizar las medidas en un rango de frecuencias más amplio, se realizó otro tipo de bobina con hilo esmaltado. De esta manera se pudieron realizar 2000 vueltas y obtener así una impedancia más alta incluso para las frecuencias menores proporcionadas por el LCR. Sin embargo, al carecer de aislamiento de alta temperatura, el límite superior de temperatura de trabajo resulta ser en este caso de 420 K.

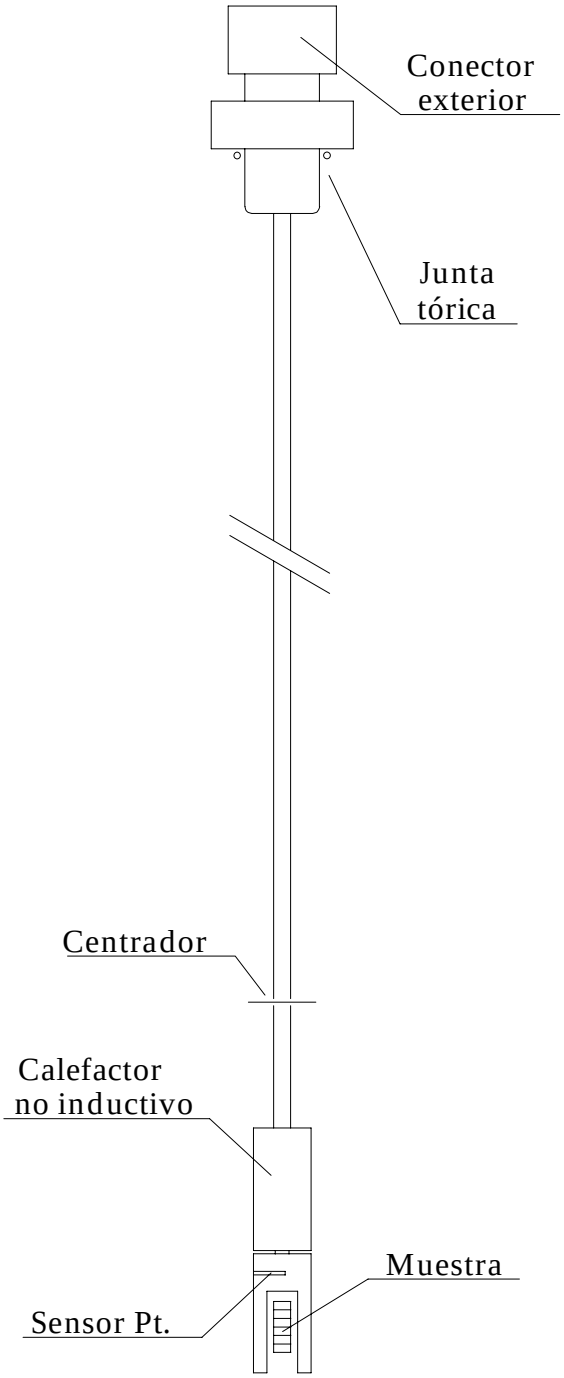

Figura 3-8 : Esquema del portamuestras utilizado

3.4.1.2 - Unidad de desimanación

Tal y como hemos comentado previamente, consta de un generador de funciones (Hewlett-Packard 3314A) que suministra la señal de desimanación adecuada y un amplificador de potencia (General Radio 1308A) que proporciona los niveles de corriente necesarios. Dicha señal corresponde a un campo magnético alterno decreciente cuyo perfil es análogo al mostrado en la figura 3-9. Sus parámetros característicos son: la frecuencia f_d, el tiempo de subida t_s necesario para que la señal alcance su máximo valor H_d, el tiempo de mantenimiento t_m durante el cual la señal no cambia su amplitud y el tiempo de caída t_c en el que la amplitud de la señal disminuye hasta anularse. Estos parámetros deben ser adecuadamente elegidos para obtener valores correctos en la medida de la desacomodación (Komiyama, 1980). En efecto, la amplitud máxima del campo de desimanación H_d debe superar el campo coercitivo de la muestra, para lograr su completa desimanación, aunque no debe hacerlo de forma excesiva. Por otra parte, el tiempo de caída t_c debe ser pequeño, con el fin de minimizar el intervalo de tiempo en el que aún hay señal de desimanación pero empiezan a desarrollarse los procesos de desacomodación, al alcanzarse amplitudes comparables a la de la señal de medida.

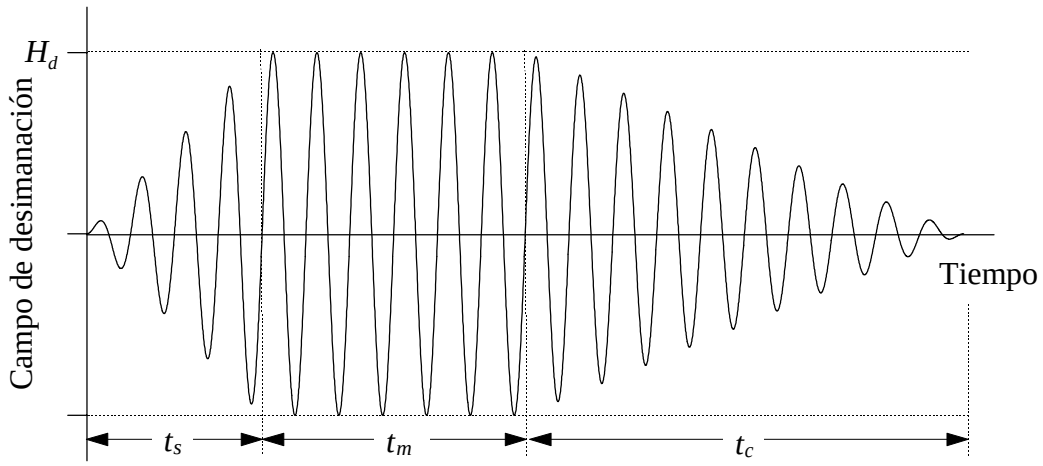

Figura 3-9 : Señal de desimanación

El resto de parámetros, es decir, el tiempo de subida t_s, el tiempo de mantenimiento t_m y la frecuencia f_d, parecen no afectar de forma significativa a los posteriores resultados de desacomodación, aunque debemos tener en cuenta que una desimanación prolongada durante excesivo tiempo provocaría un calentamiento de la muestra lo que dificultaría el proceso de estabilización térmica.

3.4.1.3- Unidad de control de temperatura

El sistema de control de temperatura está constituido por una unidad de adquisición y control ("Data-Logger" Hewlett-Packard 3497A) que registra periódicamente el valor de la temperatura de la muestra a través de un sensor de platino (RTD) ubicado en el portamuestras. Una vez tomada la medida, el Data-Logger informa de este valor al ordenador, el cual lleva en su programa un control proporcional-integral-derivativo (PID) convenientemente sintonizado. De esta forma el ordenador calcula la salida de control más adecuada para ajustar la temperatura de la muestra a la deseada, y la envía a un módulo de potencia. Finalmente, este módulo proporciona la energía necesaria a un elemento calefactor situado junto a la muestra, lográndose estabilidades térmicas mejores que 0.05 K.

3.4.1.4 - Unidad de control

Está constituida por un ordenador (Hewlett-Packard 9816S) responsable de automatizar todo el sistema para llevar a cabo el proceso de medida. Para ello, establece una secuencia de medida cuyo diagrama de flujo puede observarse en la figura 3-10. Primeramente, se impone el estado inicial de los dispositivos, definiéndose los diferentes parámetros para el estudio de cada muestra, como son los relacionados con la señal de desimanación, el control de temperatura, la frecuencia de medida, el tiempo total de la medida...

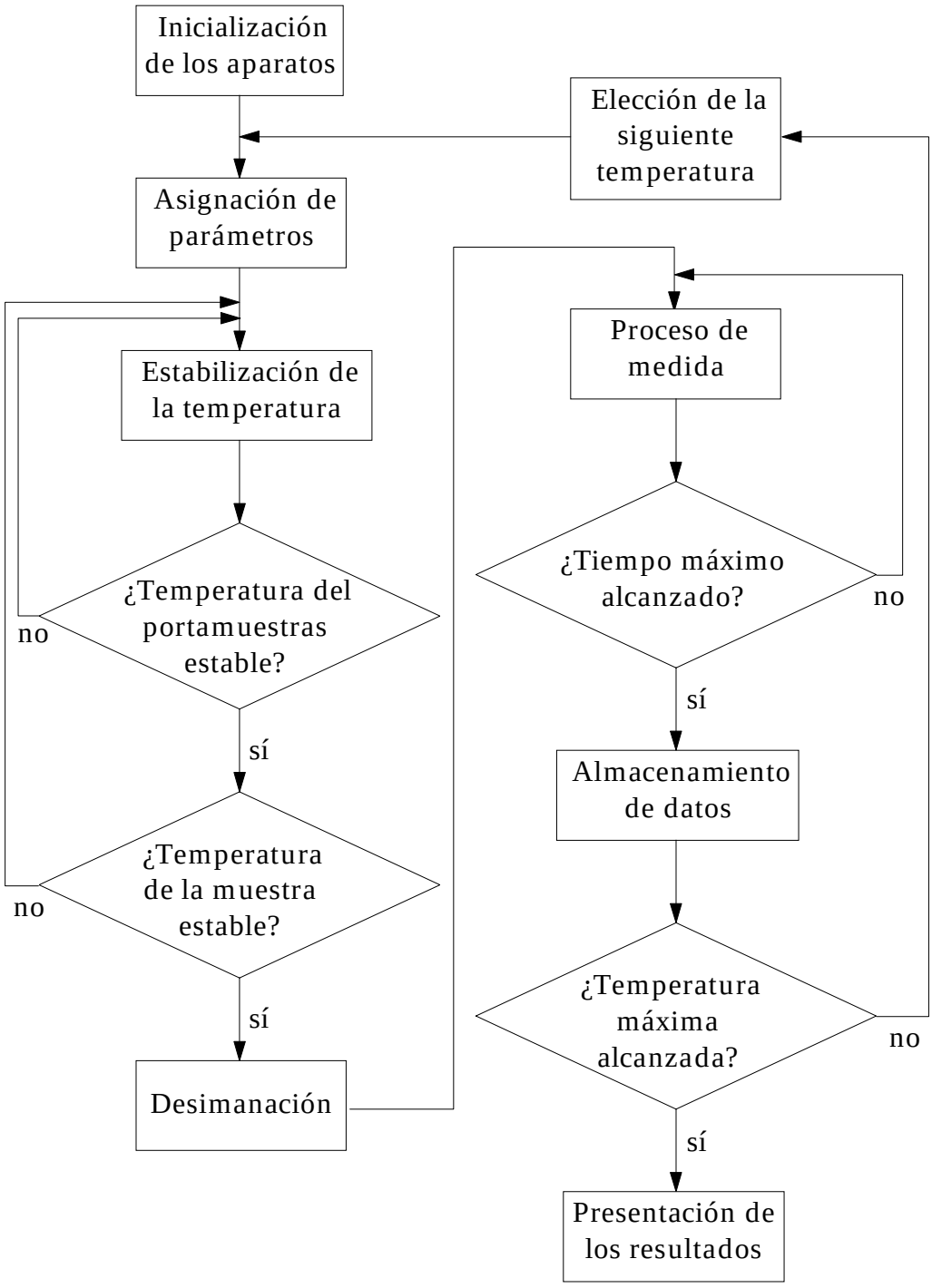

Figura 3-10 : Diagrama de flujo del proceso de medida de desacomodación magnética

A continuación, se escoge la primera temperatura deseada, y el control PID actúa hasta que la temperatura medida tenga un error respecto a la de consigna de ±0.3ºC. A partir de esta situación cambian los parámetros del control que pasa a ser del tipo PI, de forma que se reduce el ruido de la temperatura, y comienza a medirse la resistencia de la bobina con el fin de tomar datos de la temperatura en las proximidades de la muestra. Si la medida no varía durante un tiempo ajustable a través del programa de control (que suele ser 180 segundos) se considera que la temperatura de la muestra es constante, consiguiéndose así errores menores que ±0.05ºC.

Una vez estabilizada la temperatura de la muestra, la unidad de conmutación pasa a la posición B (figura 3-6) que permite actuar a la señal de desimanación procedente del generador de funciones sobre el portamuestras. Una vez efectuada dicha desimanación, la unidad de conmutación vuelve a la posición A que permite efectuar la medida de la evolución temporal de la impedancia asociada a la bobina durante el tiempo de medida previamente establecido. A continuación se almacenan estos datos en el ordenador y se busca la siguiente temperatura, repitiéndose todo el proceso hasta que se alcanza la máxima temperatura elegida. Finalmente, se imprimen los resultados obtenidos y se representan gráficamente en la forma más adecuada para obtener los parámetros característicos de las posibles relajaciones existentes.

3.5 - DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Esta técnica es una de las más utilizadas para obtener información sobre la estructura de los compuestos cristalinos. Tiene su origen en 1912, cuando el físico alemán Max von Laue sugiere que los cristales podrían comportarse como redes de difracción para los rayos X suministrando información tanto de la naturaleza de dicha radiación como de la composición atómica de los cristales. Sin embargo, no sólo esta radiación puede emplearse para este propósito, sino que también electrones,

neutrones o haces de átomos o moléculas pueden utilizarse en experimentos de difracción por sólidos dadas las características ondulatorias de las partículas. El requisito imprescindible es que la longitud de onda de la radiación sea del orden de las distancias interplanares, es decir, de algunos angstroms. Tanto los rayos X como los neutrones penetran en el cristal muy por debajo de su superficie, por lo que son muy útiles para estudiar el conjunto del cristal. Existen tres métodos experimentales habituales de operación:

- Método de Laue: un monocristal se sitúa inmóvil en un haz de rayos X policromático o de radiación continua. En la práctica no se utiliza demasiado debido a la posibilidad de que reflexiones de diferentes longitudes de onda se superpongan en un mismo punto.

- Método del cristal giratorio: un monocristal gira alrededor de un eje de rotación fijo en un haz monocromático de rayos X.

- Método de Debye-Scherrer: un haz monocromático incide sobre una muestra policristalina finamente pulverizada y contenida en un capilar. En la actualidad, se dispone de un sistema de detectores móviles de forma que el ángulo determinado por el haz incidente, la muestra y el detector siga en todo momento la ley de Bragg. Es el método más simple y rápido, aunque está limitado a cristales de gran simetría (cúbica, hexagonal, rómbica) ya que en el resto presenta problemas para la interpretación de las numerosas líneas que aparecen. Es equivalente al método anterior, pero ahora el eje de rotación es variable.

En nuestro caso, se ha empleado este último método en un difractómetro Philips PW1710 del Laboratorio de Técnicas Experimentales de la Universidad de Valladolid que trabaja con la radiación Kα del Cu (λ=1.514 Å), con un voltaje de aceleración de 40 kV.

4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 - INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos de acuerdo con las técnicas expuestas en el capítulo tercero de esta memoria. Las muestras utilizadas para la realización de las medidas son las citadas en dicho capítulo, y han sido elaboradas a través del método cerámico allí explicado.

En el primer apartado se exponen los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras. Por un lado, se analizan cualitativamente los termogramas obtenidos para aquellas muestras sinterizadas mediante el equipo de termogravimetría. Por otro lado, se muestran los resultados de la microestructura de algunas muestras obtenidos a través de la difracción de rayos X. Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos para la caracterización magnética de las muestras mediante la medida tanto de la desacomodación como de la variación de la parte real y de la parte imaginaria de la permeabilidad de las mismas.

4.2 - TERMOGRAVIMETRÍA

Según se comentó en el capítulo tercero el resultado de un experimento termogravimétrico es una representación gráfica de la variación de la masa de una muestra en función del tiempo de sinterización o de la temperatura de la misma (curva TG). Además resulta de gran utilidad la representación de la velocidad de esta pérdida de

masa, resultado de una simple derivación numérica de la anterior (curva DTG). A través de estas gráficas puede obtenerse información sobre la cinética de las reacciones, así como las temperaturas características en las que se producen los diversos cambios de fase. Sin embargo, el análisis que se puede realizar en este caso es de tipo cualitativo, ya que existen diversos impedimentos para poder hacer un análisis cuantitativo de adecuada precisión. En primer lugar, para que éste pudiera efectuarse sería imprescindible que en la reacción de fase sólida se obtuviera un único compuesto, como es el caso de los sistemas de formación de ferritas espinela. Sin embargo, en nuestro caso, en competencia con la formación de la fase granate a través de la reacción :

$$3\ Y_2O_3(s) + 5\ Fe_2O_3(s) \rightarrow 2\ Y_3Fe_5O_{12}(s)$$

existe otra reacción de estado sólido a través de la cual tiene lugar la formación de la fase conocida como ortoferrita ($YFeO_3$) con estructura perovskita :

$$Y_2O_3(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow 2\ YFeO_3(s)$$

Dependiendo del grado de homogeneidad de la mezcla de óxidos de partida se tendrá más o menos cantidad de ortoferrita como producto intermedio. Tal y como se verá posteriormente al mostrarse los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, nuestras muestras se caracterizan por una presencia mayoritaria de la fase granate además de una ligerísima cantidad de la fase ortoferrita. Por este motivo un análisis cuantitativo no sería rigurosamente cierto tal y como sería su finalidad.

Por otro lado, es conocido por la literatura (Van Hook, 1962) que las medidas de pérdidas de peso para los YIG son muy complicadas ya que los posibles procesos de oxidación y reducción que tienen lugar son extremadamente lentos (Tolksdorf, 1978) y la magnitud de dicha pérdida es bastante inferior a la que se produce en la formación de ferritas espinela (Alejos, 1997; Bendimya, 1996) o hexagonales (Hernández, 1997). Teniendo

esto en cuenta, podemos evaluar las curvas TG y DTG obtenidas experimentalmente en nuestra termobalanza.

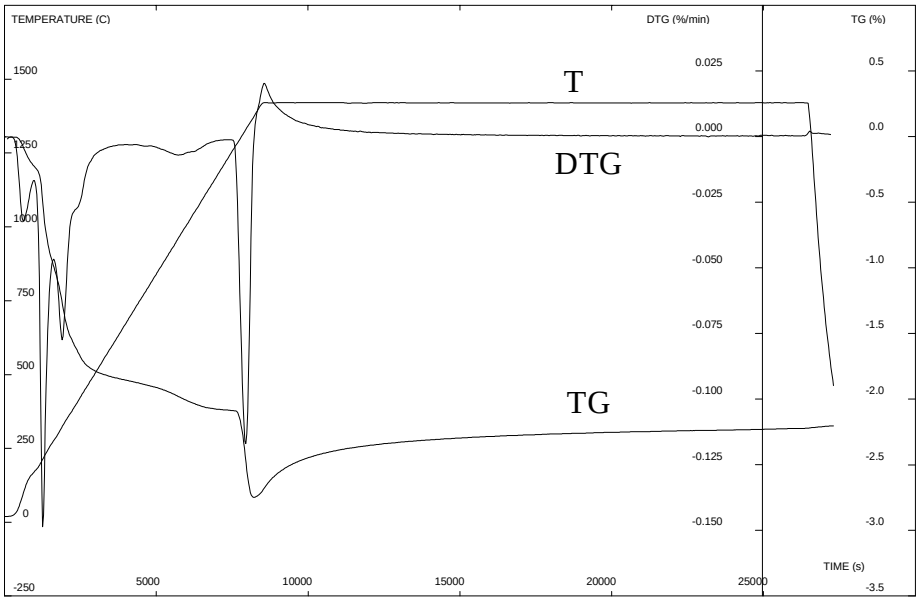

Figura 4-1 : Termograma correspondiente a la muestra BYIG2 (YIG 1420ºC, CO_2)

En la figura 4-1 puede observarse un típico ejemplo de termograma obtenido en nuestro laboratorio, en el que pueden observarse las características más significativas de la reacción de sinterización de la muestra. Primeramente se observa el programa de calentamiento utilizado que consta de tres períodos. El primero consiste en un calentamiento a una velocidad no excesivamente alta (10ºC / min) con el fin de que puedan apreciarse los fenómenos existentes de pérdida de masa y de que la temperatura sea homogénea en toda la muestra. Posteriormente, y una vez alcanzada la temperatura deseada (en nuestro caso 1420ºC) se mantiene dicha temperatura durante un tiempo de cinco horas. Finalmente se realiza un enfriamiento rápido (100ºC / min) hasta temperatura ambiente con el fin de evitar la formación de fases no deseadas.

Durante el calentamiento se observan tres procesos de pérdida de masa iniciales que tienen lugar a temperaturas en torno a 100ºC, 240ºC y 300ºC. El primero de ellos se debe a la evaporación del agua presente en la muestra ya que fue utilizada como aglutinante. El segundo se asocia a la

evaporación del aceite lubricante utilizado para la protección y mantenimiento del troquel, que de forma inevitable queda parcialmente adherido a las paredes de la muestra. Finalmente, la pérdida de peso que tiene lugar a unos 300ºC es debida a la evaporación del alcohol polivinílico utilizado también como aglutinante para la compactación de la muestra.

A continuación se observa una continua pérdida de peso debida a la disminución del contenido de oxígeno en la muestra al tener lugar la reacción en una atmósfera de baja presión parcial de oxígeno. Posteriormente se observa una reacción que comienza a unos 1260ºC y que tiene su punto máximo de la curva DTG en 1330ºC. Entre estas dos temperaturas se produce una pérdida de peso de un 0.66% que corresponde a la reducción del óxido de hierro según la reacción:

$$6Fe_2O_3(s) \leftrightarrow 4Fe_3O_4(s) + O_2(g)$$

El paso por esta transición ha sido también observado por otros autores (Metselaar, 1977) al realizar experimentos termogravimétricos similares para la formación de la fase YIG. En la figura 4-2 puede observarse más nítidamente este proceso al representar las curvas TG y DTG en función de la temperatura.

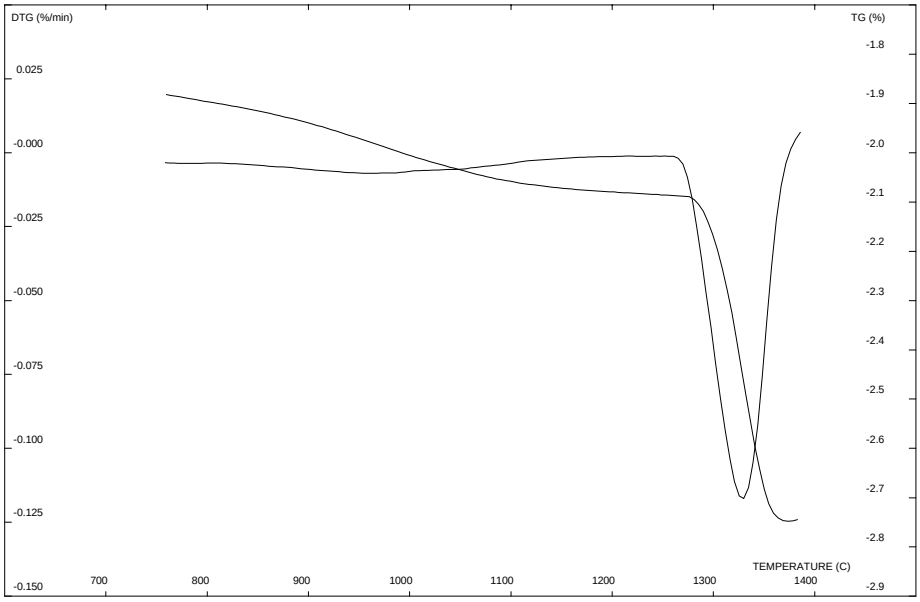

Figura 4-2 : Termograma correspondiente a la muestra BYIG2 (YIG 1420ºC, CO_2)

Este fenómeno concuerda con los resultados obtenidos en otro tipo de reacciones de estado sólido para la formación de ferritas con estructura espinela y hexagonal (Alejos, 1997 ; Bendimya, 1996 ; Hernández, 1997) y corresponde a procesos mucho más rápidos que la formación de la estructura granate y por lo tanto detectables en el análisis termogravimétrico. Finalmente, a medida que avanza una reacción más lenta para formar la fase YIG, la muestra va tomando oxígeno de la atmósfera, observándose una progresiva recuperación de masa, de forma que el porcentaje anterior del 0.66% se reduce a sólo un 0.12% final.

En las figuras 4-3 y 4-4 podemos comparar los resultados que se obtienen cuando la atmósfera de sinterización es aire. El programa de calentamiento utilizado es idéntico al anterior, de forma que de nuevo pueden observarse los procesos de pérdida de masa correspondientes a la evaporación de agua, aceite y alcohol polivinílico. Igualmente se detecta una continua pérdida de masa en la muestra tal y como ocurría en la atmósfera de CO_2, hasta que a una temperatura de 1330ºC comienza una reacción cuyo máximo se obtiene a una temperatura de 1397ºC.

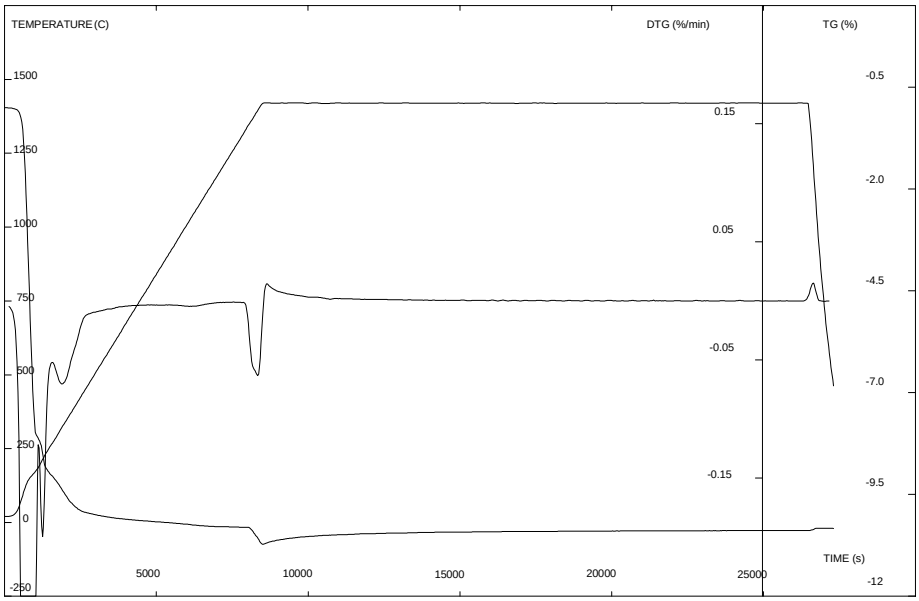

Figura 4-3 : Termograma correspondiente a la muestra BYIG23A (YIG 1420ºC, aire)

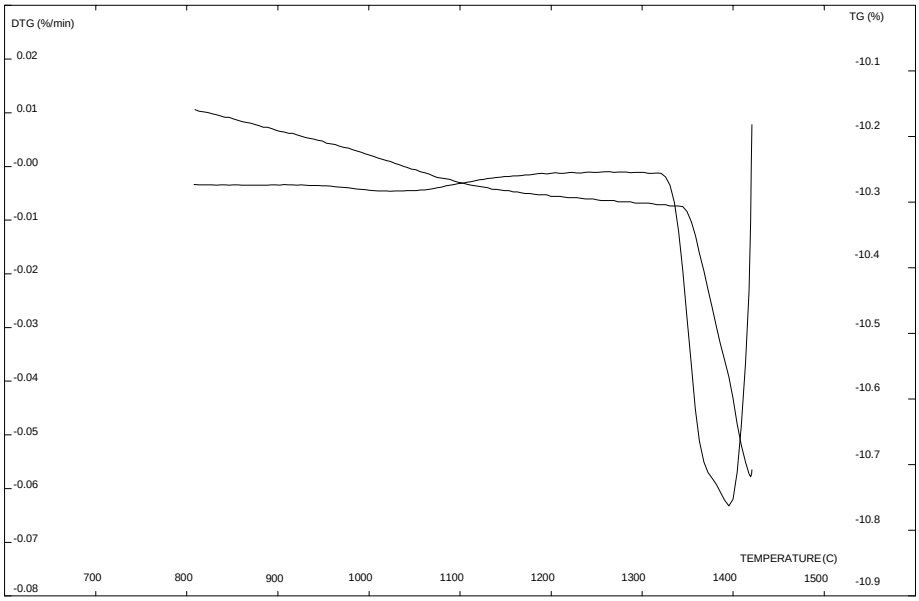

Figura 4-4 : Termograma correspondiente a la muestra BYIG23A (YIG 1420ºC, aire)

Este fenómeno es similar al observado en la anterior muestra, teniendo en cuenta dos diferencias importantes: por un lado, la temperatura a la que se produce es superior y por el otro la pérdida de masa entre ambas temperaturas se reduce a un 0.41%. La diferencia entre las temperaturas de ambos procesos, debida al cambio de presión parcial de oxígeno, es la misma que la observada en los trabajos ya comentados sobre ferritas espinela y hexagonales y está en consonancia con los diagramas correspondientes del sistema Fe-O (Darken, 1946), lo que corrobora la hipótesis de un fenómeno de reducción del óxido de hierro. De nuevo, podemos observar que, al mantener la temperatura constante en 1420ºC, se produce un ligero incremento en la masa de la muestra como consecuencia de una ganancia en oxígeno para formar la fase granate. Además, y a diferencia del caso de la atmósfera de CO_2, durante el enfriamiento, pese a que éste se hace a la máxima velocidad disponible en nuestro equipo, se produce un incremento adicional de masa. Esta diferencia parece razonable teniendo en cuenta que, al enfriar la muestra, ésta se encuentra ahora rodeada de una atmósfera en la que la presión parcial de oxígeno es mayor y por lo tanto resulta más fácil incorporarlo a la estructura final del material. En consecuencia, el porcentaje de 0.41% se ve reducido a tan sólo un 0.03%, es decir, se ha recuperado prácticamente todo el oxígeno que se había desprendido en el proceso anterior.

4.2.1 - MUESTRAS DOPADAS CON ESTAÑO

En las siguientes figuras se muestran los termogramas obtenidos para las muestras de YIG dopadas con estaño que han sido elaboradas mediante el uso del equipo de termogravimetría.

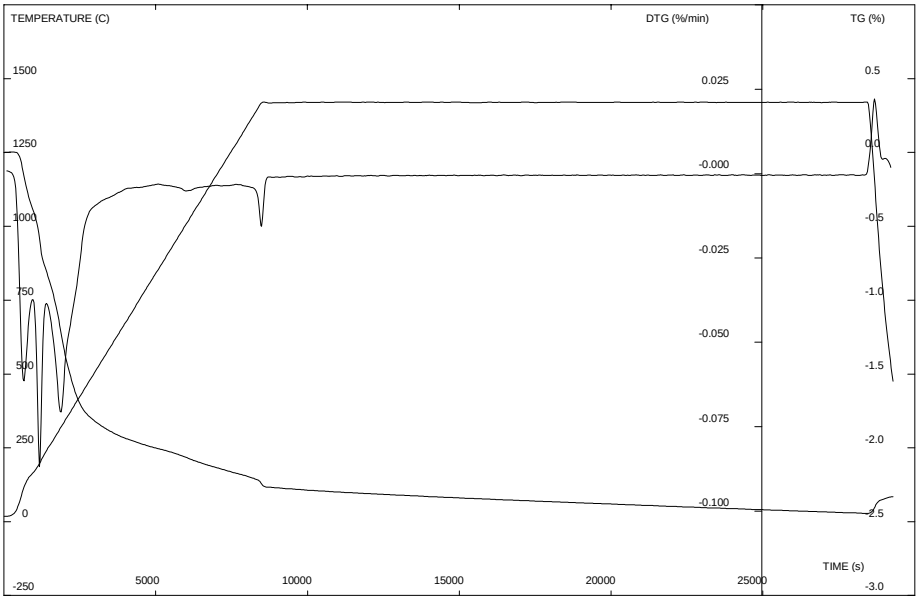

Figura 4-5 : Termograma de la muestra BY04E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, aire)

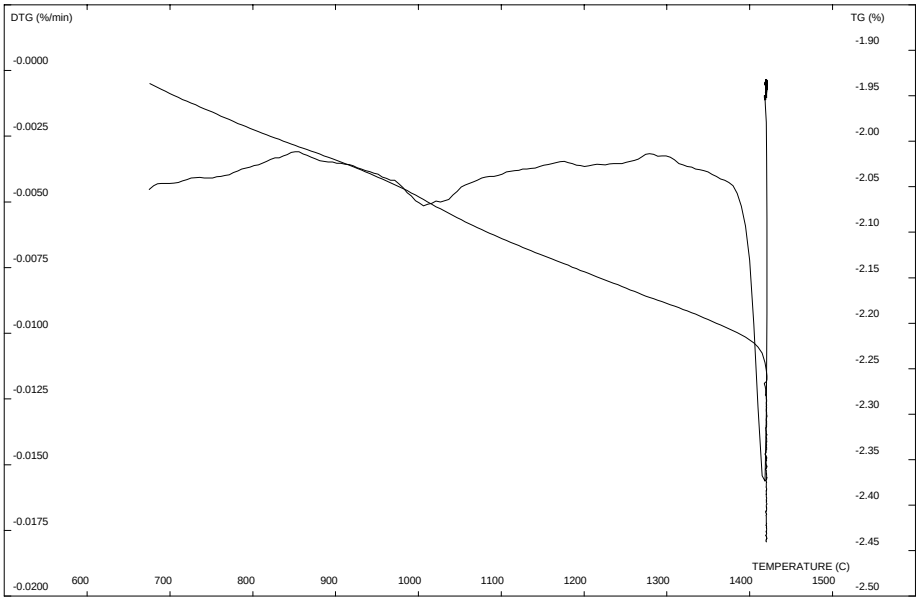

Figura 4-6 : Termograma de la muestra BY04E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, aire)

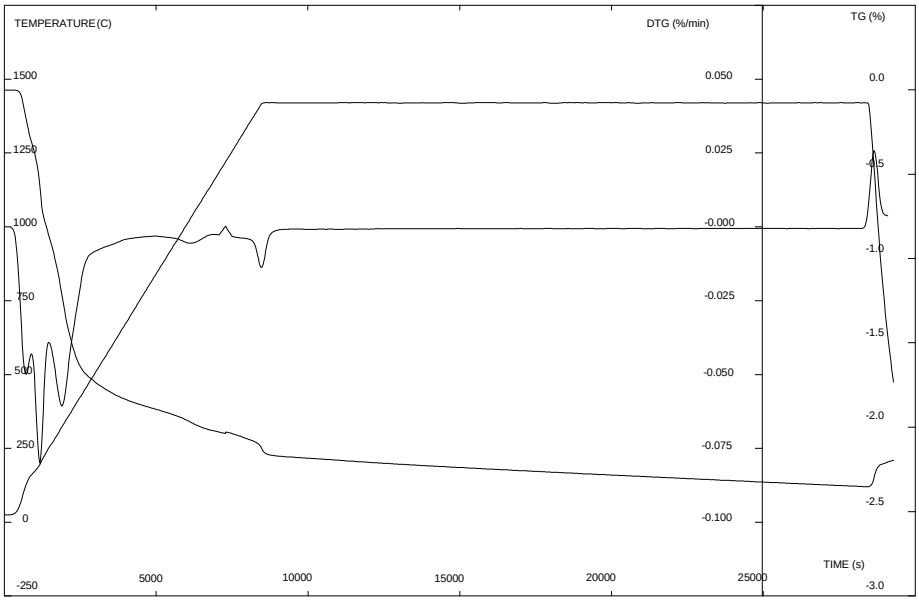

Figura 4-7 : Termograma de la muestra BY07E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.7, 1420ºC, aire)

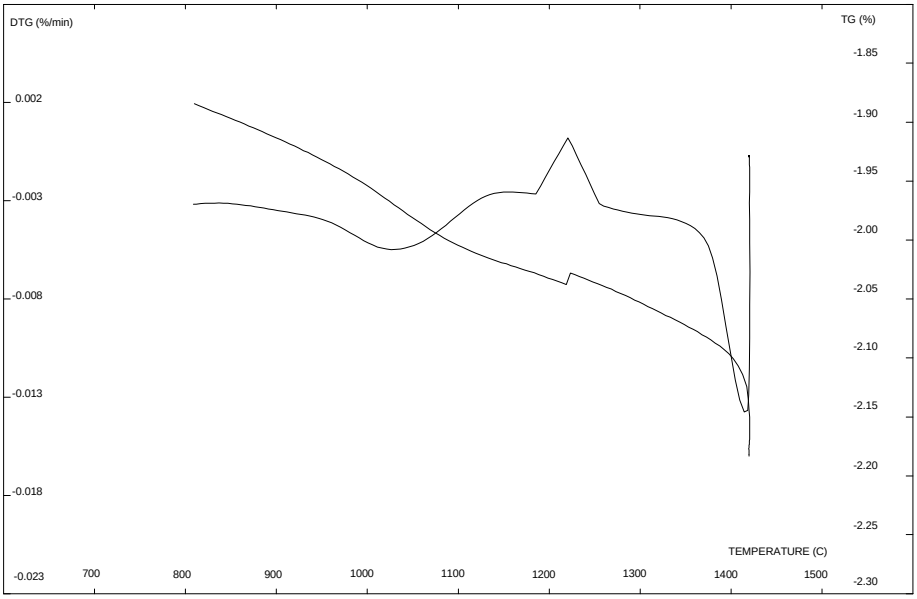

Figura 4-8 : Termograma de la muestra BY07E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.7, 1420ºC, aire)

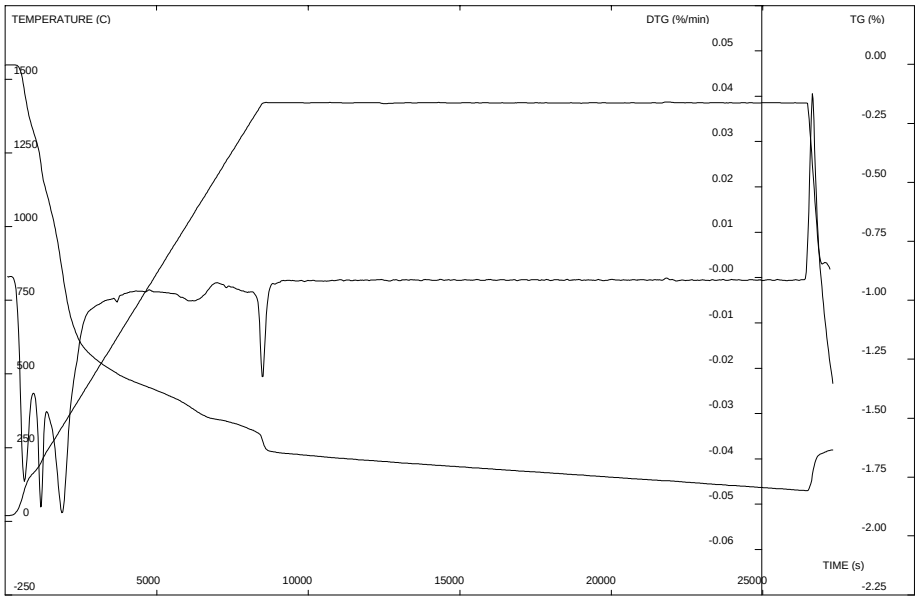

Figura 4-9 : Termograma de la muestra BY1E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, aire)

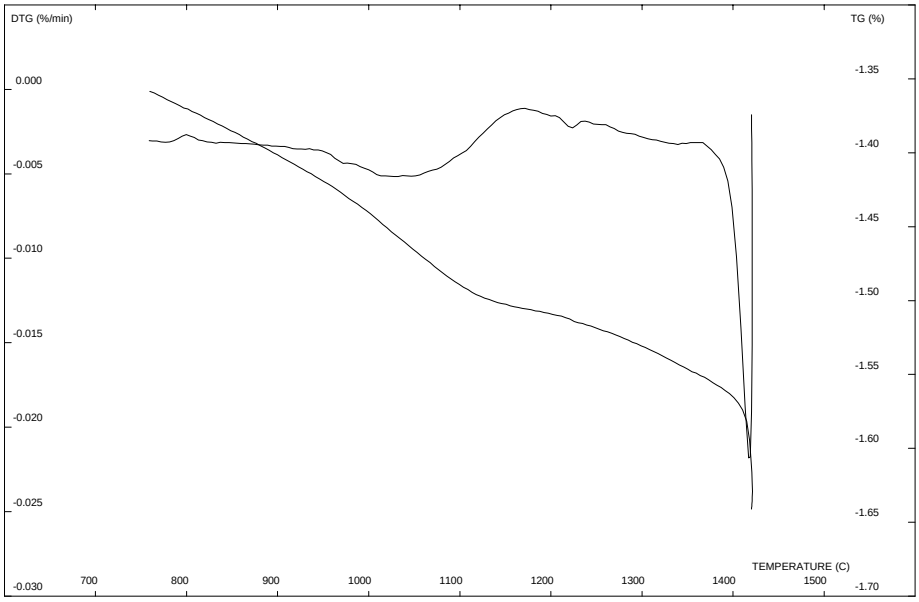

Figura 4-10 : Termograma de la muestra BY1E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, aire)

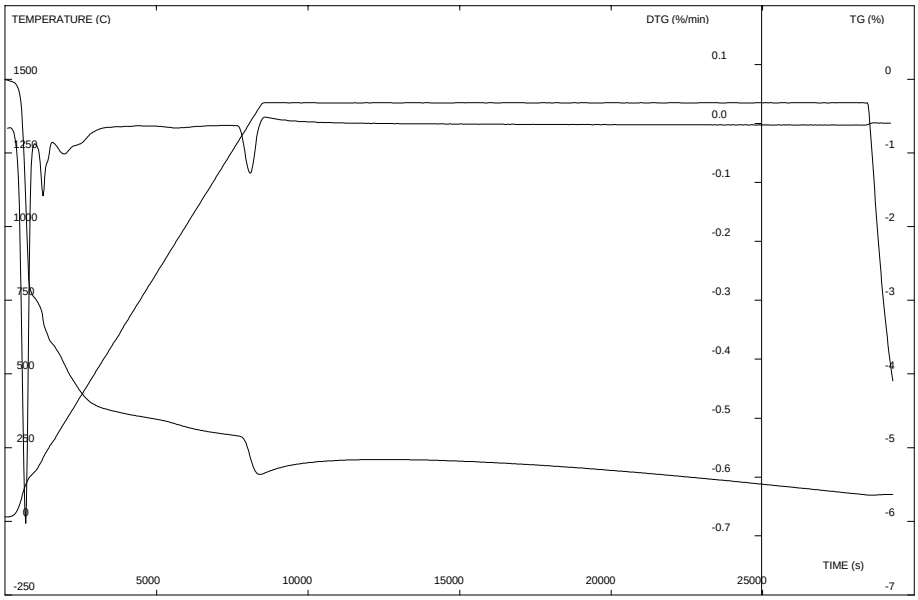

Figura 4-11 : Termograma de la muestra BY04E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, CO_2)

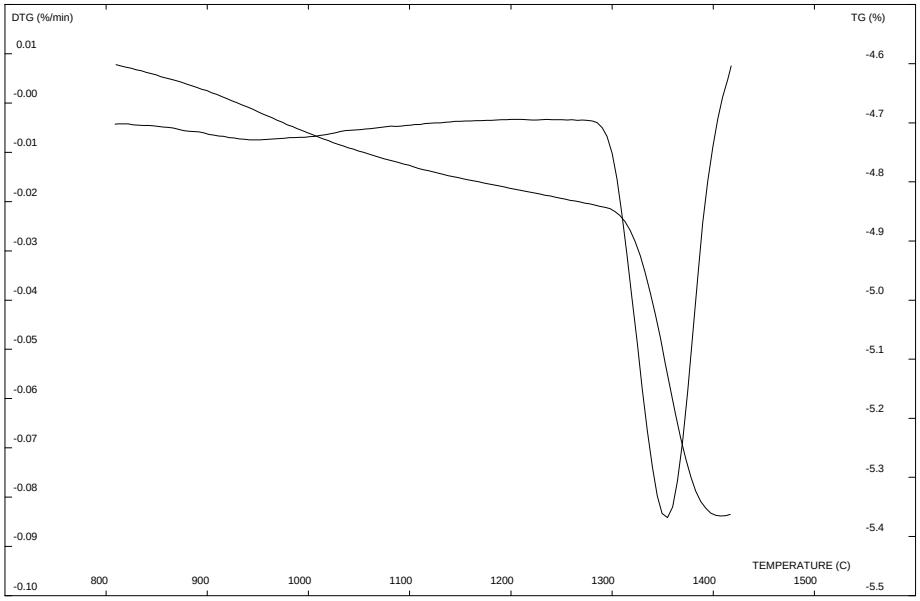

Figura 4-12 : Termograma de la muestra BY04E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, CO_2)

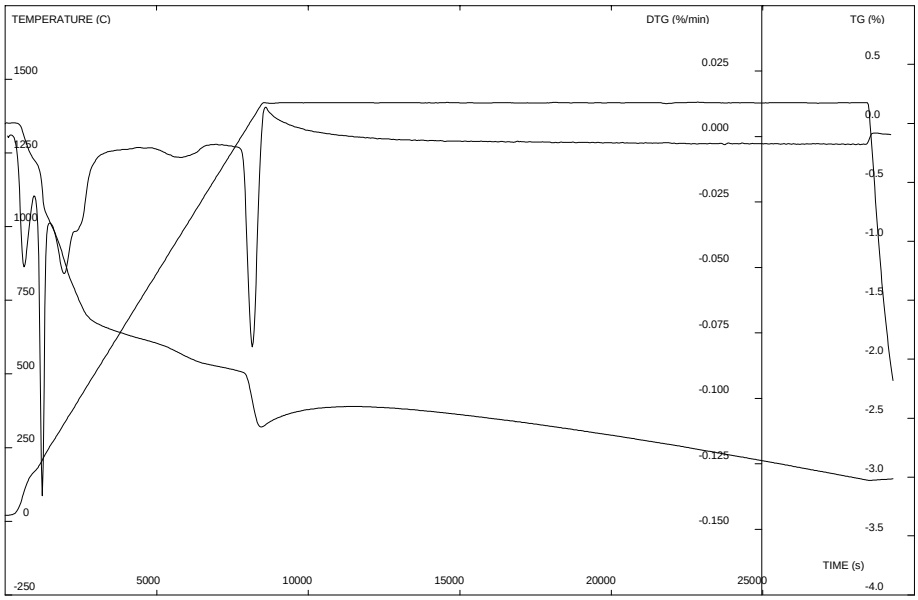

Figura 4-13 : Termograma de la muestra BY07E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.7, 1420ºC, CO_2)

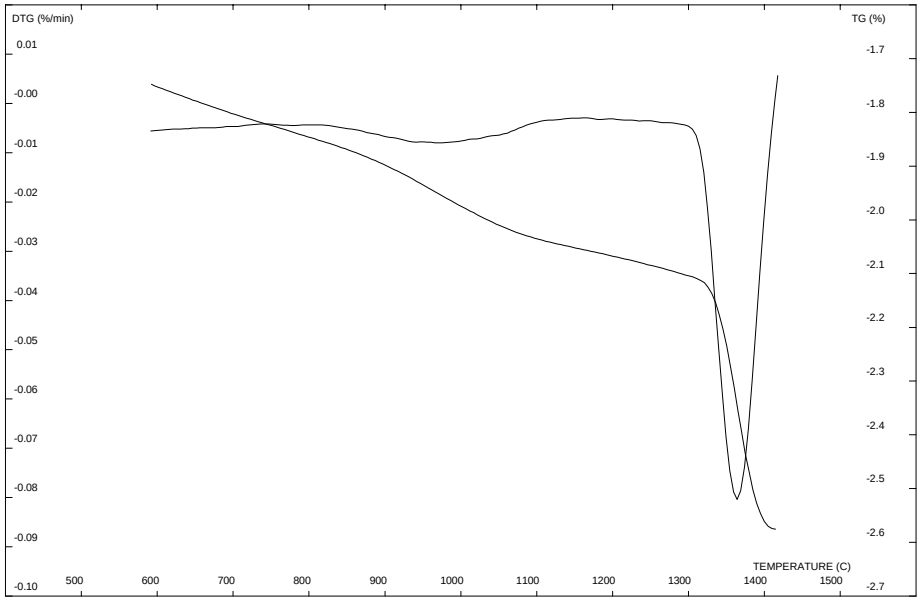

Figura 4-14 : Termograma de la muestra BY07E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.7, 1420ºC, CO_2)

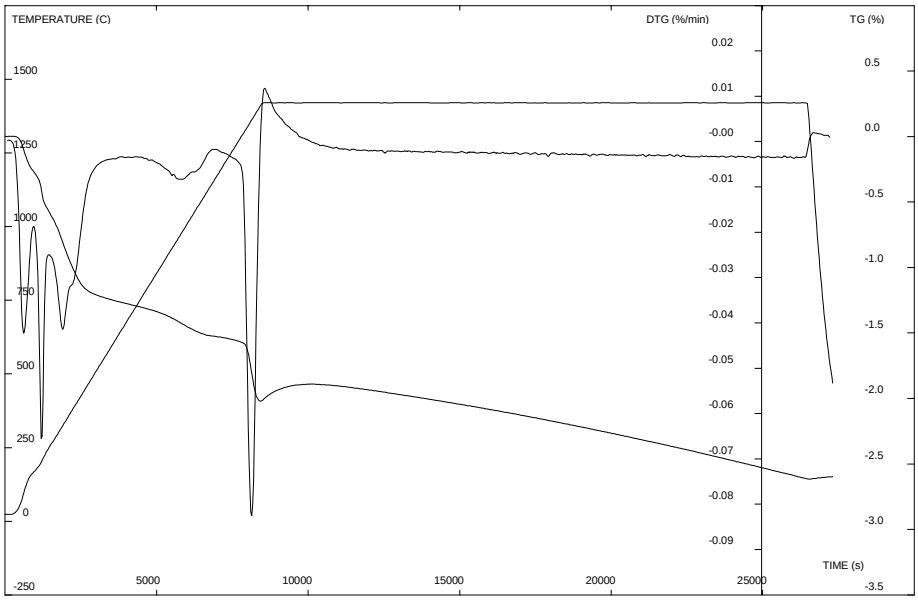

Figura 4-15 : Termograma de la muestra BY1E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, CO_2)

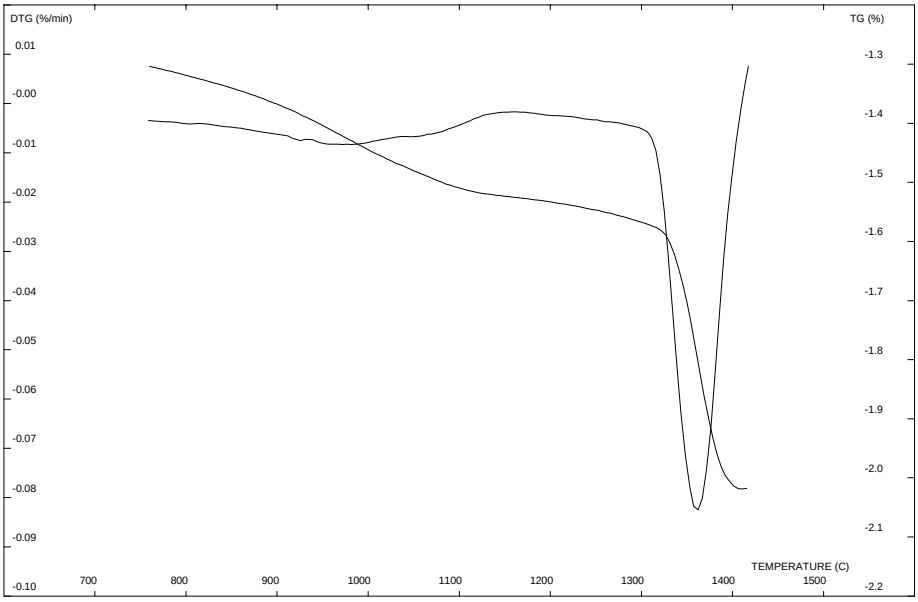

Figura 4-16 : Termograma de la muestra BY1E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, CO_2)

En las figuras anteriores podemos observar un comportamiento muy similar respecto a las muestras sin dopar, lo que nos hace suponer que la fase granate ha sido de nuevo conseguida. Además de los ya comentados procesos iniciales que tienen lugar hasta unos 300ºC se vuelve a producir el proceso asociado a la reducción del óxido de hierro. Por este motivo, puede observarse como en la atmósfera de aire este fenómeno comienza a unos 1355ºC y tiene su máximo alrededor de los 1417ºC, sin que estas temperaturas parezcan depender del nivel de dopaje de la muestra. Entre dichas temperaturas la pérdida de peso es de tan sólo un 0.1% puesto que el proceso queda incompleto al alcanzar la temperatura límite marcada. En el caso de la atmósfera de CO_2 el proceso comienza en torno a 1290ºC y tiene su máximo alrededor de los 1360ºC, con unas pérdidas de peso entre ambas temperaturas estimadas en un 0.5%. Cabe destacar que tanto en aire como en CO_2 los procesos tienen lugar a temperaturas algo superiores (aproximadamente unos 20ºC) respecto a las muestras sin dopar anteriormente comentadas, lo que es debido a la presencia del óxido de estaño en la reacción de estado sólido.

Sin embargo, existe un importante detalle que diferencia estos termogramas respecto a los obtenidos con YIG estequiométricos, y es la progresiva pérdida de peso que se produce mientras la temperatura se mantiene constante en su valor máximo. Teniendo en cuenta que el estaño es muy volátil a altas temperaturas, cabe pensar que su evaporación sea el motivo de tal pérdida de peso. Un fenómeno similar se produce en la preparación de ferritas de zinc (de Francisco, 1987a) y resulta ser un importante inconveniente para que la composición final sea la deseada. En ambos casos, es el elemento metálico el que resulta ser muy volátil y no así su óxido, por lo que estos fenómenos son más acusados en atmósferas reductoras. Para que esta hipótesis resulte correcta, debería encontrarse una mayor disminución de peso a medida que la cantidad de dopaje se incrementa. Observando los termogramas, se detecta que, para la atmósfera de CO_2, el valor de pérdida del 0.5% comentado anteriormente se incrementa, al final del tratamiento, a un 0.80% para la muestra con x=0.4, a un 0.92% para la muestra con x=0.7 y a un 1.05% para la muestra con x=1.0, lo que corrobora la hipótesis mencionada. En la atmósfera de

aire se verifica un fenómeno análogo, aunque ahora también tiene lugar la ganancia de peso durante el enfriamiento que ya se notaba en la muestra sin dopar. Por este motivo, el porcentaje final de pérdidas se mantiene en torno al citado 0.1%.

4.2.2 - MUESTRAS DOPADAS CON SILICIO

Finalmente, se muestran los termogramas para aquellas muestras de YIG dopadas con silicio sinterizadas con el equipo de termogravimetría. A la vista de estas gráficas se observa un comportamiento de nuevo similar frente a los termogramas anteriormente analizados. Por lo tanto, se vuelve a comprobar la presencia de los tres primeros procesos de pérdida de masa que tienen lugar hasta 300ºC, además de la progresiva disminución en el peso de la muestra mientras se incrementa la temperatura.

Posteriormente, en atmósfera de aire, comienza el proceso ya comentado a temperaturas en torno a 1330ºC, teniendo su máximo sobre los 1380ºC. Entre dichas temperaturas la variación de masa se sitúa alrededor del 0.5% reduciéndose a un 0.4% para la muestra con x=1.0, y a un 0.12% para la muestra con x=0.4, tras la ya conocida ganancia de peso que tiene lugar durante el enfriamiento. Cuando la atmósfera de sinterización es CO_2 este proceso vuelve a producirse a temperaturas inferiores, en concreto, comienza sobre los 1250ºC y tiene su máximo en 1330ºC, verificándose entre ambas una pérdida de peso de 0.75% aproximadamente. Para la muestra con x=0.4 esta pérdida se reduce al final del tratamiento a un 0.54%, mientras que para la muestra con x=1.0 se establece en un 0.8%. Finalmente, cabe señalar dos circunstancias importantes. Por un lado, las temperaturas a las que tienen lugar los procesos de pérdida de masa comentados no varían sustancialmente con la cantidad de dopaje utilizada, tal y como sucedía para las muestras dopadas con estaño. Por otro lado, y como cabría esperar, no se produce la continua pérdida de peso que tenía lugar en éstas durante el tiempo de

mantenimiento de la temperatura máxima, ya que ésta se asociaba a la evaporación del estaño, lo cual no ocurre en el caso del silicio.

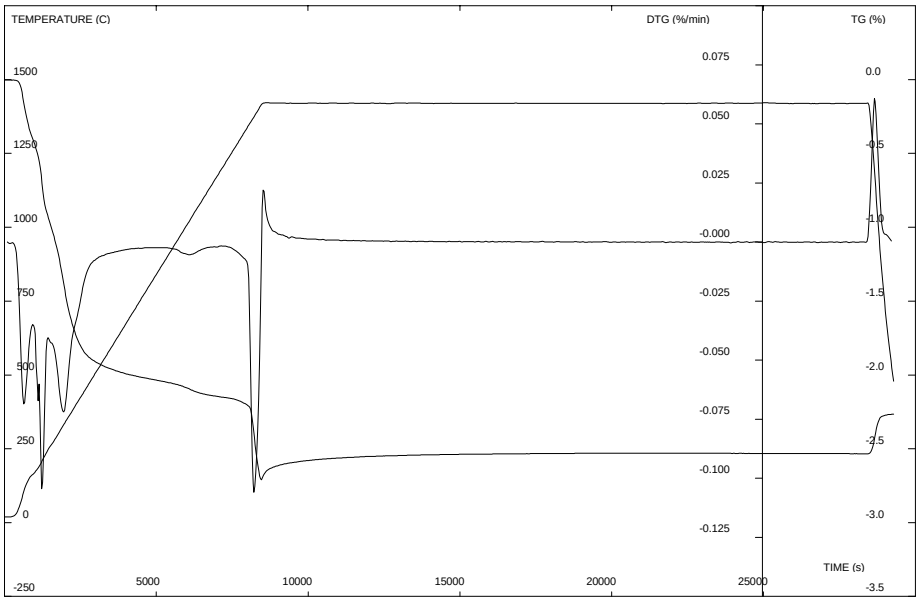

Figura 4-17 : Termograma de la muestra BY04S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, aire)

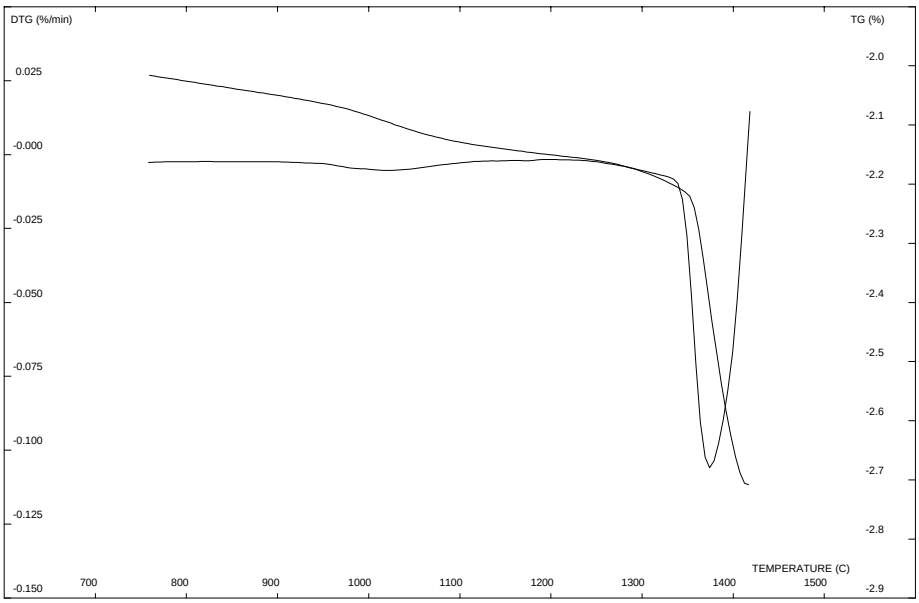

Figura 4-18 : Termograma de la muestra BY04S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, aire)

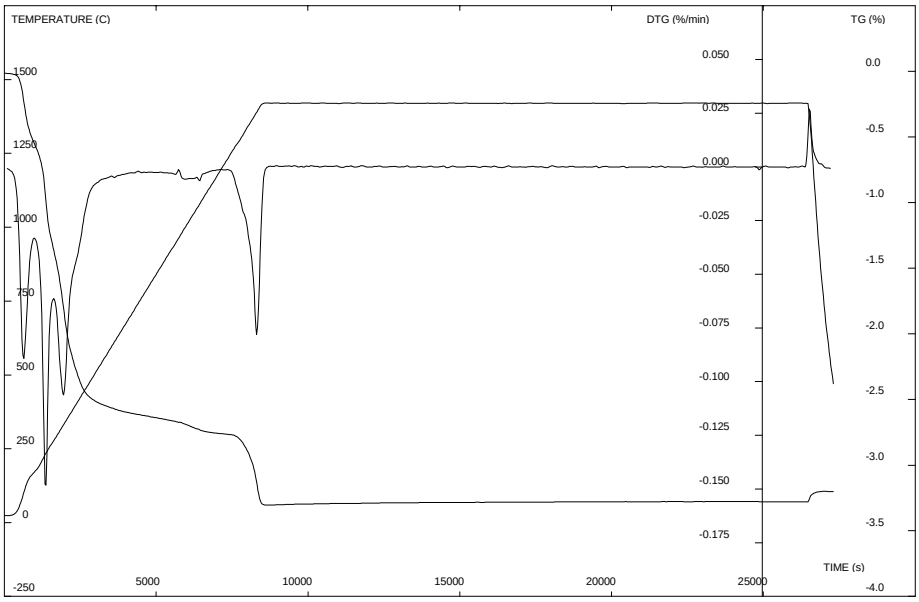

Figura 4-19 : Termograma de la muestra BY1S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, aire)

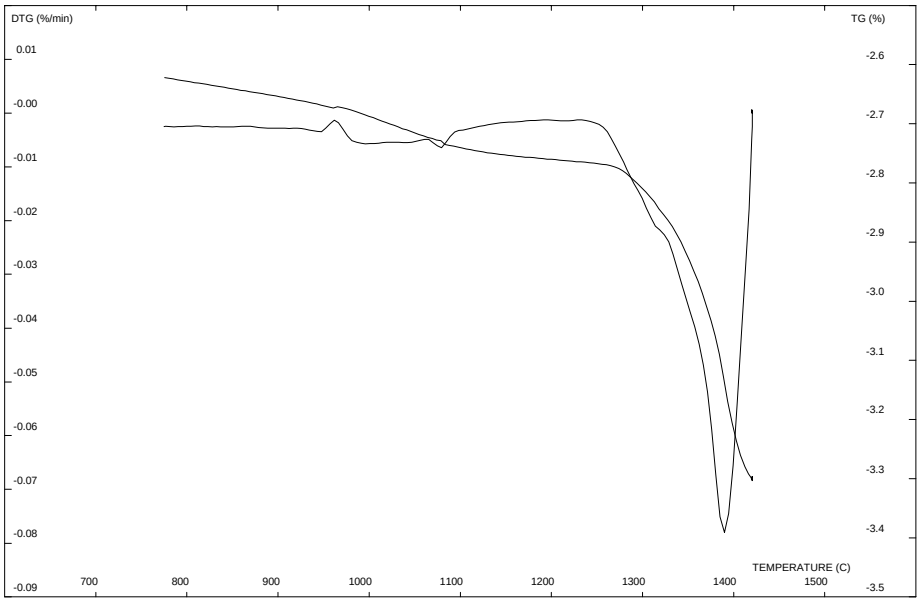

Figura 4-20 : Termograma de la muestra BY1S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, aire)

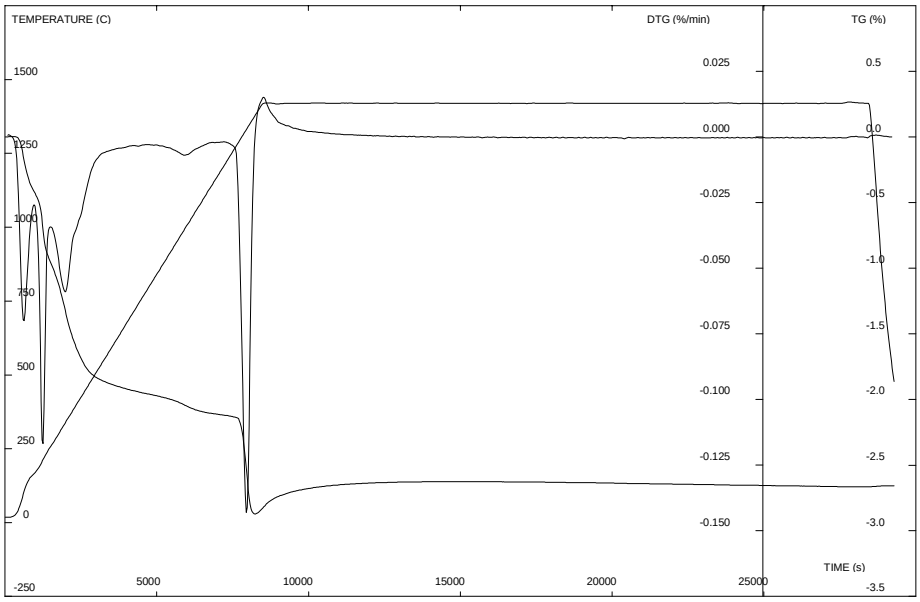

Figura 4-21 : Termograma de la muestra BY04S2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, CO_2)

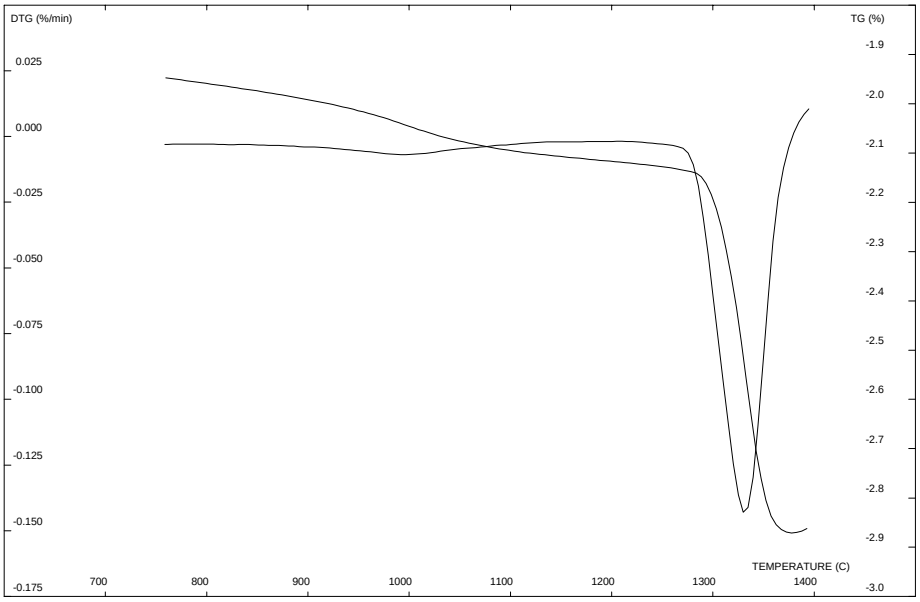

Figura 4-22 : Termograma de la muestra BY04S2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC, CO_2)

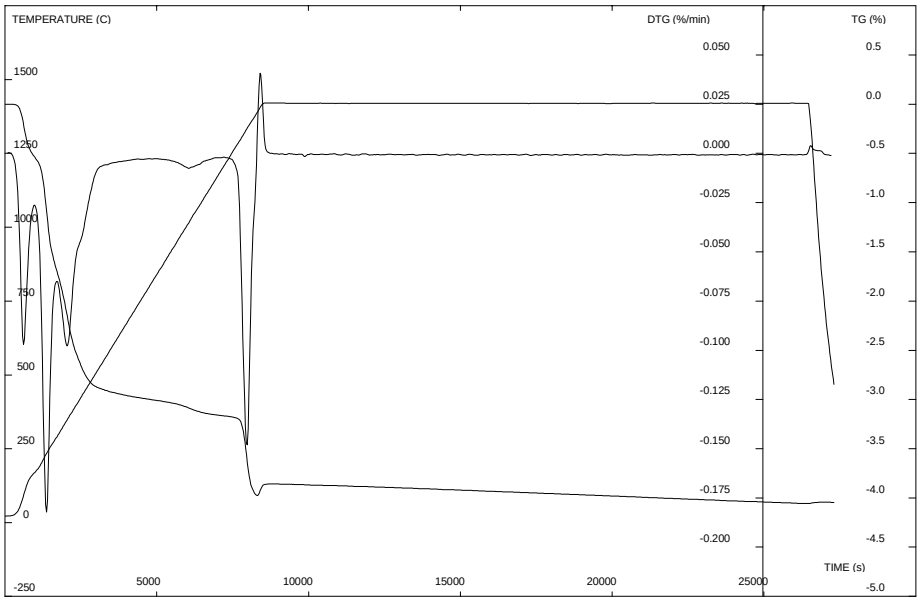

Figura 4-23 : Termograma de la muestra BY1E2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, CO_2)

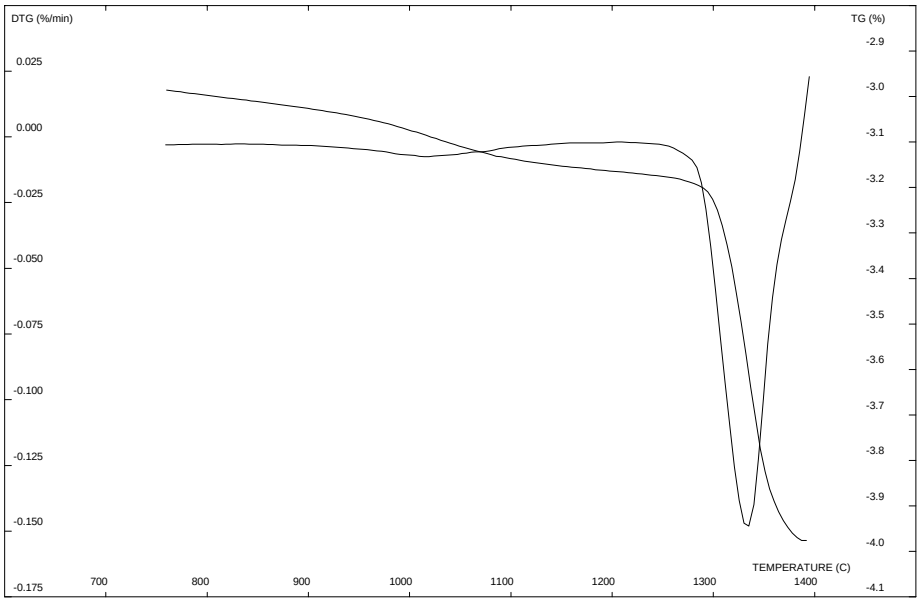

Figura 4-24 : Termograma de la muestra BY1E2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, CO_2)

4.3 - DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Tras haber realizado las medidas de permeabilidad inicial y de desacomodación magnética, que se mostrarán en los siguientes apartados, se procedió a pulverizar algunas de las muestras con el fin de someterlas al correspondiente análisis mediante difracción de rayos X. En primer lugar se exponen los difractogramas correspondientes a granates de ytrio sin dopar tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de CO_2.

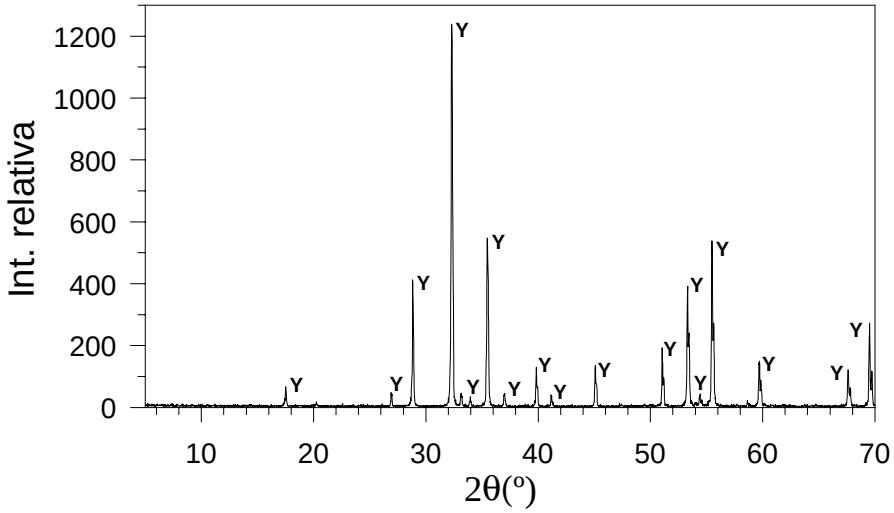

Figura 4-25 : Difractograma para la muestra BYIG23A ($Y_3Fe_5O_{12}$, 1420ºC, aire)

En estas gráficas se observan los picos que corresponden exactamente al espectro patrón de la fase YIG (MPDF 33-693), que en la figura 4-25 han sido designados con la letra Y. Examinando el espectro con detalle, se detecta un pequeñísimo pico para un ángulo de 32.13º en ambas muestras que no aparece en dicho espectro patrón y que debe corresponder a la fase ortoferrita ($YFeO_3$). Como se vio en el apartado anterior la formación de esta fase compite con la de la fase granate por lo que no debe descartarse su presencia aunque en una cantidad considerablemente minoritaria. En consecuencia, puede asumirse que la fase granate obtenida está ligeramente desviada de la estequiometría, con un pequeño exceso de hierro en su composición. Esta idea esta de acuerdo

con los resultados de otros autores al comprobar la solubilidad del hierro en la estructura del YIG (Paladino, 1970).

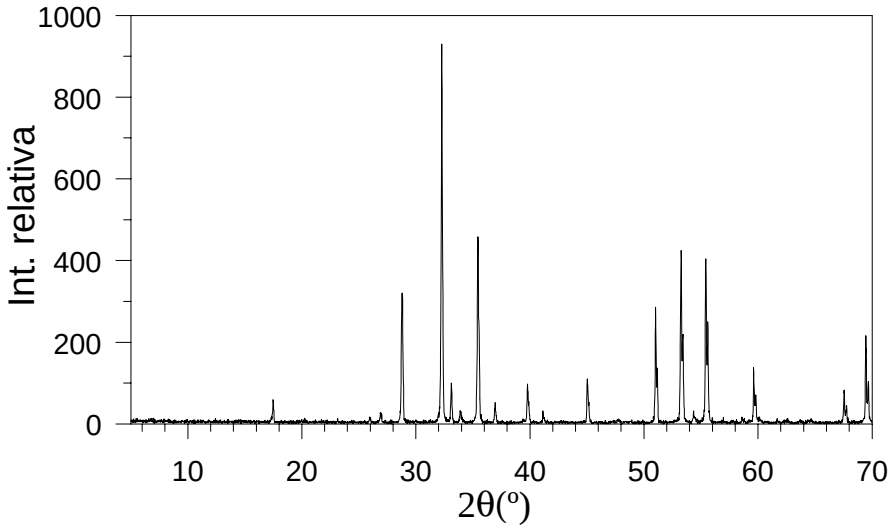

Figura 4-26 : Difractograma para la muestra BYIG2 ($Y_3Fe_5O_{12}$, 1420ºC, CO_2)

Posteriormente se muestran los resultados producidos por la adición de dopantes tetravalentes. Para ello se ha realizado el análisis sobre las muestras en las que la cantidad de estaño o de silicio es mayor.

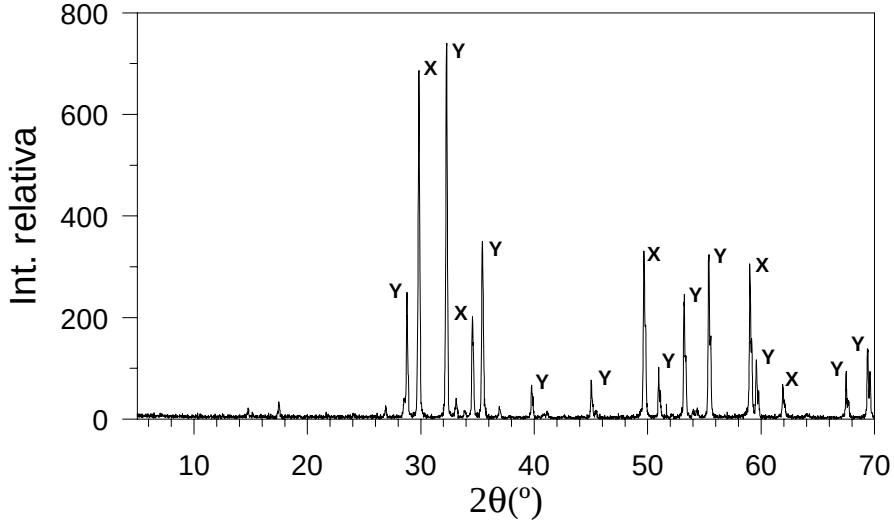

Figura 4-27 : Difractograma para la muestra BY1E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC aire)
Y : YIG ; X : $Y_2Sn_2O_7$

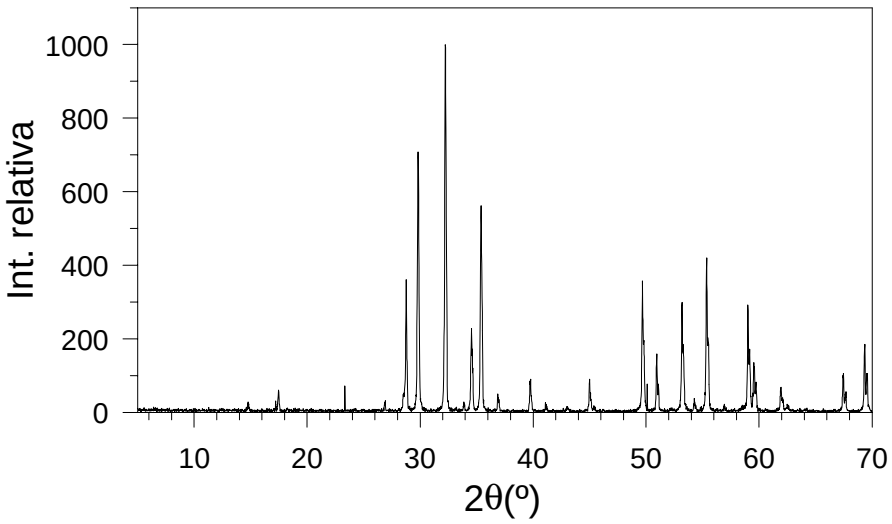

Figura 4-28 : Difractograma para la muestra BY1E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, CO_2)

A la vista de las figuras 4-27 y 4-28, podemos observar que, además de los picos correspondientes a la fase YIG, aparecen otros nuevos en ambos espectros que confirman la presencia de una segunda fase en estas muestras. Una vez consultada la base de datos de los espectros de difracción (*Mineral Powder Diffraction File*) se comprobó que dichos picos coinciden con los propios del óxido de ytrio y estaño ($Y_2Sn_2O_7$, MPDF 73-1684), de estructura cúbica y con un parámetro de red estimado en 10.37 Å. Por lo tanto, las fases granate presentes en ambas muestras tendrán una razón hierro / estaño algo mayor de la teórica.

Finalmente, en las figuras 4-29 y 4-30 se muestran los espectros correspondientes a las muestras con mayor dopaje de silicio, tanto en atmósfera de aire como de CO_2. Puede observarse como, en este caso, los espectros difieren notablemente entre sí. Así, la muestra sinterizada en CO_2 (figura 4-30) presenta un espectro extraordinariamente complicado en el que se distinguen los propios de la fase YIG. Con la ayuda de nuevo de la base de datos se observó como los restantes picos pueden asociarse correctamente con la presencia del silicato de ytrio (Y_2SiO_5, MPDF 21-1458), de estructura monoclínica. En cambio, en la figura 4-29 puede observarse que la muestra sinterizada en aire presenta los picos propios de la fase YIG además de otros pequeños picos posiblemente debidos a la presencia de este mismo silicato aunque en mucha menor cantidad.

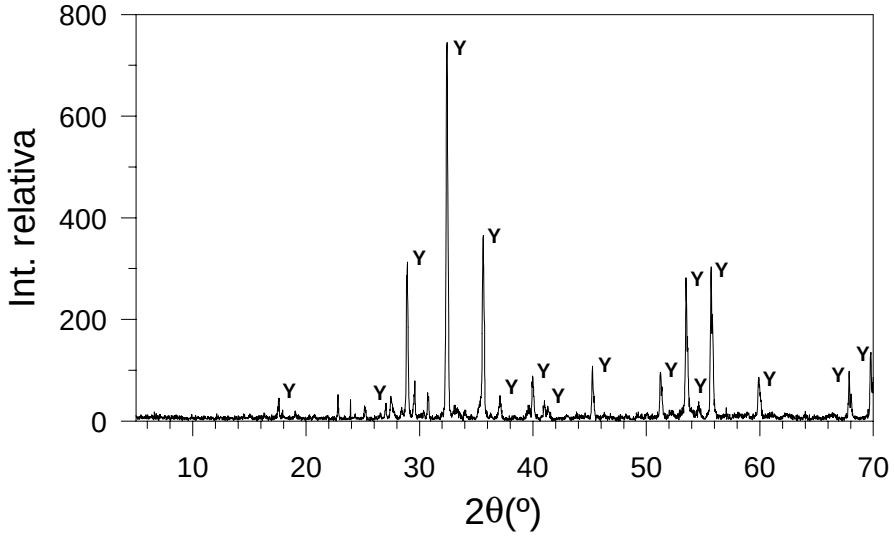

Figura 4-29 : Difractograma para la muestra BY1S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, aire)

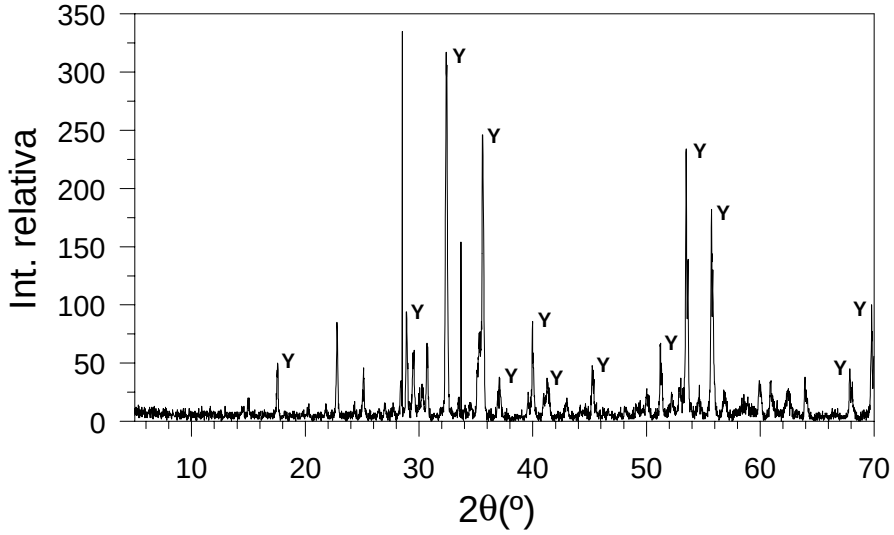

Figura 4-30 : Difractograma para la muestra BY1S2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=1.0, 1420ºC, CO_2)

A través de los espectros de difracción podemos obtener información sobre la variación del parámetro de red de la estructura al introducir ambos tipos de dopantes. En la tabla 4-1 se muestran los resultados obtenidos, en los que se pone de manifiesto que al introducir el ión Si^{4+} en la red, el parámetro de red disminuye, mientras que aumenta cuando el ión introducido es el Sn^{4+}. Este resultado es previsible, ya que el Si^{4+}, que tiende a ocupar posiciones tetraédricas, tiene un radio iónico de 0.26Å, mientras que el Fe^{3+} en esa misma situación tiene un radio de 0.492Å y el Sn^{4+} de 0.55Å. En las posiciones octaédricas, el Sn^{4+} presenta

un radio iónico de 0.708Å por los 0.642Å del Fe^{3+} para esa coordinación. También se observa como el parámetro de red aumenta ligeramente al decrecer la presión parcial de oxígeno, tal y como muestran otros autores (Metselaar, 1973).

	Si, x=1.0	**x=0**	**Sn, x=1.0**
Aire	12.340Å	12.378Å	12.399Å
CO_2	12.345Å	12.385Å	12.413Å

Tabla 4-1 : Variación del parámetro de red con la cantidad de dopaje tetravalente

4.4 - PERMEABILIDAD INICIAL

Tal y como se indicó en el apartado 3.4.1, la elección de los parámetros tanto del campo de medida como del campo de desimanación puede alterar el resultado final para la medida de la permeabilidad y de la desacomodación. En particular, este último debe garantizar un movimiento irreversible de las paredes entre dominios de forma que se consiga una total desimanación de la muestra y una distribución aleatoria de los defectos de la red respecto a las posiciones que ocupan las paredes de Bloch. Para ello pueden modificarse los tiempos de subida, mantenimiento y caída, así como la frecuencia y la amplitud de la señal de desimanación. Como se trató en dicho apartado, los dos primeros no parecen influir en la medida, aunque debe tenerse en cuenta que tiempos de desimanación excesivamente altos provocarían un calentamiento tanto de la muestra, debido a pérdidas por histéresis, como de la bobina en contacto térmico con la muestra. Por este motivo, se fijaron ambos en valores de 0.5 segundos. Por otra parte, el tiempo de caída no debe ser elevado si se quiere evitar que el proceso de desacomodación comience antes de que haya finalizado completamente la desimanación de la muestra. La reducción de este tiempo vendrá limitada por las características propias del generador empleado, estableciéndose en nuestro caso un valor de 0.5 segundos. Para la frecuencia de desimanación se tomó un valor de 100 Hz y para la amplitud del campo un valor

H_d~7kA / m que garantizan una completa desimanación y minimizan tanto el calentamiento de la muestra y de la bobina como las pérdidas por histéresis.

Respecto a la señal de medida, tanto la frecuencia como la amplitud de la misma son parámetros que inciden en el resultado final de la medida. La variación de estos resultados con la frecuencia de medida se mostrará más adelante en lo que constituye uno de los objetivos principales de este trabajo. En cuanto a la amplitud, es preciso señalar que ésta no ha de ser demasiado elevada como para que el movimiento de las paredes entre dominios sea irreversible ni demasiado baja como para que los resultados queden enmascarados por el ruido del puente de medida. Debe, por lo tanto, encontrarse un valor de compromiso para cada muestra, que normalmente se sitúa en torno a 20 A / m.

En las siguientes gráficas se muestran los resultados obtenidos en la medida de la permeabilidad magnética de las muestras en estudio. En las representaciones se ha tomado el valor de la permeabilidad para cada temperatura en dos instantes de tiempo diferentes, 2 s. y 128 s. después de la desimanación, con el fin de poner de manifiesto los posibles procesos de relajación existentes. Sin embargo, la geometría de nuestro sistema impide la obtención de valores absolutos de la permeabilidad, según se comentó en el capítulo anterior. Por un lado el tamaño de la muestra y el de la bobina son comparables y por otro las muestras cilíndricas utilizadas presentan un elevado factor de desimanación, circunstancias que impiden tomar aproximaciones correctas. No obstante, este hecho no supone un problema demasiado importante puesto que lo que nos interesa en nuestro caso es comparar la variación de la permeabilidad respecto a la temperatura y a la frecuencia de medida para las diferentes muestras. Por este motivo, en lo sucesivo se mostrará la variación de la permeabilidad aparente de las distintas muestras en unidades arbitrarias y se analizará su dependencia con dichos parámetros.

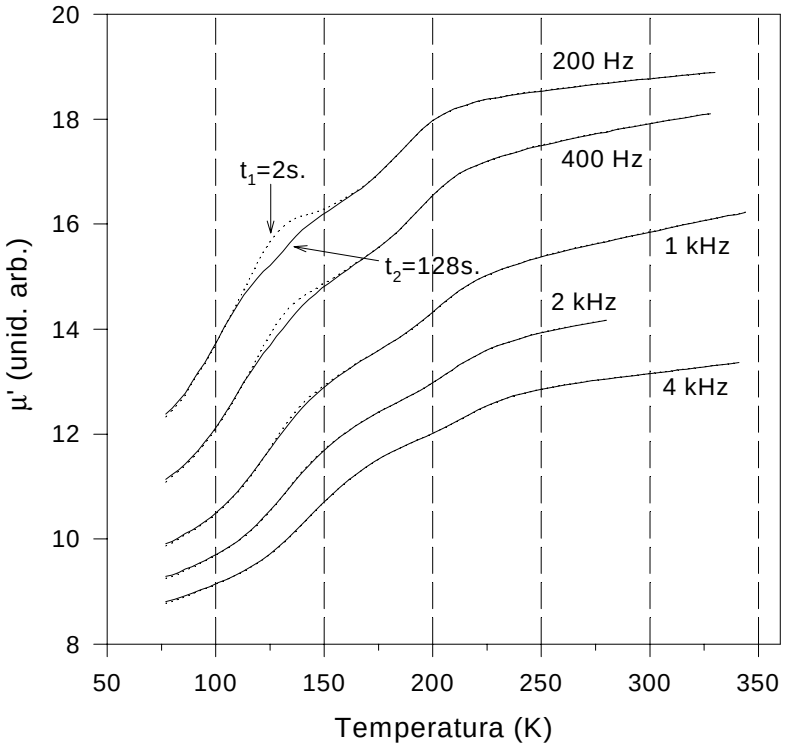

Figura 4-31 : Curvas μ'-T para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2)

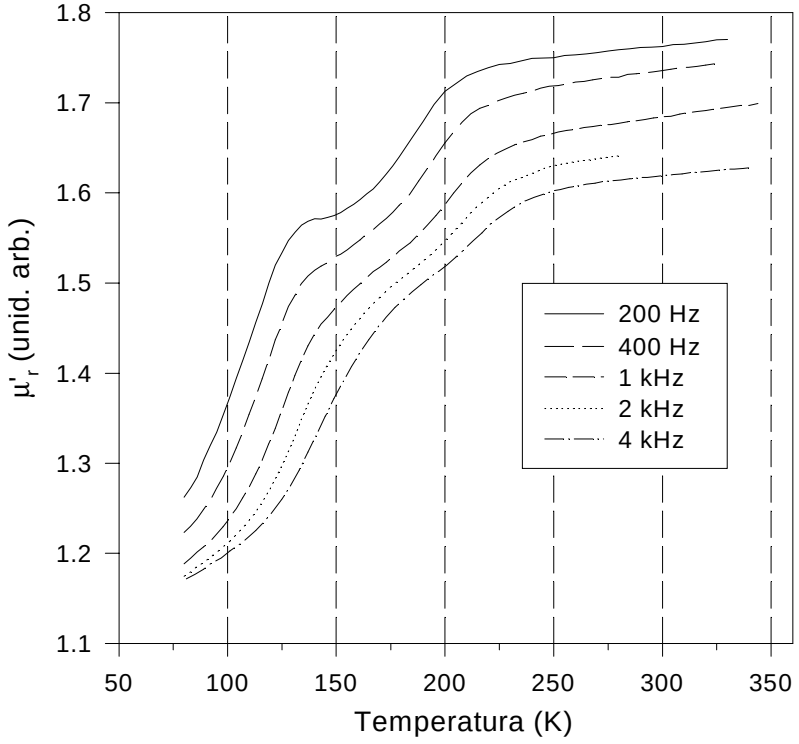

Figura 4-32 : Curvas μ'_r-T para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2)

Con el fin de corroborar la veracidad de estas representaciones se ha corregido uno de los factores anteriormente citados para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC en CO_2), en concreto la dependencia con la temperatura de la autoinducción de la bobina. Para ello, se ha realizado el cociente, para cada temperatura y frecuencia, de la autoinducción total entre la autoinducción de la bobina en vacío. En las figuras 4-31 y 4-32 se muestran ambos resultados, pudiéndose observar un comportamiento homólogo en ambas figuras tal y como queríamos comprobar. Para evitar una representación confusa, se ha tomado en la figura 4-32 los valores obtenidos una vez transcurridos 2 s. tras la desimanación, mientras que en la figura 4-31 se observa también el valor medido 128 s. después de dicha desimanación.

En ambas gráficas se aprecia, por un lado, que el valor de la permeabilidad aumenta al disminuir la frecuencia de medida para cada temperatura tal y como cabría esperar. Por otro lado, se observa como para cada frecuencia la permeabilidad crece con la temperatura presentando dos máximos de características diferentes. El primero de ellos varía notablemente con el tiempo en el que se toma la medida, especialmente para frecuencias bajas. De acuerdo con lo explicado en el apartado 1.3.4.2 de este trabajo, esta variación debe dar lugar a un pico de desacomodación cuya amplitud disminuirá, por tanto, al aumentar la frecuencia de medida, tal y como veremos posteriormente. El segundo máximo, por el contrario, es menos acusado que el anterior y no varía apreciablemente con el tiempo por lo que no debe producir procesos de desacomodación destacables. Sin embargo, ambos máximos sí tienen una característica común y es que se desplazan hacia temperaturas mayores a medida que aumentamos la frecuencia de medida. Así, el primer máximo se desplaza de 125 K hasta alrededor de 165 K al pasar de 200 Hz a 4 kHz de frecuencia de medida, mientras que el segundo cambia de 200 K hasta unos 235 K para el mismo rango de frecuencias. Como es lógico, esta variación se observará con más detalle mediante la representación con curvas isócronas.

Simultáneamente, también se han tomado datos experimentales de la parte imaginaria de la permeabilidad inicial (μ'') en función de la temperatura. El motivo de realizar este tipo de medidas, no efectuadas normalmente en otros materiales, es corroborar la teoría expuesta en el apartado 1.5. Según esta hipótesis (Alejos, 1998), la aparición de procesos de acomodación o desacomodación negativa, que han sido previamente observados en YIGs (Torres, 1997), puede deberse a fenómenos de resonancia de las paredes de Bloch caracterizados por una frecuencia que varía con el tiempo de medida. Para que esto sea cierto, las pérdidas magnéticas en la muestra deben variar bruscamente en las temperaturas en las que se observa dicha acomodación. Esta es la razón por la que se ha medido y representado μ'' en función de la temperatura para distintas frecuencias de medida. Para ello, se han tomado medidas de la parte real de la impedancia proporcionada por el LCR (ver 3.4.1) a las que se las ha restado los valores obtenidos para la bobina en vacío que corresponden a la resistencia óhmica del bobinado.

En la figura 4-33 pueden observarse los resultados obtenidos para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2). De nuevo, y por los mismos motivos ya comentados para la parte real de la permeabilidad, los datos representados no corresponden a valores absolutos de la parte imaginaria de la permeabilidad. Sin embargo, de esta manera ha sido posible realizar un estudio cualitativo de la variación de μ'' con la temperatura de la muestra y con la frecuencia de medida.

A la vista de estas gráficas puede observarse que, para todas las frecuencias de medida, μ'' también presenta dos máximos aún más claramente marcados, que, al igual que ocurría con μ', se desplazan a temperaturas mayores a medida que la frecuencia de medida aumenta. Estos incrementos son para ambos cercanos a los 40 K en el rango de frecuencias analizado, si bien se producen aproximadamente a temperaturas 15 K inferiores a las que tienen lugar sus homólogos en las curvas de μ'. Por ejemplo, a una frecuencia de 200 Hz, μ' presenta un máximo a unos 200 K, mientras que su correspondiente en μ'' se produce a unos 185 K.

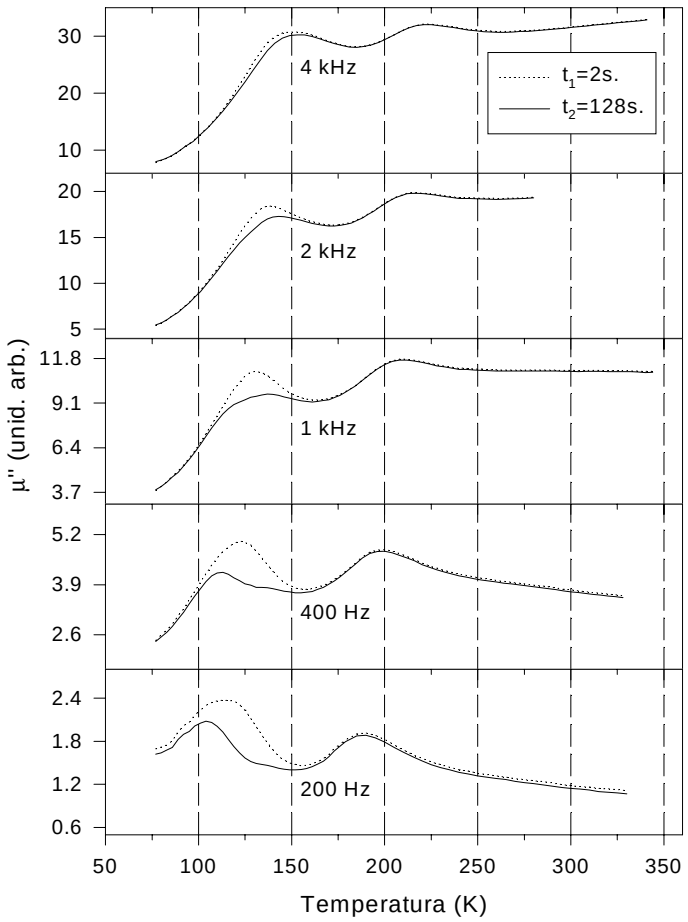

Figura 4-33 : Curvas μ''-T para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2)

Sin embargo, el dato más significativo que puede extraerse de esta gráfica es que el comportamiento de ambos máximos es diferente si se tiene en cuenta el tiempo transcurrido desde la desimanación hasta que se toma la medida. Así, puede observarse como el máximo que aparece a temperaturas inferiores depende considerablemente de este tiempo (en las gráficas se muestran los resultados para 2 s. y 128 s.), mientras que el segundo máximo muestra una dependencia mucho menor. Cuando la frecuencia de medida aumenta, las pérdidas del material crecen con la temperatura e impiden ver con tanta nitidez este fenómeno. Sin embargo, cuando la muestra se sinteriza en una atmósfera mucho menos reductora, los resultados difieren enormemente. Así, puede observarse en la figura 4-34 la representación tanto de μ' como de μ'' para la muestra BYIG23A (YIG, 1420ºC, aire) con una frecuencia de medida de 1 kHz. En este caso no

se aprecian los fenómenos anteriormente expuestos, y sólo puede destacarse una variación de ambas curvas entre los dos instantes de tiempo seleccionados para temperaturas inferiores a 150 K. Como se verá más adelante este resultado está en consonancia con los obtenidos en la desacomodación magnética de estas muestras.

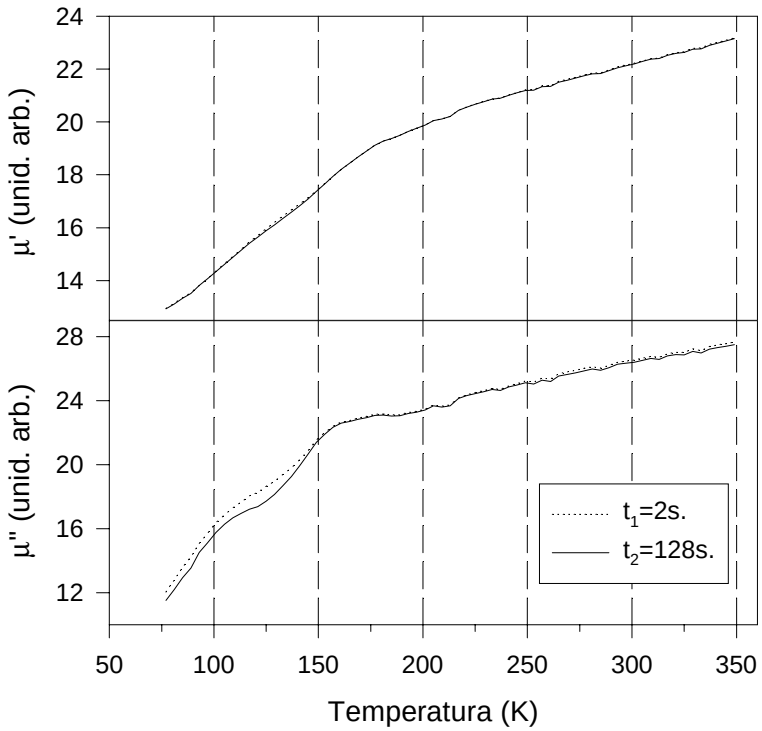

Figura 4-34 : Variación de μ' y μ''con la temperatura para la muestra BYIG23A (YIG, 1420ºC, aire)

En las siguientes figuras (4-35 hasta 4-42) se han representado las variaciones de μ' y μ'' frente a la temperatura para diferentes muestras en las que se ha modificado algún parámetro en su fabricación respecto al YIG analizado anteriormente. Primeramente se ha estudiado la influencia de variaciones en la composición de la muestra en torno a la estequiométrica del YIG, ya sea con exceso de óxido de hierro (figuras 4-35 y 4-36) o bien con defecto del mismo (figuras 4-37 y 4-38). Los resultados obtenidos muestran un comportamiento muy similar respecto al YIG estequiométrico estudiado previamente.

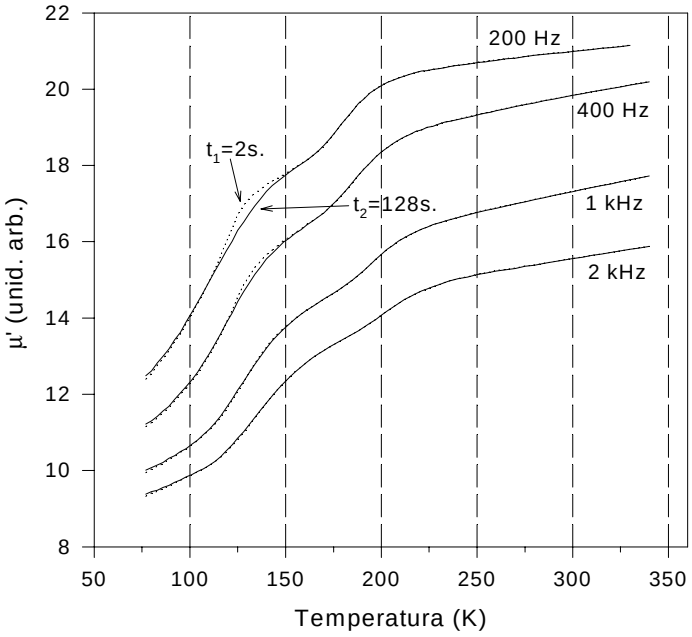

Figura 4-35 : Curvas μ'-T para la muestra BYIG6 ($3Y_2O_3$+5.1Fe_2O_3, 1420ºC, CO_2)

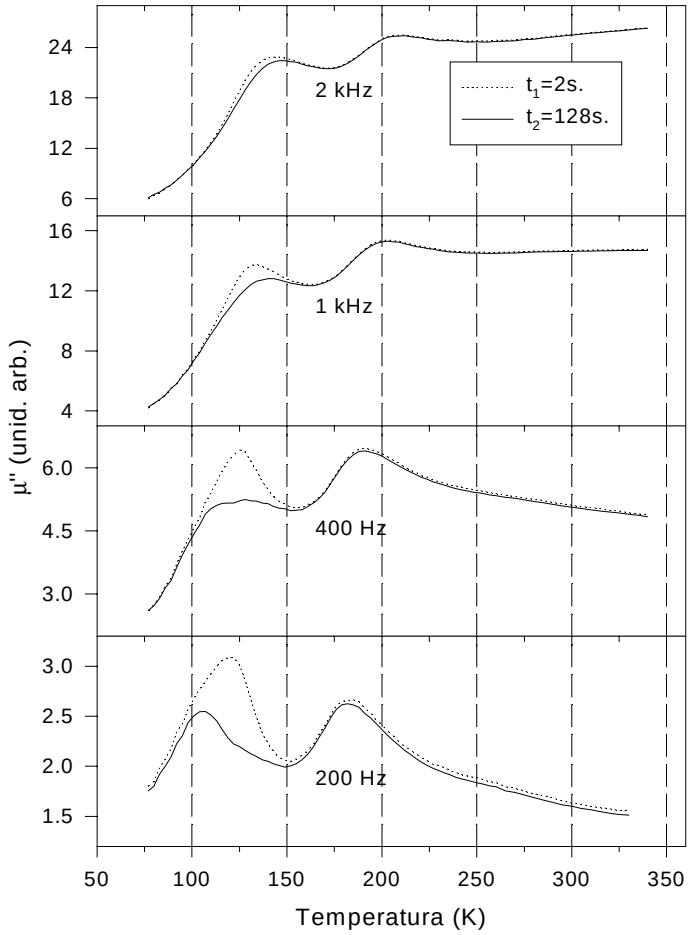

Figura 4-36 : Curvas μ''-T para la muestra BYIG6 ($3Y_2O_3$+5.1Fe_2O_3, 1420ºC, CO_2)

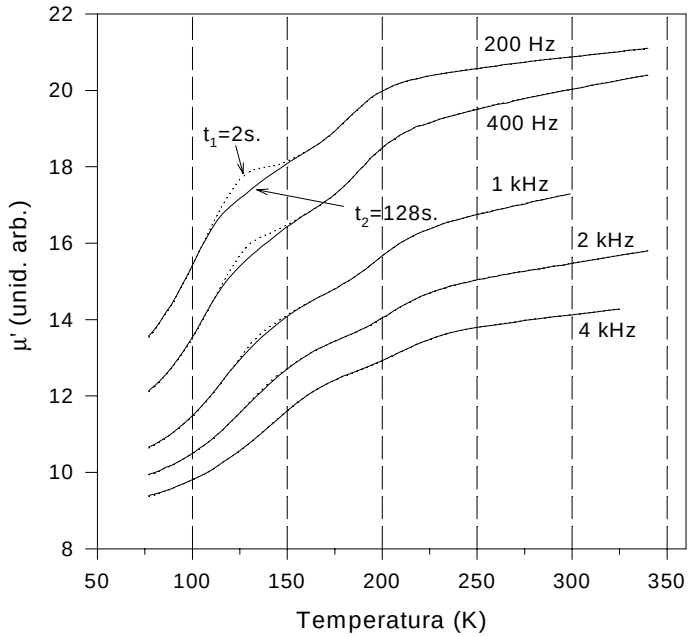

Figura 4-37 : Curvas μ'-T para la muestra BYIG8 ($3Y_2O_3$+4.9Fe_2O_3, 1420ºC, CO_2)

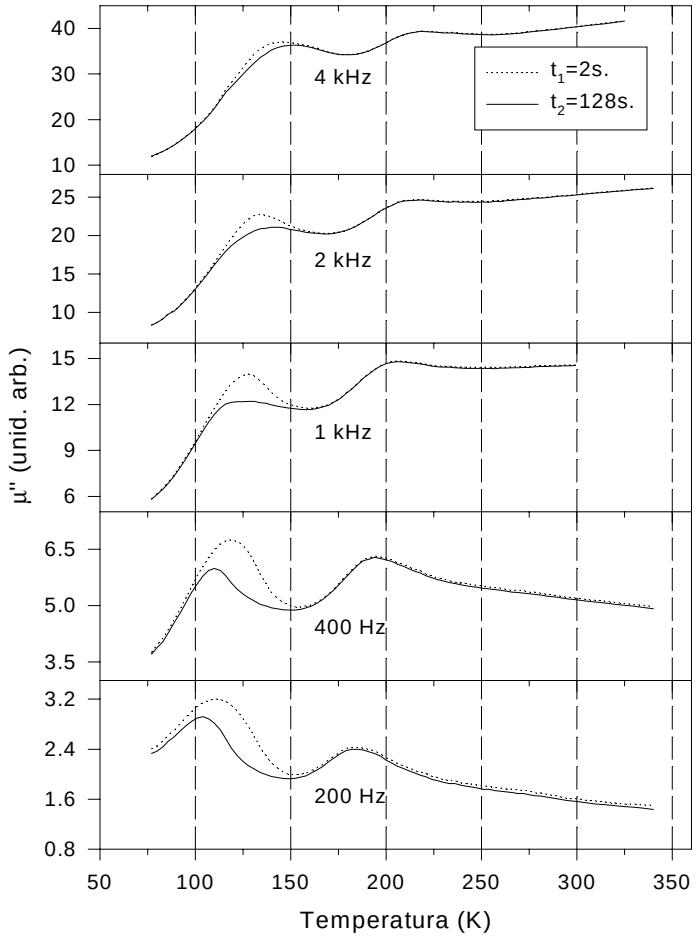

Figura 4-38 : Curvas μ''-T para la muestra BYIG8 ($3Y_2O_3$+4.9Fe_2O_3, 1420ºC, CO_2)

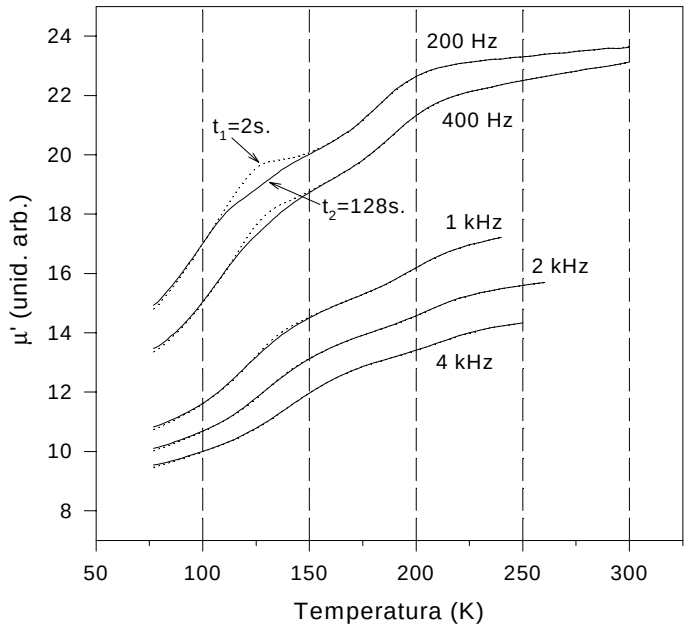

Figura 4-39 : Curvas μ'-T para la muestra BYIG10 (YIG, 1420ºC, aire/helio : 10^{-2} atm)

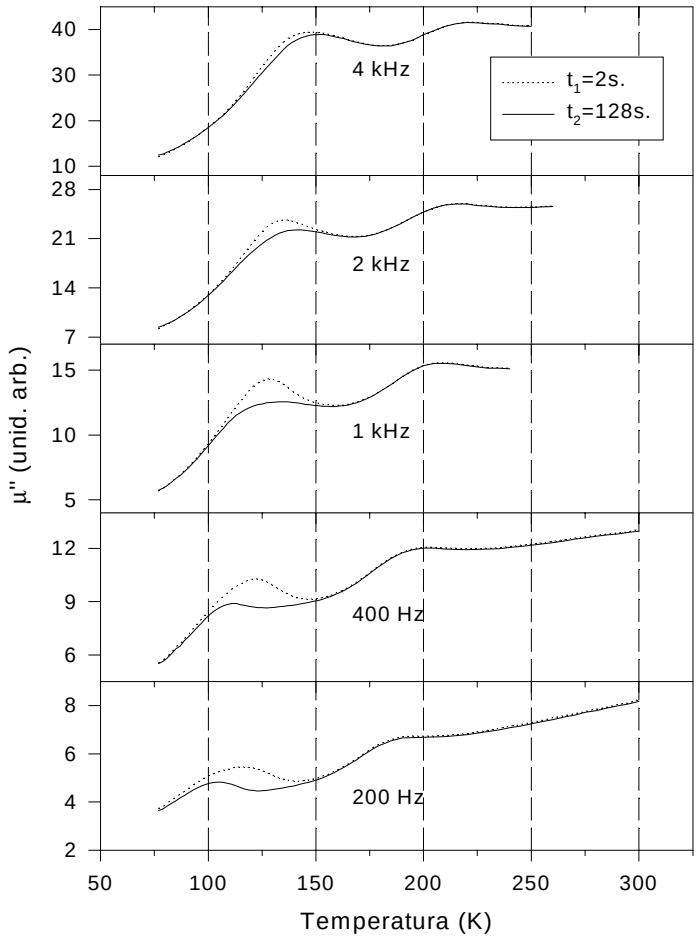

Figura 4-40 : Curvas μ''-T para la muestra BYIG10 (YIG, 1420ºC, aire/helio : 10^{-2} atm)

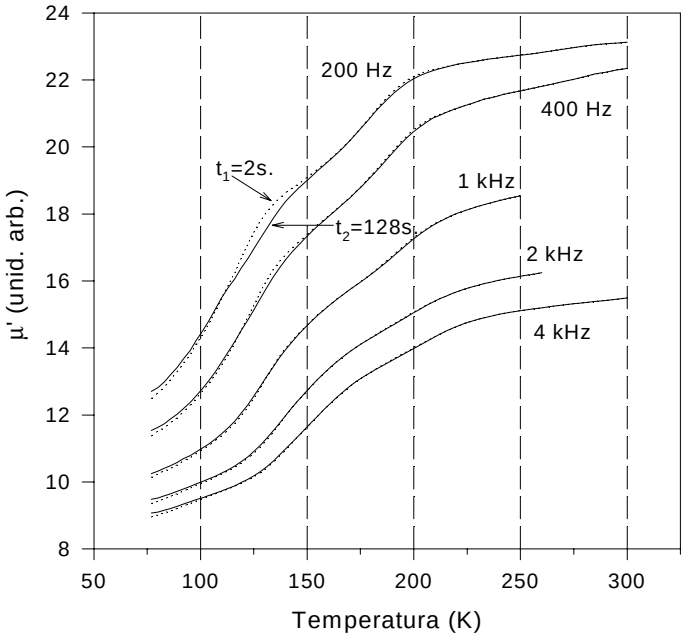

Figura 4-41 : Curvas μ'-T para la muestra BYIG25 (YIG, 1450ºC, CO_2)

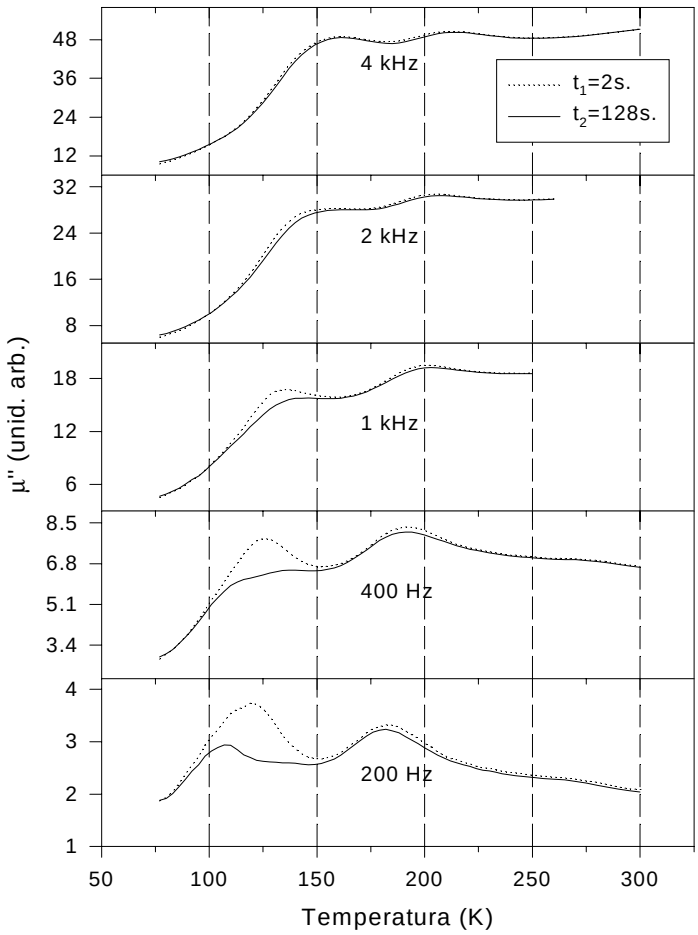

Figura 4-42 : Curvas μ''-T para la muestra BYIG25 (YIG, 1450ºC, CO_2)

Tanto la parte inductiva como la de pérdidas de la permeabilidad inicial presentan los dos máximos anteriormente comentados con las mismas características ya señaladas. Es decir, sólo el que se produce a temperaturas inferiores varía de forma acusada con el tiempo, y ambos se desplazan a temperaturas superiores al aumentar la frecuencia de medida. Tan sólo cabe señalar que el proceso de relajación observado en torno a 125 K en la representación de μ' parece ser algo más acusado para la muestra fabricada con menor cantidad de óxido férrico, aunque esta representación no es la idónea para este tipo de análisis.

Posteriormente se ha estudiado la influencia que tiene sobre estos resultados un cambio en las condiciones de sinterización de las muestras, es decir, en la atmósfera o en la temperatura de sinterización. Así, en las figuras 4-39 y 4-40 se muestran las curvas obtenidas para un YIG fabricado a 1420ºC pero en una atmósfera constituida por una mezcla de aire y helio de forma que el conjunto presente una presión parcial de oxígeno de 10^{-2} atm. Por otro lado, en las figuras 4-41 y 4-42 se muestran las correspondientes a un YIG estequiométrico fabricado en una atmósfera de CO_2 pero a una temperatura de 1450ºC. Todas estas figuras muestran unos resultados análogos a los vistos anteriormente, con la presencia de dos máximos tanto en μ' como en μ'' cuyas características son las ya comentadas. Sin embargo, en la figura 4-41, puede apreciarse, especialmente a las frecuencias inferiores, como el segundo máximo de μ', que tiene lugar alrededor de 200 K, varía ligeramente con el tiempo de medida sugiriendo, por tanto, la presencia de un fenómeno de relajación. De nuevo, podrá obtenerse mayor información mediante las curvas isócronas verificando la presencia o no un proceso de desacomodación.

4.4.1 - MUESTRAS DOPADAS CON ESTAÑO

A continuación se muestran los resultados obtenidos en muestras dopadas con diferentes cantidades de estaño. En la figura 4-43 se presentan las curvas de μ' para muestras sinterizadas en aire, mientras que

en la figura 4-44 se hace lo propio para muestras sinterizadas en CO_2, todas ellas medidas a una frecuencia de 4 kHz.

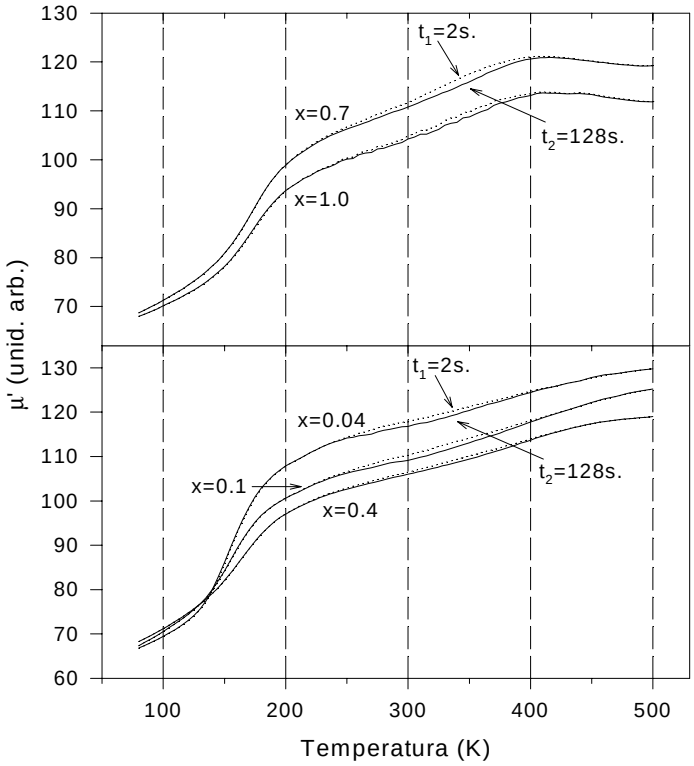

Figura 4-43 : Curvas μ'-T para muestras dopadas con Sn ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, 1420ºC, aire)

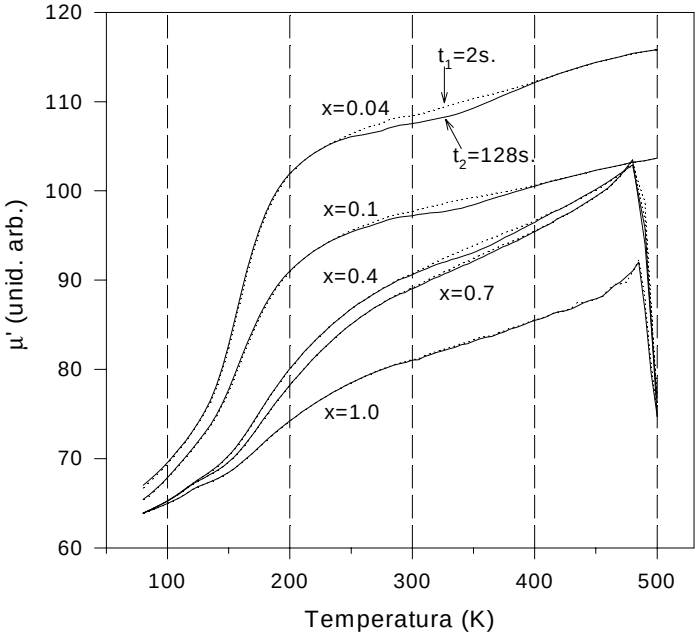

Figura 4-44 : Curvas μ'-T para muestras dopadas con Sn ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, 1420ºC,CO_2)

Como puede comprobarse, la incorporación de este elemento a la red del YIG provoca un cambio drástico en la forma de estas curvas que, sin embargo, se mantienen muy similares entre sí cuando se varía la cantidad de tal dopaje. Puede notarse como ahora no aparece el máximo localizado en torno a 125 K y sólo se aprecia un máximo a temperaturas algo inferiores a 200 K. Sin embargo, también puede verse como en un amplio rango de temperaturas (entre 250 K y 400 K aproximadamente) la permeabilidad desciende con el tiempo de medida indicando la posible presencia de fenómenos de relajación entre dichas temperaturas.

Las muestras sinterizadas en CO_2 presentan un comportamiento muy similar, tal y como puede verse en la figura 4-44. Debe destacarse, en cambio, que para aquellas con $x \geq 0.4$ se observa un brusco descenso de la permeabilidad sobre una temperatura de 480 K. Este fenómeno cabe atribuirse a la denominada temperatura de Curie (aunque con rigor, al tratarse de un material ferrimagnético, debería hablarse de temperatura de Néel) en la que el comportamiento ferrimagnético del material pasa a ser paramagnético. Este valor está en consonancia con los obtenidos previamente por otros autores (Winkler, 1981). En las muestras sinterizadas en aire no llega a observarse este fenómeno, aunque sí se detecta un comienzo de descenso en μ' para las muestras con $x \geq 0.7$.

Por otro lado, se han tomado medidas de la parte imaginaria de la permeabilidad inicial obteniéndose de nuevo resultados muy diferentes frente a las muestras sin dopar. Así, en la figura 4-45 se muestran las curvas correspondientes a muestras con $x=0.4$ sinterizadas bien en aire bien en CO_2. Puede verse de nuevo la existencia de un único máximo localizado a unos 170 K cuya forma no es independiente del tiempo de medida. Además, tal y como se comentó anteriormente, se aprecia como la muestra sinterizada en CO_2 alcanza la temperatura de Curie y no así la fabricada en atmósfera de aire. En la figura 4-46 se hace un estudio análogo en este caso para muestras con un nivel de sustitución dado por $x=0.7$. Los resultados obtenidos son totalmente similares a los mostrados en la figura 4-45, y tan sólo cabe distinguirse un descenso de μ'' en las

temperaturas finales del experimento cuando la atmósfera de sinterización es aire.

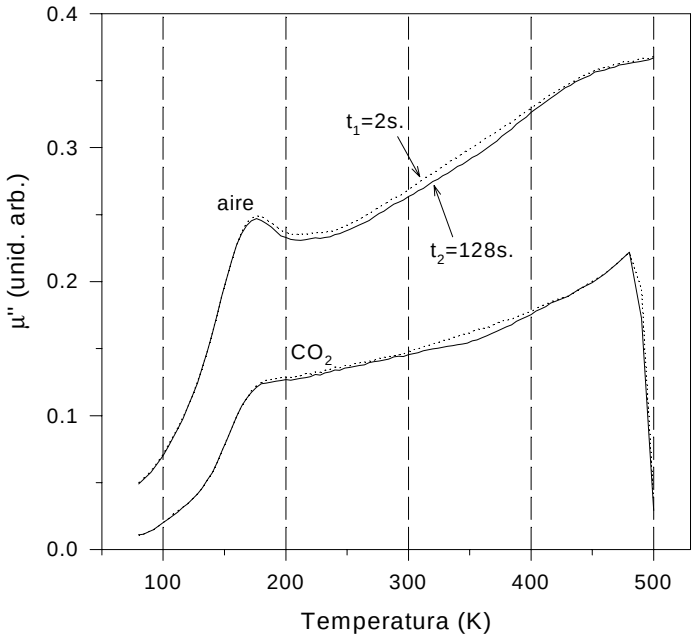

Figura 4-45 : Curvas μ''-T para muestras dopadas con Sn ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC)

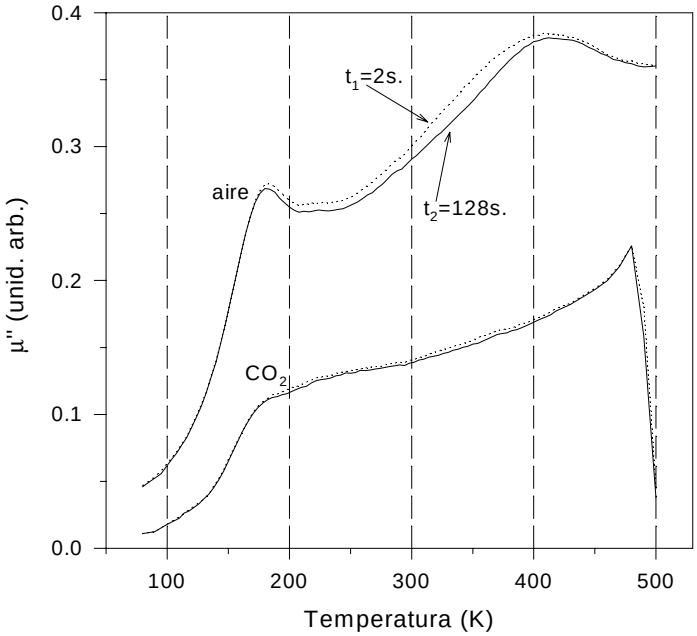

Figura 4-46 : Curvas μ''-T para muestras dopadas con Sn ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.7, 1420ºC)

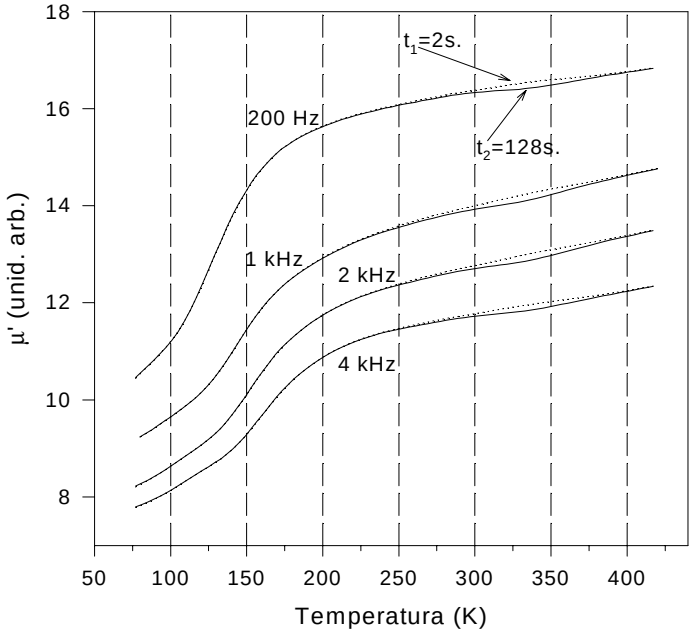

Figura 4-47 : Curvas μ'-T para la muestra BY01E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.1, 1420ºC, CO_2)

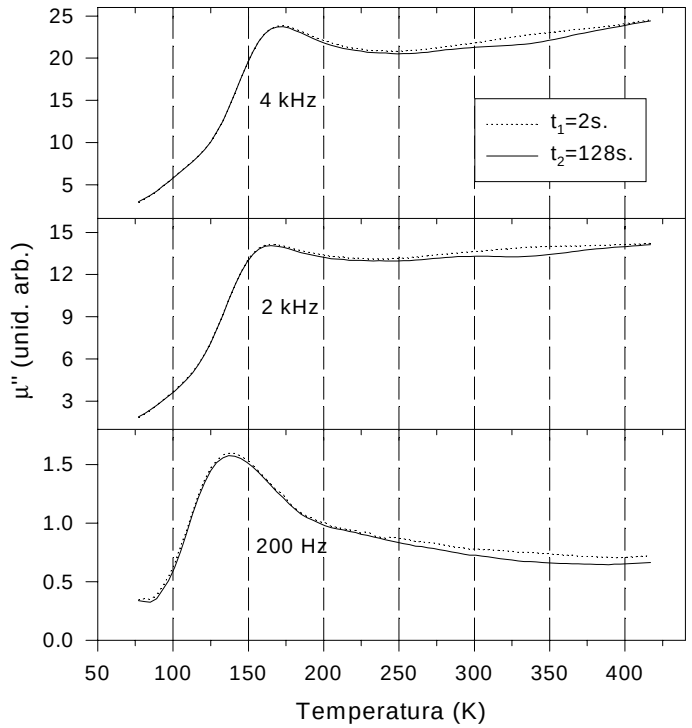

Figura 4-48 : Curvas μ''-T para la muestra BY01E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.1, 1420ºC, CO_2)

Finalmente, los efectos de cambiar la frecuencia de medida son análogos a los ya comentados para las muestras sin dopar. Así, en la figura 4-47 puede verse la variación de μ' con la temperatura para la muestra BY01E2 (x=0.1, 1420ºC, CO_2) para diferentes frecuencias de medida. El aumento de frecuencia no produce un efecto apreciable sobre la relajación encontrada alrededor de 325 K y tan sólo tiene como consecuencia un ligero desplazamiento hacia temperaturas algo más altas del máximo situado sobre los 175 K. La representación de μ'' para esta misma muestra, (ver figura 4-48), muestra un máximo que depende ligeramente del tiempo y se desplaza desde 135 K a 170 K al aumentar la frecuencia desde 200 Hz hasta 4 kHz respectivamente, sin que esta dependencia temporal varíe ostensiblemente con la frecuencia de medida. Posteriormente, para altas temperaturas, se aprecia como μ'' crece para las frecuencias altas de una forma más acusada que en el caso de las muestras sin dopar. Este fenómeno está probablemente asociado a las pérdidas por conductividad iónica que se producen en la muestra, que deben incrementarse al aumentar la temperatura y la frecuencia de medida.

4.4.2 - MUESTRAS DOPADAS CON SILICIO

La sustitución de parte del hierro de la estructura del granate por silicio produce unos resultados comparables a los anteriormente observados utilizando estaño. En la figura 4-49 se muestran las variaciones de μ', medidas a 4 kHz, al aumentar el nivel de sustitución cuando la atmósfera utilizada para la fabricación de las muestras es aire. Los resultados indican de nuevo la presencia de un único máximo a temperaturas algo superiores frente a la sustitución con estaño, (en concreto a unos 240 K) tras el cual se observa un amplio rango de temperaturas, que varía con la cantidad de silicio introducido, en el que la permeabilidad decrece con el tiempo de medida. Además, debe señalarse que en este caso se observa la temperatura de Curie para la muestra con x=1.0 a unos 475 K.

Los datos obtenidos para muestras sinterizadas en CO_2 pueden verse en la figura 4-50. De nuevo se observa el máximo en torno a 240 K y la posterior zona de relajación que desaparece para las muestras con x≥0.4. En éstas se aprecia la temperatura de Curie que desciende de unos 470 K para la muestra con x=0.4 hasta 440 K para la muestra con x=1.0.

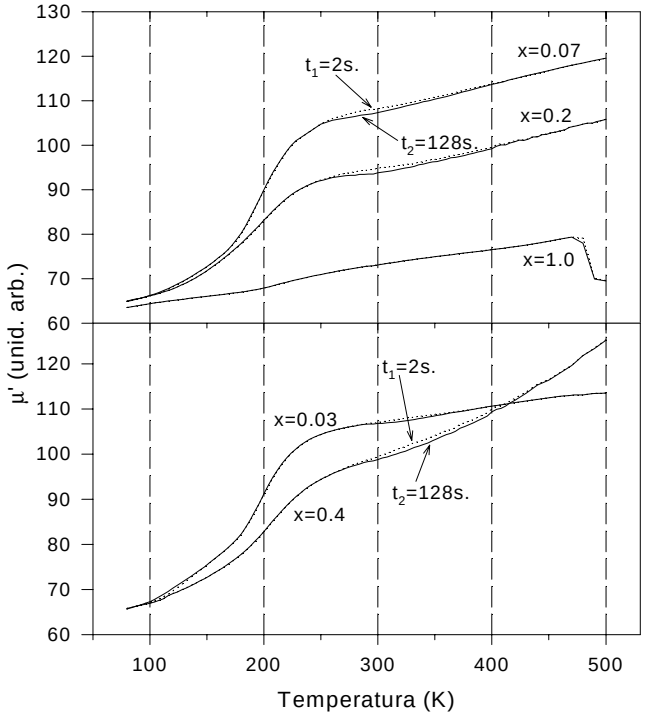

Figura 4-49 : Curvas μ'-T para muestras dopadas con Si ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, 1420ºC, aire)

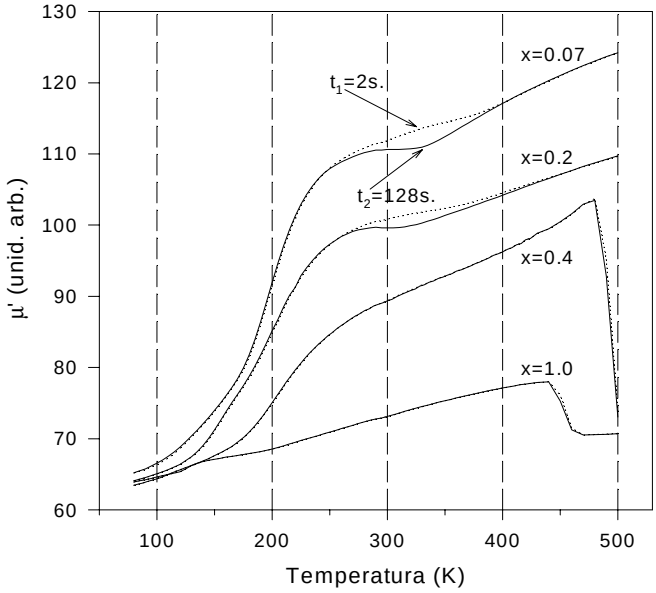

Figura 4-50 : Curvas μ'-T para muestras dopadas con Si ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, 1420ºC,CO_2)

En la figura 4-51 se representa la variación de μ'' para dos muestras con la misma cantidad de silicio (x=0.4) sinterizadas una en aire y otra en CO_2. Los resultados son similares a los obtenidos con sustitución de estaño (ver figura 4-45) mostrando la presencia de un máximo en este caso a temperaturas ligeramente superiores a 200 K cuya forma varía ligeramente con el tiempo de medida. De nuevo, sólo la muestra sinterizada en CO_2 alcanza la temperatura de Curie, tal y como se comprobó en la representación de μ'.

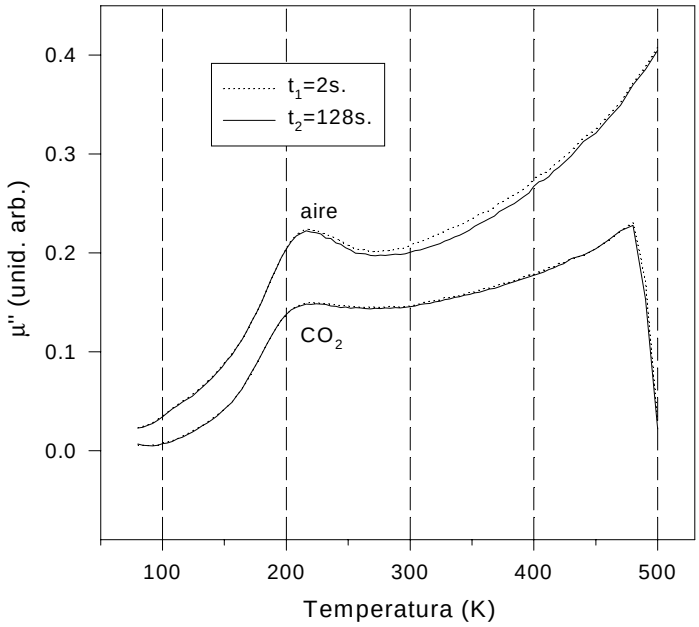

Figura 4-51 : Curvas μ''-T para muestras dopadas con Si ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.4, 1420ºC)

También se ha estudiado la variación de este máximo en μ'' con el nivel de sustitución de silicio, tal y como puede verse en la figura 4-52 para muestras sinterizadas en atmósfera de aire. Allí se observa como este máximo pierde intensidad a medida que se incrementa el nivel de sustitución, aunque no se aprecia ningún desplazamiento en temperaturas al variar dicha cantidad de silicio.

Por otro lado, cuando se incrementa la frecuencia de medida, el máximo de la permeabilidad inicial se desplaza a temperaturas mayores, tal y como ocurría en las muestras sin dopar. Así, por ejemplo, en la figura 4-53 se ha representado este tipo de medidas para la muestra BY003S2

(x=0.03, 1420ºC, CO_2) en la que se puede comprobar este fenómeno entre 200 Hz y 4 kHz.

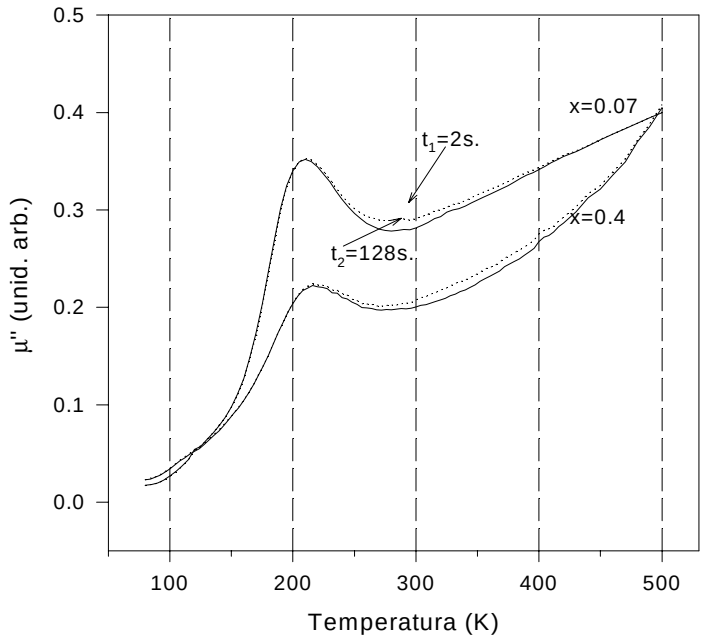

Figura 4-52 : Curvas μ''-T para muestras dopadas con Si ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, 1420ºC, aire)

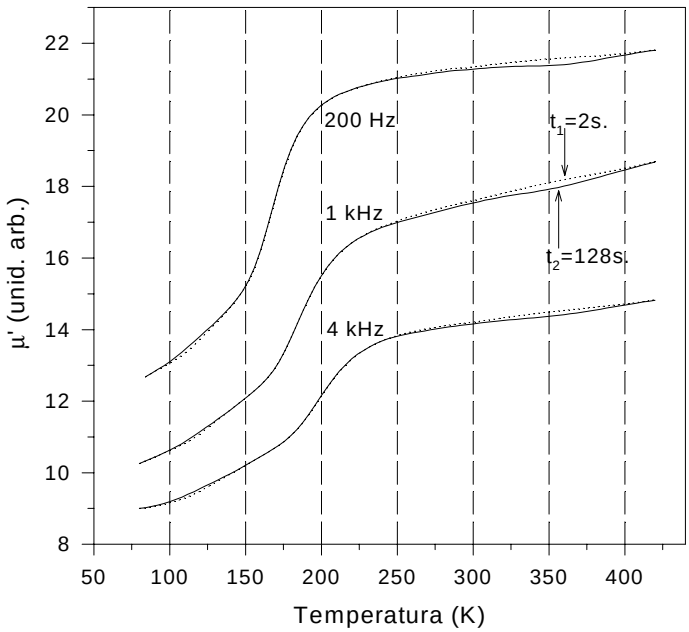

Figura 4-53 : Curvas μ'-T para la muestra BY003S2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.03, 1420ºC, CO_2)

Un estudio más exhaustivo se ha realizado para la muestra BY007S1 (x=0.07, 1420ºC, aire) en la que se aprecia como el máximo se desplaza

desde 200 K hasta 270 K aproximadamente cuando la frecuencia se incrementa en más de un orden de magnitud (desde 400 Hz hasta 100 kHz), como puede verse en la figura 4-54.

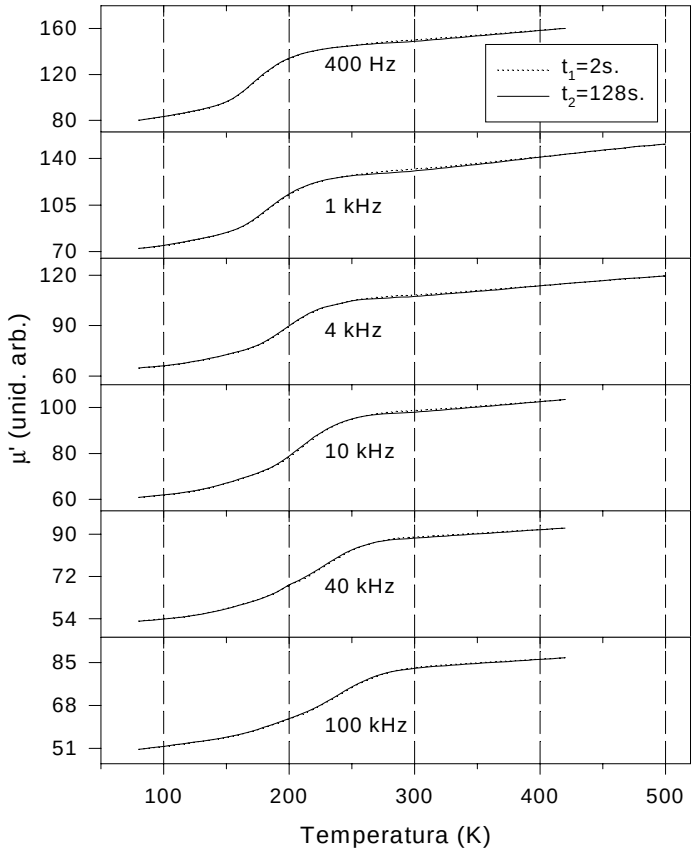

Figura 4-54 : Curvas μ'-T para la muestra BY007S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.07, 1420ºC, aire)

4.4.3 - MUESTRAS DOPADAS CON CALCIO

Cuando el elemento que se incorpora a la red cristalina del granate resulta ser divalente, como es el Ca^{2+}, los resultados obtenidos en las medidas de la permeabilidad inicial, tanto en su componente real como en su componente imaginaria, difieren notablemente respecto a los obtenidos con sustituciones tetravalentes. En las figuras 4-55 y 4-56 se muestran los resultados obtenidos para muestras con diferentes cantidades de calcio fabricadas tanto en aire como en CO_2 respectivamente.

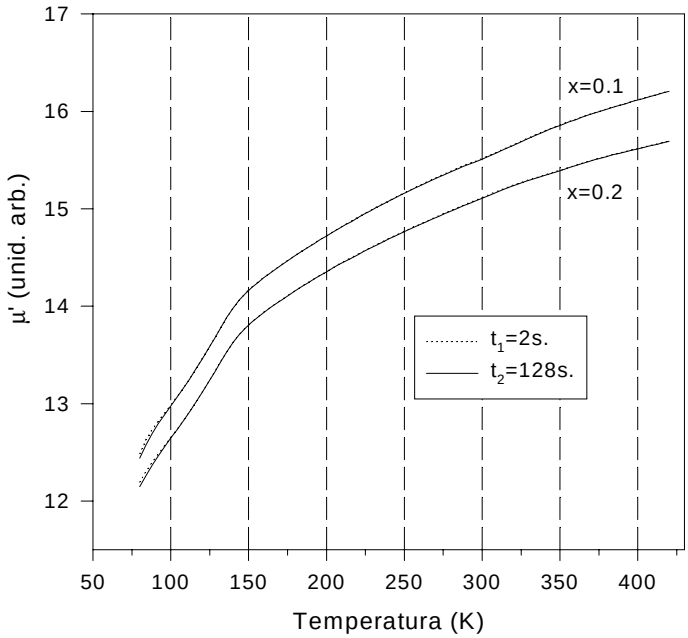

Figura 4-55 : Curvas μ'-T para muestras dopadas con Ca ($Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$, 1420ºC, aire)

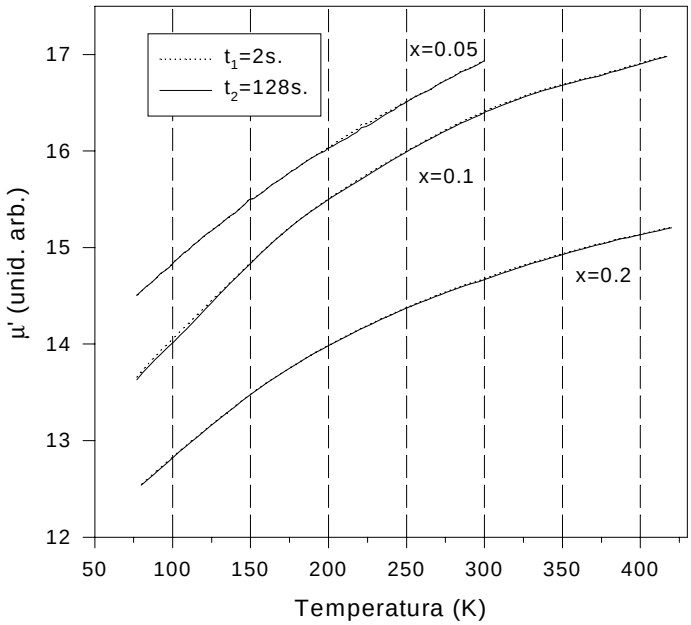

Figura 4-56 : Curvas μ'-T para muestras dopadas con Ca ($Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$, 1420ºC, CO_2)

Puede apreciarse como en todas las muestras la permeabilidad crece monótonamente con la temperatura sin que se aprecien los máximos comentados en las figuras anteriores. Tan sólo cabe reseñar que las muestras sinterizadas en aire presentan un cambio de pendiente en dicho crecimiento de la permeabilidad en torno a 135 K y un posible fenómeno

de relajación desde 80 K hasta 100 K, aunque con una amplitud tan pequeña que hace imprescindible el uso de la técnica de las isócronas para su confirmación. Este fenómeno también llega a detectarse con la atmósfera de CO_2 para la muestra con x=0.1 y con x=0.05, aunque en esta última se desplaza hasta una temperatura en torno a 220 K.

Finalmente también se ha comprobado cómo la parte imaginaria de la permeabilidad inicial presenta un comportamiento muy diferente, tal y como se ve en la figura 4-57, en la que se representa la variación tanto de μ' como de μ'' para la muestra BY005CA2 ($Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$, x=0.05, 1420ºC, CO_2). Puede notarse la ausencia de cualquier máximo en todo el rango térmico analizado, en el cual sólo se aprecia la variación con el tiempo en torno a 220 K según se comentó anteriormente.

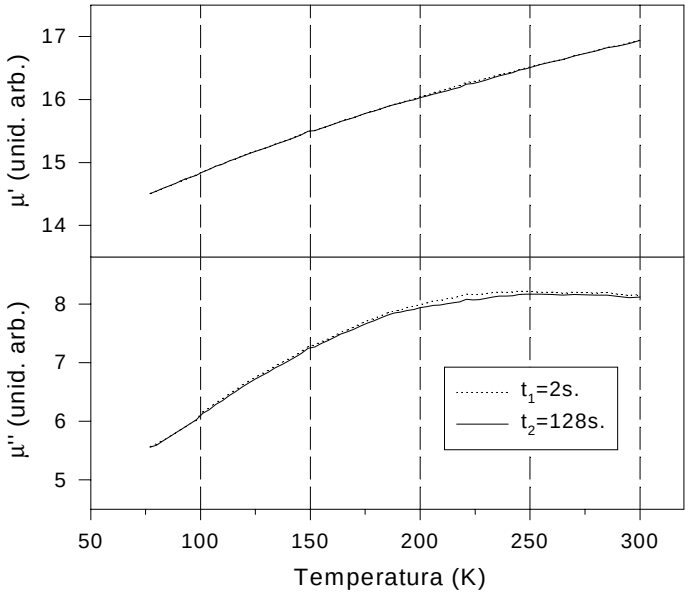

Figura 4-57 : Variación de μ' y μ'' para la muestra BY005CA2 ($Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$, x=0.05, 1420ºC, CO_2)

4.5 - ESPECTROS DE ISOCRONAS

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la medida de la desacomodación magnética para las diferentes series de YIGs policristalinos elaborados. Para ello, se presentarán en primer lugar aquellos resultados correspondientes a muestras sin dopar, para posteriormente mostrar los obtenidos en muestras que incluyen sustituciones tetravalentes o divalentes. Tal y como se ha comentado anteriormente en este trabajo se ha elegido para su representación la técnica de las isócronas (ver 1.3.4.2) con la que pueden apreciarse los diferentes procesos de relajación existentes. En todos los espectros representados se ha tomado t_1=2 s. y t_2=4, 8, 16, 32, 64 y 128 s.

4.5.1 - MUESTRAS SIN DOPAR

En la figura 4-58 se presentan los espectros de desacomodación para muestras de YIGs con la composición inicial conforme a la estequiométrica, sinterizadas en atmósfera de aire a diferentes temperaturas. Los resultados obtenidos coinciden con los obtenidos previamente por otros autores (Torres, 1994b, 1997b). En ellos, se observa la presencia de un proceso situado en torno a 130 K, que, siguiendo la notación empleada por estos autores, denominaremos proceso II. A medida que aumenta la temperatura de sinterización a la que se fabricó la muestra, la amplitud de este proceso se reduce a la vez que se forma otro en un rango de temperaturas mucho más extendido que el anterior. Así, en la muestra sinterizada a 1450ºC observamos como el proceso II ha quedado muy reducido y el nuevo proceso se expande desde el final de éste hasta unos 210 K presentando el máximo sobre los 180 K. Además, también puede intuirse la presencia de un nuevo proceso a temperaturas menores que 80 K (por lo tanto no accesibles por nuestro sistema de medida) cuando se incrementa la temperatura de sinterización.

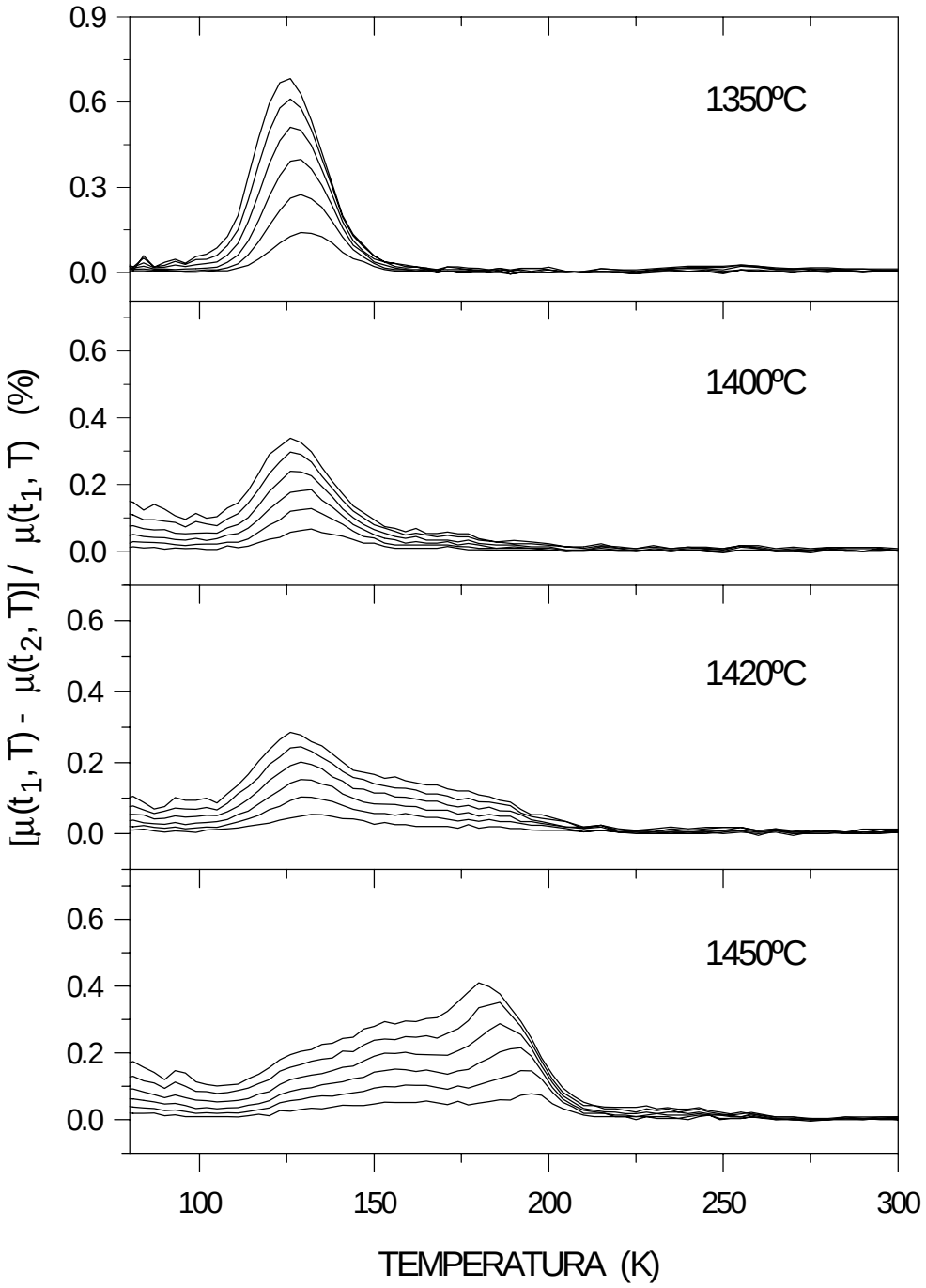

Figura 4-58 : Espectros de desacomodación para la serie de muestras correspondientes a YIGs estequiométricos sinterizados en aire. Frecuencia de medida : 1 kHz

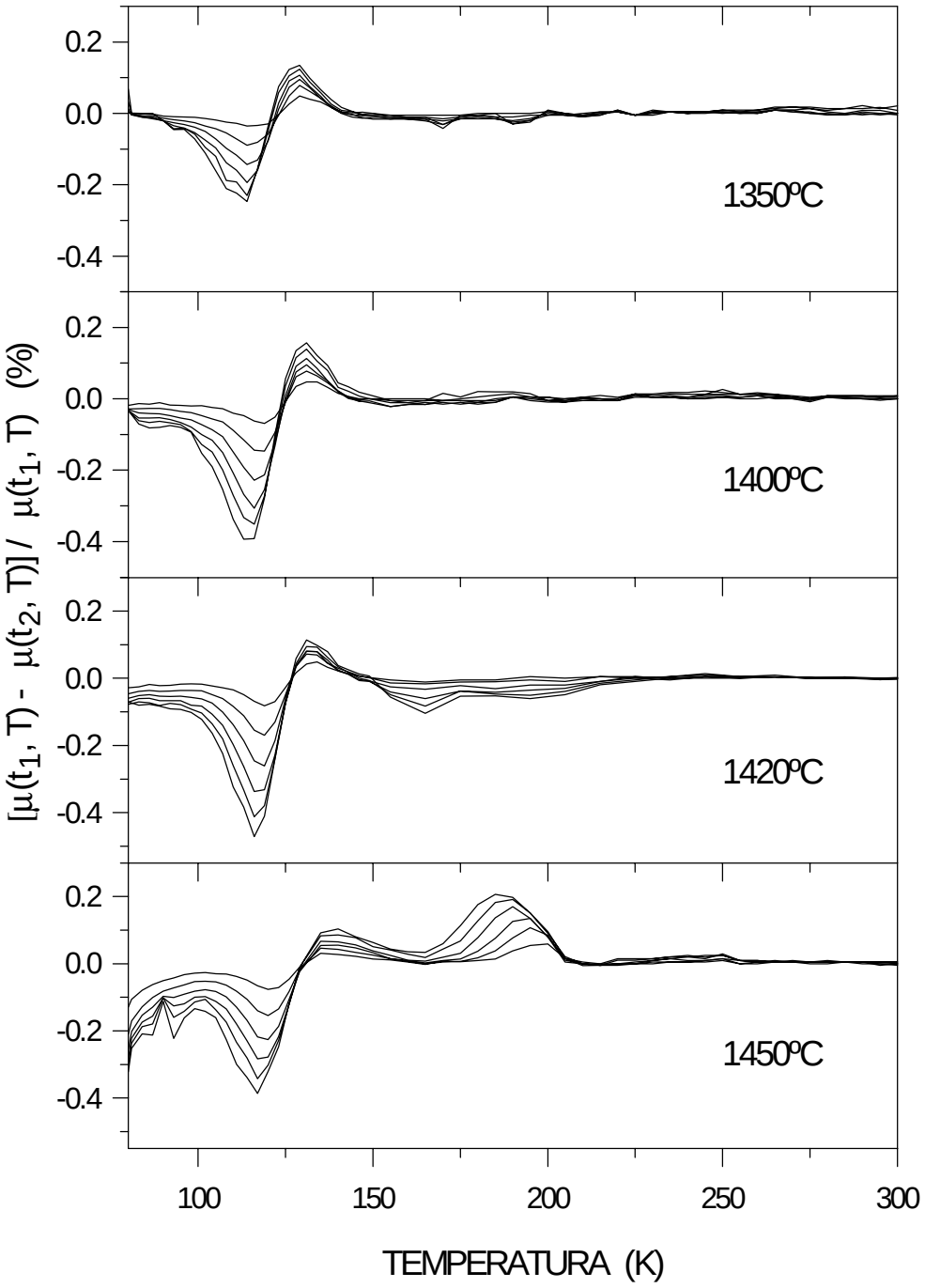

Figura 4-59 : Espectros de desacomodación para la serie de muestras correspondientes a YIGs estequiométricos sinterizados en CO_2. Frecuencia de medida : 1 kHz

Cuando estas mismas muestras son ahora recocidas con un tratamiento térmico idéntico, pero esta vez en atmósfera de CO_2, los resultados obtenidos son extremadamente diferentes, tal y como puede verse en la figura 4-59. Puede observarse como de nuevo aparece el proceso II aunque esta vez de forma muy solapada por la aparición de procesos de desacomodación negativa o de acomodación a temperaturas inmediatamente inferiores, con su mínimo en torno a los 117 K. Además, podemos apreciar como en la muestra sinterizada a 1420ºC aparecen nuevos procesos de acomodación a las temperaturas en las que vimos que la muestra sinterizada en aire presentaba procesos de desacomodación. Finalmente, la muestra elaborada a 1450ºC presenta de nuevo un proceso de desacomodación con un máximo situado en torno a los 185 K que cabe asociarse con el que presentaba la muestra sinterizada en aire en temperaturas similares.

Como se podrá comprobar mediante las próximas figuras, el valor de la frecuencia de medida afecta notablemente la apariencia de los espectros de desacomodación cuando en ellos se observa algún proceso de acomodación. Como primer ejemplo, puede verse en la figura 4-60 los resultados obtenidos para la muestra BYIG2 que resulta ser un YIG estequiométrico fabricado a 1420ºC directamente en atmósfera de CO_2. Para esta muestra se han tomado medidas desde 200 Hz a 4 kHz entre las que se observa un comportamiento extremadamente diferente. A 200 Hz el pico II ya comentado aparece con su máximo en 125 K y una amplitud elevada que se impone claramente sobre el proceso de acomodación inmediatamente anterior.

A medida que la frecuencia de medida es incrementada tienen lugar dos fenómenos. Por un lado el proceso negativo se va “superponiendo” al positivo, de forma que la razón entre las amplitudes de ambos va disminuyendo y así, por ejemplo, puede observarse como a 2 kHz ambas son prácticamente iguales. Por otro lado, y simultáneamente a este fenómeno, las temperaturas a las que se producen ambos procesos y por lo tanto la temperatura de transición que separa ambos comportamientos, va aumentando con la frecuencia.

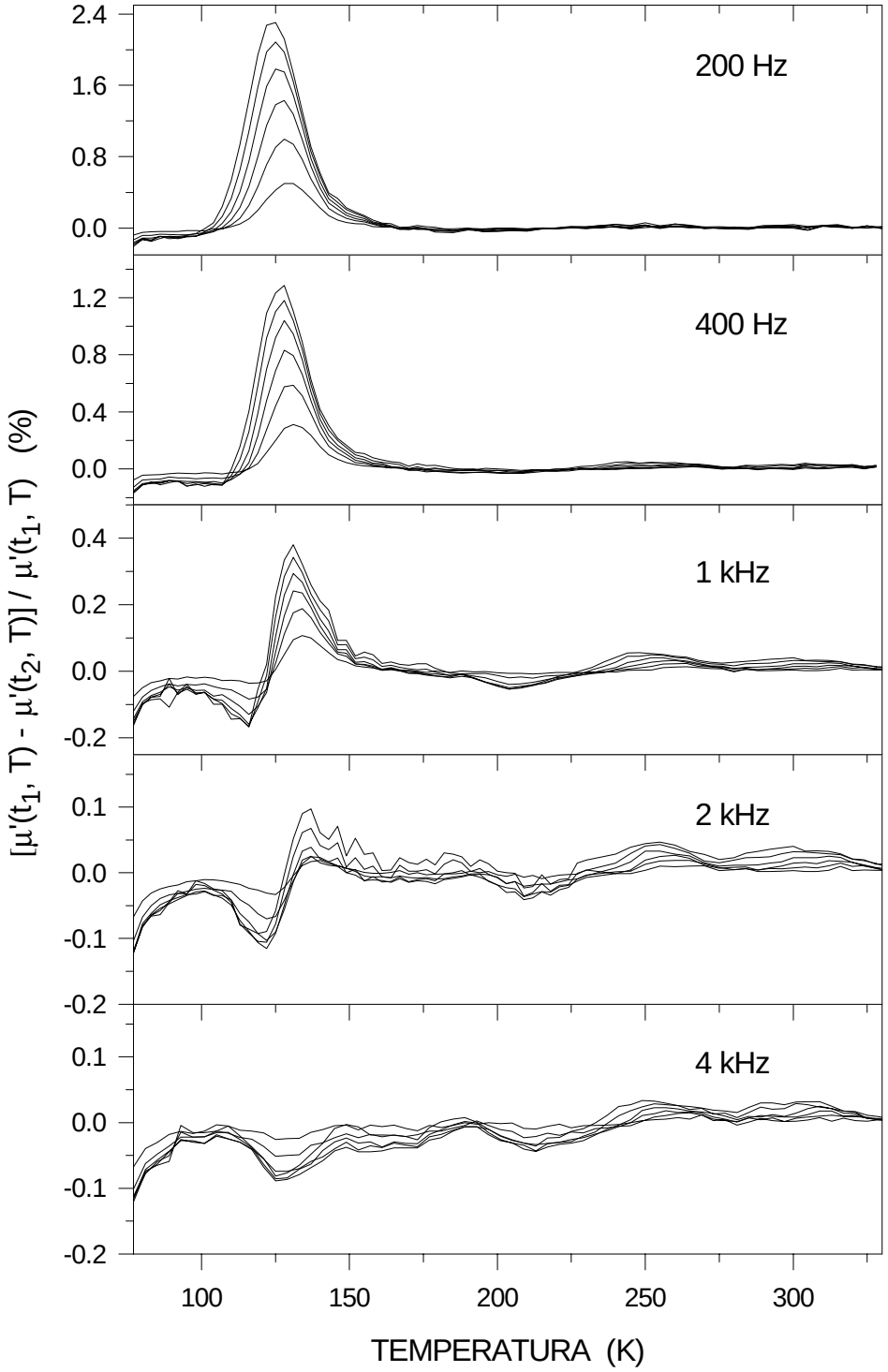

Figura 4-60 : Espectros de desacomodación para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2)

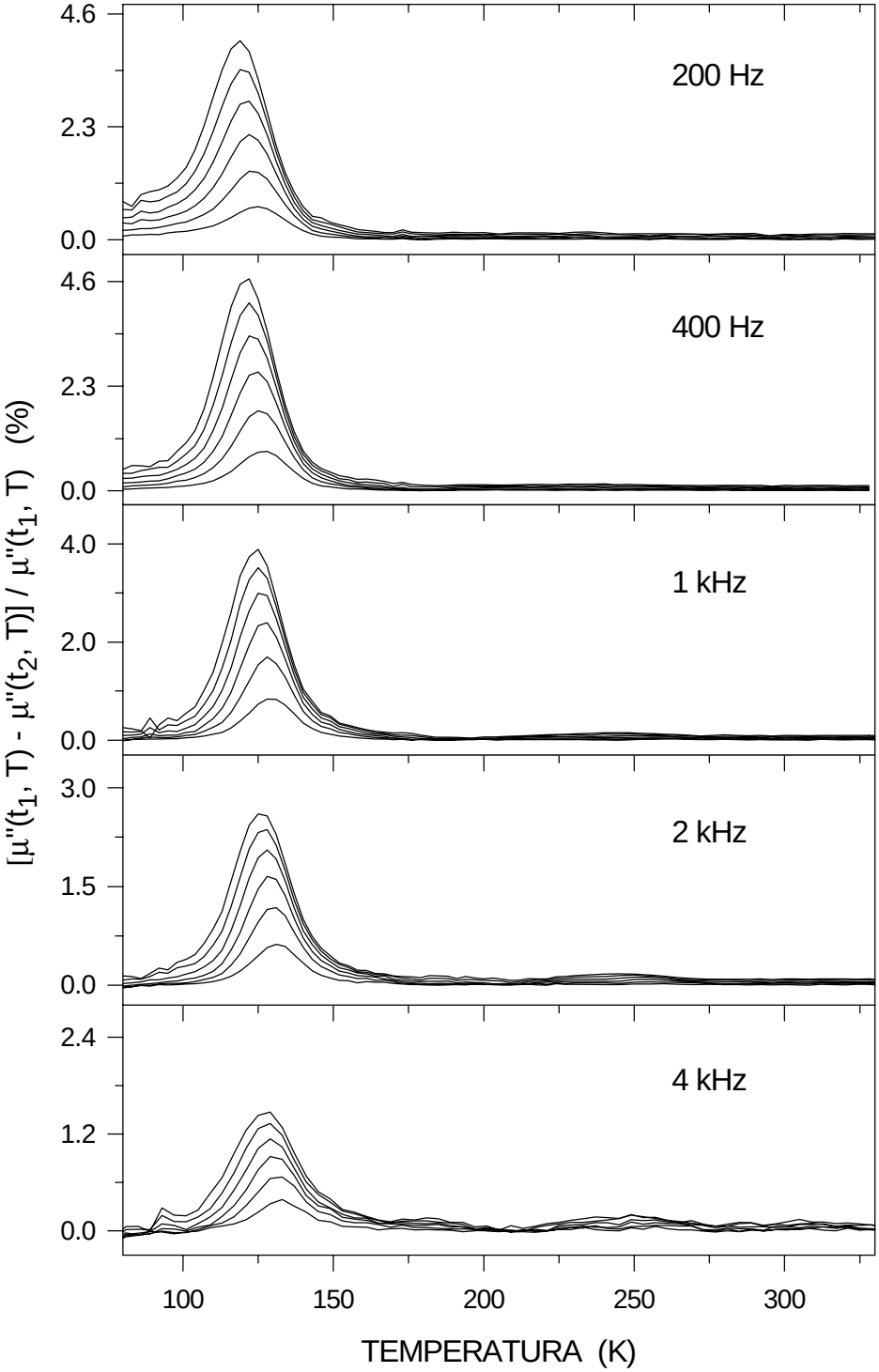

Figura 4-61 : Espectros de isócronas de μ'' para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2)

Así, puede verse como la temperatura del pico II pasa de 125 K para 200 Hz a 135 K para 2 kHz, o la citada temperatura de transición se desplaza desde unos 100 K hasta unos 130 K en el mismo rango de frecuencias. Cuando la frecuencia de medida alcanza los 4 kHz el proceso de desacomodación no llega a observarse y sólo puede apreciarse el de acomodación a unos 125 K. Finalmente cabe reseñar como al aumentar la frecuencia de medida se intuye la presencia de un nuevo proceso de acomodación para temperaturas inferiores a la mínima accesible por nuestro equipo de medida y de nuevos procesos desde 200 K, aunque el margen de error de nuestro sistema no permite distinguirlos con claridad.

Como es lógico suponer, estos fenómenos de desacomodación negativa sólo tienen lugar cuando se representa mediante la técnica de las isócronas la variación de la parte real de la permeabilidad, pero no cuando se toma la parte imaginaria de la misma. Como ejemplo de esta idea, se ha representado en la figura 4-61 las isócronas correspondientes a μ'' para esta misma muestra. Como puede verse, no aparece ningún fenómeno de acomodación y en su lugar sólo se aprecia un pico característico positivo asociado al proceso II. Al aumentar la frecuencia este pico disminuye progresivamente su amplitud y se desplaza desde unos 120 K hasta 130 K al subir la frecuencia desde 200 Hz hasta 4 kHz.

Por otra parte, en las figuras 4-62 y 4-63 se muestran los resultados obtenidos al realizar estas mismas medidas en muestras con un ligero exceso o defecto de óxido de hierro respectivamente en su composición. Como puede apreciarse en estas gráficas la pequeña modificación efectuada no afecta significativamente a los espectros de desacomodación, que muestran un comportamiento prácticamente idéntico. De nuevo se observa el pico II que se desplaza a temperaturas mayores al incrementarse la frecuencia de medida, a la vez que cobra más importancia el proceso de acomodación. Tan sólo cabe reseñar que en la muestra con menos contenido de hierro este pico negativo se detecta con menor nitidez.

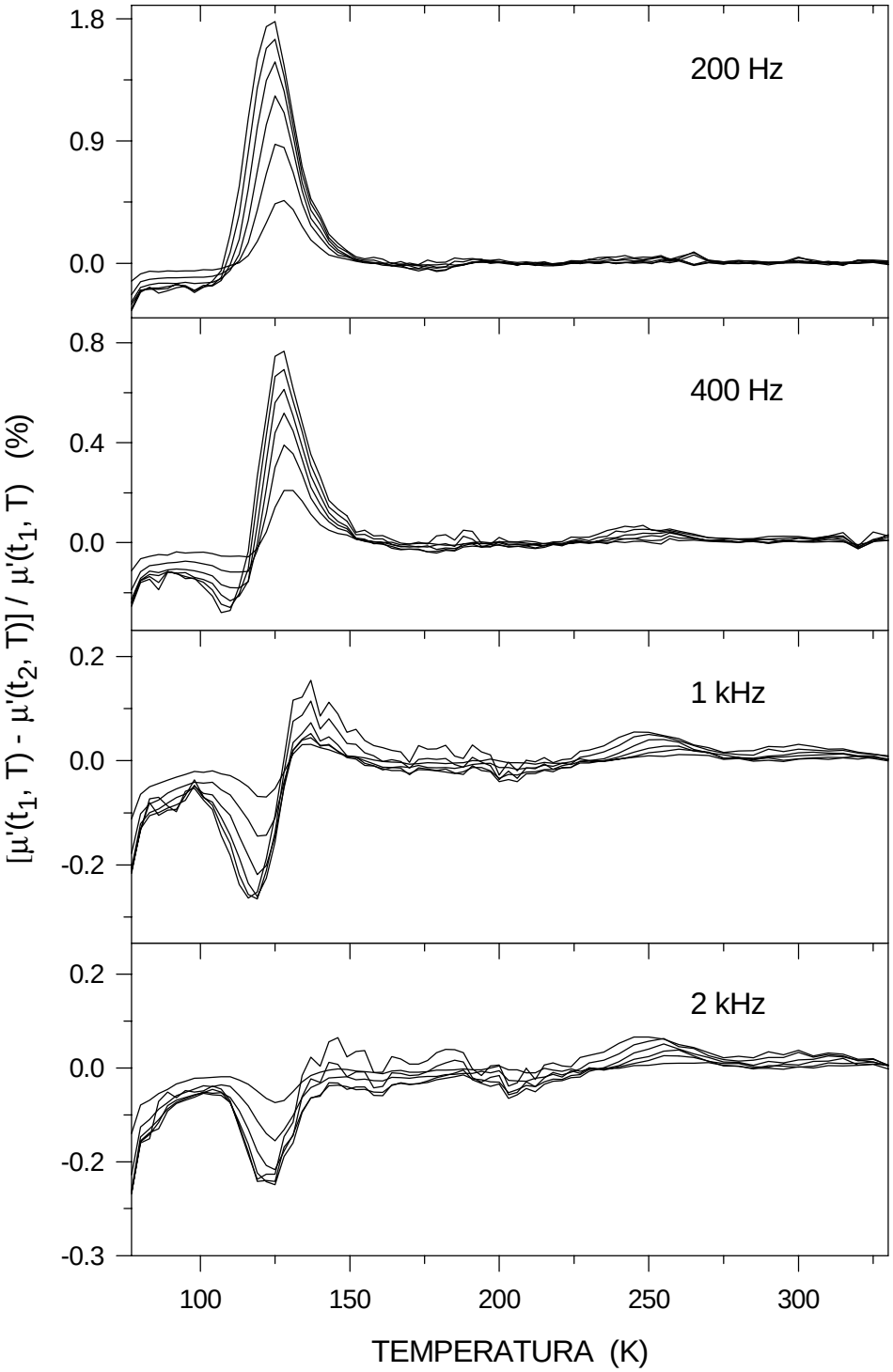

Figura 4-62 : Espectros de desacomodación para la muestra BYIG6 ($3Y_2O_3$+$5.1Fe_2O_3$, 1420ºC, CO_2)

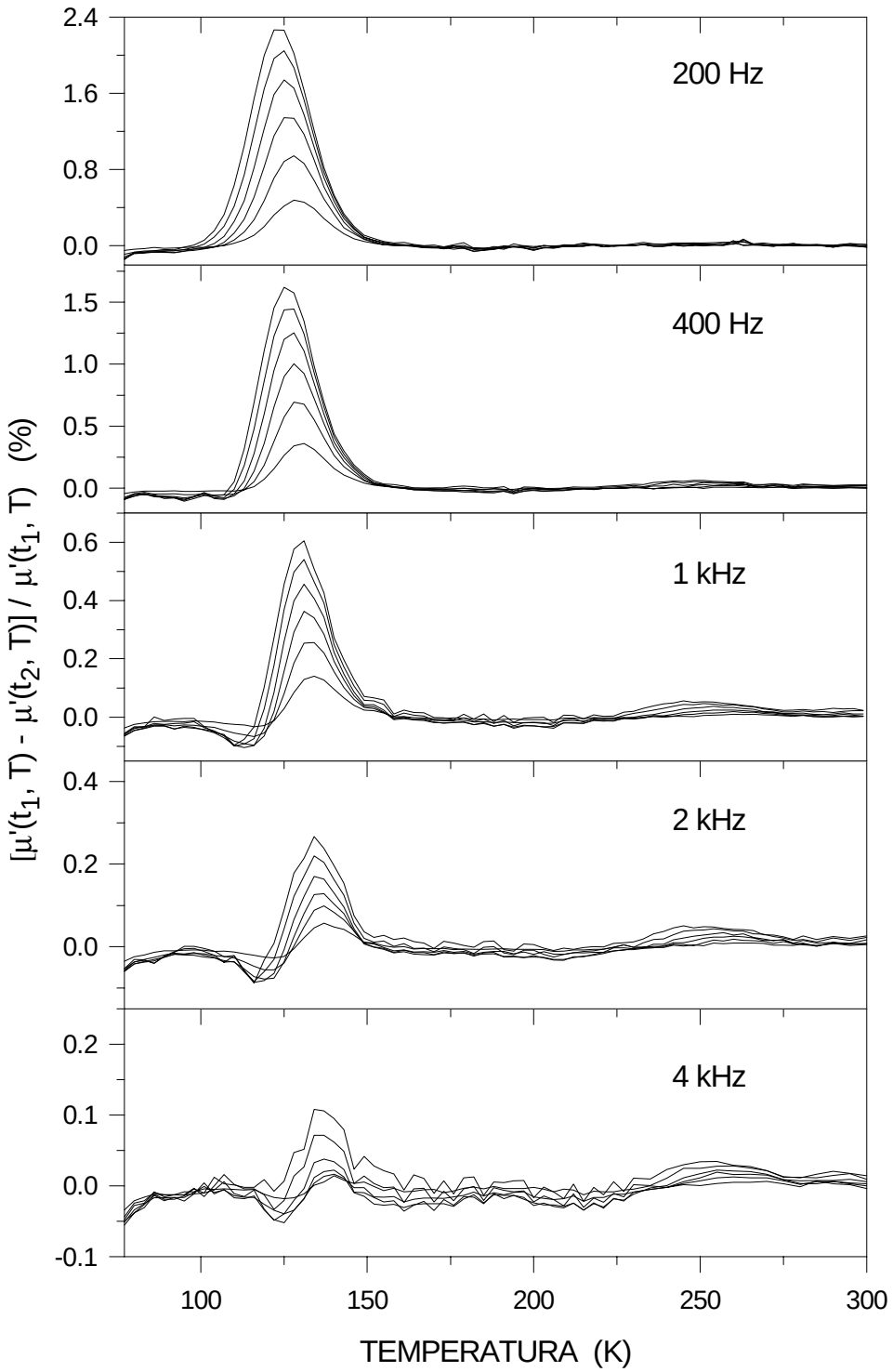

Figura 4-63 : Espectros de desacomodación para la muestra BYIG8 ($3Y_2O_3$+$4.9Fe_2O_3$, 1420ºC, CO_2)

Finalmente, se ha realizado un estudio similar esta vez variando las condiciones de fabricación de las muestras. Así, en la figura 4-64 se presentan los resultados obtenidos para la muestra BYIG10, cuya composición corresponde a la del YIG estequiométrico y fue fabricada a 1420ºC en una atmósfera controlada mediante mezcla de aire y helio con el fin de proporcionar una presión parcial de oxígeno de 10^{-2} atm. De nuevo, los resultados son muy similares a los anteriores, mostrando que aunque la atmósfera es intermedia entre la de aire y la de CO_2 en lo que a presión parcial de oxígeno se refiere, es lo suficientemente reductora como para producir un comportamiento en la muestra mucho más similar al proporcionado por el CO_2 que al del aire.

Por otro lado, cuando se eleva la temperatura de sinterización, el aspecto de los espectros presenta algunas diferencias, tal y como puede verse en la figura 4-65 para un YIG sinterizado en CO_2 a 1450ºC. En este caso, se sigue observando el proceso II con unas características muy similares a las de las anteriores muestras ; es decir, a medida que la frecuencia de medida se incrementa, el proceso de desacomodación pierde amplitud respecto al de acomodación y ambos se desplazan a temperaturas más altas, en cantidades idénticas a las ya comentadas. Sin embargo, en este caso puede notarse la presencia de un nuevo proceso de desacomodación a temperaturas en torno a los 187 K, que en las muestras anteriores sólo llegaba a intuirse. A diferencia del proceso II, ni la amplitud ni la temperatura de este proceso se modifican ostensiblemente al variar la frecuencia de medida. Tan sólo se observa como a las frecuencias más altas pierde intensidad, lo cual está motivado por el empeoramiento de la relación señal-ruido de nuestro sistema al incrementarse la frecuencia. Puede apreciarse como junto a él no aparece ningún fenómeno de acomodación, lo que sin duda está relacionado con su independencia frente a la frecuencia de medida.

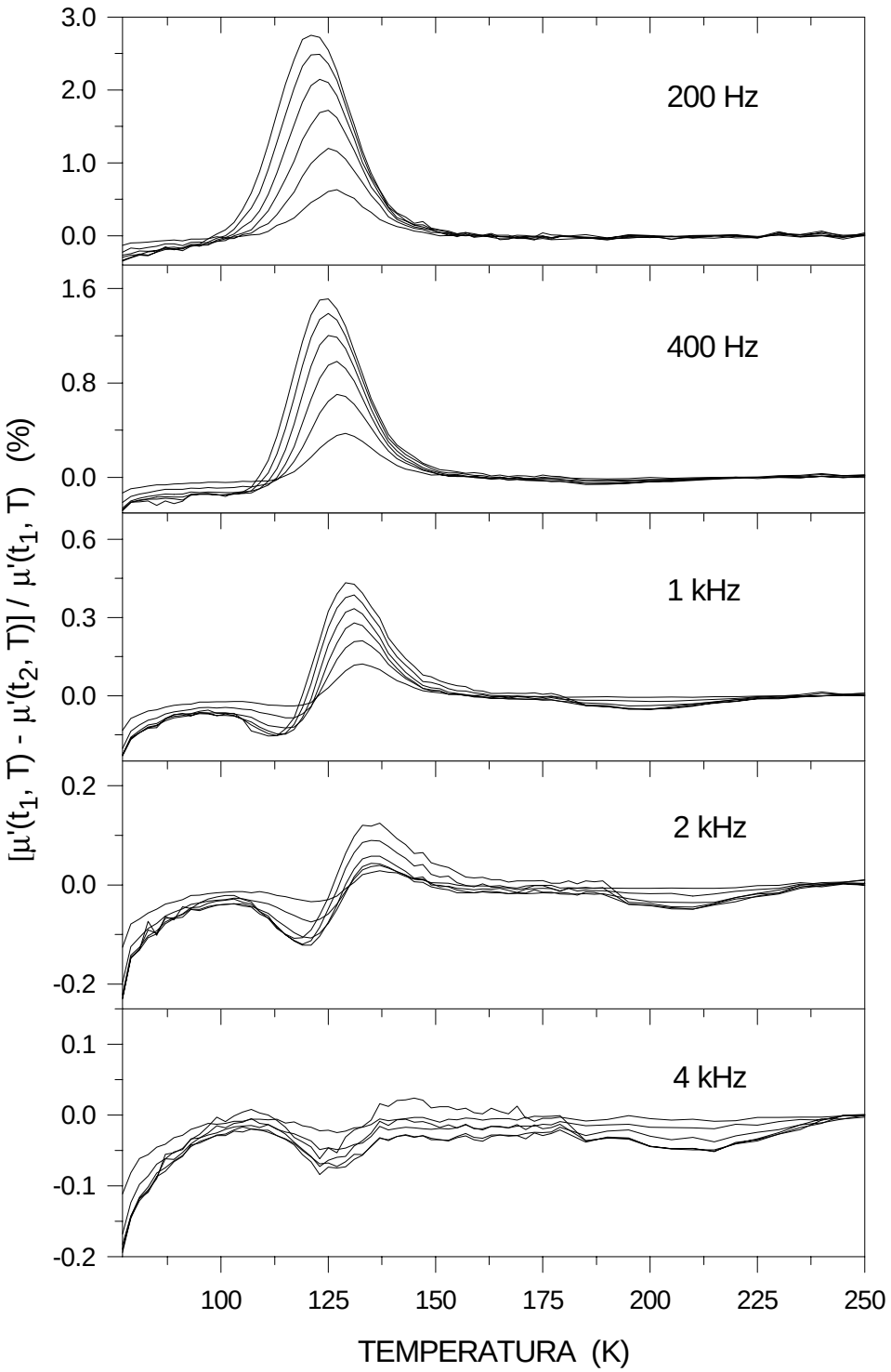

Figura 4-64 : Espectros de desacomodación para la muestra BYIG10 (YIG, 1420ºC, aire/helio : 10^{-2} atm)

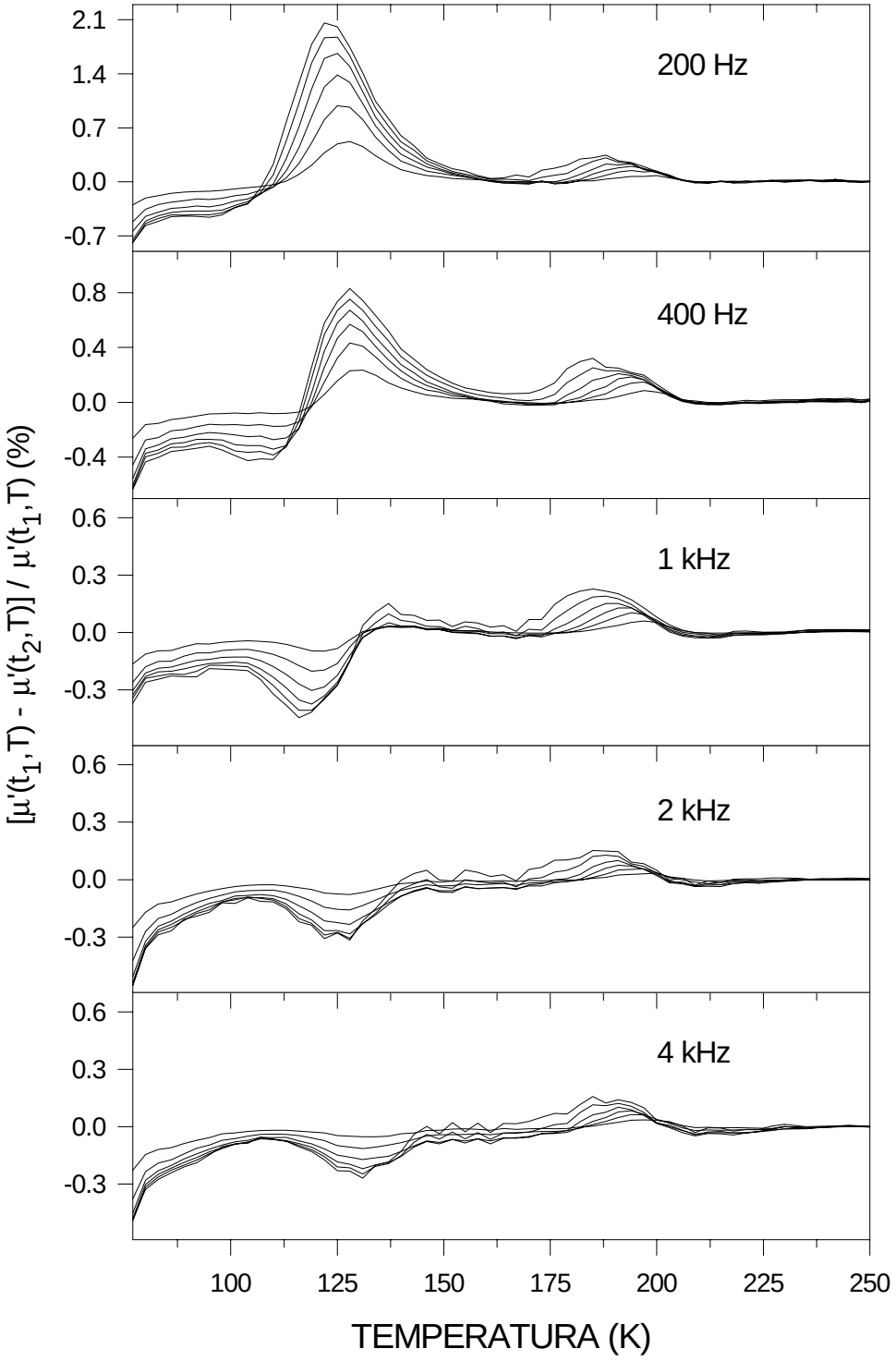

Figura 4-65 : Espectros de desacomodación para la muestra BYIG25 (YIG, 1450ºC, CO_2)

4.5.2 - MUESTRAS DOPADAS CON ESTAÑO

La introducción de impurezas en la estructura de los granates de ytrio provoca modificaciones muy importantes en sus propiedades eléctricas y magnéticas, tal y como ha sido puesto de manifiesto en numerosas publicaciones (ver capítulo 2). En nuestro caso, según analizaremos a continuación, la adición tanto de iones tetravalentes (Sn^{4+} y Si^{4+}) como divalentes (Ca^{2+}) no presentes en la composición del material puro conduce a cambios drásticos en el espectro de isócronas de las diferentes muestras.

Así, en las figuras 4-66 y 4-67 se presentan los resultados obtenidos para las correspondientes series de muestras elaboradas en aire y en CO_2 respectivamente, utilizando una frecuencia de medida de 4 kHz. La diferencia fundamental que se aprecia respecto a las medidas realizadas en muestras sin dopar es la aparición de fenómenos de desacomodación a temperaturas del orden de la temperatura ambiente e incluso mayores. En concreto, si nos fijamos en la figura 4-66 correspondiente a las diferentes muestras sinterizadas a 1420ºC en atmósfera de aire, puede distinguirse la presencia de tres procesos de desacomodación cuyos máximos se sitúan aproximadamente en 265 K, 310 K y 375 K que denominaremos procesos A, B y C respectivamente. Estos procesos comienzan a observarse incluso para la muestra con menor cantidad de estaño, aunque se aprecian con mayor claridad para $x \geq 0.04$. Todos ellos se caracterizan por ocupar un rango térmico más amplio que los observados en temperaturas similares para el caso de la magnetita, tal y como veremos en el próximo capítulo. Cuando la cantidad de dopante se incrementa, la amplitud relativa del proceso A disminuye, de forma que su porcentaje de desacomodación deja de ser similar al propio del proceso B y resulta ser considerablemente inferior. Por otro lado, para la muestra con $x=0.4$ el proceso B sufre un desplazamiento a temperaturas algo mayores de forma que se aproxima notablemente a las propias del proceso C. El conjunto de ambos da lugar a una apariencia de continuidad en el espectro de desacomodación aún más acusada que la ya comentada debida a los propios procesos individuales.

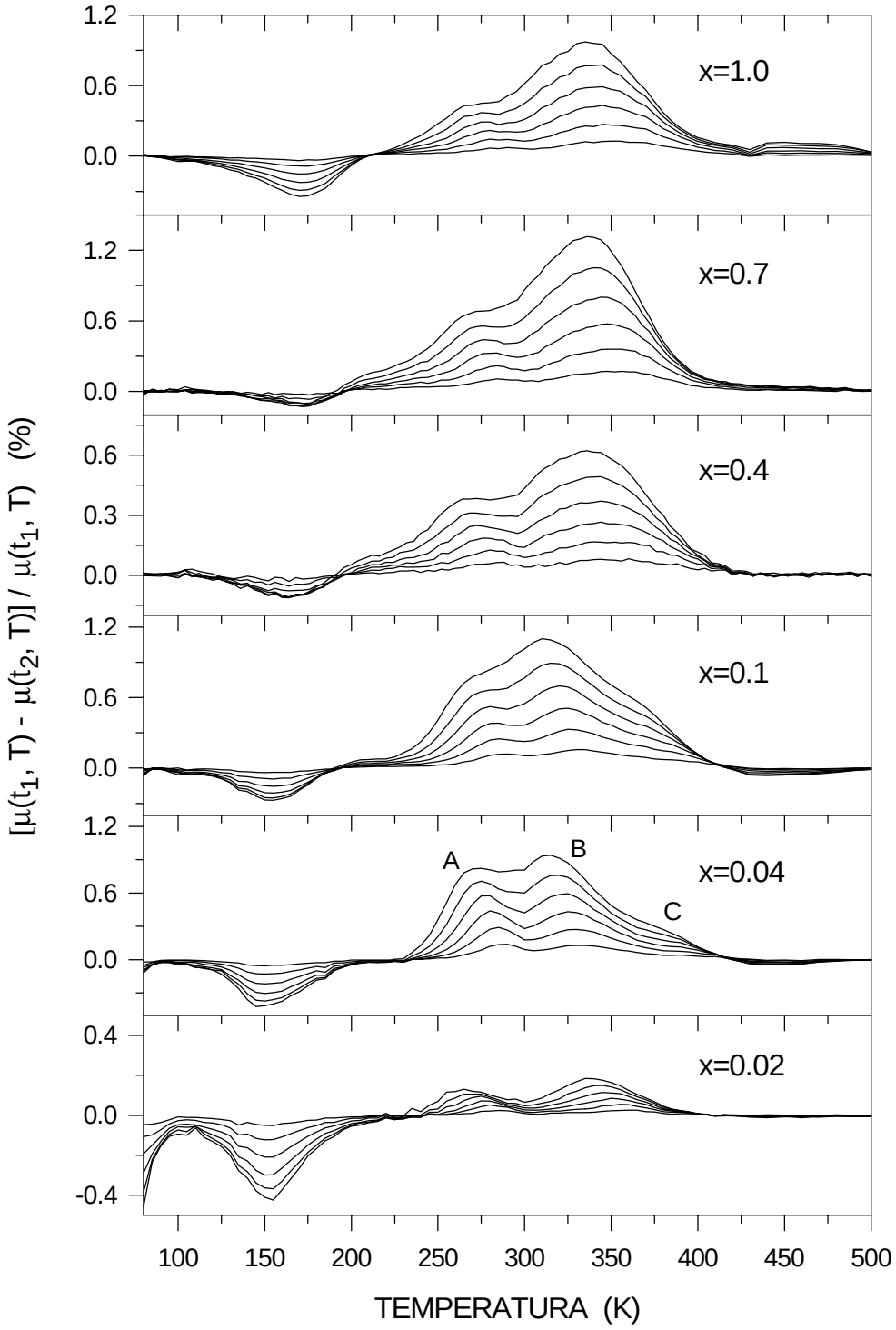

Figura 4-66 : Espectros de desacomodación para muestras dopadas con estaño ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, 1420ºC, aire)

Si seguimos incrementando la cantidad teórica de estaño en el material los procesos estudiados presentan un comportamiento muy

similar, sin que puedan apreciarse cambios significativos en los mismos. También es importante reseñar que en todas las muestras estudiadas surgen fenómenos de acomodación, a diferencia de las muestras sin dopar elaboradas en las mismas condiciones de presión parcial de oxígeno y temperatura. En concreto se observa un proceso de este tipo alrededor de los 160 K aunque también se extiende para un amplio rango de temperaturas. La temperatura de transición para la cual las isócronas pasan por cero se sitúa en torno a los 200 K. Cuando esta temperatura es algo inferior a este valor (por ejemplo para la muestra con x=0.7) permite apreciar un proceso de relajación anterior al proceso A. En cambio, cuando dicha temperatura de transición es algo superior a los 200 K dicho proceso no puede observarse y sólo se presenta el proceso de acomodación. En cualquier caso, no parece existir una relación directa entre el valor de esta temperatura y el contenido de estaño incorporado a la muestra. Además, también se observa otro fenómeno de acomodación para las muestras con menor cantidad de estaño en torno a la mínima temperatura accesible por nuestro sistema de medida. Al aumentar la cantidad de esta impureza el proceso desaparece de nuestro rango de temperaturas.

El comportamiento de las muestras sinterizadas en atmósfera de CO_2 es similar, si bien presenta ciertas diferencias tal y como puede comprobarse en la figura 4-67. En concreto, el proceso C sólo puede apreciarse en la muestra con menor contenido de estaño, mientras que el proceso A ve reducida su amplitud relativa con la adición de estaño de una forma aún más pronunciada que en la serie anterior, de manera que para las muestras con $x \geq 0.4$ resulta ser casi inapreciable aunque no desaparezca en su totalidad. Por otro lado, estas últimas presentan el proceso B desplazado hacia temperaturas más altas, al igual que ocurría para las muestras correspondientes elaboradas en aire. En cambio, y a diferencia de aquellas, se observa como la amplitud del proceso B decrece al incrementarse la cantidad de dopante hasta x=1.0, a la vez que en las tres se alcanza la temperatura de Curie a unos 480 K, tal y como ya se observó en las curvas de la permeabilidad inicial (figuras 4-44, 4-45 y 4-46). Finalmente debe hacerse notar que se detectan los mismos

fenómenos de acomodación ya estudiados en la serie anterior, si bien quedan muy reducidos para los contenidos más altos de estaño.

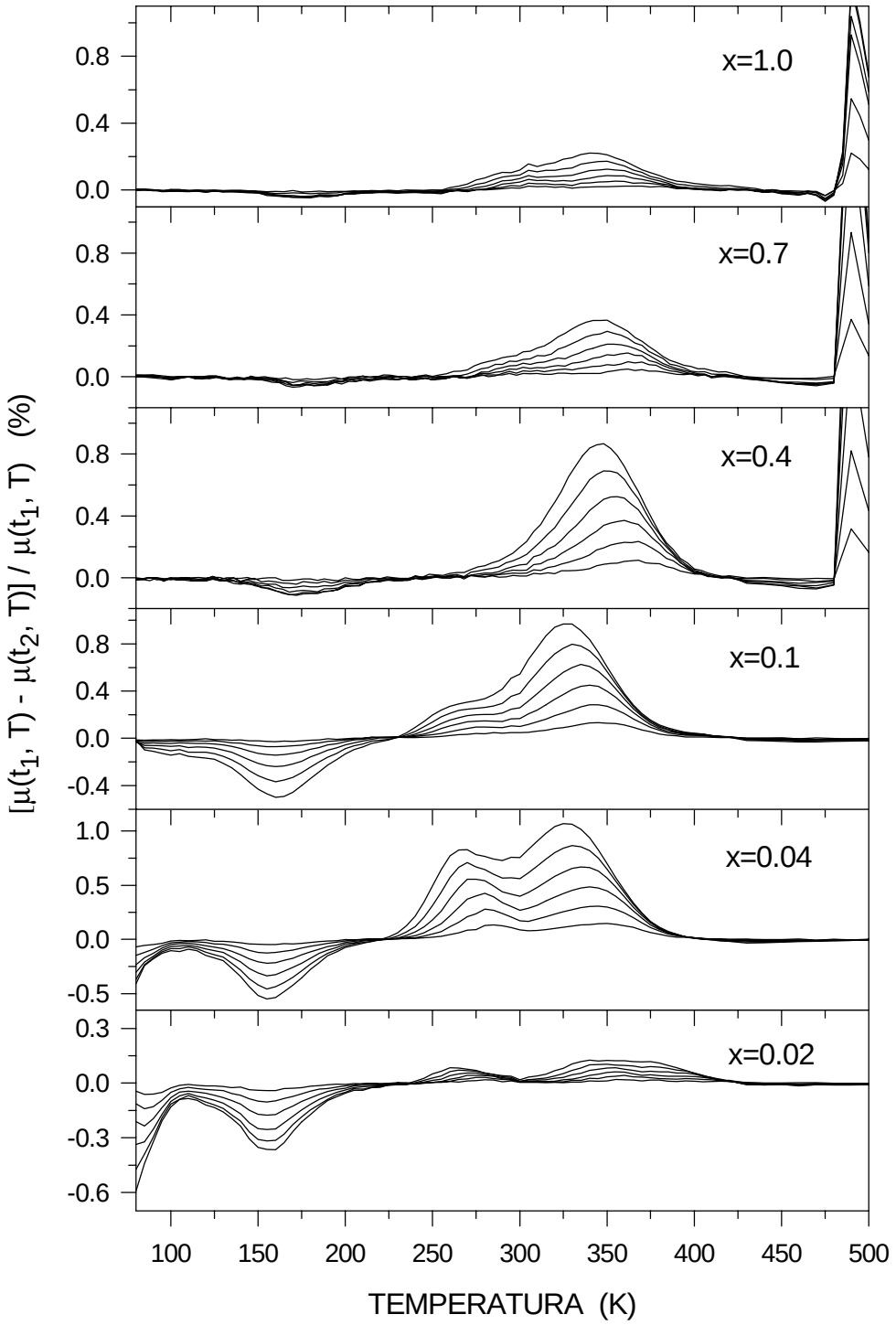

Figura 4-67 : Espectros de desacomodación para muestras dopadas con estaño ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, 1420ºC, CO_2)

4.5.3 - MUESTRAS DOPADAS CON SILICIO

Tal y como puede observarse en la figura 4-68, la sustitución de iones de hierro por iones de silicio en muestras sinterizadas en aire también da lugar a la aparición de fenómenos de desacomodación en torno a la temperatura ambiente. Si bien el origen de éstos debe ser de un tipo similar a los anteriormente estudiados para el dopaje con estaño, no puede asegurarse a priori que estemos ante los mismos procesos dadas las diferencias, fundamentalmente relacionadas con el radio iónico, que existen entre ambas impurezas.

Para la muestra con menor cantidad de silicio (x=0.03) se distingue un único pico de desacomodación, cuyo máximo se sitúa en torno a los 315 K, y dos fenómenos de acomodación en 118 K y 200 K. Al incrementarse la cantidad de sustituyente se aprecian ahora dos procesos de desacomodación muy extendidos en nuestro rango de temperaturas. Ambos fenómenos se desplazan ligeramente a temperaturas mayores a medida que se añade más cantidad de silicio a la mezcla de partida pasando de unos 280 K y 360 K respectivamente con x=0.07 hasta 315 K y 380 K para x=0.4. Finalmente, para la muestra con x=1.0 ambos quedan prácticamente cancelados, mientras que se alcanza la temperatura de Curie a unos 465 K. Nótese que este fenómeno, en el caso de la sustitución mediante estaño, sólo podía apreciarse en nuestro rango térmico para las muestras con mayor cantidad del mismo sinterizadas en CO_2, pero en ningún caso cuando la atmósfera de fabricación era aire.

En cuanto a los fenómenos de acomodación, cabe señalar que el encontrado a unos 200 K no sufre grandes variaciones al incrementarse el nivel de dopaje, mientras que el observado a temperaturas inferiores sí se ve afectado por este factor, no pudiendo ser detectado para $x \geq 0.2$. Con el fin de confirmar la dependencia observada en las muestras sin dopar de estos fenómenos con la frecuencia de medida, se escogió la muestra con x=0.07 para realizar diversas medidas de desacomodación variando dicha

frecuencia. Los resultados obtenidos muestran un comportamiento análogo al entonces observado, tal y como se aprecia en la figura 4-69.

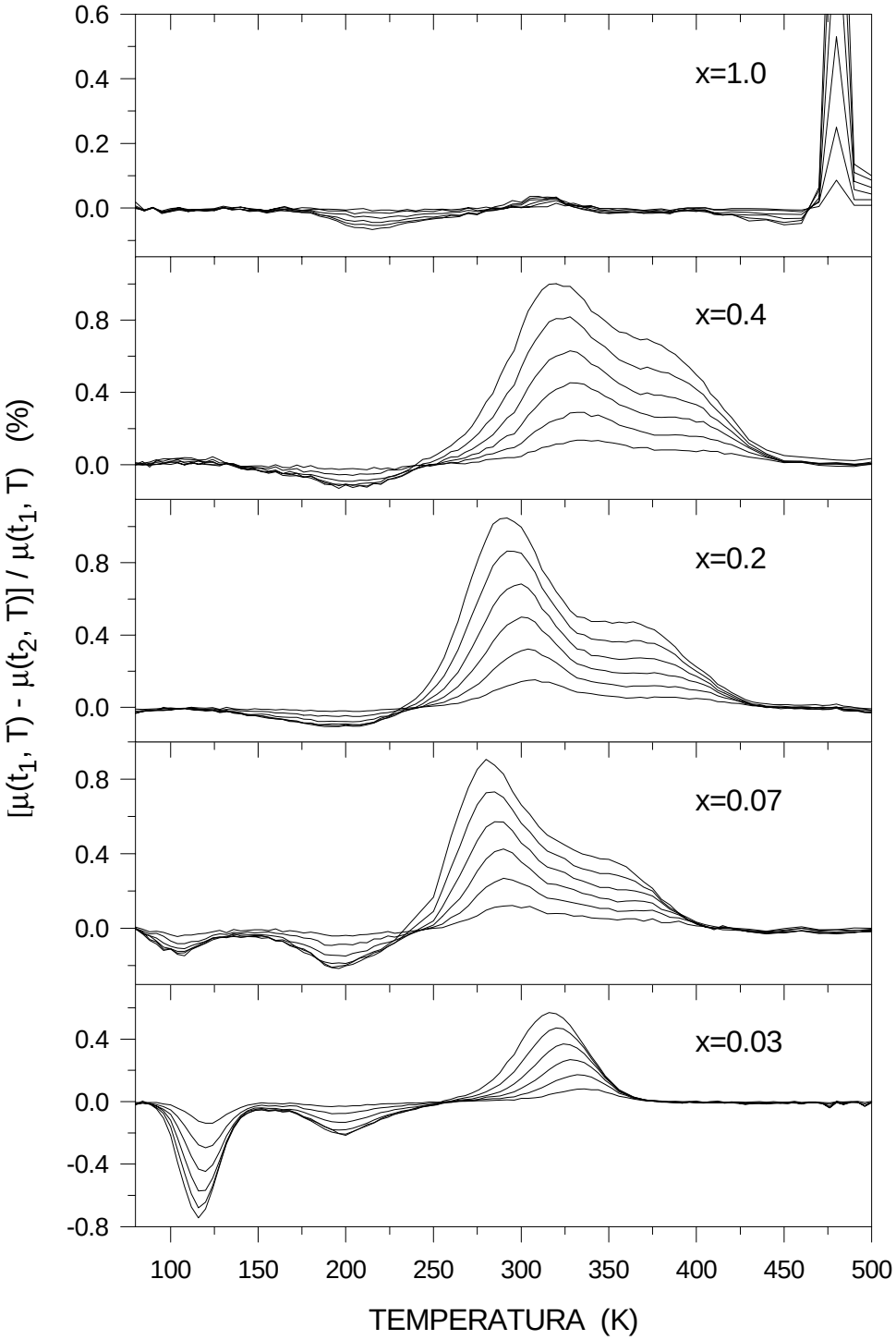

Figura 4-68 : Espectros de desacomodación para muestras dopadas con silicio ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, 1420ºC, aire)

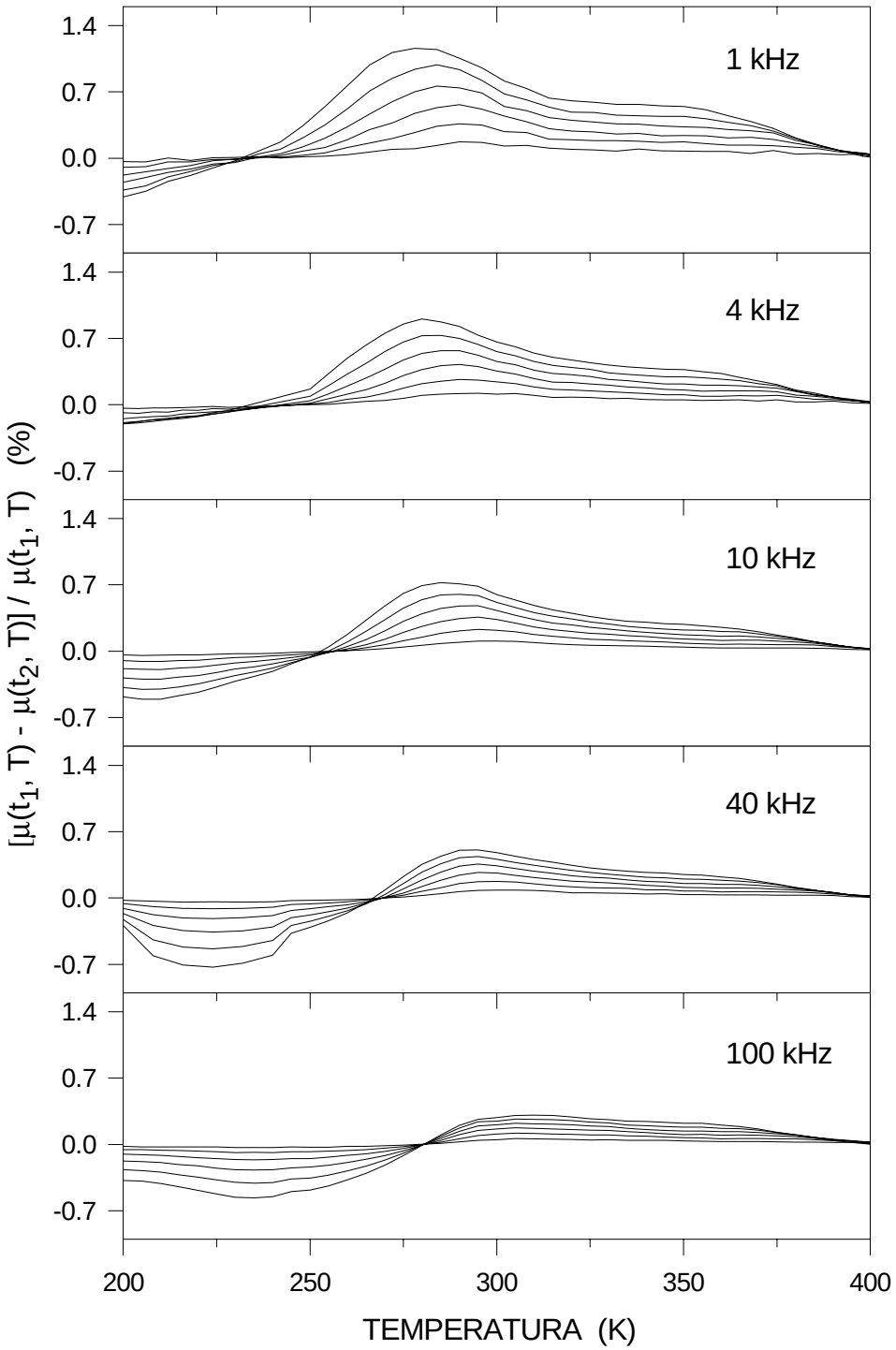

Figura 4-69 : Espectros de desacomodación para la muestra BY007S1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.07, 1420ºC, aire)

En concreto, se verifica que la temperatura a la cual las isócronas pasan por el valor cero, es decir, la temperatura de transición entre los

fenómenos de acomodación y desacomodación, aumenta al incrementarse la frecuencia de medida, pasando de unos 235 K a 1 kHz hasta unos 280 K para 100 kHz. Por este motivo, la amplitud relativa del proceso de desacomodación involucrado disminuye con la frecuencia, tal y como ocurría en las muestras sin dopar. En definitiva, se vuelve a poner de manifiesto que la aparición de fenómenos de acomodación no está únicamente relacionada con una determinada composición del material o un parámetro concreto de su fabricación, sino más bien en unas determinadas características microestructurales de la muestra derivadas de cualquiera de aquellos factores.

Los espectros de desacomodación obtenidos para la serie de muestras fabricada en atmósfera de CO_2 se presentan en la figura 4-70. En este caso, las diferentes muestras presentan un aspecto notablemente distinto entre sí, sin que pueda asegurarse de forma concluyente una determinada evolución de los diferentes procesos con el nivel de silicio añadido. A este hecho incide de forma muy importante el incremento que experimenta la temperatura de transición entre los fenómenos de acomodación y desacomodación (situada alrededor de 250 K) al aumentar la cantidad de silicio en la muestra, lo que dificulta enormemente el análisis del proceso de relajación asociado. Aún así, sí podemos apuntar para la muestra con x=0.03 la presencia de dos picos de desacomodación, cuyos máximos se sitúan en unos 265 K y 340 K cada uno, y de dos procesos de acomodación alrededor de 115 K y de 200 K. Al aumentar el contenido de silicio parecen tener lugar diferentes fenómenos. Por un lado, el primer proceso de desacomodación se atenúa progresivamente, a lo que sin duda contribuye el hecho ya comentado de la superposición del proceso de acomodación. Por otro lado, el segundo fenómeno de relajación podría suponerse que se desplaza a temperaturas inferiores, mientras para la muestra con x=0.2 se detecta un pequeño proceso en torno a los 400 K. Para contenidos de silicio mayores que éste los distintos procesos quedan cancelados en casi su totalidad, alcanzándose la temperatura de Curie dentro de nuestro rango de medida (475 K para la muestra con x=0.4 y 445 K para x=1.0).

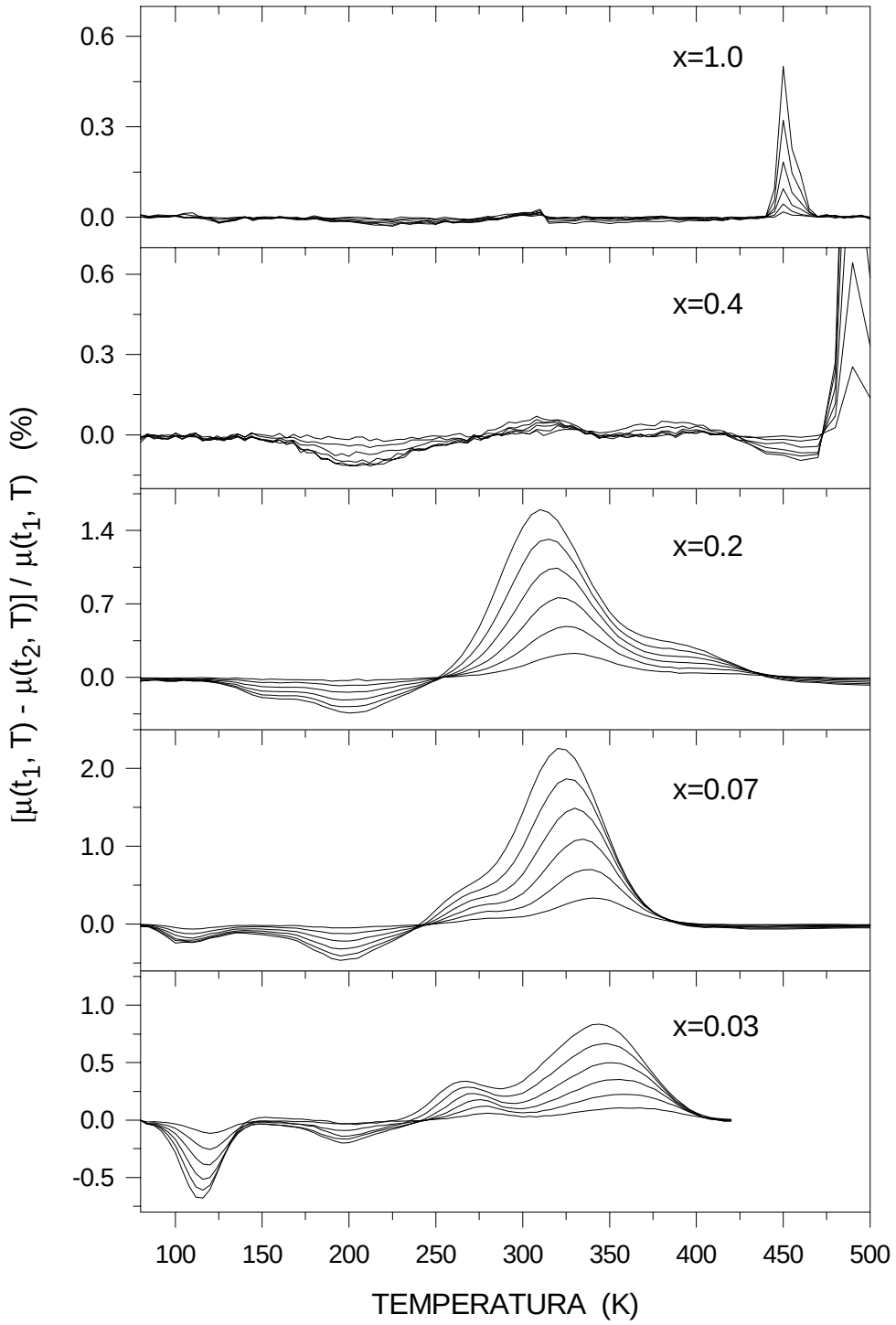

Figura 4-70 : Espectros de desacomodación para muestras dopadas con silicio ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, 1420ºC, CO_2)

Finalmente, debe comentarse que, excepto por lo anteriormente señalado, los procesos de acomodación evolucionan de forma similar a los

estudiados en las muestras fabricadas en aire y así el proceso encontrado en torno a 115 K no puede apreciarse para x≥0.2.

4.5.4 - MUESTRAS DOPADAS CON CALCIO

En las figuras 4-71 y 4-72 pueden observarse los espectros de desacomodación obtenidos para las series de muestras dopadas con calcio. A simple vista puede notarse como los resultados son de nuevo muy diferentes respecto a los obtenidos en muestras sin dopar o los obtenidos con las sustituciones tetravalentes anteriormente analizados. Es decir, se pone de manifiesto como la inclusión de un catión metálico en la red del granate, que por un lado tiene diferente valencia que el resto de cationes del YIG y por el otro presenta un tamaño mayor que todos ellos, tiene como consecuencia un comportamiento magnético del material notablemente diferente.

En la figura 4-71 se presentan los resultados obtenidos para muestras sinterizadas en atmósfera de aire. En este caso, no se detecta el proceso II situado a 130 K y en su lugar aparece un nuevo proceso situado a temperaturas inferiores, en concreto alrededor de la mínima accesible por nuestro equipo (80 K). Puede notarse como este proceso se desplaza a temperaturas inferiores a medida que aumenta el contenido de calcio en la muestra. Por otro lado, cabe destacar como en torno a 210 K y 275 K se intuyen nuevos procesos aunque con amplitudes excesivamente bajas para analizarse con nitidez. Además, estos procesos parecen atenuarse al incrementarse el contenido de calcio.

Los resultados obtenidos para la serie de muestras fabricada en CO_2 se presentan en la figura 4-72. Pueden observarse ciertas diferencias respecto a la figura 4-71, aunque los procesos involucrados sean los mismos. Así, en la muestra con menor dopaje de calcio (x=0.05) aparece únicamente el proceso de 210 K, esta vez con una amplitud notablemente superior a la mostrada en atmósfera de aire. Cuando aumenta el contenido

de calcio, la amplitud de este proceso disminuye y a la vez se aprecia el proceso a temperaturas inferiores (ahora en torno a 100 K) que desaparece de nuestro rango de temperaturas para x=0.2, probablemente debido a un desplazamiento a temperaturas menores tal y como sucedía en la atmósfera de aire. Además también se detecta el proceso alrededor de 275 K cuando el contenido de calcio es al menos de 0.1 por fórmula unidad.

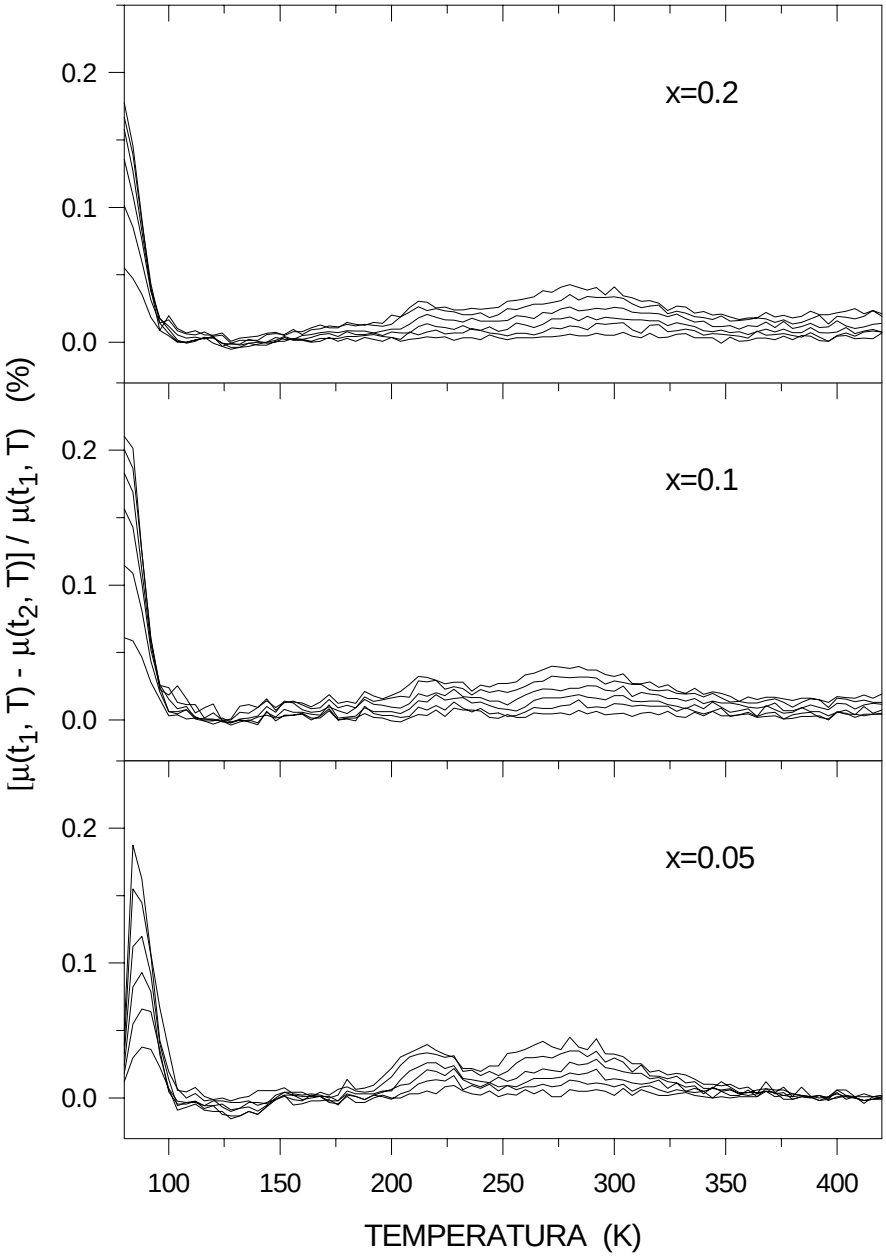

Figura 4-71 : Espectros de desacomodación para muestras dopadas con calcio ($Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$, 1420ºC, aire)

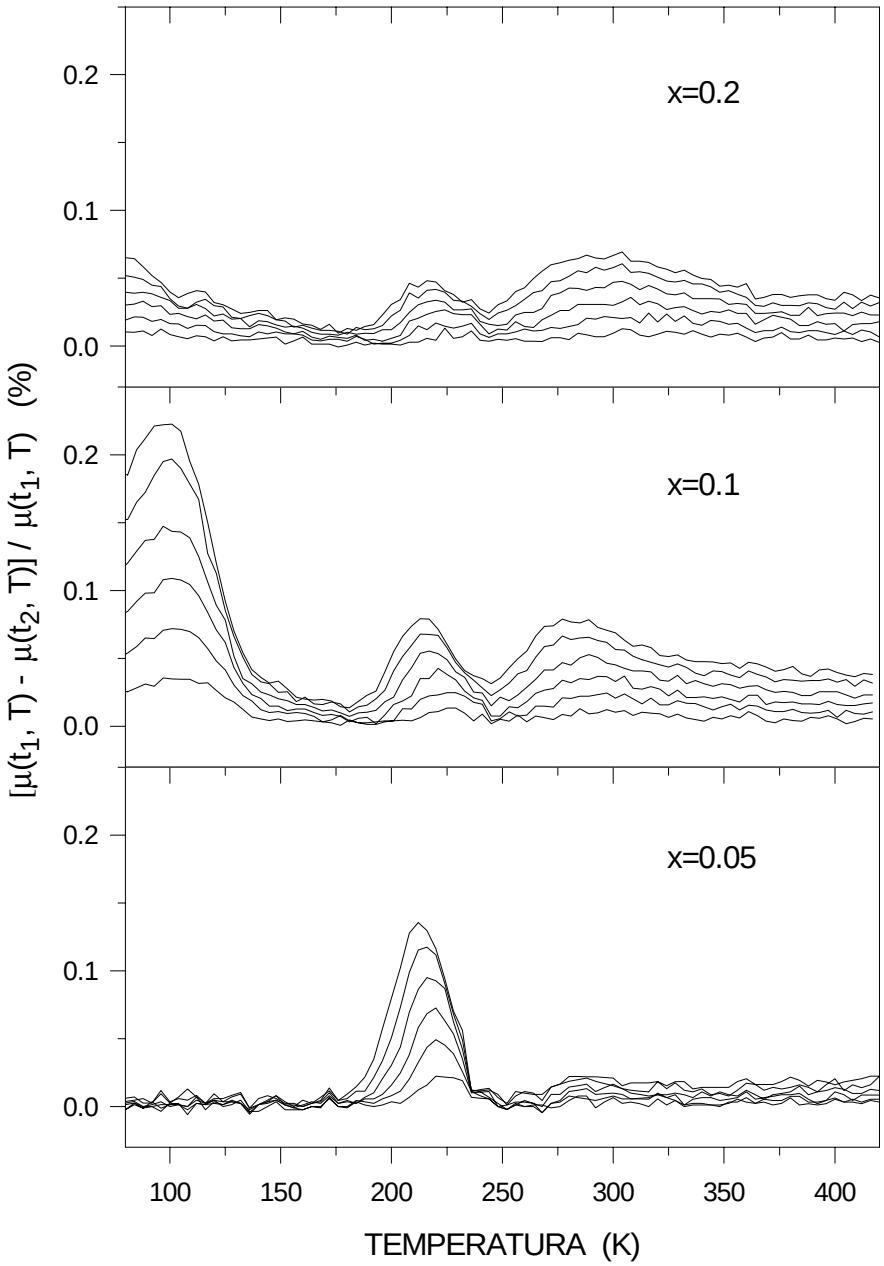

Figura 4-72 : Espectros de desacomodación para muestras dopadas con calcio ($Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12}$, 1420ºC, CO_2)

5

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

5.1 - RESULTADOS PREVIOS EN FERRITAS ESPINELAS

Las teorías expuestas en el capítulo 1 sobre los mecanismos microscópicos que dan lugar a los fenómenos de desacomodación magnética, tienen su origen en los numerosos trabajos que estudian tales fenómenos en materiales con una estructura cúbica simple como son las ferritas espinela (Kronmüller, 1977, 1980 ; Walz, 1979, 1982, 1990, 1994 ; de Francisco, 1987a, 1988, 1989 ; Rivas, 1987 ; Bendimya, 1996 ; Alejos, 1997). Por este motivo, es muy común en la literatura que al estudiar este tipo de medidas en otros materiales (Hernández, 1997) se evalúen los resultados obtenidos tomando como referencia aquellos propios de la magnetita. Por otro lado, este análisis comparativo puede servir para distinguir la presencia de una cierta cantidad de fase magnetita en el material en estudio, fenómeno muy común en materiales ferrimagnéticos. Teniendo estas ideas presentes parece razonable hacer lo propio en nuestro caso y para ello resulta conveniente un breve repaso de los procesos característicos de la desacomodación en ferritas espinela.

Como es bien sabido, la composición de las ferritas espinela es $Me^{2+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, en la cual los átomos de oxígeno se disponen según una estructura cúbica centrada en caras, mientras que los cationes metálicos se sitúan en lugares intersticiales. En la celdilla unidad de esta estructura hay 64 lugares tetraédricos (lugares A) de los cuales hay 8 ocupados, y 32 lugares octaédricos o lugares B, estando 16 de ellos ocupados. Cuando el catión metálico divalente ocupa los lugares tetraédricos la ferrita se dice normal, como por ejemplo la ferrita de Zn, mientras que si se encuentran

en los lugares octaédricos la espinela es inversa, como en el caso de la ferrita de Ni. Además, hay que señalar que la red espinela permite una gran concentración de vacantes catiónicas, la cual aumenta al reducirse el contenido de cationes divalentes Fe^{2+}, ya sea por disminución de la temperatura de sinterización, o bien por aumento de la presión parcial de oxígeno.

En el modelo de un ión, los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} tienen respectivamente los términos espectroscópicos $^6S_{5/2}$ y $^5D_4$, debido a sus estados electrónicos $3d^5$ y $3d^6$. Por ello, el ión Fe^{3+} tiene momento angular orbital nulo, siendo L=2 para el Fe^{2+}. De este modo, el momento angular de los cationes ferrosos no queda bloqueado por el campo cristalino y en consecuencia introducirán un término de anisotropía magnética debido al acoplamiento spin-órbita. Por lo tanto, el intercambio de un electrón, denominado *hopping* electrónico, entre un catión Fe^{3+} y uno Fe^{2+} constituye una variación de la anisotropía magnética local, lo cual, por interacción magnetocristalina, puede dar lugar a una reducción de la movilidad de las paredes de Bloch y por lo tanto inducir *after-effect* magnético. En cualquier caso, la posición del ión ferroso debe ser la adecuada para permitir esta transferencia electrónica a través de una barrera de potencial, ya sea por efecto túnel o por *hopping*. En las figuras 5-1 y 5-2 se presentan los procesos de desacomodación característicos de las ferritas espinela, que pueden resumirse en los siguientes fenómenos :

- En el intervalo de temperaturas 4 K - 20 K se presenta una relajación de tipo logarítmico que se asocia a un efecto túnel electrónico.

- A unos 30 K tiene lugar un proceso tipo Debye debido a una reorganización de corto alcance de los estados electrónicos de los cationes Fe^{3+} y Fe^{2+} con una energía de activación estimada en 0.075 eV y una constante de tiempo $\tau_0=10^{-12}$ s.

- En el intervalo 50 K - 125 K se produce *hopping* electrónico térmicamente activado entre los iones Fe^{3+} y Fe^{2+}, asociándose a

una relajación de tipo logarítmico con una energía de activación de unos 0.15 eV y una constante de tiempo $\tau_0=3\cdot10^{-14}$ s. Existen algunos estudios (Walz, 1990 ; Blythe, 1993) que demuestran que estas relajaciones logarítmicas deben considerarse como una distribución continua de procesos tipo Debye. Adicionalmente, a 125 K tiene lugar la denominada transición de Verwey en la que estos materiales pasan de tener estructura romboédrica a simetría cúbica, lo que da lugar a un gran incremento de la permeabilidad inicial de la muestra en la región de dicha transición.

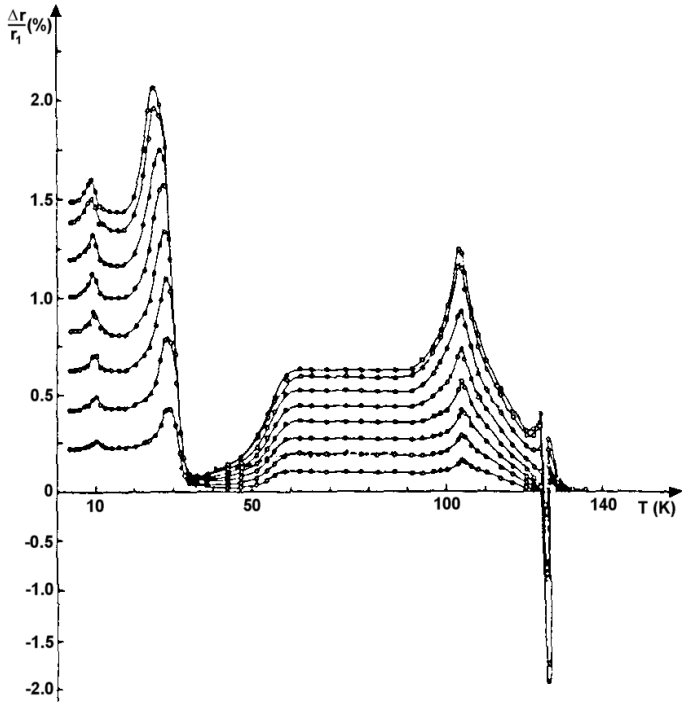

Figura 5-1 : Desacomodación en magnetita a bajas temperaturas (Walz, 1979)

- En la región térmica en torno a temperatura ambiente los procesos de *after-effect* se deben a la presencia en la estructura de vacantes catiónicas que inducen configuraciones locales de anisotropía (Walz, 1982), por lo cual la amplitud de estos procesos varía con el contenido de vacantes inducidas en el proceso de sinterización. De esta forma, el salto de iones Fe^{2+} a vacantes octaédricas, modifica su eje local de simetría trigonal variando de este modo la anisotropía inducida en el material. Este fenómeno da lugar a un

proceso de relajación, que en la literatura es conocido como proceso III, que se manifiesta a unos 300 K en la magnetita y se ajusta satisfactoriamente mediante dos procesos tipo Debye con constantes de tiempo $\tau_0=3\cdot10^{-13}$ s. y energías de activación $Q_1=0.82$ eV y $Q_2=0.87$ eV, según el salto se produzca en un octante que posea o no un electrón de conducción. Debe tenerse en cuenta que la energía de formación de una vacante aumenta con la carga eléctrica, por lo que serán más favorables las vacantes de iones ferrosos que de cationes trivalentes. Por otro lado, en estos materiales las posiciones tetraédricas presentan simetría cúbica, por lo que las vacantes en dichos lugares no intervendrán en la desacomodación.

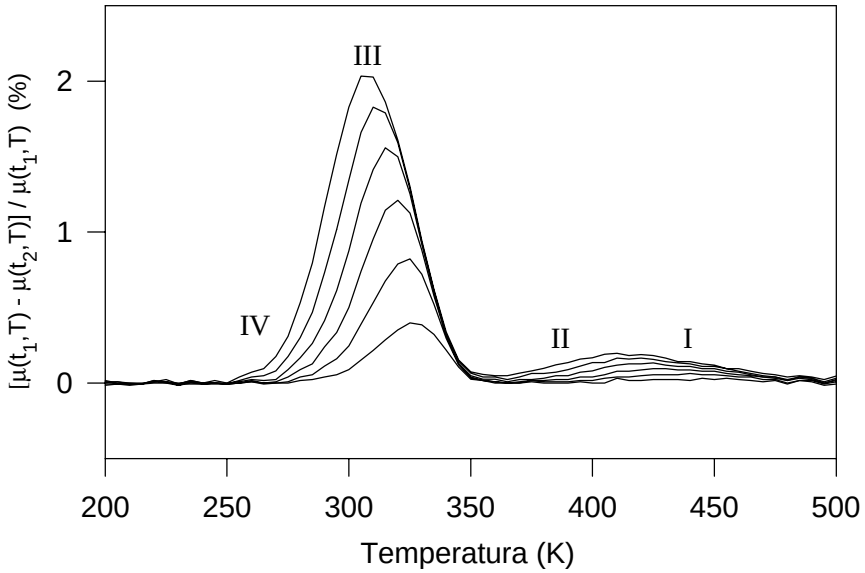

Figura 5-2 : Procesos de desacomodación en magnetita no estequiométrica

También cabe destacar que cuando se realizan sustituciones de cationes de hierro por otros metales como el Zn^{2+} que se sitúa en posiciones tetraédricas, aparecen los denominados procesos IV. Estos fenómenos se deben igualmente a saltos de iones ferrosos a vacantes octaédricas pero teniendo en cuenta que su entorno está modificado por la presencia de un ión de menor carga en una posición tetraédrica adyacente. Dicho ión, en consecuencia, generará un potencial electrostático menor que el creado por un

ión Fe^{3+} por lo que los saltos iónicos responsables de estos procesos necesitarán de una energía menor para llevarse a cabo (Torres, 1991). Dicho de otra forma, los procesos tipo IV se manifestarán a temperaturas algo menores que los procesos tipo III. Con otro tipo de sustituciones como son las de Al^{3+} se ha observado una dispersión del proceso III debido a una superposición de procesos Debye, dando la apariencia de un espectro continuo. Este comportamiento se ha justificado (Alejos, 1997) teniendo en cuenta la presencia de dichos iones en posiciones octaédricas y sus posibles disposiciones, lo que da lugar a diferentes interacciones con los cationes ferrosos que participan en los saltos iónicos comentados.

- En la región de altas temperaturas los fenómenos involucrados se asocian a fenómenos de difusión de largo alcance. Así, a unos 380 K se presenta un proceso (proceso II), que ha sido descrito en ferritas de manganeso (Walz, 1976) y que se atribuye a la formación de pares Fe^{2+}-Mn^{3+} por efecto Jahn-Teller (Slick, 1982). Finalmente, cabe señalar que en algunas ocasiones (Rivas, 1979) se han medido fenómenos de desacomodación magnética en temperaturas intermedias entre las regiones II y III (región IIa), que se asocian a la difusión de cationes divalentes a través de las vacantes de la red cristalina. Por otro lado, en torno a los 450 K se presenta un nuevo proceso (proceso I) cuya descripción se antoja muy compleja, y se relaciona con fenómenos de difusión de vacantes.

5.2 - ANALISIS DE ESPECTROS DE ISOCRONAS

Tal y como se comentó en el capítulo 1 de esta memoria, la construcción de las curvas isócronas a partir de las curvas isotermas obtenidas como resultado del proceso de medida de la desacomodación magnética, es el método más adecuado para distinguir los diferentes

procesos de relajación y obtener sus parámetros característicos. Existen diversas técnicas para extraer los parámetros que definen un proceso de desacomodación a partir de una señal s(t) variable con el tiempo, que, en principio, puede suponerse de forma multiexponencial :

$$s(t) = s_\infty + \sum_i \Delta s_i \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_i}\right) \qquad (5.1)$$

siendo s_∞ el valor final de la señal completamente relajada y τ_i las constantes de tiempo que dependen de la temperatura a la cual tiene lugar el proceso según la ecuación de Arrhenius :

$$\tau_i = \tau_{0i} \cdot \exp\left(\frac{Q_i}{k_B T}\right) \qquad (5.2)$$

donde T es la temperatura absoluta, k_B es la contante de Boltzmann, Q_i la energía de activación del proceso de relajación *i* y τ_{0i} el denominado factor preexponencial. De esta forma, y dado un determinado espectro de desacomodación, puede realizarse su ajuste suponiendo una superposición de procesos exponenciales independientes entre sí. Esta técnica ha sido frecuentemente utilizada en la literatura dando lugar a resultados muy satisfactorios (Hernández-Gómez, 1999 ; Alejos, 1999).

En otras situaciones esta técnica no es adecuada y es necesario realizar un planteamiento más general suponiendo que los procesos de relajación en estudio se caracterizan por una distribución de constantes de tiempo p(τ) y, asociada a ella, una distribución de energías de activación p(Q) (véase 1.3.4.1). En un trabajo previo (Castro, 1994) se muestra como obtener una primera aproximación para esta función p(Q). El primer paso consiste en establecer una relación entre el eje de temperaturas de la representación de curvas isócronas y el eje de energías de activación sobre el que se representará la función p(Q). Dada una cierta temperatura para la cual se observa desacomodación, existirá un rango de energías de activación que definan ese fenómeno. Se puede, entonces, asociar esa temperatura con un valor representativo de este rango de energías. En

particular, se toma para dicho valor una energía tal que un proceso de tipo Debye caracterizado por ésta presente un máximo de la función de porcentaje de desacomodación a tal temperatura. Esta relación es, por tanto, diferente según la curva isócrona que se vaya a utilizar para realizar la estimación y dependerá del factor preexponencial considerado.

Teniendo en cuenta que los procesos tipo Debye presentan un máximo cuando se verifica la relación:

$$\tau_{max} = \frac{t_2 - t_1}{\ln(t_2 / t_1)} \tag{5.3}$$

y si se toma, por ejemplo, la última isócrona de nuestras gráficas (t_2=128 s., t_1=2 s.) se tendría, según (5.3), que $\tau_{max}\approx 30$ s., por lo que, con un valor de $\tau_0=3.10^{-13}$ s., la relación entre temperaturas y energías de activación se define como:

$$Q = 32.2 \cdot k_B T \tag{5.4}$$

Una vez obtenida esta relación los autores mencionados demuestran que, como primera aproximación, la función de distribución p(Q) es proporcional a los valores de la curva isócrona en estudio, es decir, a la función $\Delta\mu(t_1,t_2,Q)/\mu(t_1,Q)$, definida a través de la relación (5.4).

Por otra parte, si para una determinada isócrona, caracterizada por un índice $\alpha=t_2/t_1$, calculamos la integral:

$$I(\alpha) = \int_0^\infty \Delta\mu(t_1, \alpha t_1, T)\, d\left(1 / K_B T\right) \tag{5.5}$$

puede comprobarse (Alejos, 1997) que el resultado se aproxima correctamente a la expresión :

$$I(\alpha) \approx \left(\mu_0 - \mu_\infty\right)\int_0^\infty \frac{p(Q)}{Q}\, dQ \ln\alpha \tag{5.6}$$

donde μ_0-μ_∞ correspondería a la amplitud del proceso de relajación. Con estas premisas, y tomando un valor del factor preexponencial τ_0 del orden de 10^{-13} s. (como es usual en la literatura para nuestro rango de temperaturas), disponemos de todas las herramientas para realizar el ajuste realizando los siguientes pasos :

1. Con el espectro de isócronas experimental se puede obtener el valor de Q asociado a cada temperatura a través de (5.4) para la última isócrona o de la expresión correspondiente si es otra la elegida.

2. A partir de estos valores de Q, y teniendo en cuenta que p(Q) es proporcional a la curva isócrona según se ha dicho anteriormente, puede construirse una distribución de energías de activación $p_0(Q)$ imponiendo simultáneamente la condición de normalización. De esta forma, en una primera aproximación se tendrá:

$$p_0(Q) = \frac{\Delta\mu(t_1, \alpha t_1, T)}{\mu(t_1, T)} \cdot \frac{1}{\int_0^\infty \frac{\Delta\mu(t_1, \alpha t_1, T)}{\mu(t_1, T)} dT} \qquad (5.7)$$

3. Con la función de distribución así construida se obtiene de (5.6) la amplitud del proceso de relajación (μ_0-μ_∞).

4. Con los valores obtenidos para la amplitud y la distribución de energías de activación puede construirse el espectro de isócronas teórico asociado $\Delta\mu^*(t_1, \alpha t_1, T) / \mu^*(t_1, T)$.

5. Finalmente, comparando los espectros teórico y experimental se puede mejorar el resultado mediante un método iterativo que vaya disminuyendo la diferencia entre ambos. Para ello se define:

$$\Delta p_n(Q) = p_0(Q) - \frac{\Delta\mu^*(t_1, \alpha t_1, T)}{\mu^*(t_1, T)} \cdot \frac{1}{\int_0^\infty \frac{\Delta\mu^*(t_1, \alpha t_1, T)}{\mu^*(t_1, T)} dT} \qquad (5.8)$$

y se calcula la nueva función de distribución mediante:

$$p_{n+1}(Q) = p_n(Q) + \Delta p_n(Q) \qquad (5.9)$$

Con esta función se repetiría el proceso desde el tercer paso hasta que la diferencia entre el espectro experimental y el teórico finalmente obtenido sea lo suficientemente pequeña.

En este capítulo se mostrarán los ajustes así realizados para algunas de las muestras más significativas, teniendo en cuenta que en muchas de ellas, la presencia de procesos de acomodación impide alcanzar resultados óptimos, como sería deseable.

5.3 - DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Tras haber mostrado los espectros de desacomodación representados en forma de isócronas y haber expuesto la técnica seguida para el análisis de los mismos, resulta conveniente realizar algunas consideraciones sobre el origen de los procesos de relajación encontrados. Para ello, dividiremos nuestro estudio en dos bloques, correspondientes, por un lado a las muestras sin dopar y por el otro a aquellas dopadas, ya sea con estaño, con silicio o con calcio. En ambos, se dejará patente la influencia que tiene la frecuencia de medida sobre el aspecto final del espectro de desacomodación.

5.3.1 - MUESTRAS SIN DOPAR

En la figura 5-3 se muestra la distribución de energías de activación para la serie de muestras de YIGs estequiométricos sinterizados en aire,

mientras en la figura 5-4 puede apreciarse el espectro de isócronas al que dicha distribución da lugar, comparado con el experimental obtenido en nuestro equipo. De la comparación de ambos puede deducirse que el ajuste es satisfactorio y que las energías de activación encontradas dan cuenta de los fenómenos de *after-effect* presentes en el rango de temperaturas analizado.

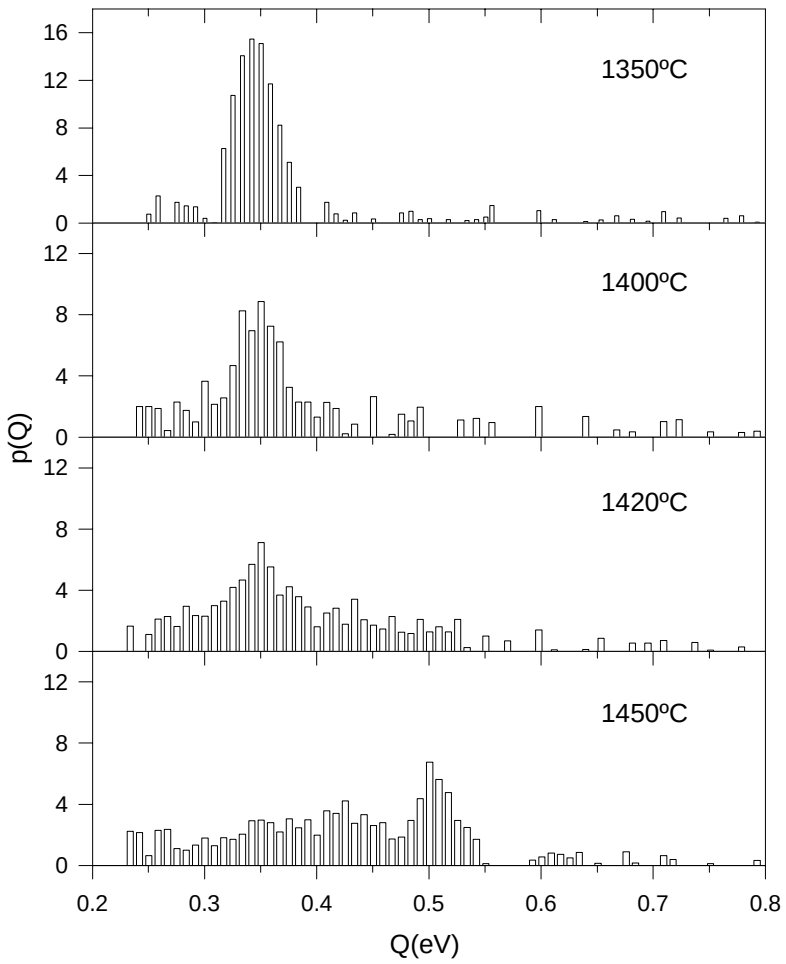

Figura 5-3 : Distribución de energías de activación para la serie de YIGs sinterizados en aire

Para la muestra sinterizada a 1350ºC se observa la presencia del pico II cuyo ajuste corresponde a una distribución de energías en torno a 0.35 eV aunque no lo suficientemente estrecha como para que pueda considerarse un único proceso Debye con dicha energía. Cuando la temperatura de sinterización aumenta, el espectro se va ensanchando, de forma que se requiere de energías de activación por un lado menores de

0.3 eV y por el otro mayores que 0.4 eV, hasta que para la muestra sinterizada a 1450ºC se observa su máximo centrado en 0.5 eV.

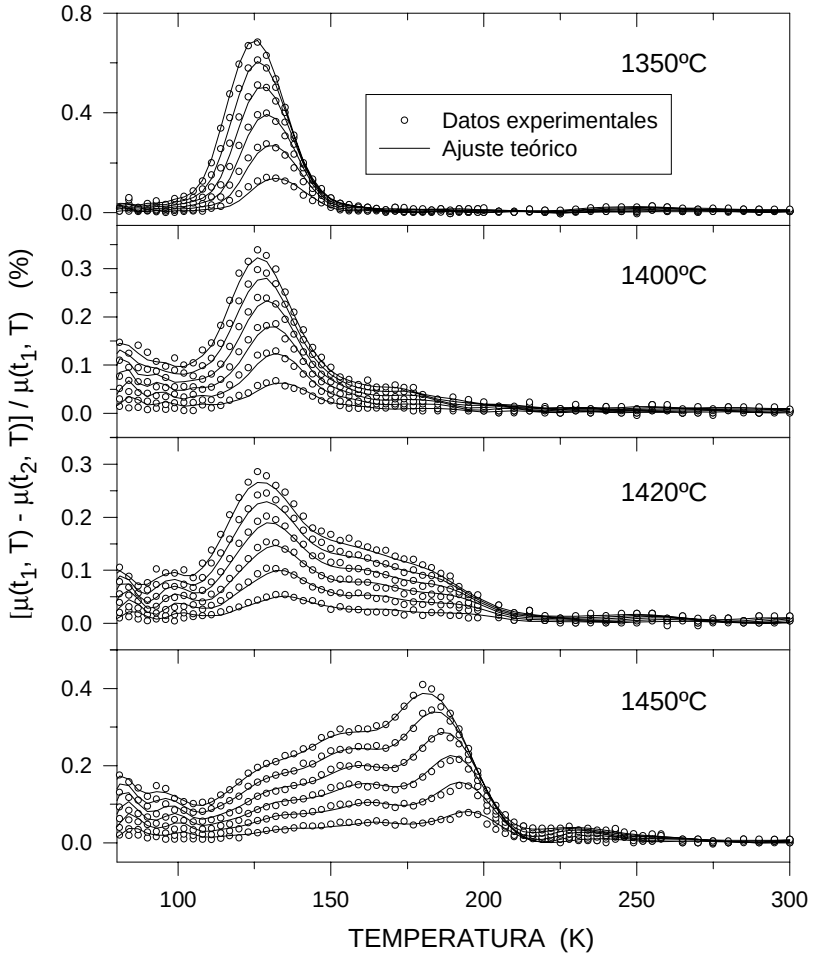

Figura 5-4 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la serie de YIGs sinterizados en aire

Para poder justificar estos fenómenos hemos de asumir, en primer lugar, que de acuerdo con los diagramas de fase vistos en el capítulo 2, la estructura del granate es deficiente en oxígeno. Este hecho ha podido comprobarse en los termogramas mostrados en el capítulo anterior, en los que los cambios de masa en función de la temperatura se atribuyen a pérdidas de oxígeno que dan lugar a la formación de vacantes de oxígeno en la red del granate (Metselaar, 1977). La concentración de dichas vacantes aumentará al disminuir la presión parcial de oxígeno o al aumentar la temperatura de sinterizado. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que estas vacantes se comportarán como centros de carga positiva

en la red y, por lo tanto, pueden atrapar o no electrones. De esta forma puede suponerse, en relación con la red neutra del granate, la presencia de vacantes doblemente ionizadas ($V_O^{\bullet\bullet}$, sin ningún electrón atrapado), simplemente ionizadas ($V_O^{\bullet}$, con un electrón atrapado) o neutras (V_O, con dos electrones atrapados), siguiendo la notación de Kröger-Vink (Kröger, 1956).

Las vacantes neutras y las simplemente ionizadas pueden ionizarse y actuar como elementos donores, de forma que las vacantes de oxígeno pueden describirse como complejos donores según las siguientes reacciones (Larsen, 1973) :

$$[n\ Fe^{3+}{*}V_0] \leftrightarrow [(n - 1)\ Fe^{3+}{*}Fe^{2+}{*}V_0^{\bullet}] \qquad (5.10)$$

$$[n\ Fe^{3+}{*}V_0^{\bullet}] \leftrightarrow [(n - 1)\ Fe^{3+}{*}Fe^{2+}{*}V_0^{\bullet\bullet}] \qquad (5.11)$$

donde la notación empleada hace referencia a que el electrón se mueve en la esfera de coordinación de *n* iones de hierro alrededor de una vacante de oxígeno.

Por otro lado, y tal y como se vio en el capítulo 2, las posiciones octaédricas se caracterizan, al igual que en el caso de la magnetita, por un campo de simetría trigonal, cuyo eje de simetría coincide con uno de los ejes [111], lo que conduce a que el estado fundamental sea un orbital doblete (ver 1.4). Por lo tanto, para un ión con un momento angular no bloqueado ($L \neq 0$), como es el caso del ión ferroso, la interacción de canje y la de spin-órbita operarán en el doblete para producir un nuevo estado fundamental que es anisotrópico, con una energía de anisotropía del orden del parámetro de spin-órbita λ. Es decir, el estado fundamental del ión Fe^{2+} en el YIG es anisotrópico con al menos cuatro posiciones octaédricas no equivalentes, cada una con su eje de simetría a lo largo de los diferentes ejes [111] (Hunt, 1966, 1967). En la figura 5-5 puede verse esta disposición trigonal de los aniones de oxígeno en torno a las posiciones octaédricas.

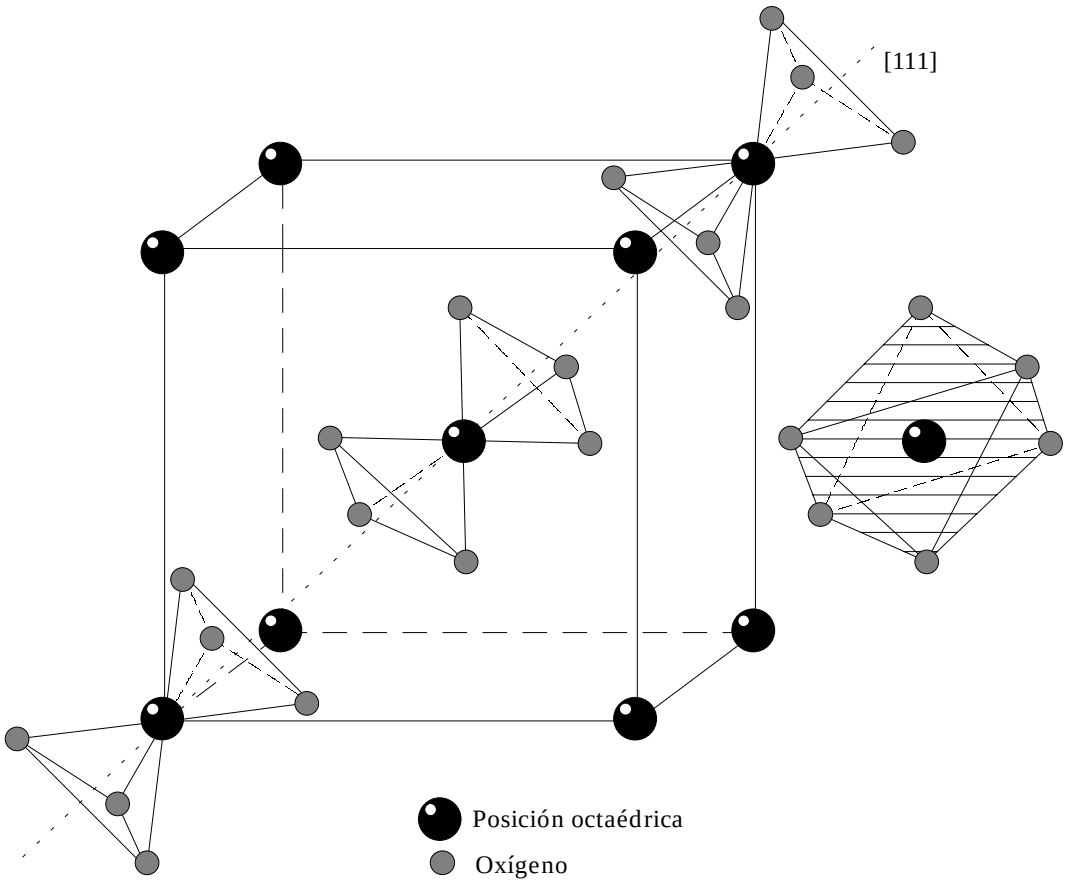

Figura 5-5 : Disposición trigonal de los iones de oxígeno alrededor de uno de los cuatro ejes de simetría [111] en un octante de la celda unidad. A la derecha se ha duplicado la posición central para mostrar con más claridad la configuración octaédrica

Además, debe tenerse en cuenta que el campo cristalino creado por los iones oxígeno que forman las posiciones octaédricas no es perfectamente cúbico, sino que, tal y como se vio en el capítulo 2, los octaedros están distorsionados dando lugar a posiciones octaédricas energéticamente no equivalentes por simple rotación de los mismos. En definitiva, resulta evidente que la distribución de equilibrio de los iones ferrosos en dichas posiciones octaédricas depende de la dirección de la magnetización. Por lo tanto, tras un cambio de ésta, como ocurre al realizar un fenómeno de desimanación, tendrá lugar una redistribución de dichos iones a través de transiciones electrónicas de Fe^{3+} a Fe^{2+}, provocando una disminución de la energía y la formación de anisotropía inducida. Estas transiciones de electrones 3d corresponden a procesos de

difusión térmicamente activados y por lo tanto gobernados por una cierta energía de activación, lo que hará que aparezcan fenómenos de desacomodación. Por lo tanto, en nuestro caso, cabe asociar el proceso II a las transiciones electrónicas entre iones ferrosos y férricos en posiciones octaédricas. Las energías de activación encontradas (alrededor de 0.35 eV) coinciden con las sugeridas por otros autores en medidas similares de desacomodación (Torres, 1994b, 1997b), o incluso en otro tipo de medidas como conductividad eléctrica (Hunt, 1967 ; Fontana, 1971), variación de tanδ (Merceron, 1977), movilidad de las paredes entre dominios (Enz, 1968a) o medida de la permeabilidad inicial compleja (Verweel, 1960 ; Merceron, 1983) y del factor de pérdidas magnéticas μ'' / μ_0 (Epstein, 1959).

En nuestros resultados experimentales se muestra que ni tan siquiera para la muestra fabricada a menor temperatura (1350ºC), en la que el proceso II aparece más estrecho, pueden ajustarse los fenómenos de desacomodación encontrados por un único proceso tipo Debye, y en su lugar es necesario una distribución de ellos más o menos ancha. Este hecho parece razonable teniendo en cuenta que no sólo hay posiciones energéticamente diferentes por la existencia de una simetría trigonal, sino también por la deformación de los poliedros que forman los iones de oxígeno. En definitiva, dada una cierta posición octaédrica, existirán diversas posiciones accesibles mediante saltos de barreras de potencial que difieren entre sí en pequeñas cantidades. Otros autores han propuesto una idea similar al realizar medidas experimentales de conductividad y de histéresis rotacional (Hunt, 1967 ; Broese van Groenou, 1967) llegando a la conclusión de que para explicar los fenómenos hallados era imprescindible recurrir a una distribución de tiempos de relajación.

Por otro lado, y tal y como se comentó en el capítulo 4, al aumentar la temperatura de sinterización aparecen procesos a temperaturas superiores cuyo máximo se centra sobre los 180 K aunque se extienden en un amplio rango térmico. Tal y como vimos en las expresiones (5.10) y (5.11), las vacantes de oxígeno pueden actuar como centros donores de electrones y como centros de captura de electrones según sean neutras o ionizadas. La migración de estas vacantes ha sido propuesta como una

fuente de procesos de desacomodación en YIG por otros autores, ya sea en medidas similares a la nuestra (Torres, 1997b) o en la denominada desacomodación fotoinducida (Hisatake, 1992, 1994). Cabría pensar, por lo tanto, en la posible existencia de tres procesos diferenciados debidos a los tres tipos de vacantes $V_O^{\bullet\bullet}$, $V_O^{\bullet}$ y V_O. Sin embargo, la migración de estas vacantes debe ser más complicada que un simple proceso exponencial y además estos tres tipos están muy relacionados unos con otros lo que conduce a la idea de un pico de desacomodación aunque muy ensanchado. En nuestro caso, al aumentar la temperatura de sinterización disminuye la amplitud del proceso II y aumentan los producidos a temperaturas superiores, por lo que cabe pensar que las reacciones (5.10) y (5.11) tienden a favorecer la presencia de vacantes simplemente ionizadas o neutras. Por ello, las vacantes se comportarían como centros de captura de electrones, disminuyendo por tanto la cantidad de iones ferrosos. De esta forma, la amplitud del proceso II se reduciría y, debido a la migración de dichas vacantes, aparecerían los procesos que se aprecian desde los 150 K correspondiendo a energías de activación entre 0.4 y 0.55 eV. Dichos procesos son análogos a los mostrados por Hisatake para las vacantes $V_O^{\bullet\bullet}$ y $V_O^{\bullet}$ (Hisatake, 1994) ya que la presencia mayoritaria de vacantes neutras por un lado produciría procesos a temperaturas superiores al ser su energía de formación mucho más alta (Song, 1996), y por otro lado tendería a extinguir en su totalidad el proceso II al reducirse drásticamente el contenido de iones ferrosos en el material.

Hasta ahora se ha asumido que los iones Fe^{2+} ocupan únicamente algunas de las posiciones octaédricas en la red del granate. Aunque numerosos trabajos previos señalan que éstas son sus posiciones preferentes, no es menos cierto que en algunos casos se ha comprobado su presencia en posiciones tetraédricas de la estructura (Antonini, 1981; Merceron, 1973). Teniendo en cuenta que estos iones también contribuyen a la anisotropía magnetocristalina en estas posiciones, y que tampoco en ellas se tiene una simetría cúbica perfecta ya que los tetraedros que las forman están distorsionados, se tendrá que para una cierta dirección de la magnetización, las posiciones tetraédricas no son equivalentes entre sí presentando diferencias de energía de unas a otras. Por este motivo, cabe

pensar que una transferencia electrónica entre iones Fe^{3+} y Fe^{2+} similar a la responsable del proceso II pero en este caso entre posiciones tetraédricas, pueda originar un nuevo proceso de desacomodación en nuestro espectro. Teniendo en cuenta que el pozo de potencial es menos profundo en las posiciones tetraédricas (Larsen, 1975, Hisatake, 1987), es lógico pensar que este proceso se observe a temperaturas menores, por lo que en nuestro caso se asocia al proceso que aparece en torno a la temperatura mínima accesible por nuestro equipo (80 K). Por esta razón, la energía de activación no puede calcularse con exactitud, aunque sí puede estimarse en unos 0.2 eV que coincide con los valores propuestos por otros autores (Hisatake, 1987 ; Torres, 1997b) para el denominado proceso I.

Finalmente, para la serie sinterizada en atmósfera de CO_2 pueden apreciarse los mismos procesos de desacomodación que en el caso de la atmósfera de aire. Así, se observa el proceso II asociado a *hopping* electrónico en posiciones octaédricas, el inicio del proceso anterior debido a un mecanismo similar en posiciones tetraédricas, y los procesos a temperaturas superiores asociados a la migración de vacantes. Las temperaturas en las que se observan los máximos de dichos procesos son muy similares a las encontradas en la serie anterior elaborada en aire, por lo que es razonable suponer energías de activación análogas a las representadas en la figura 5-3. Sin embargo, en este caso y como hecho más destacable, se detecta la aparición de fenómenos de acomodación que impiden el análisis y ajuste de los resultados obtenidos. Para comprender mejor estos fenómenos resulta conveniente analizar la dependencia de los mismos con la frecuencia de medida, tal y como desarrollaremos a continuación.

5.3.1.1 - Influencia de la frecuencia de medida

Según se mostró en el capítulo anterior, las muestras sinterizadas en atmósferas reductoras presentaban un comportamiento muy diferente cuando se variaba la frecuencia utilizada en el proceso de medida. En

todas ellas se observaban los procesos de relajación comentados en la sección anterior además de un fenómeno de acomodación inmediatamente anterior al proceso II. Las características de ambos se ven notablemente afectadas al variar la frecuencia de medida en la manera que se estudió en el capítulo anterior. Debido a la aparición de estos fenómenos de acomodación, el ajuste de las isócronas resulta ser extremadamente complicado incluso para las frecuencias menores en las que el proceso de

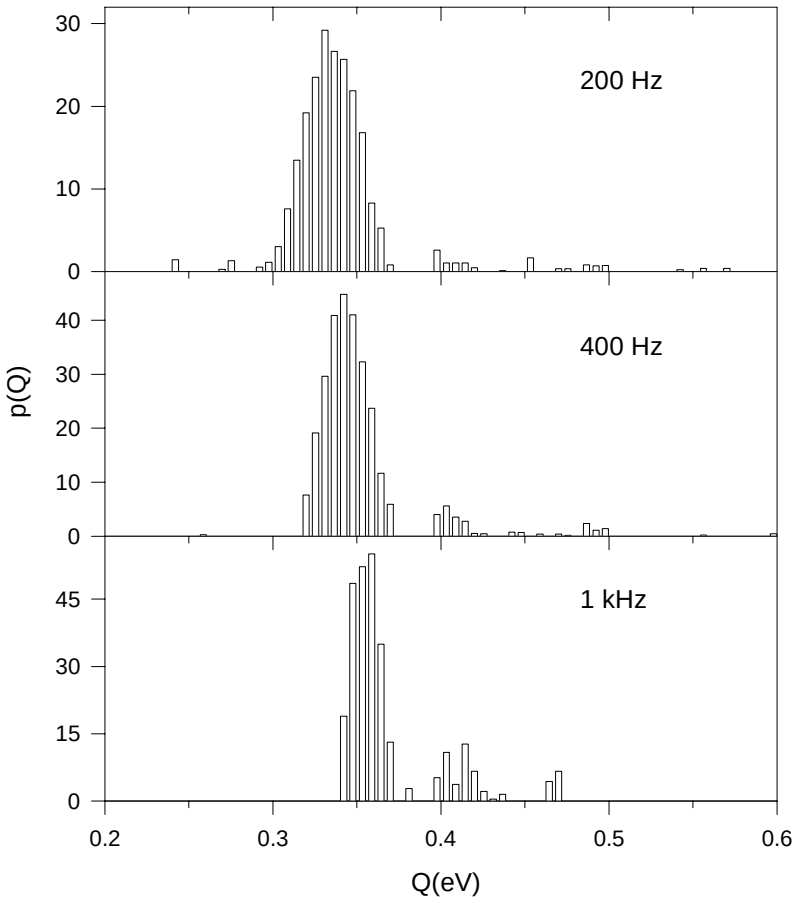

Figura 5-6 : Distribución de energías de activación para la muestra BYIG10 (YIG, 1420ºC, aire/helio : 10^{-2} atm)

acomodación es muy pequeño frente al de desacomodación.

Aún así, y a modo de ejemplo, se ha representado en la figura 5-6 las distribuciones de energías de activación obtenidas para la muestra BYIG10 (YIG estequiométrico elaborado a 1420ºC y 10^{-2} atm mediante una atmósfera controlada mezcla de aire y helio) para diferentes frecuencias de medida, mientras en la figura 5-7 pueden observarse los ajustes

proporcionados por las mismas. Es importante destacar que, tanto en estas figuras como en las posteriores, se ha realizado dicho ajuste tomando únicamente aquellos datos experimentales que corresponden a factores de desacomodación positivos, ya que hacer lo propio con los negativos carecería de sentido físico.

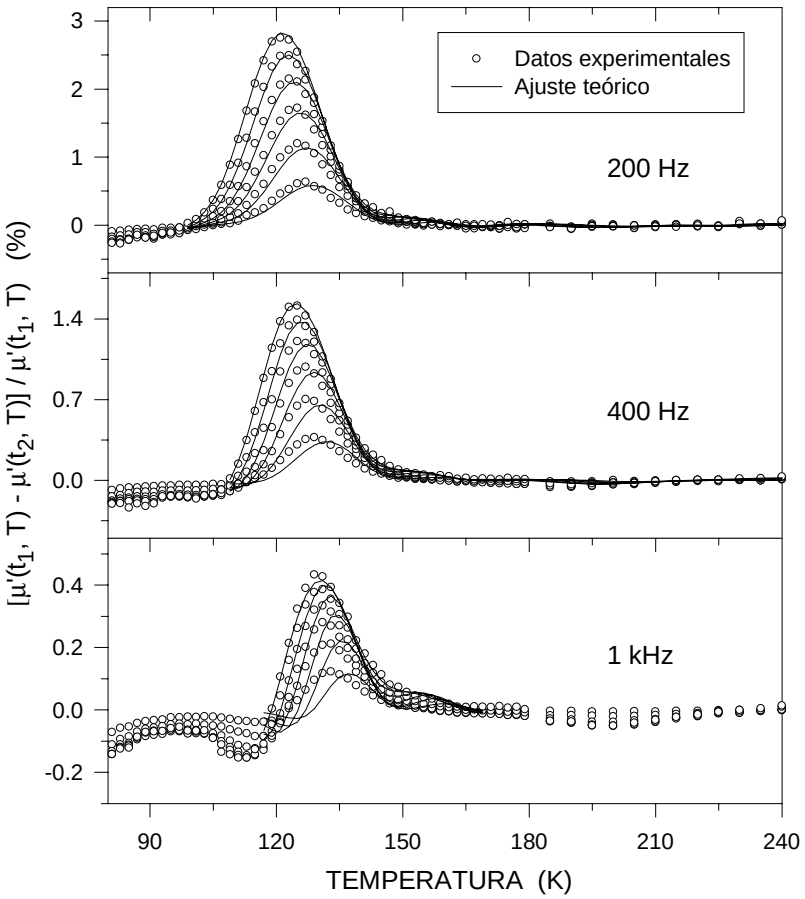

Figura 5-7 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la muestra BYIG10 (YIG, 1420ºC, aire/helio : 10^{-2} atm)

Al aumentar la frecuencia, el proceso de acomodación es más notable frente al de desacomodación o, dicho de otra manera, parte del fenómeno de desacomodación se observa ahora como un proceso de acomodación. Este hecho provoca que la distribución de energías de activación aparezca "recortada" por el lado izquierdo. Por este mismo motivo, el máximo del proceso de desacomodación se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas, lo que se corresponde con un incremento aparente de las energías de activación. Como es obvio, este

hecho sólo se debe a las condiciones de observación de este fenómeno, ya que la energía de activación es una magnitud propia de un proceso de desacomodación y no puede depender de la frecuencia de medida utilizada. En cualquier caso, el ajuste de los resultados resulta ser más complicado a medida que las características del proceso de relajación aparecen distorsionadas por el proceso de acomodación. Por esta razón, incluso para la menor frecuencia, en la que este fenómeno es menos importante, los resultados obtenidos no son tan satisfactorios como en las muestras elaboradas en aire en las que no se apreciaba ningún proceso de acomodación. En las figuras 5-8 y 5-9 se han representado las distribuciones de energías de activación y los ajustes teóricos a los que dan lugar para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2), de las que pueden extraerse idénticas conclusiones a las comentadas con anterioridad.

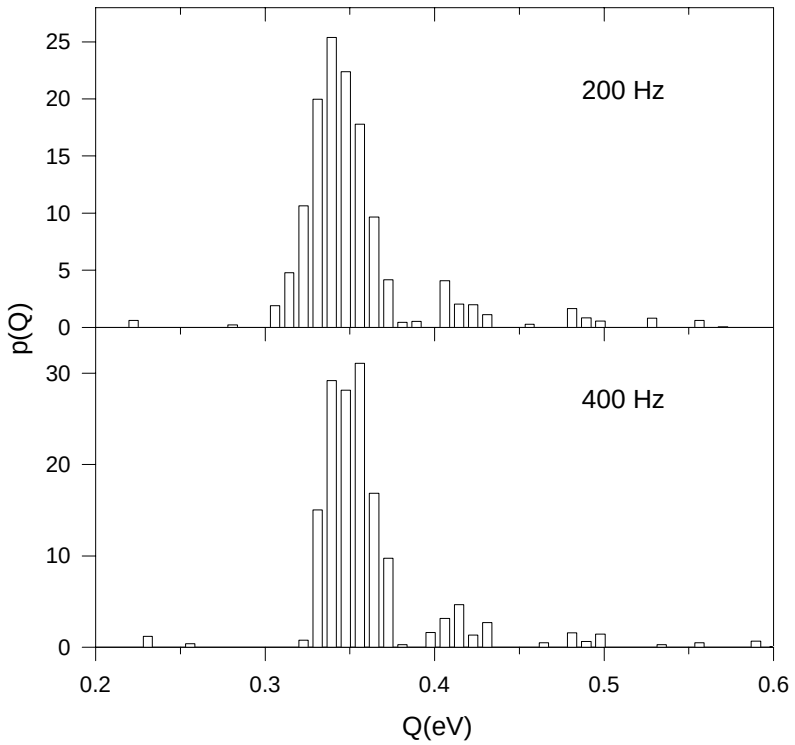

Figura 5-8 : Distribución de energías de activación para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2)

En este caso sólo se han podido realizar los ajustes para las frecuencias de 200 Hz y 400 Hz, ya que para valores mayores los resultados teóricos obtenidos discrepaban notablemente de los

experimentales por las razones ya expuestas. Sin embargo, el ajuste sí permite observar con nitidez el proceso de relajación II, cuyas energías de activación son similares a las encontradas cuando se realizó el análisis de las muestras sinterizadas en aire.

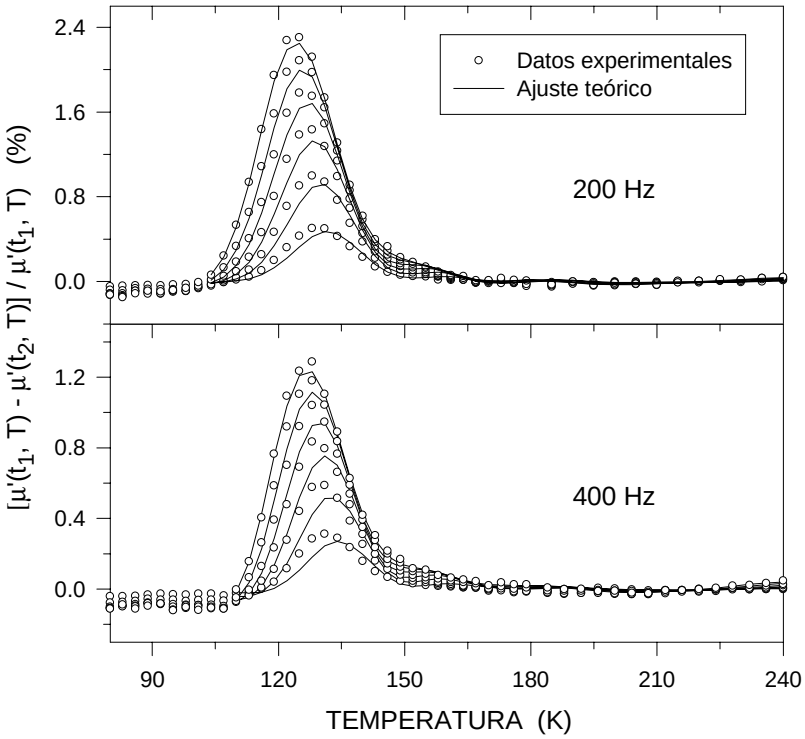

Figura 5-9 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2)

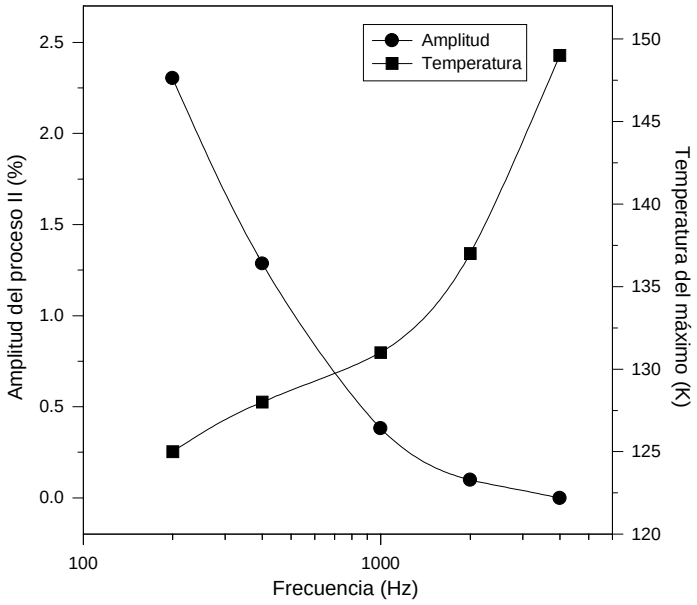

Figura 5-10 : Variación de la amplitud y de la temperatura del proceso II con la frecuencia

Por otra parte, en la figura 5-10 se ha representado para esta misma muestra la evolución con la frecuencia tanto de la amplitud de este proceso como de la temperatura a la que se produce el máximo, mostrando el comportamiento ya estudiado. Es decir, al aumentar la frecuencia de medida el proceso de desacomodación queda enmascarado por el de acomodación, por lo que su amplitud se reduce y su máximo se desplaza a temperaturas más altas.

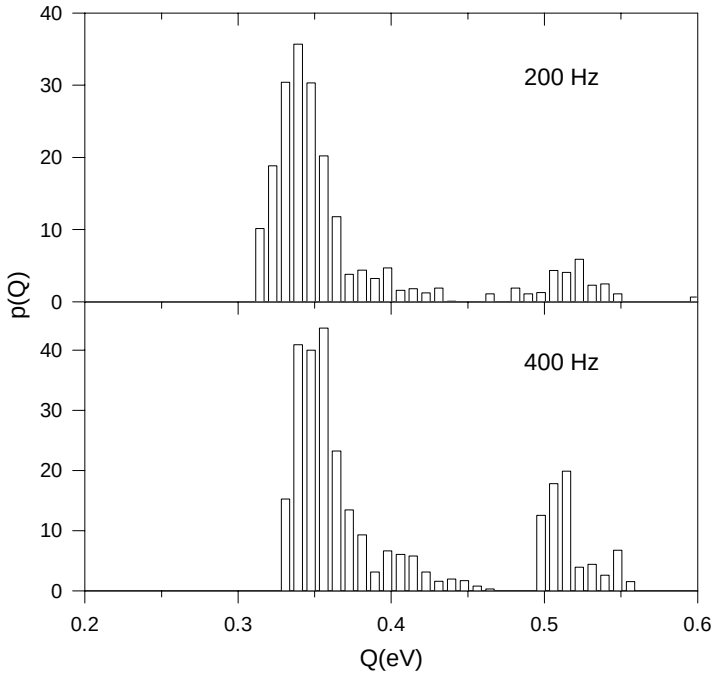

Figura 5-11 : Distribución de energías de activación para la muestra BYIG25 (YIG, 1450ºC, CO_2)

Finalmente, en la figura 5-11 se presentan las distribuciones de energías de activación obtenidas para la muestra BYIG25 (YIG, 1450ºC, CO_2) con 200 Hz y 400 Hz de frecuencia de medida, mientras en la figura 5-12 puede comprobarse el ajuste teórico que proporcionan. De nuevo se comprueba como la proximidad del proceso de acomodación dificulta enormemente el ajuste del proceso II, mientras que el pico que aparece en torno a 190 K, al no tener ningún proceso de acomodación junto a él, permite un ajuste mucho más preciso. En concreto, se comprueba que está caracterizado por una energía de activación centrada en unos 0.52 eV, tal y como ocurría para la muestra elaborada en aire. De nuevo, parece razonable asociarlo al movimiento de vacantes de oxígeno a través de la

red del granate, posiblemente del tipo simplemente ionizadas ($V_O^{\bullet}$) según los trabajos de Hisatake anteriormente comentados.

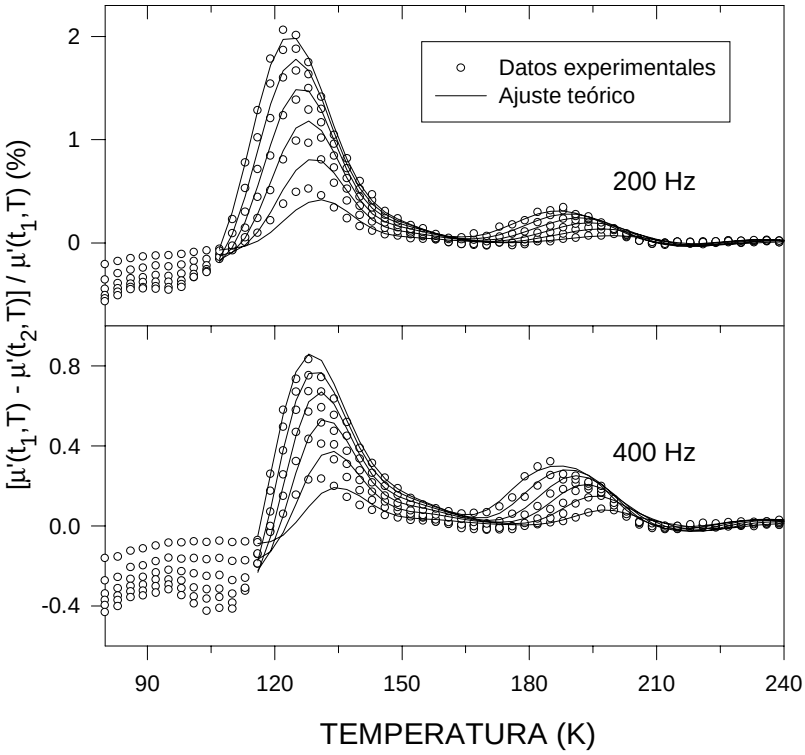

Figura 5-12 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la muestra BYIG25 (YIG, 1450ºC, CO_2)

Por otro lado, es muy importante reseñar que la aparición de fenómenos de acomodación en los espectros de isócronas es un resultado anteriormente observado también en YIGs elaborados en atmósferas reductoras, tal y como se apuntó al final del capítulo 1. Sin embargo, ninguna hipótesis de las formuladas en todos estos trabajos ha resultado ser una justificación apropiada para los fenómenos observados. En uno de estos trabajos (Torres, 1997b) se comprueba que los procesos de acomodación aumentan al incrementarse la intensidad del campo de desmagnetización o al reducirse el tiempo de desimanación ; es decir, cuando las condiciones de partida para la medida de la desacomodación están muy alejadas del equilibrio termodinámico del sistema. Sin embargo, también se observa que ni siquiera para campos de desmagnetización muy pequeños se consigue eliminar completamente estos fenómenos y además dichas condiciones afectan de igual manera a

los procesos de desacomodación, por lo que no parecen un argumento exclusivo para justificar los fenómenos de acomodación. También se descarta la posibilidad de que un posible calentamiento de la muestra durante la desimanación pudiera ser su origen, ya que las medidas realizadas muestran como la permeabilidad no varía apreciablemente al variar la intensidad del campo de desmagnetización.

En este trabajo se ha realizado un estudio sistemático sobre este tema con el fin de aportar más información sobre los mecanismos que gobiernan estos fenómenos. Para ello se han efectuado medidas sistemáticas de la desacomodación de las muestras, ya sean sin dopar o con algún tipo de dopaje, variando la frecuencia de medida del equipo. Tal y como se mostró en el capítulo anterior, los resultados revelan una extremada dependencia con dicha frecuencia en las regiones donde se observan fenómenos de acomodación, mientras que en aquellas donde no existe tal fenómeno no se aprecian estas dependencias (tal y como ha sido el caso de los trabajos realizados en ferritas espinela y hexagonales referenciados en esta memoria). Por otro lado, estos fenómenos sólo han sido observados, dentro del rango de frecuencias de nuestro equipo, en compuestos sinterizados bajo atmósferas reductoras. Por este motivo, tiene sentido asociar la aparición de procesos de desacomodación negativa con alguna propiedad de ciertas muestras que es función de la frecuencia con la que se observa.

La teoría más elaborada y relacionada con este comportamiento es la comentada en la sección 1.5 (Alejos, 1997, 1998). Según esta teoría, cuando la frecuencia de medida toma valores muy superiores al inverso de la constante de tiempo de los fenómenos de relajación de la anisotropía inducida, la reordenación de los elementos del sistema es demasiado lenta para seguir el movimiento de la pared. Según se produce esta reordenación disminuye el amortiguamiento efectivo sobre la pared. Cuando la reordenación ha concluido, los elementos se mantendrán en sus posiciones de equilibrio, de forma que ejercerán una presión recuperadora adicional sobre la pared. Es decir, teniendo en cuenta que la dinámica de la pared es de segundo orden, el término de relajación aumentaría en cada

instante la fuerza recuperadora a la que la pared se ve sometida. De esta forma, la frecuencia de resonancia de la pared variará con el tiempo en la forma dada por la ecuación (1.73) tal y como se muestra en la figura 1-5.

Por consiguiente, la evolución temporal de la amplitud instantánea de oscilación de la pared (figura 1-6) dependerá de la frecuencia de medida elegida pudiendo aparecer un máximo o no después del proceso de desimanación según el valor inicial del amortiguamiento y de la frecuencia de medida escogida. En las figuras 5-13 y 5-14 se observan las curvas de la permeabilidad inicial obtenidas experimentalmente para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2), ya sea con la temperatura como parámetro manteniendo la frecuencia de medida fija o viceversa. En estas representaciones se observa un comportamiento muy similar al obtenido anteriormente mediante la teoría expuesta, lo cual la confirma como una muy probable explicación de estos fenómenos.

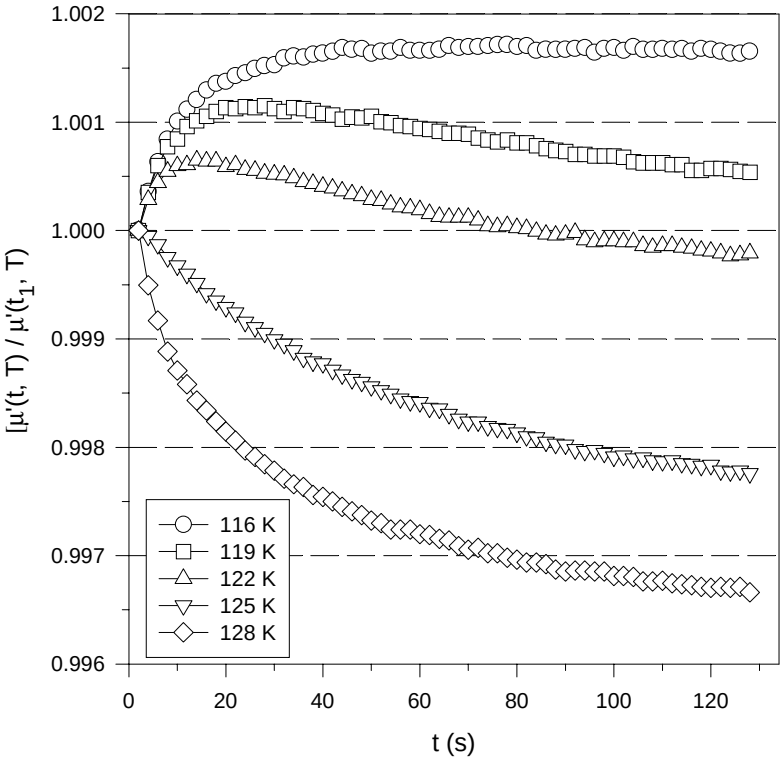

Figura 5-13 : Curvas de la permeabilidad inicial en función del tiempo a diferentes temperaturas para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2). Frec. medida : 1 kHz

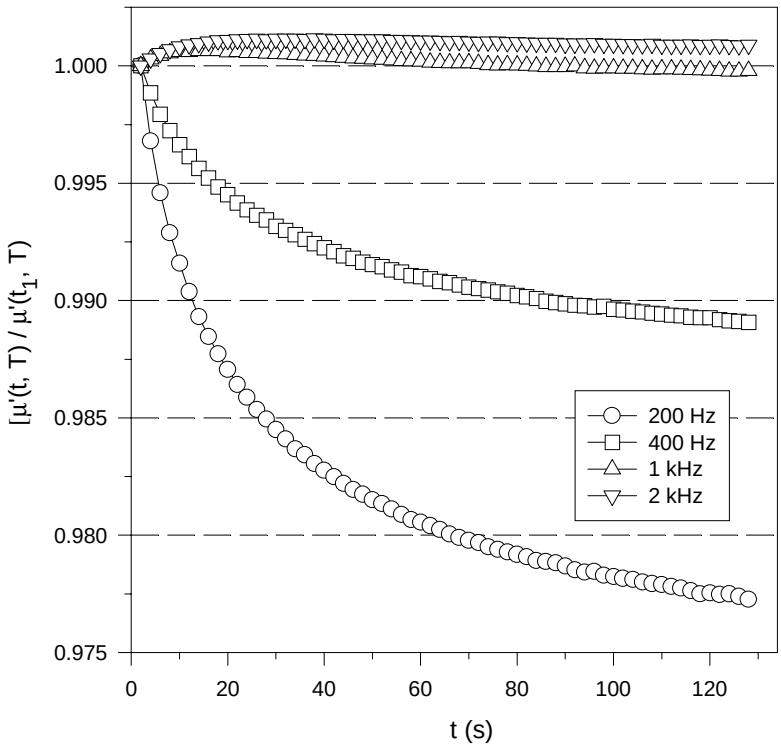

Figura 5-14 : Curvas de la permeabilidad inicial en función del tiempo a diferentes frecuencias para la muestra BYIG2 (YIG, 1420ºC, CO_2). Temperatura : 122 K

De esta forma, se tendrá que a frecuencias inferiores a la de resonancia el único fenómeno observado será la disminución de la permeabilidad debido al proceso de relajación existente. Al aumentar la frecuencia tendrá lugar un fenómeno de resonancia como el estudiado además del de desacomodación. En consecuencia, la representación mediante curvas isócronas mostrará el comportamiento anteriormente analizado que puede observarse de forma más clara en la figura 5-15. En ésta se muestra la evolución de las curvas isócronas para la muestra BYIG10 al aumentar la frecuencia de medida, normalizando previamente los máximos de los picos de desacomodación. Así, podemos apreciar como para 200 Hz se tiene fundamentalmente el proceso de desacomodación. Al aumentar la frecuencia nos aproximaremos a la propia del fenómeno de resonancia. Éste da lugar a un incremento de la permeabilidad (proceso de acomodación) seguido de un decrecimiento adicional de la misma que tiene como resultado el desplazamiento a temperaturas más altas del máximo del proceso de desacomodación, lo que, obviamente, no supone ningún incremento de la energía de activación propia del mismo.

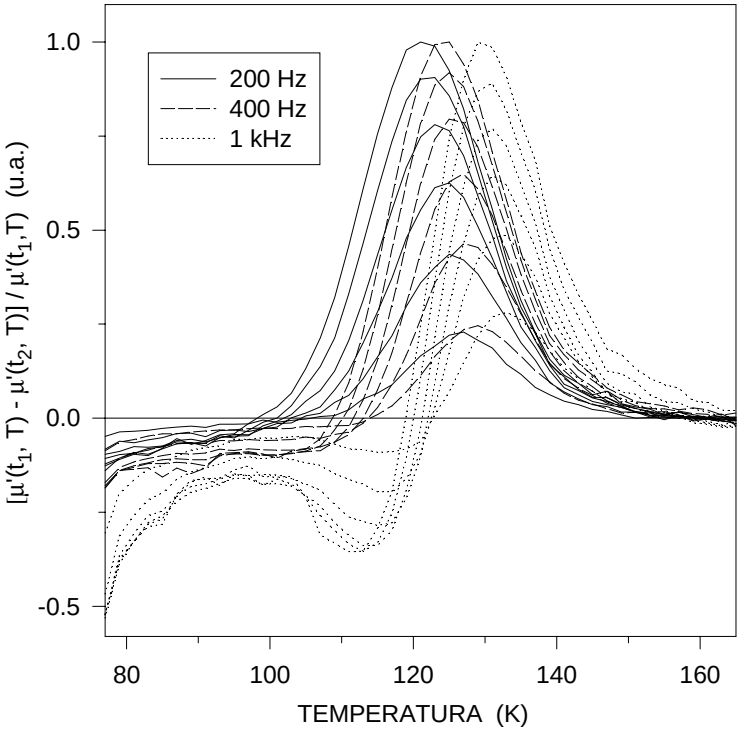

Figura 5-15 : Comparación entre los procesos de desacomodación y acomodación al variar la frecuencia de medida para la muestra BYIG10

Es importante tener en cuenta que estas ideas ya habían sido apuntadas de alguna manera por otros autores en sus trabajos sobre YIGs policristalinos (Guyot, 1983, 1985 ; Merceron, 1983). En todos ellos se comprueba la dependencia con la frecuencia del amortiguamiento de la pared debida a la presencia de defectos en la red. Cuando la frecuencia de medida es suficientemente alta, la difusión de los defectos es demasiado lenta para poder seguir el movimiento de la pared, lo que da lugar a un incremento de la fuerza restauradora sobre dicha pared. De esta forma, estos autores también suponen que se produce un incremento de la energía de la pared asociada al fenómeno de relajación presente. Incluso en uno de ellos (Merceron, 1983) se obtiene una energía de activación de 0.27 eV para este proceso de relajación, sin duda relacionada con la obtenida en nuestras medidas para el proceso II.

Con el fin de confirmar esta hipótesis se tomaron las medidas representadas en el capítulo anterior de la parte imaginaria de la permeabilidad inicial de la muestra. Si realmente tiene lugar un fenómeno

relacionado con una resonancia, la componente de pérdidas de la permeabilidad debe experimentar una brusca variación en esa zona. Además, hemos supuesto que las características de esta resonancia varían con el tiempo, por lo que esta variación también debería ser función del tiempo transcurrido desde la desimanación. Pues bien, en todas las medidas tomadas (figuras 4-33, 4-36, 4-38, 4-40 y 4-42) se observa un pico en μ'' a una temperatura que varía con la frecuencia, pero que en todo caso es superior a los 100 K. Además este pico muestra una notable dependencia con el tiempo, apreciándose una gran diferencia entre su valor a los 2 s. y a los 128 s. del instante de la desmagnetización. Si además tenemos en cuenta que en la representación análoga de μ' aparece un fenómeno de relajación a temperaturas muy próximas, tenemos todas las condiciones necesarias según la teoría expuesta para que aparezca un fenómeno de acomodación, como así se comprueba en los espectros de isócronas correspondientes. También se comprueba en las figuras anteriormente referenciadas como alrededor de los 200 K aparece otro pico en la componente de pérdidas que, sin embargo, no muestra apenas dependencia con el tiempo de medida. Por este motivo no se aprecia con nitidez ningún fenómeno de acomodación a dichas temperaturas. Otros autores también han mostrado la presencia de un máximo en μ'' que se desplaza a frecuencias menores al disminuir la temperatura de medida (Epstein, 1959). En este caso se asocia este fenómeno a una relajación de la pared controlada por un mecanismo de difusión electrónica cuya energía de activación resulta ser de 0.38 eV, por lo tanto muy similar a las obtenidas con nuestra técnica de ajuste.

5.3.2 - MUESTRAS DOPADAS CON ESTAÑO

En la figura 5-16 se muestra la distribución de energías de activación para la serie de muestras de YIGs dopadas con diferentes cantidades de estaño y elaboradas en aire. Tal y como se comentó en el capítulo anterior puede suponerse la presencia de tres procesos diferentes, cuyas energías de activación se centran en torno a 0.75 eV, 0.85 eV y

1.0 eV, para las muestras con x≤0.1, mientras que estos dos últimos aparecen superpuestos en las siguientes muestras. En cualquier caso, las características de estos procesos resultan muy significativas en todas ellas, ya que no pueden ajustarse de forma correcta por procesos exponenciales simples tipo Debye. Es decir, tal y como ya sucedía en las muestras sin dopar, la anchura de los procesos de relajación encontrados nos obliga a realizar su ajuste mediante una distribución de energías de activación.

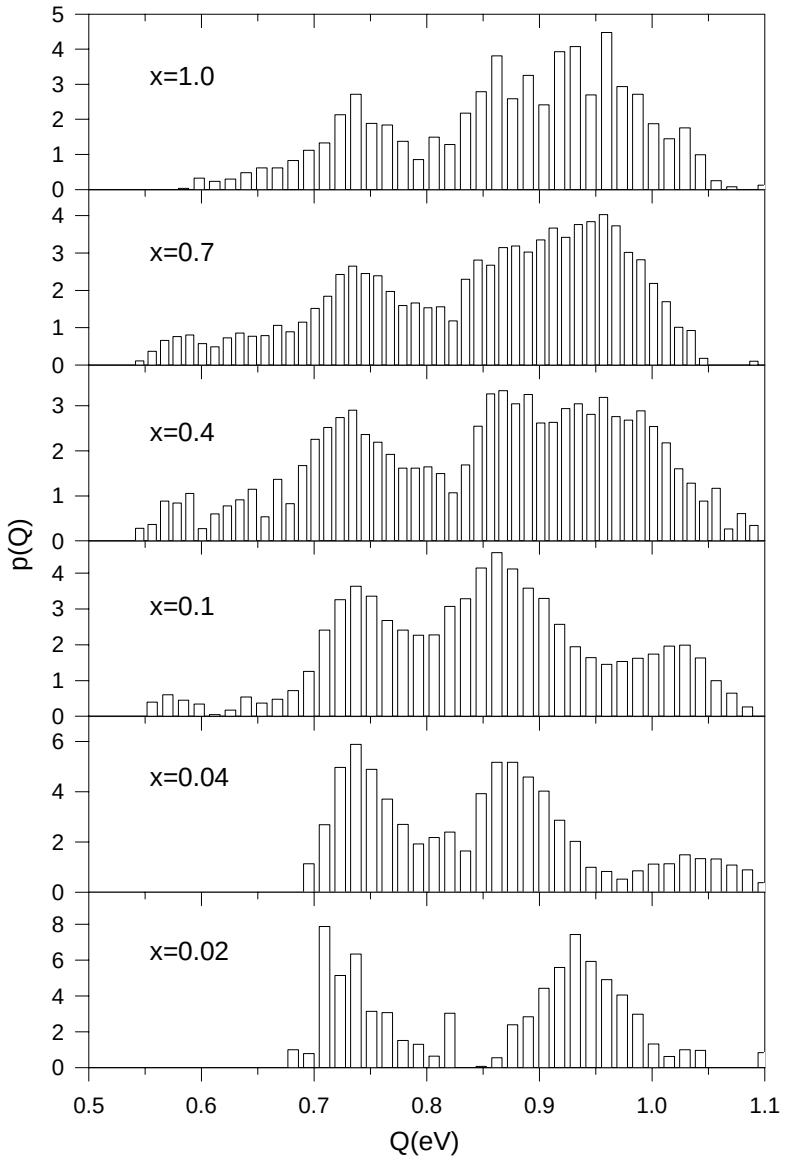

Figura 5-16 : Distribución de energías de activación para muestras dopadas con estaño ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, 1420ºC, aire)

A modo de ejemplo, hemos representado en la figura 5-17 el ajuste proporcionado por esta distribución para la muestra con x=0.1. Puede observarse como incluso así, no es posible conseguir un resultado tan bueno como sería deseable, ya que la presencia de un proceso de acomodación impide un análisis preciso de los procesos de relajación adyacentes. Teniendo presente esta circunstancia, sí es posible, en cambio, realizar algunas consideraciones de tipo cualitativo sobre los mecanismos microscópicos responsables de las relajaciones encontradas.

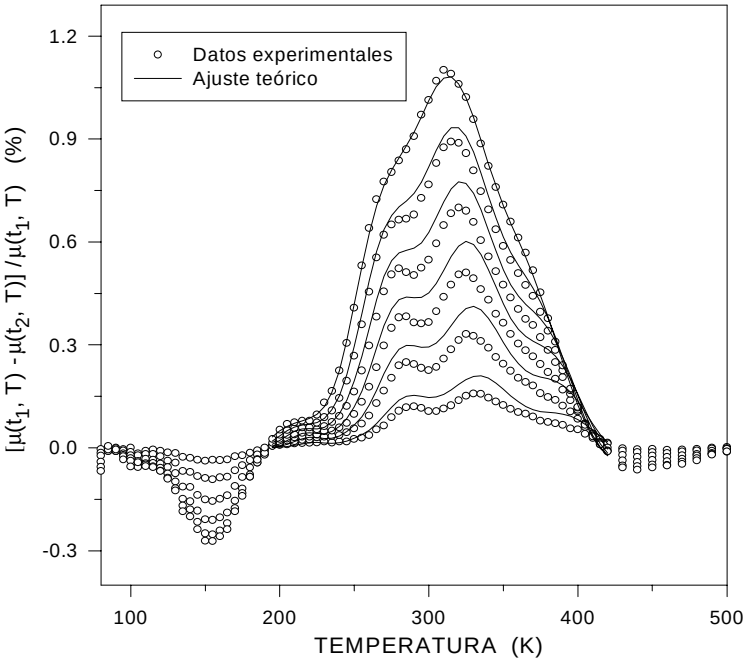

Figura 5-17 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la muestra BY01E1 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.1, 1420ºC, aire)

Teniendo en cuenta los estudios previos en otro tipo de materiales analizados al comienzo del presente capítulo, la presencia de fenómenos de desacomodación con energías de activación comprendidas entre 0.7 eV y 1.1 eV se debe a procesos de tipo iónico. Es decir, al movimiento de iones a través de "saltos" térmicamente activados entre las diferentes posiciones de la red. La similitud de las energías encontradas con aquellas características de los procesos II, III y IV propios de las ferritas espinela podría conducir a la idea de que los procesos de relajación encontrados tienen lugar en zonas de fase magnetita presentes en las muestras policristalinas. Sin embargo, los espectros de difracción de rayos X

realizados no presentan ninguno de los picos característicos de aquella estructura, tal y como vimos en el capítulo anterior. Por lo tanto, debemos asumir que este tipo de fenómenos también tiene lugar a través de la estructura cristalina del YIG, hecho apenas tratado en la bibliografía existente sobre estos temas. Esta hipótesis tampoco debe resultar tan sorprendente si tenemos en cuenta que el proceso III característico de la magnetita se debe a saltos de iones ferrosos a posiciones octaédricas energéticamente diferentes debido a la existencia de un campo trigonal en ellas. En el caso del YIG se dispone de iones ferrosos preferentemente situados en posiciones octaédricas, las cuales también presentan una simetría del tipo trigonal.

Por otro lado, para que se produzca este tipo de procesos también es necesaria la existencia de vacantes catiónicas en dichas posiciones, de forma que puedan ser ocupadas por el ión que se desplaza. Pues bien, existen diversos trabajos previos que corroboran esta hipótesis, ya sean de tipo teórico mediante simulaciones numéricas (Donnerberg, 1994), como de tipo experimental mediante medidas de magnetización de saturación (Euler, 1967) o de dicroismo magnético circular (Paroli, 1977). En todos ellos se llega a la conclusión de que la adición de impurezas tetravalentes tiene como consecuencia la formación de vacantes catiónicas en la red, con el fin de mantener la neutralidad eléctrica del cristal en su totalidad. Es decir, cuando la cantidad de iones ferrosos es suficientemente elevada, la presencia de iones con exceso de carga positiva respecto a la red (como son el Sn^{4+} y el Si^{4+}) no se compensa mediante aquellos sino con la formación de vacantes en los lugares ocupados por los cationes metálicos.

Es importante señalar que una hipótesis similar a la propuesta ha sido recientemente sugerida por otros autores (Walz, 2000) para justificar los procesos de relajación encontrados a temperaturas comprendidas entre 250 K y 400 K en muestras de monocristales de YIG irradiadas. En este caso, dichos procesos han sido asociados a saltos de iones ferrosos a vacantes en posiciones octaédricas inducidas por la radiación de electrones efectuada sobre el material.

Teniendo en cuenta estas consideraciones previas, parece razonable pensar que en muestras de YIG la adición de impurezas tetravalentes va a provocar la aparición de fenómenos de desacomodación observables a temperaturas próximas a la de ambiente. Sin embargo, debemos tener en cuenta ciertas diferencias notables entre la estructura de la magnetita tomada como referencia y la del YIG. La primera y más significativa hace alusión a la simetría cúbica de ambas. Si bien esta simetría se verifica en todas las posiciones de la red en el caso de la magnetita, no debemos olvidar que en el caso del YIG los diferentes poliedros formados por los iones de oxígeno presentan ciertas deformaciones. Es decir, la supuesta simetría cúbica no es del todo cierta en ninguno de los lugares *a*, *d* y *c* de la red del YIG. Por este motivo, se presenta una diferencia muy notable entre las posiciones tetraédricas de ambas estructuras. En el caso de la magnetita, estas posiciones no presentan más que la simetría cúbica por lo que todas ellas son energéticamente equivalentes. Este hecho conduce a la idea de que no pueda existir ningún fenómeno de relajación asociado a los saltos de iones entre estas posiciones. Sin embargo, en el caso del YIG, las diferentes posiciones tetraédricas no van a ser energéticamente equivalentes al carecer de una simetría cúbica rigurosa, de forma que su distribución dependerá de la dirección de la magnetización. De esta forma será posible la aparición de fenómenos de relajación, bien por *hopping* electrónico como se observó en las muestras sin dopar o bien por saltos de tipo iónico. En el caso de las posiciones octaédricas, la ruptura de su posible degeneración se debe no sólo a esta falta de simetría cúbica sino también a su ya sabida simetría trigonal. Es decir, además de las posiciones energéticamente no equivalentes según los diferentes ejes trigonales [111], se tendrán otras para cada uno de esos ejes debidas a la deformación de los octaedros. Por otra parte, tal como se analizó en el capítulo 2, la red cristalina del YIG resulta ser una estructura abierta y muy compleja en la que además las distancias entre los diferentes iones son mayores que las encontradas en la espinela.

Diversos trabajos afirman que los iones de Sn^{4+} ocupan preferentemente las posiciones octaédricas de la red, si bien también se señala la posibilidad de que parte de ellos ocupen posiciones tetraédricas

(Antonini, 1981 ; Geller, 1959). Por ello, tanto las vacantes catiónicas como los iones ferrosos también podrán aparecer en ambos lugares dentro de la red. En definitiva, parece razonable suponer que los saltos iónicos entre posiciones *d*, entre posiciones *a* y entre unas y otras de lugar a diferentes procesos de desacomodación, hecho que se ve reflejado en los espectros de isócronas obtenidos experimentalmente con la formación de los procesos entonces denominados A, B y C. Además debemos tener en cuenta las distintas configuraciones posibles para estos saltos debidas a las diferentes características del punto de partida, del punto de llegada y de la zona existente entre ambos. Es decir, debe considerarse que la presencia de defectos (tanto impurezas como vacantes) en el entorno de un sitio dado de la red alterará el valor del potencial del mismo, con lo cual la altura de las barreras de potencial existentes entre unas orientaciones y otras también se verá modificada. De esta forma surgirán procesos con energías de activación muy próximas a medida que se añade estaño a la muestra, dando la apariencia de un espectro continuo, tal y como se observa en la figura 5-16.

Sin embargo, una tarea mucho más complicada resulta ser la asignación de cada uno de los procesos de desacomodación observados con los posibles modelos microscópicos de saltos iónicos comentados. A diferencia de lo que sucede en otras ferritas simples, no existen estudios que permitan determinar el contenido total de vacantes cristalinas en función de la temperatura, la presión de oxidación de sinterizado o el nivel de sustitución con impurezas, y también se desconoce cual sería su reparto entre las posiciones de la red. La obtención de estos datos nos permitiría conocer de forma más precisa la estructura cristalina y podría servir para determinar el origen de los diferentes procesos a partir de los potenciales existentes en las diferentes posiciones más o menos alteradas de la red. Sin embargo, sería necesario para ello una serie de análisis y medidas complementarias que quedan fueran del ámbito de este trabajo y que tampoco garantizan un resultado enteramente satisfactorio.

Por otra parte, en el capítulo anterior también se comentó como entre las composiciones x=0.1 y x=0.4 se producía un desplazamiento a

temperaturas superiores del proceso B, reflejado en una ligera desviación de las energías de activación hacia valores más altos. Sin embargo, al seguir incrementando el contenido teórico de estaño no se producía ninguna desviación adicional de dichos valores. Aunque de nuevo sería necesario un estudio más exhaustivo de las diferentes estructuras formadas en cada caso, sí podemos realizar alguna hipótesis para este fenómeno en base a las medidas adicionales a la desacomodación presentadas en este trabajo.

En concreto, debe tenerse en cuenta que la incorporación de iones de Sn^{4+} en determinadas posiciones de la red modificará notablemente su entorno, no sólo a causa de su mayor tamaño respecto al elemento sustituido (Fe^{3+}) sino también por su mayor carga eléctrica. Por este último motivo, estos iones ejercerán una fuerza de atracción suplementaria sobre los aniones de oxígeno que lo rodean, produciendo una acumulación de carga negativa a su alrededor. De esta forma, el potencial electrostático en las proximidades de estas impurezas será mayor que el producido por los iones Fe^{3+}. Es decir, el salto de un ión o de una vacante que se encuentre en este entorno modificado requerirá mayor energía que la necesaria en el entorno de un ión Fe^{3+}. Por esta razón, parece razonable que si el contenido de estaño en el material es considerablemente superior (como ocurrirá entre las muestras con x=0.1 y x=0.4) ciertos saltos verán incrementada su energía de activación. En cambio, entre ésta última y la muestra con x=1.0 no se observa aparentemente este fenómeno, lo que cabe asociarse a que el contenido de estaño verdadero en ésta no se incrementa de forma tan acusada. Ya se comentó en el capítulo anterior al estudiar los termogramas obtenidos, como estas muestras perdían peso durante el tratamiento debido a la volatilización del estaño. Si además tenemos en cuenta que al estudiar los espectros de difracción de rayos X deducíamos la presencia de una segunda fase de composición $Y_2Sn_2O_7$ al menos para la muestra con x=1.0 (aunque previsiblemente comenzará a formarse con menores contenidos de estaño), puede pensarse que, efectivamente, el contenido de estaño en la fase YIG no experimenta el mismo incremento que el valor teórico añadido, lo que podría justificar el fenómeno observado en los espectros de desacomodación.

Finalmente, la aparición de fenómenos de acomodación en estas muestras responde a las mismas características que los analizados en el caso de las muestras sin dopar. En efecto, en las figuras 4-45 y 4-46 observamos como la parte imaginaria de la permeabilidad inicial presenta un pico muy acusado en torno a 170 K que además es función del tiempo transcurrido desde la desimanación. Por este motivo, en los espectros de isócronas se observará el correspondiente proceso de acomodación en torno a estas temperaturas, lo que corrobora las hipótesis desarrolladas en la sección anterior. Además, las muestras con menor contenido de estaño presentan otro proceso de similares características en el límite inferior de nuestro rango de medida, lo que impide su análisis con igual nitidez.

El estudio de la dependencia de estos fenómenos con el contenido de estaño se presenta como una tarea extremadamente complicada si tenemos en cuenta que estos procesos están muy ligados a la microestructura de la muestra, es decir, a la porosidad, tamaño del grano, homogeneidad y otros parámetros que puedan afectar a la dinámica de las paredes estudiada en el capítulo 1. Sin embargo, teniendo en cuenta las temperaturas a las que se observan, resulta lógico suponer que los procesos de relajación asociados a estos fenómenos de acomodación sean análogos a los estudiados en las muestras sin dopar, es decir, los procesos de *hopping* electrónico entre las diferentes posiciones y los relativos a los movimientos de vacantes de oxígeno.

La distribución de energías de activación obtenida a través de los espectros de desacomodación para la serie de muestras elaborada en CO_2 puede observarse en la figura 5-18. De nuevo, las características de los fenómenos encontrados impiden un ajuste mediante superposición de procesos simples tipo Debye, por lo que ha sido necesario emplear la misma técnica que en las series anteriores. A modo de ejemplo, en la figura 5-19 se ha representado tanto el espectro de isócronas teórico proporcionado por la distribución de energías de activación obtenida para la muestra BY004E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.04, 1420ºC, CO_2) como los datos experimentales correspondientes. De nuevo se aprecia como la presencia

de un fenómeno de acomodación impide un ajuste óptimo, aunque al menos puede obtenerse un valor aproximado de las energías de activación involucradas. En este caso, observamos un comportamiento similar al analizado en las muestras de aire, especialmente en aquellas con menor contenido de estaño. En cambio, en las muestras con mayor dopaje de estaño no se aprecia el proceso que tiene lugar a las temperaturas más altas (al que hemos denominado proceso C), mientras que el proceso A ve reducida su amplitud relativa.

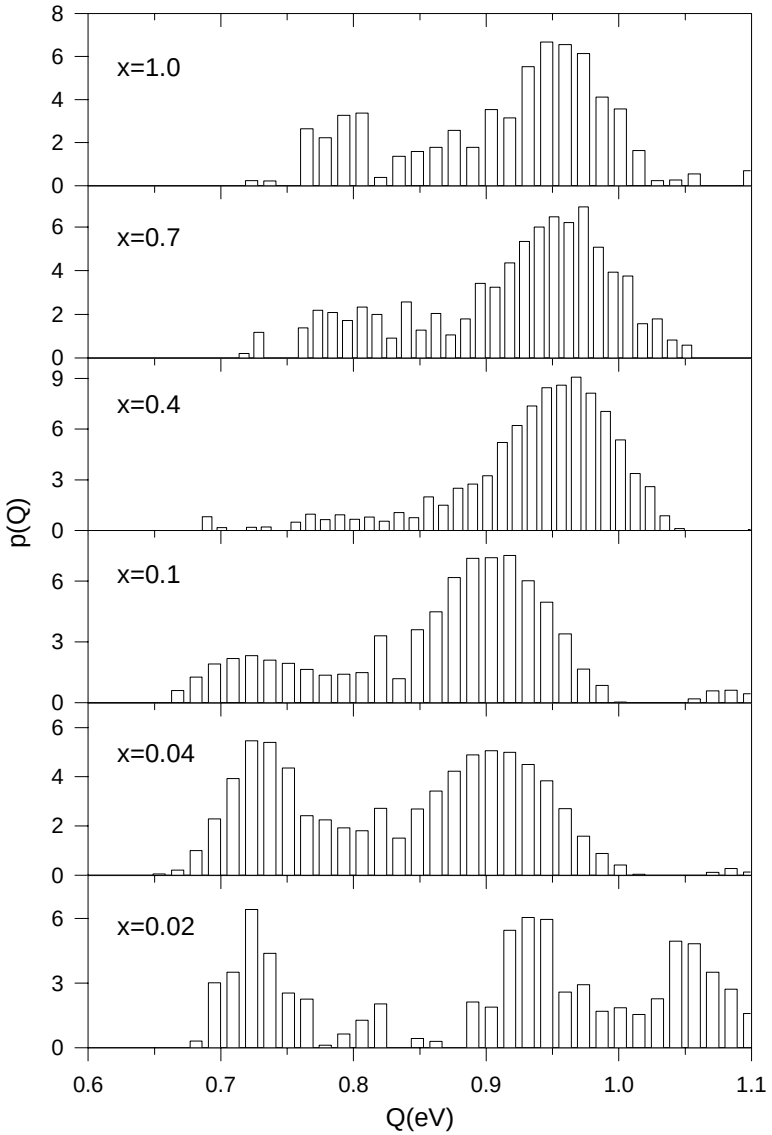

Figura 5-18 : Distribución de energías de activación para muestras dopadas con estaño ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, 1420ºC, CO_2)

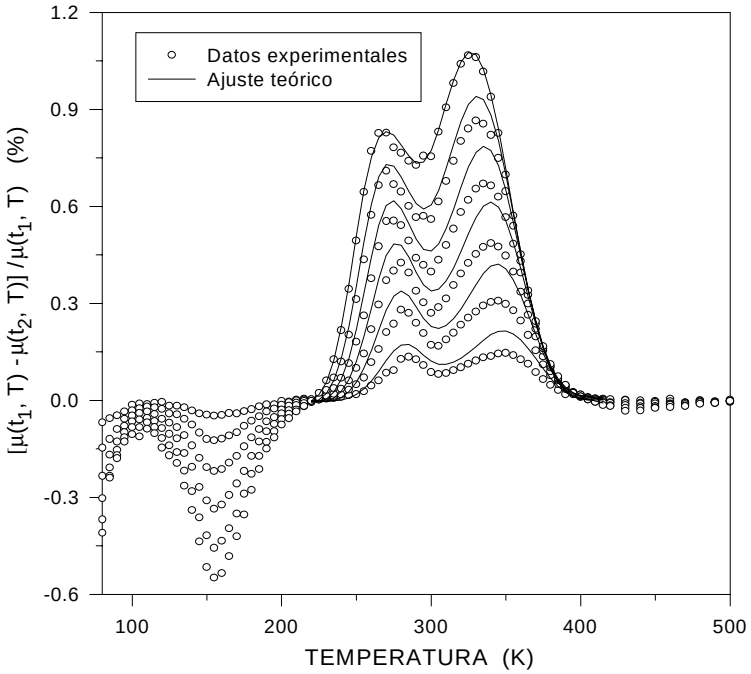

Figura 5-19 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la muestra BY004E2 ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, x=0.04, 1420ºC, CO_2)

Una posible explicación de estos fenómenos reside en el hecho ya conocido de la volatilización del estaño. Como es lógico, según se comprobó en los termogramas correspondientes, este suceso se verifica de forma mucho más acusada en presencia de una atmósfera reductora como es el CO_2. Por este hecho, las muestras así fabricadas tendrán contenidos de estaño aún menores que las análogas elaboradas en aire, cuyo nivel de dopaje ya era menor que el valor teórico impuesto. Por lo tanto, al fabricar las muestras en CO_2 puede suponerse que se tendrá una menor cantidad de vacantes catiónicas disponibles para participar en los saltos térmicamente activados, originándose con ello un menor número de procesos de desacomodación.

Por otra parte, se vuelve a apreciar como entre las muestras con x=0.1 y x=0.4 las energías de activación experimentan un ligero desplazamiento hacia valores más altos, mientras que desde ésta última hasta la obtenida con x=1.0 no tiene lugar tal variación. Este hecho es idéntico al observado en la serie anterior y por tanto cabe asociarse a la misma hipótesis allí explicada. Lo mismo puede decirse de los procesos de acomodación, cuya aparición también se ve justificada con el pico (esta vez

más atenuado) dependiente del tiempo de medida que sufre μ'' en torno a 170 K (véanse las figuras 4-45 y 4-46). Las mismas consideraciones efectuadas anteriormente serán por tanto válidas en este caso.

Finalmente, la aparición dentro de nuestro rango de medida de la temperatura de Curie es indicativo del debilitamiento de la fuerza de interacción total antiferromagnética entre las dos subredes magnéticas. Este fenómeno tiene lugar siempre que se sustituye parte de los iones de hierro por iones no magnéticos al producirse el denominado spin *canting*, tal y como se analizó en el capítulo 2. Además, en los resultados experimentales obtenidos, se ha comprobado como entre las muestras con x=0.4 y x=1.0 la temperatura de Curie permanece prácticamente inalterable en unos 480 K. De acuerdo con la teoría anterior, la adición progresiva de un ión no magnético como el estaño debería producir una disminución en la temperatura de Curie, al debilitarse aún más la interacción entre las dos subredes. Por lo tanto, si no se produce este fenómeno, debe asumirse que el contenido real de estaño no varía excesivamente entre ambas muestras, lo cual está en concordancia con la hipótesis ya obtenida de la forma de los espectros de isócronas. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la observación de la temperatura de Curie en nuestro rango de medida sólo ha tenido lugar en la serie de muestras elaborada en CO_2, mientras que en aire no se llegaba a detectar. Tal y como se vio en el capítulo 2, la sustitución de iones de hierro por iones no magnéticos en una de las subredes traía consigo una reducción del momento efectivo de los iones de hierro en la otra (lo cual produce una disminución de la temperatura de Curie), mientras que si dicha sustitución se realiza de forma similar en ambas subredes, el momento efectivo no sufre apenas variaciones hasta cantidades muy elevadas del ión no magnético. Por esta razón puede pensarse que para la atmósfera de aire el estaño ocupará tanto las posiciones *a* como las *d*, tal y como se supuso anteriormente, mientras que para la atmósfera de CO_2, en la que la cantidad de estaño es menor en las muestras, dicha impureza tenderá a ocupar de forma más numerosa una de ellas, supuestamente las posiciones octaédricas por las que tiene mayor preferencia. De esta forma, la temperatura de Curie se reducirá más rápidamente en CO_2 que en aire y

por otro lado se generarán menos tipos de saltos y con ello menos procesos de desacomodación, tal y como se observaba en los correspondientes espectros de isócronas.

5.3.3 - MUESTRAS DOPADAS CON SILICIO

La distribución de energías de activación para los procesos de desacomodación que se observan en las muestras impurificadas con silicio y fabricadas en atmósfera de aire se ha representado en la figura 5-20. De nuevo, y debido a las características de estos procesos, el ajuste no ha podido realizarse a través de procesos exponenciales discretos sino a través de la mencionada distribución de los mismos.

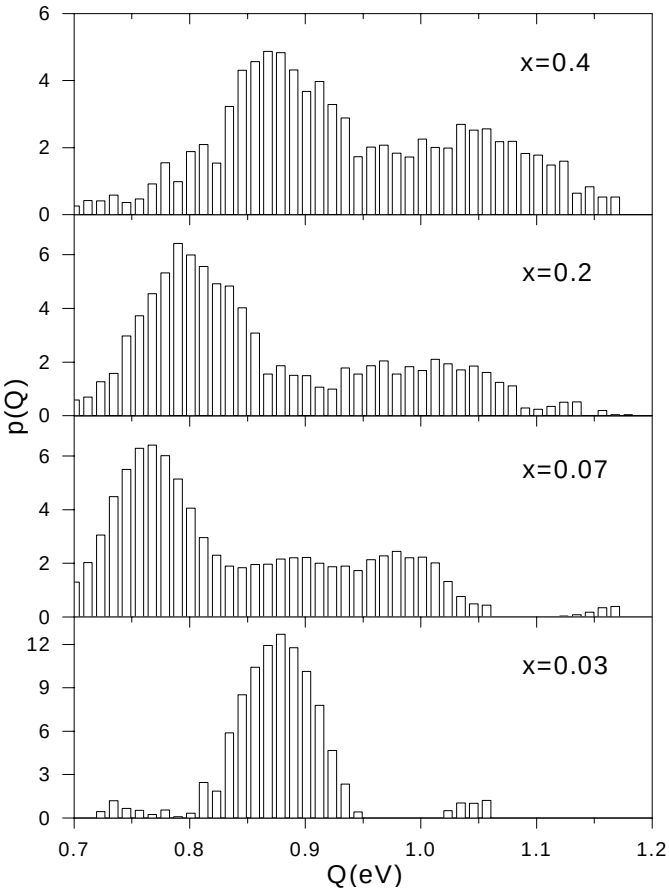

Figura 5-20 : Distribución de energías de activación para muestras dopadas con silicio ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, 1420ºC, aire)

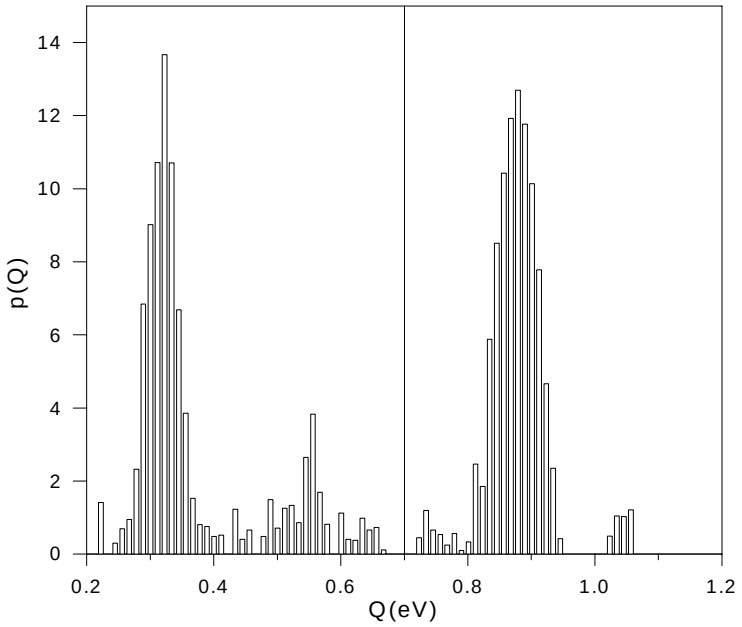

Figura 5-21 : Distribución de energías de activación para la muestra BY003S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.03, 1420ºC, aire)

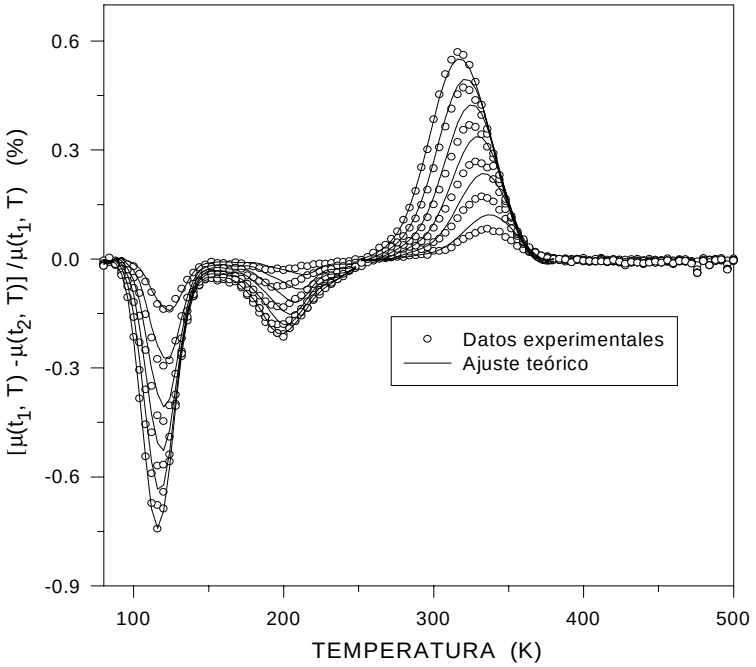

Figura 5-22 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la muestra BY003S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.03, 1420ºC, aire)

Para confirmar la calidad de los ajustes así obtenidos se ha tomado como ejemplo la muestra con x=0.03. En este caso se ha realizado una estimación adicional de las energías de activación relacionadas con los

procesos de acomodación y se han añadido los resultados correspondientes en el ajuste del espectro de isócronas total. Así, en la figura 5-21 puede observarse la distribución total de energías considerando también la parte negativa, mientras en la figura 5-22 se puede comprobar la diferencia entre los valores experimentales y los teóricos así obtenidos. Para realizar esta aproximación se ha considerado la hipótesis ya comentada en este trabajo de que los fenómenos de acomodación se deben a la presencia conjunta de una resonancia de las paredes entre dominios y de un proceso de relajación. Teniendo esto en cuenta, se ha cambiado de signo las isócronas obtenidas con el fin de obtener un valor aproximado de las energías de activación de los procesos involucrados. En todo caso, debe tenerse muy en cuenta que este desarrollo no debe considerarse de forma rigurosa y que sólo se ha efectuado para extraer una idea intuitiva del tipo de fenómenos asociados.

Al igual que ocurría en el caso de las muestras dopadas con estaño, el ajuste obtenido no resulta tan bueno como sería deseable, ya que la presencia de procesos de acomodación impide un tratamiento riguroso y preciso de los espectros de isócronas. En cualquier caso, el desarrollo realizado permite extraer ciertas conclusiones interesantes. Por un lado, si nos fijamos en la zona de alta temperatura observamos como la muestra con menor contenido de silicio presenta un único proceso centrado sobre los 0.88 eV. Al añadir más silicio se aprecia un proceso que se desplaza a energías más altas según aumenta la cantidad del dopante (su máximo pasa de unos 0.77 eV para x=0.07 hasta unos 0.87 eV para x=0.4) y una zona posterior muy extendida cuyas energías de activación también aumentan con el valor teórico de silicio, alcanzándose valores incluso mayores que 1.1 eV. Por lo tanto, como primera conclusión debe destacarse que, aunque los valores de las energías son similares a los obtenidos para las muestras dopadas con estaño, la forma de los espectros es considerablemente diferente, sin que en principio se puedan relacionar de forma evidente los procesos que aparecen en ambos. Para poder justificar estas diferencias debemos considerar inicialmente las diferentes características de ambas impurezas, especialmente en lo que a su radio iónico concierne. En efecto, el ión Si^{4+} tiene un tamaño mucho menor que

el Sn^{4+}, tal y como vimos en la sección 4.3. Por este motivo, es conocido de la literatura, según se comentó en el capítulo 2, que los iones de silicio ocupan casi exclusivamente las posiciones tetraédricas de la red del granate, resultando ser prácticamente despreciable su presencia en el resto de lugares de la red. En consecuencia, las vacantes catiónicas originadas por los iones de Si^{4+} se formarán mayoritariamente en las posiciones octaédricas del cristal y serán las responsables de los fenómenos de relajación existentes a temperaturas en torno a la ambiente junto a los iones ferrosos que también tienden a ocupar dichas posiciones (aún con mayor motivo al ocupar los iones de Si^{4+} los lugares *d*).

Por otra parte, y al contrario de lo que sucede para el caso del estaño, es muy frecuente encontrar en la literatura trabajos en los que se estudian diferentes propiedades de los granates, y en concreto de los YIGs, con la adición de silicio en su estructura. En particular, en ciertos artículos referentes a sus propiedades magnéticas fotoinducidas (Enz, 1968b ; Lems, 1970 ; Metselaar, 1973 ; Hisatake, 1987) se concede especial importancia a la existencia de dos tipos de centros diferentes a la hora de producir estos efectos fotomagnéticos en la red del YIG. El primero de ellos, denominado centro I está asociado a los iones Fe^{2+} situados en posiciones próximas al ión Si^{4+}, mientras que los centros II son iones ferrosos situados en posiciones lejanas del lugar que ocupa el Si^{4+}. Según esta hipótesis, un ión situado en un centro I, que resulta ser más estable y por tanto, con menor energía, puede pasar a formar un centro II caracterizado por tener una anisotropía mucho mayor. Para ello necesitará el aporte de la energía necesaria para realizar tal desplazamiento, ya sea por migración de tipo electrónico o de tipo iónico. Es decir, a bajas temperaturas los iones ferrosos estarán “congelados” en las posiciones octaédricas, siendo posible el fenómeno del *hopping* electrónico entre ellos para buscar situaciones de mínima energía. Cuando la temperatura es suficientemente alta, los iones adquirirán la energía necesaria para desplazarse hasta las posiciones lejanas dando lugar a fenómenos de estabilización de las paredes de Bloch. Por otra parte, y como resulta lógico, el número de centros disponibles del tipo II es mucho mayor que el de tipo I, aunque la ocupación de éstos aumenta con el contenido de silicio.

Además, debe tenerse en cuenta que la presencia de iones de Si^{4+} en una determinada posición de la red alterará notablemente su entorno, no sólo, como en el caso del estaño, por tener mayor carga y atraer con más fuerza a los iones de oxígeno que lo rodean, sino también por su menor tamaño, lo que también origina una mayor aproximación de dichos aniones. Si, para fijar ideas, consideramos una composición con x=0.1 por fórmula unidad, se puede estimar que alrededor del 50% de las posiciones *a* que son primeros vecinos de una impureza de Si^{4+} no tendrán otro ión de silicio más próximo hasta un cuarto vecino, mientras que alrededor de un 20% de esos primeros vecinos lo serán simultáneamente de dos iones de Si^{4+}. Es decir, para valores de x relevantes, tendremos tanto posiciones octaédricas aisladas como altamente perturbadas en el YIG (Alben, 1972) y, en definitiva, existirá una gran variedad de posiciones energéticamente inequivalentes debido al tipo y al número de defectos e impurezas en su vecindad. Por este motivo, según se comentó en la sección anterior, diversos autores (Hunt, 1967 ; Broese van Groenou, 1967) han señalado la necesidad de utilizar una distribución de tiempos de relajación para que los fenómenos de *after-effect* encontrados sean compatibles con la teoría de Néel. Este hecho viene a corroborar la técnica empleada en nuestro caso para el ajuste de los resultados experimentales (véase el apartado 5.2).

En definitiva, parece razonable asociar el proceso encontrado para la muestra con x=0.03 con saltos de iones ferrosos en posiciones octaédricas lejanas a las impurezas de Si^{4+} donde la anisotropía es mucho mayor. Las energías de activación obtenidas y representadas en la figura 5-21 (en torno a 0.9 eV) coinciden con las calculadas por otros autores al estudiar el efecto fotomagnético (Enz, 1968b). Al incrementarse la cantidad de silicio existirá una mayor cantidad de iones ferrosos y/o de vacantes catiónicas, y con ello una mayor variedad de posibles posiciones energéticamente diferentes en la red, por lo que aparecerán muchos más procesos de relajación desde energías de activación menores. Por este motivo, se aprecia un primer proceso posiblemente asociado con saltos en posiciones *a* más bien aisladas y una serie de procesos caracterizados por mayores energías de activación en posiciones alteradas por las deformaciones del entorno. El incremento que experimentan las energías

de activación de todos ellos al añadir más cantidad de silicio en la composición inicial puede estar asociado a la reducción paulatina del parámetro de red y con ello de las distancias entre los iones, produciendo con ello mayores interacciones electrostáticas entre éstos. En todo caso, debemos volver a insistir en la necesidad de realizar medidas adicionales que aporten mayor información sobre la estructura cristalina, con el fin de confirmar estas hipótesis que, de cualquier manera, deben ser tomadas como tales y no como hechos demostrados. Finalmente, es necesario resaltar que cuando la sustitución es muy elevada, el debilitamiento de la interacción de canje da lugar al desplazamiento de la temperatura de Curie hasta unos 465 K y a la desaparición prácticamente completa de los procesos de desacomodación a temperaturas inferiores.

Al igual que ocurría en las muestras dopadas con estaño, la aparición de fenómenos de acomodación en los espectros de isócronas presenta características muy similares a las analizadas para las muestras sin dopar. De nuevo, la aparición de estos procesos se corresponde con el pico acusado que experimenta la parte imaginaria de la permeabilidad

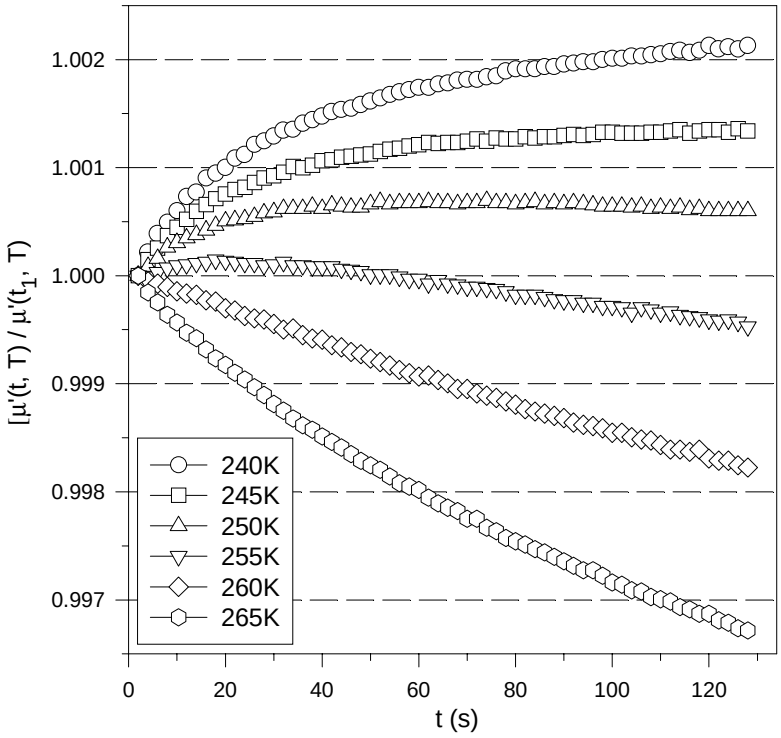

Figura 5-23 : Curvas de la permeabilidad inicial en función del tiempo a diferentes temperaturas para la muestra BY007S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.07, 1420ºC, aire). Frec. medida : 10 kHz

inicial a temperaturas próximas a los 200 K, como puede verse en las figuras 4-51 y 4-52. Con el fin de dejar más patente la similitud de estos fenómenos hemos representado en las figuras 5-23 y 5-24 la dependencia de la permeabilidad inicial con el tiempo para la muestra BY007S1 ($Y_3Fe_{4.93}Si_{0.07}O_{12}$, 1420ºC, aire), utilizando bien la temperatura o bien la frecuencia como parámetros. Puede observarse como al mantener la frecuencia fija (en nuestro caso 10 kHz), la permeabilidad crecerá o decrecerá en el tiempo según la temperatura escogida esté por debajo o por encima, respectivamente, de la de transición entre el fenómeno de acomodación y el de desacomodación Entre ambos comportamientos inicialmente crecerá hasta alcanzar un máximo para después decrecer con el tiempo, tal y como sucedía en el caso de las muestras sin dopar (véase la figura 5-13).

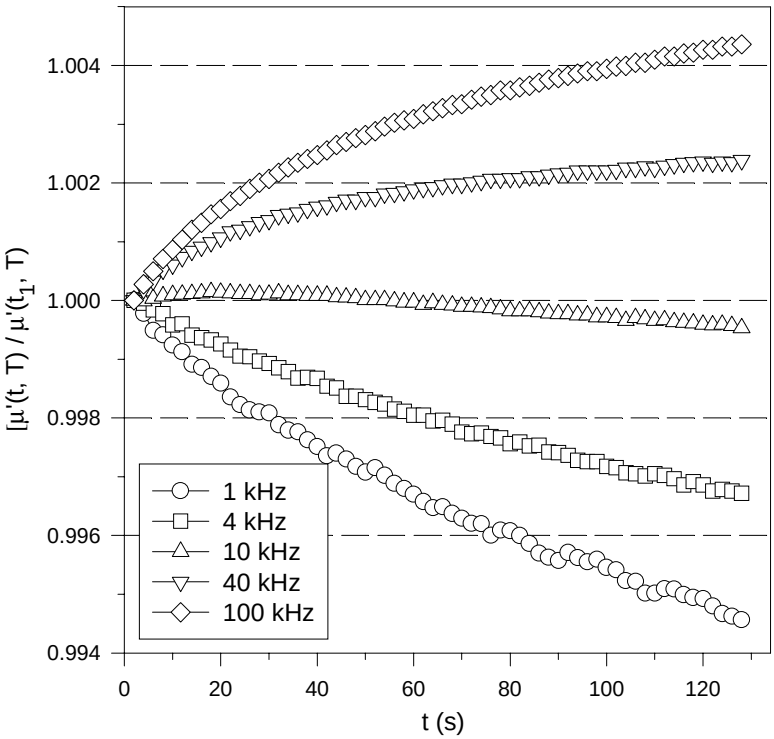

Figura 5-24 : Curvas de la permeabilidad inicial en función del tiempo a diferentes frecuencias para la muestra BY007S1 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.07, 1420ºC, aire). Temperatura: 255 K

Si, por el contrario, mantenemos la temperatura fija (en nuestro caso 255 K) observamos en la figura 5-24 como debido a la frecuencia de medida elegida puede aparecer o no un máximo después del proceso de desimanación, y con ello se apreciará o no el fenómeno de la acomodación.

Esta misma conclusión se obtenía de la figura 5-14 en el caso de una muestra sin dopar, y, por tanto, vuelve a confirmar la teoría entonces explicada como probable causa de estos fenómenos. Las energías de activación de los procesos de relajación asociados a estos fenómenos de acomodación han sido estimadas a través de la figura 5-21. Los valores obtenidos (en torno a 0.3 eV por un lado y a 0.55 eV por el otro) son similares a los encontrados en YIGs puros, habiendo sido entonces asociados, respectivamente, a fenómenos de *hopping* electrónico entre iones de hierro en posiciones octaédricas (proceso II) y al movimiento de vacantes de oxígeno. Por lo tanto, parece razonable suponer que en este caso puedan ser también debidos a los mismos mecanismos.

Para el caso de la serie de muestras elaborada en CO_2 los procesos de desacomodación mostrados en la figura 4-70 vuelven a necesitar una distribución de energías de activación para su ajuste por la mismas razones ya comentadas en los casos anteriores. Los valores obtenidos pueden observarse en la figura 5-25, mientras en la figura 5-26 se ha

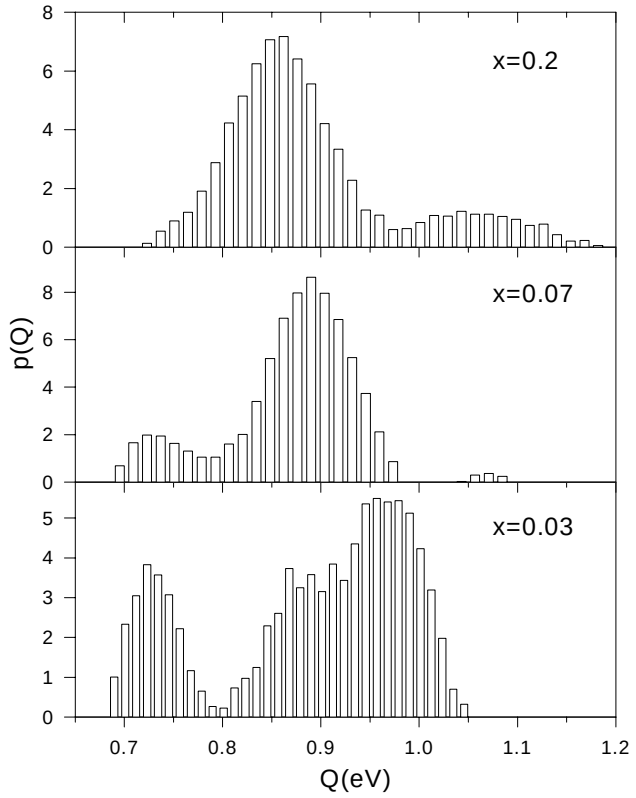

Figura 5-25 : Distribución de energías de activación para muestras dopadas con silicio ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, 1420ºC, CO_2)

representado los espectros de isócronas experimentales junto a los obtenidos teóricamente con la distribución de energías encontrada para la muestra BY007S2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.07, 1420ºC, CO_2).

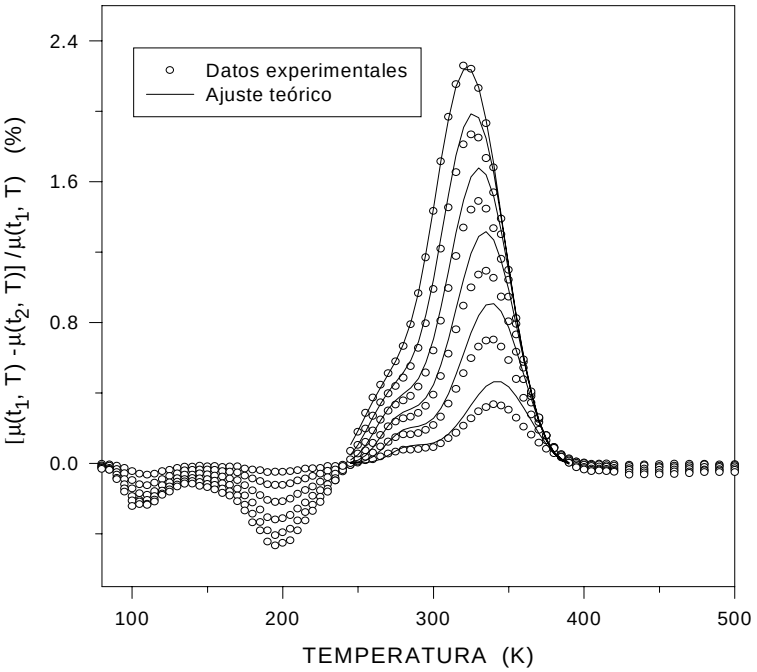

Figura 5-26 : Ajuste de los espectros de desacomodación para la muestra BY007S2 ($Y_3Fe_{5-x}Si_xO_{12}$, x=0.07, 1420ºC, CO_2)

Al igual que ocurría en el resto de series analizadas, la presencia de los procesos de acomodación impide un ajuste preciso de las isócronas, aunque la estimación obtenida si permite confirmar de nuevo la aparición de fenómenos de relajación asociados a mecanismos de tipo iónico en la red del YIG. Además puede apreciarse como la elaboración de muestras con idéntica composición ahora en una atmósfera más reductora produce ciertas diferencias en los espectros. Sin embargo, tal y como se anticipó en el capítulo anterior, la evolución de los diferentes procesos con la cantidad de silicio resulta ser incluso más complicada en este caso, debido a que la temperatura de transición entre los fenómenos de desacomodación y acomodación aumenta con el valor de x.

Teniendo presente esta contrariedad, se observa como la muestra con x=0.03 presenta un proceso centrado en 0.72 eV y otro muy extendido abarcando energías desde 0.8 eV hasta 1.05 eV. Si se tiene en cuenta que la

atmósfera de formación de las muestras es en este caso muy reductora, es lógico pensar que éstas tendrán una mayor cantidad de vacantes de oxígeno, lo que en principio puede originar una mayor formación de iones ferrosos en la red además de los que puedan ser causados por los iones de Si^{4+}. En ese sentido, podría pensarse que algunos de ellos llegarían a ocupar algunas posiciones tetraédricas, especialmente para bajos contenidos de silicio, originando por tanto procesos de relajación adicionales a los mostrados en atmósfera de aire.

Al aumentar el contenido de silicio será más difícil la presencia de iones ferrosos en posiciones tetraédricas y por lo tanto se reducirá el número de posibles saltos en la red. Experimentalmente hemos comprobado como cantidades de silicio crecientes dan lugar a que el primer pico, observado en torno a 256 K, vaya desapareciendo y a que el segundo, observado en torno a 340 K, se desplace hacia temperaturas inferiores. Aunque estos fenómenos puedan estar en parte relacionados con la hipótesis anterior, resulta indudable que la evolución, ya apuntada, que experimenta el proceso de acomodación afecta de forma decisiva a la observación de tales procesos de desacomodación. En efecto, al aumentar el contenido de silicio, el fenómeno de acomodación se “superpone” al pico de desacomodación hallado en torno a 265 K, lo que, según vimos para las muestras sin dopar, produce el desplazamiento de su máximo hacia temperaturas superiores. De esta forma, se aproximará al segundo pico, con lo que el conjunto de ambos puede ser la causa del aparente desplazamiento del máximo de este último hacia temperaturas inferiores.

Teniendo en cuenta la hipótesis utilizada en este trabajo, un desplazamiento del proceso de acomodación hacia temperaturas superiores se corresponde con un aumento de la frecuencia de resonancia de las paredes asociada a dicho proceso. Es decir, los resultados experimentales llevan a pensar que un aumento en el contenido de silicio para muestras fabricadas en CO_2 da lugar a un incremento en la frecuencia de resonancia de las paredes de Bloch. Para entender este fenómeno podemos recurrir al modelo simple de Globus (Globus, 1962) en el que se supone que el material está formado por un conjunto de granos esféricos

divididos en dos dominios magnéticos por una única pared de Bloch. Cuando la muestra se encuentra desimanada, la pared es plana y pasa por el centro del grano esférico, con lo que los volúmenes de los dos dominios son iguales. Si se aplica un campo externo menor que un cierto valor crítico, la pared flexiona de forma "elástica" (y por lo tanto reversible), permaneciendo sus bordes anclados al mismo punto. Ahora bien, si el tamaño del grano disminuye, aumentará la curvatura de la pared y por tanto la superficie de la misma. Este aumento se traduce en un incremento de la energía de la pared y con ello de la fuerza recuperadora a la que se ve sometida, por lo que se incrementará la frecuencia de resonancia de dicha pared. Este modelo, aunque extremadamente simple, permite obtener relaciones útiles entre los parámetros microestructurales de un material dado y sus propiedades magnéticas.

Pues bien, en el capítulo 3 de esta memoria ya vimos como el crecimiento del grano en el YIG está controlado por la difusión superficial de los iones de oxígeno, por lo que la velocidad de este crecimiento es menor en atmósferas reductoras, como es el caso del CO_2. Por otra parte, ha sido demostrado (Kolar, 1980) que en ferritas de bario y estroncio la adición de óxido de silicio impide el crecimiento del grano al formarse una segunda fase (un silicato) en la superficie de los granos de ferrita. En nuestro caso, hemos comprobado en los espectros de difracción la formación de un silicato de ytrio (Y_2SiO_5) además de la fase granate. Por este motivo, parece razonable pensar que la formación de esta fase bajo una atmósfera reductora pueda dar lugar, mediante un mecanismo similar, a una disminución progresiva del tamaño del grano con la adición de silicio, produciendo con ello un aumento en la frecuencia de resonancia de las paredes de la muestra. En cualquier caso, vuelve a ponerse de manifiesto la extremada importancia que tiene la microestructura de la muestra en sus propiedades magnéticas.

Además, debemos tener muy presente que la presencia de esta segunda fase, que incluso era predominante para la muestra con x=1.0, ya había sido intuida por otros autores al preparar muestras en similares condiciones (Geller, 1964). Por tanto, aunque las muestras con menor

cantidad de silicio previsiblemente presenten esta fase en menor cantidad, no es posible saber en nuestro caso la cantidad exacta de silicio que existe en la red del granate. Además, la medida de la desacomodación magnética supone una fuente de información importante acerca de la estructura cristalina de una muestra, así como de la dinámica de las paredes de Bloch y de los defectos de la red en el caso de una única fase presente. En cambio, en el caso de que existan otras fases diluidas la obtención de conclusiones significativas en este sentido resulta ser mucho más compleja.

Cuando el nivel de sustitución es x=0.2 aparece un nuevo proceso caracterizado por energías de activación que abarcan valores desde 1 eV hasta 1.15 eV aproximadamente. Este fenómeno cabe asociarse a los saltos iónicos entre posiciones de la red muy alteradas por la presencia cercana de iones de silicio, tal y como ocurría para la atmósfera de aire. Finalmente, para la muestra con x=0.4 los fenómenos de desacomodación desaparecen y las interacciones entre ambas subredes se debilitan, lo que desplaza la temperatura de Curie hasta un valor alrededor de 475 K. Puesto que en este caso no debe tener lugar un fenómeno de volatilización como ocurría en el caso del estaño, ha de comprobarse una progresiva disminución de la temperatura de Curie según se incrementa el contenido del ión no magnético en las muestras. Así, se observa como para la muestra con x=1.0 la temperatura de Curie se reduce hasta un valor de 445 K, lo que corrobora la hipótesis mencionada para las muestras dopadas con estaño.

5.3.4 - MUESTRAS DOPADAS CON CALCIO

Según se comentó en el capítulo anterior, los espectros de isócronas correspondientes a las series de muestras elaboradas tanto en aire como en CO_2 dopadas con calcio (figuras 4-71 y 4-72) difieren enormemente de los analizados hasta el momento. En primer lugar, debe resaltarse que ninguna de las muestras fabricadas presenta fenómenos de acomodación

en dichos espectros. Teniendo en cuenta la teoría seguida a lo largo de todo este trabajo, este hecho se ve anticipado en la figura 4-57, en la que se muestra que μ'' no presenta ninguna variación brusca en todo el rango térmico analizado, y por lo tanto no tiene sentido suponer que tenga lugar ningún fenómeno relacionado con algún tipo de resonancia. Por otra parte, los espectros de isócronas no muestran procesos de relajación en torno a la temperatura ambiente más que de forma muy atenuada, por lo que puede suponerse que los fenómenos de tipo iónico prácticamente no van a tener lugar en el caso de las muestras con calcio en su composición.

En este caso, no ha sido posible realizar un ajuste apropiado de los fenómenos encontrados debido a dos motivos. Por un lado, el primer proceso tiene lugar en torno a 80 K, lo que imposibilita su ajuste al quedar parte del mismo fuera de nuestro rango de medida. Por otro lado, los procesos que tienen lugar alrededor de 210 K y 275 K presentan amplitudes muy pequeñas, dificultando el tratamiento necesario para realizar su ajuste numérico. Pese a ello, teniendo en cuenta los ajustes previamente realizados en este trabajo, podemos estimar las energías de activación en unos 0.2 eV para el proceso situado alrededor de 80 K, y en unos 0.6 eV para el encontrado en torno a 210 K. Finalmente los indicios encontrados para procesos a temperaturas por encima de 275 K corresponderían a energías superiores a 0.7 eV.

Según se comentó en el capítulo 2, los iones de calcio presentan un radio iónico mayor que el de cualquiera de los iones que forman parte de la estructura del YIG, por lo que tenderán a ocupar las posiciones dodecaédricas sustituyendo a los iones de ytrio que las ocupan. Por este motivo, la aparición de un ión Ca^{2+} en un lugar normalmente ocupado por un ión Y^{3+} supone la aparición de una carga negativa respecto a la red del granate sin dicha sustitución. En consecuencia, para mantener la neutralidad eléctrica de dicha red, algunos autores (Donnerberg, 1994) han propuesto que los iones de calcio se compensan con la formación de vacantes de oxígeno. Ya vimos en la sección 5.3.1 que estas vacantes actúan como centros donores y que su migración a lo largo de la red provocaba la aparición de fenómenos de relajación complejos más anchos

que los debidos a procesos simples tipo Debye. Por lo tanto, resulta razonable asociar el proceso situado alrededor de 210 K, así como los procesos secundarios a temperaturas superiores, al movimiento de dichas vacantes. Las energías encontradas (en torno a 0.6 eV) coinciden con las propuestas por otros autores (Torres, 1997b ; Hisatake, 1994) para mecanismos similares. En concreto, los resultados de desacomodación fotoinducida obtenidos por Hisatake muestran la aparición de un pico también a 210 K asociado a la migración de vacantes del tipo $V_O^{\bullet}$ y de otro próximo a los 300 K debido a un mecanismo similar para las vacantes del tipo V_O.

Por otra parte, también ha sido sugerido por otros autores (Tchernev, 1968 ; Pardavi-Horváth, 1988a, 1988b) que a medida que desciende la temperatura, el hueco originado por la carga neta negativa debida al ión Ca^{2+}, tiende a localizarse en las posiciones tetraédricas ocupadas por iones Fe^{3+}, formando un ión Fe^{4+}. Teniendo en cuenta que estos iones tienen la capa 3d menos que semillena, y debido a la interacción de canje indirecto, puede suponerse que forman una tercera subred magnética acoplada antiparalelamente a la subred *d* y paralelamente a la subred *a*. Además, estos iones presentan un estado fundamental en las posiciones tetraédricas triplemente degenerado (Chikazumi, 1964) por lo que contribuirán a la anisotropía magnetocristalina. De este modo, puede concluirse que los iones Fe^{4+} presentan un destacado acoplamiento spin-órbita que da lugar a una elevada anisotropía según el modelo del ión único propuesto por Chikazumi. En la red del granate, la posición dodecaédrica ocupada por el ión Ca^{2+} tiene seis posiciones tetraédricas vecinas, dos más próximas pero con orientaciones energéticamente no equivalentes y cuatro más alejadas. Por tanto, el *hopping* electrónico entre los iones Fe^{3+} y Fe^{4+} en posiciones cercanas creará un orden local responsable de la aparición de anisotropía inducida y de procesos de estabilización de las paredes entre dominios. Teniendo en cuenta que un mecanismo similar entre los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en posiciones *d* producía el denominado proceso I con energías de activación próximas a los 0.2 eV según vimos en la sección 5.3.1, resulta lógico asociar el pico observado alrededor de 80 K con el comentado

mecanismo de *hopping* entre Fe^{3+} y Fe^{4+}. Debemos destacar que en medidas de tgδ (Merceron, 1973) sobre muestras de YIG impurificadas con calcio se ha detectado un proceso similar a 80 K también asociado a saltos electrónicos entre iones Fe^{3+} y Fe^{4+}.

En conclusión, en las muestras sinterizadas en aire se observa principalmente este mecanismo, y de forma residual los asociados a las migraciones de vacantes de oxígeno. En cambio, en una atmósfera de sinterización reductora, como es el CO_2, se favorece la formación de vacantes de oxígeno. De este modo, cuando la cantidad de calcio añadida es muy pequeña, el proceso asociado a dichas vacantes será el predominante, mientras que al añadir más calcio, la amplitud de este proceso se reducirá y comenzará a apreciarse el fenómeno asociado al *hopping* electrónico al formarse también los iones Fe^{4+}, según se aprecia en la figura 4-72. Finalmente, puede notarse como las energías de activación responsables de este mecanismo se reducen progresivamente con la adición de calcio tanto en las muestras sinterizadas en aire como en CO_2. Para justificar este fenómeno, debemos tener en cuenta dos propiedades asociadas a la adición de calcio. Por un lado, un ión Ca^{2+} tiene una carga eléctrica menor que el ión Y^{3+} al que sustituyó, por lo que disminuirá el potencial electrostático en su proximidad, y con ello los saltos electrónicos necesitarán de una energía menor para producirse. Por otro lado, según se comprobó en el capítulo 2, esta sustitución de iones tiene como consecuencia el incremento del parámetro de red. En consecuencia, las distancias entre los iones serán mayores y, según el modelo de esferas duras (Gerber, 1968), los saltos entre posiciones cercanas se verán favorecidos, de forma que se reducirán progresivamente las energías de activación necesarias para su realización.

PRINCIPALES APORTACIONES Y CONCLUSIONES

1. Se ha realizado una amplia revisión bibliográfica de los fenómenos de relajación magnética (*"after-effect"*) en los materiales magnéticos ordenados. Para ello se han estudiado sus principales características desde el punto de vista fenomenológico así como los modelos teóricos de tipo microscópico que dan cuenta de la dinámica de paredes de Bloch resultante de dichos fenómenos.

2. Se ha llevado a cabo un estudio detallado de las principales características de los materiales ferrimagnéticos con estructura de granate, en particular de aquellos con hierro e ytrio en su composición (YIG). Para ello se ha recogido la información existente en la bibliografía tanto de su estructura cristalina como del comportamiento magnético de ella derivado. Finalmente, se han revisado los diagramas de fase necesarios para su fabricación así como las principales aplicaciones tecnológicas de dichos materiales.

3. Se ha preparado un amplio conjunto de muestras de granates de ytrio con composiciones iniciales en torno a la estequiométrica de la fase YIG. Igualmente, se ha fabricado un conjunto de muestras mediante la introducción de impurezas tanto tetravalentes (estaño y silicio) como divalentes (calcio) en la red del granate.

4. Se ha empleado un equipo de termogravimetría para la sinterización de algunas de las muestras, con lo que se ha podido elaborar un conjunto de las mismas modificando tanto la temperatura como la presión parcial de oxígeno de fabricación de acuerdo con los mencionados diagramas de fase. De esta forma se han podido caracterizar las etapas principales de la reacción de formación de la fase requerida, lo que se ha confirmado finalmente mediante el análisis de difracción de rayos X.

5. Se ha medido la desacomodación magnética de la permeabilidad en un rango de temperaturas de 80 K hasta 500 K utilizando un sistema automático basado en un puente LCR. Los resultados se han representado mediante la técnica de las isócronas que permite estimar los distintos procesos de relajación presentes en cada una de las muestras.

6. Se ha realizado un ajuste numérico de los diferentes procesos de relajación encontrados con el fin de obtener los parámetros que los definen. Las características de los mismos han impedido realizar dicho ajuste mediante superposición de procesos discretos tipo Debye, siendo necesaria la utilización de distribuciones de energías de activación.

7. En las muestras sin impurezas se ha comprobado la presencia del proceso de relajación alrededor de los 130 K (denominado proceso II en la literatura) que está asociado al *hopping* electrónico entre Fe^{3+} y Fe^{2+} en posiciones octaédricas. Simultáneamente, se han observado procesos tanto a temperaturas próximas a 80 K (procesos tipo I) como alrededor de 180 K (procesos tipo III), habiéndose asociado los primeros a un mecanismo similar de *hopping* electrónico, esta vez en posiciones tetraédricas, y los segundos a la migración de vacantes de oxígeno a través de la red cristalina.

8. En muestras fabricadas bajo atmósferas reductoras, han podido observarse procesos de acomodación magnética próximos al proceso II. Dichos fenómenos han sido asociados a la presencia conjunta de un proceso de relajación y de un mecanismo de resonancia magnética de las paredes de Bloch. Para corroborar esta hipótesis se ha realizado un amplio estudio de la dependencia de la permeabilidad inicial con la frecuencia de medida. La brusca variación detectada de la parte imaginaria de dicha permeabilidad en las temperaturas propias del proceso de acomodación, junto a la dependencia con el tiempo de medida de dicha variación confirman esta hipótesis como probable justificación de dichos fenómenos.

9. Se ha puesto de manifiesto que la adición de dopantes tetravalentes como son el silicio y el estaño da lugar a la aparición de procesos de desacomodación en torno a la temperatura ambiente, lo que se ha asociado a fenómenos de tipo iónico, similares a los observados en la magnetita, que tienen lugar a través de la red del granate. Por otra parte, para ambos tipos de sustituciones se han vuelto a detectar fenómenos de acomodación cuyas características responden a las mismas hipótesis desarrolladas para las muestras sin dopar.

10. Sin embargo, se han encontrado importantes diferencias entre los espectros de desacomodación obtenidos con la incorporación de silicio y de estaño. Este fenómeno se ha justificado teniendo en cuenta que en la estructura del granate las vacantes cristalinas que intervienen en los saltos iónicos son producidas por la incorporación de tales impurezas. Por este motivo, el tipo de ocupación de éstas (tanto tetraédrico como octaédrico para el estaño, mientras que preferentemente tetraédrico en el caso del silicio) determinará las posibles transiciones iónicas que dan lugar a los diferentes procesos de desacomodación.

11. No se han detectado ni procesos de acomodación ni de desacomodación a altas temperaturas en el caso de la sustitución con calcio. Sin embargo, se han observado fenómenos en la región III en torno a los 200 K, atribuidos a la migración de vacantes de oxígeno, y en la región I, causados por un proceso de *hopping* electrónico entre iones Fe^{3+} y Fe^{4+} en posiciones tetraédricas. El desplazamiento de este proceso hacia temperaturas inferiores se ha asociado con el aumento del parámetro de red de la estructura que provocan estos iones.

12. Finalmente, se han establecido las bases para la interpretación de los resultados que se obtengan en futuros trabajos, tanto en lo que concierne a la desacomodación magnética en sí misma como a su interacción con los fenómenos de resonancia de paredes de Bloch.

BIBLIOGRAFÍA

- **Abramowitz, M. ; Stegun, J. A. :** *"Handbook of Mathematical Functions"* cap.5, Dover Publ. Inc., New York (1974).
- **Alben, R. ; Gyorgy, E. M. ; Dillon Jr., J. F. ; Remeika, J. P. :** Phys. Rev. B **5** (7), 2560 (1972).
- **Alejos, O. :** Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid (1997).
- **Alejos, O. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J. M. ; Hernández, P. ; Torres, C. :** Phys. Rev. B **58** (13), 8640 (1998).
- **Alejos, O. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J. M. ; Hernández, P. ; Torres, C. ; Iñiguez, J. I. ; Torres, L. :** J. Magn. Magn. Mat. **202**, 141 (1999).
- **Anderson, P. W. :** Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- **Anderson, E. E. :** Phys. Rev. **134**, A1581 (1964).
- **Antonini, B. ; Geller, S. ; Paoletti, A. ; Paroli, P. ; Tucciarone, A. :** J. Magn. Magn. Mat. **22**, 203 (1981).
- **Ashcroft, N. W. ; Mermin, I. :** *"Solid State Physics"*, cap. 30, ed. Saunders College, Philadelphia (1976).
- **Bendimya, K. :** Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid (1996).
- **Bertaut, F. ; Forrat, F. :** Compt. Rend. **242**, 382 (1956).
- **Biswas, D. R. :** J. Mat. Sci. **24**, 3791 (1989).
- **Blythe, J. H. :** Phys, Stat. Sol. (a) **92**, 193 (1985).
- **Blythe, H. J. ; Kronmüller, H. :** Phys. Stat. Sol. (a) **138**, 281 (1993).
- **Boyd, E. L. ; Moruzzi, V. L. ; Smart, J. S. :** J. Appl. Phys. **34**, 3049 (1963).
- **Broese van Groenou, A. ; Page, J. L. ; Pearson, R. F. :** J. Phys. Chem. Solids **28**, 1017 (1967).
- **Chang, N. S. ; Hayamizu, T. ; Matsuo, Y. :** Proc. IEEE **55**, 1621 (1967).
- **Chenavas, J. ; Joubert, J. C. ; Marezio, M. ; Ferrand, B. :** J. Less-Common Met. **62**, 373 (1978).
- **Chih-Wen, C. :** *"Magnetism and Metalurgy of Soft Magnetic Materials"*, Dover, New York (1986).

- **Chikazumi, S.** : *"Physics of magnetism"*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1964).
- **Darken, L. S.** ; **Gurry, R. M.** : J. Am. Chem. Soc. **67**, 1398 (1946).
- **de Francisco, C.** ; **Iñiguez, J.** ; **Muñoz, J. M.** : An. Fis. B **81**, 272 (1985).
- **de Francisco, C.** : Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid (1987a).
- **de Francisco, C.** ; **Iñiguez, J.** ; **Muñoz, J. M.** ; **Ayala, J.** : IEEE Trans. Mag. **23** (2), 1866 (1987b).
- **de Francisco, C.** ; **Muñoz, J. M.** ; **Ayala, J. Iñiguez, J.** : Phys. Stat. Sol. (a) **108**, 721 (1988).
- **de Francisco, C.** ; **Iñiguez, J. I.** ; **Muñoz, J. M.** : IEEE Trans. Mag. **25** (6), 4413 (1989).
- **Dionne, G. F.** : J. Appl. Phys. **41**, 4874 (1970).
- **Dionne, G. F.** : J. Appl. Phys. **47,** 4220 (1976).
- **Donnerberg, H.** ; **Tomlinson, S. M.** ; **Catlow, C. R. A.** ; **Schirmer, O. F.** : Phys. Rev. B **40**, 11909 (1989).
- **Donnerberg, H.** ; **Catlow, C. R. A.** : J. Phys. Condens. Matter **5**, 2947 (1993).
- **Donnerberg, H.** ; **Catlow, C. R. A.** : Phys. Rev. B **50** (2), 744 (1994).
- **Dukhovskaya, E. L.** ; **Erastova, A. P.** ; **Rubinshtein, B. E.** ; **Saksonov, Y. G.** ; **Vorobeva, L. A.** : Inorgan. Mat. **9**, 1074 (1973).
- **Enz, U.** ; **van der Heide, H.** : J. Appl. Phys. **39** (2), 435 (1968a).
- **Enz, U.** ; **van der Heide, H.** : Solid State Commun. **6**, 347 (1968b).
- **Epstein, D. J.** ; **Frackiewicz, B.** : J. Appl. Phys. **30** (4), 295S (1959).
- **Espinosa, G. P.** : J. Chem. Phys. **37**, 2344 (1962).
- **Euler, F.** ; **Capone, B. R.** ; **Czerlinsky, E. R.** : IEEE Trans. Mag. **3** (3), 509 (1967).
- **Foldeäky, M.** ; **Higeling, H.** ; **Köszegi, L.** ; **Schowendermann, B.** ; **Walz, F.** : J. Magn. Magn. Mater. **46**, 350 (1984).
- **Fontana, R. E.** ; **Epstein, D. J.** : Mat. Res. Bull. **6**, 959 (1971).
- **Geller, S.** ; **Gilleo, M. A.** : Acta Crystallogr. **10**, 239 (1957a).
- **Geller, S.** ; **Gilleo, M. A.** : J. Phys. Chem. Solids **3**, 30 (1957b).
- **Geller, S.** ; **Bozorth, R. M.** ; **Gilleo, M. A.** ; **Miller, C. E.** : J. Phys. Chem. Solids **12**, 111 (1959).
- **Geller, S.** ; **Williams, H. J.** ; **Sherwood, R. C.** : Phys. Rev. **123**, 1692 (1961).

- **Geller, S. ; Williams, H. J. ; Sherwood, R. C. ; Espinosa, G. P. :** J. Phys. Chem. Solids **23**, 1525 (1962).
- **Geller, S. ; Williams, H. J. ; Espinosa, G. P. ; Sherwood, R. C. :** Bell Syst. Tech. J. **43**, 565 (1964).
- **Geller, S. :** Z. Krystallogr. **125**, 1 (1967).
- **Geller, S. ; Espinosa, G. P. ; Crandall, P. B. :** J. Appl. Cryst. **2**, 86 (1969).
- **Geller, S. :** Proc. Int. School of Physics, Enrico Fermi (1977).
- **Gerber, R. :** Czech J. Phys. B **18**, 1204 (1968).
- **Geschwind, S. :** Phys. Rev. **121**, 363 (1961).
- **Gilleo, M. A. ; Geller, S. :** Phys. Rev. **110**, 73 (1958).
- **Gilleo, M. A. :** J. Phys. Chem. Solids **13**, 33 (1960).
- **Gilleo, M. A. :** *"Ferromagnetic Insulators : Garnets"*. Cap. 1, vol. 3 Wohlfarth Editor. North-Holland. (1982).
- **Globus, A. :** C. R. Acad. Sci. **255**, 1709 (1962).
- **Guyot, M. ; Merceron, T. ; Cagan, V. :** J. Phys. D : Appl. Phys. **16**, L93 (1983).
- **Guyot, M. ; Merceron, T. ; Cagan, V. :** J. Appl. Phys. **57** (1), 4180 (1985).
- **Härdtl, K. H. :** J. Amer. Ceram. Soc. **54**, 201 (1975).
- **Harris, A. B. :** Phys. Rev. **132**, 2398 (1963).
- **Hernández, P. :** Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid (1997).
- **Hernández-Gómez, P. ; Hisatake, K. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J. M. ; Alejos, O. ; Torres, C. ; Matsubara, I. :** J. Magn. Soc. Japan **23**, 2134 (1999).
- **Hisatake, K. ; Matsubara, I. ; Maeda, K. ; Fujihara, T. ; Ichinose, N. ; Sasaki, I. ; Nakano, T. :** Phys. Stat. Sol. (a) **104**, 815 (1987).
- **Hisatake, K. ; Matsubara, I. ; Maeda, K. ; Wakao, H. ; Fujihara, T. ; Kawai, Y. ; Uematsu, K. :** J. Magn. Magn. Mat. **112**, 387 (1992).
- **Hisatake, K. ; Matsubara, I. ; Maeda, K. ; Kawai, Y. ; Lyakhimets, S. :** IEEE Trans. Mag. **30** (2), 975 (1994).
- **Hisatake, K. ; Matsubara, I. ; Maeda, K. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J. M. ; Alejos, O. ; Hernández, P. ; Torres, C. :** J. Magn. Soc. Jpn. **23** (S1), 107 (1999).
- **Honda, K. :** Sci. Rep. Tohoku Univ. **4**, 97 (1915).
- **Hunt, R. P. :** J. Appl. Phys. **37** (3), 1330 (1966).
- **Hunt, R. P. :** J. Appl. Phys. **38** (7), 2826 (1967).

- **Jagliensky, T. :** J. Appl. Phys. **53**(3), 2283 (1982).
- **Keattch, C. :** *"Introduction to thermogravimetry"*. 2ª ed. Heyden & Son Ltd. (1975).
- **Klugmann, E. :** J. Phys. E.: Sci. Instrum. **13**, 500 (1980).
- **Kolar, D. :** *"Sintering processes (Proc. of the International Conference on sintering and related phenomena, Notre Dame, Indiana, 1979)"*, Materials Science Research vol. 13, p. 335. Edited by G. C. Kuczynski, Plenum Press, New York (1980).
- **Komiyama, E. ; Sano, H. ; Ohta, K. :** *"Proceedings of the International Conference on Ferrites"*. Japan (1980).
- **Kröger, F. A. ; Vink, H. J. :** *"Solid State Physics"*, vol. 3, p. 307, eds. F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, (1956).
- **Kronmüller, H. :** *"Nachwirkung in Ferromagnetika"*, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (1968).
- **Kronmüller, H. :** *"Vacancies and interstitials in metals"*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1970).
- **Kronmüller, H. :** J. Magn. Magn. Mater. **4**, 280 (1977).
- **Kronmüller, H. ; Walz, F. :** Philosophical Magazine **42** (3), 433 (1980).
- **Kronmüller, H. ; Moser, N. :** *"Amorphous Metallic Alloys"*, cap. 18. Edited by F. E. Luborsky, Butterworths (1983).
- **Krupicka, S. ; Záveta, K. :** *"Magnetic oxides"*, vol. 1, cap. 5. Edited by D. J. Craik, John Wiley & Sons, (1975).
- **Krupicka, S. ; Novak, P. :** *"Ferromagnetic Materials"*, vol. **3**, cap. 4. Edited by E. P. Wohlfarth, North Holland (1982).
- **Larsen, P. K. ; Metselaar, R. :** Phys. Rev. B **8** (5), 2016 (1973).
- **Larsen, P. K. ; Metselaar, R. :** J. Solid State Chem. **12**, 253 (1975).
- **Le Craw, R. C. :** IEEE Trans. Mag. **2**, 304 (1976).
- **Leipold, M. H. :** *"Treatise on Materials Science and Technology, Ceramis Fabrication Processes"*, vol.9, Academic Press, 95-134 (1976).
- **Lems, W. ; Metselaar, R. ; Rijnierse, P. J. ; Enz, U. :** J. Appl. Phys. **41** (3), 1248 (1970).
- **Lewis, G. V. ; Catlow, C. R. A. :** J. Phys. C. : Solid State Phys. **18**, 1149 (1985).
- **Low, N. M. P. :** J. Canad. Ceram. Soc. **39**, 1 (1970).

- **Luborsky, F. E. :** *"Amorfous Metallic Alloys"*, Butterworths, London (1983).
- **Menzer, G. :** Z. Kristallogr. **69**, 300 (1928).
- **Merceron, T. :** Tesis Doctoral. Universidad de París (1964).
- **Merceron, T. :** Phys. Stat. Sol. (a) **15**, 539 (1973).
- **Merceron, T. ; Loriers, J. :** Phys. Stat. Sol. (a) **44**, K147 (1977).
- **Merceron, T. ; Guyot, M. ; Cagan, V. :** Physics Letters **95A** (7), 383 (1983).
- **Metselaar, R. ; Huyberts, M. A. H. :** J. Phys. Chem. Sol. **34**, 2257 (1973).
- **Metselaar, R. ; Larsen, P. K. :** Solid State Commun. **15**, 291 (1974).
- **Metselaar, R. ; Huyberts, M. A. H. :** J. Solid State Chemistry **22**, 309 (1977).
- **Müller, P. H. ; Schienle, M. ; Kasten, A. :** J. Magn. Magn. Mater. **28**, 341 (1982).
- **Néel, L. :** Ann. Phys. (Paris) **3**, 137 (1948).
- **Néel, L. :** J. Phys. et Rad. **11** (2), 4 (1950).
- **Néel, L. :** J. Phys. et Rad. **13** (5), 17 (1952).
- **Néel, L. :** J. Phys. Rad. **15**, 225 (1954).
- **Nielsen, J. W. ; Dearborn, E. F. :** J. Phys. Chem. Sol. **5** (3), 202 (1958).
- **Novak, G. A. ; Gibbs, G. V. :** Am. Mineral. **56**, 791 (1971).
- **Nowik, I. :** J. Appl. Phys. **40**, 5184 (1969).
- **Ogawa, S. ; Morimoto, S. :** J. Phys. Soc. Japan **17**, 654 (1962).
- **Ohta, K. :** J. Phys. Soc. Japan **16** (2), 250 (1961).
- **Paladino, A. E. ; Maguire, E. A. :** J. Amer. Ceram. Soc. **53** (2), 98 (1970).
- **Paroli, P. ; Geller, S. :** J. Appl. Phys. **48** (3), 1364 (1977).
- **Pauthenet, R. :** Ann. Chim. Phys. **3**, 424 (1958).
- **Pearson, R. F. :** J. Appl. Phys. **33**, 1236 (1962).
- **Prince, E. :** Acta Crystallogr. **10**, 787 (1957).
- **Richerson, D. W. :** *"Modern Ceramic Engineering"*. 2ª ed. Marcel Dekker Inc. (1992).
- **Richter, G. :** Ann. d. Physik. **29**, 605 (1937).
- **Rivas, J. ; Iñiguez, J. ; Panizo, M. :** An. Fis. **75**, 12 (1976).
- **Rivas, J. ; Iñiguez, J. ; Ayala, J. :** Appl. Phys. **19**, 71 (1979).
- **Rivas, J. ; Iñiguez, J. ; Moreno, E. :** Appl. Phys. A **42**, 133 (1987).

- **Rodrigue, G. P. ; Meyer, H. ; Jones, R. V. :** J. Appl. Phys. **31**, 376S (1960).
- **Röschmann, P. :** Philips Tech. Rev. **32**, 322 (1971).
- **Shanmugan, K. S. :** *"Digital and analog communications systems"*, John Wiley & Sons, Inc., New York (1979).
- **Slick, P. I. :** *"Ferrites for non-microwaves applications"*. Cap.3, vol. 2. Wohlfarth Editor, North-Holland (1982).
- **Smit, J. ; Wijn, H. P. J. :** *"Ferritas"*. Biblioteca Técnica Philips (1965).
- **Snoek, J. L. :** Physica **5**, 663 (1938).
- **Song, Y. J. ; Turpin, G. B. ; Bornfreund, R. E. ; Aoyama, H. ; Wigen, P. E. :** J. Magn. Magn. Mat. **154**, 37 (1996).
- **Strocka, B. ; Holst, P. ; Tolksdorf, W. :** Philips J. Res. **33**, 186 (1978).
- **Stuijts, A. L. ; Kooy, C. :** Sci. Ceramics **2**, 231 (1965).
- **Suchow, L. ; Kokta, M. :** J. Solid State Chem. **5**, 85 (1972).
- **Tolksdorf, W. ; Welz, F. :** *"Crystals : growth, properties and applications"*, Cap.1 : *"Crystal growth of magnetic garnets from high-temperature solutions"*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1978).
- **Torres, C. :** Memoria de Licenciatura. Universidad de Valladolid (1995).
- **Torres, C. ; de Francisco, C. ; Torres, L. ; de Miguel, R. ; Hernández, P. ; Iñiguez, J. :** J. Phys. IV **C1**, 289 (1997a).
- **Torres, C. ; Orejudo, R. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J. M. ; Hernández, P. ; Alejos, O. ; López-Díaz, L. :** Phys. Stat. Sol. (a) **169**, 145 (1998).
- **Torres, L. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J.M. ; Zazo, M. ; Iñiguez, J. I. :** J. Appl. Phys. **73** (10), 6301 (1993).
- **Torres, L. :** Tesis Doctoral. Universidad de Salamanca (1994a).
- **Torres, L. ; Zazo, M. ; Iñiguez, J. I. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J.M. :** IEEE Trans. Mag. **30** (6), 4903 (1994b).
- **Torres, L. ; Walz, F. ; Iñiguez, J. ; Kronmüller, H. :** Phys. Stat. Sol. (a) **159**, 485 (1997b).
- **Torres, R. ; de Francisco, C. ; Muñoz, J. M. :** Appl. Phys. A **52**, 242 (1991).
- **Van Hook, H. J. :** J. Am. Ceram. Soc. **44** (5), 208 (1961).
- **Van Hook, H. J. :** J. Am. Ceram. Soc. **45** (4), 162 (1962).
- **Van Hook, H. J. :** J. Am. Ceram. Soc. **46** (5), 248 (1963).
- **Van Vleck, J.H. :** Phys. Rev. **82**, 1178 (1937).

- **Verweel, J. ; Roovers, B. J. M. :** *"Solid State Physics in Electronics and Telecommunications"*, vol. 3., p. 475. Academic Press Inc., New York (1960).
- **Walz, F. ; Rivas, J. :** Phys. Stat. Sol. (a) **37**, 151 (1976).
- **Walz, F. ; Deusch, H. ; Kronmüller, H. :** Phys. Stat. Sol. (a) **53**, 519 (1979).
- **Walz, F. ; Brabers, V. A. M. ; Chikazumi, S. ; Kronmüller, H. ; Rigo, M. O. :** Phys. Stat. Sol. (b) **110**, 471 (1982).
- **Walz, F. :** Phys. Stat. Sol. (a) **82**, 179 (1984).
- **Walz, F. ; Kronmüller, H. :** Phys. Stat. Sol. (b) **160**, 661 (1990).
- **Walz, F. ; Kronmüller, H. :** Phys. Stat. Sol. (b) **181**, 485 (1994).
- **Walz, F. ; Torres, L. ; Iñiguez, J. ; Kronmüller, H. :** Phys. Stat. Sol. (a) **180**, 507 (2000).
- **Webb, C. E. ; Ford, L. H. :** J. Inst. Electr. Eng. **75**, 787 (1934).
- **Winkler, G. :** *"Vieweg tracts in pure and applied physics, vol. 5 : Magnetic Garnets"*, Vieweg & Sohn, Braunschweig (1981).
- **Yamauchi S. ; Nakamura, A. ; Shimizu, T. ; Fueki, K. :** J. Sol. State Chem. **50**, 20 (1983).
- **Zitter, R. N. ; Spencer, E. G. :** J. Appl. Phys. **37**, 1089 (1966).