

INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C. POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

Efectos desmagnetizantes en materiales magnéticos no continuos

Tesis que presenta

Lic. Elia Estefanía Oliva Moreno

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Armando Encinas

San Luis Potosí, S.L.P., Agosto de 2018



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "Efectos desmagnetizantes en medios magnéticos no continuo" presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por Elia Estefanía Oliva Moreno y aprobada el tres de agosto de dos mil dieciocho por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Armando Encinas Oropesa Director de la tesis

Dr. Sergio Díaz Castañón Miembro del Comité Tutoral

sentino Unk

Dr. Florentino López Urías Miembro del Comité Tutoral



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 036 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 3 días del mes de agosto del año 2018, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Florentino López Urías Dr. Sergio Díaz Castañón Dr. Armando Encinas Oropesa Presidente Secretario Sinodal IPICYT IPICYT IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó la C.

Elia Estefanía Oliva Moreno

sobre la Tesis intitulada:

Efectos desmagnetizantes en medios magnéticos no continuos

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Armando Encinas Oropesa

El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARI

Dándose por terminado el acto a las 13:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 3 días del mes de agosto de 2018.

Dr. Horacio Flores Zúñiga Secretario Académico

Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez Jefa del Departamento del Posgrado



A mi familia, por siempre estar ahí dando ánimos para seguir.

Agradecimientos

Instituto de Física de la UNAM, por su apoyo en las mediciones magnéticas. En particular al Dr. Jesús Ángel Arenas y J. Arturo Martínez.

Laboratorio Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología (LINAN). A la M en C Ana Iris Peña por su apoyo en el uso de los microscopios.

Dr. Luc Piraux, Institute of Condensed Matter and Nanosciences de la Université catholique de Louvain, que amablemente nos proporcionó las imágenes y curvas de magnetización de las muestras de nanoalambres.

Al CONACYT por el proyecto Ciencia Básica 286626 y por la beca de maestría 608668.

Índice general

Dedicatoria						
\mathbf{A}_{i}	Agradecimientos					
\mathbf{R}	esum	en	VI			
In	trod	ucción	VIII			
1.	Mar	co Teórico	1			
Μ	arco	Teórico	1			
	1.1.	Campo magnético	1			
	1.2.	Respuesta de un material al campo magnético	1			
	1.3.	Clasificación de materiales magnéticos	4			
	1.4.	Campo desmagnetizante	7			
		1.4.1. Sesgo y susceptibilidad	9			
		1.4.2. Factores desmagnetizantes para geometrías simples	11			
		1.4.3. Energía magnetostática	12			
	1.5.	Anisotropía magnética	13			
		1.5.1. Anisotropía de forma	14			
2 .	\mathbf{Ant}	ecedentes	17			
\mathbf{A}	ntece	dentes	17			
	2.1.	Separadores magnéticos	18			
	2.2.	Refrigeración magnética	19			
	2.3.	Ferritas	21			
	2.4.	Esponjas magnéticas	22			
	2.5.	Dealeación de metales magnéticos	23			
	2.6.	Ópalos inversos	24			

	2.7.	Esferas empaquetadas	25	
3.	Just	tificación, Hipótesis y Objetivos	28	
Ju	stific	cación, Hipótesis y Objetivos	28	
	3.1.	Justificación	28	
	3.2.	Hipótesis	30	
	3.3.	Objetivo	30	
		3.3.1. Objetivos específicos	30	
4.	Met	odología	32	
\mathbf{M}	etod	ología	32	
	4.1.	Empaquetados de partículas esféricas	32	
	4.2.	Redes de Nanoalambres interconectados	34	
	4.3.	Esponja de níquel	36	
5.	\mathbf{Res}	ultados	38	
R	esult	ados	38	
	5.1.	Modelo de campo medio para el factor desmagnetizante efectivo	38	
	5.2.	Empaquetado de partículas esféricas	41	
	5.3.	Modelo aplicado a una película delgada	49	
6. Conclusiones 53				
Conclusiones				
7.	7. Perspectivas			
Pe	Perspectivas			
Bi	Bibliografía			

Resumen

En este trabajo se propone un modelo de campo medio para describir los efectos desmagnetizantes en sistemas magnéticos que contienen inclusiones no-magnéticas, como pueden ser poros, huecos, fases no magnéticas, entre otros. El modelo propuesto se basa en parámetros geométricos del sistema, en particular la geometría del volumen de material magnético, un factor geométrico promedio de las inclusiones no magnéticas y la fracción de volumen que ocupan las inclusiones no magnéticas en la matriz magnética. El modelo permite obtener expresiones simples para parámetros magnéticos de interés como son la susceptibilidad magnética y anisotropía magnética, las cuales incorporan explícitamente los efectos de las inclusiones no magnéticas. El modelo ha sido probado experimentalmente a partir de los ciclos de histéresis de tres tipos diferentes de materiales: empaquetados cilíndricos de micropartículas magnéticas esféricas, una película porosa de níquel (esponja de níquel) y películas formadas por redes de nanoalambres magnéticos entrecruzados. A partir del modelo, las mediciones magnéticas han sido interpretadas a partir de factores geométricos y dimensiones características de cada sistema y las observaciones coinciden bien con lo predicho por el modelo. En particular, para los empaquetados cilíndricos de partículas magnéticas esféricas, el sistema muestra una anisotropía magnética siendo el eje del cilindro la dirección de fácil magnetización y donde la magnitud de esta anisotropía aumenta al incrementar la altura del empaquetado cilíndrico. Estos resultados están en muy buen acuerdo con lo predicho por el modelo.

Abstract

In this work a medium field model is proposed to describe the demagnetizing effects in magnetic systems that contain non-magnetic inclusions, such as pores, voids, nonmagnetic phases, among others. The proposed model is based on geometrical parameters of the system, in particular the geometry of the volume of magnetic material, an average geometric factor of the non-magnetic inclusions and the fraction of volume occupied by the non-magnetic inclusions in the magnetic matrix. The model allows to obtain simple expressions for magnetic parameters of interest such as magnetic susceptibility and magnetic anisotropy, which explicitly incorporate the effects of non-magnetic inclusions. The model has been tested experimentally from the hysteresis cycles of three different types of materials: cylindrical packed of spherical magnetic microparticles, a porous nickel film (nickel sponge) and films formed by networks of crosslinked magnetic nanowires. From the model, the magnetic measurements have been interpreted from geometrical factors and characteristic dimensions of each system and the observations coincide well with what was predicted by the model. In particular, for the cylindrical packaging of spherical magnetic particles, the system shows a magnetic anisotropy, the axis of the cylinder being the direction of easy magnetization and where the magnitude of this anisotropy increases as the height of the cylindrical packaging increases. These results are in very good agreement with what was predicted by the model.

Introducción

Los materiales magnéticos forman parte de muchos dispositivos. Transformadores, motores y generadores son ejemplos clásicos de máquinas cuyos funcionamiento depende de la adecuada aplicación de materiales magnéticos. Una aplicación mas sofisticada es su uso en los aceleradores de partículas. En el uso diario convivimos con estos materiales mediante el uso de micrófonos, altavoces y auriculares. Más importante aún el desarrollo de nuevos materiales magnéticos ha sido la base de nuevos sistemas de almacenamiento de información como son los discos duros, además de las cabezas de grabación y reproducción las cuales también incorporan materiales magnéticos. El campo de aplicaciones donde se requiere la presencia de propiedades magnéticas en los materiales es enorme.

En este trabajo nos interesamos en una clase de materiales magnéticos muy específicos: aquellos en los cuales un material magnético con cierto volumen arbitrario en cuyo interior existen volúmenes no-magnéticos. Estos volúmenes no-magnéticos pueden ser de cualquier tipo: poros, cavidades, huecos, o bien volúmenes de otros materiales no magnéticos (impurezas, partículas, etc.). Es decir, nos interesan materiales magnéticos que no sean continuos en su interior.

Existen muchos ejemplos de estos materiales entre los cuales destacan las matrices de separación magnética utilizadas en minería, salud, tratamientos de agua y separación de residuos ferrosos [1]. Otro ejemplo es el uso de matrices porosas para su aplicación en refrigeración magnética activa [2]. Otros ejemplos de estos sistemas son las ferritas, que adquieren estas características debido al método de síntesis, además de otros materiales como los ópalos inversos [3] fabricados con el objetivo de variar las propiedades magnéticas del material y esponjas magnéticas de alta porosidad usadas para la remediación de agua [4].

De lo anterior, se observa que existe un interés por contar con modelos aplicados a este tipo de materiales magnéticos no-continuos y que tomen en cuenta o incorporen los efectos desmagnetizantes que son inducidos por las inclusiones no magnéticas. A presente no hay modelos generales y los que hay son específicos a los sistemas estudiados. En el presente trabajo se propone un modelo de campo medio para describir los efectos desmagnetizantes que son inducidos por inclusiones no-magnéticas en un volumen o matriz magnética. El modelo se basa en una expresión para el factor desmagnetizante efectivo, a partir del cual se derivan las expresiones para las cantidades de interés como son la susceptibilidad magnética y la anisotropía magnética efectiva. El modelo ha sido probado experimentalmente en base a tres sistemas diferentes: empaquetados de micropartículas esféricas magnéticas, una esponja de níquel y películas formadas por nanoalambres magnéticos entrecruzados. Los ciclos de histéresis han sido interpretados en base al modelo, el cual para el caso de los empaquetados de partículas, predice la aparición e incremento de una anisotropía magnética efectiva para empaquetados en forma de cilindro cuando se incrementa la altura del empaquetado.

El presente trabajo esta estructurado en seis capítulos. En el primer capítulo se presenta el marco teórico. El segundo capítulo contiene los antecedentes para este trabajo, a partir del cual se formula el problema. En el tercer capítulo se presenta la justificación, la hipótesis de trabajo y los objetivos. El cuarto capítulo describe los materiales y métodos utilizados en el presente trabajo. El quinto capítulo incluye todos los resultados, los cuales se presentan en el siguiente orden; modelo, modelo aplicado a esferas empaquetadas y modelo aplicado a películas delgadas. Y por último en el sexto y séptimo capitulo se presentan las conclusiones y perspectivas.

Capítulo 1 Marco Teórico

1.1. Campo magnético

Existen dos tipos de campo magnético (B,H), en el vacío la relación entre estos dos campos está dada por la ecuación

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \tag{1.1}$$

en donde μ_0 es la permeabilidad en el vacío [5].

El campo \vec{H} es el campo externo aplicado también llamado intensidad de campo magnético y se refiere a las líneas de campo producidas debido a la presencia de un campo externo. Sus unidades en el sistema CGS son los *Oersted* (*Oe*).

El campo \vec{B} también conocido como inducción magnética o densidad de flujo magnético representa la cantidad de líneas de campo por cm^3 . En el sistema CGS tiene unidades de *Gauss* (G).

1.2. Respuesta de un material al campo magnético

Todas las sustancias responden al campo magnético, la cantidad con la cual medimos esta respuesta es el vector de magnetización del material. Esta magnetización está definida como la suma vectorial de los momentos magnéticos atómicos (Ecuación 1.2), los cuales, como veremos, pueden ser inducidos o intrínsecos [6, 7].

$$\vec{M} = \sum_{i} \vec{m}_{0(i)} \tag{1.2}$$

La magnetización es un parámetro intrínseco del material, es un parámetro extensivo ya que depende de la cantidad de material y por lo tanto suele expresarse como una densidad ya sea volumétrica o másica. En el sistema de unidades CGS las densidades volumétricas y másicas de magnetización se expresan en emu/cm^3 o emu/g, respectivamente.

Al aplicar un campo magnético H a un material, este adquiere una magnetización. La relación entre estas dos cantidades se conoce como la susceptibilidad magnética y está definida para materiales lineales, homogéneos e isotrópicos como [6].

$$\chi = \frac{dM}{dH} \tag{1.3}$$

$$\chi = \frac{M}{H} \tag{1.4}$$

Físicamente la susceptibilidad es una medida de que tan fácilmente podemos magnetizar un material al aplicarle un campo magnético y es un parámetro intrínseco del material.

Un material magnetizado (M $\neq 0$) produce un campo magnético a su alrededor. Dicho campo magnético es proporcional a la magnetización total del material, el cual de acuerdo a la IEEE Magnetics Society [8] se conoce como "magnetización volumétrica" y en el sistema CGS está definido como $M_V = 4\pi M$ y tiene unidades de Gauss (G).

Entonces, un material que en presencia de un campo magnético posee una magnetización, producirá un campo magnético total en el espacio que corresponde a la suma vectorial del campo aplicado y del campo producido por el material, dicha suma se conoce como la ecuación constitutiva [6] la cual está dada por

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \tag{1.5}$$

La cual nos dice que la inducción total en el espacio (B) es la suma del campo magnético total (H) y la contribución del material $(4\pi M)$, como se ilustra en la Figura 1.1.



Figura 1.1: Respuesta de un material a un campo magnetico. El campo \vec{B} es la suma de las contribuciones del campo magnetico aplicado \vec{H} y la respuesta del material \vec{M} . Adaptada de [7].

Sin embargo, la magnetización del material y por lo tanto el campo que éste produce es función del campo aplicado. La relación entre la magnetización y el campo aplicado está dada por la susceptibilidad magnética. Dividiendo ambos lados de la ecuación constitutiva (Ecuación 1.5) por H tenemos que

$$\frac{\vec{B}}{\vec{H}} = 1 + 4\pi \left(\frac{\vec{M}}{\vec{H}}\right) \tag{1.6}$$

Donde por la Ecuación 1.4 y notando de la Ecuación 1.1 , la ecuación anterior se puede escribir como

$$\mu = 1 + 4\pi\chi \tag{1.7}$$

La cual establece la relación entre la permeabilidad y susceptibilidad magnética. La permeabilidad mide el grado de magnetización que adquiere un material en respuesta a un campo magnético aplicado [6, 7].

De manera general, el estudio de materiales magnéticos requiere entender como es la respuesta de un material a un campo magnético aplicado, lo cual se puede escribir como M = M(H).

Dado que existe una relación funcional entre la magnetización del material y el campo aplicado, esta puede representarse de manera gráfica. Estas graficas se conocen como curvas de magnetización y se definen como: la gráfica que representa los cambios en la condición (o estado) de magnetización de una substancia sujeta a un campo aplicado. Dichas graficas tienen el campo aplicado en la abscisa y la inducción o bien la magnetización en la ordenada. De acuerdo con variable empleada en la ordenada, éstas se conocen como curvas de inducción magnética [B(H)] o bien curvas de magnetización [M(H)].

En este trabajo solo consideramos las curvas de magnetización contra campo [M(H)].

1.3. Clasificación de materiales magnéticos

Como se mencionó, todas las substancias responden a la acción de un campo magnético aplicado. Sin embargo, esta respuesta no es igual para todas las substancias y eso ha permitido clasificarlos de acuerdo a sus respuestas características o curvas de magnetización características.

De acuerdo a que tan fuerte o débil es la magnetización adquirida por un material a un mismo valor de campo magnético aplicado, la gran mayoría de las substancias presentan una respuesta lineal y muy débil al campo magnético. A estos materiales se les denomina como diamagnéticos y paramagnéticos. Los diamagnéticos adquieren una magnetización que es antiparalela al campo aplicado y por lo tanto poseen una susceptibilidad magnética negativa. Los paramagnéticos, al contrario, se magnetizan en la dirección paralela al campo y su susceptibilidad magnética es positiva [6, 7, 9]. Como se ilustra en la Figura 1.2.



Figura 1.2: Esquema de una curva de magnetización para materiales diamagnéticos y paramagnéticos.

Por otra parte, están los materiales que, en comparación con los paramagnéticos y diamagnéticos, presentan una respuesta fuerte a la acción del campo magnético. Estos materiales se denominan ferromagnéticos y ferrimagnéticos [6, 7, 9]. Adquieren una magnetización paralela al campo aplicado, poseen susceptibilidades altas y además de cierta histéresis. Las curvas de magnetización de los materiales ferromagnéticos se conocen como ciclos de histéresis. Un ciclo de histeresis de un material ferromagnético se presenta en la Figura 1.3.



Figura 1.3: Ciclo de histéresis de un material ferromagnético en donde se señalan: la magnetización de saturación (M_s) , el campo coercitivo (H_c) y la magnetización remanente (M_r) .

Los parámetros importantes a tener en cuenta en un ciclo de histéresis son [6]:

- Campo coercitivo (H_c). Valor de campo necesario para regresar a un estado de cero magnetización.
- Magnetización remanente (M_r) . Magnetización que permanece cuando el campo aplicado se reduce a cero, esta magnetización es la causante de la histéresis magnética.
- Magnetización de saturación (M_s). Estado de máxima magnetización del material alcanzada a valores suficientemente grandes de H.

Usando estos parámetros se puede distinguir entre materiales magnéticamente duros y suaves [6, 7, 9]. Los materiales magnéticos suaves tienen ciclos de histéresis más estrechos en comparación a los materiales magnéticamente duros, y por lo tanto su campo coercitivo es menor. En general los materiales magnéticamente duros poseen remanencias y coercitividades altas. Además los materiales suaves poseen susceptibilidades altas en comparación a los materiales magnéticamente duros.

1.4. Campo desmagnetizante

Como se mencionó anteriormente, si aplicamos un campo magnético a un material a lo largo de una dirección, la respuesta del material a este estimulo será la alineación de los momentos magnéticos con respecto a la dirección del campo, provocando que este se magnetice (Figura 1.4a). La alineación de estos dipolos producen la acumulación de cargas en la superficie, formando polos magnéticos y generando la aparición de líneas de campo en el exterior del material (Figura 1.4b). Las líneas de campo emanan desde el polo positivo y convergen hacia el negativo.



Figura 1.4: Campo magnético aplicado a un material produciendo la alineación de los momentos magnéticos generando una magnetización neta M (a), la alineación de los dipolos genera la acumulación de cargas en la superficie del material y la presencia de líneas de campo que emanan de él (b), la presencia de las cargas en la superficie del material produce la aparición de líneas de campo que van en sentido contrario de la magnetización (c).

Estas cargas producidas en la superficie también provocan la creación de líneas de cam-

po dentro del material las cuales van en dirección contraria al campo aplicado, generando así la presencia de un campo adicional llamado campo desmagnetizante [9] (Figura 1.4c).

Por lo tanto si quisiéramos medir el campo magnético en el interior del material tendríamos que tomar la contribución del campo aplicado más la contribución del campo desmagnetizante generado dentro de este (Ecuación 1.8).

$$H_i = H_A + H_D \tag{1.8}$$

Para una muestra de forma arbitraria el H_D está relacionado con M por medio de [7]

$$H_{Di} = -N_i \cdot Mi \qquad i = x, y, z \tag{1.9}$$

La constante de proporcionalidad N_i es conocida como factor desmagnetizante y el signo menos es debido a que el campo es opuesto al vector de magnetización. El factor desmagnetizante generalmente es representado en forma tensorial por una matriz 3x3como se muestra a continuación

$$N = \begin{pmatrix} N_{xx} & N_{xy} & N_{xz} \\ N_{yx} & N_{yy} & N_{yz} \\ N_{zx} & N_{zy} & N_{zz} \end{pmatrix}$$
(1.10)

Para elipsoides N puede ser calculado ya que en estas geometrías el campo interno suele ser uniforme en su interior [7]. El factor desmagnetizante a partir de una transformación de coordenadas puede escribirse en forma diagonal como

$$N = \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0\\ 0 & N_y & 0\\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix}$$
(1.11)

y debe de cumplir que la traza debe de ser uno (Tr(N) = 1) en el SI y 4π $(Tr(N) = 4\pi)$

en el CGS.

También escrito de la siguiente forma

$$N = \{N_x, N_y, N_z\}$$
(1.12)

en donde N_x , N_y y N_z son los componentes de la diagonal. Además deben cumplir la siguiente restricción $0 \le N_i \le 1.$

Solo dos de los tres factores desmagnetizantes son independientes entre sí ya que el tensor desmagnetizante tiene traza de 4π en el CGS por lo tanto se debe de cumplir la relación

$$N_x + N_y + N_z = 4\pi$$
 (1.13)

Algunos factores desmagnetizantes pueden ser medidos o aproximados para otras geometrías incluso en donde el campo interno no es muy uniforme y en algunos casos suelen hacerse consideraciones de simetría para obtenerlos.

1.4.1. Sesgo y susceptibilidad

La prescencia del campo desmagnetizante en un material afecta el comportamiento de las curvas de magnetización. Un cambio en la forma del material medido provoca un corrimiento de la curva debido a los efectos desmagnetizantes que ocurren en el [10], como se muestra en la Figura 1.4.1, provocando también un cambio en la susceptibilidad (χ).



Figura 1.5: Esquema de un ciclo de histéresis en el cual se ve el sesgo debido al campo desmagnetizante. Tomada de [10].

Para obtener las características intrínsecas del material se debe hacer una corrección a las curvas de magnetización. Utilizando las ecuaciones siguientes como se menciona en [6].

Partimos de la ecuación del campo interno que esta dada por

$$H_i = H_A - NM \tag{1.14}$$

y dividiendo entre M llegamos a

$$\frac{H_i}{M} = \frac{H_A}{M} - N \tag{1.15}$$

en donde identificamos la susceptibilidad medida $\chi=\frac{M}{H_A}$ y la susceptibilidad intrínseca $\chi_0=\frac{M}{H_i}$ para obtener la siguiente ecuación

$$\frac{1}{\chi_0} - \frac{1}{\chi} = N \tag{1.16}$$

a partir de la cual se obtienen las siguientes relaciones

$$\chi_0 = \frac{\chi}{1 + N\chi} \tag{1.17}$$

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - N\chi} \tag{1.18}$$

con las cuales a partir de la susceptibilidad medida se puede recuperar la intrínseca, y a partir de la susceptibilidad intrínseca del material y conociendo el factor desmagnetizante se puede recuperar la susceptibilidad medida.

1.4.2. Factores desmagnetizantes para geometrías simples

Existen algunos casos particulares en donde se cuenta con geometrías simples que poseen alta simetría y es posible determinar los factores desmagnetizantes [9].

Estos casos se basan en el hecho de poseer simetría en un plano lo cual implica que el campo desmagnetizante es el mismo en distintas direcciones y en que algunas o varias dimensiones son infinitamente largas con respecto a la otra resultando en que las cargas estén tan separadas que no se sientan y por tanto el campo desmagnetizante es cero. A continuación se presenta una descripción de los factores desmagnetizantes en las geometrías límite los cuales son resumidos en la Figura 1.6.

	Geometría	N_X	Ny	Nz
z y	Esfera	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$	$\frac{4\pi}{3}$
	Cilindro circular infinito.	2π	2π	0
	Película delgada infinita	0	0	4π

Figura 1.6: Factores desmagnetizantes en las direcciones x, y, z de las geometrías limite.

- Esfera. La esfera es la forma más simple y simétrica por lo que el campo desmagnetizante es el mismo en cualquier dirección. Lo que quiere decir que N_x = N_y = N_z y como Tr(N) = 4π, el factor desmagnetizante es N = {4π/3, 4π/3, 4π/3}.
- Cilindro infinito. Para un cilindro en el cual su altura es mucho mayor que el diámetro y la cual corresponde al eje z tenemos que $N_z = 0$, como la sección transversal posee simetría circular $N_x = N_y$ y cumpliendo la condición de que $Tr(N) = 4\pi$ entonces tenemos que $N = \{2\pi, 2\pi, 0\}$.
- Película delgada infinita. Una película o placa delgada la cual posee un espesor muy pequeño en comparación con las dimensiones de las laterales y simetría en el plano. Sus factores desmagnetizantes son N_x = N_y = 0 y tomando el eje z perpendicular al plano se tiene que N_z = 4π, el factor desmagnetizante es N = {0,0,4π}.

El campo desmagnetizante es un campo que se produce dentro del material debido al efecto de la acumulación de las cargas en la superficie. Este campo se opone al campo aplicado y tiende a reducir los efectos internos del mismo ya que reduce el momento magnético total. Actúa en dirección opuesta a la magnetización que lo crea y conforme M aumenta el campo desmagnetizante se vuelve más negativo.

Puesto que lo que busca es oponer resistencia para que el material se polarice, el campo desmagnetizante tiene su valor máximo cuando la muestra alcanza su estado de saturación magnética, es decir el campo que es necesario vencer para saturar el material.

1.4.3. Energía magnetostática

La energía magnetostática o auto energía es la energía requerida para la formación de las cargas magnetostáticas en la superficie de un material magnético [7, 9]. Esta dada por la Ecuación 1.19

$$E = \frac{1}{2}\vec{M} \cdot \vec{H}_D \tag{1.19}$$

la cual también puede ser escrita de la siguiente forma

$$E = \frac{1}{2}\vec{M}\cdot\overleftrightarrow{N}\cdot\vec{M} \tag{1.20}$$

1.5. Anisotropía magnética

La anisotropía magnética es la dependencia de las propiedades magnéticas con respecto a la dirección a la cual se aplica el campo. Dependiendo de esta dirección se necesita mayor o menor campo magnético y por lo tanto energía, para alcanzar la magnetización de saturación [6, 7, 11]. Puede ser de origen macroscópico y microscópico.

El eje de fácil magnetización es la dirección del material a la cual un campo aplicado pequeño es suficiente para alcanzar la saturación. Requiere de menor energía.

El eje de difícil magnetización es la dirección del material a la cual se necesita un mayor campo aplicado para alcanzar la saturación. Requiere de mayor energía.

El momento magnético de materiales magnéticos anisotrópicos tiende a alinearse en el eje fácil ya que es la dirección energéticamente favorable de magnetización espontanea.

Existen varios tipos de anisotropía magnética [6]:

 Anisotropía Uniaxial. Una partícula magnética con anisotropía uniaxial solo tiene un eje fácil y un eje difícil. Para un material con estas características la energía asociada a la anisotropía magnética se puede escribir como

$$E = \sum_{n=1}^{\infty} K_{un} \sin^{2n} \theta = K_{u1} \sin^2 \theta + K_{u2} \sin^4 \theta + \dots \approx K_{u1} \sin^2 \theta \qquad (1.21)$$

Donde θ es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil y K_{un} son las constantes de anisotropía.

- Anisotropía cúbica. Una partícula magnética con anisotropía cubica tiene dos ejes fáciles y dos ejes difíciles.
- Triaxial. Una partícula con anisotropía triaxial tiene un eje fácil único además de poseer un eje difícil y un eje intermedio.

La anisotropía magnética puede tener su origen en la forma de la muestra, su estructura cristalina, efectos de estrés, entre otros.

Entre los principales tipos de anisotropía magnética se encuentran [6, 7, 11, 12].

- 1. Anisotropía magneto cristalina. La estructura atómica de un cristal introduce direcciones preferenciales de magnetización.
- Anisotropía de forma. Cuando una partícula no es perfectamente esférica, el campo desmagnetizante no es el mismo en todas las direcciones, creando uno o más ejes fáciles.
- Anisotropía magneto elástica. La tensión puede alterar el comportamiento magnético, dando lugar a anisotropía magnética.

El origen físico de las anisotropías magnetocristalinas y magnetoelastica es la interacción del campo de intercambio medio y los momentos orbitales angulares de los átomos en la red cristalina. Esta interacción es referida como acoplamiento espín orbita [6].

En este trabajo estamos particularmente interesados en los efectos que tiene la forma de los materiales en sus propiedades magnéticas, por lo tanto, a continuación se hace una descripción un poco más detallada de la anisotropía forma.

1.5.1. Anisotropía de forma

Como se muestra en las secciones anteriores, el campo desmagnetizante está relacionado con la forma del material y la dirección en la que se aplique un campo. En muestras no esféricas será más fácil magnetizarlas a lo largo del eje de mayor longitud, como se esquematiza en la Figura 1.7 para el caso de una película delgada. Por lo tanto, el campo necesario para magnetizar al material en la dirección del eje corto deberá de ser mayor para lograr el mismo grado de magnetización a que si lo estuviéramos magnetizando en el eje largo [6].



Figura 1.7: El campo desmagnetizante en la dirección corta del material es mayor provocando que el campo necesario para llegar a la saturación sea mayor en comparación de la dirección larga.

Esto es debido a que los mayores efectos desmagnetizantes suelen darse en la dirección más corta del material, relacionado al hecho de que el campo desmagnetizante es un efecto de la superficie y por lo tanto el campo desmagnetizante da lugar a una anisotropía debida a la forma. Esta se trata de una anisotropía uniaxial [12].

La constante de anisotropía de forma K_f está dada como una diferencia de energía entre las direcciones de fácil magnetización y difícil magnetización y es presentada por la Ecuación 1.22. Al ser un efecto del campo desmagnetizante, las energías en estas dos direcciones están dadas por la energía magnetostática (Ecuación 1.19) y por lo tanto la constante de anisotropía de forma puede ser escrita en términos de la magnetización de saturación y los factores de forma [6, 7, 9] (Ecuación 1.23).

$$K_f = E_d - E_f \tag{1.22}$$

$$K_f = \frac{1}{2}M_s^2(N_d - N_f)$$
(1.23)

Capítulo 2 Antecedentes

Existen numerosos ejemplos de materiales no-continuos o no homogéneos conocidos, reportados y en mayor o menor medida, estudiados. Estos tipos de materiales poseen características ventajosas las cuales ofrecen soluciones a algunos problemas técnicos en diversas aplicaciones entre las que se encuentran los procesos de filtración y separación magnética, magnetoforesis y diferentes procesos químicos [1, 13]. Otro ejemplo es el uso de matrices porosas en los regeneradores magnéticos activos y su aplicación en refrigeración magnética [14].

Además del uso de ellos en aplicaciones a gran escala existen estudios de interés sobre la fabricación de nuevos tipos de materiales en donde la no-continuidad de los mismos juega un papel importante en sus propiedades magnéticas, dando la oportunidad de variarlas de manera controlada. Algunos ejemplos de estos son: dealeación de metales magnéticos con metales nobles, en la cual, una diferencia en el potencial químico entre los elementos en una aleación homogénea puede conducir al grabado selectivo del componente más activo y a la formación de una estructura porosa [15], ópalos inversos [3], anti-dots [16], etcétera.

En algunas ocasiones la producción de medios no-continuos se hace debido al método de síntesis, este es el caso de las ferritas las cuales son fabricadas por compactado y sinterizado a partir de polvos [17].

Algunos otros ejemplos son las redes 3D auto-soportadas, las cuales han sido recientemente discutidas en un artículo de review [18]. En esta clase de materiales están las esponjas y espumas magnéticas [19], redes de nanoalambres cruzados [20], entre otros.

A continuación, se presenta una breve descripción de algunas de las aplicaciones y materiales mencionados, esto con el fin de ilustrar la importancia de los materiales magnéticos no-continuos y hacer notar la falta de entendimiento de sus propiedades magnéticas.

2.1. Separadores magnéticos

Los dispositivos de separación magnética de alto gradiente han sido usados ampliamente en diversos campos, como en la recuperación de materiales magnéticos [1], en aplicaciones biológicas las cuales utilizan etiquetas para separar selectivamente algunos tipos celulares, proteínas y DNA [21], además como método para la purificación de agua.

Estos dispositivos utilizan matrices hechas de material ferromagnético, empaquetado en forma de mallas, enredos caóticos o estructuras espacialmente ordenadas, así como partículas esféricas y algunas otras geometrías desarrolladas que buscan un proceso eficiente. Algunas de estas matrices se muestran en la Figura 2.1.



Figura 2.1: Diferentes tipos de matrices utilizadas en separación magnética, A) matrices de acero inoxidable de la empresa METSO [1], B) membrana ferromagnética hecha de la aleación Permendur (Fe-Co) con agujeros de 20 o 50 μ m de diámetro [26], aparato de separación magnética para aplicaciones biológicas (U.S.Patent Num. 5,691,208).

El cambio en la estructura de la matriz tiene una influencia en la distribución del campo magnético [22], ofreciendo fuertes gradientes de campo y mejorando la captura de los materiales. La fuente de campo magnético más utilizada en estos sistemas son imanes super conductores produciendo una intensidad de campo magnético de entre 6 a 10T en un espacio de alrededor de 1 m³ [23, 24]. Sin embargo el costo de un imán superconductor es algo que limita esta tecnología, una forma mas accesible es el uso de imanes permanentes pero la intensidad de campo y volumen de filtro será menor pues suelen alcanzar hasta 2T en una región de algunos decímetros cúbicos [25].

Una de las desventajas más importantes de estos sistemas es la incertidumbre sobre las condiciones magnéticas dentro de la matriz ferromagnética [25], resultando en un entendimiento limitado del proceso ya que la presencia de una matriz no homogénea dentro del filtro hace que la estimación de la distribución del campo magnético sea muy difícil. Existen estudios en los cuales al variar la forma de la matriz ferromagnética se encuentra una mayor eficiencia en la recolección de partículas [22, 23, 26, 27], además un estudio hecho por Svoboda [28] muestra que existe una diferencia en la inducción magnética en una matriz hecha con un enrejado de acero a una hecha de esferas.

2.2. Refrigeración magnética

La implementación de un regenerador magnetocalórico activo (AMR) en una máquina en funcionamiento es un desafío debido a los numerosos tipos de pérdidas [14]. Para mejorar el rendimiento los investigadores se han enfocado en varias técnicas, como es el desarrollo de nuevos materiales magneto calóricos, incrementando el campo magnético máximo aplicado, reduciendo pérdidas usando diseños novedosos y optimizando la geometría del regenerador, así como otros parámetros relacionados.

La optimización de la geometría del regenerador es una de las opciones más convenientes ya que permite obtener el mejor funcionamiento con los materiales y técnicas ya existentes. Los parámetros importantes relacionados con la geometría incluyen el tipo de regenerador, diámetro hidráulico, porosidad y coeficiente de aspecto [14].

El AMR es un medio poroso hecho de material magnetocalórico, que es el refrigerante sólido activo. La estructura porosa permite que el fluido de transferencia de calor pase a través del sólido y transfiera calor al mismo tiempo. Algunas de las geometrías más usadas incluyen partículas esféricas empaquetadas, matrices de platos paralelos y matrices de micro canales de diferentes geometrías [14, 29, 30]. La Figura 2.2 muestra un esquema de algunas de estas geometrías.



Figura 2.2: Esquema de diferentes geometrías del regenerador magnético activo: a) Esferas empaquetadas, b) matriz de platos paralelos, c) matriz de micro canales circulares y d)rectangulares, e) empaquetado de laminas. Figura tomada de [14].

El campo magnético aplicado es uno de los parámetros clave de operación, sin embargo, la mayoría de los estudios teóricos sobre los AMR asumen que las pérdidas debido a los efectos desmagnetizantes son mínimas [31] o no son tomadas en cuenta en los análisis [14, 32]. Suxin Qian y colaboradores mencionan que dependiendo de las geometrías el campo interno siempre es menor al campo aplicado lo cual podría resultar en hasta un 16 % de sobre predicción de rendimiento si no se toma en cuenta adecuadamente [31].

2.3. Ferritas

Las ferritas se consideran como aquellos materiales cerámicos en los que el constituyente principal de ellos son los óxidos metálicos, como el óxido de hierro [17]. Se han vuelto materiales muy importantes comercial y tecnológicamente. Globalmente son uno de los materiales magnéticos mayormente fabricados. Las Ferritas se clasifican en magnéticamente suaves y duras, teniendo cada uno de estos tipos una gran cantidad de usos y aplicaciones [17, 33]. Entre estos están:

- Ferritas blandas. Material básico para inductores y transformadores de electrónica, antenas de ferrita en radio, televisión y tecnología de telecomunicaciones, cabezales magnéticos para audio o amplificadores magnéticos, núcleos de ferrita para memorias de núcleo magnético para equipamiento electrónico de proceso de datos, elementos de conexión en ingeniería de hiperfrecuencias, etc.
- Ferritas duras. Imanes permanentes, electrónica industrial, tecnología de sensores, tecnología de televisión y radio, imanes para altavoces, pinzas magnéticas, imanes adhesivos o imanes de juguete, imanes de anillo o de segmentos en motores y generadores para embragues magnéticos, industria e ingeniería del automóvil, rotores para motores de corriente directa, etc.

Las ferritas policristalinas son sistemas complejos compuestos de pequeños cristales, fronteras de grano y poros [34]. Las propiedades magnéticas de las ferritas policristalinas dependen no solo de sus parámetros cristalográficos, sino también de su morfología y microestructura [17]. La Figura 2.3 muestra la microestructura de ferritas de Ni-Zn preparadas por diferentes métodos.

El que tan porosas son y el tamaño de grano tienen un papel importante en el control de sus propiedades magnéticas. La porosidad es una importante característica de la microestructura de las ferritas, la cual limita el movimiento de las paredes de dominio afectando también la permeabilidad del material. Además de esto durante el crecimiento



Figura 2.3: Microestructura de muestras de una ferrita de Ni-Zn preparadas por el método de a) reacción de estado sólido y b) sol-gel. Figura tomada de [17].

de granos más grandes de ferritas se pueden formar porosidades atrapadas en la frontera de grano formando una porosidad intragranular la cual también puede afectar las propiedades magnéticas [35].

2.4. Esponjas magnéticas

Las esponjas metálicas son materiales altamente porosos con poros complejos e interconectados los cuales no pueden dividirse en celdas bien definidas, los cuales han sido estudiados debido a sus aplicaciones en los campos de absorción de sonido y energía, materiales de electrodos, gestión térmica y soportes de catalizadores [4, 19]. Entre algunos de los materiales de fabricación de estas esponjas están Ni, Al, Ti , Zn, Co y Fe₂O₃ entre otros [4, 19, 36]. La Figura 2.4 muestra una esponja de Fe₂O₃/C.



Figura 2.4: Imagen óptica e imagen SEM de una esponja magnética de Fe_2O_3/C . Figura adaptada de [19].

Recientemente ha habido un interés en materiales magnéticos con este tipo de estructuras porosas para el uso en remediación de agua debido a su baja densidad [18, 19].

La remoción de aceites y solventes no polares en la superficie del agua bajo un campo magnético requiere de una alta capacidad magnética para superar la repelencia del agua derivada de la hidrofobicidad de los materiales, y por lo tanto permitir que las esponjas sean arrastradas por un imán para absorber el aceite sumergido [18]. En este sentido se requiere la elección de materiales con buenas propiedades magnéticas y aunque muchas esponjas magnéticas han sido aplicadas para la separación de agua, ningún trabajo aprovecha completamente sus propiedades magnéticas debido a la falta de estudio referente a este tema, ya que la mayoría de la información encontrada en la literatura se enfoca en las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas [36].

2.5. Dealeación de metales magnéticos

Estas estructuras se caracterizan por una red tridimensional de poros interconectados. Son fabricadas mediante la dealeación de un multicomponente utilizando la disparidad en su estabilidad química en diferentes electrolitos, los elementos constitutivos pueden ser disueltos selectivamente en diferentes etapas [15, 37]. La Figura 2.5 muestra una dealeación en la que se usaron como componentes base NiCu, donde después fue disuelto el metal noble (Cu), quedando solo el componente ferromagnético (Ni).



Figura 2.5: Se muestra la imagen de una dealeación de NiCu, se observa una estructura porosa interconectada y sin una geometría bien definida. Adaptada de [37].

Otro método es mediante la deposición de una capa atómica y una reducción térmica subsecuente [38]. Los valores del campo coercitivo medidos para estas estructuras son mayores a aquellos comparados con películas ferromagnéticas homogéneas con espesor similar. Estas variaciones dependen fuertemente del área de los poros [15, 37, 38].

2.6. Ópalos inversos

Estos materiales son preparados usando el auto ensamblaje de suspensiones coloidales de esferas de látex y/o poliestireno, los cuales se utilizan para preparar moldes nano estructurados y posteriormente utilizados para depositar metales magnéticos (Ni, Co, Fe, NiFe) en los huecos de estos [39, 40]. (Figura 2.6 A y B)



Figura 2.6: A)Imagen SEM de cristal autoensamblado de partículas de poliestireno de 500 nm y B) estructuras de níquel depositadas en estos moldes en donde las partículas de poliestireno fueron después removidas (ópalos inversos). A la derecha se muestran las curvas de magnetización de uno de estos ópalos y de una película de níquel. Figura adaptada de [3].

Variando el diámetro de las esferas, el espesor y composición del material depositado se permite variar determinados parámetros magnéticos (Figura 2.6). Se encontró que estos materiales son magnéticamente más duros en comparación con películas delgadas similares. La presencia de la estructura porosa contribuye a incrementar el campo coercitivo creando una anisotropía local de la magnetización debido a interacciones dipolares [39, 40]. Estos tipos de materiales surgieron en respuesta a la demanda de materiales de altas densidades para grabación magnética.

2.7. Esferas empaquetadas

Los ensambles de esferas densamente empaquetadas se refiere a esferas magnéticas altamente empaquetadas en un volumen. En el área de magnetismo, estos sistemas son comunes e importantes. Más aún, estos sistemas se estudian empleando esferas cuyas dimensiones van de los centímetros hasta la decena de nanómetros. Sistemas de separación magnética macro y microscópicos, suspensiones magnéticas, columnas para regeneración magnética activa y empaquetados de nanopartículas magnéticas. La Figura 2.7 muestra un ejemplo de este tipo de empaquetamiento.



Figura 2.7: Fotografías e imágenes SEM de ensambles de nanopartículas ferromagnéticas (MNP). Adaptada de [44].

En cualquiera de los ejemplos antes mencionados, los efectos desmagnetizantes juegan un papel importante. Para empaquetamientos aleatorios de esferas se ha argumentado teóricamente que el factor desmagnetizante efectivo del empaquetado es [41],

$$N_{eff} = \frac{1}{3} + P(N_v - \frac{1}{3}) \tag{2.1}$$

Esta ecuación es interesante ya que se basa en un cálculo anterior realizado por Breit en 1922 [42]. Esta misma ecuación es introducida en el libro de M. Coey, sin dar una justificación o referencia [7].

Estudios más recientes se basan en esta ecuación para estudiar empaquetados aleatorios de esferas teórica [43] y experimentalmente [44, 45, 46].

Bjørk y Bahl [43] señalan que no hay una verificación o prueba experimental o numérica de la ecuación 2.1 para valores de empaquetamiento intermedios. Así mismo, no se sabe si la ecuación 2.1 es correcta para, por ejemplo, polvos con diferentes distribuciones de tamaño de partícula, o formas de partículas, así como tampoco si las esferas no están uniformemente magnetizadas. Normile, y col, [44] señalan que de manera sorprendente, a pesar de existir reportes teóricos y por simulación de los efectos del campo desmagnetizante en materiales magnéticos nanoestructurados, hay una ausencia de estudios experimentales donde las correcciones del campo desmagnetizante se realizan en empaquetados densos de nanopartículas. Así mismo preguntan sobre la validez de la ecuación 2.1 para remover o valorar posibles efectos desmagnetizantes en ensambles de partículas. Señalan también que el trabajo de Bjørk y Bahl [43] valida la ecuación 2.1, para los valores de fracción de volumen considerados. Finalmente enfatizan que no han encontrado ninguna demostración experimental o teórica de la validez de la ecuación 2.1 y su uso para realizar la corrección desmagnetizante para empaquetados de "nanopartículas".

Ionita, y col. [45] motivan su trabajo cuestionando la validez de la corrección macroscópica del campo desmagnetizante en empaquetados de nanopartículas magnéticas. En efecto, señalan que las extensiones realizadas a la corrección desmagnetizante del bulto no son suficientes. Sus resultados concluyen con que la corrección desmagnetizante macroscópica no resuelve completamente la dependencia de las curvas de magnetización medidas considerando la estructura, orientación y forma de las muestras. En este trabajo nos interesamos en revisar la ecuación 2.1 y usar nuestro modelo del campo desmagnetizante efectivo aplicado al caso de empaquetados de partículas esféricas.

Capítulo 3 Justificación, Hipótesis y Objetivos

3.1. Justificación

Como se mostró en el capítulo anterior, existe una gran cantidad de materiales magnéticos no-continuos los cuáles tienen diversas aplicaciones. Aunque algunos de estos materiales han sido utilizados ampliamente, sus propiedades magnéticas no han sido aprovechadas en su totalidad, debido a la falta de entendimiento de los procesos magnéticos que ocurren en su interior. Existe una falta de modelos generales que describan a los materiales magnéticos no-continuos y los que han sido formulados consideran problemas específicos los cuáles no pueden extenderse a otros sistemas [13].

La presencia de inhomogeneidades o poros está asociada a la forma del material y por lo tanto a los efectos magneto estáticos en él. Estos efectos magneto estáticos están descritos por las ecuaciones de Maxwell las cuales están formuladas para medios continuos y homogéneos [5], y por lo tanto al tratar de estudiar a sistemas no-homogeneos existen algunas discordancias ya que dejan de lado los efectos producidos por los espacios no magnéticos en el material.

Anteriormente se mencionaron algunos ejemplos de estudios que se han enfocado en encontrar una descripción mas adecuada a las propiedades magnetostáticas de medios no-continuos [43, 44, 45, 46]. En particular a las correcciones debidas a los efectos desmagnetizantes dentro del material que es el caso de la ecuación 2.1 propuesta para un empaquetado de partículas esféricas. Habiendo aún muchas preguntas sin responder con respecto a la aplicación de esta.

Debido a la falta de estudios sobre las propiedades de materiales magnéticos nocontinuos, en este trabajo se propone un modelo del factor desmagnetizante el cual toma en cuenta la presencia de poros e inhomogeneidades así como las diversas y extrañas geometrías que estos puedan tener y así sea capaz de describir no solo un tipo de sistemas de esta índole.

Para ensambles de partículas magnéticas el campo desmagnetizante efectivo es descrito por la Ecuación 3.1, esta toma en consideración la forma de las partículas N_p y la forma del espacio en donde están contenidas N_v [49]. Para este tipo de sistemas la forma de las líneas de campo dependen de la geometría de la partícula y conforme el empaquetamiento aumenta las líneas de campo van tomando forma del volumen externo. Es importante mencionar que en este caso se tratan de partículas que interactúan entre ellas, es decir no percolan entre sí.

$$N = N_p + (N_v - N_p)P (3.1)$$

Pero en el caso de los medios no-continuos que pueden tratarse de materiales con poros o huecos y sistemas de partículas en donde estas percolan entre sí, se deben de hacer otras consideraciones.

Al aplicar un campo magnético H_A sobre un material no-continuo se producirá un reordenamiento de cargas en la superficie, produciendo también acumulación de cargas en la superficie de los poros o huecos, como se muestra en la Figura 3.1.



Figura 3.1: Esquema de la distribución de cargas magnéticas y aparición de líneas de campo al aplicar un campo H_A a materiales no-continuos.

Esta distribución de cargas provocará que se generen líneas de campo en los huecos y por lo tanto la forma de ellas dependerá de la geometría del hueco y no de la partícula como en el caso anterior. Haciendo que sea necesaria una corrección de la ecuación 3.1 para este tipo de sistemas. Por lo tanto, un material magnético en el cual hay un volumen no magnético, este volumen acomodará líneas de campo que se manifiestan como contribuciones desmagnetizantes adicionales. Las líneas de campo en un sólido no continuio tienen diferente efecto o físicamente deben ser distinguidos de acuerdo a: i) si el sistema esta formado por partículas físicamente separadas unas de otras o bien ii) si tenemos un material que no es continuo.

La diferencia física entre estos dos casos radica en que las lineas de campo están definidas por la geometría de la fuente. En un sistema formado por partículas separadas, las líneas de campo quedan definidas por la geometría (factor desmagnetizante) de las partículas. En un sistema no-continuo las líneas de campo quedan definidas por la geometría (factor desmagnetizante) de la inclusión (poro, hueco, etc) no-magnética.

3.2. Hipótesis

Al aplicar un campo magnético sobre un material no-continuo se producirá una distribución de las cargas magnetostaticas en la superficie de los huecos, la cual va a estar definida por la geometría de ellos, produciendo contribuciones adicionales al factor desmagnetizante del material con respecto a un material continuo. El factor desmagnetizante efectivo de materiales no-continuos puede ser descrito por medio de la geometría de los poros y la geometría del volumen externo.

3.3. Objetivo

Proponer y validar un modelo que describa el efecto en el factor desmagnetizante que producen la presencia de huecos, poros o inclusiones en los materiales magnéticos.

3.3.1. Objetivos específicos

 Proponer un modelo de campo medio para el factor desmagnetizante efectivo de materiales magnéticos no-continuos, el cual pueda ser aplicado a diferentes geometrías tanto del material magnético como del hueco, poro o inclusión no magnética.

- Estudiar la aplicación del modelo en empaquetados de partículas esféricas variando el coeficiente de aspecto y mediante el análisis de sus susceptibilidades.
- Estudiar la aplicación del modelo en películas delgadas porosas de diferentes materiales mediante el estudio de su anisotropía de forma.

Capítulo 4 Metodología

Para este estudio se consideraron materiales magnéticos porosos, materiales con inclusiones no magnéticas y arreglos de materiales que permiten una discontinuidad en un medio magnético debido al acomodo en algún tipo de contenedor. Los materiales estudiados en este trabajo fueron: a)empaquetados de partículas esféricas, b)redes de Nanoalambres interconectados y c)esponja de níquel.

4.1. Empaquetados de partículas esféricas

Se utilizaron partículas esféricas de hierro carbonilo Sigma-Aldrich $\geq 99.5 \%$ (RT) y limadura de hierro Analytyka. La figura 4.1 muestra imágenes SEM de ambas partículas, mostrando que en su mayoría poseen morfología esférica y un tamaño promedio de 1-6 μ m para las partículas de hierro carbonilo y 100-500 μ m para la limadura de hierro.



Figura 4.1: Imágenes SEM de a)partículas de limadura de hierro y b) partículas de hierro carbonilo

Estas fueron empaquetadas en una manguera epidural calibre 22G la cual posee un diámetro interno de 0.8mm. Las partículas se introdujeron a presión por medio de una jeringa, con el fin de obtener el mayor empaquetamiento posible. A continuación, se muestran imágenes de ambos tipos de partículas ya empaquetadas. Figura 4.1.



Figura 4.2: Se muestran partículas de limadura de hierro y hierro carbonilo empaquetadas en una manguera epidural de 0.8 mm de diámetro. La escala de la imagen a) es en milímetros y las imágenes b) y c) muestran un acercamiento.

Se fabricaron empaquetados de varios coeficientes de aspecto (T = altura/diametro). Las alturas y coeficientes de aspectos obtenidos se enlistan en la Tabla 4.1, en donde los empaquetados de limadura de hierro son nombrados como LM y los empaquetados de hierro carbonilo como HC.

Muestra	Altura (mm)	T = (altura/diamtero)
LM1	0.87	1.08
LM2	1.4	1.75
LM3	1.99	2.48
LM4	2.48	3.1
LM5	3.41	4.26
HC1	0.64	0.8
HC2	0.99	1.23
HC3	1.6	2
HC4	2.11	2.63
HC5	3.4	4.25

Tabla 4.1: Tabla de los coeficientes de aspectos de las muestras de limadura de hierro (LM) y hierro carbonilo (HC).

4.2. Redes de Nanoalambres interconectados

Las redes de nanoalambres estudiadas fueron fabricadas en el Institute of Condensed Matter and Nanosciences de la Université catholique de Louvain por el grupo del doctor Luc Piraux.

El método de fabricación se presenta en la Figura 4.2. Este método consiste en un polímero molde, el cual es irradiado varias veces en diferentes direcciones y/o ángulos, un grabado subsecuente produce la formación de una red de nanocanales interconectados la cual puede ser llenada con el material deseado. Al remover el polímero molde se obtiene una red de nanoalambres independientes.



Figura 4.3: Esquema del método de fabricación de los nanoalambres estudiados. Una lámina de polímero (a) se irradia en varios pasos desde diferentes direcciones, en cada caso en un ángulo α , como se indica mediante flechas. El grabado subsiguiente conduce a la formación de una red de nanocanales 3D (b) que puede llenarse con el material deseado. Después de eliminar la matriz de polímero de las nanoestructuras incrustadas (c), se obtiene una red de nanoalambres 3D independiente (d). Adaptada de [50].

Se usó como molde membranas de policarbonato de 20μ m, las cuales fueron expuestas a iones pesados energéticos a varios ángulos con respecto a la normal. La primera irradiación fue hecha en un rango angular de -45 a 45 grados con respecto al eje normal de la membrana y después una segunda irradiación en la cual la membrana fue rotada 90 grados en el plano y re expuesta en la misma variación angular (Figura 4.2). Obteniendo una red compleja de nanocanales interconectados [20].



Figura 4.4: Esquema del método de fabricación de la membrana de policarbonato que fue usada como molde para el crecimiento de los nanoalambres. Adaptado de [20].

Redes de nanoalambres de permalloy (Ni_8Fe_2) y Co fueron crecidos mediante electrodeposición a temperatura ambiente usando un electrodo de referencia Ag/AgCl y un electrodo contador de Pt.

Ambas electrodeposiciones fueron llevadas a cabo a un potencial constante siendo -1V para NiFe y -0.95V para Co. Los electrolitos usados fueron: 5.5 g/l FeSO₄ + 131.4 g/l NiSO₄ +30 g/l H₃BO₃ a pH 3 y 238.5 g/l CoSO₄ + 30g/l H₃BO₃ en un rango de pH de 2-6.4. La Figura 4.2 muestra una imagen SEM del material obtenido.



Figura 4.5: Imágenes SEM de las redes de nanoalambres obtenidos, se puede apreciar como los alambres se tocan entre ellos formando una red porosa de alambres interconenctados. Tomadas de [20].

4.3. Esponja de níquel

Finalmente nos interesamos en esponjas de Ni de la compañía Jia shi pe, ya que para nuestro estudio representa una película delgada porosa. Se trata de una esponja comercial de níquel con un tamaño de poro de entre 0.1-10mm, una porosidad de entre 50 %-90 % y una densidad de 0.1-0.8 g/cm3. El espesor de la esponja fue medido con un micrómetro, dando un valor de 1 mm.

En la Figura 4.6 se muestran imágenes SEM de la esponja, en estas imágenes se puede observar que este material está formado por una serie de poros interconectados que poseen una geometría irregular.



Figura 4.6: Imágenes SEM de una muestra de esponja de níquel en donde se aprecia la estructura porosa del material.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Modelo de campo medio para el factor desmagnetizante efectivo

Las ecuaciones de Maxwell están formuladas para medios homogéneos, sin embargo existen algunos materiales que no poseen estas características. Las líneas de campo en sólidos no continuos se distinguen dependiendo si: i) el sistema esta formado por partículas físicamente separadas unas de otras o bien si ii) se tiene un material que es no-continuo. La diferencia esta en que las líneas de campo están definidas por la geometría de la fuente. En un sistema no-continuo las líneas de campo se definirán por la geometría del hueco, poro o inclusión. Al ser un efecto de la geometría estas se relacionan con el factor desmagnetizante.

Cuando aplicamos un campo magnético a un material no-continuo se producirá la acumulación de cargas en la superficie, estas cargas provocarán la presencia de un campo desmagnetizante. La i-esima componente del factor desmagnetizante asociado esta descrito por

$$N_{ef} = N(1 - P) + N'P (5.1)$$

en donde N se refiere al factor desmagnetizante del material magnético, N' al factor desmagnetizante correspondiente a la geometría promedio de la parte no magnética (hueco,poro o inclusión) y P el volumen de parte no magnética en el material. Como se muestra en la Figura 5.1.



Figura 5.1: Esquema de un material magnético no-continuo en donde se indican las dos contribuciones al factor desmagnetizante efectivo, la geometría del hueco N' y el volumen externo N.

La ecuación 5.1 también puede escribirse de la siguiente forma

$$N_{ef} = N - (N - N')P (5.2)$$

En donde se observa que el factor desmagnetizante efectivo es la suma de las contribuciones del volumen externo y, el segundo término, corresponde a las contribuciones desmagnetizantes que inducen los huecos que hay en el material.

El primer término del lado derecho corresponde al factor desmagnetizate del volumen externo mientras que el segundo término, que es proporcional a la porosidad, corresponde a los efectos desmagnetizantes inducidos por los huecos. Se puede ver que al hacer cero la porosidad (P = 0), la ecuación se reduce al factor desmagnetizante esperado para un material homogéneo y continuo. También vemos que el factor desmagnetizante efectivo va a ser menor al del volumen externo en la medida de que la porosidad aumenta, o bien en la medida en la que el segundo término incrementa.

Para calcular la anisotropía tenemos que tomar la diferencia entre el campo desmagnetizante de la dirección difícil y la dirección fácil, a partir de la ecuación 5.2, se obtiene la siguiente expresión

$$\Delta N_{ef} = \Delta N - (\Delta N - \Delta N')P \tag{5.3}$$

de esta ecuación se calcula la anisotropía entre dos direcciones cualquiera. Recordando

que la relación entre el factor desmagnetizante y la susceptibilidad es,

$$\chi = \frac{1}{N} \tag{5.4}$$

podemos sustituir la ecuación 5.2 para el factor desmagnetizante efectivo, lo cual resulta en

$$\chi = \frac{1}{N - (N - N')P}$$
(5.5)

Por otra parte, recordando que el campo interno esta relacionado con el campo desmagnetizante por la siguiente expresión

$$H_i = H_A - M N_{ef} \tag{5.6}$$

la sustitución directa de la ecuación 5.2 nos lleva a que,

$$H_i = H_A - M[N - (N - N')P]$$
(5.7)

la cual podemos re-escribir de la siguiente manera,

$$H_i = H_A - MN + M(N' - N)P$$
(5.8)

los primeros dos términos corresponde a la expresión clásica para la corrección desmagnetizante. Donde el segundo termino refleja el efecto desmagnetizante del volumen externo como si éste fuera continuo. El tercer termino corresponde a los efectos desmagnetizantes que son inducidos por los huecos, poros o inclusiones no magnéticos dentro del volumen externo. Claramente cuando no hay poros (P = 0), recuperamos la ecuación clásica.

Para el caso particular cuando el material es infinito en 3D, todos los factores desmagnetizantes son cero y en ese caso, de la ecuación (1.6) podemos ver que el campo interno es igual al campo aplicado ($H_i = H_A$), en este caso no hay sesgo de las curvas de magnetización. Por el contrario, cuando hay efectos desmagnetizantes N > 0, se recorre el campo interno y $H_i \neq H_A$, lo cual lleva al sesgo del ciclo de histéresis. Para calcular el ciclo no sesgado, se debe de restar el efecto desmagnetizante. De la ecuación 5.8 esto equivale a

$$H_A = H_i + MN - M(N - N')P$$
(5.9)

que corresponde a la corrección clásica del sesgo [6], pero para el factor desmagnetizante efectivo.

Todas las cantidades que son de interés se pueden calcular a partir de las ecuaciones 5.2, 5.3, 5.5, 5.9.

5.2. Empaquetado de partículas esféricas

En este trabajo nos hemos interesado en estudiar las propiedades magnéticas y particularmente los efectos desmagnetizantes en empaquetados cilíndricos de esferas magnéticas. Con este fin, se han considerado dos tipos de esferas magnéticas: micropartículas de hierro carbonilo (HC) y partículas de limadura de hierro (LH). Con la idea de preparar empaquetados de geometría cilíndrica variando su cociente de aspecto y usando esferas cuyos diámetros difieren significativamente. En la Figura 5.2 se muestran micrografías SEM con ambas partículas y donde podemos ver que sus diámetros difieren considerablemente. Mientras que las partículas de LH tienen diámetros característicos que van entre 100 y 500 μ m, las de HC van de 1 a 6 μ m. Ambos materiales son magnéticamente suaves, por lo que es razonable despreciar contribuciones de la anisotropía magnetocristalina y magneto-elástica.

Como se mencionó en la metodología, para este estudio se han preparado cinco muestras para cada tipo de partícula magnética, introduciendo las partículas en un tubo de sección circular con un diámetro de 800 μ m. Para cada material (HC, LH) se ha variado el cociente de aspecto del empaquetado. Las mediciones de magnetometría se realizaron a



Figura 5.2: Imágenes SEM donde se muestran las partículas de hierro carbonilo (HC) con diámetros de 5 a 20 μ m y limadura de hierro (LM) con diámetros de 100 a 500 μ m.

temperatura ambiente con un SQUID (Instituto de Física, UNAM). Para cada muestra se midió la curva virgen de magnetización y el ciclo de histéresis aplicando el campo paralelo y perpendicular al eje de simetría del tubo cilíndrico.

El modelo propuesto supone que el campo desmagnetizante efectivo (N_{ef}) corresponde al campo desmagnetizante del volumen externo (N) y un término adicional que corresponde a la corrección (N_{cor}) de éste debido a las contribuciones desmagnetizantes adicionales inducidas por los poros, es decir,

$$N_{ef} = N - N_{cor} \tag{5.10}$$

Claramente entre más pequeño sea el segundo término, el campo desmagnetizante efectivo se ira acercando más al del volumen externo. Para empaquetados cilíndricos de diferentes cocientes de aspecto, como los que estamos considerando, el volumen externo corresponde a un cilindro circular. Para esta geometría se sabe bien que dependiendo del valor del cociente de aspecto, el sistema presenta una anisotropía magnética de forma. En particular, cuando el cociente de aspecto es menor a 0.906, la dirección de fácil magnetización es perpendicular al eje del cilindro (o disco en este caso), mientras que para cocientes de aspecto mayores, la dirección fácil esta a lo largo del eje del cilindro. Como



Figura 5.3: Curvas de magnetización de empaquetados de limadura de hierro (LM), se muestran las curvas de diferentes cocientes de aspecto (T) para un campo aplicado en las direcciones paralela y perpendicular al eje del cilindro.

caso particular, el cilindro es isotrópico cuando su cociente de aspecto es 0.906.

En nuestro caso, para los empaquetados HC y LH, los cocientes de aspecto varían entre ≈ 1 y 4.26, por lo que se esperaría que los empaquetados tengan una anisotropía magnética. En la Figura 5.3 se muestran los ciclos de histéresis medidos con el campo aplicado paralelo y perpendicular, para los empaquetados de limadura de hierro (LH) para cuatro cocientes de aspecto diferentes, indicados en cada figura. Como se puede ver, para el cociente de aspecto más bajo (T=1.08), el sistema es isotrópico, mientras que para cocientes de aspecto más altos, el sistema claramente muestra una anisotropía magnética con la dirección de fácil magnetización paralela al eje del cilindro. Más aún, comparando la Figura 5.3 (b) con (c) y (d), vemos que la magnitud de la anisotropía magnética aumenta al incrementar el cociente de aspecto. Los resultados obtenidos para los empaquetados de partículas de hierro carbonilo (HC) son análogos. La Figura 5.4 muestra los ciclos de histéresis medidos con el campo aplicado paralelo y perpendicular, para los empaquetados HC para cuatro cocientes de aspecto diferente, indicados en cada figura. Nuevamente vemos que para el cociente de aspecto más chico, T=0.8, el sistema es isotrópico y al incrementar el cociente de aspecto el sistema claramente muestra una anisotropía magnética con el eje fácil en la dirección paralela al eje del cilindro, cuya magnitud aumenta al incrementar el cociente de aspecto.



Figura 5.4: Curvas de magnetización de empaquetados de hierro carbonilo (HC), se muestran las curvas de diferentes cocientes de aspecto (T) para un campo aplicado en las direcciones paralela y perpendicular al eje del cilindro.

Los resultados anteriores muestran que el sistema, a pesar de estar constituido por partículas esféricas isotrópicas, desarrolla una anisotropía magnética que refleja la forma y simetría del volumen externo, en este caso un cilindro circular. Para analizar estos resultados empleando el modelo, recordamos que la i-ésima componente del factor desmagnetizante efectivo esta dado por,

$$N_{ef} = N - (N - N')P \tag{5.11}$$

Donde el factor desmagnetizante del cilindro circular es $N = \{N_x, N_x, N_z\}$, donde por simetría, las componentes x y y son iguales. Más aún, por la condición de la traza de N, tenemos que $N_z + 2N_x = 1$, por lo que solo es necesario una componente de N para hacer los cálculos. En el presente trabajo se usa la formula aproximada de Sato e Ishii para el cilindro circular [51], en el cual la componente axial del factor desmagnetizante del cilindro en función del cociente de aspecto, $N_z(T)$, está dada por

$$N_z(T) = \frac{1}{1 + \frac{4T}{\sqrt{\pi}}}$$
(5.12)

En lo que se refiere a los poros, es necesario hacer algunas consideraciones. La primera consiste en suponer que los poros son isotrópicos, o al menos, que sus factores desmagnetizantes son iguales en los ejes principales. Esto nos permite escribir el factor desmagnetizante como $N' = \{\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}\}.$

Para el caso de empaquetados de esferas [44], indica que la fracción de volumen (f) de las esferas esta acotado a un rango de 0.5 < f < 0.64. Desde luego, si f es la fracción de volumen ocupado por las partículas, la porosidad P, se obtiene como P = 1 - f. Así mismo, M. Zborowski [52], indica que en un empaquetado de esferas monodispersas, la porosidad P no puede ser menor a 25 % independientemente del diámetro de las partículas. Por lo que hemos considerado valores de P entre 25 y 30 %.

La componente z del factor desmagnetizante,

$$N_{efz} = N_z - \left(N_z - \frac{1}{3}\right)P \tag{5.13}$$

Usando la ecuación de Sato e Ishii par
a ${\cal N}_z,$ obtenemos

$$N_{efz} = \frac{1}{1+aT} - \left(\frac{1}{1+aT} - \frac{1}{3}\right)P$$
(5.14)

A partir de esta expresión, la susceptibilidad medida en el eje z se puede calcular para cualquier cociente de aspecto a partir de,

$$\chi_z = \frac{1}{N_{efz}} \tag{5.15}$$

mientras que la componente en x de la susceptibilidad se obtiene a partir de la condición de la traza para los factores desmagnetizantes, $N_z + 2N_x = 1$, de donde es fácil mostrar que,

$$\chi_x = \frac{2\chi_z}{\chi_z - 1} \tag{5.16}$$

Experimentalmente, la susceptibilidad se ha calculado como la pendiente del ciclo mayor alrededor del campo coercitivo para un campo aplicado paralelo y perpendicular. Los valores obtenidos mediante el ajuste se muestran en la Tabla 5.1.

Muestra	χ paralelo	χ perpendicular
LM1	0.172	0.1761
LM2	0.272	0.1583
LM3	0.4581	0.1692
LM4	0.4442	0.1813
LM5	0.4649	0.1648
HC1	0.2928	0.2992
HC2	0.3991	0.2526
HC3	0.4924	0.2493
HC4	0.5229	0.2028
HC5	0.5802	0.1988

Tabla 5.1: Valores obtenidos de la susceptibilidad en las direcciones paralelo y perpendicular al eje del cilindro para las muestras de limadura de hierro (LM) y hierro carbonilo (HC).

La Figura 5.5 muestra la mitad del ciclo de histéresis correspondiente al barrido de saturación negativa a positiva en las muestras de HC y LM para los diferentes cocientes de aspecto con (a) y (c) en el campo aplicado paralelo al eje del cilindro y, (b) y (d) perpendicular al eje del cilindro.

En estas figuras podemos observar de manera clara el efecto del sesgo en las curvas de histéresis. Por ejemplo, en las curvas correspondientes a HC, cuando el campo es aplicado paralelo al eje del cilindro, podemos ver que a medida que se incrementa el cociente de aspecto, la pendiente de la curva aumenta y se aleja cada vez mas del caso isotrópico, T=1.08. De manera similar, cuando el campo es aplicado perpendicular al eje del cilindro, la pendiente va progresivamente disminuyendo conforme aumenta el cociente de aspecto. Entre una dirección y la otra, el sesgo se lleva en sentidos contrarios ya que por la condición de la traza, el aumento en uno implica la disminución del otro, con respecto al caso isotrópico.



Figura 5.5: Mitad de los ciclos de histéresis correspondiente al barrido de saturación negativa a positiva para las muestras de hierro carbonilo y limadura de hierro con diferentes coeficientes de aspecto para las direcciones paralela y perpendicular al eje del cilindro.

Sin embargo, para la LM notamos que si bien en la dirección paralela las curvas se van sesgando progresivamente, en la dirección perpendicular se nota un sesgo con respecto al caso isotrópico, pero para los demás cocientes de aspecto, las curvas presentan prácticamente la misma pendiente.

La Figura 5.6 muestra los valores de la susceptibilidad obtenidos en el modelo a partir de las ecuaciones 5.15 y 5.16, con un valor de P = 0,3 para las partículas de (a) hierro carbonilo y (b) limadura de hierro. Los puntos representan los valores de la susceptibilidad obtenidos mediante la pendiente de los ciclos en ambas direcciones.



Figura 5.6: Se muestran las gráficas de las susceptibilidades (χ) correspondientes a las direcciones $x \neq y$. Los puntos muestran los valores de las susceptibilidades obtenidos a partir de las curvas para (a) hierro carbonilo y (b) limadura de hierro.

Se puede observar que en el caso del hierro carbonilo los puntos siguen una tendencia similar a la predicha por el modelo (Figura 5.6 a), mientras que para los valores de la Limadura de hierro estos muestran una tendencia diferente en la cual los valores de la susceptibilidad para las dos direcciones comienzan en valores similares y después se separan hasta llegar a un comportamiento constante. Esto esta relacionado a que el empaquetamiento de las partículas de limadura no es homogéneo debido a que el tamaño de estas es similar al del tubo y por lo tanto no se puede hablar de un empaquetamiento promedio debido a la poca presencia de ellas.

5.3. Modelo aplicado a una película delgada

Las muestras de nanoalambres de NiFe y Co pH 2.0 fueron medidas a temperatura ambiente en un magnetómetro de gradiente alternante. Se obtuvieron las curvas de magnetización, en las que el campo fue aplicado en las direcciones paralela y perpendicular al plano. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 5.3.



Figura 5.7: Curvas de magnetización de nanoalambres cruzados de (a) NiFe y (b) Co, en donde el campo fue aplicado en las direcciones paralela y perpendicular al plano de la película.

Mientras que la esponja de Ni fue medida a temperatura ambiente en un PPMS. Se obtuvieron las curvas de magnetización en las que el campo fue aplicado en las direcciones paralela y perpendicular al plano. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 5.3



Figura 5.8: Curvas de magnetización de una muestra de esponja de Ni, en donde el campo fue aplicado en las direcciones paralela y perpendicular al plano de la película.

Por medio de la ecuación 5.2 se analizó el factor desmagnetizante de estos tres sistemas. La geometría del material magnético (N) corresponde al de una película delgada. Por lo tanto se utilizaron los valores aproximados para el factor desmagnetizante de una película delgada $N = \{0, 0, 4\pi\}$ y se consideró a la parte no magnética como una geometría irregular (N') de la cual no conocemos los factores desmagnetizantes y por lo cual N' = $\{N'_x, N'_y, N'_z\}$.

Al introducir estos valores en la ecuación 5.2 se obtuvo las ecuaciones correspondientes para las componentes en x y z del N_{ef}

$$N_{efx} = N'_x \tag{5.17}$$

$$N_{efz} = 4\pi - (4\pi - N_z')P \tag{5.18}$$

y suponiendo simetría en el plano xy se tiene que

$$N'_x + N'_x + N'_z = 4\pi \tag{5.19}$$

$$N_z' = 4\pi - 2N_x' \tag{5.20}$$

las ecuaciones del N_{ef} que dan en termino de la variable $N_x^\prime P$

$$N_{efx} = N'_x P \tag{5.21}$$

$$N_{efz} = 4\pi - 2N'_x P \tag{5.22}$$

De las curvas de magnetización se obtuvo los valores de la susceptibilidad magnética y usando la ecuación 5.4, se obtuvieron los valores de $N'_x P$. Los valores de la susceptibilidad, los N_{ef} y N'_x para la esponja de Ni, nanoalambres de NiFe y nanoalambres de Co se muestran en la Tabla 5.2.

Material	χ paralelo	χ perpendicular	N_{efx}	N_{efz}	$N'_x P$
Esponja Ni	8.835	1.745	0.1131	0.5730	0.1131
NWs Co	0.3675	0.446	2.7210	2.2421	2.7210
NWs NiFe	0.567	0.6874	1.7636	1.4547	1.7636

Tabla 5.2: Se muestran los valores de la susceptibilidad obtenidos en las direcciones paralela y perpendicular al plano, así como los obtenidos mediante la ecuación 5.4 y ecuación 5.21 para los valores del N_{efx} , N_{efz} y $N'_x P$.

Sustituyendo las ecuaciones 5.14 y 5.15 en la ecuación 5.3 se obtiene que

$$\Delta N_{ef} = 4\pi - 3N'_x P \tag{5.23}$$

como se mencionó anteriormente, el valor de ΔN_{ef} esta relacionado con la anisotropía del material y puede ser usado para calcular la constante de anisotropía de forma del material por medio de la siguiente ecuación

$$K_{ef} = \frac{1}{2} M_s^2 \Delta N_{ef} \tag{5.24}$$

mencionada anteriormente, y con la cual se obtuvieron los valores de las K_{ef} de los materiales ya mencionados. Este valor se comparó con el valor obtenido por el método de área entre curvas descrito por la siguiente ecuación

$$K_{ef} = \frac{1}{2} M_s \left[\int_0^{H_{s\perp}} m_{\perp} dH - \int_0^{H_{s\parallel}} m_{\parallel} dH \right]$$
(5.25)

Los valores obtenidos por ambos métodos se presentan en la Tabla 5.3.

Material	$K_{ef}(\ { m x10^6} erg/cm^3) \ { m curvas}$	$K_{ef}(x10^6 erg/cm^3)$ modelo
Esponja Ni	0.5	1.4
NWs Co	1.17	4.3
NWs NiFe	2.422	2.628

Tabla 5.3: Valores obtenidos para la constante de anisotropía de forma mediante el método de área bajo la curvas y el modelo .

Los valores de la contante de anisotropía de forma para los nanoalambres de NiFe son parecidos en ambos métodos, mientras que para nanoalambres de Co y esponja de níquel difieren, lo cual puede deberse a que el método de área entre las curvas solo nos proporciona un valor aproximado de la K_{ef} .

Capítulo 6 Conclusiones

En este trabajo se planteó como objetivo desarrollar un modelo para describir los efectos desmagnetizantes en sistemas magnéticos no-continuos

En este sentido, se ha planteado un modelo en la aproximación de campo medio que incorpora la contribución de las inclusiones no magnéticas a los efectos desmagnetizantes. El modelo únicamente considera las geometrías de los volúmenes correspondientes del material magnético y de las inclusiones no magnéticas, a través de sus respectivos factores desmagnetizantes así como de la densidad de inclusiones dentro del material magnético, empleando la fracción de volumen.

Del modelo se han obtenido expresiones para la susceptibilidad magnética efectiva así como para la anisotropía efectiva para empaquetados cilíndricos de partículas magnéticas esféricas y para películas delgadas porosas. El modelo ha sido comparado con mediciones experimentales en este tipo de sistemas a fin de valorar su aplicabilidad.

De la comparación del modelo con los resultados experimentales se obtuvo que: Los valores de la susceptibilidad obtenidos mediante el modelo concuerdan con los obtenidos mediante la pendiente de las curvas medidas para los empaquetados de partículas de hierro carbonilo en función de su cociente de aspecto.

Las susceptibilidades de las partículas de limadura de hierro muestran una tendencia un tanto distinta a la predicha, lo cual se debe al tamaño de las partículas en relación con el volumen de empaquetamiento, lo cual solo permite el empaquetamiento de pocas partículas y por lo tanto no se puede hablar de un empaquetamiento promedio.

Los valores obtenidos de la constante de anisotropía de forma para películas delgadas porosas en el caso de los nanoalambres curzados de NiFe son parecidos a los obtenidos mediante el método de área entre las curvas. Lo cual muestra la versatilidad del modelo para poder usarse en geometrías diferentes.

Capítulo 7 Perspectivas

Como perspectivas de este trabajo se quiere completar el análisis del empaquetado de esferas mediante la obtención de la constante de anisotropía efectiva. Y realizar otro análisis de las partículas de Limadura de hierro verificando si se puede lograr el ajuste adecuado tomando aproximación diferente para el factor desmagnetizante correspondiente a la geometría del poro.

Para las películas porosas se planea observar el comportamiento de estas en los ciclos de histéresis al variar el coeficiente de aspecto y proponiendo una geometría promedio para sus poros a fin de realizar la corrección de las susceptibilidades.

Posteriormente se quiere probar con otros materiales porosos a fin de extender este estudio para las diferentes geometrías para el factor desmagnetizante posible.

Finalmente nos gustaría realizar el análisis en el cual, a partir del modelo y los ciclos de histéresis se pueda obtener los valores del factor desmagnetizante de la parte no magnética (N').

Bibliografía

- HGMS cyclic Metso Automation PDF Catalogue | Technical Documentation | Brochure. Available at: http://pdf.directindustry.com/pdf/metso-automation/hgms-cyclic/7017-597992.html. (Accessed: 28th May 2018)
- [2] Arnold, D. S., Tura, A., Ruebsaat-Trott, A. & Rowe, A. Design improvements of a permanent magnet active magnetic refrigerator. International Journal of Refrigeration 37, 99–105 (2014).
- [3] Eagleton, T. S. & Searson, P. C. Electrochemical Synthesis of 3D Ordered Ferromagnetic Nickel Replicas Using Self-Assembled Colloidal Crystal Templates. Chemistry of Materials 16, 5027–5032 (2004).
- [4] Lefebvre, L.-P., Banhart, J. & Dunand, D. C. Porous Metals and Metallic Foams: Current Status and Recent Developments. Advanced Engineering Materials 10, 775–787 (2008).
- [5] Jefimenko, Oleg D., Electricity and Magnetism, Appleton-Century-Crofts (Meredith Publishing) (1966)
- [6] Cullity, B. D. & Graham, C. D. Introduction to magnetic materials. (IEEE Wiley, 2009).
- [7] J. M. D. Coey, Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge: Cambridge University Press (2010).
- [8] www.ieeemagnetics.org/index.php?option=com_content&view=article&id=118&Itemid=107.
- [9] Robert C. O'Handley, Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, John Wiley & Sons Inc (1995).
- [10] Shan X. Wang, Alex M. Taratorin, Magnetic Information Storage Technology, pg. 19, Academic Press, Londres (1999).

- [11] https://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering
- [12] Skomski, R. & Coey, J. M. D. Magnetic anisotropy How much is enough for a permanent magnet? Scripta Materialia 112, 3–8 (2016).
- [13] Abbasov, T. & Herdem, S. Analysis of Magnetization Properties of the Ferromagnetic Granular Beds. IEEE Transactions on Magnetics 52, 1–10 (2016).
- [14] Lei, T., Engelbrecht, K., Nielsen, K. K. & Veje, C. T. Study of geometries of active magnetic regenerators for room temperature magnetocaloric refrigeration. Applied Thermal Engineering 111, 1232–1243 (2017).
- [15] Sun, L., Chien, C.-L. & Searson, P. C. Fabrication of Nanoporous Nickel by Electrochemical Dealloying. Chemistry of Materials 16, 3125–3129 (2004).
- [16] Wang, C. C., Adeyeye, A. O. & Singh, N. Magnetic antidot nanostructures: effect of lattice geometry. Nanotechnology 17, 1629 (2006).
- [17] Hajalilou, A. & Mazlan, S. A. A review on preparation techniques for synthesis of nanocrystalline soft magnetic ferrites and investigation on the effects of microstructure features on magnetic properties. Appl. Phys. A 122, 680 (2016).
- [18] Du, R., Zhao, Q., Zheng, Z., Hu, W. & Zhang, J. 3D Self-Supporting Porous Magnetic Assemblies for Water Remediation and Beyond. Advanced Energy Materials 6, 1600473 (2016).
- [19] Chen, N. & Pan, Q. Versatile Fabrication of Ultralight Magnetic Foams and Application for Oil-Water Separation. ACS Nano 7, 6875–6883 (2013).
- [20] da Câmara Santa Clara Gomes, T. et al. Interplay between the magnetic and magneto-transport properties of 3D interconnected nanowire networks. Journal of Applied Physics 120, 043904 (2016)

- [21] Andreas Radbrunch, Flow Cytometry and cell sorting, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1999)
- [22] Li, W., Han, Y., Xu, R. & Gong, E. A Preliminary Investigation into Separating Performance and Magnetic Field Characteristic Analysis Based on a Novel Matrix. Minerals 8, 94 (2018).
- [23] Mariani, G., Fabbri, M., Negrini, F. & Ribani, P. L. High-Gradient Magnetic Separation of pollutant from wastewaters using permanent magnets. Separation and Purification Technology 72, 147–155 (2010).
- [24] Baik, S. K., Ha, D. W., Ko, R. K. & Kwon, J. M. Magnetic field and gradient analysis around matrix for HGMS. Physica C: Superconductivity and its Applications 470, 1831–1836 (2010).
- [25] Gómez-Pastora, J. et al. Analysis of separators for magnetic beads recovery: From large systems to multifunctional microdevices. Separation and Purification Technology 172, 16–31 (2017).
- [26] Podoynitsyn, S. N., Sorokina, O. N. & Kovarski, A. L. High-gradient magnetic separation using ferromagnetic membrane. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 397, 51–56 (2016).
- [27] Kim, Y. G. et al. Effects of filter shapes on the capture efficiency of a superconducting high-gradient magnetic separation system. Superconductor Science and Technology 26, 085002 (2013).
- [28] Svoboda, J. The effect of magnetic field strenght on the efficiency of magnetic separation. Minerals Engineering 7, 747–757 (1994).
- [29] Gschneidner, K. A. & Pecharsky, V. K. Thirty years of near room temperature magnetic cooling: Where we are today and future prospects. International Journal of Refrigeration 31, 945–961 (2008).

- [30] Arnold, D. S., Tura, A., Ruebsaat-Trott, A. & Rowe, A. Design improvements of a permanent magnet active magnetic refrigerator. International Journal of Refrigeration 37, 99–105 (2014).
- [31] Qian, S., Yuan, L., Yu, J. & Yan, G. Critical parameters in design of active magnetocaloric regenerators for magnetic refrigeration applications. International Journal of Refrigeration 84, 151–164 (2017).
- [32] Tušek, J., Kitanovski, A., Prebil, I. & Poredoš, A. Dynamic operation of an active magnetic regenerator (AMR): Numerical optimization of a packed-bed AMR. International Journal of Refrigeration 34, 1507–1517 (2011).
- [33] Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. Progress in Materials Science 57, 1191–1334 (2012).
- [34] Igarashi, H. & Okazaki, K. Effects of Porosity and Grain Size on the Magnetic Properties of NiZn Ferrite. Journal of the American Ceramic Society 60, 51–54 (1977).
- [35] Guillaud, C. The properties of manganese-zinc ferrites and the physical processes governing them. Proceedings of the IEE - Part B: Radio and Electronic Engineering 104, 165–173 (1957).
- [36] Banhart, J., Baumeister, J. & Weber, M. Powder Metallurgical Technology for the Production of Metallic Foams. 8
- [37] Qiu, H.-J., Ito, Y. & Chen, M. W. Hierarchical nanoporous nickel alloy as threedimensional electrodes for high-efficiency energy storage. Scripta Materialia 89, 69-72 (2014).
- [38] Espejo, A. P. et al. Magnetic and electrical characterization of nickel-rich NiFe thin films synthesized by atomic layer deposition and subsequent thermal reduction. Nanotechnology 27, 345707 (2016).

- [39] Zhukov, A. A. et al. Shape-induced anisotropy in antidot arrays from self-assembled templates. IEEE Transactions on Magnetics 41, 3598–3600 (2005).
- [40] Bartlett, P. N., Ghanem, M. A., El Hallag, I. S., de Groot, P. & Zhukov, A. Electrochemical deposition of macroporous magnetic networks using colloidal templates. Journal of Materials Chemistry 13, 2596 (2003).
- [41] B. Bleaney and R. A. Hull, The effective susceptibility of a paramagnetic powder, Proc. R. Soc. London, Ser. A 178(972), 86–92 (1941).
- [42] G. Breit, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden Suppl. no. 46. (1922).
- [43] R. Bjork and C. R. H. Bahl, Appl. Phys. Lett. 103, 102403 (2013).
- [44] P. S. Normile, M. S. Andersson, R. Mathieu, S. S. Lee, G. Singh, J. A. De Toro, "Demagnetization effects in dense nanoparticle assemblies", Applied Physics Letters 109, 152404 (2016).
- [45] V. Ionita, E. Cazacu, L. Petrescu. Remarks about the magnetic characterization of magnetite nanopowders. 2017 10th International Symposium on Advanced Topics in Electrical Engineering (ATEE), 369-372 (2017).
- [46] K. Bai, A. Nair-Kanneganti, J. Casara, A. Wahl, F. Carle, E. Brown, "fective magnetic susceptibility of suspensions." arXiv preprint arXiv:1708.05051 (2017).
- [47] U. Netzelmann, J. Appl. Phys. 68, 1800 (1990)
- [48] R. Skomski, G. C. Hadjipanayis, and D. J. Sellmyer, IEEE Trans. Magn. 43(6), 2956–2958 (2007).
- [49] J. M. Martinez-Huerta, A. Encinas, J. De La Torre Medina, and L. Piraux, J. Phys. Condens. Matter 25, 226003 (2013)

- [50] Rauber, M. et al. Highly-Ordered Supportless Three-Dimensional Nanowire Networks with Tunable Complexity and Interwire Connectivity for Device Integration. Nano Letters 11, 2304–2310 (2011).
- [51] M. Sato and Y. Ishii, J. Appl. Phys. 66, 983 (1989).
- [52] Magnetic Cell Separation, Vol. 32, Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology. Eds. Maciej Zborowski, Jeffrey J. Chalmers, Elsevier, 2011