

Cap. II: Configurazione elettronica, struttura e proprietà dei materiali

(dia-magnetismo, para-magnetismo, ferro-magnetismo, ferri-magnetismo, antiferro-magnetismo)

Non solo i magneti (le sostanze ferro-magnetiche) rispondono alle sollecitazioni di un campo magnetico, tutti i materiali mostrano in realtà un comportamento specifico in relazione al magnetismo che ci permette di individuare, secondo le loro caratteristiche, cinque gruppi principali di materiali

- Materiali **diamagnetici**. Sono composti da atomi privi di un momento magnetico netto, in quanto i loro elettroni sono disposti in orbitali completi, senza elettroni spaiati. Questo porta ad una forma di "repulsione" del materiale in presenza di un campo magnetico. A causa dell'interazione tra il campo magnetico e le orbite elettroniche del materiale, in presenza di un campo esterno si genera una debole magnetizzazione (M) del campione contraria in direzione a quella del campo (H) applicato (ovvero con segno negativo rispetto ad H), che scompare al venire meno del campo stesso, esattamente l'opposto di ciò che accade nei materiali ferromagnetici. Il diamagnetismo è un fenomeno intrinseco di tutti i materiali, ma risulta evidente solo quando ferromagnetismo e paramagnetismo non ne mascherano gli effetti. Negli atomi che non presentano momento magnetico intrinseco, questo fenomeno rappresenta l'unico effetto risultante dall'applicazione di un campo esterno, inoltre il momento così indotto è indipendente dalla temperatura. Le sostanze diamagnetiche presentano suscettività negativa, piccola, usualmente dell'ordine di 10^{-6} - 10^{-5} , e sono contraddistinte da una relazione linearmente inversa tra M e H (Fig. 3). Alcune sostanze diamagnetiche comuni sono: quarzo (SiO_2) $\chi = -0.62$; Calcite (CaCO_3) $\chi = -0.48$; acqua $\chi = -0.90$.

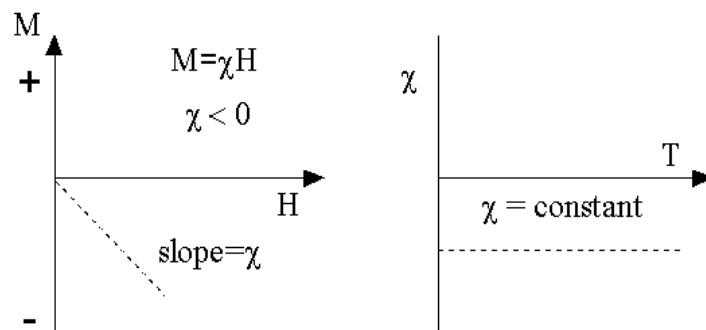


Fig. 3: Relazione inversamente proporzionale tra M ed H nelle sostanze diamagnetiche (sinistra); costanza nel valore di χ al variare della temperatura, T (destra).

- Materiali **paramagnetici**. Sono costituiti da atomi e/o ioni con elettroni spaiati presenti entro orbitali elettronici incompleti. Mostrano un momento magnetico netto (M) e, in presenza di un campo magnetico esterno (H) sono in grado di magnetizzarsi nella stessa direzione del campo (con segno positivo). Si tratta ad ogni modo di fenomeni di magnetizzazione debole che svanisce non appena il campo magnetico viene allontanato. Tra i materiali paramagnetici troviamo l'ossigeno liquido e l'alluminio, nonché la biotite, la pirite e la siderite. Anche le sostanze paramagnetiche presentano diamagnetismo, ma l'importanza di questo fenomeno è mascherata dall'effetto di allineamento dei momenti atomici. Le sostanze paramagnetiche presentano una relazione lineare, direttamente proporzionale tra M e H : i valori di suscettività (χ valori dell'ordine di 10^{-2} - 10^{-4}) e permeabilità sono positivi, ridotti e decrescenti (a parità di campo) al crescere della temperatura (Fig. 4, sinistra), nonché fortemente dipendenti dalla composizione e dalla struttura dei minerali di ferro presenti nel campione.

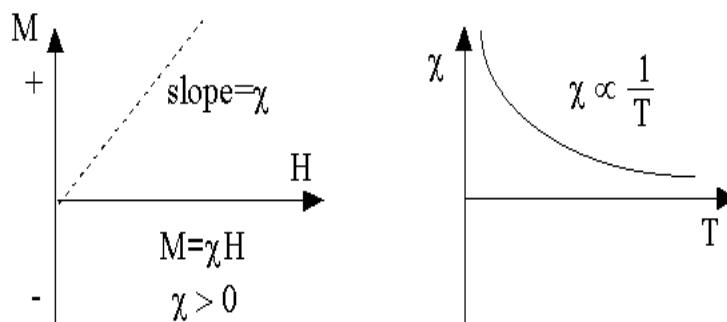


Fig. 4: Sostanze paramagnetiche: relazione lineare, direttamente proporzionale tra M ed H (sinistra); variazione della suscettività in funzione della temperatura (destra).

Per tali sostanze si osserva una dipendenza della suscettività dalla temperatura espressa dalla legge di Curie (eq. 2.11) e rappresentata in Fig. 4 (destra).

$$\chi = C / T \quad \text{eq. (2.1)}$$

“**C**” è un parametro detto **costante di Curie**. Questa dipendenza dalla temperatura si spiega considerando il materiale come un insieme di momenti magnetici indipendenti, dovuti a ciascun atomo (o molecola) che compone la sostanza. In assenza di un campo applicato i singoli vettori \mathbf{m} assumono direzioni casuali a causa dell'agitazione termica, cosicché la magnetizzazione netta risultante è nulla. Tuttavia, se si applica un campo, i momenti magnetici tendono a disporsi lungo la sua stessa direzione, anche se sono contrastati dall'agitazione termica che ne consente una parziale orientazione. È possibile pertanto considerare la legge di Curie come descrittiva del paramagnetismo, valutando l'effetto antagonista di due fenomeni: 1) la tendenza dell'insieme dei momenti magnetici \mathbf{m} ad assumere direzione coincidente con quella del campo esterno \mathbf{H} ; 2)

l'agitazione termica degli atomi, che tende ad imprimere una direzione casuale ad ogni momento intrinseco. Si noti che la legge di Curie si basa sull'assunto che i momenti magnetici degli atomi siano influenzati unicamente dal campo esterno e dall'agitazione termica, non si considera una loro interazione; inoltre quando $\mathbf{H} = 0$ la direzione media dei momenti atomici è casuale ed il momento risultante è nullo. Quando la temperatura è molto bassa ($T \ll 100 \text{ K}$) o il campo molto alto la suscettività paramagnetica è indipendente dal campo applicato. Sotto queste condizioni la suscettività di un materiale è proporzionale al contenuto di ferro. Molti minerali contenenti ferro sono paramagnetici a temperatura ambiente, per esempio: montmorillonite (argilla) $\chi = 13$; biotite (silicato) $\chi = 79$; siderite (carbonato) $\chi = 100$; pirite (solfuro) $\chi = 30$. Il paramagnetismo delle matrici minerali può essere significativo se la concentrazione di magnetite è molto bassa. Altri materiali paramagnetici contengono terre rare, elementi di transizione e attinidi; anche l'ossigeno liquido e l'alluminio sono esempi di sostanze paramagnetiche.

- Materiali **ferromagnetici**. A differenza dei materiali paramagnetici, nei materiali ferromagnetici gli orbitali atomici instaurano fra loro un mutuo processo di interazione, denominato "interazione di scambio" e generato per un fenomeno di tipo quantico meccanico, dovuto alla relativa orientazione dei momenti di spin (contributo principale) e dei momenti orbitali (meno rilevante) degli elettroni.

Cenni storici

Nel 1907, Pierre Weiss sviluppando il pensiero di Ampère, postulò che i momenti magnetici interagissero tra loro, suggerendo che tale interazione potesse essere rappresentata da un fittizio campo interno denominato campo molecolare H_m , direttamente proporzionale alla magnetizzazione e di intensità molto elevata (108-109 A/m), approssimativamente 100 volte più forte del campo magnetico terrestre. L'interazione fra i diversi momenti elettronici è molto forte e tale da allineare tutti i momenti magnetici elementari del materiale, anche in assenza di un campo esterno. L'origine fisica del campo molecolare introdotto da Weiss, non può essere spiegata secondo una trattazione classica: nel 1928 Heisenberg fornì la dimostrazione teorica, associandola a un fenomeno quantistico legato alle forze di interazione tra *spin* elettronici adiacenti.

In natura esistono tre soli elementi ferromagnetici a temperatura ambiente: il ferro ($T_C = 770^\circ\text{C}$), il cobalto ($T_C = 1131^\circ\text{C}$) e il Nichel ($T_C = 358^\circ\text{C}$); oltre a questi, come già visto, il Gadolinio ha $T_C = 15^\circ\text{C}$. Inoltre, molti elementi della serie delle Terre Rare sono ferromagnetici a T inferiore a 0°C . Tra le caratteristiche principali dei materiali ferromagnetici bisogna ricordare la presenza di una magnetizzazione spontanea che permane anche in assenza di un campo magnetico esterno e che in laboratorio può essere aumentata fino a raggiungere la magnetizzazione di saturazione

sottoponendo il campione ad un campo magnetico via, via più forte. La "saturazione magnetica" si realizza solitamente con campi magnetici elevati. L'energia termica può però produrre degli effetti di redistribuzione spaziale dei momenti elettronici, portando cambiamenti anche notevoli al comportamento del materiale. In particolare, ogni materiale ferromagnetico ad una temperatura, detta *Temperatura di Curie* (T_C), diversa da materiale a materiale, perde la disposizione ordinata degli spin elettronici ed assume un comportamento paramagnetico. Inoltre, i materiali ferromagnetici possono trattenere memoria della magnetizzazione a cui sono stati sottoposti in passato.

Diversamente dai materiali paramagnetici, i momenti atomici delle sostanze ferromagnetiche hanno fra loro interazioni molto forti, prodotte da "forze di scambio" tra orbitali elettronici, e aventi come risultato l'allineamento parallelo (o antiparallelo) dei momenti atomici.

Perché si possa osservare il fenomeno della magnetizzazione spontanea in una sostanza sono necessarie alcune condizioni:

1. gli atomi interessati devono possedere almeno un elettrone spaiato
2. questi elettroni devono trovarsi in un orbitale direzionato, come l'orbitale d o f
3. deve esserci una distanza interatomica adeguata perché si verifichi l'interazione di scambio ferromagnetica (se gli elettroni sono troppo vicini gli spin di segno uguale si respingono, se sono lontani non si ha interazione).

Grazie all'introduzione del campo molecolare ipotizzato da Weiss fu possibile una versione maggiormente generalizzata della legge di Curie, detta legge di Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad \text{eq. (2.2)}$$

Il termine T_C nell'equazione 2.12 è detto temperatura di Curie. Quando un materiale ferromagnetico subisce un riscaldamento, alla temperatura $T > T_C$ perde le proprietà ferromagnetiche e si comporta come un paramagnete. Questo accade perché l'agitazione termica all'interno del reticolo disturba l'allineamento dei momenti magnetici atomici e, al di sopra della temperatura di Curie, si ha il predominio sulle forze di allineamento dei momenti magnetici, producendo così un effetto di orientazione casuale. Quando la temperatura si mantiene inferiore alla temperatura di Curie, $T < T_C$, il materiale conserva le proprietà ferromagnetiche. Quando $T = T_C$ la suscettività diverge (si veda l'eq. 2.12).

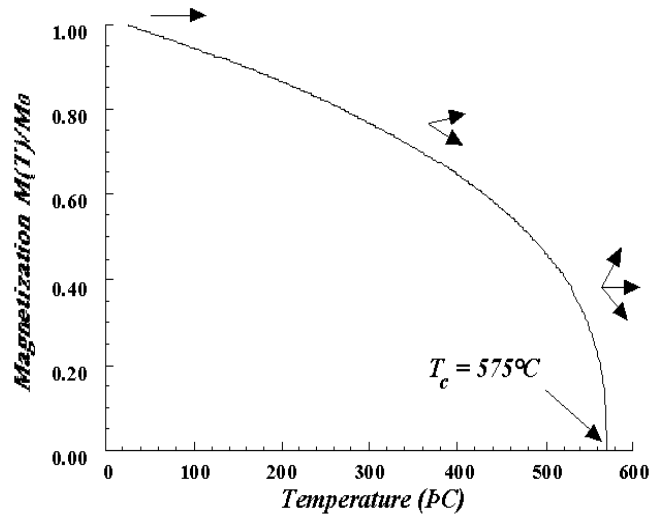


Fig. 5. Variazione della magnetizzazione della magnetite in funzione della temperatura; a 575°C (temperatura di Curie della magnetite) la magnetizzazione va a zero.

Poiché esiste proporzionalità diretta tra la temperatura di Curie e la costante del campo molecolare, T_c fornisce una misura della forza d'interazione tra i momenti magnetici degli atomi. Inoltre, la temperatura di Curie è una proprietà caratteristica di ogni sostanza e può essere utilizzata per una identificazione mineralogica.

Esistono, infine, due tipologie di comportamento magnetico, dette ferrimagnetismo e antiferromagnetismo, particolarmente interessanti per il settore della scienza e tecnologia dei beni culturali, perché tipiche dei minerali magnetici naturali, come la magnetite, l'ematite, la maghemite e la goethite.

- Materiali **ferrimagnetici**. Negli ossidi di ferro è possibile trovare ordinamenti magnetici più complessi. Il reticolo strutturale può risultare composto da due sottoreticoli, denominati a e b, entrambi formati da atomi di ferro legati ad atomi di ossigeno, ma aventi diverso livello di ossidazione (Fe^{++} , Fe^{+++}). Per questa ragione, nei materiali ferromagnetici, né la struttura né i momenti magnetici dei due sotto-reticoli a e b sono uguali, questo comporta la comparsa di un momento magnetico netto, approssimativamente pari a: $M(ab) = M(a) - M(b)$. La magnetite è il minerale ferri-magnetico per eccellenza; fino al 1940, epoca dei primi studi di Louis Néel, si pensava si comportasse come un materiale ferromagnetico. Il comportamento ferrimagnetico è tipico delle sostanze costituite principalmente da ferriti ($MO \cdot Fe_2O_3$); esse presentano due diversi reticoli (A e B) che hanno allineamento antiparallelo dei momenti di spin. Se le intensità dei momenti magnetici di A e B non sono uguali, il materiale presenta un momento magnetico complessivo non nullo, assumendo un comportamento macroscopico simile a quello delle sostanze ferromagnetiche.

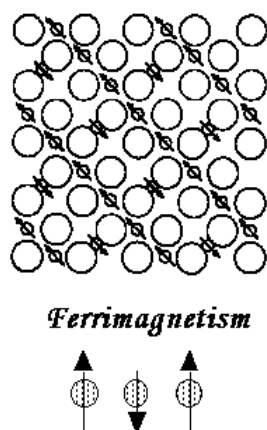


Fig. 6: Rappresentazione degli *spin* in sostanze ferri-magnetiche. In composti ionici, come gli ossidi, è l'arrangiamento della struttura cristallina che porta ad assumere un comportamento ferri-magnetico.

- Materiali **antiferromagnetici**. Nei materiali anti-ferromagnetici, che costituiscono un particolare caso di ferri-magnetismo, le strutture ferri-magnetiche dei sotto-reticoli a e b risultano esattamente identiche (stesso livello di ossidazione del ferro, Fe^{+++}) ma orientate in direzioni opposte, creando così – in assenza di campo esterno - un annullamento reciproco dei momenti magnetici ed una magnetizzazione netta nulla. Il comportamento anti-ferromagnetico è osservabile in presenza di un campo esterno che, interagendo con gli orbitali elettronici, porta a una magnetizzazione netta diversa da zero; si parla di questi casi di magnetizzazione di “*canting*” (piegamento) poiché l'effetto di magnetizzazione netta è proporzionale all'angolo di incidenza del campo applicato rispetto allo *spin* dei sottoreticoli. L'ematite è il minerale anti-ferromagnetico per eccellenza.

Approfondimenti

Il comportamento di un materiale ferromagnetico sotto l'azione di un campo esterno, oltre che dall'energia di scambio, è regolato dall'equilibrio di diversi altri termini energetici. Il processo di magnetizzazione di un materiale come risposta a un campo applicato, per esempio, è di norma anisotropo, dipende cioè dalla direzione lungo la quale il campo e la magnetizzazione sono rilevate. Si può considerare l'anisotropia come una forza che tende a vincolare il vettore magnetizzazione lungo particolari direzioni; esistono tre tipi fondamentali di anisotropia: 1) cristallina, legata a proprietà intrinseche del materiale; 2) indotta, causata da effetti di riordinamento atomico nella struttura reticolare dovuta a sforzi applicati (ad esempio trattamenti termici applicati sotto tensione meccanica o in presenza di un campo esterno); 3) di forma, determinata dalla geometria del campione in esame. Nel caso dell'anisotropia cristallina vi sono alcuni assi cristallografici definiti

direzioni di facile magnetizzazione, determinati dalla simmetria reticolare, lungo i quali il processo di magnetizzazione è favorito; in assenza di campo applicato il vettore magnetizzazione tende a disporsi lungo tali assi, inoltre lungo tali direzioni la saturazione si raggiunge a campi applicati meno intensi. Per deviare il vettore M da tali direzioni occorre compiere un lavoro equivalente all'energia di anisotropia magnetocristallina immagazzinata nella struttura del materiale; l'origine di questo genere di anisotropia è da ricondursi al tipo d'interazione che si stabilisce tra gli spin elettronici e gli orbitali dei legami interatomici nei solidi (campo cristallino).

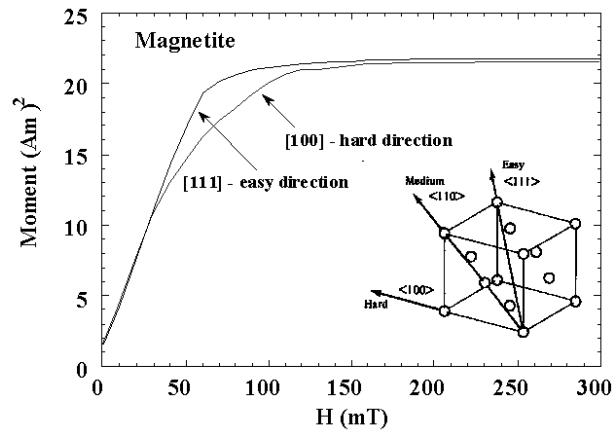


Fig. 7: Anisotropia Magnetocristallina: proprietà intrinseca di un ferromagnete, indipendente dalle dimensioni e dalla forma dei grani. È possibile osservarla misurando le curve di magnetizzazione lungo le distinte direzioni cristallografiche che assumono valori diversi a seconda dell'orientazione del campione rispetto al campo magnetico (Magnetite a $T = 130\text{ K}$: $\langle 111 \rangle$ facile direzione di magnetizzazione, $\langle 100 \rangle$ difficile direzione di magnetizzazione, $\langle 110 \rangle$ direzione di magnetizzazione intermedia).

Un altro termine energetico entra in gioco quando gli spin si allineano lungo la direzione del campo esterno; grazie all'accoppiamento spin-orbita, anche gli orbitali d o f , responsabili del ferromagnetismo, si orientano. Poiché questi orbitali non possiedono simmetria sferica, si ha come conseguenza una deformazione della struttura, un riarrangiamento delle orbite che comporta una deformazione elastica del materiale. L'effetto magnetostrittivo non è facilmente osservabile macroscopicamente, ma ha un'importanza notevole dal momento che influenza, per esempio, la permeabilità e il processo di magnetizzazione. Analogamente, l'applicazione di uno sforzo meccanico su di un materiale ne modifica la magnetizzazione ed induce un'anisotropia uniaassiale (un unico asse di facile magnetizzazione) in direzione solitamente parallela a quella dello sforzo applicato. Allo sforzo meccanico si associa, quindi, una densità di energia detta "magnetoelastica" tale per cui è più semplice magnetizzare il materiale quando questo è compresso se la costante magnetostrittiva è negativa. Al contrario, se la costante magnetostrittiva è positiva, sono le tensioni meccaniche del materiale che definiscono la direzione del vettore magnetizzazione.

Esiste poi l'energia magnetostatica, che trae origine dalla presenza di poli magnetici liberi all'interno o sulla superficie di un materiale ferromagnetico e in corrispondenza di eventuali irregolarità strutturali, imperfezioni o bordi di grano, che determinano localmente una discontinuità del vettore magnetizzazione. Le caratteristiche geometriche costituiscono il fattore essenziale nel determinare il contributo di energia magnetostatica in un corpo ferromagnetico. La presenza di termini magnetostatici fa sì che il corpo tenda naturalmente ad allineare la sua magnetizzazione lungo le direzioni che minimizzano l'energia magnetostatica, come nel caso degli aghi delle bussole; si parla in questo caso di anisotropia di forma.

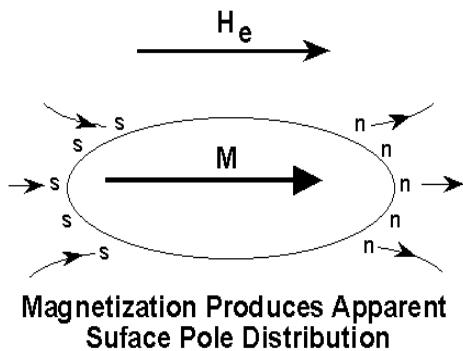


Fig. 8: Anisotropia di forma: per i grani di magnetite più piccoli di 20 micrometri l'anisotropia di forma è dominante. In particelle più grandi è, invece, meno importante rispetto all'anisotropia magnetocristallina. Per i grani di ematite, a causa del basso valore della magnetizzazione di saturazione, l'anisotropia di forma non è solitamente importante. Per la magnetite, sopra temperatura ambiente, le costanti magnetocristallina e magnetostriativa diminuiscono sino ad assumere un valore nullo alla temperatura di Curie.

Domini magnetici

Oltre all'ipotesi del campo molecolare, Weiss ipotizzò l'esistenza dei domini magnetici, cioè di regioni magneticamente sature e uniformi all'interno del materiale (dimensioni 1-100 micrometri: molto più grandi delle distanze interatomiche), aventi però direzione di magnetizzazione non uniforme l'una rispetto all'altra. In una regione magneticamente satura tutti i momenti magnetici elementari sono collineari e la magnetizzazione media del dominio assume il suo massimo valore M_s , detto M_s = magnetizzazione di saturazione. Lo stesso vale per la polarizzazione I , che corrispondentemente diventa $I_s = \mu_0 M_s$.

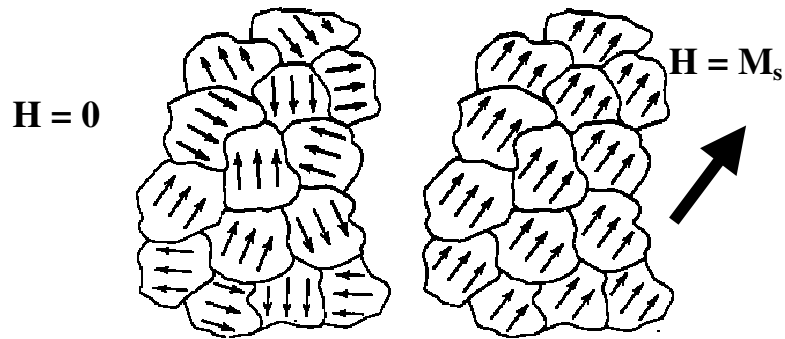


Fig. 9: Rappresentazione di domini magnetici di Weiss in assenza di campo ($H = 0$, sinistra) e in presenza di campo esterno applicato (H elevato fino al valore di saturazione della magnetizzazione, M_s , destra).

Un materiale ferromagnetico non è generalmente magnetizzato a livello macroscopico, in quanto ciascuno dei "domini magnetici" di cui è composto è orientato, in assenza di un campo esterno, in una direzione casuale: l'effetto complessivo è quello di un momento magnetico totale nullo. Un ferromagnete esibisce invece comportamento ferromagnetico anche a livello macroscopico quando è posto sotto l'azione di un campo sufficientemente intenso o quando il materiale viene raffreddato a partire da una temperatura superiore a quella di Curie sotto l'effetto del campo esterno (ad esempio il campo magnetico terrestre). In tali circostanze nel materiale si verifica l'espansione dei domini i cui momenti sono orientati parallelamente, o comunque in direzione favorevole, rispetto alla direzione del campo applicato, a svantaggio dei domini orientati sfavorevolmente, che si contraggono. Come risultato, si ha nel materiale un momento magnetico M intenso, parallelo ad H , proporzionale alla sua intensità e parzialmente permanente anche dopo la rimozione del campo magnetizzante. Le espansioni e le contrazioni dei domini magnetici sono processi reversibili per piccoli valori del campo magnetizzante, mentre per campi più intensi sono di tipo irreversibile, a causa di interazioni tra i momenti magnetici e la struttura del materiale (attriti di parete). La magnetizzazione torna ad essere reversibile per campi molto elevati, quando i fenomeni di magnetizzazione non sono più legati alla variazione dimensionale dei domini, ma diventano dipendenti principalmente dalla rotazione coerente delle orbite elettroniche degli atomi nei domini non orientati favorevolmente.

Come conseguenza nei materiali ferromagnetici la relazione tra M e H è crescente e non lineare fino al valore di saturazione M_s , mentre i processi di magnetizzazione e smagnetizzazione non risultano coincidenti, ma si manifestano accompagnati da isteresi; questo comporta che, al venire meno del campo magnetizzante, rimanga al campione una magnetizzazione residua detta rimanenza magnetica, M_r , dovuta essenzialmente agli "attriti di parete" sopra citati (Si veda il capitolo sui cicli di isteresi).

Cap. 2.2) Campi ed energie: poli, grandezze e unità magnetiche: campo H (A/m), magnetizzazione M (A/m), induzione B (T)

I magneti producono su altri magneti, o su cariche elettriche in movimento, una forza assimilabile a quella prodotta da un campo elettrico E (ma diversamente dal campo elettrico i campi magnetici non sono generati da cariche elettriche separabili: i poli di un campo magnetico sono sempre, necessariamente, due) la cui intensità dipende dall'intensità del campo, dalla quantità di carica, dalla velocità di spostamento della carica e dalla distanza tra l'oggetto e l'origine del campo. I magneti hanno sempre due poli: Nord e Sud. Convenzionalmente, le linee di campo "escono" dal polo Nord ed "entrano" nel polo Sud. Più risultano concentrate le linee di campo, maggiore sarà l'intensità del campo.

Grandezze fondamentali:

Campo magnetico. H, Campo di forza attorno ad un magnete o a un circuito percorso da corrente elettrica. E' indicato con H e si misura in Ampere/metro.

$$H = \frac{i}{2r}$$

Momento magnetico. Si misura in Am² (Ampere per metro quadro).

$$m = i \times A$$

dove A = area

Magnetizzazione. M, Momento magnetico per unità di volume. Si misura in Ampere/metro.

$$M = \frac{m}{v}$$

Induzione magnetica. B, si misura in Tesla.

$$B = \mu_0 (H + M)$$

Permeabilità. La facilità di propagazione del flusso magnetico nel vuoto.

$$\mu = \frac{B}{H}$$

Suscettività. Quanto una sostanza può diventare magnetizzabile in presenza di un campo magnetico. Può essere utilizzata per descrivere le diverse classi di materiali. È una grandezza a-dimensionale.

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

