



RASC

Real Academia
Sevillana de Ciencias

Materiales magnéticos: de la Piedra Imán a las nanoestructuras

discurso pronunciado por el

Ilmo. Sr. D.

Alejandro Conde Amiano

en el acto de recepción como académico numerario
el día 15 de junio de 2004

y

contestación del académico numerario

Excmo. Sr. D.

Rafael Márquez Delgado

MATERIALES MAGNÉTICOS: DE LA PIEDRA IMÁN A LAS NANOESTRUCTURAS

*Discurso pronunciado por el
Ilmo. Sr. D. ALEJANDRO CONDE AMIANO
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 15 de junio de 2004*

Excmo. Sr. Secretario General de Universidades, Investigación y Tecnología, Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmo. Sr. Vicerrector de Tercer Ciclo y Enseñanzas Propias de la Universidad de Sevilla, Excmos. Sres. Representantes de Reales Academias, Excmos. e Ilmos. Sres. Académicos, Señoras y Señores:

Mis primeras palabras han de ser de gratitud a la Real Academia Sevillana de Ciencias por el alto honor que me dispensa al haberme elegido para ocupar una plaza de Académico de la misma. Espero no defraudar la confianza en mí depositada.

En todo lo que de meritorio hayan podido encontrar en una benevolente valoración de mi currículum hay aportaciones de personas a las que en esta ocasión solemne quiero expresar mi reconocimiento:

En primer lugar, a mis padres, verdadero ejemplo de generosa entrega y continua dedicación a la formación de sus hijos.

A los excelentes maestros y profesores que fui encontrando a lo largo de mis estudios primarios, medios y universitarios, por su magisterio y ejemplo. Mención especial debo hacer del Prof. R. Márquez, con quien empecé a colaborar desde su incorporación a la Universidad de Sevilla, al iniciar el último curso de mi Licenciatura en Física. Él supo ilusionarme con su proyecto de revitalización de la investigación en el antiguo Departamento de Óptica en el que, superando carencias y múltiples dificultades, se iniciaron y consolidaron nuevas líneas de trabajo. Para mí, ha sido guía y referencia durante los muchos años de estrecha colaboración en los que he aprendido de él muchas cosas.

A todos aquéllos con quienes he colaborado a lo largo de estos años en las distintas actividades universitarias y, especialmente, a los miembros del Grupo de Investigación “Sólidos no cristalinos” del que soy Responsable, que con sus ideas y trabajo bien hecho lo prestigan.

El tema elegido para esta disertación he querido que guardara relación con la investigación que nuestro Grupo viene desarrollando en los últimos veinte años, en el campo de las aleaciones amorfas y nanocristalinas magnéticamente blandas, aún cuando el tratamiento que haré ha de estar modulado, necesariamente, por las características del Acto.

INTRODUCCIÓN

Desde la más remota antigüedad el hombre se ha interesado por la Naturaleza intentando comprenderla y, en ese empeño racional, algunos temas han conocido la implicación de “extrañas” ideas metafísicas que, durante una larga prehistoria, han suplido la ausencia de una explicación científica. Un buen ejemplo es el magnetismo en la materia, un apasionante tema que ha capturado la imaginación del hombre durante más de 3000 años y ha sido definido como “*una maravillosa combinación de misterio y utilidad*” y es que en la historia de este tópico científico se dan algunas curiosas paradojas que han contribuido al interés, no exento de fascinación, que ha concitado en todas las épocas.

De un lado, *misterio*: los fenómenos magnéticos fueron observados desde muy antiguo y despertaron gran interés y curiosidad, especialmente por su característica de “acción a distancia”, pero el origen del magnetismo eludió una explicación durante siglos, en los que perduraron ideas mágicas, modelos antropomórficos, fábulas y supersticiones. El magnetismo ha asombrado a muchos y ha interesado a mentes preclaras, que han tratado de desentrañar su origen, pero su halo de misterio ha sido también utilizado por embaucadores en todas las épocas¹ y, aún en nuestros días, no faltan episodios recientes como el del “agua imanada”, cuya profusa publicidad resuena aún en nuestra memoria. La realidad es que, a pesar del extraordinario avance de la teoría del magnetismo en el siglo XX, algunos problemas permanecen irresueltos y aún en el magnetismo del hierro -arquetipo de material ferromagnético desde antiguo— siguen existiendo cuestiones abiertas.

De otro lado, *utilidad*: la piedra imán –el primer material magnético conocido— fue el origen de la brújula, uno de los más antiguos inventos tecnológicos, y los materiales magnéticos siguen teniendo un fuerte impacto en la tecnología actual, con una gran repercusión económica; su importancia en la moderna sociedad industrial es aún más crucial, si cabe, que lo fuera la brújula en el pasado para las expediciones de la Era de los Descubrimientos. De hecho, en la actualidad, la producción mundial de materiales magnéticos supera en valor a la de semiconductores, base de la revolución tecnológica que supuso la “electrónica de estado sólido”.

La civilización de la energía y de la información, que son las claves de nuestra época, no podría concebirse en ausencia de imanes. Baste recordar la trascendental aportación de los materiales magnéticos en la generación, transporte y distribución de energía eléctrica, a gran escala, desde finales del siglo XIX y en el espectacular desarrollo de las tecnologías de la información en las últimas décadas, así como en la exploración de nuevos ingenios como los neurosistemas artificiales o la computación cuántica.

Resulta evidente constatar cómo, en nuestra existencia cotidiana, no podemos sustraernos a la presencia de imanes, que encontramos por doquier y en cualquier acti-

1. Algunos llegaron a ser famosos, como Anton Messmer, el “curandero magnético” immortalizado por Mozart en su ópera “Cosi fan tutte”, en una de cuyas escenas se satiriza la histeria del “magnetismus animalis” en la Medicina del siglo XVIII.

vidad: transformadores, motores, sensores, timbres, teléfonos móviles, discos duros y disquetes de ordenador, cintas de audio y video, tarjetas de crédito, ..., por no referirnos a novedosas técnicas diagnósticas en Medicina (imagenaría de resonancia magnética nuclear, magnetoencefalografía y magnetocardiografía, guía magnética de catéteres, etc.) o en medios de transporte (trenes de levitación magnética, operativos ya en China y Japón).

La vital contribución de los materiales magnéticos a la tecnología puede resultar comprensible al ser el magnetismo una de las propiedades universales de la materia y, aún cuando sólo tres elementos (hierro, cobalto y níquel) de entre los 106 de la Tabla Periódica son ferromagnéticos a temperatura ambiente, el hierro supone el 3,5 % de la corteza terrestre. Esta abundancia y su bajo coste han hecho de él el constituyente básico de la mayoría de los materiales magnéticos.

Además, la piedra imán y el hierro mantienen su comportamiento ferromagnético hasta temperaturas muy por encima de la ambiente, lo que hizo posible la observación directa de los fenómenos de atracción magnética desde tiempos remotos. Otros fenómenos cooperativos como la superconductividad, con una interacción característica más débil y, en consecuencia, una temperatura de orden más baja, no pudieron ser descubiertos hasta fecha reciente.

La explicación del comportamiento de los materiales magnéticos exige responder a dos cuestiones básicas. La primera sería: ¿por qué existe imanación espontánea en algunos materiales y por qué sólo en algunos?, en lo que podríamos llamar un enfoque fundamental del problema: el origen del orden magnético. La respuesta a la primera parte de la interrogante es hoy bien conocida: el ferromagnetismo es una manifestación del canje, un efecto esencialmente cuántico –no puede existir en el límite clásico– y de origen electrostático: una buena aproximación a su teoría ignora completamente los campos magnéticos. Hay que reconocer, sin embargo, que no nos es posible aún dar una respuesta satisfactoria a la segunda parte de la cuestión.

La segunda interrogante, que corresponde a un enfoque más técnico, podría ser: ¿por qué un lingote de hierro recién fundido no actúa como un imán pero queda imanado tras su forjado en frío y por qué el comportamiento de la imanación macroscópica en función del campo magnético aplicado difiere de un material ferromagnético a otro? La respuesta a estas cuestiones debe invocar la estructura de dominios del material y su ciclo de histéresis, al que cabría considerar su “huella dactilar” en este contexto.

PREHISTORIA E HISTORIA DE LOS MATERIALES MAGNÉTICOS

Las singulares propiedades del mineral que hoy denominamos magnetita (óxido ferroso-férrico, $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$), entre otros óxidos de hierro, que aún en su estado natural muestran una fuerte atracción por el hierro, eran conocidos desde tiempos muy remotos. Ya en los libros hindúes más antiguos, “Los Vedas”, se cita el poder de atracción de un material, que debía ser la magnetita, al que se designa por “*Chumbuck*” (piedra que besa) e igualmente pueden encontrarse referencias a la “*piedra de Heraclea*” en

escritos griegos del siglo VIII a.C. o en un manuscrito del escritor chino Guanzhung (siglo VII a.C.), que la denomina “*piedra cariñosa*” (la madre del hierro).

Más remotas aún resultan ser las primeras trazas de objetos magnéticos encontrados en tumbas sumerias y egipcias predinásticas (4000 a.C.), aún cuando no es seguro que se conociera la “*virtud atractiva*” del “*metal vivo*” o “*metal del cielo*”, denominaciones egipcias de la piedra imán. No parece, sin embargo, fruto del azar la existencia de una placa rectangular de magnetita en el centro del pavimento del salón del trono de Minos en el palacio cretense de Knossos (2000 a 1300 a.C.).

Los términos magnético, magnetismo, etc. y el inglés “magnet” derivan del primitivo “*magnètès*” griego, que Lucrecio (Lucretius Carus, siglo I a.C.) en su “*De Rerum Natura*” asocia a la región de Magnesia, en el Asia Menor, rica en yacimientos de magnetita y otros minerales férricos. Dicho origen, sin embargo, no es incontrovertible y Plinio (siglo I) lo vincula a una leyenda del poeta Nicandrio (siglo II a.C.) en la que el pastor Magnes se sorprende al observar que su cayado de hierro queda suspendido de la ladera del monte Ida, donde pastoreaba sus ovejas, y de ahí la denominación de “*piedra de Magnes*”. En cuanto al término imán y sus derivados, así como el francés “*aimant*”, harían también referencia al poder atractivo por el hierro, simbolizado por la atracción mutua entre dos seres que se aman, en el mismo sentido que la denominación china aludía a la atracción materno-filial.

Las primeras reflexiones acerca de las propiedades de la piedra imán, surgidas en el contexto del pensamiento griego de la época, estaban fundadas en concepciones metafísicas y guardaban escasa relación con los “*hechos*”. Los animistas, por ejemplo, atribuían un origen divino a sus extraordinarias propiedades y Thales y Anaxágoras (siglo IV a.C.) creían que la piedra imán tenía un “*alma*” y también entre los mecanísticos se originaron teorías varias, como la de Diógenes de Apolonia (siglo V a.C.) según la cual “*la humedad que hay en el hierro alimenta la sequedad de la piedra imán*” –superstición de larga vida que aún en el siglo XVI se intentó probar gravimétricamente– u otras más sofisticadas como la de Empédocles (siglo IV a.C.), entre otros, que invocaban “*efluvios*” o emanaciones invisibles.

Sólo cabe reseñar de estos siglos algunas observaciones de fenómenos magnéticos, aparte de la atracción, referentes a la “*virtud comunicativa*” o capacidad de la piedra imán de conferir, por proximidad o frotamiento, su poder magnético atractivo a un trozo de hierro -la única manera de obtener imanes hasta la invención del electroimán en el siglo XIX- y el hallazgo, accidental, de la repulsión magnética, referida por Lucrecio, pero cuya explicación debería esperar hasta el descubrimiento de los dos tipos de polos magnéticos. Puede citarse también la observación de que la interacción magnética no era apantallada por los sólidos: “*la piedra imán atrae al hierro aún cuando se interponga entre ellos un plato de plata*”, descrita por San Agustín (siglo IV), mientras que la primera mención al blindaje magnético por hierro se demorará hasta el siglo XVII.

La fecha y el lugar de la primera invención tecnológica magnética, la brújula, son sujeto de controversia. Según una historia china, el legendario Huang-Ti (el Emperador Amarillo) hizo uso de una brújula para dirigir sus batallas frente a las tribus bárbaras

en el siglo XXVI a.C., mientras que otras fuentes sitúan su origen en Italia o en Arabia, en fecha muy posterior. De hecho, la directividad hacia los polos geográficos terrestres de la piedra imán natural aparece consignada en escritos chinos del siglo III a.C. como hecho conocido desde mucho tiempo atrás y el ancestro más antiguo de la brújula del que existe constancia es el denominado “*tzhu shih*” (piedra que atrae): una “*cuchara directiva*” –piedra imán esculpida con dicha forma y pivotante sobre un plato– que aparece en una pintura litográfica que data de la época Han.

Más tarde, aparecen las “agujas” de hierro imanadas artificialmente –por frotamiento con piedra imán– y en escritos del siglo XI se encuentran descripciones del “*pez directivo*”, aún cuando las primeras “brújulas flotantes” –aguja sobre flotador en agua– para navegación se desarrollan a comienzos del siglo XII. La brújula se convierte en un instrumento maravilloso y de extraordinaria utilidad, objeto de múltiples explicaciones metafísicas a lo largo de la Edad Media y motivo de fascinación para muchos, como el propio Einstein relata entre sus memorias de la niñez.

Hasta el siglo XVI son muy escasos los intentos de ciencia experimental y sólo cabe reseñar a Petrus Peregrinus (Pièrre Pelerin de Maricourt) que en su Epístola “De Magnete” (1269) describe sus experiencias con la “*terrella*” (piedra imán esférica) e introduce la noción de “polos” del imán.

Ya en el Renacimiento, el más famoso de entre los estudiosos del magnetismo es, sin duda, William Gilbert –médico de profesión aunque la Física era su hobby– a quien se considera “padre del magnetismo”. En “*De Magnete*”² –su obra maestra publicada en 1600– reúne todos los conocimientos fidedignos de la época acerca del magnetismo junto a sus propias contribuciones y establece que la *terrella* de Peregrinus es una imagen de la Tierra para afirmar, por primera vez, que la Tierra en sí misma es un imán.

Gilbert hace, al mismo tiempo, una condena muy severa de todos aquellos que “*formulan explicaciones de fenómenos basadas en ideas previas que adoptan de otros, sin experimentos magnéticos*”, en lo que supone una firme defensa del método experimental, preconizado ya por su coetáneo Bacon. Las ideas de Gilbert, no obstante, continúan siendo una curiosa mezcla de ciencia y mito y, por ejemplo, en su explicación de la atracción magnética la asocia, en sintonía con los animistas griegos, a que “*la piedra imán tiene un alma por ser parte de su animada madre la Tierra*”.

También se ocupa Gilbert de denostar antiguas supersticiones acerca de la piedra imán como, por ejemplo, aquélla según la cuál “*si una piedra imán se unta con ajo, no atrae al hierro*” aunque, a pesar de sus esfuerzos y los previos de Peregrinus entre otros, la abstención de comer ajo y cebolla entre las gentes de mar continuó siendo habitual. De hecho, las supersticiones ligadas al magnetismo y/o vestigios de ellas han perdurado hasta nuestros días y entre superstición y fraude hay una estrecha frontera que, en ocasiones, se ha traspasado.

No hubo tampoco progresos notables en los dos siglos siguientes y en 1779 Diderot y D’Alembert resumen en su “*Enciclopedia*”³ el estado de los conocimientos en mag-

2. W. Gilbert, “De Magnete” (en latín) (1600); version inglesa reed., Basic Books, Dover Pub. Inc. New York (1958).

netismo en tres rúbricas: la noción de polos, la virtud atractiva y la virtud comunicativa y constatan la ausencia de una teoría seria del magnetismo. No obstante, concluyen –con optimismo y una bella premonición– que “*sus hijos o sus nietos llegarán a explicar, sin duda, estos fenómenos y quizás aún a relacionarlos con los fenómenos de la electricidad*”.

Los inicios de un tratamiento científico de los problemas del magnetismo hay que situarlos a finales del siglo XVIII con la ley de Coulomb (1795) de interacción entre dos “masas” magnéticas, que siempre aparecen por pares formando dipolos magnéticos, y las experiencias de Ørsted y Ampère, en 1820, sobre los efectos magnéticos de las corrientes eléctricas, que llevaron a Ampère a sugerir que “*el magnetismo de la materia podría ser debido a pequeños bucles de corriente eléctrica a escala molecular*” (las corrientes amperianas).

Faraday –considerado por muchos el mayor genio experimental del siglo XIX– descubre en 1821 el fenómeno de inducción electromagnética, que daría lugar a importantes desarrollos tecnológicos (electroimán, generadores y motores, transformador, etc.). Su mentalidad y modo de actuación quedan bien plasmados en su frase “*Belleza, consistencia, ... dejemos que el experimento decida*” y, aún cuando nunca escribió una sola fórmula, sus observaciones le llevaron a intuir la noción de campo magnético –siendo el primero en utilizar ese término en 1845– e inspiraron a Maxwell en la elaboración formal, en 1864, de su elegante síntesis electromagnética.

De hecho, Faraday fue el primero en establecer el carácter universal del magnetismo de la materia: cualquier material es atraído (paramagnético) o repelido (diamagnético) por el polo de un imán, si bien el efecto es varios órdenes de magnitud inferior al observado en el hierro. Son, sin embargo, los trabajos de Curie y de Langevin en la última década del siglo XIX y de Weiss en la primera década del siglo XX, los que pueden considerarse como inicio de los materiales magnéticos.

La primera teoría moderna del magnetismo es, en efecto, la formulada por Weiss en 1907⁴, en la que propone los dos conceptos claves para la comprensión del ferromagnetismo: el campo molecular y los dominios. Weiss describe empíricamente las interacciones en un ferroimán en términos de un “campo molecular” efectivo, proporcional a la imanación, que actúa de igual forma que lo haría un campo magnético externo. Sin embargo, la magnitud de este misterioso campo molecular puede estimarse, para el hierro, del orden de 1000 T y no existe posible explicación para un campo magnético de esta intensidad en el interior del material (el campo de los dipolos es del orden de 0,1 T). También propone Weiss que este campo molecular tiene varias direcciones en diferentes regiones elementales (dominios) para minimizar la energía magnetostática y explica así la imanación macroscópica nula del material.

El progreso en la comprensión del magnetismo de los sólidos ha estado ligado al desarrollo de la teoría cuántica y, recíprocamente, la teoría del magnetismo ha supuesto

3. D. Diderot, J.L. D'Alembert, “Enciclopedia des sciences, des arts et des metiers” Imp. de la Société Livourne (1778).

4. P. Weiss, J. de Phys. 6 (1907) 661.

fuertes contribuciones a la Física en los campos de la Mecánica Cuántica, Física del Estado Sólido, Termodinámica y Mecánica Estadística, entre otros. El teorema de van Leeuwen-Bohr, en 1919, consagra la necesidad de una teoría cuántica del magnetismo al establecer que, en un marco clásico no relativista, *“a cualquier temperatura y en campos eléctricos o magnéticos finitos, la imanación neta de un conjunto de electrones en equilibrio térmico es idénticamente nula”*.

El descubrimiento por Uhlenbeck y Goudsmit, en 1925, del espín electrónico y el establecimiento por Pauli de su carácter vectorial llevaron a la formulación explícita por Dirac⁵ y por Heisenberg⁶, en 1926, del “canje” como ingrediente esencial de la interacción entre electrones, de carácter electrostático y tan intensa que las interacciones magnéticas dipolares pueden ignorarse en primera aproximación. La interacción de canje vino a dar una explicación del campo molecular postulado por Weiss, hasta el punto que Heisenberg en su contribución a la Conferencia Solvay de 1930, que estuvo dedicada al magnetismo, escribía: *“parece que, hasta ahora, la teoría de Weiss es una base suficiente, aún para la deducción de efectos de segundo orden”*. Cabe citar la participación en dicha Conferencia Solvay de Blas Cabrera, pionero del magnetismo en nuestro país, cuyos trabajos sobre paramagnetismo de sales de tierras raras fueron elogiados por van Vleck.

En muchos aspectos, el conocimiento básico de las propiedades magnéticas de diferentes tipos de sólidos era casi definitivo hacia 1930, aún cuando algunas estructuras ordenadas no ferromagnéticas⁷ fueran descubiertas más tarde. También se incorporaron con posterioridad técnicas cruciales para el estudio de sólidos magnéticos, como la difracción de neutrones, la espectroscopía Mössbauer y la resonancia magnética, y se introdujeron nuevos desarrollos teóricos basados en la teoría de bandas, perturbaciones, efectos de correlación, fluctuaciones de espín, etc.

Sin embargo, en el campo del magnetismo “técnico”, denominación que engloba los problemas relativos a los procesos de imanación en materiales magnéticos, la situación era más precaria que en el “fundamental” y fueron Landau y Lifschitz en 1935, los primeros en justificar la estructura de dominios –establecida como hipótesis por Weiss en 1907– en términos de la minimización de la energía libre de la muestra ferromagnética. El método de Bitter, en 1931, permitió la visualización de inhomogeneidades de imanación en la superficie de muestras ferromagnéticas y su posterior desarrollo haría factible, ya en 1949, la observación nítida de paredes de dominios y su desplazamiento en monocristales de hierro.

El año 1950 puede considerarse como el inicio de una segunda etapa en esta temática con la investigación directa y por separado de los dos mecanismos de imanación: el desplazamiento de paredes de dominios y los procesos de rotación, en monocristales y partículas monodominio, respectivamente. Existían ya bases sólidas para la investi-

5. P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. 112A (1926) 661.

6. W. Heisenberg, Z. Phys. 38 (1926) 441.

7. El antiferromagnetismo, por ejemplo, fue propuesto por Néel en 1936 con la denominación de “paramagnetismo constante” y la verificación experimental de su modelo de ordenación fue posterior.

gación y desarrollo de materiales magnéticos y, en las últimas décadas, se ha asistido a una optimización –en algunos casos muy importante– de las propiedades requeridas para los materiales a utilizar en las múltiples aplicaciones tecnológicas.

MATERIALES MAGNÉTICOS Y APLICACIONES

Un material magnético, con independencia del uso a que se destine, debe reunir dos requisitos básicos: una temperatura de orden y una imanación de saturación lo más elevadas posible. La transición ferro-paramagnética supone la anulación de la imanación espontánea del material, por lo que la temperatura de Curie marca un límite térmico: se requiere que la temperatura de orden sea, al menos, superior a las temperaturas de operación. Es por ello que la mayor parte de los materiales magnéticos están basados en tres metales de transición con temperaturas críticas muy superiores al ambiente: hierro (1043 K), cobalto (1394 K) y níquel (631 K) pero, sobre todo, el hierro por su abundancia y bajo coste (dos órdenes de magnitud inferior que el del cobalto). Los elementos tierras raras (lantánidos) ferromagnéticos tienen temperaturas de orden más bajas –muy inferiores al ambiente salvo el gadolinio (289 K)– y un alto coste, por lo que sólo se utilizan en aplicaciones muy especiales.

En cuanto a la imanación de saturación las posibilidades de variación son muy limitadas pues, al tratarse del momento magnético por unidad de volumen del material, puede estimarse como producto del momento magnético atómico (del orden de un magnetón de Bohr, $\mu_B = 10^{-23} \text{ J T}^{-1}$) por el número de átomos contenidos en dicho volumen unidad ($\sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$), ambos con escaso margen de maniobra, por lo que el orden de magnitud de la imanación de saturación, $M_s \sim 10^6 \text{ A m}^{-1}$ ($\mu_0 M_s \sim 1 \text{ T}$) no es alterable.

Las propiedades magnéticas que debe reunir un material destinado a una utilización tecnológica concreta pueden definirse con relación a su ciclo de histéresis y es, sin duda, la coercitividad (H_c) el parámetro más relevante y el utilizado para clasificar los materiales magnéticos en tres categorías: materiales blandos ($\mu_0 H_c \sim 10^{-7} \text{ T}$); materiales para registro magnético ($\mu_0 H_c \sim 10^{-1} \text{ T}$), y materiales duros ($\mu_0 H_c \sim 1 \text{ T}$), siendo de resaltar el amplísimo rango de variación de la coercitividad de los materiales magnéticos, de más de siete órdenes de magnitud.

Las aplicaciones cuantitativamente más importantes de los materiales magnéticos pueden englobarse en dos grandes grupos: multiplicación de flujo magnético y almacenamiento de energía (imanes permanentes) o de información (registro magnético). La multiplicación de flujo, objetivo que se persigue en transformadores, generadores y motores, requiere materiales blandos, con elevada permeabilidad⁸ –alta densidad de flujo, B , en un campo H débil– que, junto a pequeñas pérdidas de energía histerética, está ligada a una baja coercitividad.

8. La generación, distribución y utilización de energía eléctrica se fundamenta en la ley de inducción de Faraday pero no sería rentable económicamente sin núcleos de material magnético con permeabilidades (factor de multiplicación de flujo) inferiores a 103.

En los imanes permanentes el objetivo es almacenar una alta imanación metaestable (remanencia)⁹ y ello requiere un ciclo de histéresis lo más ancho (alta coercitividad) y cuadrado posible, mientras que en los sistemas de registro magnético los materiales a utilizar deben tener coercitividades medias, compatibles con un proceso de grabación en campos moderados y una estabilidad de la información escrita frente a una desimánación accidental.

Junto a estos dos grandes grupos de aplicaciones –las de mayor volumen– no puede omitirse toda una amplia gama de usos de materiales magnéticos blandos como sensores que, aunque minoritarios en términos cuantitativos, tienen un gran valor añadido y se utilizan en instrumentos y/o dispositivos de alta tecnología.

Pero, ¿cuáles son los materiales magnéticos blandos y duros utilizados tecnológicamente? A comienzos del siglo XX, prácticamente todos los materiales magnéticos estaban basados en hierro (acero) y la dureza magnética se controlaba vía tratamientos térmicos de recocido (blandos) o templado (duros), lográndose coercitividades en un rango de dos órdenes de magnitud. Es en la segunda mitad de dicho siglo cuando se fueron desarrollando diferentes tipos de materiales magnéticos en un rango cada vez más amplio de coercitividades.

Tradicionalmente, la idea que guiaba la ingeniería de materiales magnéticos era que una disminución del tamaño de grano, hasta hacerlo del orden del espesor de pared de dominio –partículas monodominio– incrementaba la coercitividad hasta un máximo que dependía de la anisotropía. En consecuencia, en los materiales blandos el objetivo era aumentar el tamaño de grano para obtener coercitividades muy bajas. La situación cambió a partir de los años 1970 con el advenimiento de las aleaciones amorfas y, aún más drásticamente, a finales de los 1980 con el descubrimiento de aleaciones nanocristalinas extremadamente blandas, junto a otras muy duras.

En la actualidad, en los dos extremos de la escala de coercitividades –separados por más de siete órdenes de magnitud– se encuentran materiales nanocristalinos y, lo que puede resultar más paradójico, se trata de dos aleaciones: $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y $\text{Fe}_{90}\text{Nd}_7\text{B}_3$, de composiciones similares. Aparte de la presencia en una de ellas de un 7 % de Nd –que le confiere el carácter de magnético duro– son las características estructurales a nivel nanométrico las responsables, en último término, de tan dispar comportamiento magnético de ambos materiales nanocompuestos.

Las preguntas que cabe hacerse en este punto son: ¿cuáles son las causas que determinan la coercitividad de un material?, ¿cómo puede variar en tan amplio rango, de más de siete órdenes de magnitud? La respuesta a ellas reside en un concepto clave del magnetismo técnico: la anisotropía magnética, que puede definirse como la dependencia de la energía de un sistema de momentos magnéticos paralelos con la orientación de dichos momentos. Aunque local en su origen, el promedio macroscópico de la anisotropía es muy sensible a las fluctuaciones estructurales y su control resulta esencial en los logros más recientes en materiales magnéticos.

9. La figura de mérito de un material duro es el denominado producto energía máximo, $(BH)_{\text{máx}}$, que es el doble de la máxima energía magnética por unidad de volumen en un pequeño entrehierro.

El momento magnético de un átomo, situado en un determinado entorno atómico, tiene orientaciones preferentes debido a la interacción electrostática de los electrones del átomo con la carga eléctrica de los átomos vecinos, vía la interacción espín-órbita¹⁰. El origen de esta anisotropía local o microscópica está, pues, íntimamente asociado al orden de corto alcance y es independiente de que exista o no orden de largo alcance. Sin embargo, mientras que en un monocristal el eje fácil local tiene la misma dirección en todas las posiciones, en un amorfo fluctúa en orientación de un átomo a otro con la fluctuación de la orientación de los entornos atómicos.

La anisotropía macroscópica depende no sólo de la anisotropía local –ligada a la composición¹¹– sino también de las características microestructurales del material. La presencia de fluctuaciones estructurales hace que cualquier dirección de orientación paralela de los momentos se desvíe para muchos de ellos de su eje fácil y, en consecuencia, la energía necesaria para girar la imanación es menor que la que se requeriría en el monocristal: la anisotropía magnética en presencia de fluctuaciones de orientación del eje fácil local es menor que en ausencia de ellas.

Otra contribución adicional, la anisotropía de forma, de origen magnetostático y relacionada con la geometría externa en muestras homogéneas, fue conocida desde antiguo y utilizada como fundamento de la brújula¹² (Gilbert hace una detallada descripción en su obra *De Magnete*). Su contribución se torna tanto más significativa cuanto más se desvía la forma externa de la muestra –cristalina o amorfa– respecto de la esférica y, por tanto, es relevante en láminas delgadas y multicapas, nanohilos, etc.

El control del campo coercitivo en los materiales magnéticos debe, pues, contemplar dos factores: la composición atómica que condiciona la anisotropía local y las características estructurales de la muestra que, al dictar las fluctuaciones de la anisotropía local, gobiernan su anisotropía promedio. De hecho, el control preciso de las características estructurales –lo que denominamos microestructura– y un claro desplazamiento del foco de interés desde el rango micrométrico de tamaño de partícula al nanométrico, han sido factores determinantes en el desarrollo de materiales magnéticos en las últimas décadas.

Esta evolución –o revolución si se prefiere– basada en una mejor comprensión de la influencia de la microestructura en el comportamiento de los materiales y en la aparición de novedosas propiedades en sistemas con longitudes estructurales a escala nanométrica no es, sin embargo, privativa de los materiales magnéticos sino que es perfectamente extrapolable a otras áreas de materiales: microestructura y sistemas

10. Al modificarse la orientación de un espín, el acoplamiento espín-órbita hace que cambie la orientación del momento orbital, lo que origina una modificación de la distribución electrónica en el átomo y, en consecuencia, una variación de su energía de interacción electrostática con los otros átomos.

11. La anisotropía local crece como una potencia del número atómico y ésta es la razón de utilizar tierras raras (4f) en los imanes permanentes.

12. Aún cuando el material de la aguja imanada (policristalina) no tiene, en principio, direcciones preferentes de imanación, la aguja tiende a imanarse en la dirección de su eje –de ahí su orientación en un campo magnético– y ello se debe a que la energía del campo creado por la aguja imanada depende de la orientación de la imanación respecto del eje de la aguja, siendo mínima cuando es paralela. El efecto de orientación no existiría si la geometría fuese esférica, en lugar de acicular, ya que la energía sería independiente de la dirección de imanación.

mesoscópicos se revelan como categorías esenciales en la tecnología de materiales “avanzados”.

LOS “NUEVOS MATERIALES”: LA MICROESTRUCTURA Y LOS SISTEMAS MESOSCÓPICOS

La correlación entre estructura atómica y propiedades de los sólidos puede ilustrarse con múltiples ejemplos pero, quizás, uno de los más conocidos sea la espectacular diferencia entre el diamante y el grafito, dos variedades de carbono cristalizado. El conocimiento de la estructura es, pues, un elemento clave en nuestra comprensión del comportamiento de los sólidos y, de hecho, el descubrimiento de la difracción de rayos X por cristales en 1912 abre una nueva era y supone el inicio de un papel creciente de la Física en la comprensión del comportamiento de los materiales.

Sin embargo, en un material genérico la distribución espacial de los átomos admite múltiples grados de libertad, pudiendo existir fluctuaciones en la composición y/o en la estructura atómica en el interior del volumen, por lo que la estructura resulta ser más compleja que en el caso de un monocristal y su descripción hace necesario un nuevo enfoque. La microestructura define los rasgos distintivos –geométricos y cristalográficos– que describen la naturaleza y mutua disposición de las fases presentes y/o de los granos cristalinos de cada fase mediante variables con significado estadístico: tamaño medio de grano, anisotropía de forma de los granos, textura, fracción de volumen de las fases, etc.

Dos ideas básicas revelan la importancia capital de la microestructura. La primera es que las propiedades de un material no pueden obtenerse de un simple promedio ponderado de las de sus fases componentes sino que el material como conjunto posee su propia individualidad, que proviene de las interacciones entre granos adyacentes y de las especiales propiedades de las fronteras o interfaces entre dichos granos. “*La microestructura determina las propiedades*” es una frase lapidaria, acuñada en el campo de la Metalurgia pero perfectamente extrapolable a la Ciencia de Materiales y, en la actualidad, la idea de que el comportamiento de los materiales es muy sensible a su morfología y arquitectura microestructurales es una realidad sustanciada.

Una segunda idea es que la escala y geometría de la microestructura depende de la historia térmica del material y no puede predecirse, en general, si tras una determinada ruta térmica pueden alcanzarse situaciones metaestables, en las que las fases presentes y/o sus proporciones no correspondan a las de equilibrio, para esa composición y temperatura. Esta capacidad de manipular la microestructura de un material fuera del equilibrio por el modo de preparación es, precisamente, uno de los elementos más atractivos en la tecnología de materiales.

El paradigma de la ciencia y tecnología de materiales es que las propiedades extrínsecas de los materiales dependen de su microestructura que, a su vez, viene condicionada por la ruta de procesamiento seguida. Esta estrecha correlación del trinomio *procesado-microestructura-propiedades* tiene una evidente contrapartida: la aplicación

tecnológica de un material requiere una completa caracterización y control de su microestructura y una buena comprensión de la relación entre su microestructura y sus propiedades.

El vertiginoso avance operado en las últimas décadas hay que atribuirlo, en gran medida, a la disponibilidad de nuevos métodos de preparación –sofisticados y de extrema versatilidad– y, al mismo tiempo, de múltiples y complementarias técnicas analíticas y de caracterización microestructural, con resolución nanométrica, que han abierto horizontes no imaginables hace pocos años.

De entre las múltiples categorías de nuevos materiales, los nanoestructurados¹³ son, probablemente, una de las más recientes, e incluyen una amplia gama de sólidos (metales, cerámicos, semiconductores, polímeros, ...) caracterizados por una modulación estructural a una escala de longitud inferior a los 100 nm. Se trata, pues, de sistemas monofásicos o polifásicos, constituidos por elementos estructurales –no necesariamente cristalinos– de tamaño nanométrico –al menos en una dimensión– y morfologías muy diversas (multicapas, fibrilares, equiáxicos, ...).

Aún cuando la síntesis artificial de materiales nanoestructurados es muy reciente, ciertos materiales nanoscópicos naturales existían hace ya billones de años. La evidencia de agregados de átomos de carbono o de carburo de silicio de 5 nm, o aún menores, en los meteoritos más antiguos sugiere que los materiales con estructura ultrafina han formado parte de nuestro Universo desde su principio y que algunos materiales primigenios con estructuras nanofásicas habrían condensado de nuestra nebulosa solar.

En los sistemas biológicos también están presentes ciertos nanomateriales de características bien definidas, producidos en vivo con delicados mecanismos de control biomoleculares. Así, por ejemplo, la ferritina de los mamíferos, relacionada con el almacenamiento del hierro, consiste en una capa proteínica esférica, de unos 8 nm de diámetro interno, que contiene en su interior una partícula nanocristalina de ferrihidrato ($9\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) y, en otros casos, como en las bacterias magnetostáticas, la presencia de un material férrico –magnetita– se asocia a una función de orientación, utilizando el campo magnético terrestre.

Es, sin embargo en las dos últimas décadas cuando se despierta un inusitado interés por los materiales nanoestructurados, debido a sus peculiares propiedades y al gran potencial tecnológico que de ellas deriva. La síntesis artificial de estos materiales por muy diversas vías y un riguroso y exhaustivo control microestructural han hecho posible un espectacular avance y expansión de la denominada nanotecnología y el sueño de Feynman¹⁴ de hace cuarenta años, con su invitación a iniciar un nuevo campo de la Física, va convirtiéndose en realidad.

Ya en 1857, Faraday observó que controlando el tamaño de grano del oro policristalino podía obtenerse un espectro completo de colores, resultado pionero de efectos de “tamaño” en las propiedades físicas de un material. Con posterioridad, se han ido

13. H. Gleiter, *Acta Mater.* 48 (2000) 1.

14. R.P. Feynman, “*There’s Plenty of Room at the Bottom*”, *Caltech’s Engineering and Science* (1960) (<http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>).

describiendo muy variados efectos de tamaño en diferentes propiedades de materiales policristalinos para los que cabría esperar, en principio, una variación monótona. Sin embargo, no siempre ocurre así y, lo que es más llamativo, ciertas propiedades habitualmente consideradas como insensibles a la microestructura (punto de fusión, temperatura de Curie, etc.) se modifican en materiales con grano submicrométrico. Los cristales de CdS, por ejemplo, cambian de color cuando su tamaño se reduce a unos pocos nanómetros.

Precisamente, el extraordinario interés por los materiales nanoestructurados reside en el hecho de que sus propiedades difieren significativamente, en términos generales, de las exhibidas por materiales convencionales de similar composición y en que, en ocasiones, aparecen novedosas y únicas propiedades atómicas y/o electrónicas. Este peculiar comportamiento tiene su origen en tres rasgos estructurales comunes a los diversos materiales nanoestructurados: dominios atómicos confinados espacialmente a longitudes menores que 100 nm, una fracción significativa de átomos en regiones interfaciales internas y la existencia de interacciones –de diverso tipo– entre dominios estructurales contiguos y entre éstos y la región interfacial.

Los elementos estructurales de un nanomaterial, que pueden contener sólo decenas o centenares de miles de átomos, se desvían del “límite termodinámico”¹⁵ y su “tamaño” es del orden de las “longitudes características” (recorridos libres medios, longitudes de correlación, etc.) relevantes para los mecanismos responsables de la propiedad a estudiar, que suelen ser de orden nanométrico.

Aquellos sistemas cuyo tamaño característico es comparable a dichas longitudes características, para los que se ha acuñado el apelativo de “mesoscópicos”, presentan propiedades macroscópicas críticas, muchas relaciones de la física macroscópica (la regla de adición de resistencias en serie, por ejemplo) dejan de cumplirse y aparecen ciertos fenómenos novedosos (efectos cuánticos causados por el confinamiento espacial de los electrones, alteración de fenómenos cooperativos atómicos como la fusión, flexibilización de ciertas restricciones en los equilibrios de fase y en las cinéticas, ...). Si sólo una o dos de las dimensiones de los elementos estructurales se reducen a la escala de longitud característica de un fenómeno, la dimensionalidad del sistema se reduce en relación a él y aparecen comportamientos peculiares inherentes a dicha baja dimensionalidad del sistema.

Un segundo rasgo importante de los nanomateriales es la elevada fracción de sus átomos que residen en las fronteras de grano o, en general, en las interfaces internas. En efecto, en un material nanocristalino con un tamaño de grano de 5 nm la fracción de átomos asociados a fronteras de grano es del 30-50 % (supuesto un modelo de frontera con espesor de 2 a 4 distancias interatómicas), porcentaje que disminuye al 15-30 % para un tamaño de grano de 10 nm y al 1-3 % para 100 nm, siendo despreciable en policristales convencionales, de grano micrométrico. Es de esperar, por tanto, que las propiedades de los nanomateriales se vean fuertemente afectadas por la naturaleza

15. En ese límite, en el que el volumen del sistema, S , y número de partículas, N , tienden a infinito y la densidad de partículas, $n=N/S$, es constante, las propiedades del sistema son independientes de su tamaño.

(atómica, electrónica, magnética,...) “defectuosa” de estas interfaces internas, presentes en tan alta densidad y conteniendo tan significativa fracción de átomos del material.

Otro hecho a resaltar es que un sistema mesoscópico está siempre acoplado y en ocasiones este acoplamiento puede controlarse. El aspecto más relevante de las nanoestructuras reside, precisamente, en la longitud de escala mesoscópica de sus elementos estructurales y en la posibilidad de controlar, dimensional o térmicamente, la intensidad de acoplamiento entre dichos elementos y/o sus interfaces y, consecuentemente, el promediado macroscópico que rige las propiedades del material.

Los amorfos, con fluctuaciones estructurales a escala atómica, y los materiales nanocristalinos, con una microestructura heterogénea de bloques de tamaño nanométrico –generalmente cristalinos– separados por regiones frontera o dispersos en una matriz amorfa, pertenecen a esta categoría. A materiales magnéticos amorfos y nanocristalinos vamos a referirnos en lo que sigue.

ALEACIONES AMORFAS MAGNÉTICAS

Los materiales amorfos son frecuentes en la Naturaleza y han tenido gran importancia comercial desde antiguo en la fabricación de porcelanas y vidrería. Aunque ya desde la prehistoria de la ciencia de materiales había un conocimiento empírico de la diferencia entre materiales cristalinos y amorfos (comportamiento en la fusión, características de fractura, etc.) fue, quizás, Tyndall en 1868 el primero en invocar la idea orden-desorden, al afirmar que la estructura del vidrio es “*una inextricable madeja enredada*” y establecer el símil de “*ruído*” en oposición a “*música*”.

Aún cuando el término amorfo suele evocar “desorden”, hoy sabemos que la distribución atómica de un amorfo se caracteriza por un orden de corto alcance similar al cristalino, aunque frustrado a escala del nanometro y que, por tanto, no da lugar al orden de largo alcance típico de los cristales. La distinción estructural entre ambos tipos de materiales resulta evidente, aunque de forma indirecta, en los diagramas de difracción.

Habitualmente, los materiales amorfos se obtienen por enfriamiento continuo desde el estado líquido y suelen estar asociados a sistemas no metálicos. En los silicatos, un ejemplo típico, resulta fácil suprimir la cristalización con velocidades de enfriamiento pequeñas –aún al ambiente– preservando la estructura desordenada del líquido mientras que en los metales y aleaciones metálicas, por el contrario, la redistribución atómica y la cristalización ocurren rápidamente, lo que sugiere la necesidad de un enfriamiento ultra-rápido para impedir la cristalización. Es por ello que, a lo largo de los 8000 años de su utilización por el hombre, los materiales metálicos han sido siempre agregados cristalinos y, sólo muy recientemente, se han podido lograr aleaciones metálicas no cristalinas.

La obtención en 1960 de aleaciones amorfas de $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$, por solidificación rápida del líquido, suele considerarse como el inicio del interés por las aleaciones metálicas amorfas, tanto desde un punto de vista científico como del de su potencial tecnológi-

co¹⁶. Las técnicas de solidificación ultra-rápida, con velocidades de enfriamiento del orden del millón de kelvin por segundo, crearon una nueva metalurgia y el desarrollo de técnicas de preparación de vidrios metálicos en forma de cinta continua de gran longitud, hacia 1970, abrió el camino a su producción a gran escala y a un bajo coste que posibilitaron su implantación tecnológica.

La íntima correlación del trinomio procesado-microestructura-propiedades decíamos que podía ser considerada como paradigma de la actual ciencia de materiales. Las experiencias de solidificación rápida, en este caso concreto, aluden a dos elementos de dicho trinomio y muestran cómo un procesado "especial" es capaz de producir una microestructura "diferente" pero, ¿qué ocurre con las propiedades? La respuesta a las cuestiones: ¿cómo difieren las propiedades de un sistema desordenado de las de uno cristalino?, ¿cómo pueden calcularse?, plantea problemas teóricos, no siempre fácilmente solubles.

El otro ingrediente de esta fascinante historia tiene que ver, precisamente, con esas cuestiones y, en concreto, con el comportamiento ferromagnético en aleaciones amorfas. La interrogante básica sería: ¿puede darse orden magnético en ausencia de orden atómico de largo alcance? La elegante formulación de Bloch de las excitaciones en estructuras periódicas llevó a una supervaloración del orden de largo alcance, hasta el punto que durante años se pensaba que no podían existir semiconductores o ferromagnéticos no cristalinos.

Sin embargo, en 1960, Gubanov¹⁷ predijo, a partir de un análisis teórico, que era posible la ocurrencia de ferromagnetismo en un material amorfo. En realidad, el magnetismo es un fenómeno predominantemente local, determinado por el entorno inmediato de los átomos potencialmente magnéticos y las interacciones de canje en un amorfo son similares a las de un cristal, aunque fluctúan con la distancia interatómica en torno a un valor medio. El material posee las propiedades fundamentales asociadas al ferromagnetismo si bien los valores de imanación de saturación y temperatura de Curie de las aleaciones amorfas suelen ser algo menores que en las análogas cristalinas.

La plena confirmación de las predicciones de Gubanov llegó con la obtención en 1967¹⁸ de una aleación $\text{Fe}_{75}\text{P}_{15}\text{C}_{10}$, con una temperatura de Curie de 586 K, una aceptable imanación (0,7 T) y un campo coercitivo pequeño (240 A m^{-1}), aunque muy superior al que cabía esperar en ausencia de anisotropía magnetocristalina. Hoy sabemos que las grandes tensiones introducidas en el enfriamiento ultra-rápido provocan una anisotropía en el material y que, tras un adecuado tratamiento térmico de recocido, la coercitividad de las aleaciones amorfas disminuye hasta valores del orden de 1 A m^{-1} .

A escala industrial las primeras aleaciones amorfas comercializadas fueron las denominadas METGLAS 2826 y 2826MB, de composiciones $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ y $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$, producidas por Allied Signal (USA) a partir de 1973. Profusamen-

16. En 1946, Brenner había obtenido por electrodeposición láminas no cristalinas de NiP, pero no recibieron mucha atención por su escaso potencial tecnológico.

17. I. Gubanov, *Sov. Phys. Solid State* 2 (1960) 468.

18. P. Duwez, S.C.H. Lin, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 4096.

te estudiadas durante años en muchos laboratorios, presentaban buenas propiedades como material magnético blando, si bien la imanación de saturación y la temperatura de Curie eran relativamente bajas y, por ello, los sucesivos esfuerzos se orientaron a aumentar el valor de las citadas magnitudes preparando diversas aleaciones con mayor contenido en hierro ($\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{80}\text{B}_{11}\text{Si}_9$, ...). En nuestros primeros trabajos sobre aleaciones amorfas, a principios de la década de 1980¹⁹, los materiales utilizados fueron cintas de diferentes composiciones (FeNiMoB , FeSiB , FeCoSiB , FeCrSiB , FeB ,...) suministradas directamente por Allied Signal.

La inmensa mayoría de las aleaciones amorfas magnéticamente blandas manufacturadas responden a composiciones $\text{M}_{70-80}\text{X}_{10-30}\text{Y}_{0-15}$, donde M es uno o varios metales de transición ($\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \dots$), que aportan el carácter magnético; X es uno o más metaloides ($\text{B}, \text{P}, \text{C}, \dots$), que actúan como agentes amorfizantes; e Y es uno o más elementos ($\text{Si}, \text{Al}, \text{Ge}, \dots$). La adición de silicio, por ejemplo, que aumenta la estabilidad térmica del amorfo al tiempo que mejora significativamente la ductilidad de las cintas, supuso un gran avance en la potencialidad tecnológica de estas aleaciones.

Pero, ¿por qué utilizar vidrios metálicos?, ¿qué ventajas reportan como materiales magnéticos? El ingente esfuerzo científico y tecnológico dedicado a las aleaciones amorfas ferromagnéticas –típicamente cintas de 20 a 40 μm de espesor y de 2 a 200 mm de anchura– que, de curiosidad de laboratorio tornaron a materiales tecnológicos de alta calidad, producidos a gran escala, en menos de una década, es atribuible básicamente a sus excelentes propiedades como magnéticos blandos²⁰ y de ahí, por ejemplo, las expectativas de ahorro energético de su utilización en núcleos de transformadores eléctricos, la aplicación cuantitativamente más importante²¹.

Aún cuando los transformadores de distribución suelen alcanzar tasas de eficiencia próximas al 99 %, la energía que disipan es muy considerable dado el elevado número de unidades en uso y a su continua imanación/desimanación cíclica a la frecuencia de la red. Una estimación realizada a finales de los años 1990 cifraba en 10^9 - 10^{10} kWh/año las pérdidas de energía, sólo en transformadores de baja potencia, en Estados Unidos lo que, a precio de generación, suponía unos 1500 millones de dólares. La sustitución de los núcleos convencionales de acero al silicio de grano orientado por los de una aleación amorfa FeBSi supone una reducción en las pérdidas de energía del transformador que puede estimarse en torno al 75 %.

Los dos primeros transformadores experimentales con núcleo de aleación amorfa se instalaron en 1982 en Estados Unidos: uno, fabricado por General Electric, suministraba potencia eléctrica a una residencia en Hickory, Carolina del Norte, y el otro, de Westinghouse Electric, alimentaba el alumbrado externo de las instalaciones de la compañía en Athens, Georgia, y suponían la excepción entre más de 40 millones de transformadores en servicio en aquel país.

19. F.L. Cumbreira, M. Millán, A. Conde, R. Márquez, P. Vigier, J. Mater. Sci. 17 (1982) 865; F.L. Cumbreira, C.F. Conde, M. Millán, A. Conde, R. Márquez, J. Mater. Sci. Lett. 2 (1983) 499.

20. El excelente comportamiento blando de las aleaciones amorfas metal de transición-metaloides se explica con el modelo de anisotropía aleatoria, del que más adelante nos ocuparemos.

21. El mercado actual de estas aleaciones amorfas puede cifrarse en los mil millones de euros/año.

Sin embargo, la utilización de aleaciones amorfas en núcleos de transformador, en sustitución del acero al silicio convencional, planteaba serios problemas tecnológicos ligados al menor espesor de las cintas amorfas, al aumento de su fragilidad tras someterlas a tratamiento térmico de recocido (para optimizar sus propiedades magnéticas) y a su sensibilidad a las tensiones mecánicas, que exigían cambios en el diseño y proceso de manufacturado. Ello, unido a otras cuestiones de índole técnica y económica, ralentizó la generalización de su uso.

La crisis energética de 1975 impulsa la tendencia a reducir pérdidas disminuyendo la densidad de flujo magnético operativa, lo que hizo posible la utilización de aleaciones amorfas basadas en hierro. Por otro lado, la rápida caída del coste de producción de las aleaciones amorfas, paralela al aumento espectacular del volumen de producción, hace que en la actualidad los transformadores con núcleo de aleación amorfa resulten rentables económicamente, a pesar de que el precio de fabricación sea aún un 15 % superior al de los convencionales²².

Más recientemente, a la presión económica por reducir costes en el suministro eléctrico se ha unido la creciente preocupación por el medio ambiente, especialmente tras la Convención de Kyoto de 1997 sobre consumo energético y emisiones contaminantes. La utilización de transformadores basados en vidrios metálicos, más eficientes, supone una reducción de la emisión de CO₂ en el sistema de generación eléctrica; como ejemplo, la sustitución de todos los transformadores existentes en Japón por otros basados en aleaciones amorfas supondría una reducción de la emisión de CO₂ estimada en 4 millones de toneladas/año.

El impacto de la reducción de pérdidas resulta aún mayor en los transformadores industriales. En Japón son ya de amplia utilización transformadores basados en amorfos metálicos de más de 100 kVA, con los consiguientes beneficios, y cabe esperar que estos criterios de reducción de consumo energético y protección del medio ambiente sean adoptados en un futuro no lejano por distintos países.

Otra de las ventajas de los amorfos metálicos es su gran versatilidad ya que, mediante la elección de la composición –no restringida a estequiometrías fijas– y del tratamiento térmico adecuados, se pueden satisfacer requerimientos magnéticos (imanación de saturación, permeabilidad, pérdidas, magnetostricción, ...) específicos para aplicaciones concretas, de modo que puede hablarse de aleaciones “a medida” y la utilización comercial de estas aleaciones se ha extendido a múltiples tecnologías. Entre las nuevas aplicaciones²³ cabe citar la electrónica de potencia, con los dispositivos basados en el concepto de amplificador magnético, los transformadores de alta frecuencia, los inductores para frecuencias medias en sistemas UPS y control de potencia en trenes de alta velocidad, fuentes pulsadas, ... Aún en grandes aceleradores como el anillo en construcción en el CERN, en Ginebra, se han incorporado imanes de pulso de nuevo diseño con núcleo de amorfo metálico.

22. La producción de transformadores de distribución de ≤ 25 kVA supera el millón de unidades/año.

23. La producción de núcleos para amplificadores magnéticos supera los 50 millones/año y la de núcleos miniatura (de sólo unos gramos) para telefonía digital asciende también a varias decenas de millones/año.

El considerable cambio en la permeabilidad magnética de las aleaciones amorfas en presencia de campos magnéticos y/o tensiones mecánicas hace de estos materiales unos candidatos altamente cualificados para sensores y captadores. En la actualidad, toda una extensa gama de sensores de posición (tableros digitalizadores para ordenadores), presión, temperatura, campo magnético, etc. están siendo comercializados y/o desarrollados. Uno de los usos más generalizados y que puede resultarnos más próximo es el de las etiquetas de seguridad de artículos en almacenes, libros en bibliotecas, etc., cuyo volumen de producción es de varios billones de unidades/año.

Dos son, sin duda, los principales factores que restringen las aplicaciones tecnológicas de las aleaciones amorfas: uno dimensional, el espesor máximo inherente al proceso de solidificación ultra-rápida, y el otro térmico, ligado a su carácter metaestable y la consiguiente evolución estructural, tanto más rápida cuanto mayor sea la temperatura. Sin embargo, en ambos frentes se han registrado avances importantes en la última década: de un lado, la obtención de aleaciones amorfas masivas y de otro, la utilización de aleaciones amorfas como precursores de materiales compuestos nanocristalinos: las denominadas aleaciones nanocristalinas.

ALEACIONES AMORFAS MASIVAS

Hasta finales de los años 1980, las aleaciones amorfas basadas en hierro, cobalto y níquel requerían velocidades de enfriamiento muy altas –superiores a 10^5 - 10^6 K s⁻¹, para la formación del amorfo y los espesores de las muestras obtenidas eran inferiores a 40-50 µm, con sólo alguna excepción como la aleación Pd₄₀Ni₄₀P₂₀, con una velocidad de enfriamiento crítica de $\sim 10^3$ K s⁻¹ y espesores de hasta varios milímetros. Es a partir de 1988 cuando se van encontrando nuevos sistemas multicomponentes²⁴ con velocidades críticas de enfriamiento entre 100 y 0,1 K s⁻¹ –hasta seis órdenes de magnitud inferiores que en las aleaciones amorfas clásicas– y espesores máximos de muestras amorfas de hasta 80-100 mm –cuatro órdenes mayores que en las clásicas, valores comparables a los de vidrios ordinarios (óxidos y fluoruros).

Entre estas aleaciones amorfas masivas han surgido, a partir de 1995, varios sistemas basados en hierro y cobalto que son ferromagnéticos a temperatura ambiente: Fe-(Al,Ga)-(P,C,B,Si) y (Fe,Co)-(Zr,Nb,Ta,Mo,W)-B entre otros, que combinan una alta estabilidad térmica, elevada temperatura de Curie y buenas propiedades como materiales blandos y, dado su carácter masivo, hasta 1 cm de espesor, han surgido nuevas expectativas en su utilización tecnológica.

Recientemente hemos realizado estudios²⁵ sobre aleaciones multicomponentes de los tipos citados, comprobando que el comportamiento térmico y magnético de estas aleaciones amorfas masivas y su transformación amorfo-cristal son similares a los de

24. Aleaciones ricas en aluminio, por ejemplo, con interesantes propiedades mecánicas.

25. J.M. Borrego, C.F. Conde, A. Conde, S. Roth, H. Grahl, A., J. Eckert, J. Appl. Phys. 92 (2002) 6607. J.M. Borrego, A. Conde, S. Roth, J. Eckert, J. Magn. Mater. 254 (2003) 444.

cintas amorfas de igual composición y espesor micrométrico, preparadas en la forma convencional.

El interés por las aleaciones amorfas masivas ha crecido rápidamente en los últimos años, hasta alcanzar una posición importante en diferentes campos de la ciencia e ingeniería de materiales, por sus interesantes y peculiares propiedades mecánicas²⁶, superplasticidad y fluencia viscosa, resistencia a la corrosión, propiedades magnéticas, etc.

ALEACIONES NANOCRISTALINAS

La obtención de diferentes tipos de aleaciones amorfas masivas ha supuesto un avance en la superación –al menos parcial– de la limitación dimensional de las aleaciones amorfas. La otra característica restrictiva en sus aplicaciones es su metaestabilidad: por efecto térmico pueden activarse procesos, de diversa índole, que producen cambios en su configuración atómica.

La transformación amorfo→cristal consiste, en general, en una secuencia de procesos, en los que se forman diferentes fases cristalinas –estables o metaestables–, tras los que se obtiene como producto final un agregado policristalino multifásico. La cristalización modifica drásticamente las propiedades del material y, en las aleaciones magnéticas blandas, por ejemplo, se observa un brusco aumento de la coercitividad (de dos o tres órdenes de magnitud) coincidente con el inicio de la cristalización.

Sin embargo, esta idea de que la cristalización supone, inexorablemente, un significativo endurecimiento magnético se quiebra en 1988 con el descubrimiento²⁷ del comportamiento magnético extraordinariamente blando de aleaciones nanocristalinas obtenidas por cristalización parcial de aleaciones amorfas FeSiBCuNb, en torno a $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_3$, conocidas como FINEMET. A esas aleaciones les siguieron en 1990 las FeMB(Cu), ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Nb}, \text{Hf}, \dots$), en torno a $\text{Fe}_{90}\text{M}_6\text{B}_4$, denominadas NANOPERM, con una imanación de saturación más alta por su mayor contenido en hierro, y en 1998, se inicia el estudio de las aleaciones (Fe,Co)MB(Cu), ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Nb}$), en torno a $(\text{Fe}, \text{Co})_{88}\text{M}_7\text{B}_5$, conocidas como HITPERM, en las que la adición de cobalto aumenta la imanación de saturación y la temperatura de Curie y eleva el límite de estabilidad térmica.

Las preguntas que surgen, desde una vertiente estructural, pueden ser: ¿qué diferencias existen entre la cristalización de estas aleaciones y la de otros amorfos (Fe,Co)SiB?, ¿a qué se debe el carácter nanocristalino de la fase primaria? y las posibles respuestas están ligadas a los mecanismos de nucleación y crecimiento responsables de la transformación amorfo→cristal.

La cristalización primaria consiste en la precipitación de una fase enriquecida en hierro y el crecimiento de los cristales está controlado por la difusión atómica a través

26. El primer artículo comercializado de aleación amorfa masiva es un palo de golf (Liquidmetal™ golf).

27. Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamahuchi, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6044.

de la interface cristal/matriz. La reacción se detiene al alcanzarse un equilibrio metaestable y, en una segunda etapa, a más alta temperatura, la matriz amorfa residual se transforma, completándose el proceso de desvitrificación.

La obtención de aleaciones nanocristalinas por cristalización parcial de un amorfo requiere favorecer la nucleación de cristalitos de la fase primaria e inhibir el crecimiento de los cristalitos formados. En las aleaciones FeSiBCuNb los elementos minoritarios, Cu (~1 % at.) y Nb (~3 % at.) resultan ser determinantes en la obtención de su peculiar nanoestructura. La segregación del cobre, en etapas previas al inicio de la cristalización, da lugar a clústeres²⁸ que actúan como sitios de nucleación heterogénea, catalizando la formación de cristalitos de Fe,Si. Hemos podido confirmar la formación de estos clústeres de cobre mediante espectros EXAFS²⁹ obtenidos con radiación sincrotrón³⁰ y constatar también que el papel del cobre resulta esencial en la nanocristalización de estas aleaciones. Su sustitución por platino o paladio, más solubles en hierro, da lugar a una cristalización convencional, con cristales primarios de tamaño micrométrico, que produce un significativo endurecimiento magnético³¹. El niobio, al ser muy poco soluble en hierro, debe ser expulsado de dichos cristales y genera un gradiente de concentración en la interface cristal/matriz que actúa como barrera de difusión, inhibiendo el crecimiento de los cristalitos.

En aleaciones FeCoNbB la adición de cobre no es necesaria para la formación de nanocristales, aún cuando produce una reducción en el tamaño de grano, más significativa para aleaciones de bajo contenido en cobalto. Mediante sonda atómica tridimensional hemos observado la formación de clústeres de cobre y su papel catalizador en la nucleación³² y por espectrometría Mössbauer³³ hemos puesto de manifiesto la heterogeneidad composicional de la fase amorfa intergranular, asociada a la barrera de difusión en la interface cristal/matriz

La cristalización origina también cambios importantes desde el punto de vista magnético: el precursor amorfo es ferromagnético y las aleaciones nanocristalinas, generadas en la primera etapa de la transformación, consisten en una fase cristalina ferromagnética dispersa en una matriz, también ferromagnética pero con una temperatura de orden más baja. Por ello, el comportamiento magnético de estos materiales es muy rico en fenomenologías y fuertemente dependiente de la temperatura –en relación con las temperaturas de Curie de las fases amorfa y nanocristalina– y de las características de la nanoestructura (tamaño de los nanocristales y promedio de distancia entre ellos).

Vamos a ocuparnos ahora de estas cuestiones y, en particular, de responder al interrogante básico: ¿a qué se debe el excelente comportamiento blando de estas aleacio-

28. Se trata de partículas nanométricas (~ 5 nm) fuertemente enriquecidas en cobre (> 60 %) con estructuras próximas a la fcc típica de dicho elemento.

29. Los espectros EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure") revelan el orden de corto alcance de un entorno atómico

30. J.M. Borrego, C.F. Conde, A. Conde, A. Chadwick, G. Morrison, J. Non-Cryst. Solids 232 (1998) 352.

31. C.F. Conde, M. Millán, A. Conde, J. Non-Cryst. Solids 232 (1998) 346.

32. Zhang, J.S. Blázquez, A. Conde, P. Warren, Cerezo, Mater. Sci. Eng. A 353 (2003) 158.

33. J.S. Blázquez, A. Conde, J.M. Greneche, Appl. Phys. Letters 81 (2002) 1612.

nes tras la precipitación de nanocristales en la matriz amorfa? La respuesta habrá que buscarla en términos de la anisotropía promedio, condicionada por las características de la nanoestructura de estas aleaciones.

COERCITIVIDAD EN ALEACIONES NANOCRISTALINAS

El modelo de anisotropía aleatoria, propuesto inicialmente para aleaciones amorfas, muestra que la anisotropía magnética efectiva se hace más pequeña que la local si la longitud de correlación magnética es mayor que la estructural y que dicha disminución es tanto más importante cuanto mayor sea la razón de ambas longitudes de correlación.

Las aleaciones nanocristalinas son sistemas bifásicos –nanocristales dispersos en una matriz amorfa– y aún cuando el tamaño de los cristales haría pensar en partículas monodominios, el acoplamiento de canje entre los nanocristales vía la región intergranular amorfa –también ferromagnética– hace que el proceso de imanación sea cooperativo y pueden existir dominios con paredes de espesor superior al tamaño de los cristales, por lo que el material tiene un comportamiento magnético blando.

El modelo de anisotropía aleatoria, extendido a estos sistemas bifásicos permite obtener la anisotropía efectiva para granos acoplados por canje, que depende como una sexta potencia del tamaño de grano de los nanocristales. Esta dependencia explica el comportamiento extraordinariamente blando de las aleaciones nanocristalinas, cuya anisotropía magnetocristalina efectiva se ve esencialmente reducida (por un factor de 10^{-6}) por el pequeño tamaño de los cristales y el acoplamiento de canje entre ellos.

El valor crítico corresponde al máximo de coercitividad y, por encima de ese valor, el tamaño de grano excede el espesor de pared de dominio y pueden formarse dominios dentro de los granos. La coercitividad tiende a decrecer, aproximadamente, según una ley inversa del tamaño de grano, que refleja la regla clásica de que las propiedades de magnético blando de un material requieren granos muy grandes ($>100 \mu\text{m}$).

Como se ha indicado, la fuerte reducción de la anisotropía magnetocristalina se debe a que los granos estén ferromagnéticamente acoplados por interacción de canje a través de la matriz intergranular por lo que, si el canje efectivo entre los cristalitos se reduce, las propiedades magnéticas blandas se degradan. Es el caso, por ejemplo, de aleaciones con fracciones de volumen cristalinas muy pequeñas³⁴ ($<10\%$), en las que los granos, muy distantes, están desacoplados, pero también puede explicar lo que ocurre al aumentar la temperatura hasta la transición ferro-paramagnética de la matriz amorfa intergranular³⁵: la reducción del canje da lugar a un aumento de la coercitividad.

Pero, ¿puede haber materiales nanocristalinos magnéticamente duros? Habíamos hecho ya referencia al material nanocompuesto FeNdB, uno de los materiales más duros. Se trata de un material bifásico con cristales nanométricos –de unas decenas de

34. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, J. Appl. Phys. 84 (1998) 5108.

35. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, J. Magn. Magn. Mater. 203 (1999) 60.

nanómetros— de una fase magnéticamente dura, $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}_1$, embebidos en una matriz de hierro nanocristalino, magnéticamente blando. Son los denominados imanes muelle (“spring magnets”), en los que la fase que contiene el elemento tierra rara aporta la dureza magnética —vía una alta anisotropía— mientras que la fase magnéticamente blanda —con anisotropía despreciable frente a la de la otra fase— tiene mayor imanación de saturación. La situación corresponde a un acoplamiento parcial de los granos: la interacción entre los cristales duros, transmitida a través de la fase blanda, sólo penetra una fracción del volumen de los cristalitos y el grado de acoplamiento de canje controla la remanencia.

TRANSICIÓN AL RÉGIMEN SUPERPARAMAGNÉTICO

En las aleaciones nanocristalinas magnéticamente blandas, al aumentar la temperatura hasta la transición ferro-paramagnética de la matriz amorfa disminuye el grado de acoplamiento de los granos y, en consecuencia, aumenta la coercitividad de la aleación. Sin embargo, a temperaturas más altas, se registra una disminución de la coercitividad hasta hacerse nula y la histéresis desaparece, lo que se asocia a la transición al régimen superparamagnético de los nanocristales.

Pero, ¿qué es el superparamagnetismo?, ¿en qué condiciones puede darse? En realidad, se trata de un comportamiento peculiar de los medios granulares de partículas magnéticas de pequeño tamaño —del orden de los nanómetros— y que aparece por encima de una determinada temperatura, debido a la fluctuación térmica de los momentos magnéticos individuales de las partículas.

No es difícil dar una explicación a este comportamiento para partículas monodominio con anisotropía uniaxial y no interactuantes. En ausencia de campo, para cada partícula hay dos direcciones antiparalelas de fácil imanación —de mínima energía— separadas por una barrera energética asociada a la anisotropía magnética y proporcional al volumen de la partícula, en primera aproximación. Para partículas muy pequeñas, dicha barrera de anisotropía puede hacerse comparable o menor que la energía térmica, $k_B T$, y en ese caso, el momento magnético de la partícula puede fluctuar térmicamente, cual lo hacen los espines individuales en un material paramagnético.

El superparamagnetismo se refiere a esta conmutación de la imanación a través de la barrera de energía asociada a la anisotropía magnética de las partículas y la frecuencia de conmutación aumenta al reducirse el tamaño de partícula y al aumentar la temperatura. Cabe resaltar que, para una determinada temperatura, dicha frecuencia varía exponencialmente con el volumen de la partícula y una simple estimación de órdenes de magnitud del tiempo de relajación que rige la aproximación al equilibrio de un conjunto de partículas monodominio, puede ilustrar hasta qué punto resulta crítico el tamaño de partícula. A temperatura ambiente, por ejemplo, para partículas esféricas de hierro de 10 nm de radio dicho tiempo resulta ser del orden de microsegundos, mientras que para partículas de 20 nm, el tiempo de relajación aumenta hasta $\sim 10^9$ años (en la escala de tiempos de las eras geológicas).

Si la relajación resulta ser muy rápida sólo mediremos un promedio temporal de la orientación de los momentos, por lo que el conjunto de partículas se comporta como un sistema paramagnético: es el estado superparamagnético. Por el contrario, si la relajación es muy lenta frente al tiempo de observación, ésta corresponde a propiedades cuasi-estáticas: es el estado de bloqueo.

La observación de superparamagnetismo o de estado de bloqueo a una temperatura puede depender, por tanto, de la técnica experimental³⁶. Para temperaturas superiores a la de bloqueo no se observa histéresis: la coercitividad se anula y la imanación sigue la ley de Langevin, al igual que un paramagnético normal, mientras que por debajo de dicha temperatura se observa respuesta histerética, aumentando la coercitividad al disminuir la temperatura.

La presencia habitual de partículas magnéticas ultrafinas en materiales de muy diversa índole hace que el estudio de las propiedades superparamagnéticas sea de utilidad en diferentes campos: en Catálisis, para determinar la distribución de volumen de partículas y analizar efectos de quimisorción; en Arte, para reconstrucción de técnicas de cerámica antiguas o autenticación de pinturas; en Mineralogía y Paleomagnetismo, en la búsqueda de trazas geomagnéticas; en Biología, para una mejor comprensión de las funciones de las proteínas férricas, ...

La importancia de la ocurrencia de superparamagnetismo en partículas pequeñas puede inferirse más claramente, quizás, si en lugar de hablar de una temperatura de bloqueo lo hacemos, en términos equivalentes, de un volumen de partícula límite, para una temperatura, por debajo del cuál se observa comportamiento superparamagnético. Este volumen crítico supone, de hecho, una limitación intrínseca en la máxima densidad de grabación magnética alcanzable: el tamaño de las partículas soporte de memoria no puede ser inferior a dicho límite ya que la capacidad de memoria desaparece al hacerlo la histéresis. Para una estabilidad aceptable (~10 años) de la información grabada se exige que la barrera energética sea superior a $40 k_B T$.

Cabría pensar que el uso de memorias magnéticas a muy bajas temperaturas podría incrementar notablemente la densidad de grabación pero la realidad es que, aún a temperaturas tan bajas como la del helio líquido, a las que la agitación térmica es despreciable, se observa una relajación magnética independiente de la temperatura que ha sido adscrita a un fenómeno de túnel cuántico de imanación, lo que supone un límite inferior del tamaño de partícula y del número de átomos por bit de información.

La ocurrencia de superparamagnetismo debe considerarse como algo genérico en sistemas con granos nanométricos desacoplados. De hecho, hemos observado comportamiento superparamagnético en aleaciones nanocristalinas³⁷, aún cuando sólo a temperaturas muy por encima de la temperatura de Curie de la matriz amorfa intergranular, ya que los nanocristales, aún desacoplados de canje, no son partículas independientes sino que entre ellos existen interacciones dipolo-dipolo, de menor cuantía

36. El tiempo de medida es ~102 s en medidas de susceptibilidad; ~10⁻⁸ s en espectrometría Mössbauer; 10-10 s en experimentos con neutrones.

37. L. Riego, M. Ghannami, M. Domínguez, C.F. Conde, A. Conde, J. Magn. Magn. Mater. 196 (1999) 201. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, L.F. Kiss, J. Magn. Magn. Mater. 215 (2000) 400.

que la interacción de canje e ignorables –en primera aproximación– cuando aquélla está presente, pero de más largo alcance.

Para el tratamiento de este sistema “superparamagnético interactuante”, de partículas superparamagnéticas embebidas en una matriz paramagnética, sujetas a interacciones dipolares, hemos utilizado modelos³⁸ que nos han permitido describir satisfactoriamente la evolución de alta temperatura de la coercitividad y la transición al régimen superparamagnético en estas aleaciones³⁹.

Las interacciones dipolares, en ausencia de canje, juegan también un papel importante en los ferrofluidos en los que, en presencia de un campo magnético externo, los granos se alinean en la dirección de ese campo. La Naturaleza ha optimizado, por este procedimiento, la “brújula” de las bacterias magnetostáticas: cada una de las partículas de magnetita tiene el máximo tamaño compatible con el carácter de monodominio y al disponerse en forma de hilera –por efecto dipolar– se evita el superparamagnetismo, que les haría perder su capacidad de orientación, y maximizan su sensibilidad al campo terrestre.

MAGNETOTRANSPORTE GIGANTE

El transporte electrónico en un conductor suele modificarse en presencia de un campo magnético y la magnetorresistencia de los sólidos –de diverso origen– es conocida desde antiguo, aún cuando se trata, en general, de un efecto de escasa cuantía ($\leq 3\%$) y de signo positivo: la resistencia aumenta con el campo. También la respuesta eléctrica en alterna de un material puede modificarse por aplicación de un campo magnético y el efecto de magnetoimpedancia es conocido desde hace más de sesenta años pero, al ser de escasa cuantía, no atrajo mucha atención. La situación cambia radicalmente en 1988 con el descubrimiento, en materiales granulados, de efectos de magnetorresistencia “gigante”: una disminución de la resistencia eléctrica en presencia de un campo magnético de cuantía mucho más importante y, una vez más, la novedad la aportan los sistemas nanoestructurados.

La denominada magnetoimpedancia gigante se descubre en 1991 y el término “gigante” fue utilizado por analogía al fenómeno de magnetorresistencia gigante. Sin embargo, aún cuando los dos efectos son similares en apariencia, su origen físico es completamente diferente: el efecto de magnetoimpedancia gigante se puede explicar en el marco de las ecuaciones de Maxwell de la Electrodinámica Clásica y la magnetorresistencia gigante es un efecto ligado a la dispersión electrónica dependiente del espín.

38. El efecto de las interacciones dipolares se introduce modificando el argumento de la función de Langevin (característica del comportamiento de la imanación para partículas superparamagnéticas independientes), bien incorporando un campo medio “efectivo”, o reescalando la temperatura por adición de una “temperatura de interacción” (lo que daría lugar un comportamiento aparente de la susceptibilidad del tipo Curie-Weiss antiferromagnético).

39. V. Franco, C.F. Conde, A. Conde, L.F. Kiss, T. Kemeny, IEEE Trans. Magn. 38 (2002) 3069. V. Franco, L.F. Kiss, T. Kemeny, C.F. Conde, A. Conde, Phys. Rev. B 66 (2002) 224418.

El requisito para observar magnetoimpedancia gigante es un material magnético muy blando y, por ello, las aleaciones amorfas fueron los primeros materiales explorados. La cuantía del efecto de magnetoimpedancia gigante, con valores de hasta 600 % para 1 MHz y sensibilidades al campo magnético de hasta 500 %/Oe en la región de campo débil (< 1 Oe), ha abierto prometedoras perspectivas en aplicaciones tecnológicas como sensores (de campo magnético, corriente, posición, presión, etc.). En Japón se están desarrollando microsensores de ~ 1 mm de longitud –con sensibilidad de 1 nT y ancho de banda superior a 100 kHz– para su utilización en diferentes tecnologías, que incluyen sensores biomagnéticos.

En las aleaciones nanocristalinas los mayores valores de magnetoimpedancia se dan, como hemos tenido ocasión de comprobar, en las aleaciones con magnetostricción más pequeña. Así, el efecto es mayor en las aleaciones del tipo Finemet⁴⁰ en las que, al ser de diferente signo las constantes de magnetostricción de la matriz amorfa y de los nanocristales, hay un efecto de compensación. En las aleaciones Hitperm⁴¹, al ser ambas constantes del mismo signo, la anisotropía magnetoelástica es más alta y, en consecuencia, el efecto de magnetoimpedancia se atenúa.

La magnetorresistencia gigante en el caso de multicapas ferromagnético/paramagnético/ferromagnético, en las que la separación entre dos capas ferromagnéticas es de sólo unos nanómetros, consiste en un gran cambio de la resistencia cuando, mediante un campo externo, se cambia la orientación relativa de la imanación de las capas magnéticas alternadas. Su origen es la diferente probabilidad de dispersión de los electrones según su orientación de espín relativa a la imanación, menor para los electrones con espín paralelo que para los de espín antiparalelo⁴². El efecto es análogo a una experiencia de polarización: cuando los polarizadores están alineados la luz pasa a su través y cuando están cruzados no lo hace.

En una estructura multicapa con alineamiento antiferromagnético⁴³ de las capas magnéticas adyacentes en campo nulo, el efecto de magnetorresistencia gigante se observa al aplicar un campo suficientemente intenso para efectuar la conmutación antiparalela→paralela de la orientación relativa de las imanaciones. En las denominadas válvulas de espín, de estructura tricapa, la imanación de una de las capas está fijada mientras que la conmutación, entre las orientaciones paralela y antiparalela, de la otra capa se da a campos pequeños. La razón de magnetorresistencia es reducida (5-6 %)

40. V. Franco, A. Conde, *Mater. Lett.* 49 820019 256.

41. J.S. Blázquez, V. Franco, a. Conde, L.F. Kiss, *J. Appl. Phys.* 93 82003) 2172.

42. Si las imanaciones de las capas adyacentes son antiparalelas, ningún electrón tiene baja probabilidad de dispersión y la resistencia del conjunto es alta, mientras que si las imanaciones son paralelas, las probabilidades para electrones con espín paralelo y antiparalelo serán muy diferentes y la resistencia será pequeña. Un simple circuito eléctrico serie/paralelo permite ilustrar el efecto resistivo de la conmutación de la orientación relativa de imanación de las capas.

43. A mediados de los años 1980 se descubrió el fenómeno de oscilaciones magnéticas en multicapas ferromagnético/paramagnético/ferromagnético, consistente en que la imanación de una capa magnética está acoplada ferro- o antiferromagnéticamente con las imanaciones de las capas adyacentes, oscilando periódicamente, en función del espesor de la capa no magnética, de uno a otro tipo de acoplamiento.

—al constar de sólo dos capas magnéticas— pero la sensibilidad ($\sim 5\%$ /Oe) aumenta en varios órdenes de magnitud.

El efecto “válvula de espín” (o magnetorresistencia gigante) ha supuesto una revolución en el campo de la tecnología de la información y ha dado lugar a la denominada “Magnetoelectrónica” o “Espintrónica”. Mientras que en la Electrónica convencional la propiedad utilizada es la carga eléctrica efectiva de los portadores y el espín es ignorado, la idea básica de esta nueva disciplina es la “manipulación” del transporte electrónico vía el espín. La utilización de efectos de espín electrónico ha permitido —en menos de una década— desarrollos tecnológicos importantes, ya comercializados, y los nuevos dispositivos, más pequeños, versátiles y robustos que los convencionales, cuentan con un potencial de mercado de billones de euros/año.

Los dispositivos válvula de espín encontraron rápidamente aplicación en el campo de la grabación magnética y ya en 1996 se comercializaron cabezas lectoras de disco duro basadas en esta tecnología, que permitieron aumentar de 1 a 20 Gigabits la capacidad de almacenamiento de los discos duros⁴⁴. En la actualidad las cabezas lectoras de este tipo suponen cerca del 90 % del mercado y permiten soportar más de 70 Gb en discos de 3,5 pulgadas.

Las válvulas de espín han encontrado otra línea de aplicación prometedora como elementos de memoria, dando forma así a una de las visiones de Feynman: “*almacenar información en el espín*”. La posibilidad de conmutación magnética de una de sus capas ha llevado al desarrollo de las memorias MRAM (“Magnetic Random Access Memory”), alternativas a las usuales memorias RAM de nuestros ordenadores pero con la enorme ventaja de ser no volátiles: la información almacenada no se pierde cuando se desconecta la alimentación eléctrica del equipo. Aparte de ello, son más baratas y de menor tamaño y consumo, y pueden ser re-programadas vía software.

El campo de la Espintrónica es muy joven aún y no es fácil predecir su evolución futura aún cuando cabe pronosticar que su impacto será creciente y estructuras híbridas magnético/semiconductor, magnético/superconductor, o fenómenos como la inyección de espín polarizado —principio básico del transistor magnético, codificación digital, ... pueden dar lugar a novedosos dispositivos en los próximos años. El nanomagnetismo tendrá, sin duda, un gran impacto en muy diversos sectores tecnológicos y los materiales magnéticos nanoescalados ocuparán una destacada posición en la industria y en la sociedad del siglo XXI.

44. Su alta sensibilidad al campo hace posible detectar bits registrados de tamaño nanométrico y leer estos bits a mayor velocidad y con menor ruido electrónico. La densidad de registro se ha ido duplicando anualmente, superándose ya los 100 Gbit por pulgada cuadrada.

DISCURSO PRONUNCIADO POR EL EXCMO. SR. D. RAFAEL MÁRQUEZ DELGADO

*Académico Numerario,
en contestación al leído por el
Ilmo. Sr. D. ALEJANDRO CONDE AMIANO,
en el Acto de su recepción como Académico Numerario
celebrado el día 15 de junio de 2004*

Excmo. Sr. Secretario General de Universidades e Investigación de la Junta de Andalucía, Excmo. Sr. Presidente de la Real Academia Sevillana de Ciencias, Excmos. e Ilmos. Sres. Presidentes y Representaciones de otras Academias, Excmo. Sr. Vicerrector de la Universidad de Sevilla, Miembros de la Academia, Profesores de la Universidad y del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Señoras y Señores.

Siempre es motivo de sincera y profunda satisfacción poder recibir en el seno de nuestra Academia a un nuevo miembro de número. Pero si es motivo de alegría para todos nosotros el ingreso de un nuevo académico, más tiene que serlo en este caso para quien les habla, para quien el beneficiario de hoy fue, recién incorporado yo a esta Universidad de Sevilla en el año 1968, el primer egresado de la Sección de Física de la antigua Facultad de Ciencias, que se incorporó a su Departamento y el que más colaboró conmigo, en aquellos primeros años, en la transformación, configuración y desarrollo del que habría de pasar de ser antiguo Departamento de Óptica a Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla.

En efecto, cuando en septiembre de 1968 me incorporé a la Universidad de Sevilla para cubrir la cátedra vacante que había dejado a su muerte nuestro inolvidable amigo y maestro, D. Manuel Pérez Rodríguez, D^a Mercedes Cubero Robles, que había desempeñado una excelente labor como responsable de investigación tanto con D. Manuel Pérez como con su antecesor en la cátedra, D. Luis Bru Villaseca, yacía en el hospital afectada de una enfermedad incurable, que muchos pensábamos había contraído en su propio trabajo de investigación con rayos X. En aquella época no se tomaban las medidas de precaución que son obligadas hoy en día, ni los equipos estaban suficientemente protegidos como los actuales, máxime cuando el equipo en el que ella trabajó prácticamente hasta el final, y en el que algunos de nosotros nos iniciamos en la difracción de rayos X, era de fabricación artesana, prácticamente casera, con protecciones muy rudimentarias.

D^a Mercedes Cubero, ya ingresada en el hospital, me habló de un muchacho serio, inteligente, ordenado y muy brillante, que había cursado con ella la asignatura de Fí-

sica del Estado Sólido, y que mostraba dotes reflexivas, capacidad de trabajo y deseos de hacer cosas, que le hacían ideal para que se incorporase al grupo de investigación de nuestro Departamento (Estas frases las recuerdo, no sólo porque me las dijese personalmente, sino porque me las dejó escritas en un papel que me entregó cuando, al tomar posesión de la cátedra, fui a visitarla. Todavía no sé si me las dejó escritas para que no las olvidase o porque creía que tal vez no le daría tiempo de decírmelas personalmente). D^a Mercedes Cubero me encargó de que buscase a Alejandro y le invitase a trabajar con nosotros. Sin embargo, antes de hacer esa gestión, él mismo se presentó un día con uno de sus compañeros de promoción, Rafael Jiménez Garay, que habría de ser también uno de mis primeros y más queridos colaboradores, y es hoy catedrático de la Universidad de Cádiz; ambos me comunicaron su deseo de trabajar en nuestro Departamento.

Poco tiempo después se habría de cumplir lo irremediable, y a la ausencia de don Manuel Pérez habría de unirse la de doña Mercedes Cubero. A estas ausencias, que suponían para mí la necesidad de tener que tratar de suplirlas de la mejor forma posible, se habría de añadir poco después mi nombramiento de Secretario General de la Universidad, cargo en el que me comprometió en contra de mi voluntad el entonces Rector, Don José Antonio Calderón Quijano, que personalmente merecía los apelativos de excelente y magnífico aún antes y después de desempeñar ese cargo, pero que era tremendamente obstinado en sus decisiones, y se empeñó en que yo había de suceder a don Manuel Pérez no sólo como catedrático sino también como Secretario General; cuando lo que yo deseaba en aquellos momentos –recién incorporado a la cátedra y con las ausencias que acabo de señalar– era dedicarme exclusivamente al Departamento. Todo esto hizo que tuviese que necesitar, y tal vez abusar, de la ayuda y la colaboración de Alejandro Conde y también de nuestra compañera en el Departamento, D^a Amparo López Castro.

En Alejandro Conde deposité desde el principio una responsabilidad que posiblemente no le correspondía por su juventud, aunque sí por su capacidad, como ha ido demostrando a lo largo de su carrera universitaria. Alguna vez me he preguntado si esto favoreció o perjudicó esta carrera y la verdad es que no lo sé. En un aspecto creo que le perjudicó, puesto que al resultar imprescindible tanto para la docencia como para la investigación en el Departamento, no tuvo libertad en aquellos primeros años para poder salir al extranjero más que en estancias relativamente cortas.

Sirva esta introducción, tal vez un poco larga, por un lado, para situar tanto al beneficiario como a quien tiene el honor de dirigirles la palabra, en el momento en que aquel inicia su carrera docente e investigadora, y por otro, para rendir un homenaje de gratitud a aquellos dos profesores y maestros, D. Manuel Pérez y D^a Mercedes Cubero. Fallecidos prematuramente, cuando ambos estaban en plena madurez científica, podemos decir de ambos que su inteligencia y sus excepcionales dotes para la investigación científica quedaban sólo eclipsadas por sus aún más relevantes cualidades humanas, que hace que ambos permanezcan para siempre en el recuerdo de todos los que tuvimos la suerte de tenerlos como profesores primero, colaboradores después, compañeros más tarde y amigos siempre.

Pero centrémosnos ya en este acto. Cuando a una persona le encargan de contestar al discurso de entrada en la Academia de un nuevo académico siempre piensa en lo comprometido de la situación. Son los méritos, es el afecto personal, es el comentario al discurso, todas ellas cosas estimables a las cuales hay que conceder una parcela adecuada. Pero cuando todas adquieren una gran intensidad resulta difícil ponderarlas para que la semblanza sea justa y se conjuguen armoniosamente dando una visión clara de la persona.

El discurso ya lo habéis oído; ha sido una lección magistral que nos ha conducido por los derroteros del magnetismo desde la antigüedad hasta sus más novedosas aplicaciones dentro de la actual Ciencia de los Materiales, con toda su belleza, su complejidad y la variedad de estas aplicaciones. De los méritos, muchos y de gran relieve, tendremos ocasión de hablar a continuación para poner de manifiesto la categoría de la persona que hoy admitimos como académico. En cuanto al afecto, todos conocen mi conexión con Alejandro, y mi gran preocupación es que puedan Vds. pensar que lo que yo exponga es simple reflejo de ese afecto y no de la valía de su historial científico y humano. La verdad es que no necesita Alejandro Conde de mi estima, ni tengo yo que utilizar solamente argumentos de corazón, para hacer su elogio.

Creo, por ello, que la mejor y más independiente información que puedo dar acerca de Alejandro es la que se desprende de la lectura de su curriculum investigador y docente, que voy a tratar de dar muy resumidamente para no prolongar demasiado este acto.

D. Alejandro Conde se licenció en Física en 1968, graduándose al año siguiente con el Premio Extraordinario de Licenciatura. Se doctoró en 1972, obteniendo igualmente el Premio Extraordinario de Doctorado. Su brillante expediente universitario le permite obtener una Beca de Formación del Personal Investigador del MEC, que conserva hasta 1972 y que simultanea con otros nombramientos, como el de Profesor Ayudante, Profesor Encargado de Curso, Profesor Adjunto Contratado y posteriormente Profesor Adjunto Interino, puesto en el que permanecería hasta el año 1975 en que obtiene la plaza en propiedad en las primeras oposiciones nacionales que se celebran en Madrid al crearse el cuerpo de Profesores Adjuntos, y en las que obtiene el número uno entre más de una treintena de opositores de toda España. Al año siguiente, y también tras unas brillantes oposiciones, obtiene plaza de Profesor Agregado de Física del Estado Sólido, accediendo a Catedrático Numerario, también en concurso nacional, en el año 1981.

En cuanto a su actividad investigadora, Alejandro la inicia en la única línea existente entonces en nuestro Departamento: *la determinación de estructuras cristalinas mediante la difracción de rayos X*. Es dentro de esta línea de investigación en la que realiza su Tesina de Licenciatura y más tarde su Tesis Doctoral, obteniendo –como señalé anteriormente– Premio Extraordinario en ambas.

En nuestro Departamento, el desarrollo de dicha línea de investigación –que fue iniciada por el Prof. Bru a finales de los años cuarenta– venía condicionado, desde antiguo y también en aquellos momentos, por la deficiencia de medios materiales que retrasaban considerablemente la realización de nuestros trabajos, en particular la caren-

cia de un difractor automático de monocristal, y también la completa dependencia en los cálculos estructurales del ordenador instalado en el CSIC, en Madrid. Ante esta dificultad, Alejandro consigue localizar un conjunto de programas generados en la Universidad de Durban (Sudáfrica), que él mismo adapta y segmenta para poder ejecutarlos en el ordenador IBM 1130, recién instalado en la Escuela de Ingenieros Industriales de Sevilla. Estos problemas se aminoraron en gran parte con la instalación en nuestra Universidad de un terminal remoto conectado telefónicamente al ordenador UNIVAC 1108 del Ministerio de Educación y Ciencia, que habría de permitirnos además la incorporación de los métodos estadísticos de multisolución a los ya tradicionales basados en la función de Patterson, que veníamos utilizando.

Dentro de esta línea de investigación, y apenas terminada su Tesis Doctoral, Alejandro inicia, por primera vez en España, métodos de cálculo de la estructura teórica de cristales basados en la minimización de la energía reticular. Métodos sumamente interesantes ya que permiten, por una parte, justificar la estructura experimental –determinada a partir de los datos de difracción– y, por otra, lo que es aún más interesante, predecir estructuras cristalinas generadas a partir de modelos moleculares, así como estudiar la estabilidad relativa de variantes estructurales, el isomorfismo estructural, etc., etc. Profundizando en estos métodos, Alejandro consigue extender estos cálculos semiempíricos al estudio de la dinámica vibracional de cristales moleculares, donde obtiene resultados sumamente novedosos e importantes. En aquellos momentos, y en esta línea de investigación basada en la difracción de rayos X, nuestra Escuela de Sevilla había alcanzado un destacado relieve tanto a nivel nacional como internacional, de lo que fue responsable en gran parte nuestro recipiendario de hoy.

Pero la investigación de Alejandro en aquella época no se limita sólo a esta línea que acabo de señalar. En el año 1965, gracias a las gestiones de los profesores Bru y Pérez Rodríguez, se había conseguido incorporar la enseñanza de la *Física del Estado Sólido* a la Licenciatura de Física en las universidades Complutense y de Sevilla, adelantándose con esto en varios años al resto de las universidades españolas que no empezaron a impartir estas enseñanzas hasta entrados los años setenta. Ante esta nueva situación, nuestro interés se centró en ampliar la investigación del Departamento a otras líneas dentro del campo de la Física del Estado Sólido. Con este objetivo, en el año 1971, conseguimos la instalación en nuestro Departamento de un microscopio electrónico de transmisión y la creación del Servicio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias. El Prof. Conde, sin abandonar sus trabajos en el campo estructural, se hace cargo del equipo desde el primer momento y en condiciones de espacio y de medios muy difíciles, va extendiendo su trabajo a otras líneas de investigación, empezando de hecho a dirigir tesinas de licenciatura y tesis doctorales, algunas de ellas incluso antes de obtener su título de doctor.

Estos trabajos se refieren principalmente a estudios sobre microestructura y propiedades eléctricas de láminas metálicas delgadas, mono y policristalinas, y de láminas de aleaciones amorfas crecidas sobre sustrato refrigerado. Alejandro Conde desarrolla técnicas experimentales *ad hoc* y elabora modelos interpretativos de los efectos superficiales y de las fronteras de grano en la conductividad eléctrica de las láminas.

La extensión de estos estudios a sistemas más complejos, le conduce a una nueva línea de investigación sobre aleaciones amorfas metalmetaloides (los denominados *vidrios metálicos*). Línea de investigación que habría de proseguir más intensamente tras una estancia en la Universidad de Rouen (Francia) en 1981, y para cuyo desarrollo introduce en nuestro Departamento la técnica de calorimetría diferencial. Realiza estudios de la transformación amorfo-cristal de aleaciones ferromagnéticas, así como de fenómenos de relajación estructural, cinética de cristalización, etc. En 1990, tras una estancia en el Royal Institute of Technology de Estocolmo (Suecia), incorpora la termogravimetría magnética como método de caracterizar los cambios de imanación del material con la temperatura, que extiende más tarde, en una aplicación bastante novedosa, a los estudios de la cinética de cristalización; estudios que tuvieron una excelente acogida y una amplia difusión entre la comunidad científica especializada.

Estas investigaciones sobre vidrios metálicos convencionales habrían de conducirle más tarde al estudio de aleaciones nanocristalinas. Éstas, descubiertas en 1988, presentan, como es sabido, un enorme interés hoy en día no sólo por su gran potencial tecnológico, debido a sus excelentes propiedades como materiales magnéticos blandos, sino también por los interesantes problemas que plantean desde un punto de vista fundamental. Dentro de esta línea de investigación, lleva a cabo estudios muy completos del proceso de nanocristalización en ciertas aleaciones (*Finemet*), consiguiendo resultados bastante interesantes, que han sido pioneros en su género y son citados con frecuencia en la bibliografía.

La posibilidad de acceder a fuentes de radiación sincrotrón, así como la utilización de la espectrometría Mössbauer, o la sonda atómica tridimensional, le ha permitido extraer información estructural relevante para el estudio de lo que constituye su objetivo básico: *la relación microestructura-propiedades del material*, en particular las propiedades magnéticas que, como dijimos, constituyen la base de la potencialidad tecnológica de dichos materiales.

Otra de las aportaciones originales del Prof. Conde en este campo ha sido el poner de manifiesto la presencia de la relajación superparamagnética en cierto tipo de aleaciones (FeSiBCuNb), elaborando un modelo que le ha permitido explicar satisfactoriamente la transición al régimen superparamagnético, así como otros fenómenos relacionados.

Al mismo tiempo, viene realizando también estudios sobre aleaciones ferromagnéticas multicomponentes, con alta capacidad de vitrificación, que permiten obtener muestras amorfas masivas y que presentan un comportamiento magnético blando.

Cabe reseñar, por último, en este apretado resumen de la labor investigadora del Prof. Conde, su esfuerzo continuado en la incorporación e implementación de diferentes técnicas experimentales de caracterización microestructural y magnética de materiales, que ha hecho que nuestro Departamento disponga actualmente de una importante infraestructura en este campo de la investigación.

El Prof. Conde dirige, desde su creación, el Grupo de Investigación –Sólidos no cristalinos– (catalogado con el N1 6009 del Código de la Junta de Andalucía). Mantiene colaboraciones institucionalizadas con laboratorios de diferentes países, en particu-

lar, Francia, Hungría, Alemania, Polonia y Eslovaquia, y esporádicas con otros muchos laboratorios.

Ha dirigido una docena de Tesis Doctorales y otras tantas Tesinas de Licenciatura. Posee más de 150 artículos en revistas internacionales incluidas en el SCI, aparte de otras muchas publicaciones recogidas en libros de congresos y en otras revistas.

Posee el VI Premio Andalucía de Investigación Científica y Técnica –Maimónides–, que comparte con el que les habla y con nuestro no menos querido colaborador y compañero, D. Arturo Domínguez Rodríguez.

Pero don Alejandro Conde no ha restringido sus esfuerzos y tiempo sólo a lo que podía beneficiar más directamente su curriculum investigador. Su misma capacidad de trabajo y buena disposición, así como su talento organizador, han sido un handicap para él, pues han hecho que sobre él recaigan muchas responsabilidades y obligaciones no buscadas, que ha desempeñado siempre con eficacia y con el mejor espíritu de servicio a los demás. Así fue secretario de nuestra antigua Facultad de Ciencias cuando se lo pidió su entonces decano, el Profesor D. Antonio Castro Brzezicky, y director del Departamento de Física de la Materia Condensada cuando sus compañeros se lo pedimos. Así mismo ha sido vicedirector del Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, vicepresidente del Grupo Español de Física del Estado Sólido, etc. Yo mismo tengo que agradecerle que aceptase sucederme, en el año 1991, como coordinador de la Física del COU, cuando solicité dejarlo y me impusieron como condición desde el Rectorado, que debía proponer a alguien que estuviese seguro de que sería aceptado por el colectivo de profesores del COU del Distrito Universitario de Sevilla. No tuve dudas al respecto y el Prof. Conde, que venía colaborando conmigo en la ponencia de programación desde el año 1974, fue excelentemente acogido por todos. Desde entonces ha dedicado mucho tiempo y trabajo a esta tarea que, con los cambios de planes de estudio y la unificación de las Pruebas de Acceso para todas las universidades andaluzas, resulta ahora extraordinariamente complicada, siendo en la actualidad el Ponente de Física del Bachillerato de la Universidad de Sevilla.

Y ya termino. Sigo conociendo a Alejandro después de treinta y tantos años de convivencia universitaria. Cuando lo considero en relación con otras personas de su entorno, me parece apreciar que lo consideran con simpatía y con una gran confianza, pero también con respeto, con el respeto que emana de su autoridad tanto científica como moral; es un hombre cordial y sincero, con grandes miras y deseos de mejorar lo que no le gusta. En mi reconocimiento interior continúa siendo aquel muchacho sereno, inteligente y equilibrado que conocí recién licenciado, pero al mismo tiempo el profesor maduro y responsable al que puedo recurrir, solicitando su opinión, en cualquier momento. Y así como su bondad y buena educación hacen que todavía, de vez en cuando, me pida opinión sobre alguna cuestión, soy yo ahora el que suele consultarle, porque sé que de él puedo esperar siempre la buena información y el juicio correcto y ponderado sobre cualquier tema.

Es esto, Alejandro, lo que al recibirte en nuestra Academia esperamos también de ti los miembros de esta Corporación, para los que tu ingreso en la misma es hoy motivo de congratulación para todos nosotros. Estoy seguro de que has de enriquecer con tus

conocimientos e intervenciones el saber de esta Corporación. Que también para ti sea nuestra Academia lugar de rico intercambio de saberes.

He dicho.