

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA  
Facultad de Ingeniería Mecánica  
Sección de Posgrado



ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y  
DE LA NANOCRISTALIZACIÓN EN ALEACIONES  
AMORFAS  $Fe_{73,5} Si_{13,5} B_9 Cu_1 Nb_1 X_2$  ( $X = V, Mo, Nb,$   
 $Zr$ ) MEDIANTE MEDICIONES *in situ* DE  
MAGNETIZACIÓN Y ESPECTROSCOPIA  
MÖSSBAUER

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON  
MENCIÓN EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

JUAN JULIO ASMAT RODRÍGUEZ

Lima – Perú

2003

## RESUMEN

Aleaciones amorfas metálicas y magnéticas del tipo  $\text{Fe}_{73,5} \text{Si}_{13,5} \text{B}_9 \text{Cu}_1 \text{Nb}_1 \text{X}_2$ , ( $\text{X} = \text{V}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Zr}$ ), obtenidas por enfriamiento rápido controlado, fueron recocidas a temperaturas entre 735K y 827K. La evolución desde el estado amorfo inicial hasta el estado nanocristalizado fue estudiada mediante espectroscopia Mössbauer y medidas de Magnetización macroscópica, ambas *in situ*. El principal objetivo de esta investigación fue el de determinar los efectos de la sustitución parcial del Nb por átomos de otros metales refractarios (V, Mo, Zr) sobre las excelentes propiedades magnéticas blandas de estos nuevos materiales.

Los principales resultados obtenidos pueden resumirse como sigue:

1. En los tres casos de sustitución parcial del Nb se observa un incremento en la magnetización macroscópica de saturación del material amorfo inicial, pero en el caso  $\text{X} = \text{Zr}$  no sólo este incremento es mayor, sino también el proceso de magnetización a bajas temperaturas es de diferente naturaleza que en los otros casos.
2. La temperatura de Curie ( $T_C$ ) de la fase amorfa inicial sufre sólo una ligera modificación en todos los casos de sustitución estudiados. Este resultado sugiere: a) la presencia de una mayor concentración de momentos magnéticos y/o de momentos de valor medio mayores en el caso de  $\text{X} = \text{Zr}$ , y b) que las interacciones entre dichos momentos magnéticos prácticamente no son afectadas por la sustitución.
3. Se verificó que sólo en el caso  $\text{X} = \text{Mo}$  se obtiene una considerable disminución de la temperatura de cristalización.

4. La magnetización macroscópica de saturación de la nanoestructura no sólo crece apreciablemente respecto al material amorfo inicial sino que depende de la sustitución, en el caso  $X = \text{Zr}$  dicho incremento es el más alto.
5. El proceso de magnetización de la nanoestructura en función de la temperatura en el caso  $X = \text{Zr}$  es muy singular.
  - a) A bajas temperaturas mantiene el comportamiento del material amorfo inicial (no satura a temperatura ambiente  $-293 \text{ K}$  y crece casi linealmente).
  - b) muestra la presencia de dos componentes magnéticas que se desacoplan cuando la fase amorfa residual entra a la fase paramagnética.
6. Las medidas microscópicas por espectroscopia Mössbauer indican que:
  - a) La composición y estructura de los nanocristales producidos no cambia con la sustitución del Nb por otros átomos de materiales refractarios. Para el tratamiento térmico efectuado, la concentración de estos nanocristales corresponde aproximadamente al 65 % del material y es independiente de X.
  - b) Los nanocristales de  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  se encuentran inmersos en una fase amorfa residual también magnética, correspondiente aproximadamente al 35% del material. A pesar de la redistribución de los átomos de Fe, la temperatura de Curie de esta fase residual de aproximadamente 650 K, obtenida a partir de la variación térmica del campo hiperfino medio  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ , tiene prácticamente el mismo valor que el del amorfo inicial y es independiente de la sustitución X.
  - c) La temperatura de Curie de la nanoestructura producida (nanocristales + fase amorfa residual) se eleva en aproximadamente 200 K y podemos decir que es independiente de X.

- d) Como consecuencia de la cristalización se puede detectar un pequeño cambio en la textura magnética del material. En efecto, los momentos magnéticos tienden a alejarse aún más del plano de la cinta en relación al material amorfo inicial, particularmente en el caso  $X = \text{Mo}$ . Este cambio podría estar vinculado al incremento de la blandura magnética de la nanoestructura.
- e) Teniendo en cuenta que por el tratamiento térmico seguido, la fracción cristalina es prácticamente independiente de  $X$ , los efectos de transición ferro-paramagnética de la fase amorfa residual en el acople entre los momentos magnéticos de los nanocristales, visible sólo en el caso  $X = \text{Zr}$ , es probablemente debido al menor tamaño medio del grano. En efecto, existen evidencias experimentales de que el rol bloqueador de los átomos de los metales refractarios en el crecimiento de los cristales depende de su radio atómico:

$$R_{\text{at}}^{\text{V}} < R_{\text{at}}^{\text{Mo}} < R_{\text{at}}^{\text{Nb}} < R_{\text{at}}^{\text{Zr}}$$

Los resultados aquí presentados y los conocidos hasta la fecha permiten presentar un esquema de interpretación más detallado del proceso de nanocristalización y de las excelentes propiedades magnéticas blandas de este nuevo material magnético.

### Palabras claves

Enfriamiento rápido controlado, metales refractarios, estado amorfo inicial, estado nanocristalizado, *in situ*, sustitución parcial, temperatura de cristalización, magnetización macroscópica, nanoestructura, fase amorfa residual, temperatura de Curie ( $T_C$ ), campo hiperfino medio  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ , textura magnética, tratamiento térmico controlado.

## ABSTRACT

Magnetic metallic amorphous alloys of the kind  $\text{Fe}_{73,5} \text{Si}_{13,5} \text{B}_9 \text{Cu}_1 \text{Nb}_1 \text{X}_2$ , ( $\text{X} = \text{V}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Zr}$ ) obtained by means of rapidly quenching controlled from the melt, were annealing at temperatures between 735K and 827K in order to obtain a nanocrystalline structure. The evolution from the initial amorphous state to the nanocrystallized state was studied by using Mössbauer spectroscopy and measurement by macroscopic magnetization, both of them *in situ*. The main objective of this research, for us was to determine the effects of the partial substitution of Nb by other atoms of refractory metals (V, Mo, Zr) over its excellent soft magnetic properties.

The main results obtain we can summarize as follows:

1. In the 3 cases we find an increment in the saturation of the macroscopic magnetization of the initial amorphous material but in the case  $\text{X} = \text{Zr}$  not only this increment is greater, but the magnetization to lower temperatures is of different kind that in the other cases.
2. The Curie temperature ( $T_C$ ) of the initial amorphous phase change lightly in all the studies cases of substitution. This result hint:
  - a) The presence of a greater concentration of magnetic moments and/or average magnetic moments greater in the case  $\text{X} = \text{Zr}$ .
  - b) b) that the interactions between such magnetic moments practically no change by the substitution.
3. We verify that in the case  $\text{X} = \text{Mo}$  only, obtain a considerable lower crystallization temperature.

4. The saturation macroscopic magnetization of the nanostructure produced not only increased strongly take the amorphous initial as the reference but depend of the substitution, such increment is the greatest in the case  $X = \text{Zr}$ .
5. The macroscopic magnetization of the nanostructure as a function of the temperature in case  $X = \text{Zr}$  is singular:
  - a) To lower temperatures shows the same behaviour as the amorphous as cast (no reach the saturation at room temperature – 293 K – and increase near linearly).
  - b) exhibits two magnetic components which shows a desacouple when the residual amorphous phase reaches the paramagnetic phase.
6. Microscopic measurements in Mössbauer spectroscopy shows:
  - a) The composition and structure of the nanocrystals produced no change with the substitution of the Nb by another atoms of refractory materials. The concentration of the nanocrystals is around of 65% of the sample, independently of X.
  - b) The nanocrystals of  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  are immersed in a residual amorphous matrix, magnetic too whose concentration is around 35% of the sample. In spite of redistribution of the Fe atoms, the  $T_C$  of this phase ( $\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ ) obtained changing the average field hyperfine with the temperature is practically the same  $T_C$  of the initial amorphous and is independly of X.
  - c) The  $T_C$  of the nanostructure produced (residual amorphous phase + nanicrystal) increased approximately in 200K and we can say that it is independent of the substitution X.
  - d) As a result of the crystallization we appreciate a little change of the texture in the material. In fact the magnetic moments tend to separate even more from the plane of the sample in relation to the initial

- amorphous, particularly in the case  $X = \text{Mo}$ . This change could be entailed to an increment in the magnetic softness of the nanostructure.
- e) Take care that due to the controlled thermal treatment employed the crystalline is practically independent of  $X$ , the transition effects ferro-paramagnetic of the residual amorphous phase in the couple between the magnetic moments of the nanocrystals only in the case  $X = \text{Zr}$ , probably caused by the smaller average size of the grain. In fact exists experimental evidence of the inhibitor role of the refractory atoms in the increasing of the crystals.

The result here presented and the known hitherto let to show a scheme in order to explain more clearly the result of the nanocrystallization and the excellent soft magnetic properties of this new magnetic material.

#### Key words

Rapidly quenching controlled, refractory metals, initial amorphous state, nanocrystallized state, *in situ*, partial substitution, crystallization temperature, macroscopic magnetization, nanostructure, residual amorphous phase, Curie temperature ( $T_C$ ), average field hyperfine  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$ , magnetic texture, controlled thermal treatment.

## INDICE

	Página
Descripción.....	I
Dedicatoria.....	II
Reconocimiento.....	III
Resumen.....	IV
Abstract.....	V
Índice.....	X

## CAPÍTULO 1

Introducción.....	I
-------------------	---

## CAPÍTULO 2

## ELEMENTOS DE MAGNETISMO MODERNO

2.1 Materiales ferromagnéticos modernos.....	4
2.2 Fundamentos del ferromagnetismo en materiales amorfos y nanocristalinos a base de Fe.....	5
2.2.1 Interacción de intercambio, localizado e itinerante.....	5
2.2.2 Magnetización espontánea y ferromagnetismo.....	7
2.3 Anisotropía magnética, dominios magnéticos y proceso de magnetización.....	9
2.3.1 Energía magnetocristalina.....	9
2.3.2 Dominios magnéticos.....	11
2.3.3 Proceso de magnetización.....	12

## CAPÍTULO 3

## MATERIALES METÁLICOS MAGNÉTICOS BLANDOS

3.1 Relación entre la estructura y el comportamiento magnético blando.....	15
3.2 Aleaciones policristalinas.....	16
3.2.1 Permalloys.....	16

3.2.2 Aleaciones de Fe-Co.....	17
3.3 Metales amorfos a base de metales de transición.....	18
3.4 Aleaciones nanocristalizadas.....	18

## CAPÍTULO 4

### PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE MUESTRAS NANOCRISTALINAS MAGNÉTICAS.

4.1 Preparación de las muestras amorfas.....	22
4.2 Preparación de las nanoestructuras.....	23
4.3 Identificación de las muestras.....	23
4.4 Determinación aproximada de tamaño de grano mediante difracción de rayos X.....	24
4.5 Observación óptica de las superficies de las cintas.....	27

## CAPÍTULO 5

### TÉCNICAS PARA UNA CARACTERIZACIÓN DETALLADA DEL PROCESO DE NANOCRISTALIZACIÓN

5.1 Magnetometría de muestra vibrante.....	30
5.2 Espectroscopía Mössbauer.....	33
5.2.1 Introducción.....	33
5.2.2 Espectrómetro Mössbauer y horno para espectroscopia Mössbauer.....	34
5.2.3 Ubicación de la muestra y condiciones de tratamiento de las muestras.....	35
5.2.4 Obtención y análisis de los espectros Mössbauer.....	35

## CAPÍTULO 6

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

6.1 Magnetización macroscópica.....	39
6.1.1 Efecto de la sustitución parcial del Nb por X = Mo, Zr en la aleación inicial.....	42
6.1.2 Cristalización y formación de la nanoestructura magnética.....	44
6.1.3 Magnetización versus campo aplicado.....	46
6.2 Magnetismo microscópico en los diferentes sitios de Fe.....	48
6.2.1 Espectroscopía Mössbauer y el ferromagnetismo amorfo.....	48

6.2.2 Transición Ferro-paramagnética.....	50
6.2.3 El proceso de nanocrystalización.....	53
6.3 Caracterización .. microscópica. Estructura atómica y magnética de la nanoestructura.....	56
6.3.1 Estructura atómica y magnética a temperatura ambiente.....	56
6.3.2 Comportamiento ferromagnético de las nanoestructuras.....	59

## CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES.....	66
BIBLIOGRAFIA.....	69
APÉNDICE I.....	72
APÉNDICE II.....	73

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

El tema desarrollado en el presente trabajo se refiere al estudio del proceso de nanocristalización en aleaciones amorfas magnéticas y metálicas en los sistemas de  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_x\text{Nb}_y\text{X}_2$  ( $X = \text{V}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Zr}$ ) mediante tratamiento térmico controlado.

Las características físicas de las nanoestructuras de  $\text{Fe}_{74.5-x}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_x\text{Nb}_y$  ( $x = 0 - 1.0$ ,  $y = 1.0 - 3.0$ ) fueron reportadas en 1988 por Y. Yoshizawa y colaboradores [1] quienes estudiaron la estabilidad de aleaciones amorfas metálicas y su proceso de desvitrificación.

Se llegó a determinar el rol crucial de los átomos de Cu que al incrementar las inhomogeneidades de composición, facilitaban el proceso de cristalización [2]. Por otro lado, se evidenció el papel esencial de los átomos de Nb que, al estar ubicados en los bordes de los granos cristalinos, limitan el crecimiento de los mismos dejándolos en las dimensiones nanométricas (10nm – 20 nm) [2]. Este material nanocristalizado recibió el nombre de FINEMET. A partir de entonces, se estudian aleaciones similares a fin de conseguir características magnéticas muy blandas aún mejores y mayor resistencia mecánica, pensando en las múltiples y más sofisticadas aplicaciones tecnológicas, tales como en electrónica de control de alta performance, en aviación y tecnología espacial. Con estos materiales se fabrican núcleos de transformadores, generadores, inductores, relés, sensores, etc., donde es muy importante obtener campos coercitivos muy bajos, muy alta permeabilidad, además de lograr pérdidas magnéticas bajas aún a altas frecuencias. Es decir se trata de conseguir bondades comparables a las de los magnetos blandos policristalinos y amorfos a base de Co pero en una mejor relación costo-beneficio.

En las investigaciones, tanto de los FINEMET como de las aleaciones similares [3], [4], [5], el objetivo es conocer con mayor precisión los mecanismos que intervienen en: a) la formación de los nanocristales, b) la estructura interna de los nanocristales y de la fase residual amorfa [6], [2], [7], c) el comportamiento magnético blando, d) la textura magnética, y e) en general, el rol de cada elemento presente en la aleación [8],[9].

Las propiedades macroscópicas del material prototipo  $Fe_{73,5} Si_{13,5} B_9 Cu_1 Nb_3$  de estas estructuras nanocristalinas magnéticas están bastante bien establecidas [10], particularmente, en lo referente a su alta permeabilidad magnética o muy baja coercitividad.

Sin embargo, el origen microscópico de estas propiedades no se conoce muy bien. Se conjetura que resultan de una óptima estructura de dominios magnéticos, resultante posiblemente de una apropiada concentración de granos cristalinos de tamaño medio óptimo inmersos en una matriz amorfa residual magnéticamente blanda. También subsisten aún problemas vinculados con la fragilidad mecánica de estos materiales que limitan su utilización práctica.

A fin de precisar el origen de estos problemas es necesario conocer en mayor detalle el rol de los átomos de Si, B, Cu y Nb en la estructura y la distribución del tamaño de los granos cristalinos, en la composición y estructura de la fase amorfa residual y en las interacciones nanocristal-material amorfo residual. Para este fin, es necesario combinar mediciones que producen información de carácter macroscópico, como la magnetización total, y de carácter microscópico o “local”, tal como la espectroscopia Mössbauer en los sitios de Fe. Además es necesario efectuar estudios en el mismo lugar de fabricación de las nanoestructuras (*in situ*) tal como se ha hecho en este trabajo a fin de evitar efectos de evolución estructural por cambio de temperatura. Un estudio *ex situ* mediante espectroscopia Mössbauer de muestras del mismo tipo han sido realizadas por Borrego [10].

Apoyados en esta expectativa y sobre la base de resultados obtenidos en estudios recientes, [10], [11] hemos elegido el sistema amorfo  $Fe_{73,5} Si_{13,5} B_9 Cu_1 Nb_1 X_2$  ( $X = V, Mo, Nb, Zr$ ) a fin de analizar el efecto de sustituir parcialmente átomos de Nb por

átomos de otros materiales refractarios (V, Mo, Zr), sobre las propiedades estructurales y magnéticas de las nanoestructuras.

El trabajo realizado se describe en siete capítulos.

En el segundo capítulo se trata brevemente los conceptos de magnetismo localizado e itinerante, de anisotropía magnética, y las características de los dominios magnéticos.

El tercer capítulo se refiere a algunas propiedades importantes de los materiales magnéticos blandos policristalinos, de los materiales metálicos amorfos, y de las nanoestructuras magnéticas.

En el cuarto capítulo se describe la forma de preparación y la caracterización básica de las muestras nanocristalizadas a partir de aleaciones amorfas, las cuales fueron obtenidas por técnicas de solidificación por enfriamiento rápido (*melt spinning*).

En el quinto capítulo se describen los fundamentos básicos de las técnicas utilizadas para una caracterización precisa *in situ* del proceso de cristalización: Magnetometría de muestra vibrante y espectroscopía Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ .

El sexto capítulo contiene la discusión de los resultados experimentales que han permitido analizar el efecto de la sustitución de Nb por Zr, Mo, V, en el proceso de la nanocristalización y en las propiedades magnéticas.

Finalmente, el séptimo capítulo refiere las conclusiones del presente trabajo.

## CAPITULO 2

### ELEMENTOS DE MAGNETISMO MODERNO

#### 2.1. MATERIALES FERROMAGNÉTICOS MODERNOS.

Desde el punto de vista de las modernas aplicaciones prácticas, actualmente los materiales ferromagnéticos se clasifican en dos tipos: blandos y duros. Los materiales magnéticos blandos son fáciles de magnetizar y de desmagnetizar bajo la acción de campos externos, en tanto que los materiales magnéticos duros presentan resistencia al cambio en su magnetización tanto en su magnitud como en su dirección, o a ser desmagnetizados. Los unos y los otros tienen una amplia gama de aplicaciones tecnológicas donde los requerimientos son cada vez más exigentes.

En estos materiales, los detalles microscópicos tanto estructurales (organización atómica) como electrónicos (estructura de bandas, origen y magnitud de momentos magnéticos, y las interacciones eléctricas y magnéticas) son extremadamente importantes porque determinan tanto el origen como la magnitud de: a) la coercitividad, parámetro que expresa la dureza magnética del material, b) la magnetización de saturación macroscópica que determina la intensidad magnética del material, y c) la temperatura de Curie ( $T_C$ ) por debajo de la cual el material puede ser utilizado. Los materiales magnéticos duros se caracterizan por una anisotropía magnética uniaxial extremadamente alta que hace difícil el cambio de orientación de la magnetización ante factores externos. Por el contrario, los materiales magnéticos blandos poseen una alta permeabilidad inicial debido a la alta movilidad de sus dominios magnéticos.

Por estas razones, es importante dilucidar el origen de los momentos magnéticos y las características de las interacciones de intercambio magnético entre los diferentes elementos constitutivos de estos materiales. En particular, como en el caso de los materiales nanocristalizados, lo importante es conocer el efecto de los cambios en la estructura atómica y electrónica local, como consecuencia de los tratamientos térmicos,

y las modificaciones en la composición química que se traduce en cambios en el campo cristalino local y en la anisotropía magnética microscópica y macroscópica.

## 2.2 FUNDAMENTOS DEL FERROMAGNETISMO EN MATERIALES AMORFOS Y NANOCRISTALINOS A BASE DE Fe

El magnetismo en sólidos, en particular el ferromagnetismo, es un problema mecánico cuántico complejo porque hace intervenir interacciones que resultan de electrones localizados en los átomos (momentos localizados) y de electrones en las bandas de energía (itinerantes).

### 2.2.1 INTERACCIÓN DE INTERCAMBIO, LOCALIZADO E ITINERANTE

Los momentos localizados pueden interactuar entre ellos a través de la interacción de intercambio directo de Heisenberg [12] [13]

$$E_{\text{ex}} = - 2J_{\text{ex}} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = - 2 J_{\text{ex}} S_i S_j \cos\varphi \quad (2.1)$$

donde los  $S_i$  y  $S_j$  son los momentos de espín de los átomos,  $J_{\text{ex}}$  es el coeficiente de intercambio de Heisenberg, y  $\varphi$  es el ángulo entre los momentos magnéticos. De esta ecuación se puede ver que si  $J_{\text{ex}}$  es positivo se estabiliza un estado en el cual los momentos se orientan paralelamente entre sí (Ferromagnetismo), mientras que si  $J_{\text{ex}}$  es negativa es un estado estable de menor energía que corresponde a momentos antiparalelos entre sí (Antiferromagnetismo).

Los momentos localizados también pueden interactuar a través de los electrones en las bandas, por intercambio indirecto o superintercambio. Este tipo de interacción está presente en metales, aleaciones y compuestos a base de Tierras Raras (Sm, Ga, etc.), donde los momentos magnéticos localizados en los sitios de las Tierras Raras provienen de los electrones de la capa 4f interna. Por el contrario, en el caso de metales de transición (Fe, Ni, Co), sus compuestos y aleaciones cristalinas y amorfas, los momentos magnéticos (efectivos) en los sitios del metal de transición provienen de un sutil desbalance en las bandas electrónicas 3d (up) y 4s (up) respecto a las

correspondientes 3d (down) y 4s (down) en el nivel de Fermi ( $E_F$ ), y son producidos por la interacción de intercambio entre dichos electrones itinerantes. Ver figura 2.1 [14]

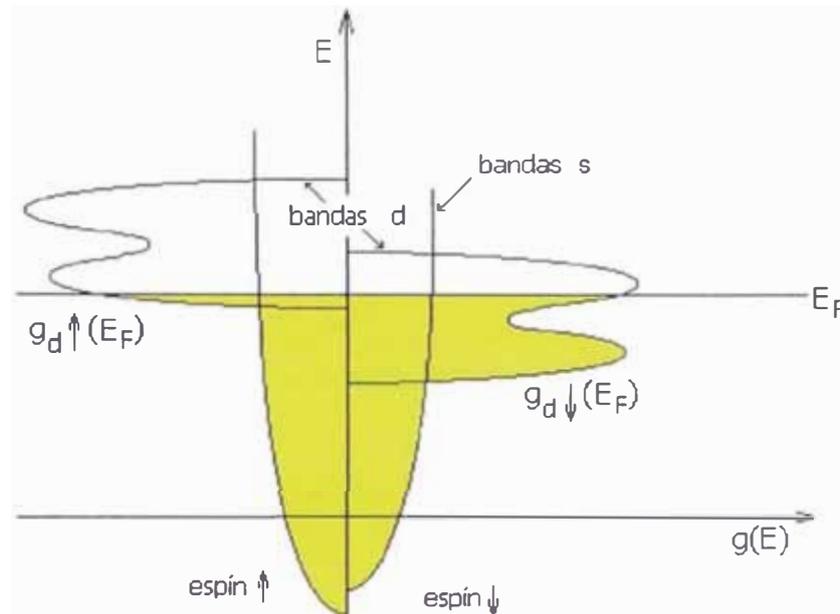


Figura 2.1 Esquema de las bandas d y s en un material ferromagnético.

En el caso de los electrones de las bandas d y s los efectos de correlación entre electrones del mismo espín bajo condiciones específicas, dan origen a una interacción de intercambio efectivo entre electrones no localizados o itinerantes (Modelo de Stoner-Wohlfarth).

En consecuencia, el esquema de momentos localizados es apropiado para describir el magnetismo de metales y compuestos a base de tierras raras (Sm, Ga, Gd). La descripción de momentos colectivos es apropiada para los metales de transición magnéticos (Fe, Co, Ni) y sus aleaciones donde son las bandas de electrones 3d las responsables del magnetismo itinerante.

La figura 2.2 [15] muestra la relación entre el coeficiente de Heisenberg y el cociente  $r/r_d$ , donde  $r$  es la distancia interatómica y  $r_d$  la distancia promedio de los electrones 3d al núcleo. Como se aprecia, para pequeñas separaciones atómicas  $J_{ex}$  es negativo en tanto que para mayores separaciones  $J_{ex}$  es positiva.

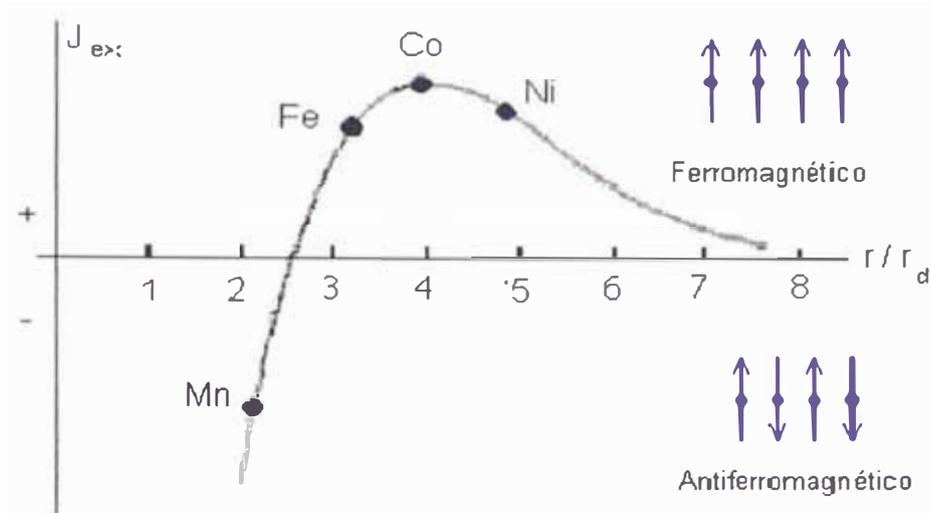


Figura 2.2 Coeficiente de intercambio de Heisenberg  $J_{ex}$  como una función de  $r/r_d$ .

## 2.2.2 MAGNETIZACIÓN ESPONTÁNEA Y FERROMAGNETISMO

En los materiales ferromagnéticos la magnetización espontánea por unidad de volumen  $M$ , varía con la temperatura desde su valor de saturación  $M_s(0)$  a 0 K hasta cero a la temperatura de Curie  $T_C$ . La figura 2.3 muestra este comportamiento para el caso del Fe policristalino, donde  $T_C = 1\,043\text{ °C}$  y  $M_s(0) = 1740\ \mu_B$

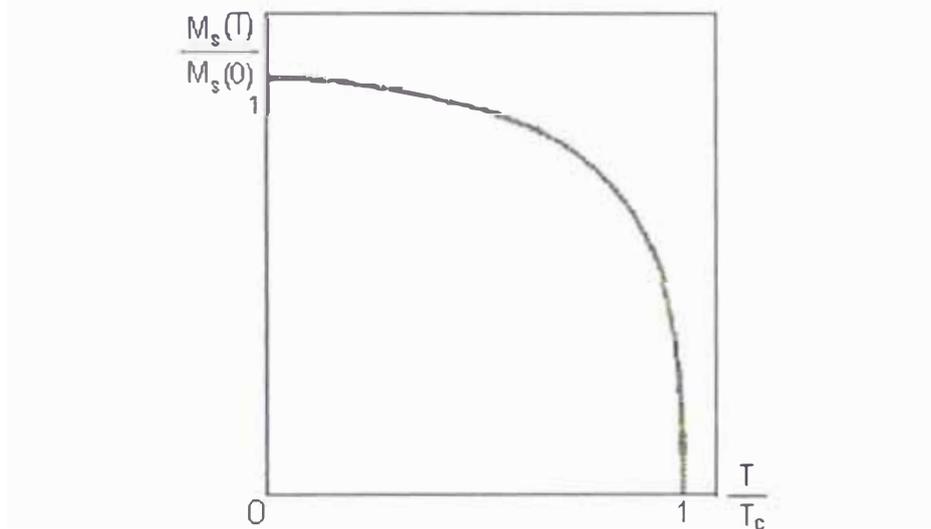


Figura 2.3 Magnetización normalizada respecto de la magnetización de saturación versus  $T/T_C$ . Por encima de la temperatura de Curie ( $T_c$ ), existe magnetización sólo en presencia de un campo externo  $B_{ext}$  (región paramagnética), la misma que se expresa mediante:

$$M = \chi H$$

siendo  $\chi$  la susceptibilidad magnética definida por una ley del tipo Curie-Weiss como sigue:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

donde C es la constante de Curie ( $C = 3,4 \times 10^{-6}$  K para el Fe) [16].

En las aleaciones amorfas a base de metales de transición (FeSiB, CoB, etc), debido al efecto del desorden estructural en las interacciones de intercambio, se produce una reducción en la curva de magnetización [17][18]. Handrich (1969) y Kaneyoshi (1985) propusieron modelos (considerando fluctuaciones de intercambio y de los momentos magnéticos con la temperatura) que explican esta reducción respecto a los materiales policristalinos como se muestra en la figura 2.4.

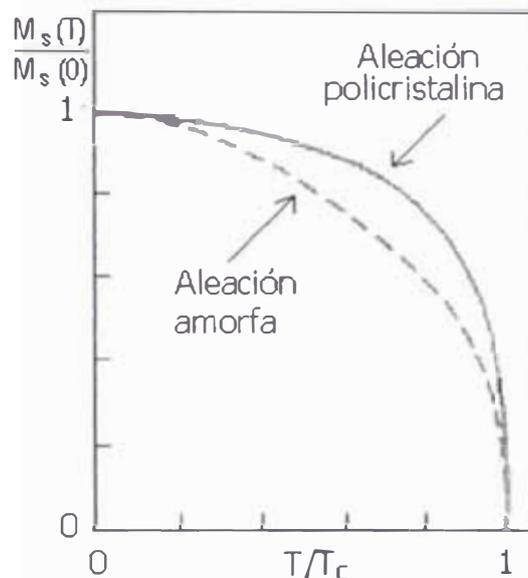


Figura 2.4 Variación térmica de la magnetización, relativa a la magnetización de saturación, en una aleación policristalina y en una aleación amorfa.

En el caso del material amorfo magnético  $Fe_{77}Si_{14}B_9$  la temperatura de Curie ( $T_C$ ) baja a 683 K, al añadir Nb como en  $Fe_{75.25}Si_{13.5}B_9Nb_{2.25}$  la  $T_C$  se reduce aún más a 643 K.

Como se verá más adelante, en las nanoestructuras conocidas a base de estos materiales amorfos, tanto la  $T_C$  como la  $M_s(0)$  crecerán considerablemente mejorando sus propiedades magnéticas suaves.

En la comprensión del origen del mejoramiento de las propiedades magnéticas de las nanoestructuras, materia de este trabajo, se deben tener en cuenta los siguientes factores:

1. El ferromagnetismo itinerante en los nanogranos cristalinos, que dependiendo de su tamaño pueden ser mono o multidominios magnéticos.
2. El ferromagnetismo del material amorfo residual, que es también de naturaleza itinerante.
3. La interacción de intercambio entre los momentos magnéticos de los nanogranos cristalinos, que puede ser directa o a través de la matriz amorfa residual, como se indica en la figura 2.5 [13]

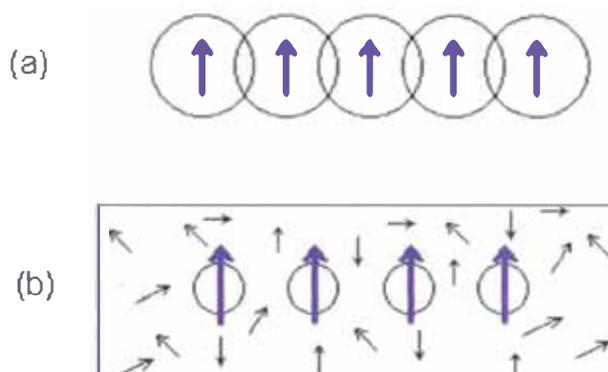


Figura 2.5 (a) Interacción de intercambio directo (b) Interacción de intercambio indirecto.

## 2.3 ANISOTROPÍA MAGNÉTICA, DOMINIOS MAGNÉTICOS Y PROCESO DE MAGNETIZACIÓN

### 2.3.1 Energía magnetocristalina

La energía interna de origen eléctrico que resulta de la interacción de los momentos magnéticos con el campo eléctrico cristalino circundante, se le conoce como energía de anisotropía magnética (o magnetocristalina), que depende de la orientación de los momentos magnéticos con relación al ordenamiento cristalino y de otras causas (forma de los cristales, defectos e imperfecciones, esfuerzos internos a los que está sometido el material, etc.). Las curvas de magnetización obtenidas aplicando un campo magnético externo dependen, entonces, de la orientación cristalina relativa a dicho campo externo, permitiendo definir direcciones cristalinas de fácil y de difícil magnetización como se aprecia en la figura 2.6 en el caso del Fe. [16]

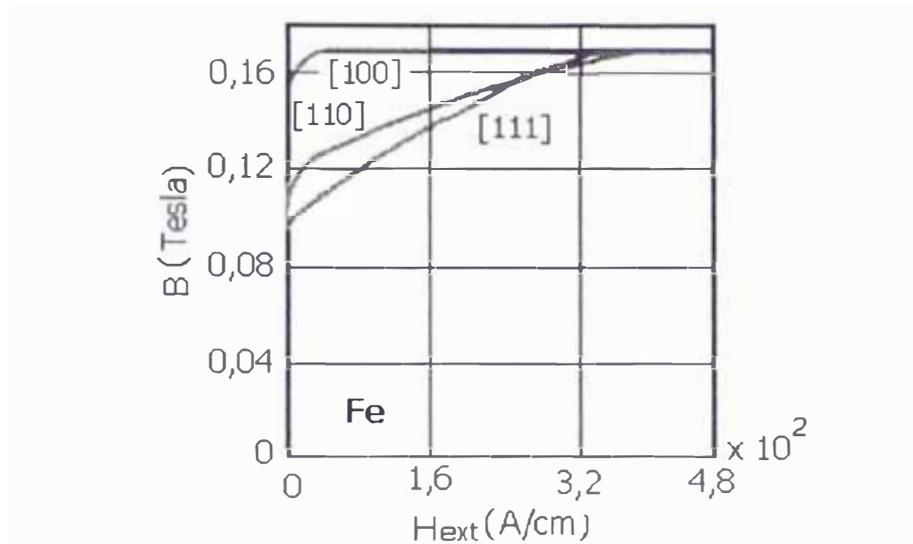


Figura 2.6 Curvas de magnetización del Fe mostrando la dirección de fácil magnetización [100] y las de difícil magnetización [110] y [111].

En los materiales amorfos y nanocristalinos la energía de anisotropía magnética se reduce considerablemente, debido a que el desorden estructural y químico da lugar a una distribución en la interacción de intercambio, con valor medio más pequeño que el caso cristalino [2], tal como se aprecia en las figuras 2.6 y 2.7 [2].

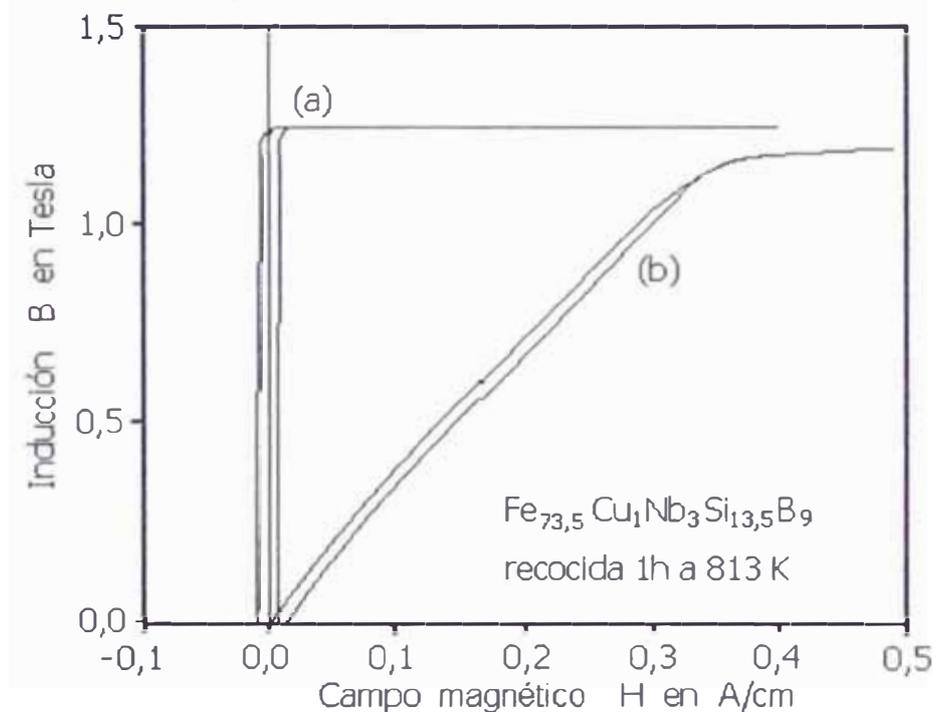


Figura 2.7 Curva de histéresis de la nanoestructura de  $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ . (a) Con campo paralelo al plano de la cinta. (b) Con campo transversal al plano de la cinta.

### 2.3.2 DOMINIOS MAGNÉTICOS

Los materiales ferromagnéticos están conformados por dominios macroscópicos de tal manera que en ausencia de campos externos la magnetización neta del material es cero.

Entre dominios vecinos hay un cambio gradual en la orientación de los momentos magnéticos, estableciéndose lo que se denomina como pared del dominio. La figura 2.8 ilustra dos dominios vecinos y la pared entre ellos.

Los momentos magnéticos dentro de la pared tienen una orientación diferente respecto a su orientación en los dominios, por tal razón, la energía anisotrópica dentro de la pared es mayor que en los dominios adjuntos. De otro lado, la energía de intercambio trata de hacer la pared más ancha como sea posible puesto que esta interacción trata de

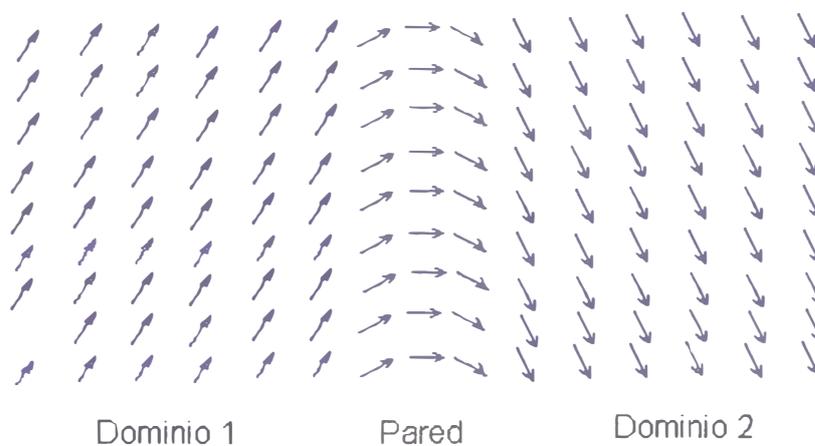


Figura 2.8 Representación esquemática de una pared de dominio entre dos dominios.

reducir el ángulo  $\varphi$  entre los momentos magnéticos tanto como sea posible. Por el contrario, la energía de anisotropía trata de reducir el número de momentos que tengan direcciones diferentes de las de los dominios buscando así reducir el ancho de la pared. Una pared ideal - sin espesor - no tiene energía de anisotropía. Como consecuencia de estas dos formas de energía (de intercambio y de anisotropía), la pared tiene un espesor finito y un tamaño definido.

### 2.3.3 PROCESO DE MAGNETIZACIÓN

La magnetización de un material ferromagnético, no magnetizado, resulta de un proceso en el cual los dominios sufren cambios de dimensión y de orientación por efecto de un campo externo como se ilustra en la figura 2.9, donde las flechas representan la magnetización de cada dominio. La figura 2.9(a) muestra el caso de magnetización neta cero, y la figura 2.9 (b) el cambio en las dimensiones de los dominios y la rotación de los momentos magnéticos bajo campo externo.

El movimiento de fronteras bajo campos débiles es un proceso reversible. Para campos intermedios el movimiento de fronteras no es completamente reversible debido a los

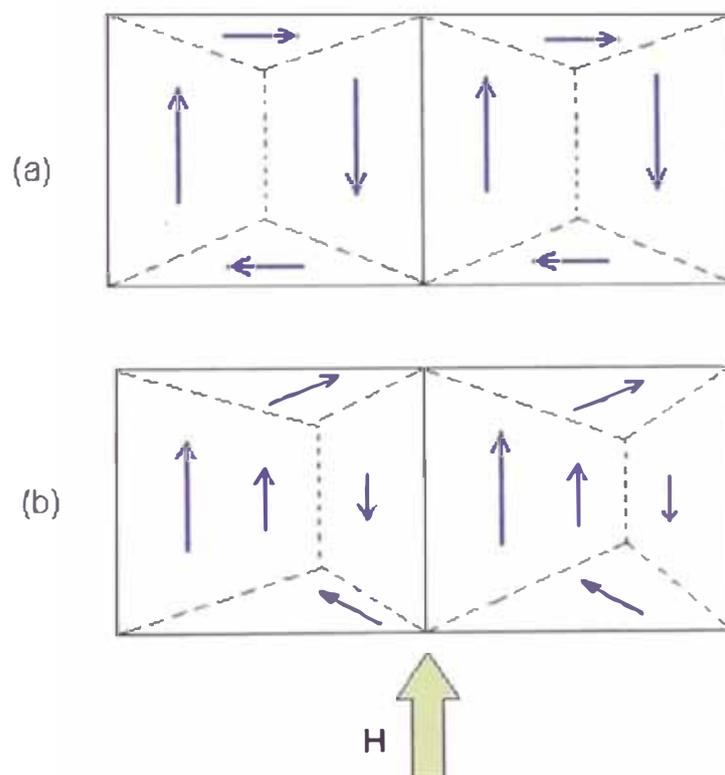


Figura 2.9 (a) Magnetización neta cero y (b) Magnetización neta orientada hacia arriba debido al campo H aplicado.

defectos cristalinos que impiden el movimiento de retorno de las paredes de los dominios a su estado no magnetizado. Entonces es necesario la aplicación de un campo externo de sentido opuesto para restaurar la configuración no magnetizada de momentos magnéticos. Este fenómeno se conoce como histéresis.

Para campos muy altos puede ocurrir la reorientación completa de los dominios - a pesar de la energía de anisotropía-. Este proceso es altamente irreversible, es decir, al cesar el campo externo, los espines no pueden retornar a su orientación inicial. El material retiene parte de la energía recibida cuando se le aplicó el campo  $H$ .

El comportamiento de la inducción magnética ( $B$ ) en un material ferromagnético depende del campo aplicado como se indica en la figura 2.10.[19].

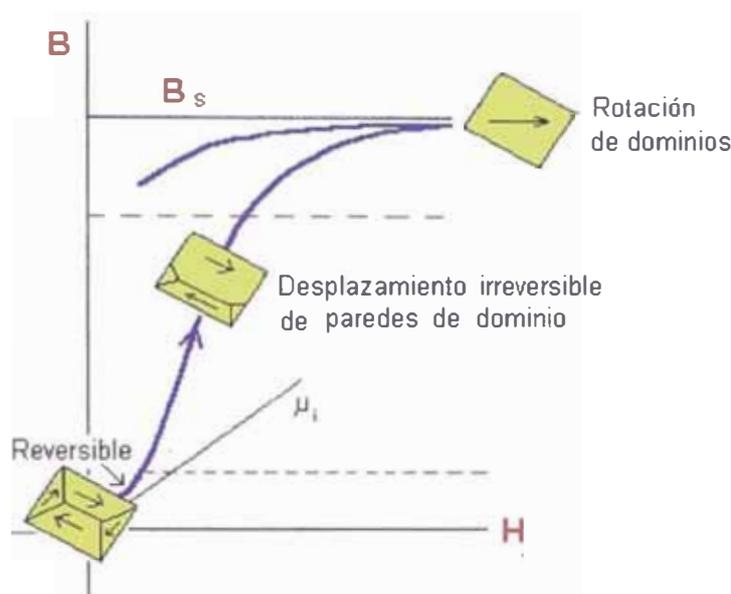


Figura 2.10 Inducción magnética en función del campo aplicado  $H$ , en un material ferromagnético.

Como se puede observar, el tramo inicial de la curva no es horizontal, su pendiente se denomina permeabilidad inicial  $\mu_i = B/H$ . El siguiente tramo es muy escarpado donde la permeabilidad, o la pendiente, tiene su valor máximo. Aquí los cambios son irreversibles. Ésta es la parte que define la coercitividad magnética del material. La porción superior corresponde a la saturación por la rotación de los dominios (inducción magnética de saturación  $B_s$ ).

Generalmente, las paredes de los dominios magnéticos se anclan en las imperfecciones cristalinas o en los bordes de grano de las fases estructurales presentes en los materiales policristalinos. Por ello son muy interesantes los materiales amorfos, debido a que el desorden estructural y químico, evita la presencia de defectos localizados reduciendo las causas del anclaje de las paredes de los dominios magnéticos, elevando la rapidez de la

respuesta magnética. En realidad, en estos materiales amorfos existe otro tipo de defecto estructural (fluctuaciones de concentración, vacíos, etc) que se encuentran todavía en estudio.

## CAPÍTULO 3

### MATERIALES METÁLICOS MAGNÉTICOS BLANDOS

Por varias décadas los metales y aleaciones cristalinas magnéticamente blandas han dominado un amplio campo de aplicaciones tecnológicas, sin embargo en la década de los setenta el desarrollo de la tecnología de enfriamiento rápido permitió obtener metales amorfos magnéticamente blandos, a partir de los cuales, a fines de los ochenta (1988) se obtuvieron los materiales nanocristalinos, los cuales actualmente se encuentran en intensa investigación

En este capítulo se describen brevemente las aleaciones policristalinas de comportamiento magnético blando. Se presenta luego un breve resumen de los aspectos esenciales de las aleaciones amorfas y se hace referencia al comportamiento magnético de las nanoestructuras de  $\alpha$ -Fe(Si) obtenidas por tratamiento térmico controlado, y compuestas de nanocristales de  $\alpha$ -Fe(Si) inmersas en una matriz amorfa residual también magnética.

#### 3.1 RELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA Y EL COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO BLANDO.

Las propiedades físicas de los materiales magnéticos policristalinos dependen fuertemente de las dimensiones de los granos cristalinos. En particular, la dureza o blandura magnética que es proporcional al campo coercitivo ( $H_C$ ), obtenido de la curva de histéresis del material, depende del tamaño medio de los granos de la manera mostrada en la figura 3.1 [2].

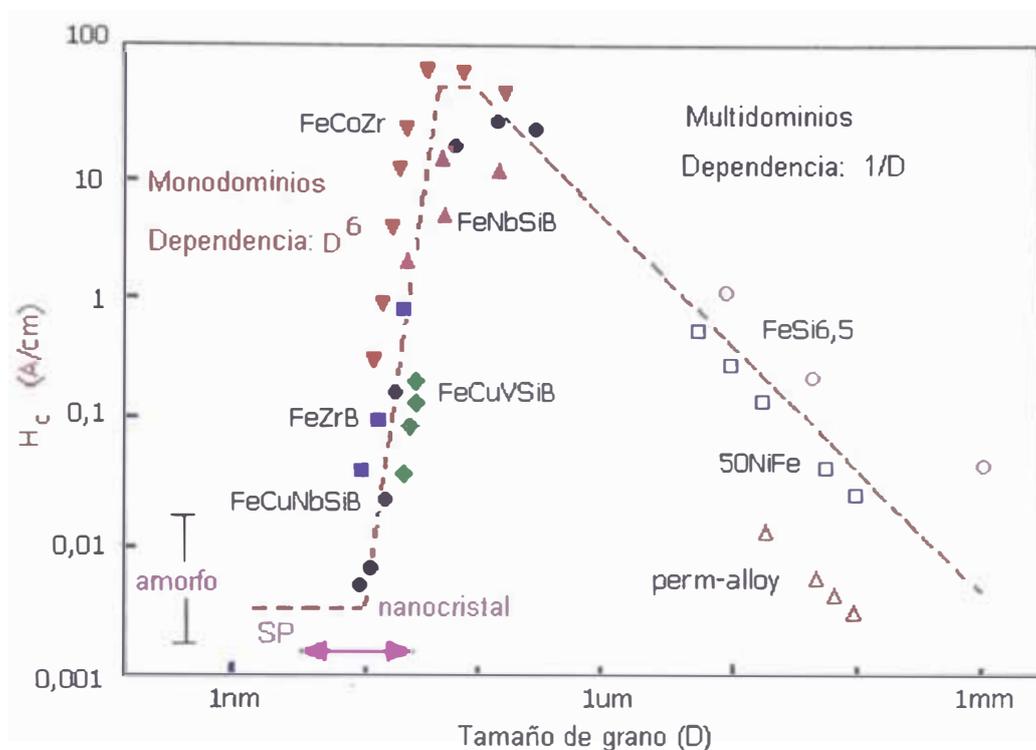


Figura 3.1 Campo coercitivo en función del tamaño medio de los granos cristalinos para varias aleaciones [2].

En general, el tamaño de grano en los materiales tradicionales se encuentra en el rango de  $1\ \mu\text{m}$  a  $100\ \mu\text{m}$ , y se forman multi-dominios magnéticos en cada grano. El campo coercitivo  $H_c$  varía como  $D^{-1}$ . En el caso de los materiales nanocrystalizados a partir de materiales amorfos en FeSi conteniendo Cu y/o Nb, los granos son más pequeños ( $< 20\text{nm}$ ) y cada grano es en general un mono-dominio magnético. En éstos,  $H_c$  crece como  $D^6$ .

## 3.2 ALEACIONES POLICRISTALINAS

### 3.2.1 PERMALLOYS

Estos materiales magnéticamente blandos son aleaciones de hierro y níquel, con níquel entre 35at. % y 95at. %, y permeabilidades mucho mayores que las del hierro. La figura 3.2

muestra un lazo de histéresis de permalloy 78 (78at. % de nickel) en comparación con el correspondiente de fierro. [20].

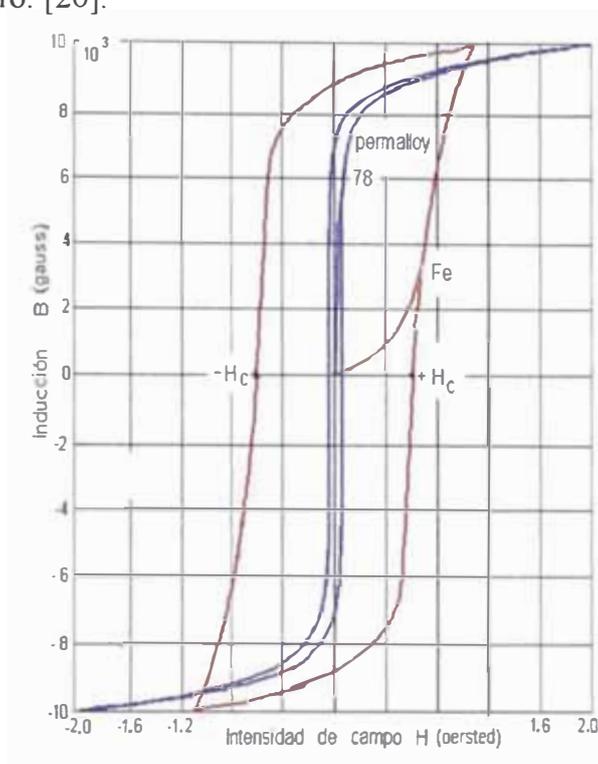


Figura 3.2 Comparación de curvas de histéresis del *permalloy* 78 y del fierro.

Este material es adecuado para transformadores que reciben señales débiles en aparatos de comunicaciones.

El comportamiento de los *permalloys* fue superado por las aleaciones denominadas supermalloys (5at. % de Mo y 79at. % de Ni) que alcanzan permeabilidades iniciales ( $\mu_0 =$

$$\left. \frac{B}{H} \right|_{H=0} ) \text{ del orden de } 125\,000 \text{ y permeabilidades máximas del orden de } 10^6 \text{ en láminas}$$

delgadas [20].

### 3.2.2 ALEACIONES DE Fe-Co.

Aleaciones de Fe-Co con cobalto entre 35at. % y 40at. % alcanzan una magnetización de saturación del orden de 10% al 15% superior al Fe puro. Para campos del orden de 1000 Oe

se obtienen las más altas inducciones magnéticas en tanto que para campos menores que 2 Oe el Fe puro tiene una mayor permeabilidad.

La aleación denominada *perminvar* (30% de Fe, 25at. % de Co y 45at. % de Ni), bajo campos externos en un amplio rango de valores, presenta una curva de histéresis extremadamente estrecha [20].

### 3.3. METALES AMORFOS A BASE DE METALES DE TRANSICIÓN.

Los diferentes sistemas amorfos (metales y aleaciones) a base de metales de transición, preparadas mediante solidificación por enfriamiento rápido, se han convertido desde hace dos décadas en materiales de gran interés científico y tecnológico. En el estudio de las propiedades físicas de estas aleaciones, tales como su estructura amorfa (ordenamiento de corto, mediano y largo alcance), propiedades magnéticas, estados electrónicos, propiedades de transporte, y propiedades magneto ópticas; se requiere no sólo de técnicas experimentales macroscópicas, sino principalmente microscópicas que son capaces de analizar el entorno local de los átomos. En estos materiales el desorden estructural y el magnetismo metálico o itinerante coexisten, demostrando que las interacciones electrónicas de corto alcance (“locales”) son determinantes en el origen del magnetismo [21].

Las aleaciones amorfas de interés, por sus excelentes propiedades magnéticas blandas son metales puros amorfos de Fe, Co, Ni y sus aleaciones con metaloides (Fe-B, Co-B, Fe-Si, FeSiB etc).

### 3.4 ALEACIONES NANOCRISTALIZADAS.

En general, la formación de los nanocristales ocurre mediante procesos simultáneos de nucleación y crecimiento [10] activados por tratamiento térmico controlado, por deposición [22] o por mecano-síntesis [23]. El proceso de nucleación consiste en la formación de los

gérmenes que dan lugar a núcleos estables de cristalización, mientras que el proceso de crecimiento significa el avance de las fronteras de dichos núcleos mediante el ingreso de átomos a través de las fronteras.

La velocidad de cristalización está condicionada por: (a) la frecuencia de nucleación (cantidad de núcleos formados por unidad de tiempo) y (b) la velocidad de crecimiento o avance de la frontera núcleo-matriz que puede ser amorfa o líquida [10], [24]. Tanto la frecuencia de nucleación como la velocidad de crecimiento, se deben a fluctuaciones de la distribución atómica debidas a la agitación térmica.

En 1988 Y, Yoshisawa, S. Oguma y K, Yamauchi constataron experimentalmente que agregando Cu y Nb a aleaciones metálicas amorfas del tipo Fe-Si-B se obtiene, mediante tratamiento térmico controlado, un material de mejores propiedades magnéticas blandas [1]. La aleación de comportamiento magnético óptimo que determinaron estos investigadores fue  $Fe_{73,5} Si_{13,5} Cu_1 B_9 Nb_3$ , que al ser recocida se la denominó FINEMET, la cual es compuesta por granos ultrafinos. Dichos granos son compuestos por una solución sólida de Fe y Si de estructura bcc y de diámetro del orden de 10 nm.

Así, prácticamente se inicia la era de las nanoestructuras, lo cual significa un paso hacia el estudio de sus propiedades macroscópicas a partir de información más local desde el punto de vista atómico. Así se avanzó del ámbito microscópico ( $10^{-6}m$ ) al ámbito nanoscópico ( $10^{-9}m$ ).

En la aleación FINEMET los granos se obtienen a partir de la fase amorfa inicial por el proceso de recocido (*annealing*) controlado. Estos investigadores comprobaron que el efecto del Cu es el de incrementar las inhomogeneidades de composición, existentes en el material amorfo de base (*as cast*) al formar *clusters* de Cu durante el recocido. Estos clusters facilitan la formación de la solución sólida de  $\alpha$ -Fe(Si) bcc, determinándose que el porcentaje atómico óptimo de Cu en las aleaciones de  $Fe_{73,5-x} Cu_x Nb_3 Si_{13,5} B_9$  es del 1 at. % [1].

Así mismo, ha quedado prácticamente establecido que el rol de los átomos refractarios de Nb limitan el crecimiento de la solución sólida de  $\alpha$ -Fe(Si) [9], [2].

La temperatura de nanocrystalización según Herzer [2] se encuentra en el rango entre 773K y 873K, los granos de  $\alpha$ -Fe(Si) tienen estructura bcc y dimensiones del orden de 10nm a 15 nm sumergidos en una matriz amorfa residual, también magnética.

Estos materiales tienen propiedades magnéticas blandas comparables a los *permalloys* y a las aleaciones amorfas a base de Co, pero con una significativa mayor inducción magnética de saturación [21] y más bajo costo.

Mediante difracción de rayos X, Yoshisawa y sus colaboradores comprobaron que en la fase amorfa inicial no hay orden de corto, mediano y largo alcance, expresado por un pico ancho de difracción centrado alrededor de  $2\theta = 52^\circ$ , tal como se aprecia en la figura 3.3 [1]. Por el contrario en la nanoestructura se observa un pico angosto cuyo centro está desplazado ligeramente a la derecha de  $2\theta = 52^\circ$  tal como se observa en la figura 3.4 [1]. Este pico estrecho corresponde a la difracción en los planos (110) de los cristales  $\alpha$ -Fe(Si) en la superestructura  $DO_3$  formada a partir de la fase amorfa. Dicha estructura se describe en el apéndice I.

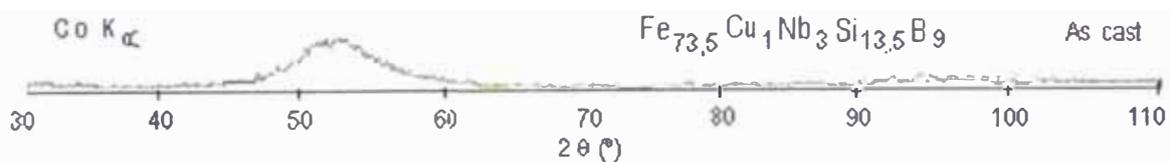


Figura 3.3 Difractograma de una cinta amorfa de  $Fe_{73.5}Si_{13.5}Cu_1B_9Nb_3$ .

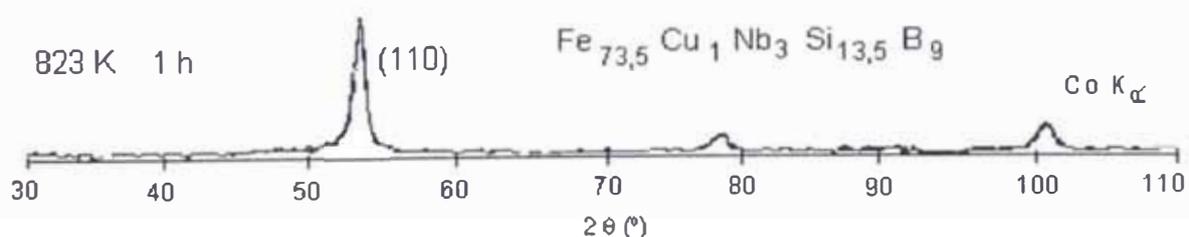


Figura 3.4 Difractograma de una cinta de  $Fe_{73.5}Si_{13.5}Cu_1B_9Nb_3$  recocida. 2 horas, a 823 K.

La evolución estructural en el proceso de desvitrificación del material amorfo, a medida que se incrementa la temperatura de tratamiento, se bosqueja en la figura 3.5 [2],[7],[10]. A partir del material amorfo inicial (*as cast*), el incremento de temperatura da lugar a la modificación de la fase amorfa con la formación de *clusters* (aglomerados) de cobre que no cristalizan, dada su alta temperatura de cristalización. Luego, se inicia la cristalización de la aleación amorfa, formándose los primeros granos cristalinos de  $\alpha$ -Fe(Si), los cuales conjuntamente con los *clusters* de Cu están en una matriz amorfa enriquecida en Nb y B. Finalmente se forman los nanocristales, los cuales quedan sumergidos en una matriz amorfa residual y rodeados de Cu y Nb.

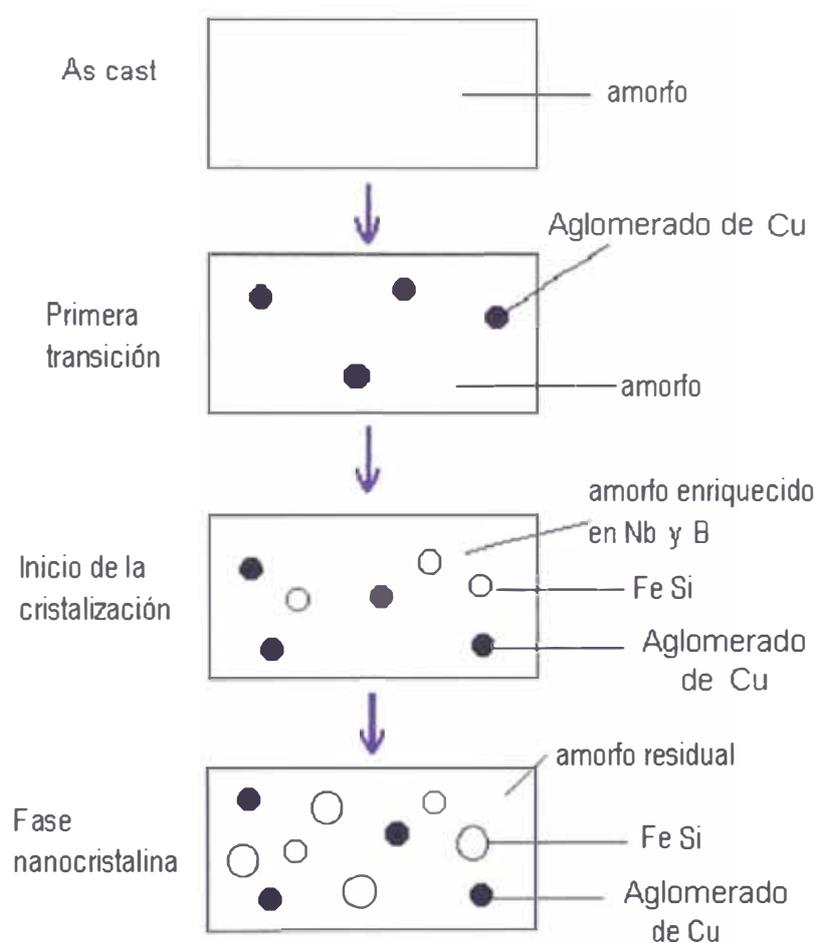


Figura 3.5 Esquema de la evolución estructural durante el proceso de desvitrificación de las aleaciones amorfas  $\text{FeSiBCuNbX}_2$ , (X-V, Mo, Nb, Zr).

## CAPITULO 4

### PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN BÁSICA DE MUESTRAS NANOCRISTALINAS MAGNÉTICAS

En este capítulo se describe la manera como se preparan las estructuras nanocrystalinas a partir de las cintas amorfas. También se establece la nomenclatura que se empleará para identificar a las diferentes muestras que serán estudiadas.

#### 4.1 PREPARACIÓN DE LAS ALEACIONES AMORFAS.

Las cintas de aleaciones amorfas estudiadas de  $Fe_{73.5} Si_{13.5} B_9 Cu_1 Nb_1 X_2$  ( $X = V, Mo, Nb, Zr$ ) fueron proporcionadas por el Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Estas muestras fueron preparadas mediante la técnica que consiste en fundir los componentes de alta pureza y luego solidificarlas por enfriamiento rápido, a razón del orden de  $10^5$  K/s y en atmósfera inerte. La rápida solidificación se logra vertiéndola sobre la superficie de un cilindro rotante frío (*melt spinning*) [19],[25], tal como se indica en la figura 4.1.



Figura 4.1 Representación esquemática de la preparación de muestras amorfas por la técnica de *melt spinning*.

## 4.2 PREPARACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS

Las nanoestructuras estudiadas en el presente trabajo fueron obtenidas al recocer las muestras inicialmente amorfas (*as cast*) en vacío ( $10^{-4}$  mbar). El proceso de obtención de éstas fue monitoreado, tomando como referencia los resultados obtenidos en muestras del mismo origen mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) por Borrego [10] e ilustrados en la figura 4.2, donde se señala la temperatura de inicio de la cristalización ( $T_i$ ), así como la temperatura correspondiente al máximo del pico exotérmico ( $T_p$ ). La zona sombreada marca la región de interés para la formación de nanocristales.

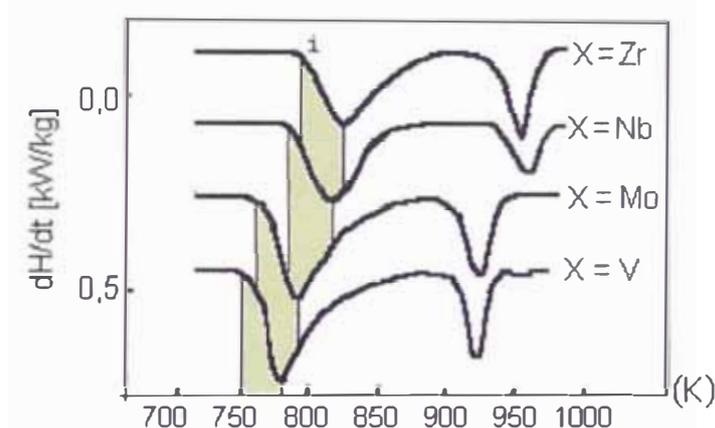


Figura 4.2 Curvas DSC correspondientes a las aleaciones  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_3X_2$  ( $X=V, Mo, Nb$  y  $Zr$ ) a una velocidad de calentamiento  $\beta = 10$  K/min. El inicio de la cristalización ( $i$ ).

Como se aprecia en la figura 4.2 las temperaturas de inicio de la cristalización ( $T_i$ ) en estas muestras, con elementos de sustitución  $X$  ( $= V, Mo, Nb, Zr$ ), son crecientes en el siguiente orden:

$$T_i^V < T_i^{Mo} < T_i^{Nb} < T_i^{Zr}$$

## 4.3 IDENTIFICACION DE LAS MUESTRAS.

Con el fin de identificar de manera sencilla las muestras de  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_1X_2$  ( $X = V, Mo, Nb, Zr$ ), éstas serán referidas indicando solamente el elemento de sustitución parcial, como sigue:



según sea el caso.

También las denotaremos mediante  $\text{FeSiBCuNb}_1\text{X}_2$  indicando enseguida el elemento de sustitución parcial  $X = \text{Nb}, X = \text{V}, X = \text{Mo},$  o  $X = \text{Zr}$ .

#### 4.4 DETERMINACIÓN APROXIMADA DEL TAMAÑO DE GRANO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El espectro de difracción de rayos X consiste en un patrón de interferencias constructivas de rayos X reflejados por diferentes conjuntos de planos cristalinos presentes en la muestra. En estos difractogramas se identifica el pico correspondiente a los planos (110) de la fase  $\alpha$ -Fe(Si) superpuesto a otro ancho correspondiente a la fase amorfa residual.

Las mediciones de DRX fueron efectuadas en un difractómetro Philips Modelo X' Pert. Goniómetro  $\theta - \theta$  de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI) Lima- Perú. , bajo las siguientes condiciones de operación:

Tabla 4.1 Condiciones de operación al tomar los difractogramas de las muestras

Radiación X: $\text{CuK}\alpha$	$\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ (Filtro de Zn)
Tiempo de paso = 25s	Ancho de paso = 0,07 grados
Forma de la muestra: cinta	Ubicación: sobre vidrio
Voltaje aplicado: 50kV	Intensidad de corriente: 40 mA

La difracción de rayos X en las muestras nanoestructuradas a temperatura ambiente, es decir *ex situ*, dio lugar a los difractogramas de la figura 4.3, los cuales fueron ajustados con una lorenziana ancha y otra angosta. La angosta se considera correspondiente al pico de los planos (110) en la superestructura  $\text{DO}_3$  de la fase cristalina y la ancha a la fase amorfa residual.

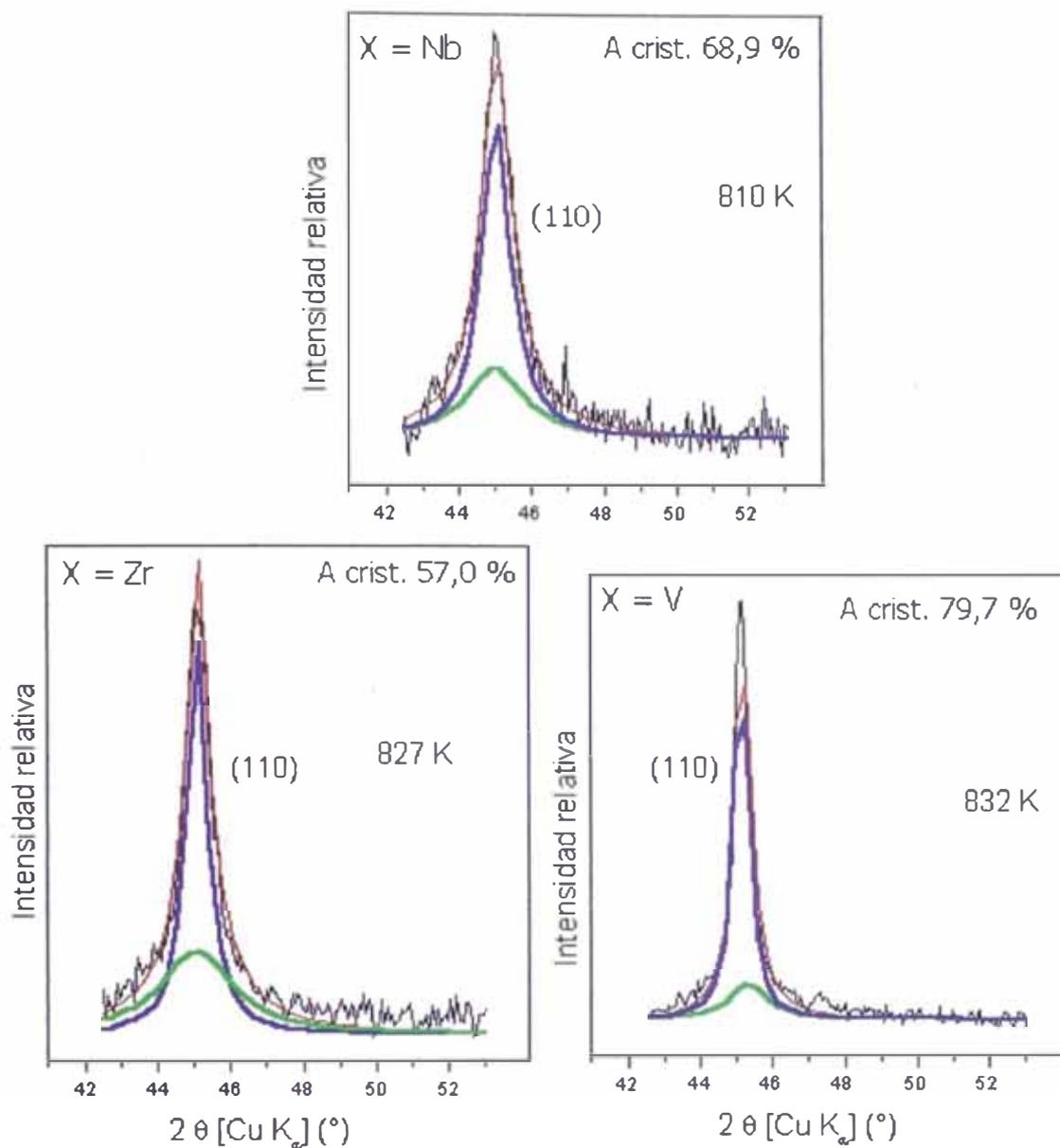


Figura 4.3 Difractogramas *ex situ* de las muestras  $\text{FeSiCuBNbX}_2$  (a)  $X = \text{Nb}$ , (b)  $X = \text{Zr}$  y (c)  $X = \text{V}$  recocidas a las temperaturas que se indica.

Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 4.2 y a partir de los cuales se ha estimado el tamaño medio de los granos cristalinos mediante la fórmula de Scherrer, sin tener en cuenta las demás contribuciones al ancho de pico (morfología de la muestra - cinta y no polvo- ), técnica de detección, etc.

$$t = \frac{0,9 \lambda}{w \cos(X_c / 2)}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X,  $w$  es el ancho del pico a media altura y  $X_c$  es el ángulo  $2 \theta_c$  (posición angular  $2\theta$  del pico) y  $A$  el área del pico: Los subíndices 1 y 2 corresponden a cada pico.

Tabla 4.2 Resultados del ajuste de los difractogramas en las nanoestructuras.

	X = Nb	X = Zr	X = V
$X_{c1}$ (°)	45,2(1)	45,1(1)	45,3(2)
$W_1$ (°)	2(1)	0,7(1)	1,3(4)
$A_1$	83,7(8)	194,7(8)	63,7(8)
$X_{c2}$ (°)	45,1(1)	45,1(1)	45,2(1)
$W_2$ (°)	0,9(2)	2,4(7)	0,4(3)
$A_2$	185,7(8)	147(8)	250,6(8)

Tabla 4.3 Tamaños promedio de los granos y fracción cristalina por difracción de rayos X

	X = Nb	X = V	X = Zr
Tamaño promedio de los granos	$9,6 \pm 2,2$ nm	$19,4 \pm 1,4$ nm	$12,8 \pm 1,4$ nm
Porcentaje de área cristalina	68,9 %	79,7 %	57,0 %

Estos resultados, dentro del error experimental, son concordantes con los resultados de otros investigadores, respecto al tamaño de los granos: [10] y respecto a la fracción cristalina [6].

De estas muestras, la que tiene granos de mayor tamaño es la correspondiente a  $X = V$ , la misma que a la vez revela un pico de la fase cristalina de mayor área porcentual comparado con el pico de la fase amorfa residual. Se aprecia también que las dimensiones de los granos de  $\alpha$ -Fe(Si) en las muestras  $X = Nb$  y  $X = Zr$  pueden considerarse en el rango de 10 nm a 15 nm.

#### 4.5 OBSERVACIÓN ÓPTICA DE LA SUPERFICIE DE LAS CINTAS.

Tanto las cintas amorfas como las cintas nanoestructuradas muestran una cara brillante y otra mate. En la cinta amorfa la cara mate se ha formado por el contacto con el cilindro en tanto que la cara brillante ha estado libre. En las figuras 4.4 (a) y 4.4 (b) se muestran fotografías de las caras mate y brillante, respectivamente, de la cinta nanoestructurada  $X = Zr$  tomadas mediante microscopía óptica con 100 aumentos a temperatura ambiente.

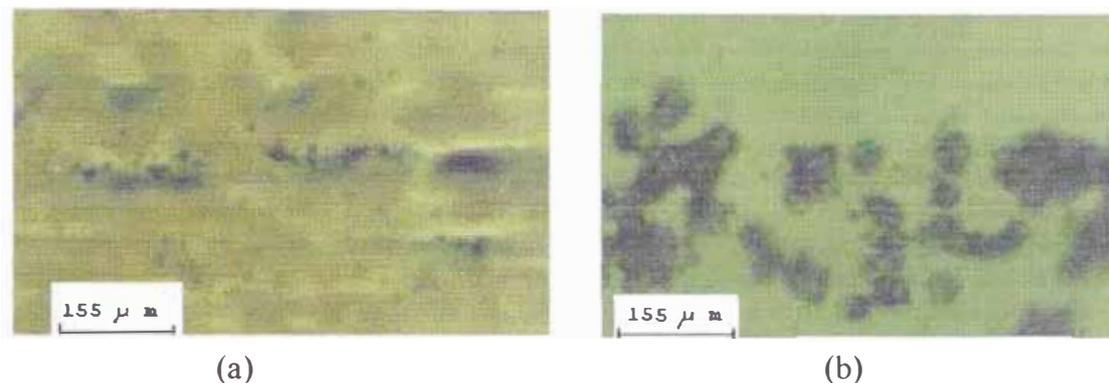


Figura 4.4 Vista con microscopía óptica de la cinta nanoestructurada  $X = Zr$  con 100 aumentos a temperatura ambiente. (a) cara mate (b) cara brillante.

En estas fotografías se aprecian huellas alargadas en la cara mate como debidas a irregularidades superficiales del cilindro rotante, mientras que en la cara brillante se observan algunas huellas de forma irregular. Una vista con mayor resolución de estas superficies se ilustra en las figuras 4.5 y 4.6 que son fotografías obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica, de una cinta amorfa y de otra nanocristalizada a temperatura ambiente. La imagen corresponde a una zona con desniveles de 40 nm y 426 nm, en ambas la apariencia es de una superficie con una especie de grumos.

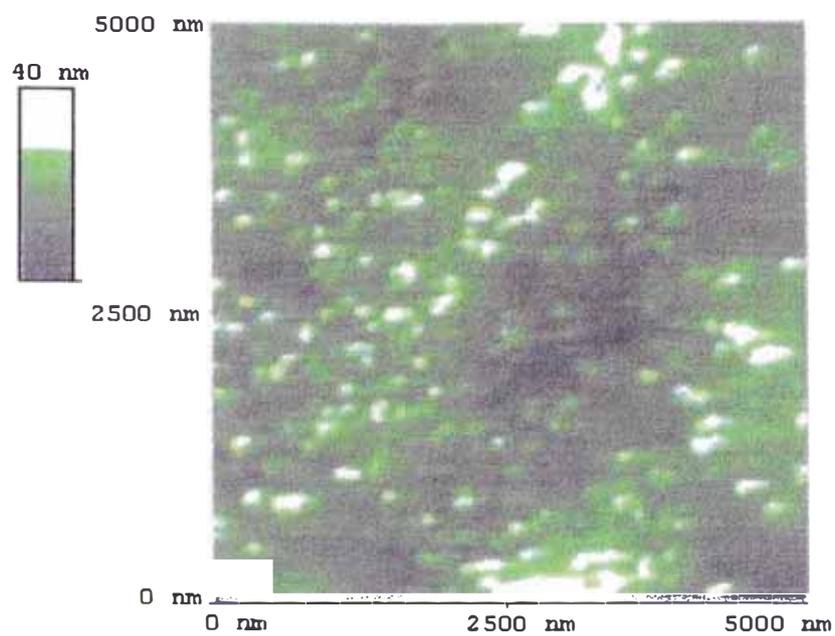


Figura 4.5 Imagen superficial mediante microscopía de fuerza atómica de una cinta amorfa de  $X = Nb$  a temperatura ambiente.

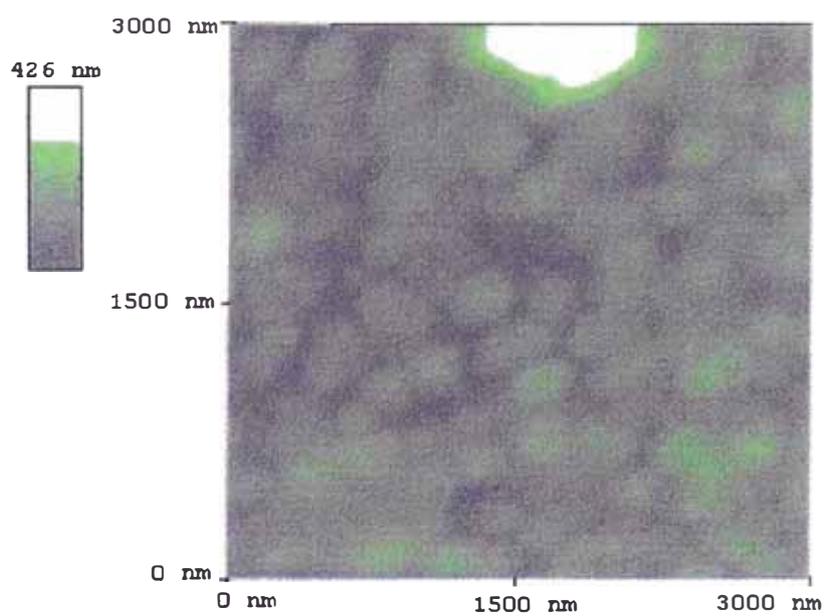


Figura 4.6 Imagen superficial a temperatura ambiente mediante microscopía de fuerza atómica de una cinta  $X = Nb$  nanoestructurada .

## CAPÍTULO 5

### TÉCNICAS PARA UNA CARACTERIZACIÓN DETALLADA DEL PROCESO DE NANOCRISTALIZACIÓN

En este capítulo se describen las técnicas de medición *in situ* mediante las cuales se estudió el cambio en el comportamiento magnético, como consecuencia del proceso de cristalización de las muestras amorfas así como de las nanoestructuradas obtenidas a partir de las primeras.

Se trata de la magnetometría de muestra vibrante que permite obtener la magnetización macroscópica por unidad de volumen en función de la temperatura, y de la espectroscopía Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$ , mediante la cual se pueden identificar los diferentes sitios cristalográficos, magnéticamente diferentes, y medir la variación de los respectivos parámetros hiperfinos con la temperatura, particularmente la del campo hiperfino  $B_{\text{hf}}$  que es proporcional a la magnetización “local” en los sitios de Fe.

Para estas mediciones las muestras fueron sometidas a temperaturas crecientes a partir de la temperatura ambiente (293K) hasta el inicio de la cristalización (temperatura de recocido). A cada una de estas temperaturas se realizaron mediciones *in situ* de magnetización macroscópica y local.

En el caso de la magnetización macroscópica, la muestra fue calentada a razón de 0,6 K/min hasta la temperatura de cristalización pre-determinada, luego se procedió a enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente, efectuando mediciones también en cada

temperatura intermedia a medida que se iba enfriando la muestra. Tal “recorrido” térmico se hizo aplicando tanto campo bajo de 111 Oe como campo alto de 13000 Oe

Para las mediciones “locales” por espectroscopia Mössbauer, las muestras fueron tratadas térmicamente hasta el inicio de la cristalización, tomándose los espectros Mössbauer a intervalos de temperatura determinados y durante tiempos necesarios para obtener la suficiente relación señal/ruido (buena resolución en el espectro). Luego se enfriaron las muestras hasta la temperatura ambiente. En una segunda etapa se volvió a incrementar la temperatura hasta valores cercanos a los del inicio de la cristalización, tomándose espectros Mössbauer a intervalos pre-determinados de temperatura. Esta segunda etapa permite un estudio detallado del magnetismo “local” en la nanoestructura producida.

## 5.1 MAGNETOMETRÍA DE MUESTRA VIBRANTE

El comportamiento de la magnetización en función de la temperatura se estudió llevando la muestra desde la temperatura ambiente hasta la formación de los nanocristales de Fe<sub>3</sub>Si y luego a un proceso de enfriamiento hasta, nuevamente, la temperatura ambiente. Los procesos de calentamiento hasta la cristalización y de enfriamiento de las muestras se realizaron sometiéndolas a un campo externo bajo (111 Oe) y a campo externo alto (13000 Oe), a fin de comparar la respuesta de estos materiales bajo estos dos tipos de causas magnéticas externas. A través de mediciones de magnetización, *in situ*, se han determinado la temperatura de Curie ( $T_C$ ) y la temperatura de cristalización ( $T_X$ ) de la fase amorfa original, y por extrapolación el valor aproximado de la  $T_C$  de las nanoestructuras. De otro lado sólo para la cinta amorfa con  $X = Zr$  y su respectiva nanoestructura se ha medido *in situ*, la magnetización en función del campo aplicado, a diferentes temperaturas. Las medidas fueron realizadas en el laboratorio del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas de Río de Janeiro (Brasil) empleando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) cuyo esquema genérico se muestra en la figura 5.1 [26].

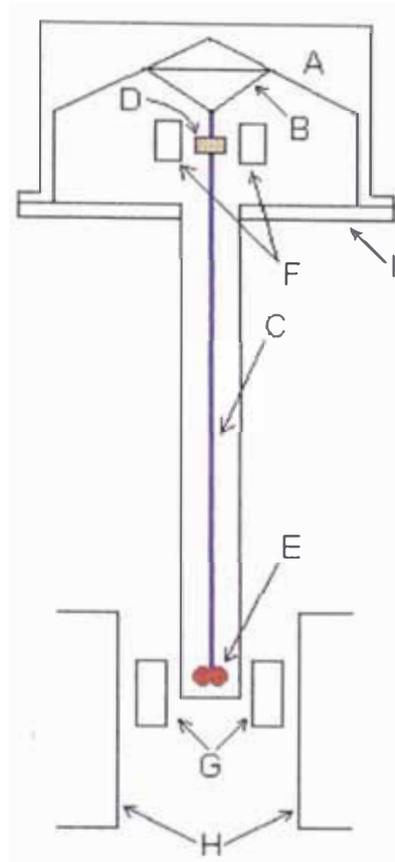


Figura 5.1 Esquema de un magnetómetro de muestra vibrante.

Leyenda: (A) Transductor de parlante, (B) soporte cónico de papel, (C) eje central de la membrana común al parlante, (D) muestra de referencia, (E) muestra, (F) bobina de referencia, (G) bobinas sensoras para la muestra, (H) polos magnéticos, (I) contenedor metálico. La muestra (E) va dentro del horno a una presión de  $10^{-4}$  mbar.

## MODO DE OPERACION

El modo de operación corresponde a una medición indirecta de la magnetización de una muestra vibrante, dispuesta en un porta-muestras, mediante el registro de la fuerza electromotriz inducida en las bobinas de detección por el movimiento de la muestra magnética.

La muestra (E) vibra perpendicularmente al campo aplicado, debido al montaje de (A), (B) y (D). El campo oscilante producido por la muestra en movimiento induce un voltaje en las bobinas estacionarias de detección (G). Este voltaje es proporcional a la magnetización de la muestra. Un segundo voltaje es inducido en un conjunto similar de bobinas estacionarias de referencia (F) debido a la vibración de una muestra patrón la cual es un pequeño imán permanente. La muestra y el imán patrón vibran sincronizadamente por estar unidas por el eje central (C). En consecuencia, la fase y la amplitud de los voltajes resultantes están directamente relacionados entre sí. El valor del voltaje en (F) en fase con el voltaje en (G) es proporcional al momento magnético de la muestra.

A manera de ejemplo, la figura 5.2 muestra el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura de una cinta con  $X = \text{Nb}$ . En ella se indican:

- (a) El inicio (i) de la formación de los nanocristales, lo que se deduce del hecho que a partir de dicho punto, en la zona paramagnética del material amorfo original, la magnetización empieza a tomar valores diferentes de cero que se atribuye a los nanocristales y,
- (b) El pico de la curva de crecimiento de la fase cristalina (p).

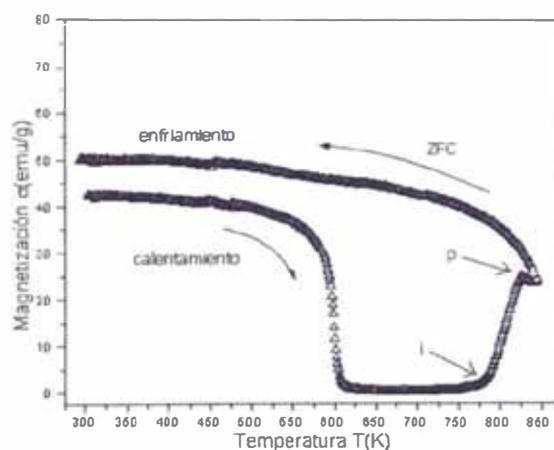


Figura 5.2 Magnetización en función de la temperatura en la cinta  $X = \text{Nb}$  sometida a un campo externo bajo de 1110e en un ciclo de calentamiento-enfriamiento. El enfriamiento a campo bajo se denomina Zero Field Cooling (ZFC).

## 5.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

### 5.2.1 INTRODUCCIÓN

Esta técnica espectroscópica resonante de rayos  $\gamma$  producidos por transiciones cuánticas nucleares, permite estudiar el comportamiento de parámetros hiperfinos locales (corrimiento isomérico e interacción cuadrupolar y magnética) en los diferentes sitios cristalográficos y magnéticos de Fe debido a los diversos entornos electrónicos. En este trabajo se estudia la evolución con la temperatura de la distribución de los campos magnéticos hiperfinos en el material amorfo original y de los campos en los sitios no equivalentes de Fe en las nanoestructuras desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de formación de los cristalitos.

En el apéndice I se describen brevemente los fundamentos de la Espectroscopía Mössbauer.

Los espectros Mössbauer se tomaron en una geometría de transmisión empleando una fuente radioactiva de  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$  con 25 mCi de actividad, y los ajustes de dichos espectros se realizaron con el programa NORMOS [27].

Estas mediciones han sido realizadas en el Laboratorio del Centro Brasileiro de Pesquisas Física en Brasil y en el Laboratorio de Espectroscopia Mössbauer de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú. El equipo empleado (espectrómetro y horno al vacío para el tratamiento térmico de las muestras) en la UNMSM se describe en las figuras (5.4) y (5.5). El costo aproximado de un espectrómetro Mössbauer es de U. S. \$15 000 y el de un horno es de U. S. \$3 000.

La temperatura de las cintas inicialmente amorfas (*as cast*) fue elevada desde la temperatura ambiente (293 K) hasta 827 K bajo una presión de vacío de  $10^{-4}$  mbar. Luego de lo cual, fueron enfriadas lentamente reduciendo la temperatura hasta la temperatura ambiente.

## 5.2.2 ESPECTRÓMETRO MÖSSBAUER Y HORNO PARA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

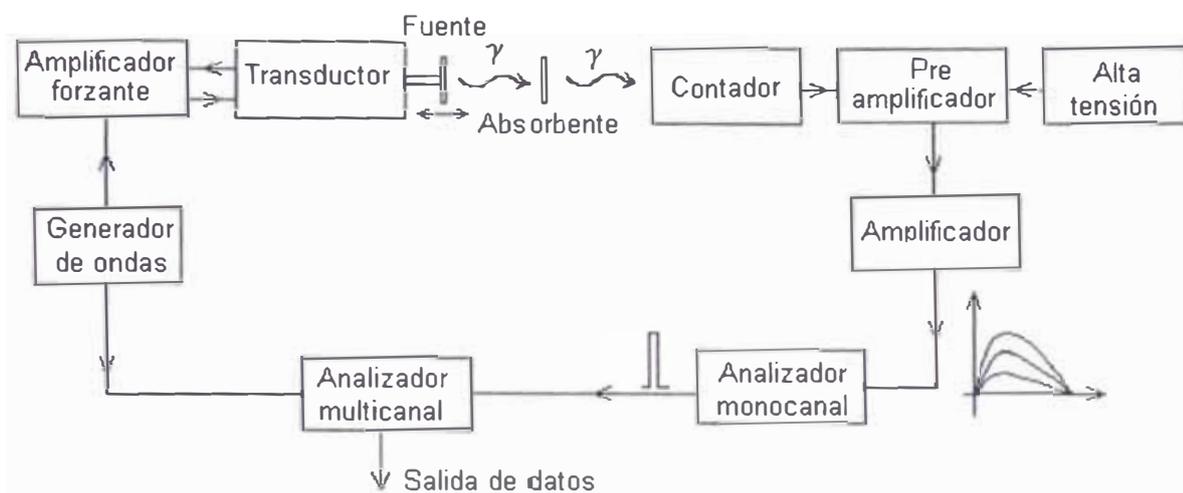


Figura 5.4. Diagrama de bloques de un Espectrómetro Mössbauer.

Las muestras se ubicaron en un horno para espectroscopia Mössbauer *in situ*, modelo VF-1000 Austin Science Associates, Inc. cuyo esquema (tomado del manual del fabricante) se representa en la figura 5.5, indicando, con letras cada uno de sus componentes.

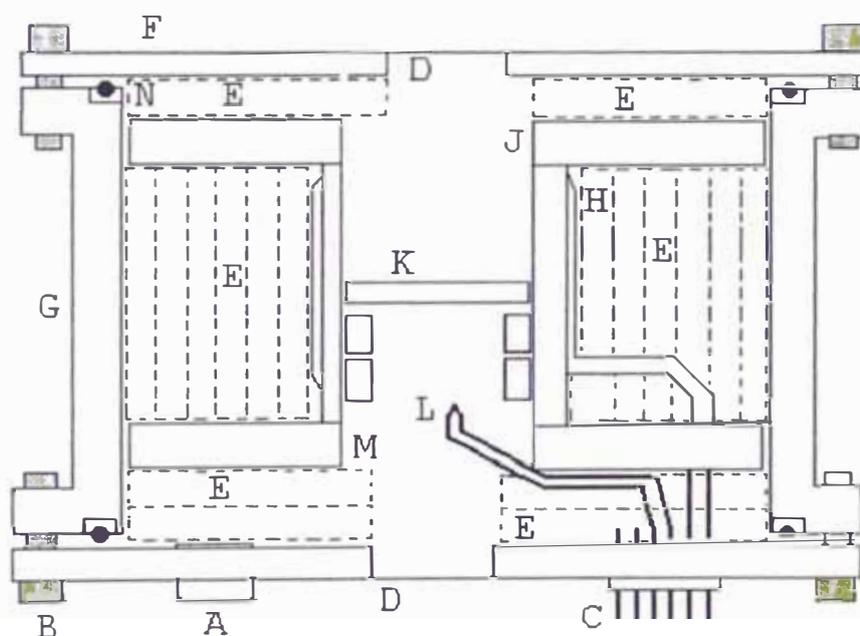


Figura 5.5 Corte transversal del horno para el espectrómetro Mössbauer. Modelo VF-1000 Austin Science Associates, Inc.

Leyenda: (A) Conexión al vacío, (B) Tornillos de ajuste, (C) Pines para las conexiones eléctricas, (D) Láminas circulares de berilio de alta pureza, (E) Aislante para altas temperaturas, (F) Base con acabado de alto grado de pulido, (G) Cuerpo del horno fabricado de aluminio, (H) Calentador de Nicrom, (J) Soporte cerámico del calentador, (K) Portamuestra conteniendo dos discos de berilio, (L) Termocupla tipo L o K (una no es visible) (M) Blindaje (no visible), (N) Anillo O-ring de teflón.

### 5.2.3 UBICACIÓN Y CONDICIONES DE TRATAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Las cintas *as cast* se cortaron en porciones de aproximadamente 2 cm de largo y se ubicaron una al lado de la otra entre dos discos (ventanas) de berilio tal como se indica en la figura 5.6. Se adoptó esta disposición a fin tener un área significativa del absorbente. Todo esto se dispuso en el horno para el tratamiento *in situ*.

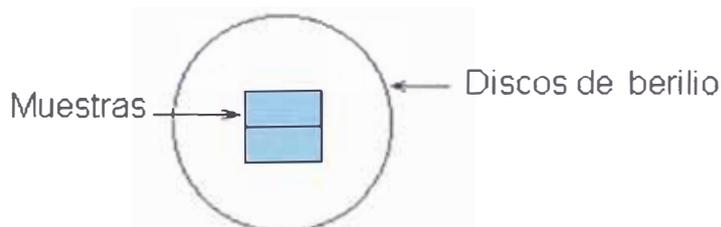


Figura 5.6 Ubicación de las muestras entre discos de berilio.

El horno refrigerado por agua fue operado bajo una presión de vacío a  $10^{-4}$  mbar.

### 5.2.4 OBTENCIÓN Y ANÁLISIS DE ESPECTROS MÖSSBAUER

Se obtuvieron espectros a diferentes temperaturas, desde la fase amorfa *as cast* hasta la formación de los nanocristales de  $\alpha$ -Fe(Si). Una vez formados los nanocristales se enfrió la muestra reduciendo la temperatura del horno por pasos (se reducía la temperatura y se esperaba un momento) hasta la temperatura ambiente (hasta apagar el horno). Luego se procedió nuevamente a elevar la temperatura de la muestra hasta la temperatura de cristalización obteniéndose los espectros Mössbauer a temperaturas intermedias. Sólo en el caso de  $X = V$ , en la segunda secuencia de calentamiento, la nanoestructura fue llevada a

una temperatura mayor que la de cristalización. Estos procesos permitieron estimar las temperaturas de cristalización ( $T_X$ ) y de Curie ( $T_C$ ) “locales” y promedios, en los diferentes sitios de Fe tanto de la muestra amorfa como de las nanoestructuras.

Los espectros han sido ajustados utilizando los Programas NORMOS de Brand [27] que comprenden las versiones *Normos Wsite* y *Normos Wdist*.

*Normos Wsite* se emplea para ajustar hasta un máximo de cinco sitios magnéticos no equivalentes de hierro.

*Normos Wdist* permite ajustar hasta dos distribuciones magnéticas o cuadrupolares, para lo cual se pueden considerar hasta 40 subespectros.

Los resultados muestran los valores promedio del corrimiento isomérico, del campo hiperfino, la relación entre las áreas de absorción  $A_{23}$  que depende del ángulo entre la dirección de la radiación incidente y la magnetización local, dando así información sobre la textura de tales momentos magnéticos, y el desdoblamiento cuadrupolar  $2\epsilon$  que es proporcional al gradiente de campo eléctrico cristalino en los sitios de Fe.

En el caso del estado amorfo es necesario obtener los valores medios de los parámetros hiperfinos. Por ejemplo para el caso del campo hiperfino  $B_{hf}$  se obtienen de los valores medios a partir del área de absorción  $S$  bajo los picos Mössbauer.

$$\langle B_{hf} \rangle = \text{Valor medio de } B_{hf} = \frac{\int B_{hf} dS}{\int dS}$$

Los espectros de las cintas amorfas estudiadas se han ajustado mediante una distribución discreta de campos hiperfinos con 40 subespectros, considerando una correlación lineal entre el campo hiperfino y el corrimiento isomérico. El campo hiperfino se va reduciendo a cero al llegar al estado paramagnético donde el ajuste se realiza con un doblete.

En la figura 5.3 se ilustra el espectro Mössbauer de una cinta *as cast* a temperatura ambiente (293K). Este espectro ha sido ajustado con una distribución de campos hiperfinos. Este espectro, de picos anchos y ligeramente asimétricos, es característico de sistemas estructuralmente desordenados [2]. La presencia de picos bien definidos aunque relativamente anchos sugiere la existencia de un ordenamiento incipiente en los entornos de los átomos de Fe, a pesar de haber sido obtenidos por *melt spinning*, proceso de solidificación que consiste en un rápido enfriamiento desde la fase líquida con tasas de temperatura del orden de  $10^5$  K/s– $10^6$  K/s [28].

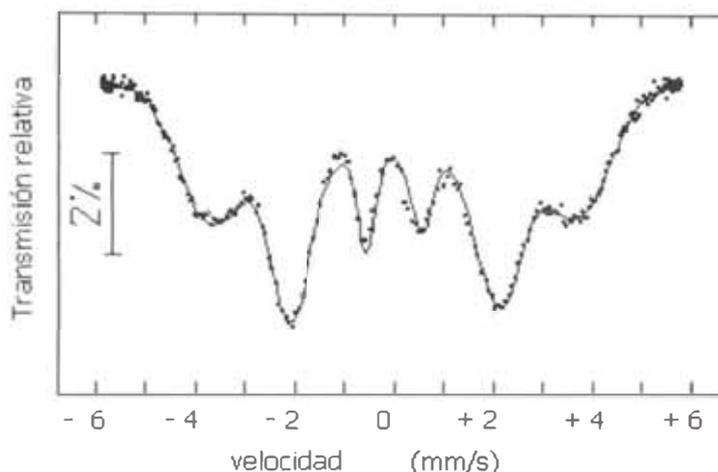


Figura 5.3 Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la muestra amorfa con X = Mo.

A cierta temperatura de tratamiento, ya en el estado paramagnético, se aprecian ligeras protuberancias a ambos lados de los dobletes. Estos espectros revelan la presencia inicial de cristales de  $\alpha$ -Fe(Si) en la matriz amorfa residual. Para ajustar los espectros de las muestras nanoestructuradas se considera la presencia de dos fases: a) la fase cristalizada (nanocristales) inmersa en una matriz amorfa residual, y b) la fase amorfa. La fase amorfa se ajustó con otra distribución discreta de sextetos. Para la fase cristalina, según la literatura sobre muestras similares, el ajuste se puede hacer con cuatro sextetos [22], con cinco sextetos [10] y [29], y también con seis [30].

Teniendo en cuenta trabajos recientes [10] y [29], el ajuste que hemos adoptado es el correspondiente a cinco subespectros cristalinos definidos (sextetos) y una distribución de campos hiperfinos correspondiente a la fase amorfa residual.

Los cinco subespectros cristalinos corresponden a cinco sitios de Fe en la superestructura  $\text{DO}_3$ . Tales sitios son identificados:  $A_4$ ,  $A_5$ ,  $A_6$ ,  $A_7$  y  $(A_8 + D)$ , estos dos últimos que no pueden ser resueltos por Espectroscopía Mössbauer corresponden al quinto subespectro.

Considerando que el campo hiperfino ( $B_{\text{hf}}$ ) es mayor en sitios de Fe rodeados por un mayor número de átomos de Fe, los campos de los cinco sitios aquí considerados se pueden ordenar de menor a mayor intensidad como sigue:

$$A_4 < A_5 < A_6 < A_7 < (A_8 + D)$$

## CAPÍTULO 6

### ANÁLISIS DE RESULTADOS

De la caracterización básica por rayos X de las muestras tratadas térmicamente, desde la temperatura ambiente (293 K) hasta la temperatura de inicio de la cristalización (*onset*) ( $T_{i,X}$ ), sabemos que el tamaño de los cristalitas producidos se encuentran en el rango de 10 nm a 20 nm y que la fracción cristalizada es alta (> 50%).

Con la finalidad de obtener una descripción mas precisa del proceso de nanocristalización y su comportamiento térmico a continuación presentamos un análisis detallado de los datos de la magnetización macroscópica y de la distribución de los campos hiperfinos en los diferentes sitios de Fe, obtenidos tanto en el proceso de tratamiento térmico gradual hasta la cristalización como en las mediciones de caracterización física de las muestras ya cristalizadas entre 293 K y  $T < T_{i,X}$ .

#### 6.1 MAGNETIZACIÓN MACROSCÓPICA

Las figuras 6.1, 6.2 y 6.3 presentan la evolución *in situ* de la magnetización macroscópica ( $\sigma$ ) en unidades emu/g en función de la temperatura, obtenidas a bajo campo magnético externo en un ciclo de calentamiento-enfriamiento. Las flechas indican el sentido de la variación de la temperatura.

En estas curvas se pueden definir 3 temperaturas de especial importancia: La temperatura de Curie ( $T_C$ ) del material amorfo inicial, la temperatura de inicio de la cristalización  $T_{i,X}$ , y la del pico de la cristalización  $T_{p,X}$  mostradas en la tabla 6.1.

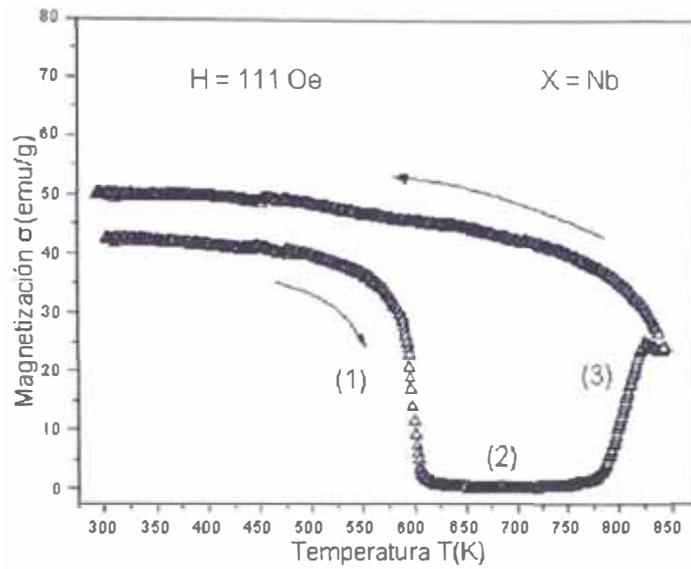


Figura 6.1 Magnetización *in situ* de muestra con  $X = \text{Nb}$  en un ciclo de calentamiento – enfriamiento a campo bajo

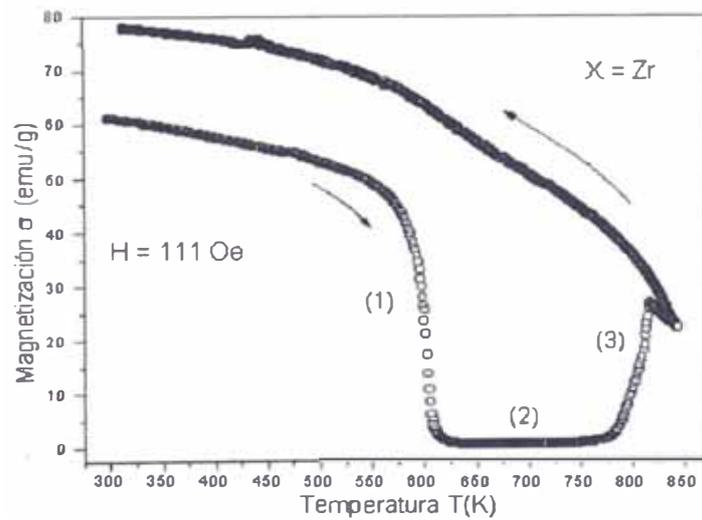


Figura 6.2 Magnetización *in situ* de muestra con  $X = \text{Zr}$  en un ciclo de calentamiento – enfriamiento a campo bajo

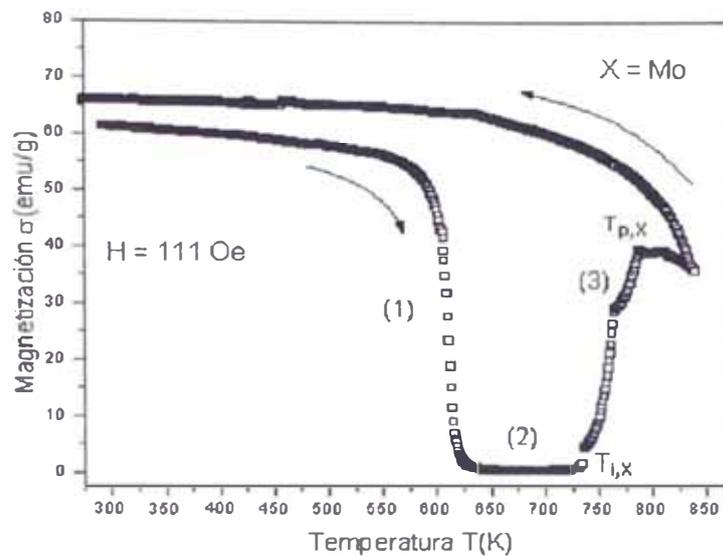


Figura 6.3 Magnetización *in situ* de muestra con  $X = \text{Mo}$  en un ciclo de calentamiento – enfriamiento.

Estas temperaturas son comparadas con las correspondientes al diagrama de cambios de entalpía durante el tratamiento térmico obtenido por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) en muestras similares [10], tal como se indica en la figura 6.4

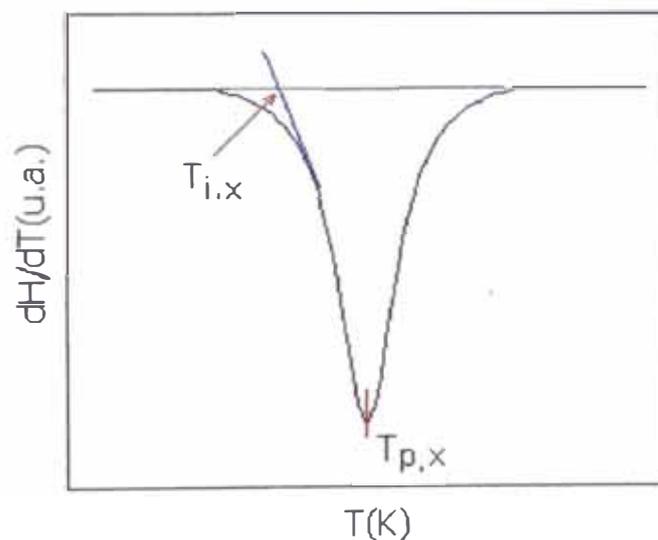


Figura 6.4 Esquema de una curva DSC mostrando la determinación de temperatura de inicio (onset) de la cristalización  $T_{i,x}$  y de la temperatura del pico de cristalización  $T_{p,x}$ .

Estas temperaturas definen tres regiones en la curva de magnetización.

- (1) Región del ferromagnetismo amorfo hasta la temperatura de Curie del material amorfo,  $T_C^a \sim 600\text{K}$ .

(2) Región paramagnética del material amorfo inicial, desde  $T_C^*$  hasta el inicio de la cristalización,  $T_{i,x} \sim 780$  K.

(3) Región de cristalización.

La magnetización durante el enfriamiento, en todos los casos, muestra el comportamiento de un estado ferromagnético, con más alta temperatura de Curie  $T_C$  y mayor magnetización de saturación.

Tabla 6.1 Temperaturas:  $T_C$ ,  $T_{i,x}$  y  $T_{p,x}$ , obtenidas mediante magnetización (VSM) a bajo y alto campo con referencia a las correspondientes temperaturas mediante DSC [10], y valores de la magnetización de saturación.

	X = Zr H111 Oe		X = Nb H111 Oe		X = Mo H111 Oe		X = Zr H12000 Oe	
$\sigma_s$ (am. Inicial)	62(2)		43(2)		62(2)		127(2)	
	VSM	DSC	VSM	DSC	VSM	DSC	VSM	DSC
$T_C$	603(3)	-	599(3)	-	612(3)	-	No def	-
$T_{i,x}$	775(5)	790	780(5)	780	725(5)	765	795(5)	-
$T_{p,x}$	815(5)	832	820(5)	837	795(5)	724	820(5)	-
$\sigma_s$ (nanoestructura)	80(2)		50(2)		66(2)		127(2)	

### 6.1.1 EFECTO DE LA SUSTITUCIÓN PARCIAL DE Nb POR X = Mo, Zr EN LA ALEACIÓN AMORFA INICIAL.

De la comparación cuantitativa de las curvas de magnetización mostradas anteriormente se desprende lo siguiente:

- Para los casos con X = Nb y Mo, la magnetización alcanza su máximo valor (saturación) a la temperatura ambiente (293K) tanto en el estado amorfo inicial como en la nanoestructura generada por recocido. Por el contrario, en el caso X = Zr se requiere de más bajas temperaturas para alcanzar la saturación.

- b) La magnetización de saturación ( $\sigma_s$ ) o la densidad máxima de momentos magnéticos varía en el siguiente orden  $\sigma_s^{\text{Nb}} < \sigma_s^{\text{Mo}} \leq \sigma_s^{\text{Zr}}$
- c) La temperatura de Curie ( $T_C$ ), determinada por la transición ferromagnética-paramagnética en las muestras amorfas iniciales, cambian ligeramente con la sustitución en el siguiente orden  $T_C^{\text{Nb}} < T_C^{\text{Zr}} < T_C^{\text{Mo}}$  (ver figura 6.8).
- d) La temperatura de inicio de la cristalización ( $T_{i,X}$ ) definido por el nuevo incremento de la magnetización, sigue el siguiente orden:
- $$T_{i,X}^{\text{Mo}} < T_{i,X}^{\text{Nb}} \leq T_{i,X}^{\text{Zr}}$$

En la figura 6.5 se compara la magnetización obtenida en el ciclo calentamiento-enfriamiento del material amorfo y de la nanoestructura a campos bajo y alto (13 000Oe) en el caso  $X = \text{Zr}$ . A campo alto se observa que la transición Ferro-Para se hace más difusa y no se puede ubicar una temperatura de Curie debido probablemente a la polarización de componentes paramagnéticas. Por otro lado se constata que el inicio de la cristalización no depende del campo externo aplicado. También es interesante observar que, a alto campo, la magnetización que alcanza la nanoestructura a baja temperatura tiene prácticamente el mismo valor que la magnetización del material amorfo inicial. Es interesante también observar que, a temperatura ambiente: la magnetización de la muestra nanocristalizada, a alto campo, es superior en un 50% respecto a su valor a bajo campo, en tanto que en la fase amorfa la magnetización a alto campo es mayor en un 100% respecto a su valor a bajo campo.

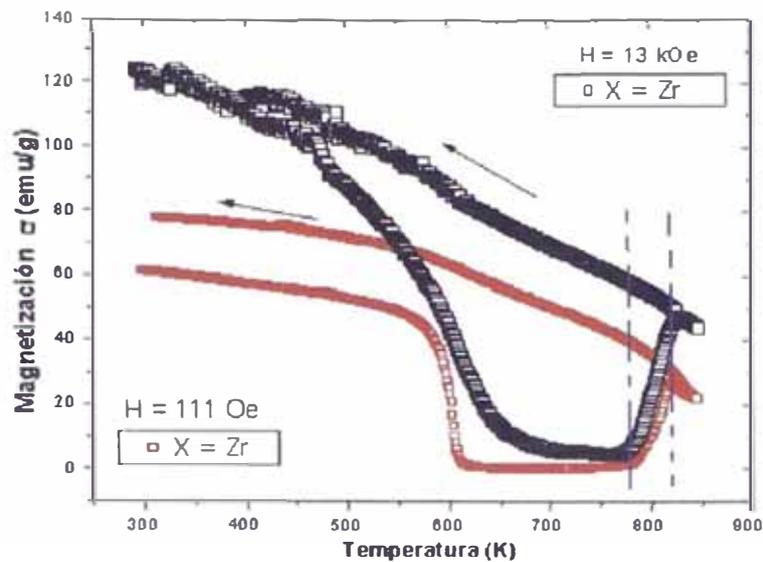


Figura 6.5 Magnetización *in situ* de muestras con  $X = \text{Zr}$ , una a campo bajo y otra a campo alto en un ciclo de calentamiento-enfriamiento mostrando, mediante líneas de trazos, el rango de temperaturas para la formación de nanocristales.

### 6.1.2 CRISTALIZACIÓN Y FORMACIÓN DE LA NANOESTRUCTURA MAGNÉTICA.

Teniendo en cuenta que la temperatura de Curie del material amorfo inicial los casos de sustitución estudiados ( $X = \text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zr}$ ) es prácticamente la misma, y apreciándose si un incremento de la magnetización de saturación, podemos afirmar que el proceso de formación de los cristalitas se acelera en la muestra con  $X = \text{Mo}$ , pues ocurre a una temperatura inferior  $\sim 43 \text{ K}$ , con respecto a los otros.

Se observa la presencia de un máximo en la magnetización correspondiente al aumento de núcleos cristalinos. Este máximo define la temperatura del pico de la cristalización  $T_{p,X}$ . Los valores de las temperaturas  $T_{i,X}$  y  $T_{p,X}$  se indican en la tabla 6.1 donde se les puede comparar con los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) [10]. Es interesante observar que la magnetización que se alcanza a  $T_{p,X}$  es igual en los casos  $X = \text{Nb}$  y  $\text{Zr}$ , pero es aproximadamente 60% más alto para  $X = \text{Mo}$ , tal como se muestra en la figura 6.8.

Las nanoestructura con  $X = \text{Zr}$  a campo bajo muestra un comportamiento singular no visible en los otros dos casos. (figura 6.6). A una temperatura ligeramente superior a la de

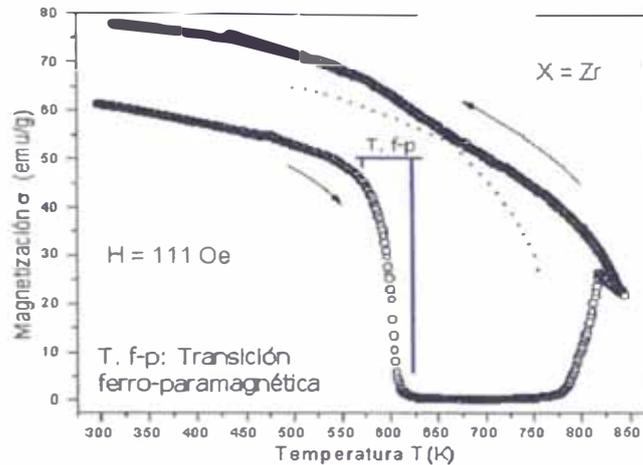


Figura 6.6 Cambio de curvatura luego de la transición ferro-paramagnética del amorfo.

de transición ferro-paramagnética ( $T_{f-p}$ ) del material amorfo inicial, se observa un cambio de curvatura sugiriendo la superposición de dos contribuciones magnéticas.

A partir de la magnetización de las muestras nanocristalizadas se puede estimar la temperatura de Curie ( $T_C^{nc}$ ) haciendo una extrapolación polinómica, tal como se indica en la figura 6.7.

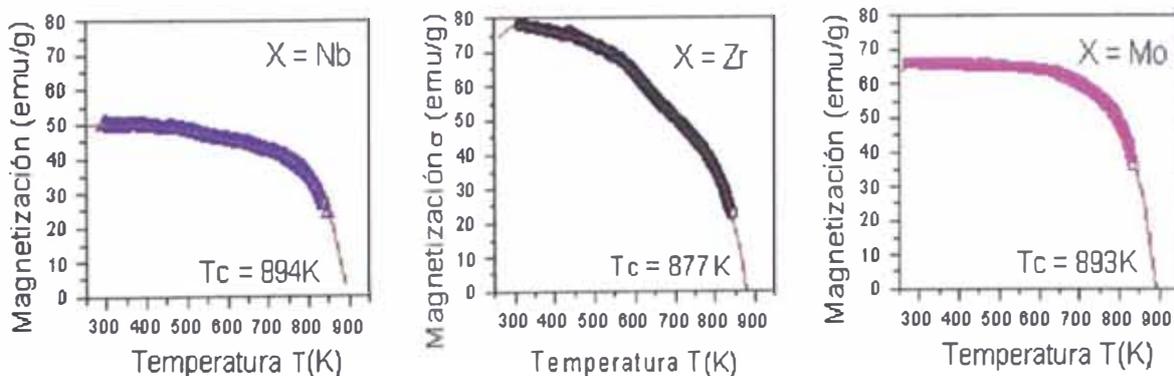


Figura 6.7 Extrapolación de la magnetización a campo bajo en las cintas nanoestructuradas con  $X = \text{Nb}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{Zr}$  a fin de estimar la temperatura de Curie.

La sustitución parcial del Nb por Mo prácticamente no altera la temperatura de Curie de la muestra nanocrystalizada  $T_C^{nc}$  ( $\sim 890K \pm 5K$ ). En cambio la nanoestructura con  $X = Zr$  tiene una  $T_C^{nc}$  inferior a ( $877 K$ ). La figura 6.8 permite una mejor comparación gráfica de las tres curvas de magnetización durante el proceso de calentamiento-enfriamiento a bajo campo donde se destaca la más rápida y abundante cristalización en el caso  $X = Mo$ .

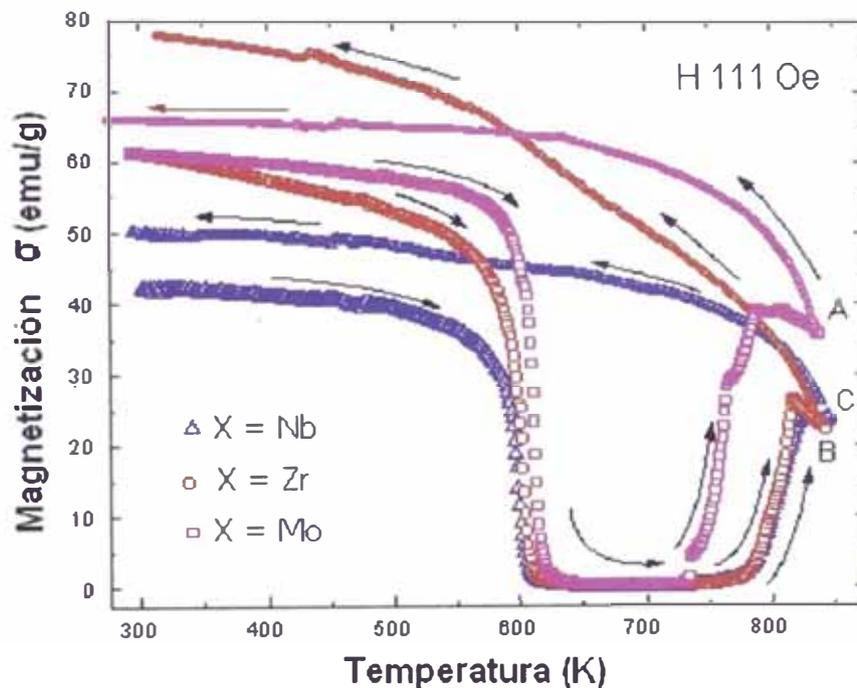


Figura 6.8 Magnetización *in situ* en las muestras con  $X = Nb, Mo, Zr$  durante el proceso de calentamiento y enfriamiento a campo bajo  $H = 111 Oe$ .

### 6.1.3 MAGNETIZACIÓN VERSUS CAMPO APLICADO

La figura 6.9 de  $\sigma$  vs  $H$  *in situ* de una muestra con  $X = Zr$  en las fases amorfa (*as cast*) y nanocrystalizada, indica que la máxima magnetización que se puede alcanzar para la cinta cristalizada es 8% más baja que para la cinta amorfa. También se aprecia la evolución *in situ*, de la magnetización bajo campos externos a diferentes temperaturas en la aleación  $Fe_{73,5} Si_{13,5} B_9 Cu_1 Nb_1 Zr_2$  nanocrystalizada.

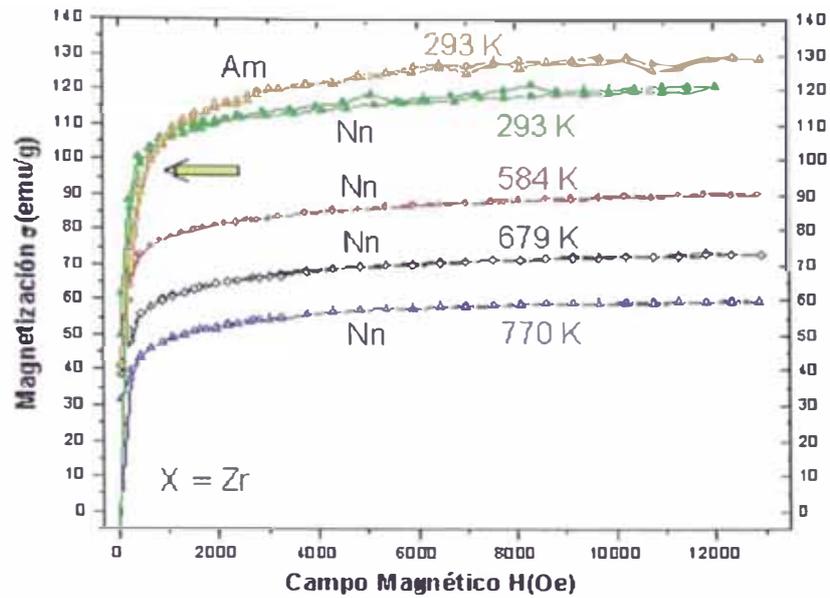


Figura 6.9 (a) Isotermas de magnetización *in situ* de la nanoestructura con  $X = \text{Zr}$ . Para comparación se ha añadido la magnetización del material amorfo inicial a 293 K.

De estas curvas se pueden extraer dos resultados interesantes: 1) La pendiente inicial, asociada a la permeabilidad magnética, es más alta en el caso de la nanoestructura que en el material amorfo inicial correspondiente. 2) Tanto en el material amorfo inicial como en la nanoestructura, la magnetización no satura a altos campos (2 kOe – 12 kOe) sugiriendo la presencia de una componente paramagnética. De la pendiente de  $\sigma(H)$  a alto campo, se puede evaluar una pequeña contribución paramagnética (pendiente) cuya susceptibilidad magnética ( $\chi_M$ ) se presenta en la tabla 6.2. Como consecuencia de la cristalización esta componente disminuye en un 30 % respecto al material amorfo inicial.

Tabla 6.2 Susceptibilidad magnética en  $X = \text{Zr}$  en las fases amorfa y nanoestructurada.

$X = \text{Zr}$		
Fase	T(K)	Susceptibilidad magnética $\chi_M$
Amorfa	293	0,10(3)
Nanoestructurada	293	0,07(4)
Nanoestructurada	584	0,07(5)
Nanoestructurada	679	0,07(2)
Nanoestructurada	770	0,06(2)

## 6.2 MAGNETISMO MICROSCÓPICO EN LOS DIFERENTES SITIOS DE Fe

Para obtener una información más detallada del proceso de cristalización y de las interacciones magnéticas en la fase amorfa inicial y en la nanoestructura generada por el tratamiento térmico en  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Mo}, \text{V}$ ), se estudia la evolución de los parámetros hiperfinos (fundamentalmente campos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ) en los diferentes sitios del Fe proporcionados por espectroscopia Mössbauer *in situ*, es decir con las muestras recocidas en el mismo espectrómetro. Formada la nanoestructura, ésta fue llevada a la temperatura ambiente. En una segunda serie de mediciones se determina la variación térmica de los parámetros hiperfinos entre la temperatura ambiente y una temperatura inferior a la temperatura de cristalización.

### 6.2.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER Y EL FERROMAGNETISMO AMORFO.

La figura 6.10 presenta los espectros Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  obtenidos de las muestras amorfas iniciales. Adjunto a cada espectro se muestra la distribución de los campos hiperfinos ( $B_{\text{hf}}$ ) obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados de los datos, tal como se indicó en el capítulo 5. En la tabla 6.3 se muestran los valores de  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$

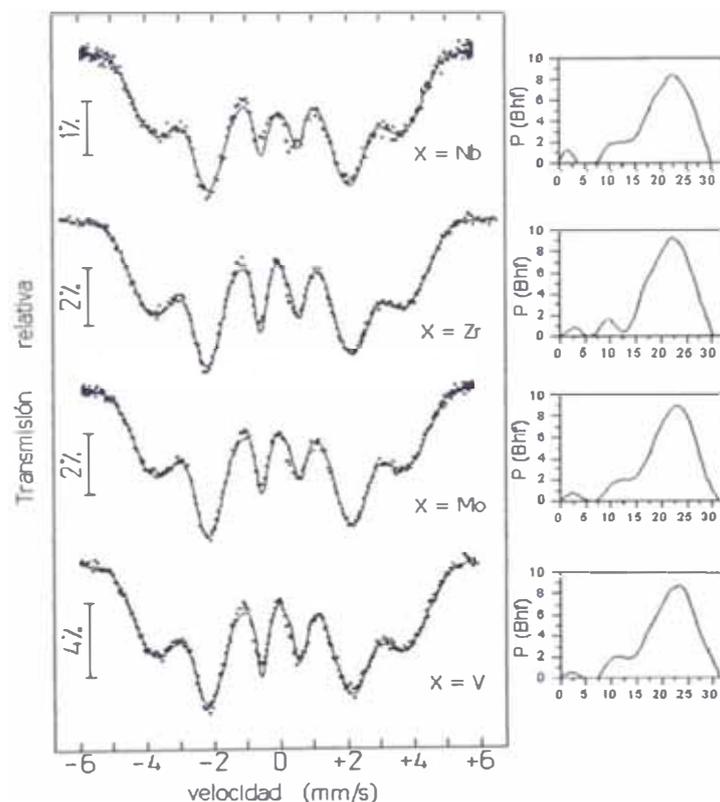


Figura 6.10 Espectros Mössbauer del  $^{57}\text{Fe}$  y distribución de campos hiperfinos en la fase amorfa inicial en  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{X}_2$  a temperatura ambiente.

temperatura ambiente.

Como se aprecia, cada espectro Mössbauer consta de seis picos anchos característicos en sistemas desordenados estructural y químicamente pero ordenados magnéticamente. También se observa que la razón entre las intensidades de los picos (aproximadamente 3, 4, 1) corresponde a una textura magnética que forma un ángulo (entre la dirección de la radiación y los campos hiperfinos) de aproximadamente  $70^\circ$ . En los sitios de Fe este desorden se traduce en una distribución de campos  $B_{hf}$  que varían en un amplio rango, tal como se muestra en la figura 6.10, típicamente entre 0T y 30 T con un valor medio  $\langle B_{hf} \rangle$  de aproximadamente 20,5T. En la distribución  $P(B_{hf})$  se observan hasta tres regiones: una dominante alrededor de 23T, otra cercana a 12T y una más pequeña que se ubica alrededor de 2T.

Tabla 6.3 Parámetros hiperfinos de muestras amorfas iniciales sin tratamiento térmico.

	$\langle B_{hf} \rangle$ T	$\sigma_{B_{hf}}$ (mm/s)	$\langle \delta \rangle$ (mm/s)	$\theta$ ( $^\circ$ )	$2\varepsilon$ (mm/s)
X = V	21,1(5)	5,3	-0,01	67(2)	0,01
X = Mo	20,6(4)	5,4	-0,01	73(2)	-0,02
X = Nb	20,0(7)	5,9	-0,01	71(2)	-0,01
X = Zr	20,5(8)	5,3	-0,03	73(2)	-0,01

Estos valores concuerdan con los resultados presentados en la literatura. Así, para X = V, Mo, Nb, Zr, los campos hiperfinos obtenidos por Borrego [10] son 21,2(3) T, 21,3(3) T, 20,7(3) y 21,0(3) respectivamente. Para X = Nb Miglierini [31] reporta un campo hiperfino de 20,66 T.

La primera región se atribuye a sitios de Fe rodeados de Si y B, la segunda a sitios donde están presentes átomos de Cu, Nb y B [29], y la tercera corresponde a zonas de baja concentración de Fe. En la muestra con X = Zr se aprecia que la segunda región está mejor resuelta.

Aquí podemos establecer una relación entre los resultados de magnetización y espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente de las cintas amorfas.

La magnetización depende del elemento de sustitución del Nb, es decir que la interacción entre los momentos magnéticos depende de la interposición de dichos átomos, en tanto que en espectroscopía Mössbauer el campo hiperfino medio  $\langle B_{hf} \rangle$  es prácticamente el mismo, presentando tres distribuciones de campo las cuales nos sugieren cierto ordenamiento “local” a pesar del enfriamiento violento a que fueron sometidas las muestras para obtener el material amorfo inicial.

### 6.2.2 TRANSICIÓN FERRO-PARAMAGNÉTICA.

Las figuras 6.11 y 6.12, presentan la evolución de los espectros Mössbauer *in situ*, de  $^{57}\text{Fe}$  mediante tratamiento térmico a diferentes temperaturas desde la temperatura ambiente (293K) hasta la temperatura de la zona paramagnética. El tiempo de recocido correspondiente es igual para todos los casos. Al lado de cada espectro se encuentra la correspondiente distribución de campos  $P(B_{hf})$  obtenidos del ajuste efectuado. En la tabla 6.4 se encuentran los parámetros hiperfinos resultantes.

La forma de la distribución de campos hiperfinos, con tres componentes se conserva desde la temperatura ambiente, hasta la temperatura de transición ferro-paramagnética

En estas distribuciones se observa el paulatino desplazamiento de la distribución  $P(B_{hf})$  hacia campos bajos, correspondientes al desacople de los momentos magnéticos. Así mismo, el espectro compuesto de la superposición de sextetos se transforma en un espectro correspondiente a un doblete, típico de un material amorfo en estado paramagnético, correspondiente a la distribución de interacciones cuadrupolares y gradientes de campo cristalino.

Tales dobletes son asimétricos, pero tal característica es más notoria en los casos con  $X = \text{V}$  y  $X = \text{Zr}$ . También en estas muestras las áreas de absorción de los dobletes son más estrechas.

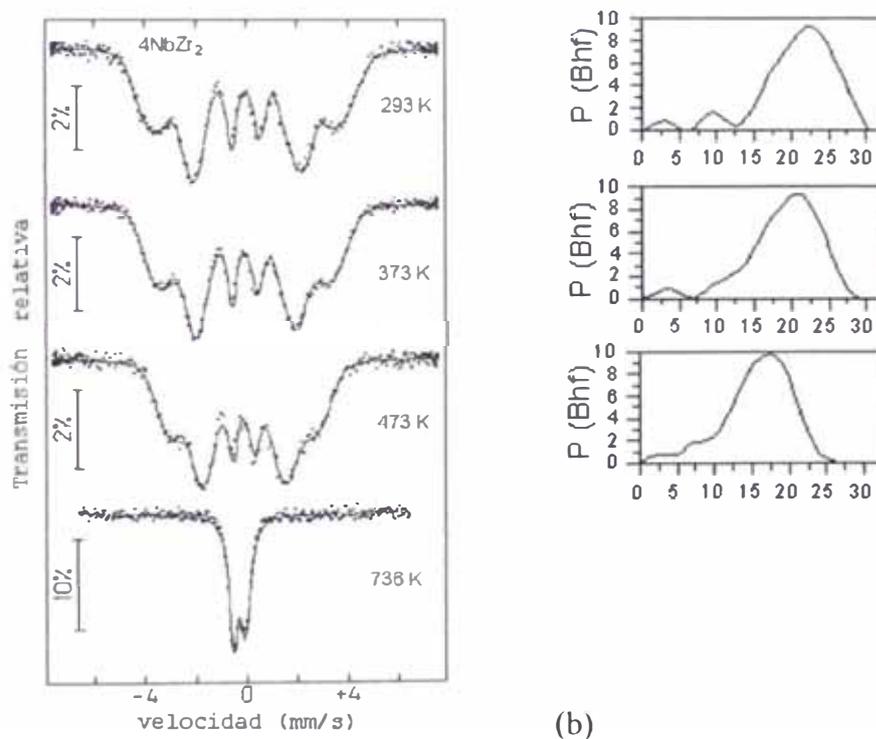
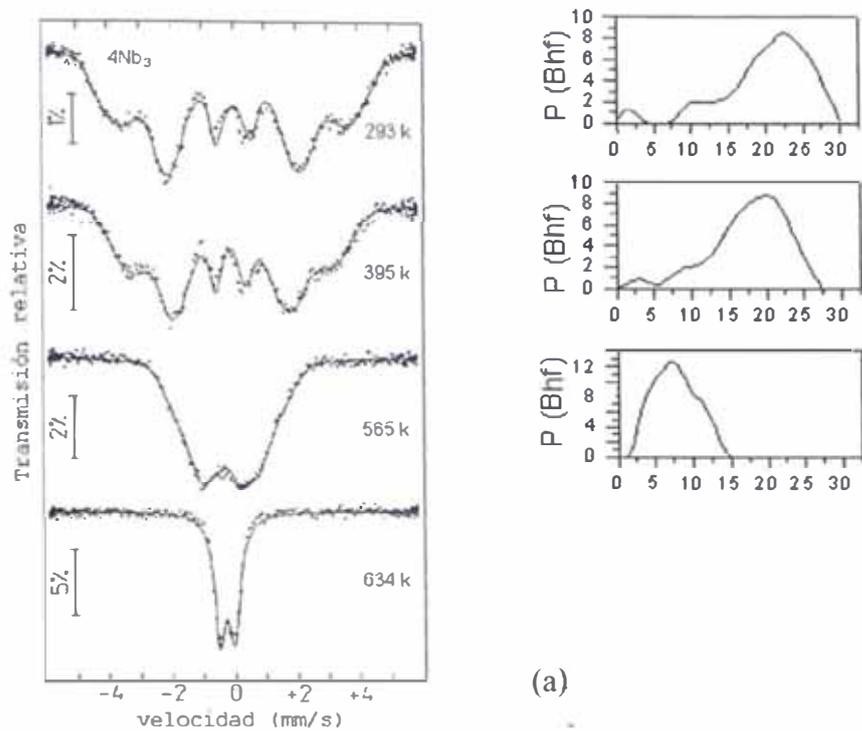
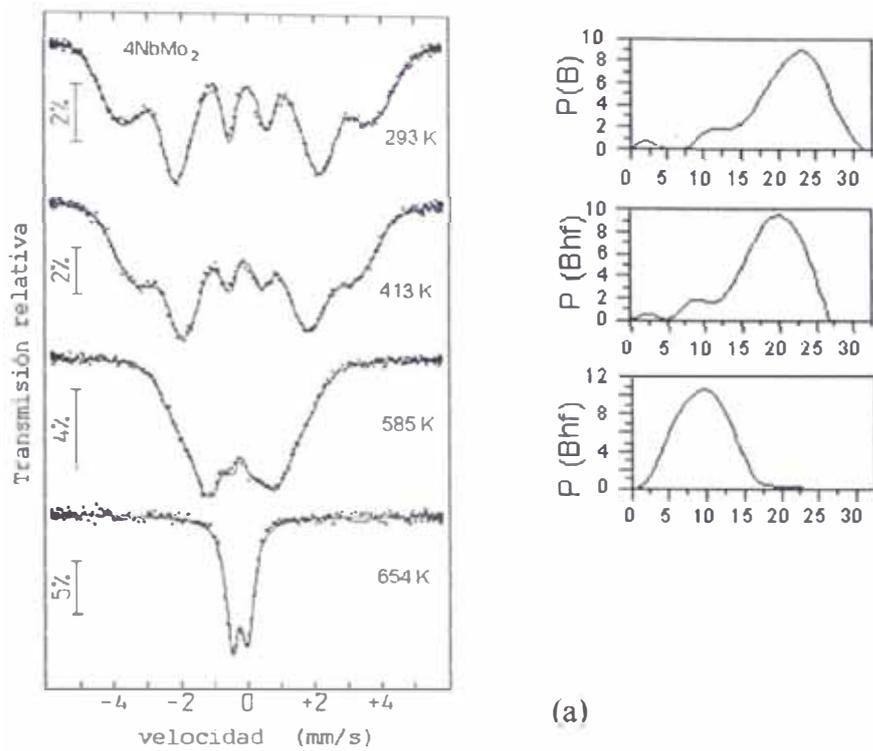
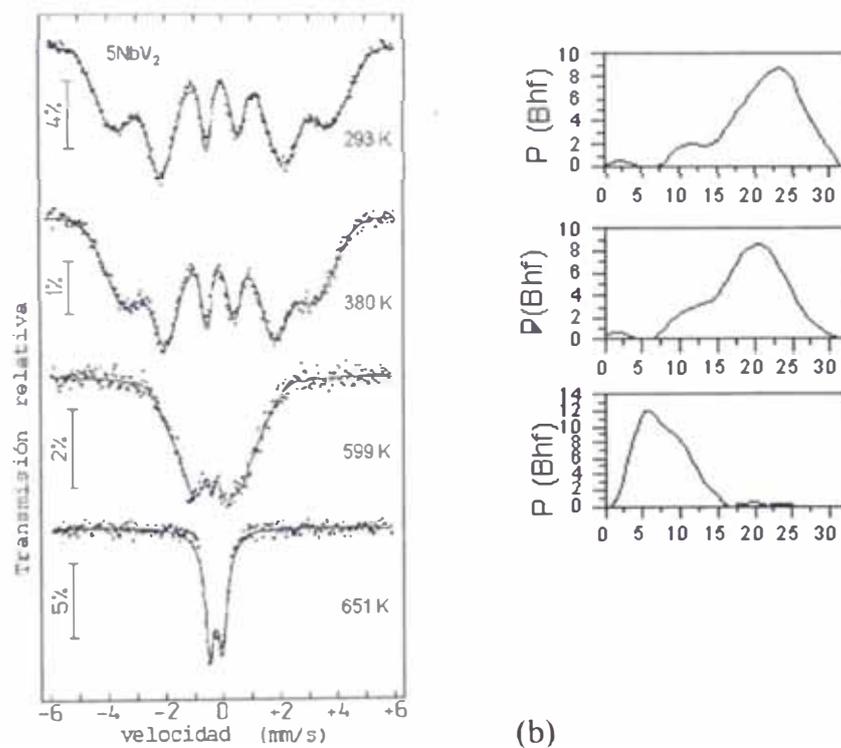


Figura 6.11 Espectros Mössbauer de  $\text{FeSiBCuNbX}_2$  para a)  $X = \text{Nb}$  y b)  $X = \text{Zr}$  desde la temperatura ambiente (293 K) hasta la temperatura de la zona paramagnética.



(a)



(b)

Figura 6.12 Espectros Mössbauer de  $\text{FeSiBCuNbX}_2$  para a)  $X = \text{Mo}$  y b)  $X = \text{V}$  desde la temperatura ambiente (293K) hasta la temperatura de la zona paramagnética.

### 6.2.3 EL PROCESO DE NANOCRISTALIZACIÓN

En la zona paramagnética del material amorfo inicial, conforme aumenta la temperatura, los espectros cambian de forma: los dobletes empiezan a mostrar ligeras protuberancias a ambos lados (ver figura 6.13), las cuales pueden ser interpretadas como debidas a subspectros de Fe correspondientes a cinco sitios magnéticos (sextetos) que se forman a expensas del material amorfo inicial. Atribuimos esta componente a los cristalitas de  $\alpha$ -Fe(Si), pues a mayor temperatura de recocido el área de absorción debida a los sextetos aumenta indicando una mayor fracción cristalina (ver Tabla 6.4). También se ha que los 5 sextetos corresponden a los sitios de Fe en la superestructura  $DO_3$ .

Tabla 6.4 Áreas cristalinas al inicio de la cristalización en muestras con  $X = V, Mo$

X	T recocido (K)	Tiempo de exposición (h)	Area cristalina (%)	$(\Delta A\%)/\Delta T$
V	754	4	15,2(2)	2.19
	766	4	41,5(1)	
Mo	728	2.75	32,1(2)	0,47
	793	2.75	62,7(2)	

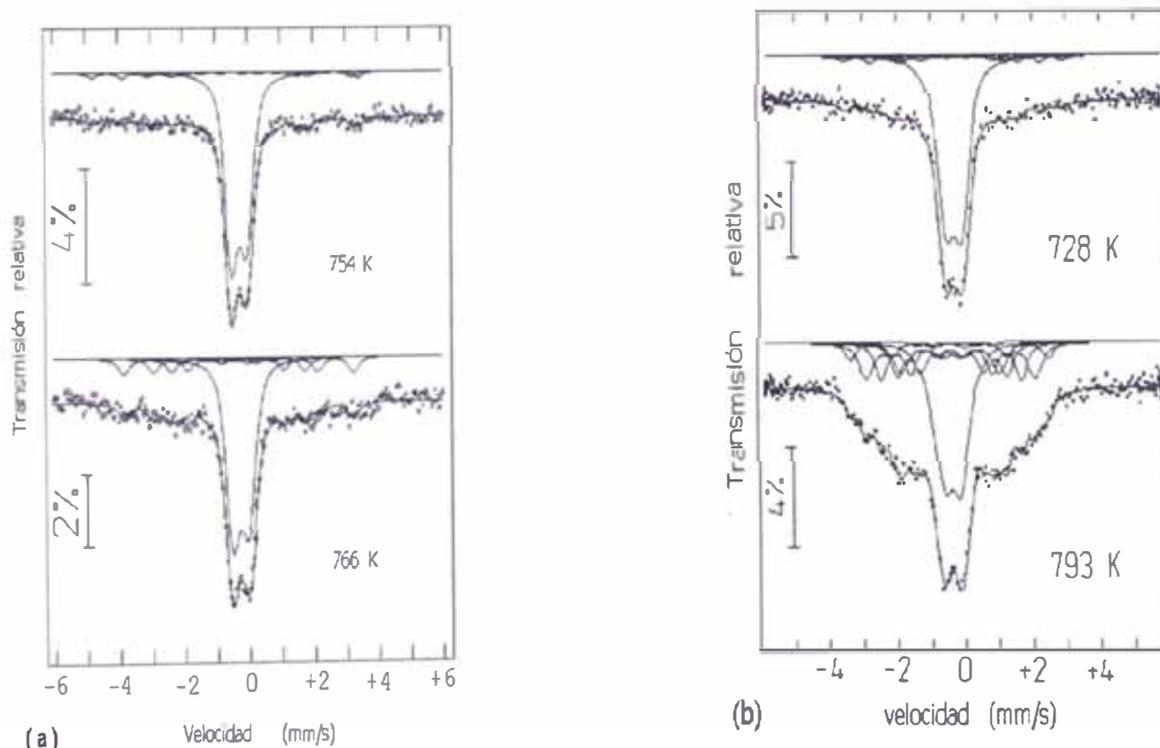


Figura 6.13 Espectros Mössbauer de  $FeSiBNb, X_2$  ( $X=V, Mo$ ) a) 4h para  $X=V$  y b) 2,75h para  $X=Mo$ .

Por otro lado, se observa que la cristalización crece más rápidamente ( $\frac{\Delta A\%}{\Delta T}$ ) para X = V que en X = Mo en los rangos de temperatura especificados.

La evolución del campo hiperfino medio durante el proceso de cristalización en las cuatro muestras inicialmente amorfas se muestra en la tabla 6.5 y en la figura 6.14.

Tabla 6.5 Campo hiperfino medio en las muestras FeSiCuBNb,X<sub>2</sub> (X = V, Mo, Nb, Zr) desde la fase amorfa inicial hasta el inicio de la cristalización.

X = Nb		X = V		X = Mo		X = Zr	
T(K)	Bhf(T)	T(K)	Bhf(T)	T(K)	Bhf(T)	T(K)	Bhf(T)
293	20,0(4)	293	21,1(2)	293	20,6(2)	293	20,5(2)
395	17,5(3)	348	19,3(2)	332	20,3(2)	373	18,8(3)
		380	18,4(2)	343	19,3(1)		
		409	17,5(1)	413	18,1(3)		
		454	15,8(1)	451	16,4(2)		
		492	14,9(3)	482	15,2(1)	473	17,5(3)
		531	12,5(1)	542	12,4(1)		
565	7,6(4)	562	11,3(2)	556	12,3(2)		
		599	7,8(2)	585	9,4(2)		
		619	4,5(4)	603	7,6(2)		
634	0	633	1,5(2)	636	3,2(2)	645	2,8(3)
650	0	638	0	654	0		
		700	0	700	0	736	0
730	0	754	5,2(4)	728	5,3(4)	750	0
763	9,1(5)		7,2(4)			772	0

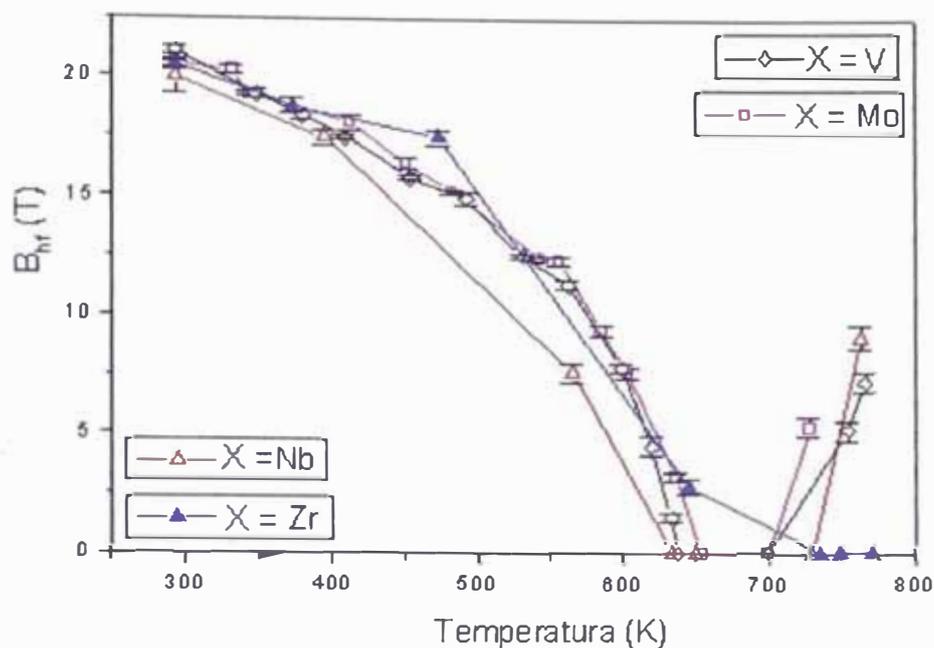


Figura 6.14 Campo hiperfino promedio de las muestras  $\text{FeSiCuBNb}_x\text{X}_2$  ( $X = \text{V}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Zr}$ ) desde la fase amorfa hasta la cristalización

A diferencia de la magnetización macroscópica, el comportamiento del campo hiperfino medio, dentro de los márgenes de error, parece no depender mucho de la sustitución parcial del Nb, hasta la zona paramagnética, según se aprecia en la figura 6.14 y la tabla 6.6.

Tabla 6.6 Temperaturas de Curie inicial ( $T_C$ ) y campo hiperfino medio de saturación en el amorfo inicial.

	X = Nb	X = Zr	X = Mo	X = V
$T_C$ (K)	600(10)	608(7)	619(10)	624(10)
$\langle B_{hf} \rangle$ (293K)	20,0(4)	20,5(2)	20,6(2)	21,1(2)

Por otro lado, el inicio de la cristalización está asociado al incremento rápido en el  $B_{hf}$ .

Para el caso  $X = \text{Mo}$  este proceso parece iniciarse a menor temperatura que para  $X = \text{Nb}, \text{Zr}$  y probablemente también para  $X = \text{V}$ . Este comportamiento, en los casos  $X = \text{Mo}, \text{Nb}$  y  $\text{Zr}$ , es concordante con las mediciones de magnetización macroscópica.

Las ligeras diferencias en el campo hiperfino medio de saturación  $\langle B_{hf}^X \rangle$   $B_{hf}^{Nb} \langle B_{hf}^{Mo} \langle B_{hf}^{Zr} \langle B_{hf}^V$  se observan aproximadamente en las Temperaturas de Curie  $T_c$  :  $T_c^{Nb} \langle T_c^{Zr} \langle T_c^{Mo} \langle T_c^V$  (ver Tabla 6.5)

En relación a la temperatura de inicio de la cristalización  $T_{i,X}$ , obtenida a partir del incremento rápido de la contribución magnética en los espectros Mössbauer se puede establecer la siguiente relación:  $T_{i,X}^V \langle T_{i,X}^{Mo} \langle T_{i,X}^{Nb} \langle T_{i,X}^{Zr}$  (ver Tabla 6.5). Esta secuencia corresponde a la que existe entre los radios atómicos de los átomos de los elementos refractarios:  $R_{at}^V \langle R_{at}^{Mo} \langle T_{at}^{Nb} \langle T_{at}^{Zr}$  y coincide con las mediciones efectuadas en muestras del mismo tipo por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) [10].

### 6.3 CARACTERIZACIÓN MICROSCÓPICA. ESTRUCTURA ATÓMICA Y MAGNÉTICA DE LA NANOESTRUCTURA.

A fin de obtener información más detallada sobre el ordenamiento atómico y magnético de los nanocristales de  $\alpha$ -Fe(Si) inmersos en la matriz amorfa residual, analizamos la evolución de los campos hiperfinos en los diferentes sitios de Fe en función de la temperatura.

#### 6.3.1 ESTRUCTURA ATÓMICA Y MAGNÉTICA A LA TEMPERATURA AMBIENTE

Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente (293 K), correspondientes a las nanoestructuras magnéticas producidas en el tratamiento térmico al llevar las muestras hasta la temperatura de cristalización se muestran en la figura 6.15, y los resultados del ajuste correspondiente en la tabla 6.6.

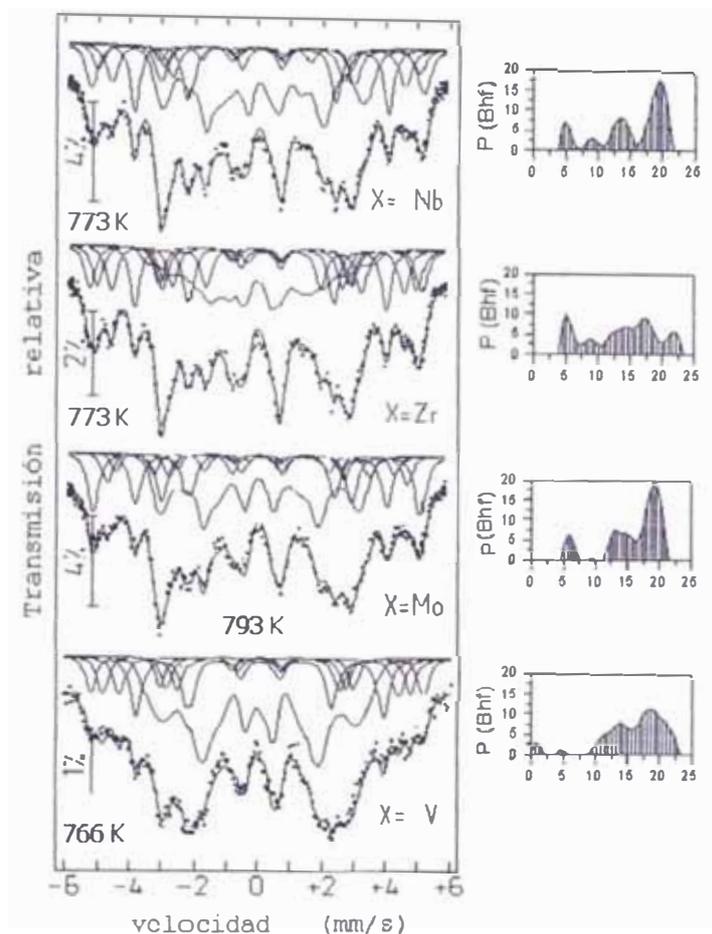


Figura 6.15 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de  $\text{FeSiCuBNb}_1\text{X}_2$ , y su correspondiente distribución de  $B_{\text{hf}}$  en el material amorfo residual.

Extraída la contribución cristalina, que se discutirá más adelante, se observan diferencias sustanciales en la forma de la distribución de los campos hiperfinos en comparación con la distribución obtenida para el material amorfo residual.

En primer lugar, la forma de la distribución del  $B_{\text{hf}}$  es muy diferente a la del material amorfo inicial (*as cast*). Mientras que en éste se podían observar sólo dos picos anchos dominantes, uno alrededor de 21 T y otro más pequeño alrededor de 10 T, en el caso del material amorfo residual se observan más distribuciones dependiendo de X. En el material

de referencia ( $X = \text{Nb}$ ) se observan tres picos estrechos alrededor de 9T, 13T y 18 T con intensidades crecientes en dicho orden y otro alrededor de 5 T. En el caso  $X = \text{Zr}$  se observa una distribución más uniforme. Para  $X = \text{Mo}$  se pueden distinguir tres picos alrededor de 6T, 13T y 19T. Finalmente, para  $X = \text{V}$  la presencia de picos anchos alrededor de 13T y 18T recuerdan a los del material amorfo inicial, pero con pequeñas componentes a bajo campo hiperfino.

En la tabla 6.7 se muestra el valor medio de los campos hiperfinos  $\langle B_{\text{hf}}^r \rangle$  en el material amorfo residual para cada X

Tabla 6.7 Campos hiperfinos de los sitios de Fe en la nanoestructura de  $\text{FeSiCuBNb}_1\text{X}_2$  a 293 K indicando la temperatura de recocido ( $T_r$ ) y la fracción cristalina ( $f_{\text{crist}}$ )

$\langle B_{\text{hf}} \rangle$ (T)	X = Nb	X = Zr	X = Mo	X = V
	$T_r = 773$ K $f_{\text{crist}} = 57,6\%$	$T_r = 793$ K $f_{\text{crist}} = 68,3\%$	$T_r = 793$ K $f_{\text{crist}} = 59,4\%$	$T_r = 766$ K $f_{\text{crist}} = 49,3\%$
Superestructura DO <sub>3</sub>				
A4	18,2(5)	19,2(5)	20,8(3)	20,8(3)
A5	24,5(3)	24,3(3)	24,3(1)	23,8(3)
A6	28,4(2)	28,3(3)	27,0(2)	26,9(2)
A7	30,9(3)	30,8(2)	29,0(1)	29,7(3)
A8-D	32,7(3)	32,7(3)	31,6(3)	32,0(5)
Am resid. $\langle B_{\text{hf}}^r \rangle$ T	15,3(3)	13,5(3)	16,0(2)	16,4(3)
$\langle \delta \rangle$ mm/s	-0,16	-0,13	-0,12	0,12
$\theta$ (°)	68(2)	70(3)	58(2)	68(1)
Nanoestructura	22,4(3)	22,3(3)	22,7(3)	21,2(4)

En esta Tabla observamos también la evidencia de un ligero cambio en la textura magnética del material amorfo residual respecto al material amorfo inicial. En efecto, como consecuencia del ajuste se constata una disminución del ángulo  $\theta$ , mostrado en la figura 6.16, entre la dirección de la radiación incidente, perpendicular al plano de la muestra, y la dirección de anisotropía magnética. Esto sugiere que como consecuencia de la cristalización, los momentos magnéticos tienden a modificar su orientación alejándose un poco más del plano de la muestra respecto al material amorfo inicial.

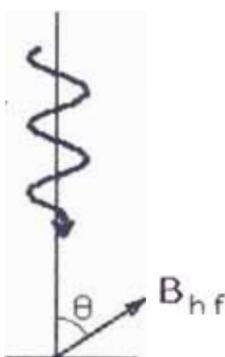


Figura 6.16 Ángulo  $\theta$  entre la dirección de la radiación  $\gamma$  y el campo hiperfino del Fe

### 6.3.2 COMPORTAMIENTO FERROMAGNÉTICO DE LAS NANOESTRUCTURAS

Al elevar la temperatura de la nanoestructura, los espectros Mössbauer en las figuras 6.17 muestran la disminución de la intensidad de los picos correspondientes tanto a los nanocristales como al material amorfo residual, esto último se aprecia en la distribución – cada vez menor – de campos hiperfinos  $\gamma$ , de otro lado, la progresiva disminución de los campos hiperfinos asociados a los sitios nanocristalinos.

La presencia del doblete central muestra la proximidad de la fase paramagnética, en la que cesan las interacciones entre todos los momentos magnéticos: primero entre los momentos gigantes de los nanocristales y los del material amorfo residual, y luego entre los momentos al interior de los nanocristales.

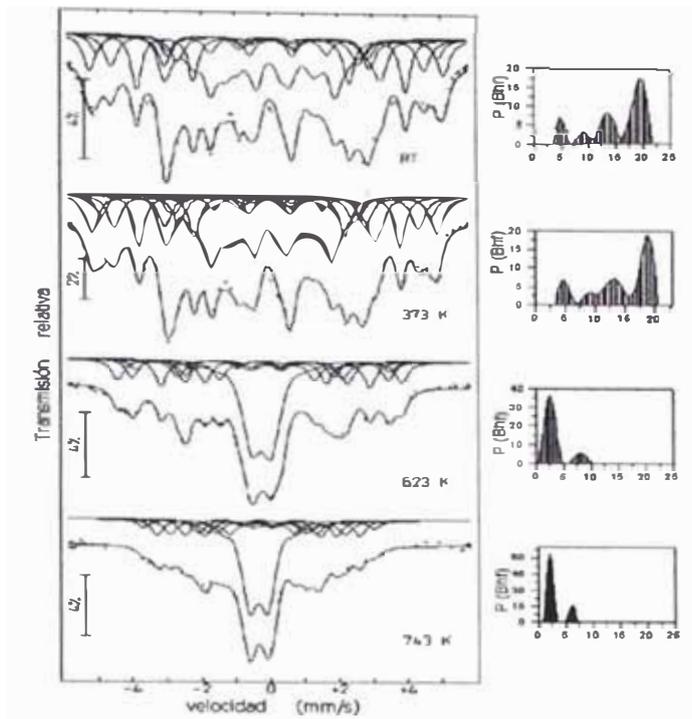


Figura 6.17 (a) Espectros Mössbauer de la muestra nanocrystalina con X = Nb.

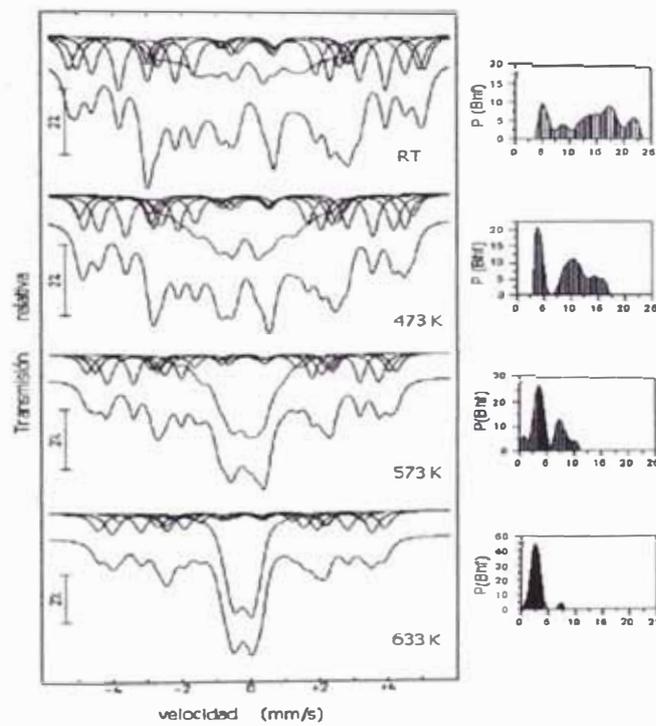


Figura 6.17 (b) Espectros Mössbauer de la muestra nanocrystalina con X = Zr

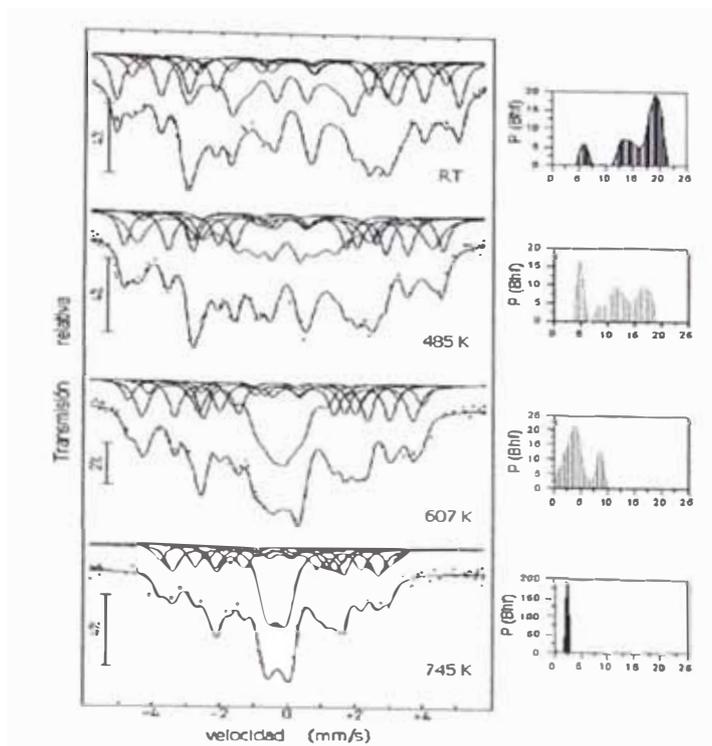


Figura 6.17 ( c ) Espectros Mössbauer de la muestra nanocristalina con  $X = \text{Mo}$

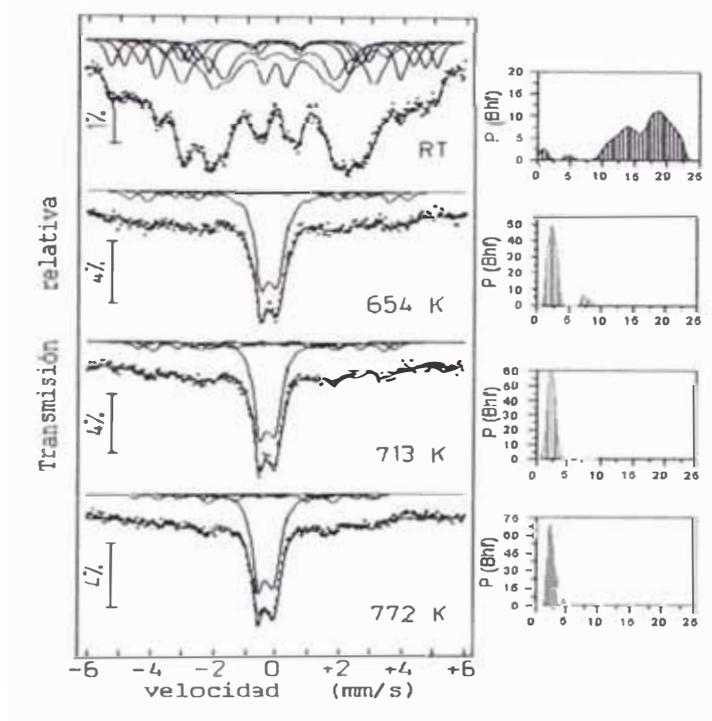


Figura 6.17 (d) Espectros Mössbauer de la muestra nanocristalina con  $X = \text{V}$

Tabla 6.8 Campos hiperfinos medios en los sitios de Fe (cristalino + amorfo residual) en la nanoestructura  $\text{FeSiBCuNb}_1\text{X}_2$

X = Nb		X = Zr		X = Mo		X = V	
T (K)	$B_{\text{hf}}$ (T)	T (K)	$B_{\text{hf}}$ (T)	T (K)	$B_{\text{hf}}$ (T)	T (K)	$B_{\text{hf}}$ (T)
293	22,4(3)	293	22,3(3)	293	22,7(3)	293	21,2(4)
373	21,3(3)	520	16,7(2)	485	20,3(3)	352	20,2(3)
473	19,3(2)	580	13,4(2)	551	18,4(2)	654	11,4(3)
573	15,9(4)	645	9,7(3)	607	16,5(2)	713	9,6(2)
623	14,5(3)	720	8,7(2)	662	15,1(3)	772	8,3(2)
673	13,1(3)			700	13,6(3)		
743	10,4(3)			752	10,5(2)		
763	9,1(4)			793	9,5(3)		

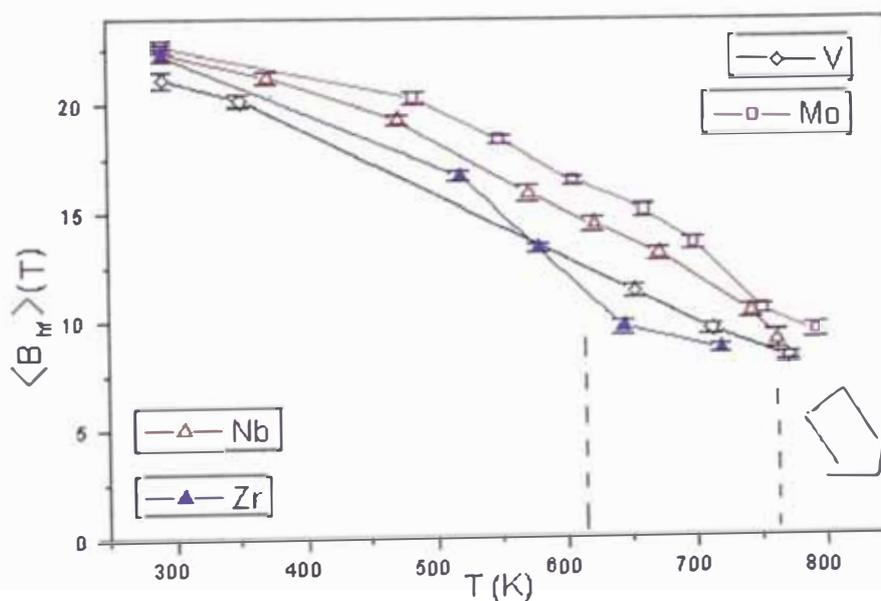


Figura 6.18 Campo hiperfino medio de las nanoestructuras en función de la temperatura de tratamiento.

A partir de los valores del campo hiperfino medio  $\langle B_{\text{hf}} \rangle$  de la nanoestructura, mostrados en la Tabla 6.8 y representados gráficamente en la figura 6.18, podemos observar que:

- a) En general, la nanoestructura tiene mayor campo hiperfino medio  $\langle B_{hf} \rangle$  que el material amorfo inicial. En el rango de temperatura estudiado dicho campo disminuye manteniendo la siguiente relación  $\langle B_{hf}^{Mo} \rangle > \langle B_{hf}^{Nb} \rangle > \langle B_{hf}^V \rangle$ . El caso  $X = Zr$  presenta dos anomalías, una en la zona de la transición Ferro-Para del material amorfo inicial donde se observa una disminución rápida del  $B_{hf}$  y la otra es visible a la temperatura ambiente donde es posible observar que la saturación del campo hiperfino requiere de más bajas temperaturas, a diferencia de los otros casos donde a esta temperatura ya alcanzaron o están muy cerca del valor máximo del campo hiperfino. Este comportamiento indicaría un mayor desacople magnético entre el amorfo residual y los nanocristales en esta muestra.
- b) La temperatura de Curie, obtenida por extrapolación del campo hiperfino, se puede estimar en  $850 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ , temperatura cercana a la obtenida por magnetización macroscópica. Este incremento significativo (en más de 200K), con relación al material amorfo inicial, depende muy poco del elemento de sustitución X.
- c) Al comparar los resultados obtenidos por espectroscopia Mössbauer y por magnetización macroscópica (figuras 6.8 y 6.17) en relación a las nanoestructuras, se concluye que: si bien la magnetización depende apreciablemente del elemento que sustituye parcialmente al Nb, el campo hiperfino de los sitios de Fe muestra menos diferencias.
- d) En la figura 6.19 se muestra la evolución térmica de los  $\langle B_{hf} \rangle$  en los cinco sitios de Fe en la estructura  $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$  y para los cuatro casos de sustitución X. Dentro de los errores experimentales, todos los sitios tienen igual comportamiento térmico, sugiriendo que la naturaleza (estructura y composición) de los cristalitas es la misma.

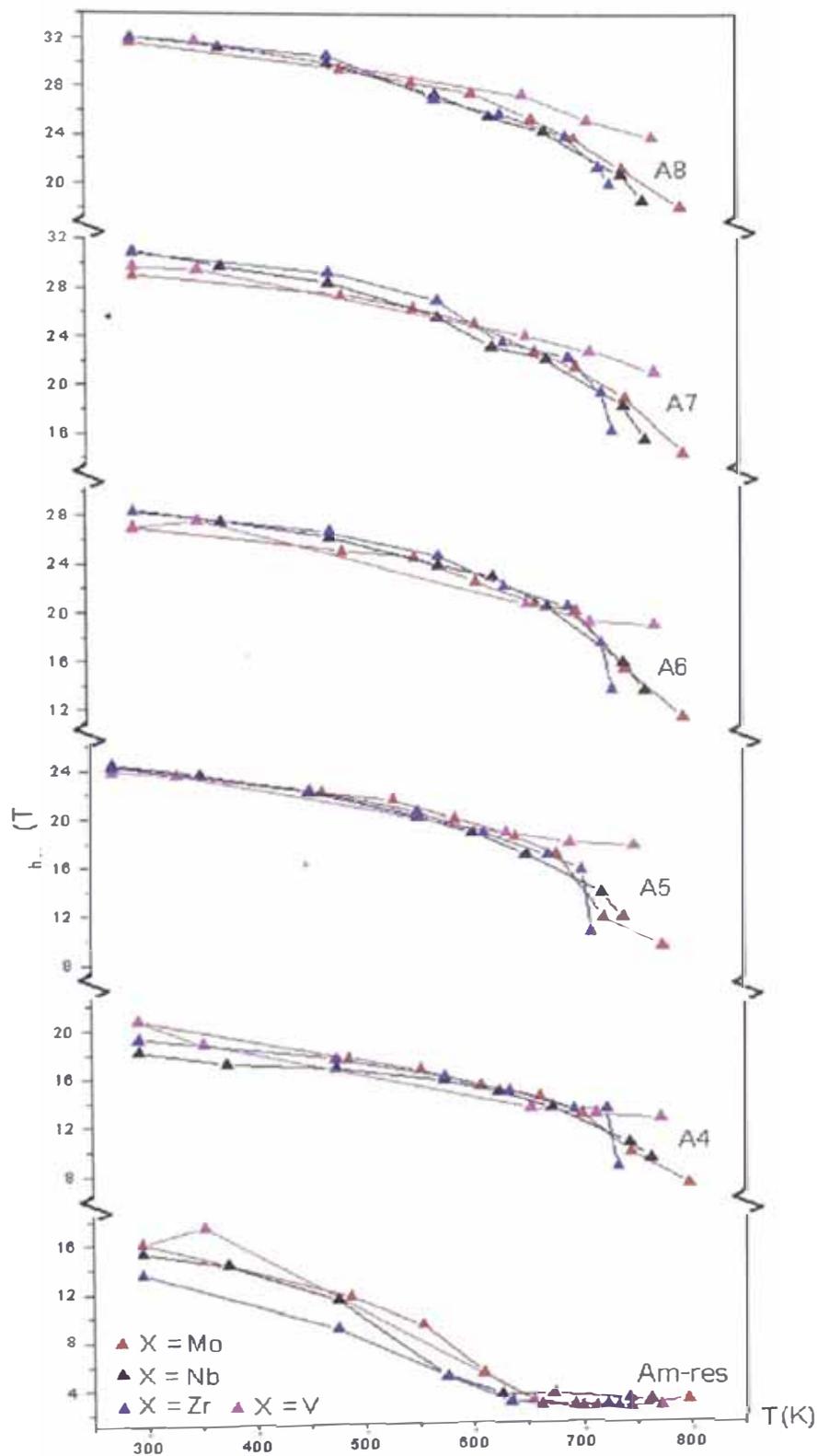


Figura 6. 19 Campos hiperfinos medios *in situ*, de los cinco sitios de Fe en la superestructura  $\text{DO}_3$ , y del material amorfo residual en la nanoestructura, a diferentes temperaturas de tratamiento.

- e) Especial consideración merece la evolución térmica del campo hiperfino medio  $\langle B_{\text{hf}}^r \rangle$  del material amorfo residual. En primer lugar se puede apreciar que este campo es inferior al de los correspondientes a los sitios cristalinos. Sin embargo es muy interesante verificar que la temperatura de transición Ferro-Para de esta fase intercrystalina, no sólo es casi independiente de X (620 K – 650 K), sino que es sorprendentemente muy cercana a la correspondiente del material amorfo residual (640 K). Por otro lado, el campo hiperfino de saturación es bastante inferior a los valores obtenidos en los diferentes sitios de Fe de los cristales, indicando la presencia de átomos X (Nb, Zr, V, Mo) en la estructura del amorfo residual.
- f) La fracción porcentual cristalizada (%) mostrada en la figura 6.20 que no evoluciona con la temperatura (nanocristales estables), también depende poco de la sustitución pudiendo establecerse la siguiente relación:  $\%(\text{Nb}) \leq \%(\text{Mo}) \leq \%(\text{Zr})$ . Sin embargo, es necesario señalar que el porcentaje cristalizado es muy dependiente de la temperatura de cristalización ( $T_X$ ), estos datos presentados para  $X = \text{V}$  probablemente no se pueden comparar con los otros casos (Nb, Mo Zr) en razón que la  $T_X$  obtenida no se encuentra en la misma ubicación relativa entre  $T_{i,X}$  y  $T_{p,X}$  del pico tomado mediante DSC en las otras muestras.

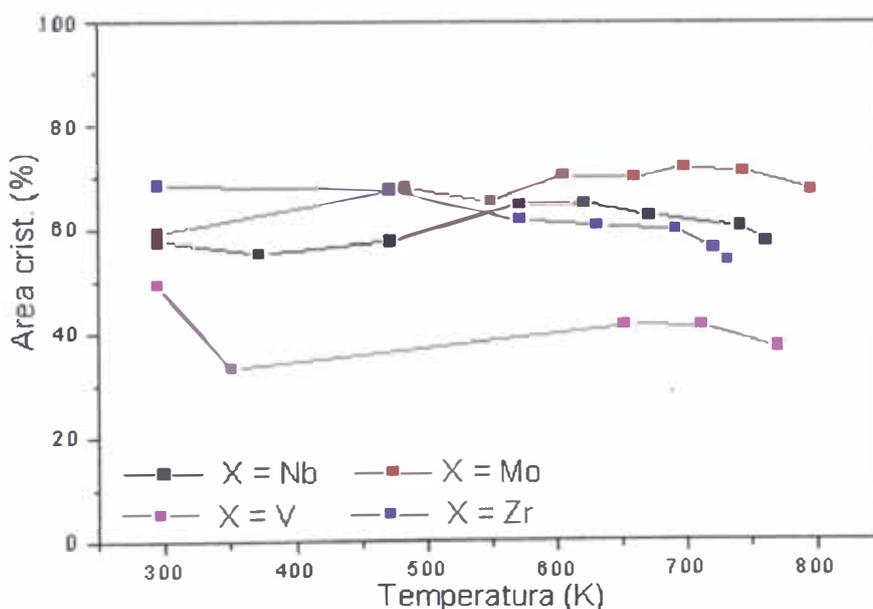


Figura 6.20 Áreas cristalinas de las muestras de las nanoestructuras en el tratamiento térmico.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES.

El objetivo central del presente trabajo fue el de aportar nuevos conocimientos sobre el origen de las excelentes propiedades magnéticas blandas (alta magnetización de saturación, alta  $T_C$ , alta permeabilidad magnética y baja coercitividad) en aleaciones nanocristalizadas de composición  $\text{FeSiBCu}_1\text{Nb}_1\text{X}_2$  ( $X = \text{V}, \text{Mo}, \text{Zr}$ ), respecto a los del sistema de referencia con  $X = \text{Nb}$  – materiales amorfs iniciales en los cuales se ha sustituido parcialmente átomos de Nb por átomos de otros materiales refractarios –.

Para este fin se ha efectuado un estudio sistemático *in situ*, del proceso de nanocristalización y de las propiedades magnéticas del material resultante (cristales magnéticos de dimensiones nanométricas inmersos en una matriz amorfa residual también magnética), utilizando técnicas de investigación que proporcionan información complementaria, una de carácter macroscópico o global (magnetometría de muestra vibrante), y otra de carácter microscópica o local (espectroscopia Mössbauer).

Las principales informaciones obtenidas son:

1. Únicamente la sustitución parcial por  $X = \text{Mo}$  la temperatura de inicio de la cristalización baja en 50 K respecto a los otros elementos que sustituyen parcialmente al Nb.
2. La sustitución de Nb por átomos de materiales refractarios  $X = \text{Zr}, \text{Mo}, \text{V}$  incrementa en todos los casos, la magnetización de saturación de la nanoestructura resultante en relación al sistema de referencia ( $X = \text{Nb}$ ), siendo el caso  $X = \text{Zr}$  el mejor (50 % mayor), aunque la saturación se alcanza por debajo de la temperatura ambiente. El caso con  $X = \text{Mo}$  parece ser la mejor alternativa con relación a la magnetización de saturación a esta temperatura.
3. La sustitución no modifica la temperatura de Curie  $T_C$  del material amorfo inicial.

4. La composición y estructura de los nanocristales formados, ( $\alpha$ -Fe(Si) con superestructura  $DO_3$ ), es independiente de la sustitución. De la misma manera nuestros resultados sobre la distribución de los campos hiperfinos, muestra que la textura magnética del amorfo residual es fundamentalmente la misma cuando se sustituye Nb por Mo, Zr, V, salvo por una tendencia a una ligera reorientación de campo hiperfino respecto al plano de la muestra. Este cambio es más importante en el caso  $X = Mo$ .
5. A pesar de la redistribución de los átomos de Fe tanto en los nanocristales como en el material amorfo residual, con alto grado de cristalización ( 60% - 70 % de fracción cristalina), el material amorfo residual mantiene un alto campo hiperfino de saturación correspondiente a entornos del Fe – B con presencia de átomos refractarios. Sorprendentemente su  $T_C$  es prácticamente la misma que la del material amorfo inicial.
6. Teniendo en cuenta lo conocido hasta la fecha, estos resultados nos permiten conocer mejor el proceso de nanocristalización, efectuar algunas recomendaciones sobre la composición del material de base para lograr aún más extraordinarias propiedades magnéticas blandas (*soft*) e ilustrar un mejor esquema de la nanoestructura como se indica en la figura 7.1
  - a) Se ratifica el rol esencial del orden a corta distancia impuesto por los átomos metaloides: los entornos (Fe-Si) dan origen a los cristales y los entornos Fe-B al material amorfo residual, independientemente de la sustitución del Nb por X.
  - b) Recordando el rol catalizador del Cu para la formación del  $\alpha$ -Fe(Si) y el rol limitador del Nb en el tamaño de los cristales, sería interesante efectuar una sustitución parcial del tipo  $FeSiBCu_1 Nb_1 (Zr_1 Mo_1)$  puesto que con  $X = Zr$  se logra una alta magnetización a temperatura ambiente pero no se alcanza la magnetización de saturación o estabilización térmica de la magnetización, y con  $X = Mo$  la magnetización no es la más alta pero se satura a temperatura ambiente.

Finalmente es posible también efectuar algunas recomendaciones para realizar estudios experimentales más sistemáticos que permitan precisar aspectos tales como:

- El posible cambio en la textura magnética del material amorfo residual con la sustitución, especialmente en el caso  $X = \text{Mo}$ .
- El aparente mayor cambio del paso al estado paramagnético en el material amorfo residual en el caso  $X = \text{Zr}$  (que se manifiesta en una rápida disminución de la magnetización macroscópica y del campo hiperfino) que en los demás casos.
- Las evidencias de diferencias en el tamaño medio de grano de los nanocristales, particularmente en el caso de  $X = \text{Zr}$ , efecto que podría estar asociado al problema anterior.

Estos conocimientos pueden permitir disminuir la coercitividad aumentando la permeabilidad inicial y mejorar las propiedades mecánicas, tal como se está vislumbrando actualmente en sistemas sin Cu y/o Si FeZrB, FeCoBNb.

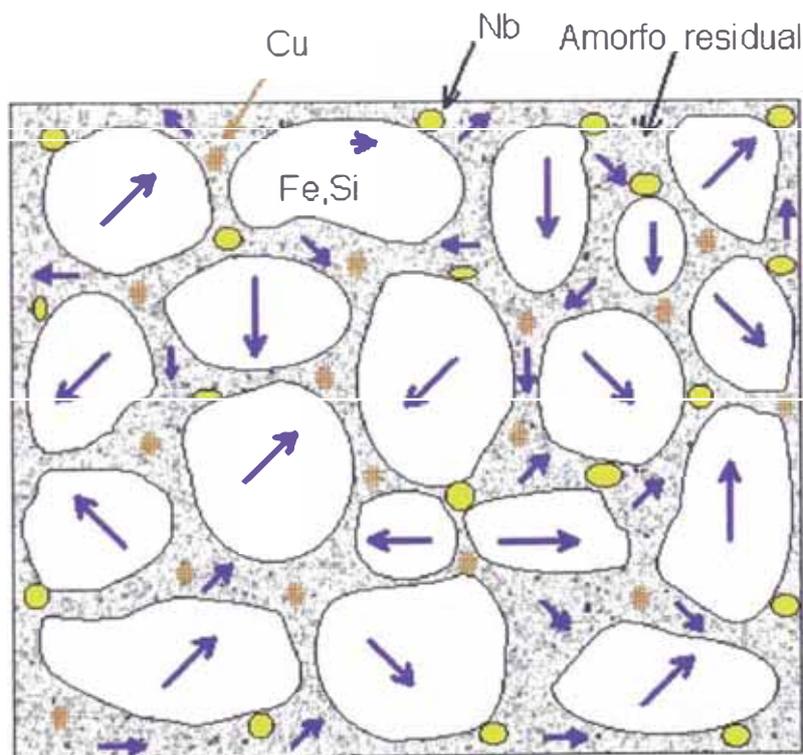


Figura 7.1 Esquema de la nanoestructura mostrando los momentos magnéticos de los nanocristales y del amorfo residual.

## Bibliografía

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma, and K. Yamauchi. *New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure*. J. Appl. Phys. (1988) 64(10).
2. Herzer, Giselber *Nanocrystalline Soft Magnetic Materials*. Phys. Scripta Vol. T49, (1993) 307-314.
3. Gupta, Ajay. Bhagat, Neeru and Principi G. *Mössbauer study of magnetic interactions in nanocrystalline  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{16.5}B_6$* . J. Phys. :Condens. Mater 7 (1995) 2237- 2248 Printed in UK.
4. P. Gloria, I. Orue, M.I. Fernández Gabriela and J.M. Barandiarán *Magnetic and Mössbauer Study of amorphous and nanocrystalline  $Fe_{86}Zr_7Cu_1B_6$  alloys*. IEEE Transactions on magnetics, Vol 29, Nº 6, November 1993.
5. I. Navarro, A. Hernando, M. Vásquez, Seong-Cho Yu *Mössbauer spectroscopy in nanocrystalline alloy  $Fe_{88}Zr_7B_4Cu_1$* . J. Magn. Magn. Mater. 145(1995) 313-318.
6. D. Aliaga Guerra, I. Iarella, M.B. Fontes, I. Storvanek, A. P. Guimaraes. *NMR Study alloy  $Fe_{73.5}Si_{13.5}Cu_1B_9Nb_3$* . J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 435-436.
7. K. HONO. K. HIRAGA, Q WANG, A. INOUE, and T. SAKURAY. *The microstructure evolution of a  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$  nanocrystalline soft magnetic material*. Acta Metal Matter Vol 40 Nº 9 (1992) pp. 2137-2147.
8. J. Sitek, J. Lipka, M. Miglierini, I. Toth *Role of Nb content in nanocrystals*. J. Magn. Magn. Mater. (1995) 140-144.
9. J. D. Ayers, V.G. Harris, J. A. Sprague, and W. T. Elam *On the rol of Cu and Nb in the formation of nanocrystals in amorphous  $Fe_{73.5}Nb_3Cu_1Si_{13.5}B_9$* . Appl. Phys. Lett. 64(8), 21 February 1994
10. Borrego Moro, Josefa M<sup>a</sup> *Efectos composicionales en la nanocrystalización de aleaciones FeSiB-CuNb*. Tesis para optar el grado de doctor en física. Universidad de Sevilla. Departamento de física de la Materia Condensada. Sevilla 1998.
11. J.M.Borrego, V. Peña Rodríguez and Conde *Mössbauer Study of nanocrystallization of amorphous system  $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Cu_1Nb_1X_2$  with  $X = Nb, Mo, V$  and Zr*. Hyperfine Interactions 110 (1977) 1-6
12. Derek Craik *Magnetism: Principles and Appilcations*. John Wiley & Sons 1995

13. Neil W. Ashcroft N. David Mermin *Solid State Physics* Saunders College Publishing International Edition 1988
14. J. Winter *Magnetic Resonance in metals* Oxford University Press 1971.
15. C. Kittel *Introduction to solid State Physics* John Wiley & Sons, Inc. 1976. 5<sup>th</sup> Edition
16. R. C. O. Handley *Physics ferromagnetic amorphous.*
17. K. Handrich, Phys. Status Solidi B 53, K 17 (1972)
18. Richard Boll *Soft Magnetic Metals and Alloys Materials Science and Tecnology* Eds R.W. Cahn, P Haasen and E.J. Kramer vol 38 Part II VCH.
19. R.M. Bozorth *Magnetism* Bell TELEPHONE SYSTEM Technical Publications Encyclopaedia Británica Pages 636-667 1958.
20. Yoshiro Kakehashi, Hiroshi Tanaka, *Theory of magnetism in amorphous transition metals and alloys. Chapter one of the magnetism of amorphous metal and alloys.* Editors J.A. Fernandez Baca and Wai-Yim Ching. World Scientific Publishing Co Pte. Ltd 1995
21. Gleiter, H. *Nanocrystalline Solids* J. Appl. Cryst. (1991) 24, 79-90.
22. J. Y. Yang, J. S. Wu, T. J. Zhan, K Cui *Multicomponent mechanical alloying of Fe-Cu-Nb-Si-B* J. Alloy. Compd. 265 (1998) 269-272
23. Livio Buttezzati and Marcelo Baricco *Grow of crystals from amorphous alloys.* Philos Mag B, 1993, Vol 68, N<sup>o</sup>, 813-824.
24. G. Barault, L. Rohr and J.M. Greneche *Magnetic texture in splat-cooled metglasses investigated by Mössbauer spectroscopy.* J. Magn. Magn. Mater. 128 (1993) 258-266
25. Simon Foner *Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer.* Rev. Sci. Instrum. Volume 30 November 1959 548-557
26. R.A. Brandt, unpublished NORMOS programs.
27. J.M. Greneche *La espectroscopia Mössbauer aplicada al estudio de los sistemas metálicos amorfos* Laboratoire de Physique des Materiaux, URA n<sup>o</sup> 807 CNRS. Université du Maine.
28. T. Pradel, N Clavaguera, J. Zhu, M. T. Clavaguera Mora, J Phys: Condens Matter 7 (1995) 4129

29. Rixecker, Georg Schaaf, Peter and Gonser Ulrich. *Crystallization behavoir of amorphous  $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$* . J. Phys.: Condens. Mater 4 (1992) 10295- 10310. Printed in UK.
30. M. Miglierini; J. Phys: Condens Matter 6 (1994) 1431.
31. G. Hampel, A. Pundt and Hesse *Crystallization of  $Fe_{73.5} Si_{13.5}Cu_1B_9Nb_3$* : Structure and kinetics examined by x-ray diffraction and Mössbauer Effect Spectroscopy J. Phys.: Condens. Matter 4 (1992) 3195-3214 Printed in UK.
32. Junior Laboratorio Experiment 13 *Mössbauer Spectroscopy* Massachusets Institute of Tecnology 1998.
33. Gibb, T. C. *Principles of Mössbauer Spectroscopy* A. Hlsted Press Book John Wiley & Sons New York 1976.
34. Bhide V. G. *Mössbauer Spectroscopy* Mc Graw Hill 1973.