



T1 2000/25

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

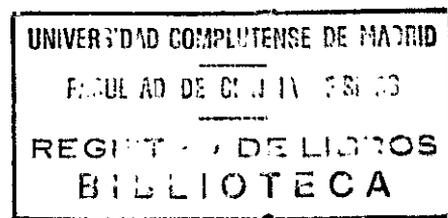
INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO
LABORATORIO SALVADOR VELAYOS

**Propiedades magnéticas y magnetoelásticas de aleaciones
amorfas y nanocristalinas ricas en hierro.**

memoria presentada por

Juan Manuel Arcas Guijarro

para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas
por la



N.º REGISTRO 28692

Universidad Complutense de Madrid

Madrid, Abril de 2000

Indice

Dedicatoria

Agradecimientos

Indice

Capítulo 1: Introducción	1
1.1 Propiedades magnéticas de materiales nanocristalinos	1
1.2 Materiales magnéticamente blandos	5
1.3 Descripción de esta memoria	8
1.4 Referencias	10
Capítulo 2: Técnicas Experimentales	11
2.1 Técnicas de obtención de muestras	11
2.1.1 Enfriamiento ultrarrápido	11
2.1.2 Descripción de la técnica de “Melt spinning”	12
2.1.3 Tratamientos térmicos	14
2.2 Técnicas de caracterización magnética	15
2.2.1 Medidas Inductivas	15
2.2.2 Coercímetro de Förster	17
2.2.3 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)	20
2.3 Medidas magnetoelásticas. Banda extensiométrica	24
2.4 Observación de dominios magnéticos por efecto Kerr	27
2.5 Difracción de Rayos X	30
2.5.1 Determinación de fases cristalinas	32
2.5.2 Estimación del tamaño de grano	32
2.5.3 Determinación del parámetro de red	35
2.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	36

2.7 Referencias	37
Capítulo 3: Magnetostricción de muestras nanocristalinas de composición FeSiBNbCu	38
3.1 Introducción	38
3.1.1 Aleaciones nanocristalinas de composición FeSiBNbCu	38
3.1.2 Magnetostricción en aleaciones nanocristalinas ricas en hierro	39
3.2 Descripción de las muestras	41
3.3 Caracterización estructural	41
3.3.1 Difracción de rayos X	42
3.3.2 Medidas termomagnéticas	44
3.4 Medidas magnetoelásticas	48
3.5 Medidas magnéticas	53
3.6 Discusión de los resultados	55
3.6.1 Valores de la magnetostricción de saturación y del campo coercitivo	55
3.6.2 Fluctuaciones espaciales de la magnetostricción	57
3.7 Referencias	65
Capítulo 4: Campo coercitivo a baja temperatura en nanocristales de composición FeZrBCu	66
4.1 Introducción	66
4.1.1 Aleaciones nanocristalinas de composición FeZrBCu	66
4.1.2 Anisotropía cristalina en nanocristales ricos en hierro	67
4.2 Descripción de las muestras	73
4.3 Calorimetría diferencial de barrido	74
4.4 Difracción de rayos X	74
4.4.1 Muestras de composición Fe ₈₅ Zr ₇ B ₆ Cu ₂	75

4.4.2 Muestras de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$	81
4.5 Medidas magnéticas a alta temperatura y temperatura ambiente	82
4.6 Medidas magnéticas a baja temperatura	90
4.6.1 Muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$	91
4.6.2 Muestras de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$	94
4.7 Estructura de dominios de la muestra $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$	96
4.8 Discusión de los resultados	99
4.8.1 Anisotropía efectiva en sistemas heterogéneos	99
4.8.2 Dependencia del campo coercitivo a 300 K con la temperatura de tratamiento	106
4.8.3 Evolución térmica del campo coercitivo	112
4.9 Referencias	119
Capítulo 5: Termorremanencia anómala en aleaciones amorfas de composición FeZr(BCu)	121
5.1 Introducción	121
5.2 Descripción de las muestras	126
5.3 Caracterización estructural	127
5.4 Medidas magnéticas	128
5.5 Medidas de magnetostricción	134
5.6 Discusión de los resultados	137
5.7 Referencias	145
Capítulo 6: Conclusiones y futuros trabajos	147
6.1 Conclusiones finales	147
6.2 Futuros trabajos	149

Capítulo 1

Introducción

El objeto de la presente memoria es el estudio de algunas aleaciones amorfas y nanocristalinas ricas en hierro. Este capítulo muestra brevemente el interés de estos sistemas desde dos puntos de vista. Por un lado, este tipo de materiales se incluye en las llamadas nanoestructuras, cuyo estudio es de la máxima actualidad dentro de la Física del Estado Sólido, por las razones que se exponen a continuación. Por otro lado, los nanocristales ricos en hierro presentan excelentes características magnéticas blandas, que los hacen interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones.

1.1 Propiedades magnéticas de materiales

nanocristalinos

El término nanoestructuras describe a los materiales en los que la estructura está definida por longitudes características cuya escala es de 1 a 100 nanómetros (nm). En los materiales nanocristalinos, esta longitud característica es el tamaño de grano cristalino. En contraste, en las aleaciones metálicas comunes, que se obtienen mediante el enfriamiento lento de una aleación fundida (con ritmos de enfriamiento inferiores a 10^3 Ks^{-1}), el tamaño de grano es del orden de micras o de milímetros. Por esta razón, los materiales nanocristalinos se obtienen mediante una gran cantidad de técnicas no convencionales tales como pulverización catódica, aleado mecánico, evaporación, precipitación de aleaciones de metales inmiscibles o cristalización parcial de aleaciones amorfas.

El tipo de estructura obtenido tiene dos efectos sobre las propiedades físicas, y en particular sobre las propiedades magnéticas, de estos materiales [1]:

En primer lugar, las longitudes estructurales características o longitudes de correlación estructural, tales como el tamaño de grano o la distancia entre granos, son del orden de algunas longitudes físicas relevantes, entre las que figuran las siguientes:

1. La longitud de canje, L_{ex} , es el diámetro de partícula por encima del cual la energía magnetostática correspondiente a una imanación uniforme es menor que la energía de canje necesaria para desimanar la partícula. Por tanto, para un diámetro de partícula $d < L_{ex}$ la partícula será un monodominio. L_{ex} se define como,

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S^2}} \quad (1.1)$$

donde M_S es la imanación de saturación y A es la constante de rigidez del canje. En el Fe, $L_{ex} = 2.8$ nm.

2. La longitud de correlación del canje, L , es la distancia a la que se propaga una fluctuación local en el alineamiento de los espines. L se define como,

$$L = \sqrt{\frac{A}{k}} \quad (1.1)$$

siendo k la constante de anisotropía. Para el Fe $L = 18$ nm. Cuando el diámetro de partícula es menor que L no es favorable la división en dominios magnéticos y la partícula será monodominio incluso si $d > L_{ex}$. Por tanto, el diámetro crítico por debajo del cual la partícula es monodominio será el mayor entre L y L_{ex} .

3. El diámetro crítico superparamagnético de una partícula esférica es el diámetro por debajo del cual la energía térmica supera a la energía de anisotropía. Aquellas partículas cuyo diámetro sea menor que el crítico no podrán retener su

estado de imanación durante el tiempo de medida. Para un tiempo de medida típico de 100 segundos, el diámetro crítico superparamagnético se define como,

$$d_c = \left(\frac{50k_B T}{k} \right)^{1/3} \quad (1.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y k la constante de anisotropía. En el Fe a temperatura ambiente este diámetro es del orden de 15 nm.

4. El recorrido libre medio de los electrones es la distancia media que estos recorren entre dos colisiones. En el Cu, esta distancia es del orden de 30 nm a temperatura ambiente ó 300 nm a 77 K.

Como puede verse, las longitudes magnéticas pueden ser modificadas mediante la composición de las fases presentes o gracias a su dependencia térmica. Cuando alguna de estas longitudes magnéticas supera una determinada longitud de correlación estructural, se producirán cambios drásticos en las propiedades macroscópicas relacionadas con la primera. Por lo tanto, en este tipo de sistemas pueden observarse grandes variaciones de las propiedades magnéticas con la temperatura o con las condiciones de fabricación, ya que de estas dependen las longitudes estructurales características. A continuación se enumeran algunos ejemplos:

1. En un sistema de partículas aisladas, el campo coercitivo varía con el tamaño de grano de la siguiente forma: Al aumentar el diámetro de las partículas a una temperatura fija, el campo coercitivo es nulo por debajo del tamaño crítico superparamagnético, aumenta hasta alcanzar un máximo en el tamaño crítico monodominio y luego disminuye monótonamente [2]. Esta evolución es de gran importancia desde el punto de vista de la ingeniería de materiales ya que aquellas aplicaciones que requieran una elevada coercitividad requerirán materiales formados por partículas monodominio de alta anisotropía. Por ejemplo, los medios de grabación magnética longitudinales, que pueden encontrarse en los discos duros de los ordenadores, son materiales

nanocristalinos. En éstos, la información se escribe en forma de bits que físicamente se corresponden con zonas imanadas a lo largo de una dirección o de la opuesta. El proceso de grabación y lectura de la información requiere que las fronteras entre los bits sean lo más rectas posibles, por lo que éstos deben englobar un gran número de nanocristales. La demanda de capacidades de almacenamiento cada vez mayores hace que el tamaño de los bits tenga que disminuir y por lo tanto debe reducirse el tamaño de los cristales. El límite en el aumento de la densidad de información está determinado entonces por el radio crítico superparamagnético [3].

2. En un material magnético, cuando la dirección de la imanación varía a lo largo de longitudes inferiores al recorrido libre medio de los electrones, existe una contribución magnética a la resistividad. En este caso, un campo magnético de suficiente intensidad fuerza a la imanación a orientarse paralelamente, desapareciendo dicha contribución. Por tanto, la resistividad disminuirá con la aplicación de un campo. Este efecto llamado magnetorresistencia gigante se observa por ejemplo en sistemas granulares formados por nanocristales magnéticos de Co orientados al azar e inmersos en una matriz de Cu [4,5].
3. En un sistema de nanocristales entre los que hay interacción de canje, si la longitud de correlación del canje supera el tamaño de grano se produce una disminución de la anisotropía macroscópica. Como se tratará más adelante los nanocristales ricos en hierro deben a este efecto sus excelentes propiedades magnéticas blandas.

Otro efecto asociado a la nanoestructuración es la importancia que cobran las interfases o las fronteras de grano. Puesto que los átomos de la interfase tienen un entorno diferente a los del volumen, sus propiedades físicas son distintas. En un material policristalino, la proporción de los átomos que forman parte de la interfase es a/d , siendo a la distancia interatómica y d el tamaño de grano. En las aleaciones metálicas convencionales en las que el tamaño de grano es del orden de micras, tan sólo uno de cada 10^4 átomos se encuentran en la superficie de los granos. Sin embargo, en materiales nanocristalinos d es del orden de 1 a 10 nm y el número de átomos en la

superficie puede suponer un 30% del total. En este caso, las propiedades físicas de la interfase se manifiestan macroscópicamente. Por ejemplo, en nanocristales de Fe bcc obtenidos por aleado mecánico se ha observado que algunas fronteras de grano tienen estructura fcc. La presencia de esta fase puede detectarse mediante microscopía electrónica o espectroscopia Mössbauer y se manifiesta en las propiedades de relajación magnética de dicho sistema [6]. En otros casos, se ha observado que la falta de simetría en la interfase o bien la ruptura de algunos enlaces atómicos, hace que existan interacciones de canje competitivas que dan lugar a una estructura desordenada de los espines de la superficie. Este efecto se manifiesta en la alta susceptibilidad magnética a alto campo o en el desplazamiento de los ciclos de histéresis a lo largo del eje H [7].

1.2 Materiales magnéticamente blandos

Un material ferromagnético blando es aquel que se imana y desimana mediante la aplicación de campos magnéticos débiles. Por lo tanto, su característica fundamental es el tener una elevada permeabilidad, o dicho de otra manera, los materiales blandos tienen la capacidad de multiplicar el flujo magnético en su interior. Esta propiedad hace que su principal aplicación sea la de servir de núcleos de transformadores, generadores y motores eléctricos.

Concretamente, un transformador es una máquina altamente eficaz, en la que la energía perdida, o pérdidas, puede ser tan baja como un 2% de la energía de entrada (lo cual supone una eficiencia del 98%). Un gran porcentaje de esta energía perdida (hasta el 70%) se disipa por efecto Joule en los bobinados del transformador y el resto se pierde en el material magnético. Pese a la gran eficiencia de los transformadores es de gran importancia disminuir las pérdidas ya que prácticamente toda la energía eléctrica que se consume procede de algún transformador o generador. En este capítulo se hablará de la forma de disminuir las pérdidas que se producen en el núcleo magnético, las cuales tradicionalmente se clasifican en dos grupos [2]:

1. Pérdidas por histéresis: En su funcionamiento, el núcleo magnético es imanado por un campo alterno de frecuencia f (normalmente 50 Hz), de forma que cada unidad de

volumen del material disipa por unidad de tiempo una energía igual a f veces el área encerrada por el ciclo de histéresis. Por tanto, con el fin de minimizar este tipo de pérdidas los núcleos de transformadores deberán tener un campo coercitivo lo más bajo posible, lo cual se consigue disminuyendo tanto la anisotropía magnetocrystalina como la constante de magnetoestricción.

2. Pérdidas por corrientes inducidas: Al variar la imanación del núcleo no sólo se induce un voltaje en el bobinado secundario del transformador, sino también en el propio material. Este voltaje produce corrientes inducidas por el campo cuya intensidad es proporcional a la conductividad de la muestra y que dan lugar a dos efectos: En primer lugar, las corrientes generan un campo magnético que se opone al campo que las induce y que por tanto, impiden la penetración de éste más allá de una cierta profundidad. En segundo lugar, las corrientes disipan una potencia por efecto Joule que es proporcional a la conductividad y al cuadrado de la frecuencia. Por tanto, para minimizar las pérdidas por corrientes inducidas es necesario que el núcleo tenga la mayor resistividad posible. Otra forma de reducir este tipo de pérdidas y hacer que el campo penetre en todo el material es dividir el núcleo en finas láminas eléctricamente aisladas.

Un material tan abundante y barato como es el hierro común puede clasificarse como magnéticamente blando puesto que tiene una permeabilidad relativa inicial, μ_r , del orden de 10^2 . Este valor aumenta sensiblemente al purificarlo (hasta $\mu_r = 10^3$) ya que precipitados de otros elementos que se encuentran típicamente en el hierro, tales como el C, sirven de anclaje al movimiento de paredes magnéticas. Sin embargo, la obtención de Fe puro es muy costosa y su resistividad es demasiado baja ($10 \mu\Omega\text{cm}$) por lo cual las pérdidas son elevadas. La adición de pequeñas cantidades de Si mejora enormemente las características magnéticas del Fe, debido a que disminuye la anisotropía cristalina y aumenta su resistividad a un ritmo de $12 \mu\Omega\text{cm}$ por punto de Si. De esta forma, pueden alcanzarse permeabilidades iniciales del orden de $5 \cdot 10^2$ con la adición de un 4 % at. de Si y hasta $1.5 \cdot 10^3$ si se orientan los granos cristalinos de forma que las direcciones fáciles del FeSi sean paralelas al campo magnético. Aunque hay materiales con mayor permeabilidad y resistividad que las aleaciones de FeSi, estas son las que se utilizan

principalmente debido a su bajo coste. Los materiales de mayor permeabilidad que a continuación se describen, tienen un precio muy superior por lo que tan sólo se emplean en aplicaciones que requieren pequeños volúmenes de material, tales como transformadores de baja potencia, apantallamientos magnéticos o núcleos de sensores.

Las aleaciones cristalinas de mayor permeabilidad se componen principalmente de Fe y Ni, siendo su composición próxima a $\text{Ni}_{78}\text{Fe}_{22}$, para la cual la constante de magnetostricción y la anisotropía cristalina se hacen casi nulas. Este tipo de aleaciones alcanza permeabilidades iniciales relativas de hasta 10^5 . Sin embargo, la alta concentración de Ni hace que su imanación de saturación sea del orden de $\mu_0 M_S = 0.8$ Tesla, sensiblemente inferior a la de las aleaciones de FeSi (cuya imanación es del orden $\mu_0 M_S = 2.0$ Tesla) [2,8].

Desde la aparición de los vidrios metálicos, pueden obtenerse materiales ferromagnéticos que carecen de orden atómico a largo alcance y que, por lo tanto, presentan anisotropía cristalina nula independientemente de su composición (excepto aquellos que contienen átomos de tierras raras). Sin embargo, la ausencia de orden a largo alcance no implica que su constante de magnetostricción se anule por lo que la anisotropía magnetoelástica cobra especial importancia, más aún si se tiene en cuenta que los métodos de enfriamiento ultrarrápido, mediante los que se obtienen estos materiales, inducen elevadas tensiones internas. Por consiguiente, los mayores valores de permeabilidad se consiguen en aquellas composiciones en las que la constante de magnetostricción es casi nula, normalmente aleaciones ricas en cobalto y con pequeñas cantidades de Fe ó Mn. Por ejemplo la aleación $\text{Co}_{70.3}\text{Fe}_{4.7}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ presenta una permeabilidad máxima igual a $\mu_r = 6 \cdot 10^5$, comparable a la que se obtiene en aleaciones cristalinas de FeNi, además debido a su estructura amorfa su resistividad es tres veces superior. En contrapartida, la imanación de saturación de estos amorfos es tan baja como la de las aleaciones FeNi y al estar basados en cobalto su precio es también muy elevado.

Los materiales nanocristalinos ricos en hierro, de los que se va a hablar en esta memoria, presentan excelentes características magnéticas blandas: Debido principalmente a su

carácter nanoestructurado estos materiales presentan valores casi nulos tanto de anisotropía magnetocristalina como de magnetostricción. Por lo tanto, su permeabilidad es tan alta como la de los amorfos ricos en Co o las aleaciones cristalinas de FeNi. Además, su alto contenido en Fe (entre el 73 y el 87 % at.) hace que tengan una imanación de saturación de entre 1.2 y 1.6 Tesla, muy superior a la de las anteriores. Otra ventaja de estas aleaciones es su bajo precio, ya que están basadas principalmente en hierro.

En la figura 1.1 se comparan algunas características de los materiales magnéticamente blandos más comunes, entre los que se incluyen las aleaciones nanocristalinas de composiciones objeto de este estudio, es decir FeSiBNbCu y FeMBCu. Tal y como puede verse en la gráfica, estos sistemas presentan a la vez elevados valores de permeabilidad y de imanación de saturación por lo que son de gran interés desde el punto de vista tecnológico.

1.3 Descripción de esta memoria

Esta memoria consta de seis capítulos cuyo contenido se describe a continuación.

En el capítulo segundo se describen las técnicas experimentales empleadas para caracterizar la estructura y las propiedades magnéticas de las muestras estudiadas.

El capítulo tercero está dedicado a la fabricación y caracterización de muestras nanocristalinas de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_x\text{B}_{22.5-x}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ at.%, siendo $x = 15.5, 15, 14, 13.5$ y 13 . Se estudia especialmente la deformación magnetostrictiva de estas muestras, de la cual se obtiene su constante de magnetostricción.

El cuarto capítulo trata principalmente de la evolución térmica del campo coercitivo en muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ y $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ tratadas a distintas temperaturas. Dicha evolución así como las imágenes de dominios magnéticos obtenidas en algunas de las muestras de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ son relacionadas con las características estructurales.

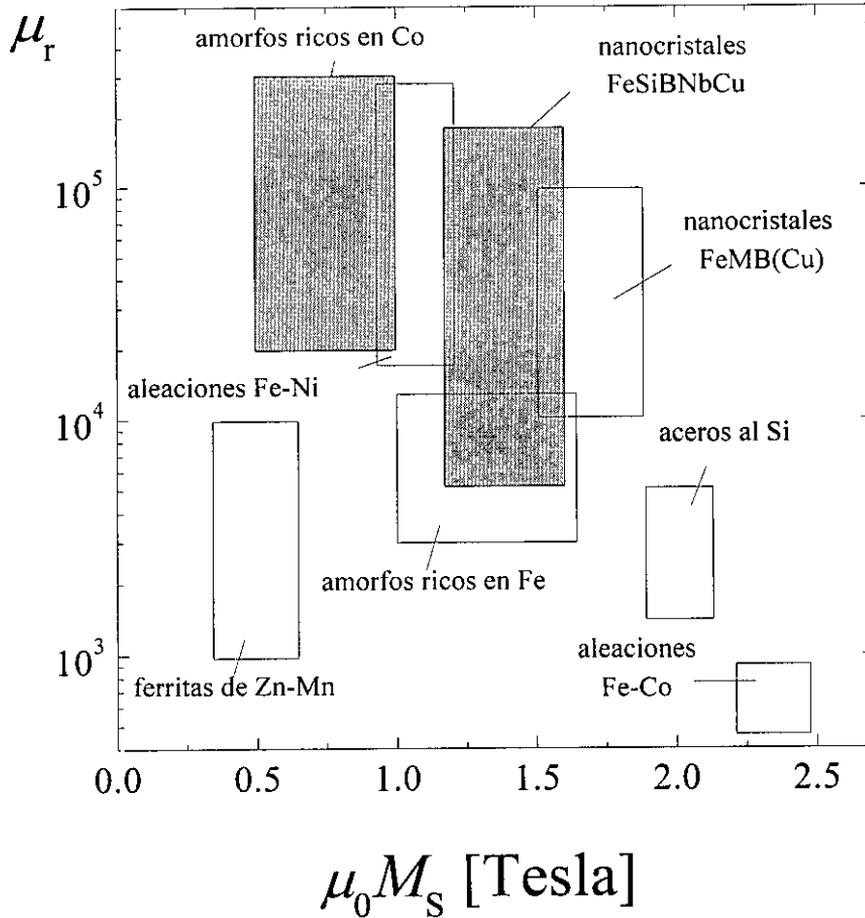


Figura 1.1: Relación entre la permeabilidad relativa, μ_r , y la imanación de saturación, M_s , en los materiales magnéticamente blandos más comunes.

El capítulo quinto trata de las características magnéticas de aleaciones amorfas de FeZr(BCu). En concreto, se observa un aumento anómalo de la termorremanencia.

Por último, en el capítulo sexto se presentan las conclusiones generales del trabajo realizado y las posibles líneas a seguir como continuación del mismo.

1.4 Referencias

- [1] A. Hernando, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9455 (1999)
- [2] B. D. Cullity, *Intruction to Magnetic Materials*, Ed. Addison-Wesley (1972)
- [3] T. Yogi, T. A. Nguyen, *IEEE Trans. on Magn.* **29**, 307 (1993).
- [4] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
- [5] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
- [6] L. del Bianco, C. Ballesteros, J. M. Rojo, A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4500 (1998).
- [7] R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
- [8] Richard Boll, *Soft Magnetic Materials, the Vacuumschmelze Handbook*, Ed. Heyden (1977).

Capítulo 2

Técnicas Experimentales

2.1 Técnicas de Obtención de Muestras

2.1.1 Enfriamiento Ultrarrápido

La mayor parte de los materiales amorfos se obtiene mediante el enfriamiento rápido de la aleación fundida. La velocidad de enfriamiento necesaria para obtener la aleación amorfa a partir del líquido depende del tipo de enlaces que tenga lugar en ésta. En el caso de enlaces covalentes, altamente direccionales, bastan velocidades de enfriamiento de 1 Kmin^{-1} que pueden obtenerse fácilmente. Por esta razón, amorfos de este tipo, tales como el vidrio común, se conocen desde la antigüedad. En el caso de aleaciones metálicas, de enlaces no direccionales, es necesario un ritmo de enfriamiento de al menos 10^5 Ks^{-1} , es decir, enfriamiento ultrarrápido. La primera técnica que permitió el enfriamiento ultrarrápido de una aleación fundida fue la técnica del “Splat Cooling”, la cual consistía en inyectar la aleación líquida sobre dos pistones que se cierran, las gotas de aleación aprisionadas entre los pistones se enfriaban a un alto ritmo, dando lugar a escamas de material amorfo. De esta forma, Klements, Wilens y Duwez obtuvieron en el año 1960 el primer vidrio metálico, de composición $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ [1]. La introducción en el año 1969 de la técnica del “melt spinning” [2], que se tratará a continuación, permitió la fabricación de grandes cantidades de material amorfo a bajo coste.

El propósito del enfriamiento rápido es inhibir la nucleación y crecimiento de cristales. Termodinámicamente, por debajo de la temperatura de fusión el estado cristalino es más estable que el estado amorfo al tener menor energía libre. El estado amorfo será por lo tanto un estado metaestable cuya obtención es posible gracias a la cinética de los procesos de cristalización. Para que se produzca la cristalización al enfriar una aleación fundida es necesario que los átomos alcancen por difusión sus posiciones de equilibrio. La velocidad a la que estos átomos se difunden disminuye al disminuir la temperatura, por tanto, si el tiempo en el que se ha producido el enfriamiento es inferior al tiempo en el que los átomos alcanzan su posición de equilibrio se producirá un subenfriamiento del líquido que dará lugar al estado amorfo. La estructura de la fase amorfa no es única para una aleación ya que depende del ritmo de enfriamiento.

Mediante las técnicas de enfriamiento ultrarrápido pueden crearse otros sistemas separados del equilibrio tales como aleaciones de elementos de otra forma inmiscibles, o aleaciones metálicas con pequeño tamaño de grano.

2.1.2 Descripción de la Técnica de “Melt Spinning”

Entre las técnicas de enfriamiento ultrarrápido la más comúnmente empleada es la de “Melt-Spinning”. En esta técnica la aleación fundida es eyectada sobre la superficie de una rueda de cobre que gira a gran velocidad. La rueda actúa como sumidero de calor enfriando el chorro de aleación en tiempos del orden de una milésima de segundo.

La aleación amorfa es obtenida a partir de una aleación policristalina de la misma composición llamada aleación madre. Esta se obtiene fundiendo cantidades apropiadas de los constituyentes en un horno de arco o de inducción. El fundido se repite varias veces con el fin de asegurar la homogeneidad de la aleación, y se realiza en atmósfera inerte para evitar la oxidación de la aleación madre.

Seguidamente, la aleación se introduce en un crisol de cuarzo perforado en su extremo inferior y que se encuentra dentro de las espiras de un horno de inducción. Cuando la aleación se calienta por encima de su temperatura de fusión, una sobrepresión de argón expulsa el líquido sobre la superficie de la rueda que gira a gran velocidad. Como resultado se obtiene una aleación amorfa en forma de cinta continua cuyo espesor máximo, que depende del ritmo de enfriamiento, es 100 μm . En algunas aleaciones, tales como las de composición FeSiBNbCu, este proceso puede llevarse a cabo en condiciones ambientales, mientras que en otras aleaciones, tales como las de composición FeZr(BCu) el proceso debe llevarse a cabo en atmósfera controlada debido a la alta reactividad del circonio. En este último caso, el conjunto formado por rueda, crisol y espiras se introduce en una campana de vacío.

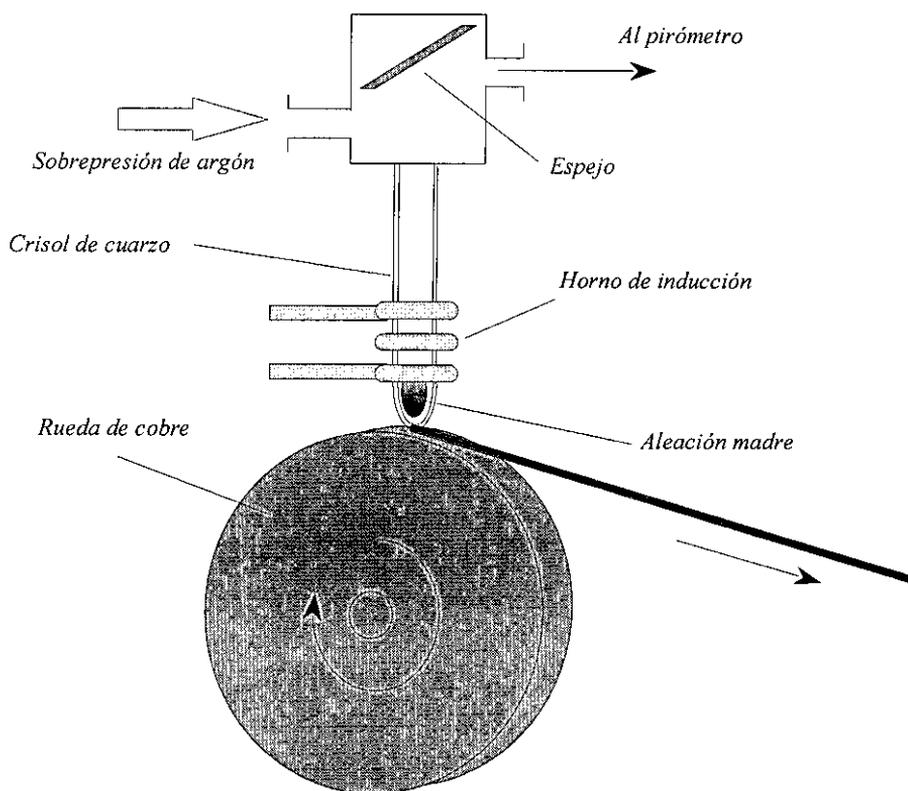


Figura 2.1. Esquema de la Técnica de “Melt-Spinning”.

Son muchos los parámetros que intervienen en esta técnica y que determinarán el ritmo de enfriamiento y las dimensiones de la muestra. Algunos de estos parámetros son:

- Factores que intervienen en la hidrodinámica de la aleación fundida, tales como diámetro del orificio, presión de expulsión, temperatura de la aleación y distancia entre crisol y rueda.
- Factores que influyen en el contacto térmico entre el líquido y la rueda y en el ritmo de absorción de energía por el foco térmico. Entre estos factores se encuentran la velocidad de la rueda y el pulido de su superficie.

El ritmo de enfriamiento no es constante en toda la muestra sino que varía a lo largo de la sección transversal de la cinta, siendo máximo en la cara en contacto con la rueda y mínimo en la cara opuesta.

2.1.3 Tratamientos Térmicos

Los tratamientos térmicos se llevan a cabo en muestras amorfas con el fin de obtener muestras nanocristalizadas, relajar el estado amorfo o inducir determinadas anisotropías. En la totalidad de los casos los tratamientos han sido isotérmicos y de una hora de duración. La muestra fue introducida en el horno después de que la temperatura de éste se estabilizase y se extrajo transcurrido el tiempo de tratamiento, enfriándose a continuación a temperatura ambiente.

Con el propósito de evitar la oxidación de las muestras todo el proceso se lleva a cabo en atmósfera controlada. En el caso de las muestras de composición FeSiBNbCu se emplea flujo de argón de alta pureza mientras que en las muestras de composición FeZr(BCu), fácilmente oxidables, los tratamientos se hicieron en alto vacío.

El horno empleado es del tipo tubular adaptado para recocer muestras ferromagnéticas. Para ello se ha evitado en su construcción el empleo de materiales ferromagnéticos, y la

resistencia calefactora es bifilar con el fin de minimizar el campo producida por ella. La temperatura es medida mediante un termopar del tipo K (Chromel/Allumel) emplazado junto a la muestra. Previamente a los tratamientos se comprobó la homogeneidad de la temperatura en todo el espacio ocupado por la muestra.

2.2 Técnicas de caracterización magnética

Las técnicas experimentales de medida directa de la imanación en muestras ferromagnéticas pueden clasificarse en dos grupos.

1. Aquéllas que miden la *variación temporal de la imanación* al variar el campo aplicado sobre la muestra. Estas son las llamadas técnicas inductivas.
2. Aquéllas que miden el *momento magnético de la muestra* de forma estática. Estas técnicas pueden clasificarse a su vez en dos grupos,
 - 2.a. Técnicas basadas en la medida de la *fuerza* ejercida sobre la muestra por un campo magnético inhomogéneo. A este grupo pertenecerían la balanza de Faraday o el magnetómetro de torque.
 - 2.b. Técnicas basadas en la medida del *campo de cierre* creado por la muestra imanada. A este grupo pertenecen el coercímetro de Förster, el magnetómetro de muestra vibrante y el magnetómetro SQUID.

En la realización de esta memoria técnicas inductivas así como los magnetómetros de Förster y de muestra vibrante.

2.2.1 Medidas Inductivas

El dispositivo empleado, representado en la figura 2.2, se encuentra en el Instituto de Magnetismo Aplicado. Una descripción más detallada puede encontrarse en la referencia [3].

En este sistema, el campo magnético es aplicado mediante un solenoide cuya constante es $12 \text{ KAm}^{-1}/\text{A}$, siendo su valor máximo 48 KAm^{-1} . El campo es variado de forma cuasiestática (10 mHz máximo). Para detectar la imanación de la muestra, ésta es emplazada en el interior de un carrete secundario con $N = 2000$ vueltas. Al variar temporalmente el campo aplicado se induce un voltaje ε en los extremos del secundario cuyo valor viene dado por la ley de Faraday-Lenz,

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} \quad (2.1)$$

siendo Φ el flujo magnético que atraviesa el secundario, $\Phi = \mu_0 N (S_M M + S_S H)$, donde M y S_M son la imanación y la sección de la muestra respectivamente, S_S es la sección del secundario y H es el campo magnético en el vacío.

El campo H presenta dos contribuciones, el campo aplicado por el solenoide primario H_A y el campo producido por la distribución de polos magnéticos de la muestra, H_M . La contribución al flujo de H_A se elimina mediante un bobinado compensador conectado en serie oposición con el secundario y al que atraviesa el mismo flujo magnético debido a H_A .

El voltaje entre los extremos de los secundarios es integrado electrónicamente mediante un flúxmetro cuya salida será un voltaje proporcional al flujo neto que atraviesa los dos secundarios. Este flujo es debido tanto a la imanación de la muestra como al campo H_M .

El flujo producido por H_M tiene a su vez dos contribuciones, la del campo desimanador interno y la del campo de cierre creado por la muestra. El campo desimanador interno es proporcional a la imanación de la muestra siendo la constante de proporcionalidad el factor desimanador, N_D . En el caso de cintas alargadas y de pequeña sección $N_D \ll 1$ por lo que el campo desimanador es despreciable frente a la imanación de saturación. Por otro lado, el flujo que crea el campo de cierre de la muestra sobre el secundario es también

proporcional a la imanación y aumenta al aumentar la relación entre S_S y S_M siendo nulo si $S_S = S_M$.

Para evitar errores en la determinación de M_S debidos a estas dos últimas contribuciones, comparamos el flujo medido en la muestra con el flujo medido en una muestra patrón de imanación y sección conocidas y de geometría similar a la de la muestra problema.

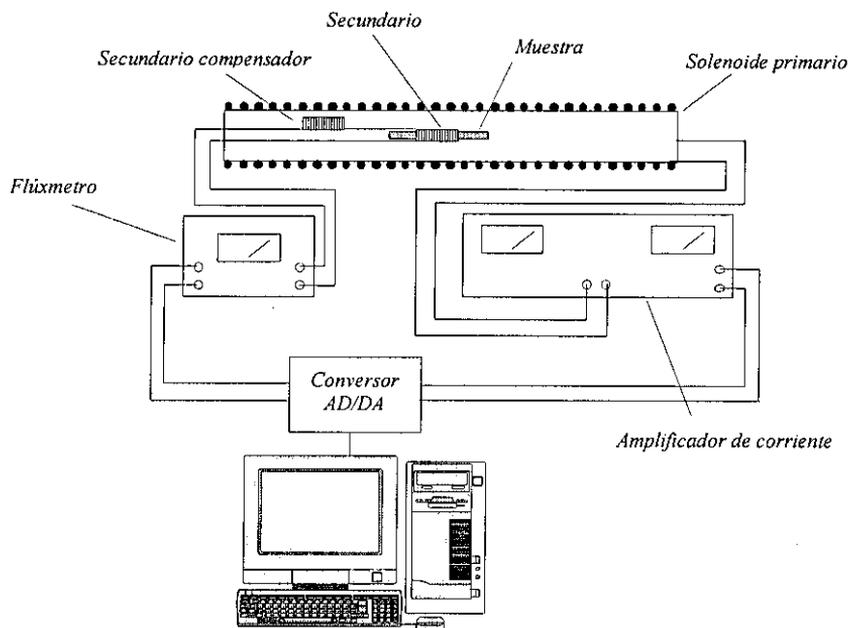


Figura 2.2. Esquema del sistema de medida de ciclos de histéresis por métodos inductivos.

2.2.2 Coercímetro de Förster

Los ciclos de histéresis a bajas temperaturas fueron medidos en un coercímetro de Förster dotado con un criostato [4]. Esta instalación se encuentra en el *Max-Planck Institut für Metallforschung* de Stuttgart.

En esta técnica el campo es aplicado mediante un solenoide primario, mientras que la imanación se obtiene de la medida del campo de cierre de la muestra mediante un magnetómetro del tipo *Fluxgate*. El funcionamiento de este último se explica a continuación.

El magnetómetro se compone de dos sondas situadas tal y como se muestra en la figura 2.3. Cada sonda está compuesta de un bobinado primario, un secundario y un núcleo ferromagnético de alta permeabilidad. Por los primarios de ambas sondas circula corriente alterna de frecuencia f comprendida entre 1 y 500 KHz.

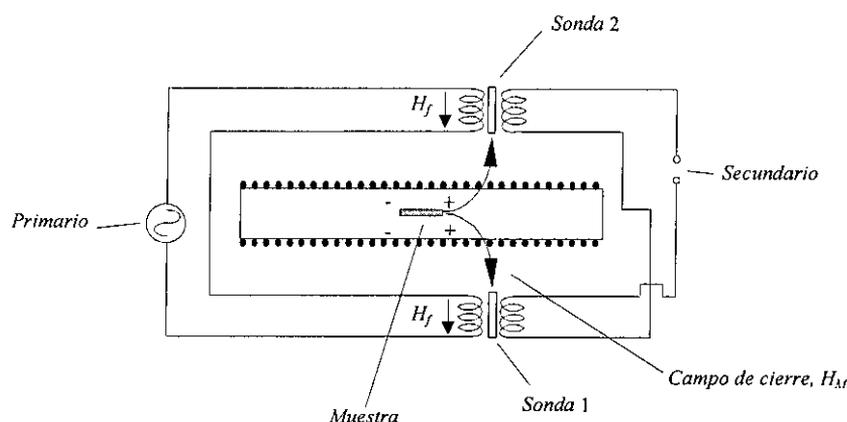


Figura 2.3. Dibujo esquemático del coercímetro de Förster.

Puesto que los primarios de las dos sondas están conectados en serie, crean el mismo campo alterno sobre los dos núcleos ferromagnéticos. A este campo alterno se le superpone el campo de cierre de la muestra. Este último campo tiene sentidos opuestos en ambas sondas (ver figura 2.3), por lo cual se sumará al campo alterno en una sonda (número 1 en la figura) y se restará en la otra (número 2). Los secundarios de ambas sondas están conectados en serie-oposición, de forma que el voltaje entre sus extremos, V_2 , es proporcional a la diferencia de derivadas de flujo en ambos secundarios. Tal y como se muestra en la figura 2.4 dicha señal tiene el doble de la frecuencia de la señal excitadora, $2f$, y es proporcional al campo de cierre de la muestra y por tanto a su imanación.

Mediante este tipo de magnetómetro pueden detectarse variaciones mínimas del campo de cierre de 0.2 mA/m (20 μ Oe). El campo magnético terrestre es compensado mediante dos imanes permanentes que crean un campo opuesto.

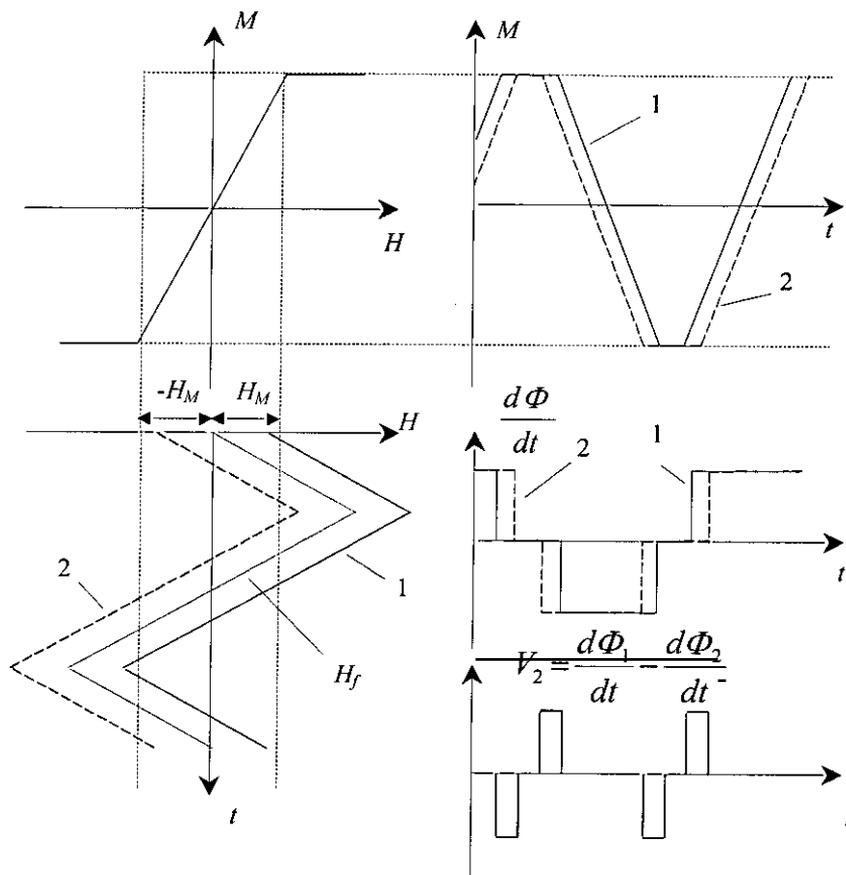


Figura 2.4. Fundamento del funcionamiento del coercímetro de Förster.

El sistema puede operar a temperaturas entre 10K y 500K ya que tiene acoplado un criostato de flujo de helio cuyo funcionamiento se muestra en la figura 2.5. Esencialmente el criostato se compone de dos tubos coaxiales de cuarzo entre los cuales se evacua el aire hasta alcanzar una presión de 10^{-6} mbar. En el tubo interior se sitúa la muestra, y en torno a ésta circula un flujo de helio cuya temperatura es variada mediante una resistencia

calefactora. La resistencia se encuentra a 1m de distancia de la muestra de forma que el campo que genera no la afecta. Por último la temperatura es controlada mediante una resistencia de platino.

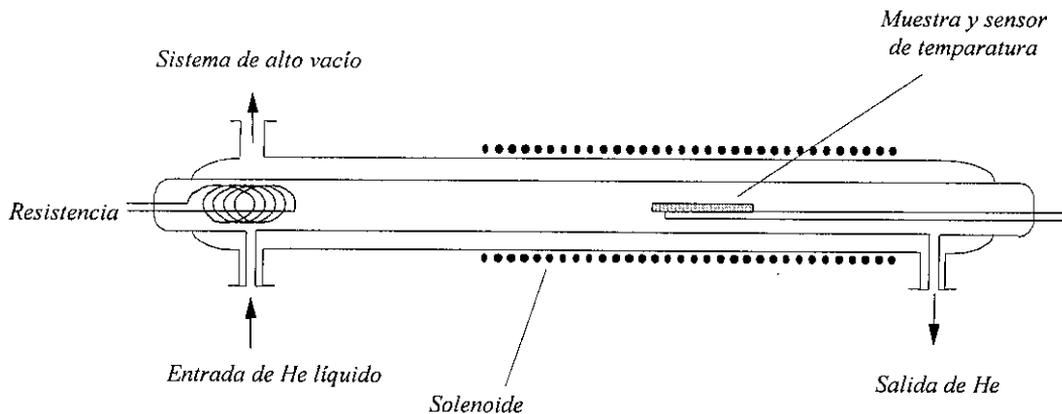


Figura 2.5. Esquema del criostato de flujo de helio acoplado al coercímetro de Förster.

2.2.3 Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante es otra técnica de medida de la imanación en la que el valor se deriva de la medida del campo de cierre de la muestra. Dicho campo se mide al variar temporalmente la posición relativa de la muestra imanada respecto a unas bobinas captadoras [5].

En la figura 2.6 se muestra un esquema de este dispositivo. Un motor lineal hace vibrar la muestra en la dirección vertical entre cuatro bobinas secundarias, de esta forma el flujo del campo de cierre de la muestra sobre el sistema de bobinas varía temporalmente con la frecuencia de oscilación. Considerando la muestra como un dipolo magnético de momento dipolar m , y si suponiendo que la velocidad de oscilación de la muestra sólo

tiene componente a lo largo del eje z y que consta de un solo armónico a la frecuencia f de oscilación, el voltaje inducido en las bobinas es,

$$\varepsilon = -\frac{d\Phi}{dt} = m A f g \quad (2.2)$$

siendo A la amplitud de la oscilación y g un factor geométrico que depende del número de vueltas y área de los secundarios y de la posición de la muestra respecto a estos. El voltaje inducido ε es preamplificado y medido mediante la técnica de detección síncrona, empleando para ello un amplificador "lock-in". De esta forma pueden detectarse señales extremadamente pequeñas (pueden ser detectados momentos magnéticos desde 10^{-4} emu) a la vez que se conserva una alta relación señal-ruido.

En la parte superior de la varilla de la que se suspende la muestra hay un imán de calibrado que oscila solidario con ésta. El voltaje que induce el imán sobre otro sistema de bobinas es empleado, mediante un mecanismo de retroalimentación, para mantener la amplitud y frecuencia de oscilación constantes, independientemente de la masa de la muestra. De esta forma, la señal medida es proporcional únicamente al momento magnético de la muestra. La constante de proporcionalidad se obtiene de la medida del momento magnético de una muestra de calibración, en este caso una esfera patrón de Ni SRM 772.

El campo magnético es aplicado mediante un electroimán, siendo su valor máximo 25000 Oe. Dicho campo se mide mediante una sonda de efecto Hall. Un segundo sistema de retroalimentación permite un control preciso del campo independientemente de las fluctuaciones de la línea o de efectos tales como remanencia o no-linealidad del núcleo. La resolución máxima es del 0.1% del tope de escala, cuyo valor puede variarse entre 10 y 25000 Oe.

Con el magnetómetro utilizado se pueden llevar a cabo experimentos a alta temperatura (hasta 1000K) empleando para ello un horno. Para emplazar el horno entre las piezas polares del electroimán es necesario aumentar el entrehierro de éste, debido a lo cual el campo máximo disminuye a 15000 Oe.

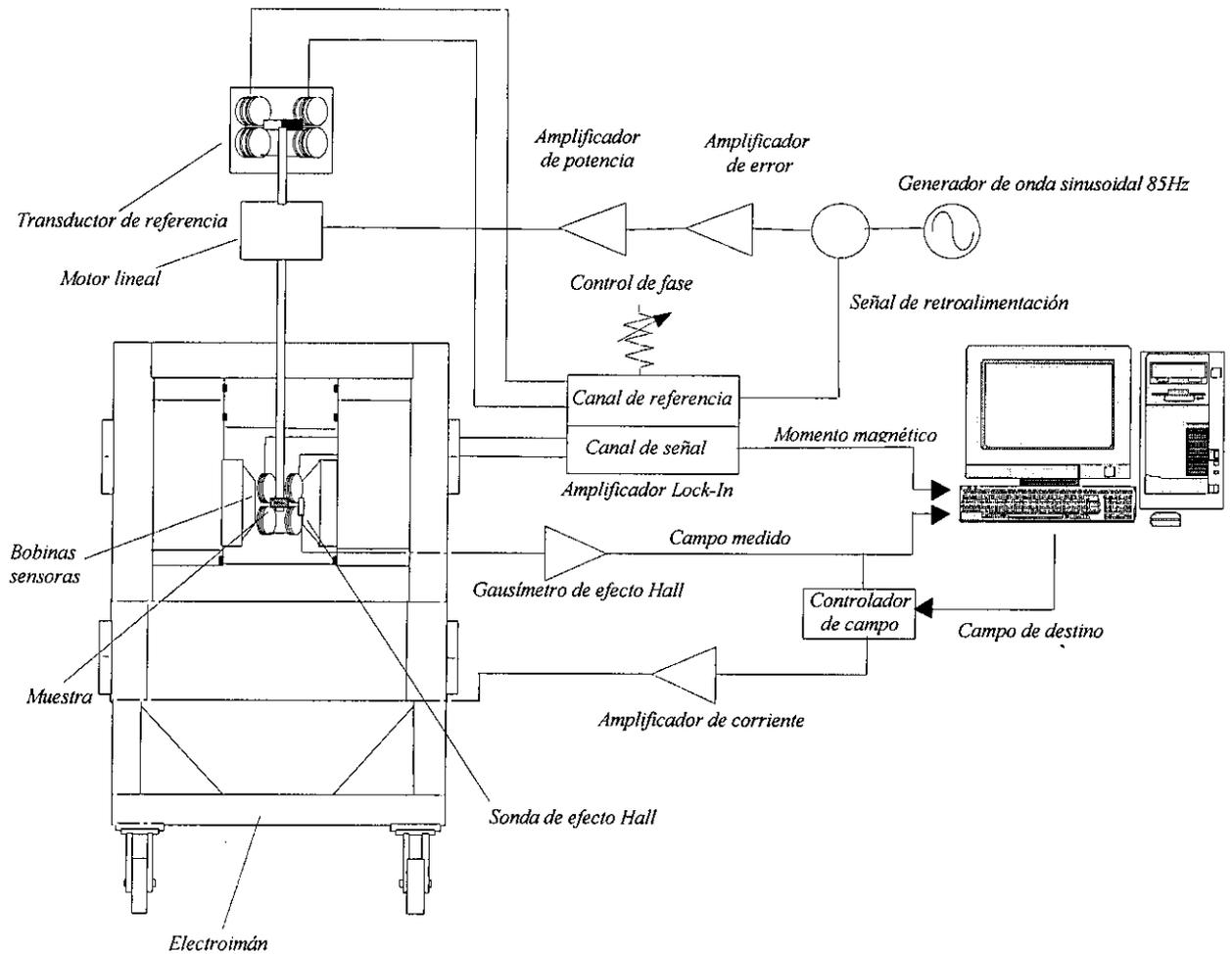


Figura 2.6. Esquema del Magnetómetro de Muestra Vibrante.

Un esquema de este dispositivo se muestra en la figura 2.7. Tal y como puede observarse, el horno está formado por dos cámaras coaxiales en forma de tubo. La muestra se emplaza en la cámara interior que es calentada mediante una resistencia bifilar de material no magnético (aleación de Ni-Cr) que la rodea. La cámara exterior permanece en

vacío (10^{-3} mbar) aislando térmicamente el interior del horno. La temperatura es medida mediante un termopar del tipo K próximo a la muestra.

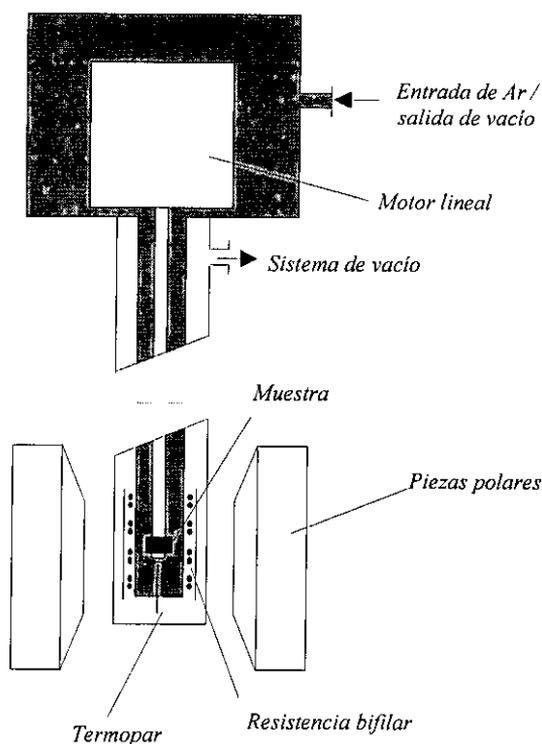


Figura 2.7. Sistema de medida a alta temperatura

Con el fin de evitar la oxidación de la muestra a alta temperatura las medidas deben realizarse en atmósfera controlada. Para ello se extrae el aire de la cámara interior (hasta una presión de 10^{-3} mbar) y se sustituye por argón de alta pureza.

Para operar a bajas temperaturas, (desde 78K) puede acoplarse al sistema un criostato de flujo de nitrógeno líquido. El funcionamiento de éste es similar al del que se emplea en el coercímetro de Förster. Tal y como se observa en la figura 2.8, el criostato está formado por dos cámaras coaxiales. La cámara externa se encuentra en vacío con el fin de aislarlo térmicamente, y en la cámara interna se encuentra la muestra. Por esta última cámara fluye nitrógeno que puede ser calentado mediante una resistencia. La temperatura de la muestra está controlada mediante una resistencia de platino.

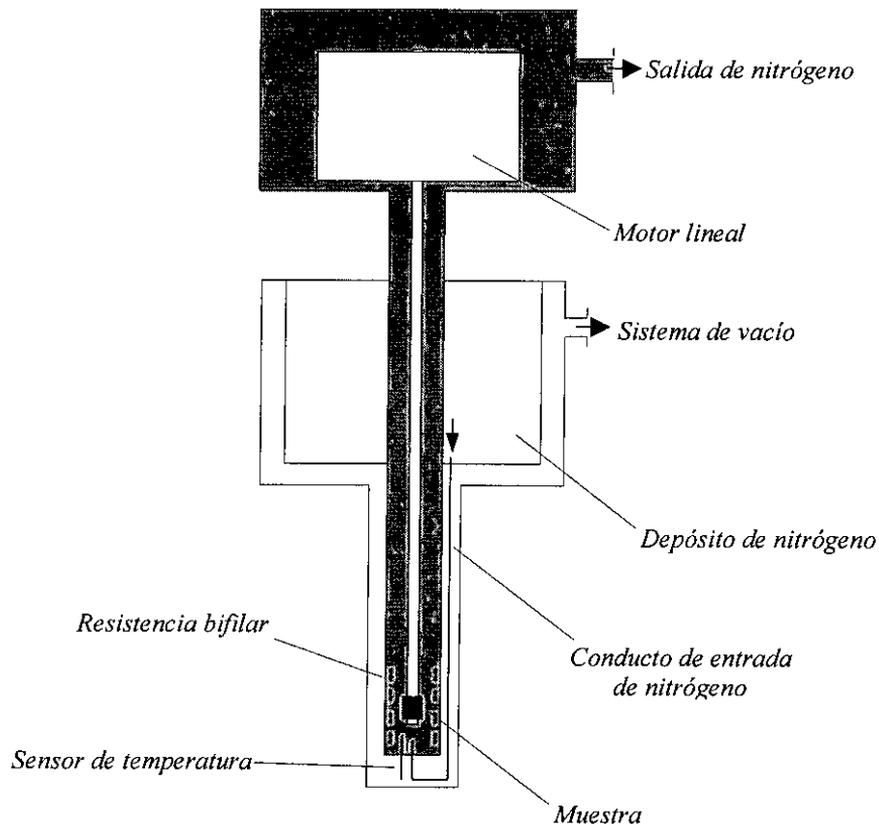


Figura 2.8. Sistema de bajas temperaturas del magnetómetro de muestra vibrante.

2.3 Medidas Magnetoelásticas. Banda Extensiométrica

Los métodos extensiométricos permiten una medida directa de la constante de magnetostricción [6]. Esta se obtiene a partir de la de la deformación, medida mediante una banda extensiométrica, que experimenta la muestra al variar su estado de imanación. Las bandas empleadas fueron del tipo LC11 3/120 de la marca HBM.

Una banda extensiométrica es un hilo metálico delgado que se adhiere a la muestra y que, por tanto, experimenta una deformación igual a la de ésta. Si por ejemplo la muestra se elonga el hilo metálico aumenta su longitud y disminuye su sección, aumentando entonces su resistencia. Con el fin de aumentar la sensibilidad, la banda está constituida

por varios hilos paralelos conectados en serie. La variación de la resistencia de la banda es proporcional a la deformación que ésta sufre, siendo la constante de proporcionalidad el factor de galga g .

El valor de g depende de la geometría de la banda y es del orden de 2. Como las deformaciones magnetostrictivas son del orden de 10^{-6} , será necesario medir variaciones relativas de la resistencia de este mismo orden, esto se consigue conectando la banda en uno de los brazos de un puente de Wheatstone AC . En ausencia de campo magnético el puente es equilibrado, de forma que al aplicar un campo magnético la señal de desequilibrio es proporcional a la deformación magnetostrictiva.

Como es lógico, el cementado de la banda extensiométrica es de gran importancia. En este caso se empleó adhesivo de tipo epoxy (MicroMeasurements M-Bond 600) y para su fijación la banda fue sometida a presión mecánica durante un tiempo mayor de 24 horas.

La variación de la resistencia medida no sólo es debida a la deformación de la muestra, también puede ser debida a la dilatación térmica, variación de la resistividad con la temperatura y la magnetorresistencia de la propia banda. Con el fin de compensar ambos efectos se conecta otra banda llamada pasiva en una rama del puente simétrica a la de la banda activa, esta banda está adherida a un cristal de cuarzo y se encuentra sometida al mismo campo y temperatura que la muestra. Las variaciones de resistencia debidas a variaciones de la temperatura o magnetorresistencia son las mismas en las dos bandas, y gracias a la configuración del puente se resta la diferencia de potencial a los lados de la banda pasiva de la que cae a los lados de la activa. El voltaje resultante es debido únicamente a la deformación magnetostrictiva.

Debido a que la banda no tiene una sección despreciable frente a la de la muestra, es necesario considerar su efecto en la deformación del conjunto banda-muestra. La importancia de este efecto puede estimarse a partir de la siguiente expresión, deducida de la diferencia de energías elásticas con y sin banda [7],

$$\lambda = \varepsilon \left(1 + \frac{2A_g E_g}{A_m E_m} \right) \quad (2.3)$$

siendo λ la deformación magnetostrictiva que experimenta la muestra, ε la deformación medida por la banda y A y E las secciones y módulos de Young respectivamente de la banda (subíndice g) y de la muestra (subíndice m). Con el fin de disminuir el efecto de la sección de la banda, se aumentó la sección de la muestra pegando 10 cintas apiladas. De esta forma, tomando los valores aproximados $A_g = 3\text{mm} \times 5\mu\text{m}$, $A_m = 3\text{mm} \times 10 \times 20\mu\text{m}$, $E_g = 160\text{ GPa}$, $E_m = 140\text{ GPa}$, obtenemos $\lambda = 1.03 \varepsilon$.

Por último, el campo magnético es aplicado mediante un solenoide o un electroimán, según su magnitud. Tanto el campo aplicado como el voltaje de desequilibrio del puente son registrados mediante un ordenador, de forma que pueden obtenerse curvas de deformación frente a campo. En algunas muestras tales como las de composición FeSiBNbCu se aplicó un campo transversal a la dirección de medida mediante unos carretes Helmholtz.

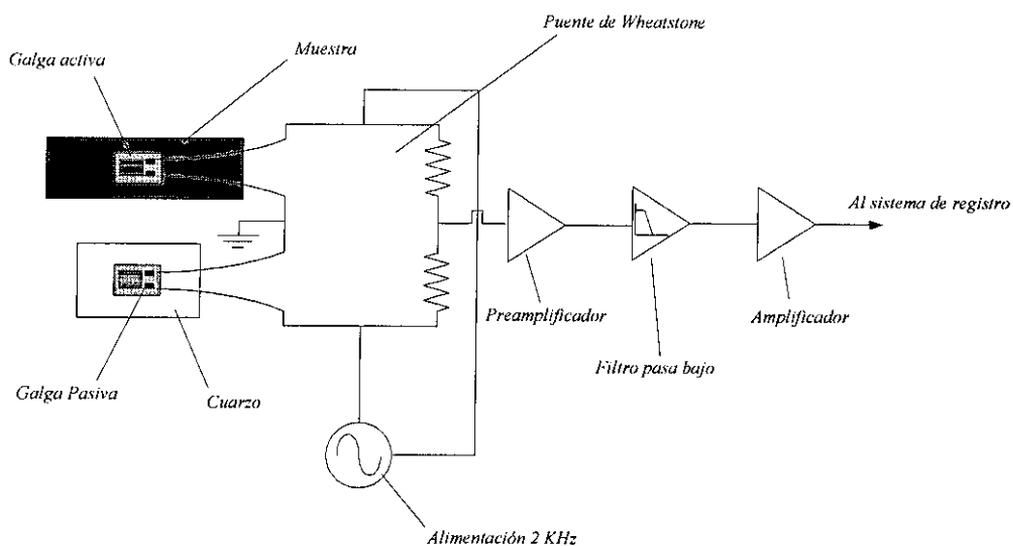


Figura 2.9. Diagrama del sistema de medida de magnetostricción.

2.4 Observación de Dominios Magnéticos por Efecto Kerr

El efecto Kerr consiste en la variación del estado de polarización de la luz cuando se refleja en la superficie de una muestra ferromagnética. Este efecto procede de la anisotropía óptica de la muestra, en la que la dirección de la imanación está diferenciada desde el punto de vista de la interacción de la luz con la materia. Como la variación del estado de polarización depende de la dirección y el sentido de la imanación es posible visualizar la estructura de dominios de la muestra empleando este efecto.

El efecto que ejerce la imanación en la reflexión de luz linealmente polarizada depende de dos factores:

- Orientación de la imanación respecto a la superficie de la muestra y al plano de incidencia: Podemos distinguir efecto Kerr polar, si la imanación es perpendicular a la superficie de la muestra y efectos longitudinal y transversal si la imanación es paralela al plano de la muestra y es, respectivamente, paralela o transversal al plano de incidencia.
- Orientación del plano de polarización de la luz respecto del plano de incidencia. En el caso del efecto Kerr longitudinal la luz linealmente polarizada, sea p ó s , tras reflejarse en la muestra se hace elípticamente polarizada y el eje mayor de la elipse rota un ángulo θ_K que depende del sentido y de la magnitud de la imanación. En el caso del efecto Kerr transversal la luz polarizada s no sufre al reflejarse en la muestra ninguna transformación que dependa de la imanación, mientras que para la luz polarizada p , el coeficiente de reflexión depende de la imanación pero no cambia el estado de polarización de la luz reflejada. El caso más general podrá descomponerse en los anteriormente descritos [8].

Con el fin de obtener una imagen de la estructura de dominios es necesario obtener un contraste de intensidad asociado a los cambios de polarización. Para ello se incide sobre

la muestra con luz linealmente polarizada y se interpone un segundo polarizador (analizador) en el camino del haz reflejado. La luz incidente procede de una lámpara de sodio estabilizada.

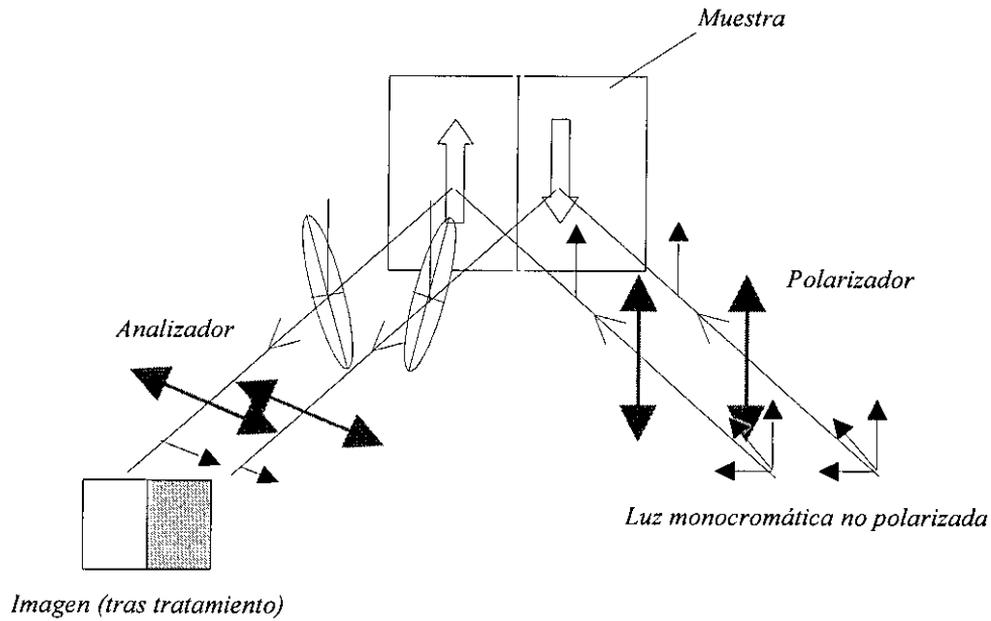


Figura 2.10. Esquema del método de observación de dominios por efecto Kerr.

Debido a que los valores típicos de θ_K son del orden de 1° , el contraste obtenido es muy débil y puede enmascarse con el contraste debido a la topografía de la muestra, para realzar el contraste magnético se introducen las siguientes modificaciones:

- La superficie de la muestra es pulida tanto mecánica como electroquímicamente.
- Se lleva a cabo un tratamiento digital de la imagen. Para ello se digitaliza la imagen de dominios así como otra con la muestra saturada en la que, por lo tanto, el contraste es debido únicamente a la topografía de la muestra. Al substrair a la imagen de dominios la imagen con la muestra saturada el contraste magnético es realzado.
- Empleo de una lámina de cuarto de onda [9]. En este caso se deposita, mediante una evaporadora, una lámina de sulfuro de cinc sobre la superficie de la muestra. Su efecto se describe en la figura 2.11.

Un rayo, como el 1, que se refleje sobre la superficie de ZnS no ha sufrido ninguna variación en su estado de polarización. Sin embargo, en el rayo 2 el plano de polarización ha rotado ya que se ha reflejado sobre la superficie de la muestra ferromagnética. Por lo tanto, una componente fuerte del rayo 2 conserva la polarización original, mientras que una segunda componente, componente Kerr, tiene su plano de polarización rotado. Con el fin de que la componente Kerr constituya la mayor parte del haz reflejado, se escoge un espesor d de la capa de ZnS de forma que la diferencia de camino óptico entre los rayos 1 y 2 sea un número impar de veces $\lambda/4$. De esta manera, la interferencia entre el rayo 1 y la componente del rayo 2 que conserva la polarización original es destructiva quedando únicamente la componente Kerr. La condición de interferencia destructiva es (para incidencia vertical),

$$nd = (2k + 1)\lambda \quad (k=0,1,2\dots) \quad (2.4)$$

siendo $\lambda = 589$ nm la longitud de onda de la luz (que ha de ser monocromática) y n el índice de refracción del ZnS. Con el fin de que las amplitudes de los rayos 1 y 2 sean similares (si fuesen iguales se anularían mutuamente) la capa de ZnS tiene un espesor $3\lambda/4n$ de forma que absorbe parcialmente la amplitud del rayo 2. Por otro lado, una reflexión múltiple del rayo 2 en la capa de ZnS aumentará la rotación Kerr y por tanto el contraste.

Por último, el sistema está incorporado a un microscopio permitiendo una alta resolución. El sistema aquí descrito se encuentra en el *Max Planck Institut für Metallforschung* de Stuttgart. También se empleó el sistema instalado en el Instituto de Magnetismo Aplicado de funcionamiento similar aunque con menor resolución al no estar integrado en un microscopio metalográfico.

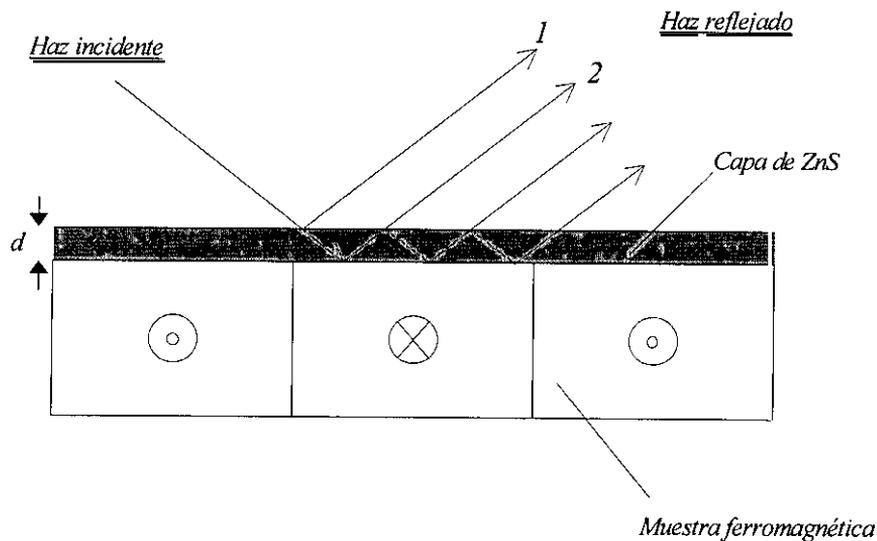


Figura 2.11. Efecto sobre el contraste magnético de una lámina $\lambda/4$ depositada sobre la superficie de la muestra.

2.5 Difracción de Rayos X

Como es sabido, mediante la difracción de rayos X puede obtenerse gran cantidad de información sobre la estructura de un sólido. En nuestro caso se empleó para comprobar la amorficidad de determinadas muestras, identificar fases cristalizadas, y hallar los parámetros de red y tamaños de grano de estas últimas.

Cuando un haz de radiación de longitud de onda λ incide sobre un cuerpo, cada uno de sus átomos se convierte en un centro emisor de radiación de la misma longitud de onda. Si la distancia entre los átomos es del orden de λ y éstos se encuentran espacialmente ordenados, existirá una interferencia de los haces emitidos que será constructiva en determinadas direcciones. A este proceso se le llama difracción, un sólido difractará radiación X, ya que se cumplen las condiciones anteriores.

Al incidir un haz de rayos X sobre un plano cristalino, éste difracta un haz especularmente. Si consideramos varios planos paralelos, la condición geométrica para que se de una interferencia constructiva de los haces difractados es la ley de Bragg [10],

$$2d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (2.5)$$

siendo d_{hkl} la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices de Miller (hkl) y θ_B el ángulo formado por la radiación incidente y la familia de planos, que cumple esta condición.

Una condición necesaria para obtener una fuerte interferencia constructiva, es decir un pico agudo en el espectro de difracción, es que haya orden atómico espacial con una periodicidad de al menos 20 Å. En el caso de los materiales amorfos esta periodicidad no existe por lo que en su espectro de difracción no aparecen picos agudos, en su lugar aparecen halos que dan cuenta de la existencia de orden a corto alcance (números de coordinación y distancias interatómicas constantes). La amorficidad de las muestras se comprobó a partir de la ausencia de picos de difracción.

En la realización de los difractogramas presentados en esta memoria se empleó un difractómetro SIEMENS D5000 con radiación $K_{\alpha 1}$ de cobre ($\lambda=1.5418$ Å) y monocromador de Grafito. Las condiciones de trabajo fueron 40kV y 30 mA.

Los difractogramas se obtuvieron mediante el método de Debye-Scherrer. Esta es la técnica que se emplea normalmente en el estudio de muestras policristalinas orientadas al azar. El haz incidente forma un ángulo θ con la superficie de la muestra (que tiene forma de cinta) y el detector mide la intensidad difractada en un ángulo 2θ con el haz incidente. En la configuración de Debye-Scherrer tan sólo los planos cristalográficos paralelos a la superficie contribuyen al haz difractado.

2.5.1 Determinación de fases cristalinas

Para la identificación de las fases cristalinas a través del diagrama de difracción se compara la posición y relación de intensidades de los picos con los valores tabulados en la base de datos ASTM. La aparición de máximos de difracción con intensidades relativas distintas a las tabuladas, indica la presencia de texturas o crecimientos preferenciales de la dirección correspondiente a ese máximo de difracción a lo largo de la dirección perpendicular al plano de la muestra.

2.5.2 Estimación del tamaño de grano

En un cristal perfecto e infinito cualquier ángulo que no cumpliera la ley de Bragg produciría una interferencia destructiva. La intensidad en función del ángulo de dispersión sería entonces una función delta. En realidad, existe un intervalo angular en torno a θ_B para el cual la interferencia no es destructiva, es decir, los picos de difracción tienen una anchura finita que puede ser debida a las siguientes causas:

- *Contribución instrumental* [10]: El ensanchamiento instrumental de los picos de difracción es debido a la falta de monocromaticidad de la radiación, y a la divergencia del haz incidente. Este ensanchamiento puede determinarse a partir del diagrama de difracción de una muestra patrón apropiada en la que la anchura de los picos sea debida únicamente a efectos instrumentales. El patrón escogido fue una muestra de Fe cristalino en polvo de tamaño de grano superior a 1000 Å.

Para la determinación de los tamaños de grano se emplearon los picos (110) del α -Fe en el caso de las muestras de composición FeZrBCu, y (220) de la fase DO₃ Fe-Si en el caso de las muestras de composición FeSiBNbCu. Por tanto, se obtuvo el ensanchamiento instrumental a partir de la anchura a media altura del pico (110) de la

muestra patrón. El valor obtenido es $\beta_{\text{patrón}} = 0.113^\circ$.

El espectro de difracción de una muestra es la convolución del espectro debido a la estructura de la muestra y el debido al instrumento. A partir de la anchura a media altura medida experimentalmente, β_{exp} , puede obtenerse la debida a la estructura, β , mediante la expresión.

$$\beta = \sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{patrón}}^2} \quad (2.6)$$

- *Fluctuaciones locales del parámetro de red* tanto en la población de dominios coherentes como en un mismo dominio: Pueden ser debidas a distribuciones de átomos de soluto, presencia de defectos o a tensiones internas. Debido al método de fabricación de las muestras, que no justifica la presencia de tensiones, y a los resultados obtenidos por otros autores [11], esta contribución no ha sido tenida en cuenta a la hora de interpretar los diagramas de difracción.
- *Ensanchamiento debido al tamaño de Grano*: Cuando un haz incide sobre un cristal infinito con un ángulo diferente al definido por la ley de Bragg, los haces difractados por los diferentes planos sufren una interferencia destructiva. Es decir, dado un haz difractado por un plano, siempre hay otro plano del cristal que difracta un haz opuesto en fase con respecto a aquel. Sin embargo, en un cristal finito cuando un haz incide con un ángulo próximo a θ_B el haz difractado no se anula [12]. El pico de difracción tiene entonces una anchura, β (anchura a media altura del pico), que está relacionada con el tamaño de grano, D (o dominio de coherencia) a través de la fórmula de Scherrer.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.7)$$

En algunas muestras al coexistir la fase cristalizada con una fase amorfa, el pico de

difracción más intenso coincide con el halo anteriormente mencionado. En este caso los diagramas de difracción se ajustan a la suma de dos contribuciones. La intensidad I del pico procedente de la fase cristalizada se ajusta a una función de pseudo-Voigt de la forma [11],

$$I(2\theta) = f A \exp\left\{-\left[\frac{2(2\theta - 2\theta_p)}{\beta}\right]^2\right\} + (1-f) \frac{A}{1 + \left[\frac{2(2\theta - 2\theta_p)}{\beta}\right]^2} \quad (2.8)$$

donde los mejores ajustes se obtuvieron para $f = 0.5$ en el caso de las muestras de composición FeSiBNbCu y para $f = 0$ en las de composición FeZrBCu. Los únicos parámetros libres del ajuste son la amplitud A , la posición angular del pico, $2\theta_p$ y la anchura a media altura β . El halo procedente del amorfo es ajustado a una función de Gauss (ver figura 2.12). El valor de β que se introduce en la expresión 2.7 es el debido a la fase cristalizada.

Una vez aisladas las contribuciones de las dos fases al pico de difracción, puede estimarse la fracción relativa de volumen de la fase cristalizada, x , como el cociente entre el área delimitada por la función pseudo-Voigt ajustada (2.8) y la delimitada por el pico experimental. Estrictamente la fracción, x , obtenida de esta forma no es una fracción volumétrica ya que habría que considerar los factores de estructura de ambas fases y la densidad total de la muestra. Además, los valores de x obtenidos de esta manera dependen del tipo de función al que se ajuste el pico (no ocurre así con la anchura β), por tanto, tendrán que contrastarse con los obtenidos mediante otras técnicas.

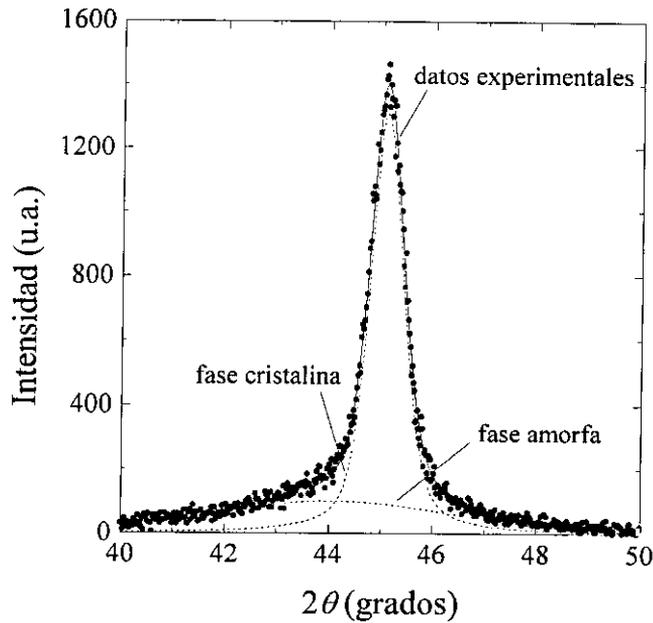


Figura 2.12. Ajuste del diagrama de difracción de la muestra de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13}\text{B}_{9.5}\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ recocida durante 1 hora a 813 K.

2.5.3 Determinación del parámetro de red

En el sistema cúbico, el parámetro de red, a , es proporcional a la distancia interplanar, d_{hkl} de la familia de planos $\{hkl\}$ a través de la expresión.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.9)$$

De esta forma, para un pico de difracción, $2\theta_B$, puede obtenerse, mediante la ley de Bragg, el valor de la distancia interplanar y, con éste, el parámetro de red.

El parámetro de red, a , puede calcularse para cada pico de difracción. Y debido a la falta

de precisión en la medida de 2θ se obtiene en general un valor de a diferente para cada reflexión. Este error es debido a causas tales como anchura de los picos, absorción de la radiación por la muestra o error en el centrado de ésta. Sin embargo, aunque la magnitud medida es 2θ , el parámetro de red es obtenido a partir del valor de $\sin\theta$. Como se comprueba fácilmente, para un error $\Delta 2\theta$ en la medida, el error indirecto en el $\sin\theta$ será nulo para $\theta=90^\circ$ (retrodispersión). Por lo tanto, con el fin de minimizar el error en la determinación del parámetro de red, representamos el valor de a frente a una función $f(\theta)$ de la que dependa linealmente. El valor de a será el obtenido al interpolar a $f(\theta=90^\circ)$. La función escogida, que da cuenta de los errores debidos a absorción y a error en el centrado es [12],

$$f(\theta) = \cos\theta \cot\theta \quad (2.10)$$

2.6 Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

El calorímetro diferencial de barrido mide la potencia calorífica absorbida o emitida por una muestra al variar su temperatura. Por lo tanto, mediante este dispositivo pueden detectarse transiciones de fase (tales como cristalizaciones) y relajaciones estructurales.

Esencialmente, el calorímetro diferencial de barrido está compuesto por dos hornos idénticos, uno de ellos contiene la muestra mientras que el otro sirve de referencia. Ambos hornos se mantienen a la misma temperatura de forma que la diferencia entre la potencia suministrada al primer horno y la suministrada al segundo es igual a la potencia calorífica absorbida o emitida por la muestra.

Los experimentos se realizaron en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7. El sistema lleva a cabo barridos en temperatura con una velocidad de calentamiento variable desde 0.1 a 100 K/min, el rango de temperaturas está comprendido entre 323K y 973K. Un flujo de argón de alta pureza protege a la muestra de la oxidación.

2.7 Referencias

- [1] W. Klement, R. H. Wilens, P. Duwez, *Nature* **187**, 169 (1960).
- [2] R. Pond, R. Maddin, *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 2475 (1969)
- [3] T. Kulik, H. T. Savage, A. Hernando, *J. Appl. Phys.* **73**, 6855 (1993).
- [4] F. Förster, *Zeitschrift für Metallkunde* **32**, 184 (1940).
- [5] S. Foner, *Rev. Sci. Instr.* **27**, 548 (1956).
- [6] E. du Tremolet de Lacheisserie, *Magnetostriction. Theory and Applications of Magnetoelasticity*, CRC Press, (1993).
- [7] P. T. Squire, *Meas. Sci. Technol.* **5**, 67 (1994).
- [8] J. M. Florczak, E. D. Dahlberg, *Phys. Rev. B* **44**, 9338 (1991).
- [9] A. Neuweiler, *Tesis Doctoral*, Universidad de Stuttgart (1997).
- [10] A. Guinier, *Théorie et Technique de la Radiocristallography*, Ed. Dunod, Paris (1964).
- [11] M. Knobel, D.R. Santos, I.L. Torriani, R.S. Turtelli, *Nanostructured Materials* **2**, 339 (1993).
- [12] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Ed. Addison Wesley, Londres (1978).

Capítulo 3

Magnetostricción de muestras

nanocristalinas de composición FeSiBNbCu

3.1 Introducción

3.1.1 Aleaciones nanocristalinas de composición FeSiBNbCu

En el año 1988 Yoshizawa y sus colaboradores observaron que tras la adición de Nb y Cu al vidrio metálico FeSiB se obtenía, mediante un tratamiento térmico adecuado, un material de elevada permeabilidad, bajo campo coercitivo y alta imanación de saturación [1]. Estas excelentes propiedades fueron atribuidas al carácter nanoestructurado de esta aleación, que principalmente está constituida por una fase nanocristalina de FeSi cuyo tamaño de grano es aproximadamente 10nm.

Aunque es posible obtener una fase nanocristalizada sin la adición de Nb y Cu [2], estos elementos permiten la disminución del tamaño de grano mejorando las propiedades magnéticas [3]. La cristalización de los vidrios metálicos de composición FeSiB tiene lugar en dos procesos consecutivos en los que cristalizan respectivamente bcc-FeSi y el compuesto intermetálico Fe₂B. La presencia de los elementos Nb y Cu separa las temperaturas de cristalización de estas dos fases [4].

El efecto que provocan los átomos de Cu en la aleación es el de disminuir la temperatura de cristalización de la fase FeSi [5]. Los sistemas binarios Fe-Cu, Nb-Cu y Fe-Nb son inmiscibles en solución sólida, y por lo tanto, la alta entalpía de mezcla del Cu con los

restantes elementos favorece, con los tratamientos térmicos, la precipitación de zonas ricas en Cu. De acuerdo con observaciones llevadas a cabo en aleaciones metaestables de Fe-Cu [6], estas zonas pueden tener estructura bcc y actuar como núcleo de crecimiento de nanocristales de FeSi que presentan la misma estructura.

El efecto de la adición de Nb es el de retrasar la cristalización de fases intermetálicas tales como Fe₃B, Fe₂B, Fe₂₃B₆ y FeNbB [7,8]. Este elemento también inhibe el crecimiento del diámetro de los granos cristalinos por encima de una decena de nanómetros. Los átomos de Nb y B son inmiscibles en la fase FeSi y, por lo tanto, al cristalizar esta fase son expelidos hacia la región intergranular. Debido a su gran radio atómico y por tanto baja difusividad, los átomos de Nb forman una barrera en torno al grano que impide el crecimiento de éste [5,9]. Además, los átomos de B se difunden en el amorfo residual elevando su temperatura de cristalización e impidiendo, por tanto, la aparición de nuevos cristales.

Como resultado de estos procesos, cuando la muestra es recocida a temperaturas entre la temperatura de cristalización de la fase FeSi y la de cristalización de intermetálicos, se obtiene una suspensión de partículas de composición aproximada Fe₈₀Si₂₀, orientadas al azar y separadas por una fase amorfa intergranular. Para estas temperaturas de tratamiento la aleación tendrá unas propiedades magnéticas óptimas. Cuando el material es tratado a temperaturas superiores experimenta un aumento del campo coercitivo de tres órdenes de magnitud, debido a la gran anisotropía magnética de las fases intermetálicas [10].

3.1.2 Magnetostricción en aleaciones nanocristalinas ricas en hierro

Herzer explicó el ablandamiento magnético que tiene lugar con la nanocristalización considerando que la longitud de correlación del canje es mucho mayor que la longitud de correlación estructural. De esta forma, en el volumen en el que la imanación es paralela las anisotropías magnetocristalina y magnetoelástica se promedian a un valor efectivo muy inferior al del material policristalino [11,12]. En el capítulo 4 se hará un

estudio detallado de la anisotropía magnetocristalina, mientras que la anisotropía magnetoelástica se estudiará en el presente capítulo.

La constante de magnetostricción macroscópica se promedia en el volumen L^3 ya que éste es el volumen en el que la imanación está correlacionada. Como la longitud de correlación estructural es muy inferior a la longitud de correlación del canje, L , en el volumen L^3 hay dos fases, amorfa y cristalina, con diferentes constantes de magnetostricción. Por tanto la constante de magnetostricción macroscópica es un promedio volumétrico de las constantes de magnetostricción de las dos fases. Si la fracción de volumen cristalizada es x , la magnetostricción macroscópica, λ_S , es,

$$\lambda_S = x\lambda_x + (1-x)\lambda_a \quad (3.1)$$

donde λ_a es la constante de magnetostricción de la fase amorfa (al ser esta fase isótropa su magnetostricción está definida por una única constante) y λ_x es la magnetostricción de los nanocristales contenidos en el volumen L^3 . Si el número, N , de nanocristales contenidos en L^3 fuese infinito y éstos estuviesen aleatoriamente orientados, el conjunto de los nanocristales sería isótropo y su magnetostricción de saturación vendría dada por la siguiente expresión [13],

$$\lambda_x = (3\lambda_{111} + 2\lambda_{100})/5 \quad (3.2)$$

Substituyendo en la expresión (3.1), $\lambda_a \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$, $\lambda_x \approx -6 \cdot 10^{-6}$ (considerando que la fase cristalizada es $Fe_{80}Si_{20}$) y $x \approx 0.75$ se comprueba que la magnetostricción efectiva disminuye un orden de magnitud respecto a la del material amorfo.

Por tanto, aunque la anisotropía magnetocristalina del estado nanocristalino será mayor que la del estado amorfo, la anisotropía magnetoelástica es muy inferior debido a la gran disminución de la constante de magnetostricción que tiene lugar con la nanocristalización. Por esta razón, los materiales nanocristalinos ricos en hierro experimentan con respecto al material amorfo una drástica disminución de la anisotropía macroscópica y, por consiguiente, un ablandamiento magnético. Esta disminución de la

constante de magnetostricción macroscópica es consecuencia de la existencia de una modulación estructural (paso de estructura cristalina, con $\lambda_x < 0$ a amorfa con $\lambda_a > 0$) con una longitud de onda inferior a la longitud de correlación del canje, L . En este capítulo se estudiará la influencia sobre la magnetostricción macroscópica de modulaciones estructurales con longitudes de onda del orden de L o superiores.

3.2 Descripción de las muestras

Se estudiaron muestras producidas por la técnica de “melt spinning” de composición nominal $Fe_{73.5}Si_yB_{22.5-y}Nb_3Cu_1$ at.%, con $y = 15.5, 15, 14, 13.5$ y 13 . Todas las composiciones se caracterizaron tanto en el estado amorfo como en el estado nanocristalino, que se obtuvo tras recocerlas a 813 K durante una hora en flujo de argón. Este tratamiento fue escogido por encontrarse en el rango de temperaturas en el que las propiedades magnéticas son óptimas para todas las composiciones [14]. Las muestras tienen forma de cinta siendo su anchura 9 mm, su espesor 20 μm y su longitud 100 mm.

Con el fin de simplificar la siguiente exposición se establecerá una nomenclatura para las muestras estudiadas. Las diferentes composiciones serán referidas por su contenido en silicio (expresado en porcentaje atómico), seguidas de las siglas /AC si la muestra no ha sido tratada (es decir está en el estado “as cast”) o de la temperatura de tratamiento en Kelvin. De esta manera, la muestra de composición $Fe_{73.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ tratada durante una hora a 813 K será referida como Si13.5/813, y la muestra de la misma composición sin tratar será referida como Si13.5/AC.

3.3 Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó mediante difracción de rayos X y medidas termomagnéticas.

3.3.1 Difracción de rayos X

Los espectros de difracción de rayos X se llevaron a cabo en la configuración $\theta/2\theta$ con radiación K_{α} de Cu. El intervalo de 2θ está comprendido entre 30° y 110° siendo el ritmo de variación $0.002^{\circ}s^{-1}$.

Los difractogramas correspondientes a las muestras sin tratar no presentan picos agudos de difracción, como consecuencia de su estructura amorfa. En su lugar, pueden observarse halos de difracción característicos en vidrios metálicos. En la figura 3.1 se presenta el diagrama de difracción de la muestra Si15/AC.

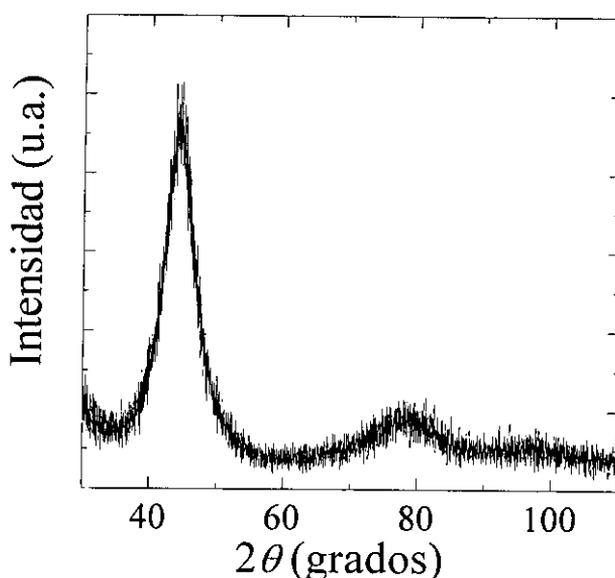


Figura 3.1. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra Si15/AC.

Las muestras tratadas presentan picos de difracción superpuestos a los halos procedentes de la fase amorfa residual, indicando la coexistencia de una fase amorfa y otra cristalizada. Los máximos corresponden principalmente a una fase cristalina de FeSi. El Si es soluble en hierro bcc hasta un 10% atómico, ocupando los átomos de Si posiciones de Fe desordenadamente. Un aumento en la concentración de Si produce una transición de fase hacia la fase DO_3 (idealmente de composición Fe_3Si). Esta fase presenta una estructura fcc con un parámetro de red doble al de la estructura bcc, y existe para

concentraciones de Si entre 10% at. y el 30% at. [7]. En la figura 3.2 puede verse el difractograma de la muestra Si15.5/813, donde puede apreciarse que los picos comunes a las dos fases tienen gran intensidad (440, 400, 422 y 440 para la fase fcc). Adicionalmente, aparecen pequeños picos de superestructura correspondientes a la fase ordenada DO₃ (de índices 200 y 311 en la figura).

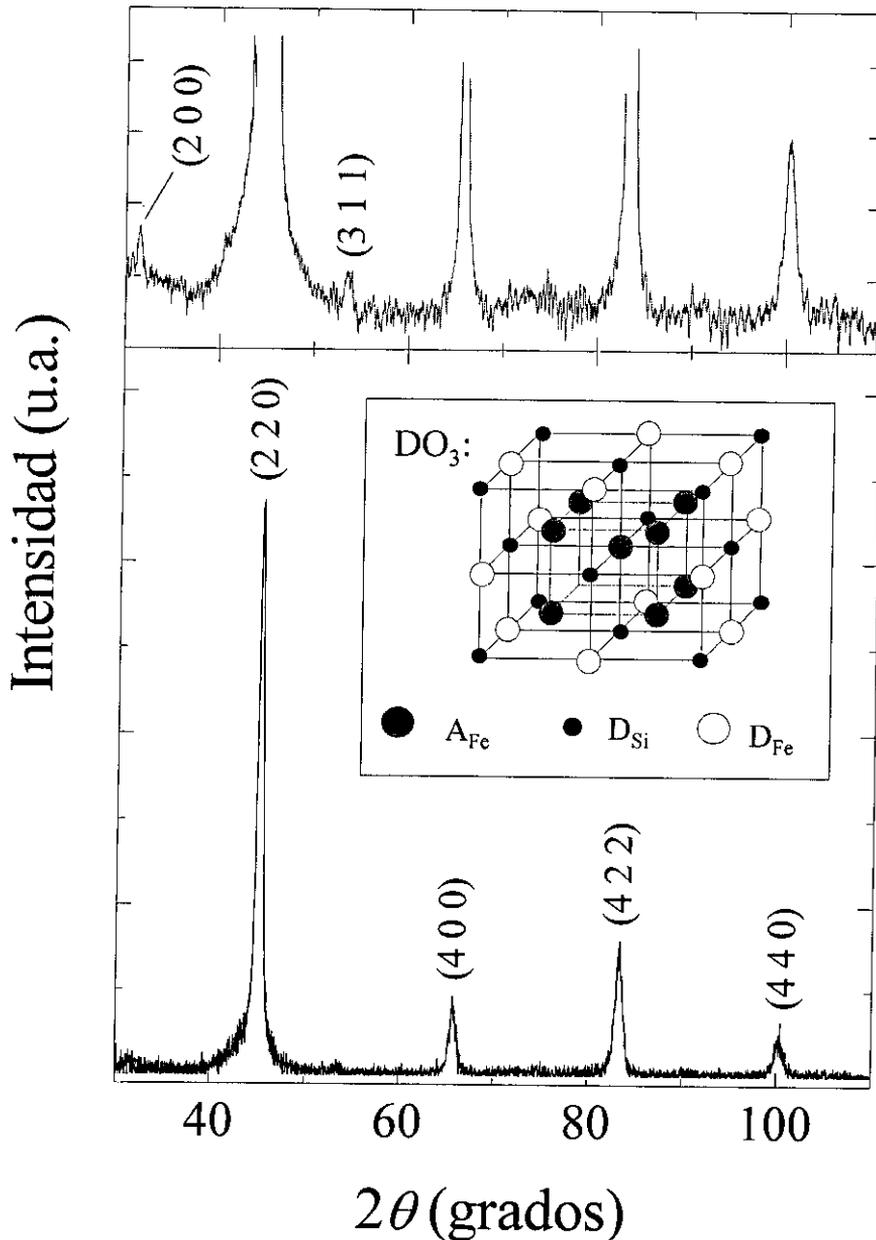


Figura 3.2. Diagrama de difracción de la muestra Si15.5/813. En la gráfica superior pueden apreciarse los picos de la superestructura DO₃ la cual se representa en la figura inserta.

A partir de la posición y anchura de los picos es posible estimar, respectivamente, el parámetro de red a , y el tamaño medio de grano $\langle \delta \rangle$, tal y como se explica en el capítulo 2. En aleaciones policristalinas de composición $Fe_{1-z}Si_z$ se observa una disminución del parámetro de red con el contenido en Si, z . Comparando el valor de a medido con los valores publicados en aleaciones policristalinas [7,15] puede estimarse el contenido en Si de la fase cristalizada. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Valores del parámetro de red a , tamaño de grano $\langle \delta \rangle$, fracción cristalizada x y porcentaje atómico de Si obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos X.

Muestra	a (Å)	$\langle \delta \rangle$ (nm)	% Si	x
Si13/813	5.683 ± 0.004	11	17	0.69
Si13.5/813	5.678 ± 0.006	12	18	0.74
Si14/813	5.676 ± 0.002	12	19	0.71
Si15/813	5.670 ± 0.008	12	20	0.69
Si15.5/813	5.670 ± 0.003	12	20	0.74

En todos los casos el contenido en Si es superior al 10% at. por tanto, la estructura cristalina es DO_3 . Al ser el contenido en Si menor que el 25% at., que daría una estructura totalmente ordenada, hay átomos de Fe en posiciones de Si de la red DO_3 (ver figura 3.2), estos átomos contribuyen al crecimiento de los picos comunes con la fase bcc desordenada, disminuyendo los que son característicos de la fase ordenada.

3.3.2 Medidas termomagnéticas

De las medidas de la dependencia térmica de la imanación se estimó la fracción cristalizada, x , así como la temperatura de Curie de las dos fases presentes. Las medidas se realizaron en un magnetómetro de muestra vibrante con un campo magnético aplicado de 80 KAm^{-1} , y un ritmo de calentamiento constante de 4 Kmin^{-1} .

En la figura 3.3 se muestra la dependencia térmica de la imanación específica de la muestra Si13/813. Como puede apreciarse el material presenta dos temperaturas de Curie correspondientes a la fase amorfa (con $T_c^a \approx 600$ K) y a la fase cristalina (con $T_c^x \approx 850$ K). Con el fin de obtener la fracción cristalizada se aisló la contribución de esta fase mediante el ajuste de los datos experimentales a la siguiente expresión,

$$M(T) = xM_x(0)\left(1 - \frac{T}{T_c^x}\right)^{0.36} + (1-x)M_a(0)\left(1 - \frac{T}{T_c^a}\right)^{0.36} \quad (3.3)$$

siendo x la fracción de fase cristalizada, $M_i(0)$ la imanación específica a $T = 0$ K y T_c^i la temperatura de Curie de la fase i . El índice a se refiere a la fase amorfa y el índice x a la fase cristalina. La expresión $M(T) = M(0) (1-T/T_c)^{0.36}$ representa, según el modelo de Heisenberg, la dependencia térmica de la imanación de un material ferromagnético en las proximidades de la temperatura de Curie. La expresión (3.3) es utilizada por otros autores [11,16], y es aceptada como válida incluso a temperaturas muy por debajo de T_c . Para el ajuste se emplearon únicamente los datos registrados entre la temperatura ambiente y la temperatura de recocido ($T_a = 813$ K), ya que a temperaturas superiores cristaliza la fase amorfa residual. Los datos del ajuste se representan en la tabla 3.2.

Como puede observarse en la figura 3.3 la imanación no se anula a temperaturas superiores a la temperatura de Curie de la fase cristalizada. También puede apreciarse que por encima de T_a los datos experimentales tienen mayor imanación que los correspondientes al ajuste. Por tanto, al calentar la muestra durante la medida a temperaturas superiores a T_a se induce la aparición, a costa de la fase amorfa residual, de fases con temperatura de Curie superior a T_c^x . Estas fases pueden ser compuestos intermetálicos tales como Fe₂B o la misma fase FeSi inicial que aumenta creciendo su contenido en Fe.

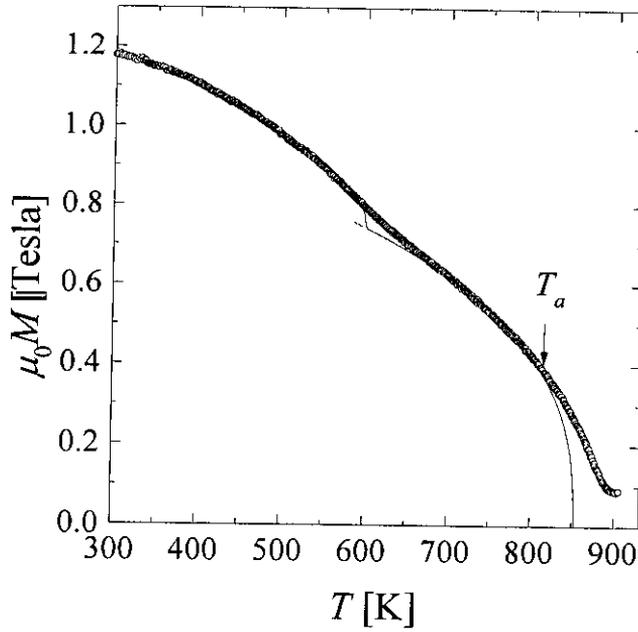


Figura 3.3. Dependencia térmica de la imanación de la muestra Si13/813, el valor del campo magnético aplicado es 80 KAm^{-1} . Las líneas punteadas muestran los ajustes a la ley $M = M(0) (1-T/T_c)^{0.36}$ que se realizaron con los datos tomados entre la temperatura inicial y la temperatura de recocido, T_a .

Tabla 3.2. Valores de la contribución a la imanación y a la temperatura de Curie de la fase cristalizada, xM_x , y de la fase amorfa, $(1-x)M_a$, obtenidos del ajuste de los datos experimentales a la expresión 3.3. Temperaturas de Curie de la fase cristalina y de la fase amorfa. Imanación de saturación a temperatura ambiente, $M_S(300)$.

Muestra	$M_S(300)$ [Tesla]	$x\mu_0M_x(0)$ [Tesla]	T_c^x (K)	$(1-x)\mu_0M_a(0)$ [Tesla]	T_c^a (K)
Si13/813	1.18	1.14	852	0.26	600
Si13.5/813	1.18	1.11	841	0.27	601
Si14/813	1.19	1.20	848	0.18	602
Si15/813	1.15	1.18	846	0.14	549
Si15.5/813	1.14	1.19	837	0.15	576

El contenido en Si, z , de la fase cristalizada fue estimado mediante medidas de difracción (ver tabla 3.1). Conocida la composición, $Fe_{1-z}Si_z$, de esta fase es posible estimar su imanación de saturación $M_x(0)$ suponiendo que es igual a la obtenida anteriormente en aleaciones policristalinas de igual composición (que pueden encontrarse en la referencia [15]). Con este valor de $M_x(0)$ la fracción cristalizada se obtiene de forma inmediata a partir de los resultados del ajuste, estos valores pueden verse en la tabla 3.3. En dicha tabla también se representa la temperatura de Curie de aleaciones de FeSi policristalino con el mismo contenido en Si que el medido en la fase cristalizada mediante rayos X [15].

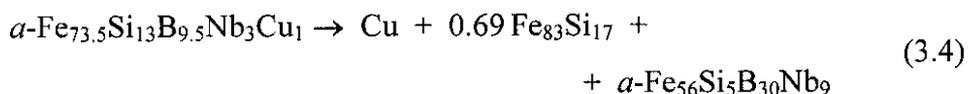
Tabla 3.3. Fracción de volumen de fase cristalina, x , obtenida a partir de las medidas termomagnéticas. Temperatura de Curie, T_C^x , de la fase cristalina correspondiente al contenido en Si estimado de los espectros de rayos X.

Muestra	x	T_C^x (K) (estimada)
Si13/813	0.69	920
Si13.5/813	0.69	910
Si14/813	0.78	900
Si15/813	0.79	885
Si15.5/813	0.79	885

Como puede apreciarse al comparar las tablas 3.2 y 3.3, las temperaturas de Curie estimadas a partir de los datos de difracción son muy superiores (en torno a 50K) a las obtenidas en el ajuste. Este hecho ha sido atribuido anteriormente a que, debido al pequeño tamaño de grano, una gran proporción de los átomos presentes en la fase cristalina se encuentran en la superficie de los nanocristales [8]. Estos átomos sienten una interacción de canje inferior, dando lugar a una temperatura de Curie menor que la del material policristalino.

Un balance de masa entre el amorfo de partida y el material nanocristalino refuerza la idea de la disminución de T_C^x en este último. Las temperaturas de Curie obtenidas de los

ajustes corresponden a aleaciones de FeSi con fracciones de Si superiores (entre 22 y 24 at. %) a las derivadas de las medidas de difracción. Por ejemplo, en la muestra Si13/813 mediante difracción de rayos X se estimó que la composición de la fase cristalizada es Fe₈₃Si₁₇. La imanación de saturación de una aleación policristalina de esta composición es $\mu_0 M_x(0) = 1.65$ Tesla, y la contribución de la fase cristalizada a la imanación obtenida en el ajuste es $x\mu_0 M_x(0) = 1.14$ Tesla. Por tanto la fracción másica cristalizada es $x = 0.69$. El proceso de nanocristalización puede representarse por la reacción (en porcentaje atómico):



Sin embargo, si consideramos que el valor ajustado de la temperatura de Curie, $T_C^x = 852$ K corresponde a la composición Fe₇₇Si₂₃ cuya imanación es $\mu_0 M_x = 1.35$ Tesla, la fracción cristalizada sería $x = 0.84$. Al hacer un balance de masa análogo a (3.4) se comprueba fácilmente que no hay Si suficiente en la muestra amorfa de partida para obtener una fracción $x = 0.84$ de fase cristalina cuya composición es Fe₇₇Si₂₃.

3.4 Medidas magnetoelásticas

En las muestras tratadas se midió la constante de magnetostricción, λ_S , mediante métodos extensiométricos. El procedimiento de medida fue el siguiente: la banda extensiométrica fue adherida a la muestra de modo que se obtiene la deformación, λ , a lo largo de la dirección longitudinal z , es decir, la dirección paralela al eje de la cinta. Se aplicó mediante un solenoide un campo magnético longitudinal, H_Z , con un valor máximo de 48 KAm⁻¹. También se aplicó mediante una bobina Helmholtz un campo, H_T a lo largo de la dirección contenida en el plano y transversal a la dirección z (ver figura 3.4). El valor máximo de H_T es 13.5 KAm⁻¹.

Se registraron curvas de deformación frente a campo longitudinal, $\lambda(H_Z)$, para diferentes valores del campo transversal, H_T . Algunas de estas curvas se muestran en la figura 3.5.

En todos los casos el puente resistivo fue equilibrado de forma que se escogió como valor nulo de deformación el correspondiente a $H_z = 0$.

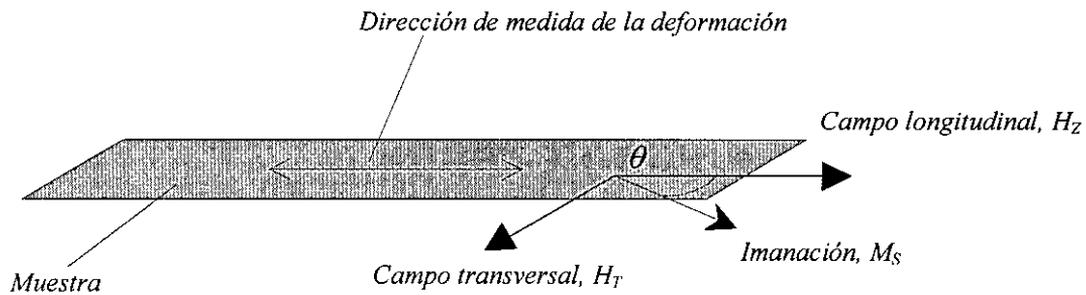


Figura 3.4. Esquema de medida de la constante de magnetostricción. En él se muestran las direcciones de los campos aplicados y de la medida de la deformación.

Como puede observarse en la figura 3.5. las curvas de deformación dependen drásticamente del valor de H_T . Esto es debido a que la deformación que experimenta un material ferromagnético al variar su imanación, M , depende de los estados inicial y final de M y del proceso de imanación, factores que a su vez dependen del campo transversal. Es destacable que en las muestras de menor magnetostricción la deformación es negativa para bajos valores de H_T y positiva para altos. En la figura 3.6. se representa la dependencia con H_T de la deformación total $\Delta l/l$ definida por,

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda(H_z = 48 \text{KAm}^{-1}) - \lambda(H_z = 0) \quad (3.5)$$

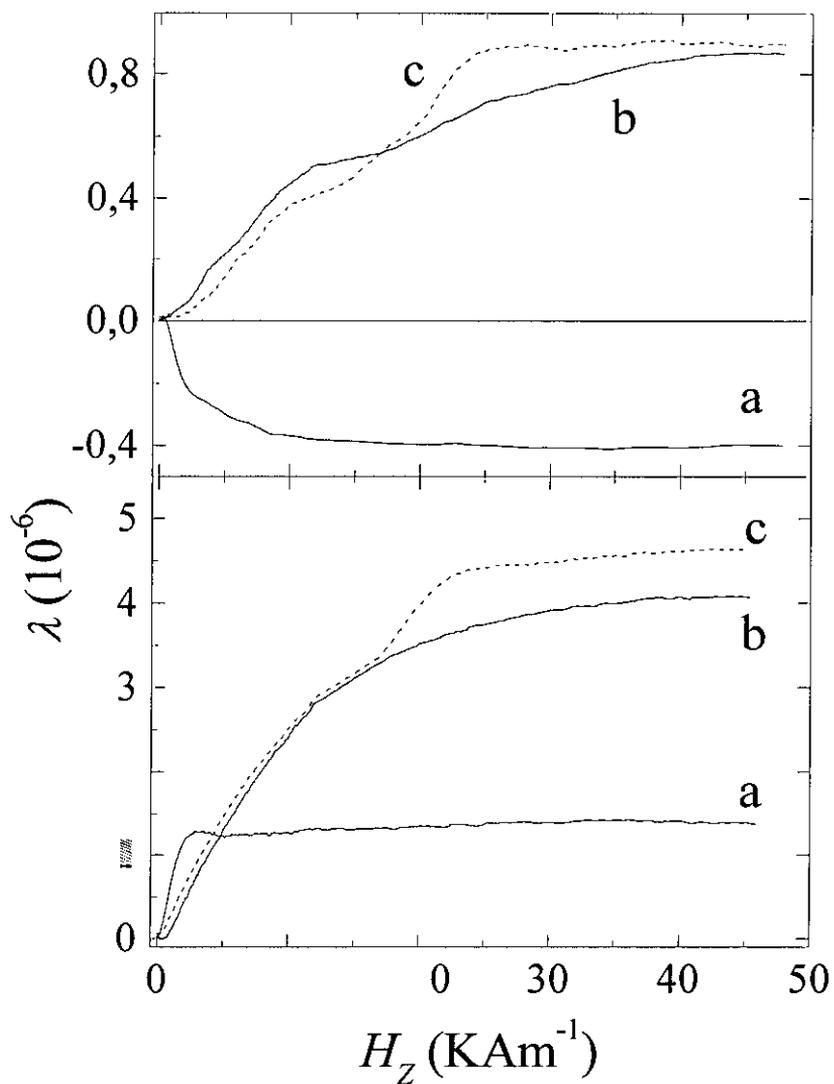


Figura 3.5. Curvas de deformación de las muestras Si15.5/813 (gráfica superior) y Si13/813 (gráfica inferior) sometidas a los campos: a) $H_T = 0$, b) $H_T = 13.5 \text{ KAm}^{-1}$ y c) $H_T = 13.5 \text{ KAm}^{-1}$ en el estado inicial (cuando $H_z = 0$), a continuación H_z es aumentado mientras H_T es llevado a cero.

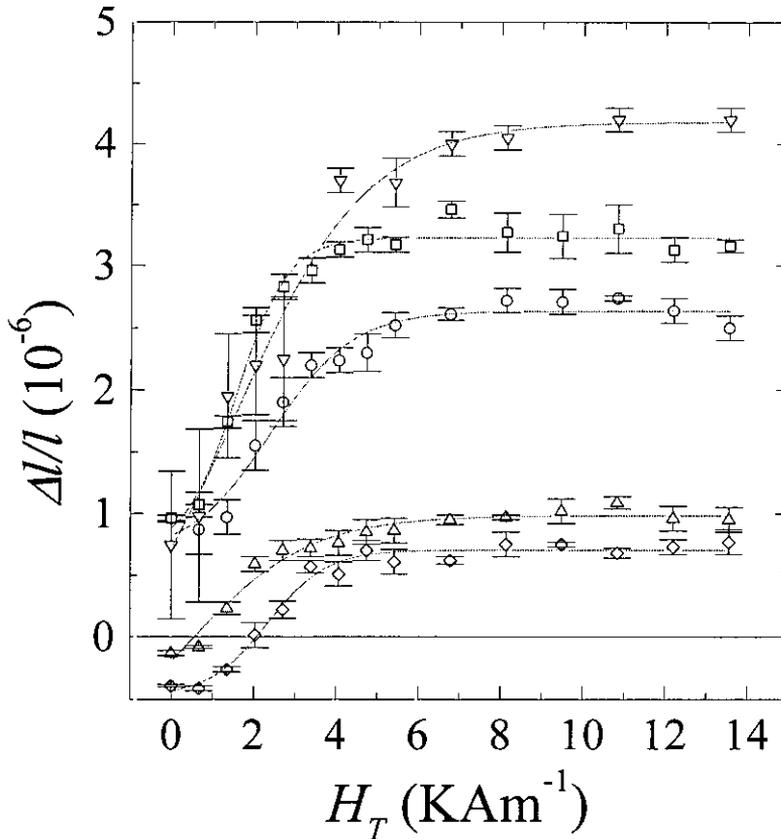


Figura 3.6. Dependencia con el campo transversal, H_T , de la deformación total, $\Delta l/l$, que experimenta la muestra al ser variado H_z desde 0 hasta 48 KAm^{-1} : (∇) Si13/813, (\square) Si13.5/813, (\circ) Si14/813, (Δ) Si15/813, (\diamond) Si15.5/813. Las barras de error representan la desviación estadística en una serie de medidas idénticas.

En principio, un material nanocristalino puede considerarse como homogéneo e isótropo desde el punto de vista de sus propiedades magnéticas (aunque existen fluctuaciones de composición y de direcciones preferentes su longitud de onda es muy inferior a la longitud de correlación del canje). Por tanto, el valor de la deformación a lo largo de una dirección que forma un ángulo θ con la imanación depende de una única constante λ_S [13],

$$\lambda = \frac{3}{2} \lambda_S \left(\cos^2 \theta - \frac{1}{3} \right) \quad (3.6)$$

donde $M = M_S \cos \theta$, siendo M_S la imanación espontánea. Al ser λ una función par de la imanación si el material se imanase mediante el movimiento de paredes de 180° no experimentaría ninguna deformación. Por tanto, para obtener el valor de la constante de magnetostricción a través de una medida directa es necesario forzar la rotación de la imanación, lo cual se consigue mediante la aplicación de un campo transversal. Si la imanación rota desde $\theta = 90^\circ$ hasta $\theta = 0$ la deformación experimentada por la muestra es,

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda(\theta = 90^\circ) - \lambda(\theta = 0) = \frac{3}{2} \lambda_S \quad (3.7)$$

De esta manera, para cada una de las muestras se hizo una medida en la que la imanación estaba inicialmente saturada en la dirección transversal y posteriormente en la longitudinal. Esto se consiguió aplicando en el estado inicial un campo H_T elevado y aumentando a continuación H_Z a la vez que se interrumpía el campo H_T (ver figura 3.5). De la deformación $\Delta l/l$ medida se obtuvo la constante de magnetostricción a partir de la expresión (3.7). Los valores de λ_S se muestran en la tabla 3.4, estos valores coinciden razonablemente con los obtenidos en otros trabajos [14].

Tabla 3.4. Valores de la constante de magnetostricción de las muestras tratadas, obtenidas por métodos extensiométricos.

Muestra	$\lambda_S (10^{-6})$
Si13/813	3.0 ± 0.1
Si13.5/813	2.4 ± 0.2
Si14/813	2.0 ± 0.1
Si15/813	0.7 ± 0.1
Si15.5/813	0.6 ± 0.1

3.5 Medidas magnéticas

La deformación que experimenta una muestra al ser imanada depende del proceso de imanación. Para conocer este proceso, se midieron mediante métodos inductivos los ciclos de histéresis $M_Z(H_Z)$ para diferentes valores de H_T (ver figura 3.4.). Al igual que en las medidas de magnetostricción, el campo longitudinal máximo fue 48 KAm^{-1} y el campo transversal fue variado entre 0 y 13.5 KAm^{-1} . Las curvas medidas de esta forma pueden verse en la figura 3.7.

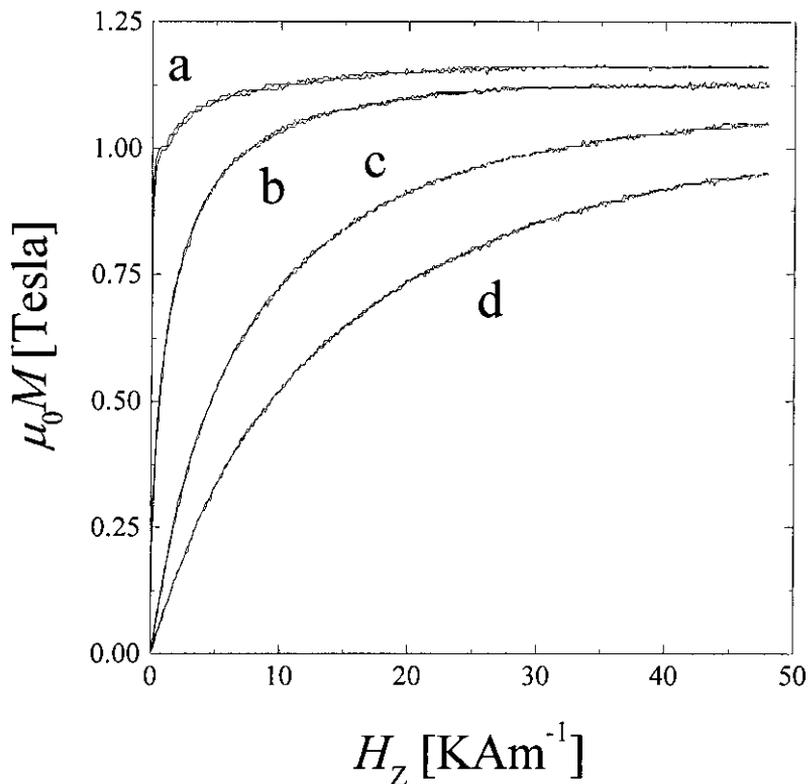


Figura 3.7. Ciclos de histéresis de la muestra Si15.5/813 sometida a diferentes campos transversales: a) $H_T = 0$; b) $H_T = 2.7 \text{ KAm}^{-1}$; c) $H_T = 8.1 \text{ KAm}^{-1}$; d) $H_T = 13.5 \text{ KAm}^{-1}$ (sólo se muestra el primer cuadrante).

Los valores del campo coercitivo, H_C y de la imanación de saturación, M_S , se obtuvieron a partir de ciclos de histéresis medidos con $H_T = 0$. En el primer caso el campo H_Z máximo fue igual a 350 Am^{-1} (ver figura 3.8.). Los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.5.

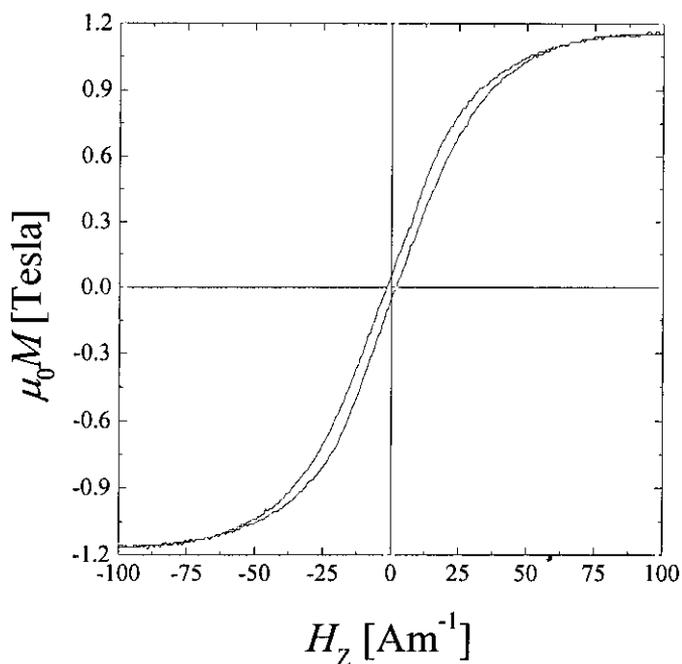


Figura 3.8. Ciclo de histéresis de la muestra Si13.5/813. El campo transversal, H_T es nulo y el campo longitudinal máximo es igual a 350 Am^{-1} .

Tabla 3.5. Valores del campo coercitivo y de la imanación espontánea a temperatura ambiente obtenidos por métodos inductivos.

Muestra	$H_C (\text{Am}^{-1})$	$\mu_0 M_S$ [Tesla]
Si13/813	1.2 ± 0.1	1.20
Si13.5/813	1.1 ± 0.2	1.20
Si14/813	0.9 ± 0.1	1.21
Si15/813	0.9 ± 0.1	1.17
Si15.5/813	0.9 ± 0.1	1.16

3.6 Discusión de los resultados

3.6.1 Valores de la magnetostricción de saturación y del campo coercitivo

Los valores de la magnetostricción de saturación disminuyen al aumentar el contenido en Si, y , de la aleación. De acuerdo con lo expuesto en la introducción de este capítulo, la magnetostricción de saturación del material nanocristalino es la suma de dos contribuciones. Por un lado la contribución de la fase cristalina, $x\lambda_x$, de signo negativo y por el otro la de la fase amorfa, $(1-x)\lambda_a$, de signo positivo. Puesto que todas las composiciones tienen una constante de magnetostricción positiva esta última contribución domina sobre la primera.

Como puede verse en las tablas 3.1. y 3.3. tanto la fracción, x , de fase cristalina como el contenido en Si de esta última aumentan con y . Por otro lado, el valor absoluto de la magnetostricción de saturación de las aleaciones policristalinas de composición $Fe_{1-z}Si_z$ aumenta con z [15,17]. Por tanto, la disminución de la constante de magnetostricción del material nanocristalino es debida a un aumento en valor absoluto de la contribución de la fase cristalina. Este hecho se ilustra en la figura 3.9. en la que se representan las constantes de magnetostricción medidas junto a la contribución de la fase cristalina, $x\lambda_x$. El valor de λ_x ha sido estimado suponiendo que la fase cristalizada tiene la misma magnetostricción que las aleaciones policristalinas de la misma composición a la estimada por difracción.

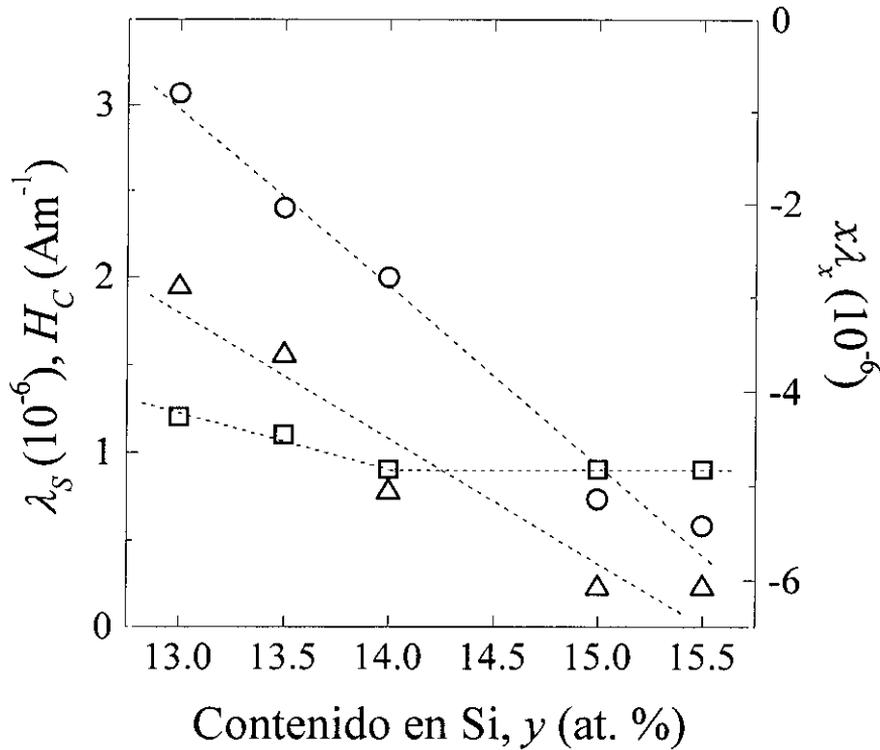


Figura 3.9. Dependencia con el contenido total de Si, y, de: (O) magnetostricción de saturación, λ_s ; (□) Campo coercitivo, H_c ; (Δ) contribución de la fase cristalina a la magnetostricción, $x\lambda_x$.

Los valores del campo coercitivo (que también se representan en la figura 3.8) son muy bajos en todas las muestras debido a su baja anisotropía (ver tabla 3.5) Para valores superiores a 0.9 Am^{-1} , H_c disminuye con el contenido en Si al igual que la constante de magnetostricción. Es decir, para valores de λ_s superiores a 10^{-6} la anisotropía magnetoelástica es mayor que la magnetocristalina y el proceso de imanación está dominado por la primera. Sin embargo, para contenidos en Si superiores, el campo coercitivo permanece constante al aumentar y, mientras que la constante de magnetostricción disminuye. En este caso, la anisotropía magnetocristalina debe de ser de la misma magnitud en las muestras Si14/813, Si15/813 y Si15.5/813, ya que todas ellas presentan valores de x y δ similares. Por tanto, puesto que el campo coercitivo es el mismo en estas muestras, cuando λ_s es menor que 10^{-6} la anisotropía magnetoelástica es inferior a la magnetocristalina y esta última domina en el proceso de imanación.

En cuanto a la contribución de la fase amorfa a la magnetostricción, ésta puede estimarse utilizando la expresión (3.1). En la tabla 3.6 se muestran los valores estimados de la constante de magnetostricción de la fase amorfa residual así como su composición calculada.

Tabla 3.6. Constante de magnetostricción y composición de la fase amorfa residual. La composición ha sido calculada mediante un balance de masas.

Muestra	$\lambda_a (10^{-6})$	Composición
Si13/813	19	Fe ₅₆ Si ₅ B ₃₀ Nb ₉
Si13.5/813	18	Fe ₅₇ Si ₄ B ₂₉ Nb ₁₀
Si14/813	32	Fe ₄₉ B ₃₈ Nb ₁₃
Si15/813	32	Fe _{50.5} B _{35.5} Nb ₁₄
Si15.5/813	32	Fe _{51.4} B ₃₄ Nb _{14.6}

Los diferentes valores de λ_a pueden atribuirse a diferencias composicionales.

3.6.2 Fluctuaciones espaciales de la magnetostricción

Aunque la constante de magnetostricción es positiva en todas las muestras, algunas de ellas experimentan deformaciones totales negativas para bajos valores del campo transversal, H_T (ver figuras 3.4 y 3.5). Suponiendo que para todos estos valores el estado final de la imanación es el estado saturado, al variar H_T varían tanto el estado inicial como el proceso de imanación y por tanto la deformación total. Sin embargo, si el material es isótropo la deformación magnetostrictiva debe tener el mismo signo que λ_s sean cuales sean el estado inicial y el proceso de imanación.

Como se analizará a continuación, el cambio de signo de la deformación puede atribuirse a la presencia de zonas de la muestra con constantes de magnetostricción de signo opuesto y que se encuentran magnéticamente desacopladas, por lo que se imanar independientemente [18,19].

Los materiales nanocristalinos se componen de dos fases de magnetostricción opuesta, fase amorfa y fase cristalina, pero estas fases se encuentran magnéticamente acopladas ya que sus longitudes de correlación son mucho menores que la longitud de correlación del canje, L . Gracias a esto la magnetostricción de estas dos fases se promedia según la expresión (3.1). Para que zonas de la muestra de distinta constante de magnetostricción se encuentren desacopladas, su tamaño debe ser mayor o igual que L , donde el valor típico de L está comprendido entre 0.1 y $1\mu\text{m}$, y el tamaño de dominio entre 10 y $100\mu\text{m}$ [20].

Por lo tanto, consideramos que la muestra se encuentra dividida en N elementos de volumen L^3 , en cada uno de los cuales la imanación está correlacionada. La constante de magnetostricción de cada elemento es,

$$\lambda_i = \lambda_S + \delta\lambda_i \quad (3.8)$$

donde λ_S es un promedio volumétrico de la constante de magnetostricción de todos los elementos.

$$\lambda_S = \langle \lambda \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \lambda_i \quad (3.9)$$

Si en el estado inicial (para $H_Z = 0$) la imanación forma un ángulo θ_i con en el eje z en cada uno de los elementos de volumen, la deformación en dicho estado es,

$$\lambda(H_Z = 0) = \left\langle \frac{3}{2} \lambda_i \left(\cos^2 \theta_i - \frac{1}{3} \right) \right\rangle \quad (3.10)$$

Por lo tanto, la deformación magnetostrictiva que tiene lugar al imanar la muestra desde el estado desimanado hasta el de saturación es,

$$\frac{\Delta l}{l} = \lambda_s - \lambda(H_z = 0) = \frac{3}{2} \langle \lambda_i - \lambda_i \cos^2 \theta_i \rangle \quad (3.11)$$

Substituyendo el valor de λ_i dado en la expresión (3.8), y teniendo en cuenta que $\langle \delta \lambda_i \rangle = 0$ (resultado que se obtiene promediando la expresión (3.8)) podemos reescribir la expresión anterior del modo siguiente,

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s (1 - \langle \cos^2 \theta_i \rangle) - \frac{3}{2} \langle \delta \lambda_i \cos^2 \theta_i \rangle \quad (3.12)$$

Como puede observarse, esta expresión consta de dos términos. El primero, $3/2 \lambda_s (1 - \langle \cos^2 \theta_i \rangle)$ no depende de las fluctuaciones de la constante de magnetostricción y sólo depende de la orientación de la imanación en el estado inicial (estructura inicial de dominios), como $\cos^2 \theta_i$ es menor que la unidad este término tendrá el mismo signo que la constante de magnetostricción de la muestra. En un material homogéneo ($\delta \lambda_i = 0$) sólo contribuye este término a la deformación final y, por lo tanto, la deformación tiene el mismo signo que la constante de magnetostricción sea cual sea el estado inicial de la imanación (estructura inicial de dominios).

El segundo término, $3/2 \langle \delta \lambda_i \cos^2 \theta_i \rangle$, sí depende de las fluctuaciones y puede dar lugar a una deformación total de signo opuesto a λ_s . Como el número N de elementos L^3 es finito no es necesario que exista correlación entre las fluctuaciones de la magnetostricción $\delta \lambda_i$ y la posición inicial de la imanación para que este término sea diferente de cero.

Por tanto, del cambio de signo de la deformación las medidas magnetoelásticas se deriva la existencia de fluctuaciones de la constante de magnetostricción con longitudes de correlación mayores o iguales que L , estas fluctuaciones pueden ser atribuidas a las siguientes causas:

- Fluctuaciones espaciales de la constante de magnetostricción de la fase cristalina, λ_x . Debido al número finito de cristales contenidos en el volumen L^3 la magnetostricción de la fase cristalina, se separa del promedio, λ_x , definido por la

ecuación (3.2). Esta desviación será aleatoria si los nanocristales están orientados al azar de forma que, si dividimos la muestra en zonas de volumen L^3 , cada una estará caracterizada por una constante de magnetostricción λ_x^i (o más rigurosamente por dos constantes ya que al ser finito el número de cristales en el volumen L^3 , éste no sería isótropo).

- Fluctuaciones espaciales de la fracción cristalina x . La constante de magnetostricción depende de la fracción cristalizada a través de la expresión (3.1). Por lo tanto, si x varía localmente también lo hace la constante de magnetostricción. La fluctuación de la constante de magnetostricción, $\delta\lambda$, está relacionada con la fluctuación en la fracción cristalizada, δx , a través de la siguiente expresión que se deriva de (3.1).

$$\delta\lambda = \delta x (\lambda_a - \lambda_x) \quad (3.13)$$

Si tenemos en cuenta que $\lambda_a \approx 20 \cdot 10^{-6}$ y que $\lambda_x \approx -6 \cdot 10^{-6}$, puede comprobarse que fluctuaciones del orden de $\delta x \approx 0.01$ dan lugar a fluctuaciones de la constante de magnetostricción $\delta\lambda \approx 2 \cdot 10^{-7}$ que son de la misma magnitud que λ_S .

Con el fin de simplificar la discusión, consideraremos que en el estado inicial la imanación en los elementos i de volumen puede encontrarse o bien a lo largo de la dirección transversal, t , en cuyo caso $\cos^2\theta_i = 0$, o bien a lo largo de la dirección longitudinal, l , (eje z) siendo entonces $\cos^2\theta_i = 1$. Los elementos o dominios con imanación inicial transversal ocupan una fracción volumétrica v_t de la muestra, y los de imanación inicial longitudinal ocupan una fracción $v_l = 1 - v_t$. El promedio de las fluctuaciones de la magnetostricción de los elementos de imanación transversal es $\delta\lambda_t$, mientras que el de los elementos de imanación longitudinal es $\delta\lambda_l$. En la figura 3.10 se muestra el esquema considerado.

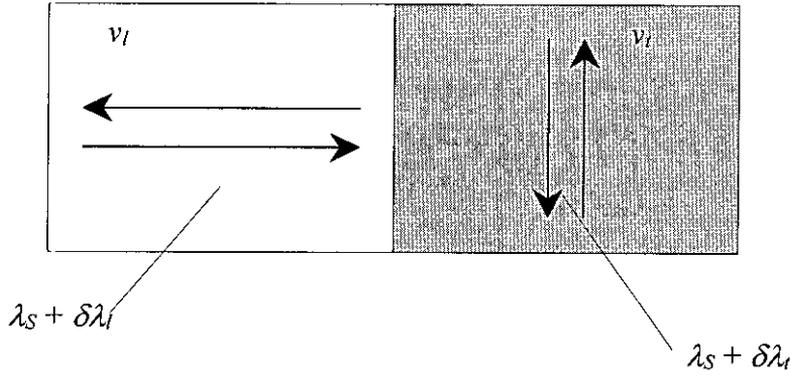


Figura 3.10. Esquema considerado en la discusión de las fluctuaciones de la constante de magnetostricción.

En este caso, el promedio (3.12) puede reescribirse de la forma,

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{3}{2} \lambda_s v_l + \frac{3}{2} \delta\lambda_l v_l \quad (3.14)$$

donde se ha considerado que $\langle \delta\lambda \rangle = v_l \delta\lambda_l + (1 - v_l) \delta\lambda_t = 0$. Tal y como indica esta expresión, tan solo el volumen con imitación inicial transversal contribuye a la deformación.

Admitiendo esta simplificación como válida, la fracción de volumen v_l puede estimarse a partir de las medidas magnéticas. Si consideramos el proceso de imitación desde $H_z = 0$ hasta saturación, al aumentar inicialmente el campo longitudinal, la fracción v_l se imana mediante el movimiento de paredes magnéticas de 180° . Debido al carácter blando de la muestra estas paredes se mueven bajo la aplicación de un campo interno prácticamente nulo. Como la muestra tiene una longitud finita, los polos creados en la superficie generan un campo desimanador que se opone al aplicado. Por lo tanto, la contribución de v_l a la imitación es lineal con el campo, siendo la constante de proporcionalidad el inverso del factor desimanador. Al finalizar el proceso de imitación de la zona longitudinal, ésta ha quedado saturada a lo largo de la dirección del campo resultante. La imitación alcanza entonces el siguiente valor (ver figura 3.11),

$$M_1 = (1 - v_l) M_s \cos \theta_f \quad (3.15)$$

siendo θ_f el ángulo formado por el eje z y el campo resultante.

$$\tan\theta_f = \frac{H_T}{H_{z\text{ máx}}} \quad (3.16)$$

A continuación la zona transversal alcanza la saturación mediante rotación de la imanación. Cuando esta zona se satura a lo largo del campo resultante el valor de la imanación es,

$$M_2 = M_S \cos\theta_f \quad (3.17)$$

Combinando las expresiones (3.15) y (3.17) obtenemos $v_t = 1 - M_1/M_2$. Para cada valor del campo transversal, se ha obtenido el valor de v_t a partir de las medidas de imanación (figura 3.10). La dependencia con el campo transversal de la fracción de volumen v_t en la muestra Si15.5/813 se representa en la figura 3.12.

A partir de la expresión (3.14) puede calcularse el promedio de las fluctuaciones de la magnetostricción $\delta\lambda_t$, que está relacionado con la fluctuación de la fracción cristalizada δx mediante la expresión (3.13) (figura 3.12).

Tal y como puede observarse en la figura 3.12 cuando el campo transversal es nulo existen dominios con imanación transversal que presentan magnetostricción negativa y que por consiguiente producen una deformación negativa de la muestra. En este caso, la fracción transversal es $v_t = 0.26$, y la magnetostricción de este dominio es $\lambda_S + \delta\lambda_t = -1 \cdot 10^{-6}$, una fluctuación de la fracción cristalizada $\delta x = 0.04$ (siendo $x = 0.79$) justifica este valor de la magnetostricción.

Al aumentar el valor de H_T la imanación tiende a orientarse a lo largo de la dirección transversal y, por tanto, aumenta el valor de v_t . La magnetostricción de esta fracción se aproxima al valor promedio y disminuye la fluctuación $\delta\lambda_t$. Para valores muy elevados de H_T , la totalidad de la muestra está orientada transversalmente, siendo $v_t = 1$, y $\delta\lambda_t =$

0. En este caso al aumentar el campo H_z la imanación de toda la muestra rota hacia la dirección z durante el proceso de imanación, la deformación experimentada por la muestra tiene signo positivo al igual que la magnetostricción promediada. Por tanto, es esperable un cambio de signo en la deformación total al aumentar el campo transversal.

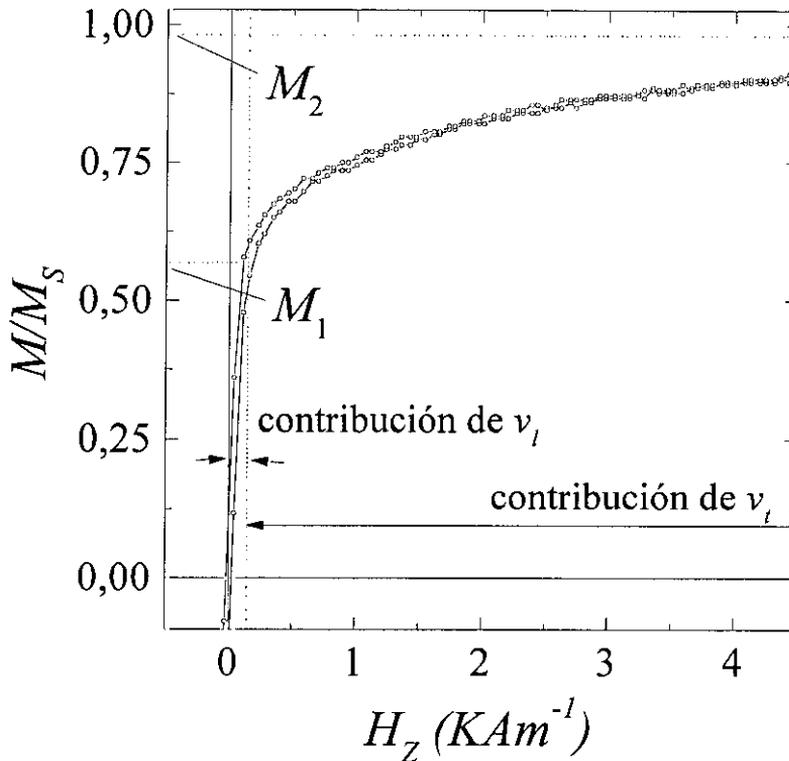


Figura 3.11. Ciclo de histéresis de la muestra Si15.5/813 con $H_T = 1.4 \text{ KA m}^{-1}$. Se muestran las contribuciones al proceso de imanación de la zona con imanación longitudinal y de la zona con imanación transversal.

Cuando H_T es nulo, la dirección de la imanación en los dominios con imanación transversal está determinada por la existencia de un eje fácil de anisotropía perpendicular a z , ya sea en el plano de la muestra o fuera de él. Si existen tensiones internas, las fluctuaciones en la constante de magnetostricción están asociadas con fluctuaciones de la dirección fácil de imanación. En este caso, aquellas zonas con tensión positiva a lo largo de z y $\lambda_i < 0$, presentarían un eje fácil perpendicular. La existencia de dominios perpendiculares al plano ha sido observada en muestras similares mediante efecto Kerr [20].

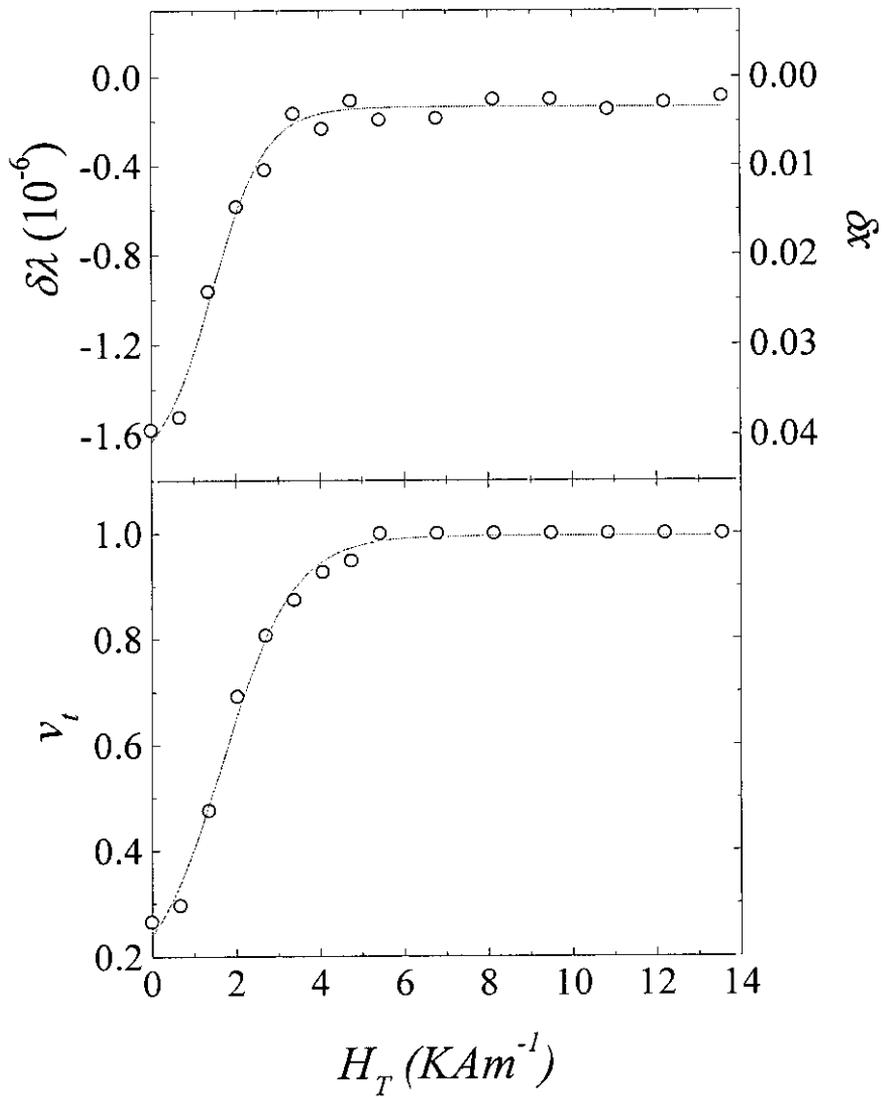


Figura 3.12. Evolución de la fracción de volumen con imanación transversal, v_t , y de la fluctuación de magnetostricción en dicho volumen, $\delta\lambda$, con el campo transversal.

3.7 Referencias

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64**, (1988) 6044.
- [2] A. Zaluska, H. Matyja, *Proc. Rapidly Quenched Metals IV*, Ed. T. Masumoto and K. Suzuki, Japan Inst. Metals, 683 (1982).
- [3] G. Herzer, H. Warlimont, *Nanostructured Materials* **1**, 263 (1992).
- [4] A. Hernando, I. Navarro, *Nanophase Materials*, Eds. G. Hadjipanayis and R. W. Siegel, Kluwer Academic Publishers, 703 (1994).
- [5] A. R. Yavari, O. Drbohlav, *Materials Transactions JIM*, **36**, 896 (1995).
- [6] P. Crespo, *Tesis Doctoral*, Universidad Complutense de Madrid (1993).
- [7] G. Rixecker, P. Schaaf, U. Gonser, *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**, 10295, (1994).
- [8] P. Gorriá, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco, (Leioa, 1996).
- [9] M. Müller, N. Mattern, *J. Magn. Magn. Mater.* **136**, 79 (1994).
- [10] I. Navarro, E. Pulido, P. Crespo, A. Hernando, *J. Appl. Phys.* **73**, 6525 (1993).
- [11] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3327 (1989).
- [12] G. Herzer, *Materials Science and Engineering*, **A133**, 1, (1991).
- [13] B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley (1972).
- [14] G. Herzer, *Proc. Fourth International Workshop on Non-Crystalline Solids*, Ed. M. Vázquez and A. Hernando, World Scientific, 449 (1995).
- [15] R. M. Bozorth, *Ferromagnetism*, D. Van Nostrand Co. (1951).
- [16] A. Slawska-Waniewska, M. Gutowski, H. K. Lachowicz, T. Kulik, H. Matyja, *Phys. Rev. B*, **46**, 14594 (1992).
- [17] G. Herzer, *I.E.E.E: Trans. Magn.*, **30**, 4800 (1994).
- [18] A. Hernando, M. Vázquez, J. Arcas, J. M. García-Beneytez, *Philos. Mag.* **76**, 441 (1997).
- [19] J. Arcas, A. Hernando, J.M. García-Beneytez, M. Vázquez, *J Magn. Magn. Mater.* **186**, 283, (1998).
- [20] R. Schäfer, A. Hubert, G. Herzer, *J. Appl. Phys.* **69**, 5325, (1991).

Capítulo 4

Campo coercitivo a baja temperatura en nanocristales de composición FeZrBCu.

4.1 Introducción

4.1.1 Aleaciones nanocristalinas de composición FeZrBCu

Descubiertos en 1991, los materiales nanocristalinos de composición FeZrB(Cu) [1] tienen mayor contenido en Fe que los de composición FeSiBNbCu, y por lo tanto presentan una mayor inducción de saturación. En contrapartida, su permeabilidad máxima es ligeramente inferior.

La estructura de estos materiales consiste en un conjunto de nanocristales de Fe- α orientados al azar e inmersos en el seno de una fase amorfa intergranular. Gracias a la particular composición de la aleación amorfa precursora, es posible obtener una fase nanocristalina mediante un tratamiento térmico adecuado. A continuación se analiza brevemente el efecto de cada elemento en el proceso de nanocristalización.

Podemos imaginar la aleación amorfa de partida como una mezcla homogénea de átomos. Al ser el estado amorfo metaestable, los tratamientos térmicos promoverán la precipitación de una fase cristalizada de menor energía interna. La primera fase que cristaliza al aumentar la temperatura es Fe- α de estructura bcc. Debido a que el Zr es insoluble en Fe- α , al cristalizar esta fase los átomos de Zr son expulsados a la fase intergranular. El elevado tamaño de estos átomos hace que apenas se difundan, por lo que limitan el crecimiento del grano cristalino por encima de una decena de nanómetros. Por tanto, el papel del Zr en este tipo de aleaciones es similar al del Nb en las aleaciones

de FeSiBNbCu. Los átomos de B, también insolubles en Fe- α , son expulsados a la matriz amorfa y elevan su temperatura de cristalización.

En las aleaciones de composición FeZrB(Cu) no es necesaria la adición de Cu para obtener una fase nanocristalina de pequeño tamaño de grano. La entalpía de mezcla de los sistemas Fe-Zr y Fe-Cu es positiva, mientras que la del sistema Cu-Zr es negativa y de elevado valor absoluto. Por tanto, con los tratamientos térmicos el Fe y el B se verán repelidos por el Zr y el Cu, quedando zonas de composición rica en estos dos últimos elementos [2] que permanecen amorfas, ya que el sistema ZrCu es fácilmente amorfizable [3]. Por consiguiente los átomos de Cu en los amorfos de composición FeZrBCu no favorecen la precipitación de núcleos cristalinos, al contrario de lo que ocurre en los de composición FeSiBNbCu. Sin embargo, se ha determinado experimentalmente que la presencia de Cu disminuye el tamaño de grano [1]. Este efecto se atribuye a la disminución de la energía superficial de los nanocristales [2].

Tanto el tamaño de grano como la proporción de fase cristalizada pueden ser *diseñados* mediante una adecuada elección de la composición de la aleación amorfa de partida y mediante la duración y temperatura de los tratamientos térmicos. En la Figura 4.1 se muestran dos imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de una muestra de composición Fe₈₈Zr₇B₄Cu₁ tratadas durante una hora a 723 K y a 773 K respectivamente. Como puede observarse, la estructura de estas muestras corresponde a la anteriormente descrita, además, puede apreciarse que la cantidad de fase cristalizada ha aumentado con la temperatura de tratamiento.

4.1.2 Anisotropía cristalina en nanocristales ricos en hierro

Desde la obtención de los primeros materiales nanocristalinos ricos en Fe [4], de composición Fe_{74.5-x}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu_x ($0 \leq x \leq 2$), ha habido un gran número de trabajos que tratan de relacionar sus propiedades magnéticas con la estructura nanocristalina que presentan. A continuación se expone el modelo de anisotropía al azar que fue aplicado a este tipo de materiales por G. Herzer y que da cuenta de su carácter magnéticamente blando.

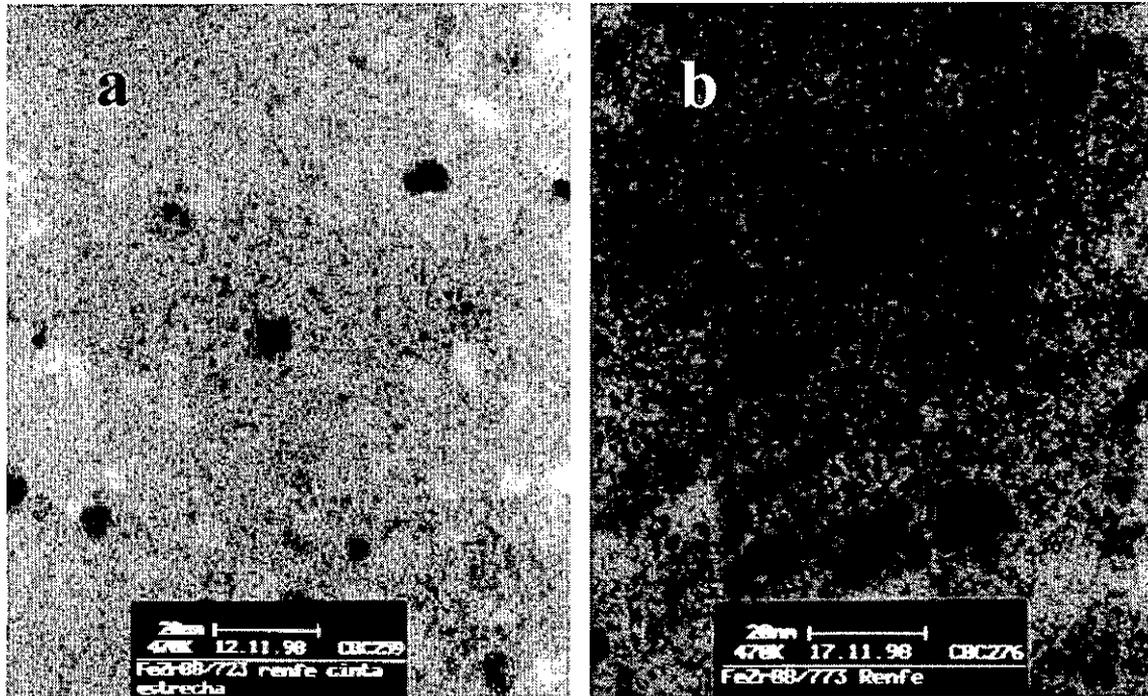


Figura 4.1. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión de dos muestras de composición $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ tratadas a las siguientes temperaturas: a) 723 K y b) 773 K.

Modelo de anisotropía al azar

La característica más relevante de los materiales nanocristalinos es el aumento en la permeabilidad magnética que experimentan al ser tratados térmicamente en un rango determinado de temperaturas. En este estado magnéticamente óptimo el tamaño de grano medio es aproximadamente igual a 10 nm y su fracción de volumen cristalizada, x , es 0.75.

Mediante la aplicación del modelo de anisotropía al azar puede explicarse el bajo valor de la anisotropía cristalina necesario para obtener una alta permeabilidad [5,6]. Este modelo da cuenta de la anisotropía cristalina efectiva, k^* , en un material amorfo, al cual se le considera como un conjunto de ejes fáciles orientados al azar [7]. En cada eje fácil hay un espín y los espines de los distintos ejes interaccionan entre ellos con canje ferromagnético. El valor de k^* depende de la relación entre dos longitudes

características: la longitud de correlación estructural, δ , y la longitud de correlación del canje L (ver Figura 4.2). La primera es la distancia a lo largo de la cual cambia la orientación de los ejes fáciles, mientras que la segunda es la longitud máxima a lo largo de la cual se transmite por canje una perturbación en la orientación de un espín.

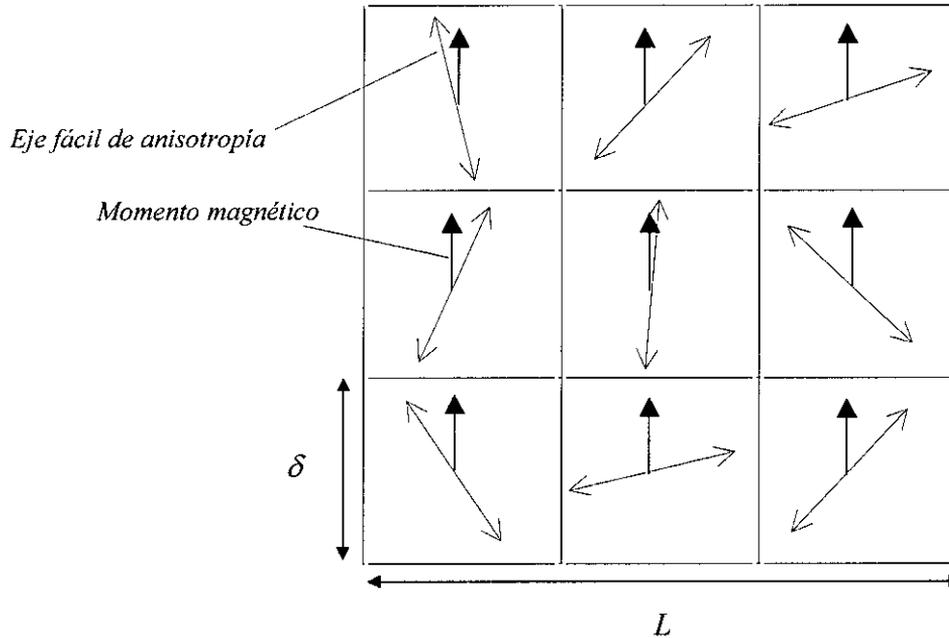


Figura 4.2. Esquema considerado en el modelo de anisotropía al azar. L representa la longitud de correlación del canje y δ la longitud de correlación estructural.

Suponemos que el sistema tiene una anisotropía total uniáxica cuyo eje fácil es el eje Z. Cuando la imanación se encuentra a lo largo del eje fácil macroscópico, Z, la energía de anisotropía es mínima. Si el coseno del ángulo formado por el i -ésimo eje fácil y la dirección fácil macroscópica es γ_i , la energía mínima de anisotropía por unidad de volumen es,

$$F(I) = -\frac{k}{N} \sum_{i=1}^N \left(\gamma_i^2 - \frac{1}{3} \right) = -k \left(\langle \gamma_i^2 \rangle - \frac{1}{3} \right) \quad (4.1)$$

Siendo k la constante de anisotropía local, y N el número de ejes fáciles contenidos en el volumen limitado por L , es decir, $N = L^3/\delta^3$. Si mediante la aplicación de un campo, se

satura la muestra a lo largo del eje Y, el i -ésimo eje fácil formará un ángulo con la imanación cuyo coseno es β_i . Al ser esta una dirección perpendicular a Z la anisotropía es máxima,

$$F(F) = -\frac{k}{N} \sum_{i=1}^N \left(\beta_i^2 - \frac{1}{3} \right) = -k \langle \beta_i^2 \rangle - 1/3 \quad (4.2)$$

Puesto que macroscópicamente el sistema es uniaxial, cualquier dirección perpendicular al eje fácil es equivalente. Es decir, si saturamos la muestra a lo largo del eje X la energía de anisotropía es igual a la que se obtiene al saturar a lo largo de Y. Por tanto, si α_i es el coseno del ángulo formado entre el i -ésimo eje fácil y la dirección X, $\langle \alpha_i^2 \rangle = \langle \beta_i^2 \rangle$.

La energía total de anisotropía es la diferencia entre las energías de anisotropía a lo largo del eje difícil y a lo largo del eje fácil. Es decir, la constante de anisotropía macroscópica $k^* = F(F) - F(I)$ es,

$$k^* = k(\langle \gamma_i^2 \rangle - \langle \beta_i^2 \rangle) \quad (4.3)$$

Si tenemos en cuenta que $\alpha_i^2 + \beta_i^2 + \gamma_i^2 = 1$, y la equivalencia entre las direcciones X e Y obtenemos $\langle \beta_i^2 \rangle = 1/2 - \langle \gamma_i^2 \rangle/2$. Sustituyendo en la expresión anterior se obtiene.

$$k^* = \frac{3k}{2} \left(\langle \gamma_i^2 \rangle - \frac{1}{3} \right) \quad (4.4)$$

Para un número infinito de ejes orientado al azar $\langle \gamma_i^2 \rangle = 1/3$, y por lo tanto $k^* = 0$. Como el número N de ejes contenido en L^3 es finito el promedio de γ_i^2 se separa de $1/3$ en una cantidad que puede estimarse mediante la teoría del camino aleatorio.

$$\langle \gamma_i^2 \rangle = \frac{1}{3} + \frac{\alpha}{\sqrt{N}} \quad (4.5)$$

Cuando $N = 1$, el eje fácil de la anisotropía total coincide con el eje fácil local, es decir, $\langle \gamma_i^2 \rangle = 1$. Por tanto, $\alpha = 2/3$. Substituyendo en la expresión (4.4), obtenemos,

$$k^* = \frac{k}{\sqrt{N}} \quad (4.6)$$

Por consiguiente, la anisotropía efectiva depende del número N de ejes fáciles contenidos en L . La magnitud de L depende a su vez de k^* y de la magnitud de la interacción del canje. Si la imanación fluctúa con una longitud de onda L , la energía de canje total puede estimarse como A/L^2 , siendo A la constante de rigidez del canje. El valor de L será aquel que minimice la energía total H , que es la suma de las energías de canje y de anisotropía, ya que en este modelo no se considera la energía de interacción dipolar entre los momentos. El valor de L que minimiza H es, salvo una constante de proporcionalidad numérica,

$$L = \frac{A^2}{k^2 \delta^3} \quad (4.7)$$

Cuando $L > \delta$, y por lo tanto $N > 1$, el valor de la anisotropía efectiva, k^* , es inferior al de la anisotropía local, k . Al substituir el valor de L en la ecuación (4.6) obtenemos la siguiente expresión para k^* ,

$$k^* = \frac{k^4 \delta^6}{A^3} \quad \text{si} \quad L > \delta \quad (4.8)$$

donde A y k son las constantes de canje y de anisotropía de la fase cristalizada. Cuando el tamaño de grano es superior a L , la anisotropía no se promedia y es del orden de la anisotropía cristalina.

$$k^* = k \quad \text{si} \quad \delta > L \quad (4.9)$$

Según la expresión (4.7), la condición $L > \delta$ se cumple si $A > k\delta^2$, es decir, si $\delta < \delta_B =$

$(A/k)^{1/2}$. Por tanto, según este modelo, el único parámetro estructural que influye en la anisotropía efectiva es el tamaño de grano. Para δ definido, si la interacción de canje entre espines es superior a la energía de anisotropía estos permanecen paralelos y la anisotropía se promedia a un valor muy inferior al del material policristalino. En un material amorfo la longitud de correlación estructural es del orden de las distancias interatómicas, $\delta \sim 1$ nm, si consideramos $A \sim 10^{-11}$ Jm⁻¹ y $k \sim 10^4$ Jm⁻³ obtenemos según este modelo $L \sim 10^{-3}$ m (sin tener en cuenta otras contribuciones a la anisotropía tales como la magnetoelástica). Por tanto la anisotropía magnetocristalina efectiva es $k^* \sim 10^9 k$, cuyo valor es despreciable. En un material nanocristalino δ es igual al tamaño de grano, en torno a 10 nm, y si consideramos los valores anteriores de A y de k correspondientes a la fase cristalizada obtenemos, $L \sim 10^{-6}$ m y, por lo tanto, $k^* \sim 10^{-4} k$.

Al obtener un material nanocristalino a partir de un amorfo, ambos tienen k^* prácticamente nula. Aunque el material nanocristalino tiene mayor k^* que el amorfo de partida, su permeabilidad es mayor debido a su menor constante de magnetostricción, λ_s , tal y como se ha analizado en el Capítulo 3 de esta memoria.

El campo coercitivo, H_C , es proporcional al campo de anisotropía de la muestra,

$$H_C = \alpha \frac{k^*}{\mu_0 M_S} \quad (4.10)$$

donde, M_S es la imanación espontánea, α es una constante que depende del proceso de imanación y k^* es la anisotropía efectiva. La constante de rigidez del canje, A , varía térmicamente como M_S^2 , mientras que la constante de anisotropía varía como M_S^n , donde $n = 3$ si la anisotropía es uniáxica ó $n = 10$ si es cúbica. Por tanto, el campo coercitivo varía térmicamente como M_S^{4n-7} , si $\delta < \delta_B$ y como M_S^{n-1} si $\delta > \delta_B$. Es decir, según este modelo H_C disminuye monótonamente al aumentar la temperatura. Por el contrario, medidas de la evolución térmica de H_C en muestras nanocristalinas, prueban que H_C aumenta cuando la temperatura es próxima a la temperatura de Curie de la fase amorfa, T_{c2} [5,8].

Por otro lado, el valor de H_C dado por (4.10) es independiente de x . Sin embargo, se ha medido un endurecimiento magnético en muestras que han sido tratadas térmicamente a temperaturas por debajo de la temperatura óptima de recocido y que, por lo tanto, tienen un bajo valor de x [9,10].

El principal defecto del modelo descrito es que considera al material homogéneo, es decir, definido por las constantes estructurales y magnéticas de la fase cristalina: δ , A y k . Sin embargo, los nanocristales ricos en hierro están compuestos de dos fases, amorfa y cristalina, con anisotropías y temperaturas de Curie diferentes. En concreto, la interacción de canje entre cristales tiene lugar a través de la fase amorfa de manera que por encima de T_{c2} los cristales se encontrarán desacoplados. Asimismo, la interacción de canje entre cristales no se propaga una distancia superior a la longitud de correlación del canje de la fase amorfa, L_2 . Si la distancia entre los cristales, que depende de x , es superior a L_2 tampoco se producirá interacción de canje.

En este capítulo se estudiará la dependencia térmica de la anisotropía cristalina, a través del campo coercitivo, en nanocristales de composición FeZrBCu sometidos a diferentes recocidos. Mediante las distintas temperaturas de tratamiento se han modificado tanto la fracción cristalizada como el tamaño medio de grano, y al variar la temperatura de medida pueden modificarse las longitudes de correlación magnéticas. Se escogieron muestras de composición FeZrBCu en lugar de los de composición FeSiBNbCu ya que la temperatura de Curie de la fase amorfa es inferior en los primeros (en torno a temperatura ambiente en las muestras sin tratar), lo cual permite modificar el carácter magnético de la fase amorfa variando la temperatura de medida muy por debajo de la temperatura de cristalización. Los resultados obtenidos se interpretarán de acuerdo con un modelo que da cuenta del carácter heterogéneo de este tipo de materiales, y que se expondrá al final de este capítulo.

4.2 Descripción de las muestras

Las muestras estudiadas en este capítulo han sido obtenidas en estado amorfo mediante la técnica de “melt spinning”, por tanto, tienen forma de cinta siendo su espesor 20 μm y

su anchura 3 mm. Algunas de las muestras han sido tratadas térmicamente en alto vacío. Las composiciones estudiadas han sido las siguientes:

- Muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ (at.%), sin tratar y tratadas a las siguientes temperaturas: 593K, 633K, 673K, 713K, 753K, 793K, 833K, 873K, 913K, 953K y 993K
- Muestras de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ (at. %), sin tratar y tratadas a 713K, 748K, 783K, 813K, 883K y 923K.

Como en el capítulo anterior se establecerá una nomenclatura con el fin de simplificar la exposición. Las muestras serán referidas por su contenido en hierro seguido de la temperatura de tratamiento en Kelvin (o de las siglas AC en el caso de no estar tratadas). Por ejemplo, la muestra de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ tratada a 883K será referida como Fe87.2/883.

4.3 Calorimetría diferencial de barrido

Con el fin de conocer la temperatura de cristalización de la fase Fe- α , se llevaron a cabo medidas de calorimetría en las muestras Fe87.2/AC y Fe85/AC. Los diagramas obtenidos con una velocidad de barrido de 10 Kmin^{-1} pueden verse en la Figura 4.3.

Las temperaturas a las que comienza el proceso de cristalización, para este ritmo de calentamiento son 790K en la muestra Fe87.2/AC y 775K en la muestra Fe85/AC.

4.4 Difracción de rayos X

En todas las muestras se realizaron medidas de rayos X en la configuración $\theta/2\theta$. El intervalo de 2θ está comprendido entre 30° y 100° con paso de 0.02° , el tiempo de medida en cada paso fue de 10s.

Para simplificar la descripción de las medidas se estudiarán por separado las dos

composiciones.

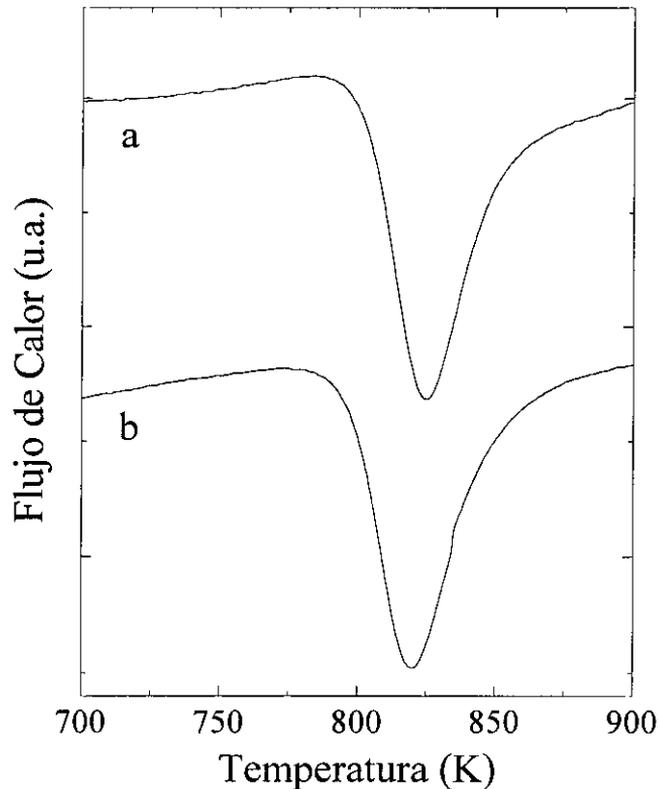


Figura 4.3. Curvas de calorimetría DSC correspondientes a las muestras: a) Fe87.2/AC y b) Fe85/AC.

4.4.1. Muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$

Las cintas obtenidas por la técnica de “melt spinning” no sufren un enfriamiento homogéneo en toda la muestra. Concretamente, el ritmo de enfriamiento es más rápido en el lado de la cinta que ha estado en contacto con la rueda. Esta diferencia es apreciable a simple vista, ya que la cara que ha experimentado un menor ritmo de enfriamiento es más brillante. Es esperable que los distintos ritmos de enfriamiento den lugar a diferencias en el proceso de cristalización. Por esta razón, en las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ tratadas a diferentes temperaturas se realizaron los difractogramas en ambas caras. En general, los diagramas de difracción obtenidos en ambos casos muestran los mismos máximos. Sin embargo, pueden apreciarse claras

diferencias en el tamaño de grano de las partículas.

Muestras tratadas hasta 713K

Los difractogramas correspondientes a las muestras Fe85/AC y Fe85/593 no presentan ningún pico agudo y en su lugar pueden apreciarse halos de difracción. Por tanto, estas muestras son totalmente amorfas o bien tienen una fracción cristalizada inferior a la que puede detectarse mediante esta técnica.

En la muestra Fe85/633 puede apreciarse un pequeño máximo de difracción superpuesto al halo amorfo (ver Figura 4.4). Este máximo corresponde a la reflexión (110) de Fe α (de estructura bcc) y es de mayor intensidad en el difractograma tomado en la cara brillante. En las muestras Fe85/673 y Fe85/713 la intensidad del pico aumenta y aparece un nuevo máximo correspondiente a la reflexión (220) de Fe- α . Puede concluirse que estas muestras son en su mayor parte amorfas aunque existe una pequeña fracción cristalizada. El hecho de que tan sólo se aprecien las reflexiones (110) y (220) indica, que en las muestras tratadas en este rango de temperaturas, los cristales tienen una orientación preferente, predominando los granos cuyos planos (110) son paralelos a la superficie de la cinta.

Muestras tratadas de 753K a 913K

Estas muestras presentan picos de difracción de Fe- α junto con el halo característico de la fase amorfa. En este caso, aparecen los máximos correspondientes a las reflexiones (110), (200), (211) y (220) de Fe- α (ver Figura 4.5). Por lo tanto, los cristales ya no tienen ninguna orientación preferente tan claramente definida.

Muestras tratadas por encima de 953K

En las muestras Fe85/953 y Fe85/993 desaparece el halo amorfo. Además de la presencia de una fase mayoritaria de Fe- α , aparecen nuevos máximos de difracción. Estas fases que proceden de la cristalización de la matriz amorfa residual se han

identificado como una fase cúbica de Fe_3Zr , y una fase tetragonal de Fe_2B [11]. Estos últimos picos son más intensos en la muestra Fe85/993 y no son detectables en la cara no brillante de la muestra Fe85/953. En la Figura 4.6 puede verse el diagrama de difracción de la muestra Fe85/993.

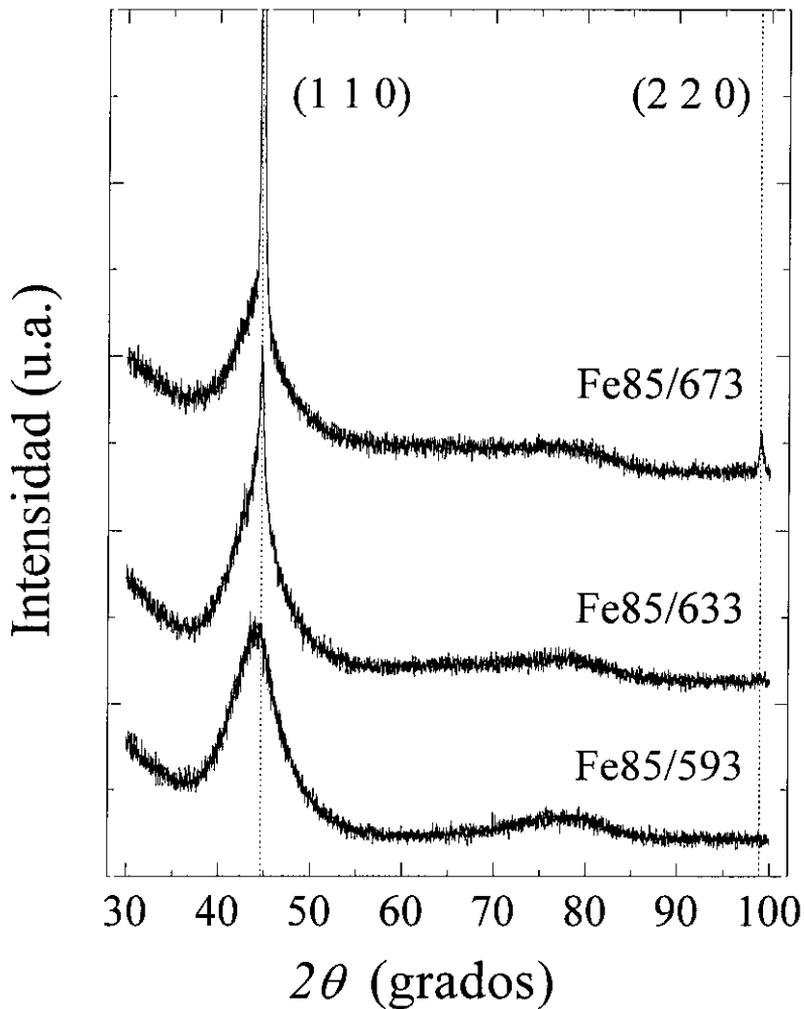


Figura 4.4. Diagrama de difracción de las muestras Fe85/593, Fe85/633 y Fe85/673. Las líneas verticales punteadas señalan la posición de los máximos correspondientes a las reflexiones (110), en torno a 45°, y (220) del α -Fe (todos los difractogramas corresponden a la cara brillante de la cinta).

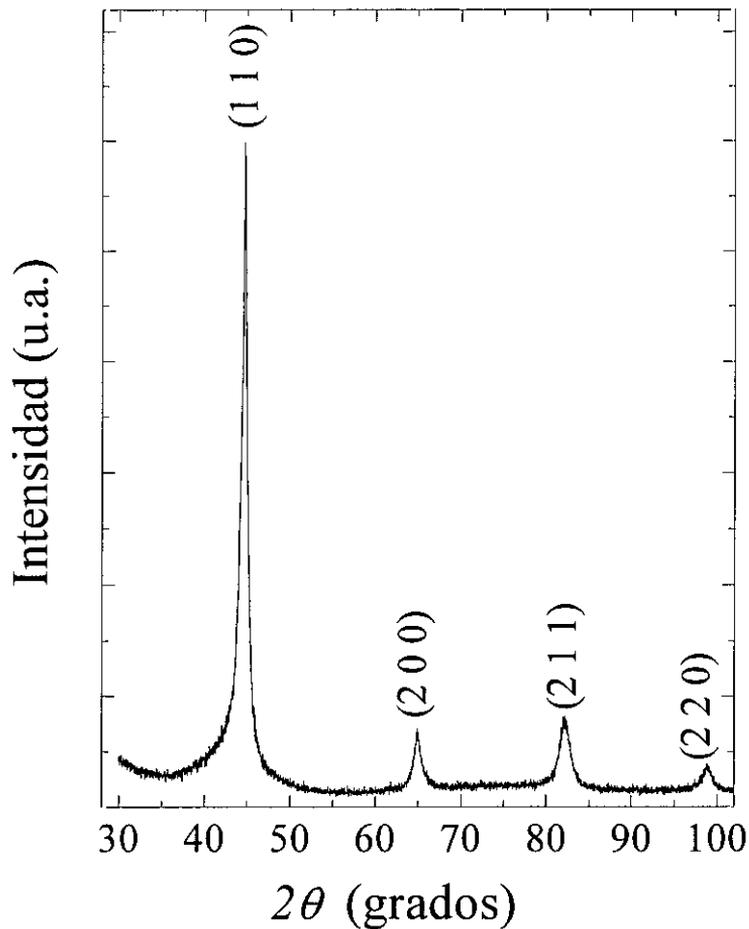


Figura 4.5. Diagrama de difracción de la muestra Fe85/793.

En todos los difractogramas se han separado las contribuciones de la fase amorfa y de la fase cristalina mediante el ajuste a funciones apropiadas de la intensidad difractada. De esta forma, se ha estimado el tamaño medio de grano, d_1 , a partir de la anchura del pico (110). También se ha obtenido la fracción volumétrica de Fe- α , x , y el parámetro de red, a , mediante el método $\cos\theta\cot\theta$. Todos estos valores se representan, frente a la temperatura de tratamiento, T_a , en la Figura 4.7.

La evolución del tamaño de grano con T_a es consistente con el hecho de que se adelante el proceso de cristalización en la superficie de la muestra. A temperaturas bajas de tratamiento (entre 633 K y 713 K) aparecen cristales únicamente en la superficie. Estos cristales tienen un tamaño de grano de aproximadamente 30 nm a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie y están orientados de forma que los planos (110) son paralelos a ésta. En la cara brillante de la cinta pueden detectarse estos cristales a

temperaturas de tratamiento inferiores, debido a que esta cara ha sufrido un menor ritmo de enfriamiento.

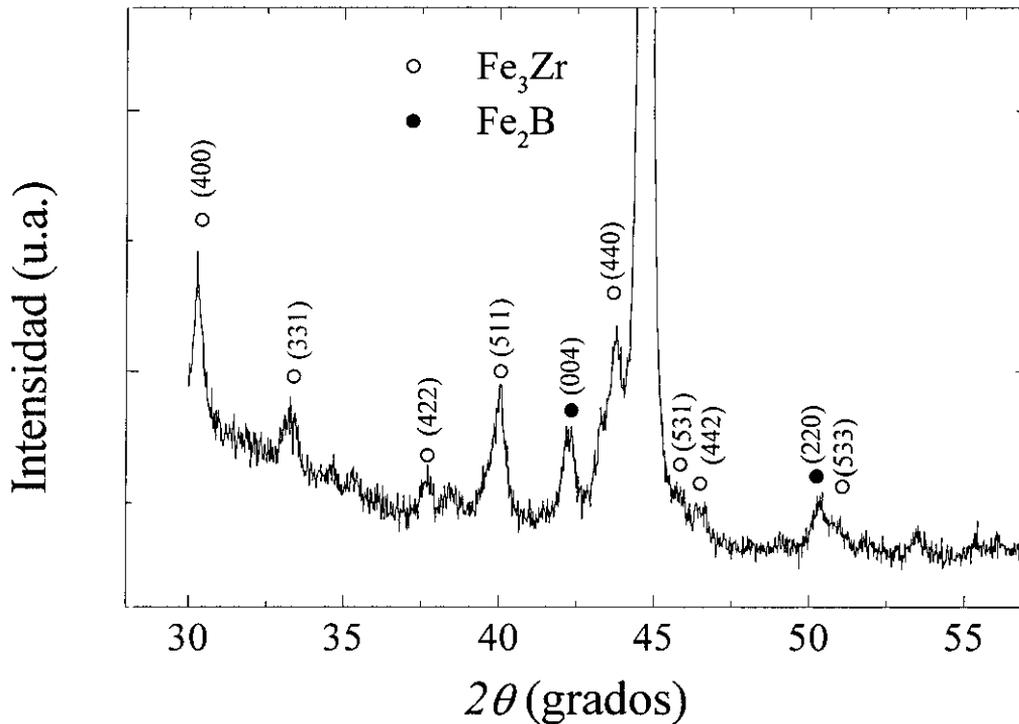


Figura 4.6. Diagrama de difracción de la muestra Fe85/993.

A temperaturas de tratamiento superiores a 753 K comienza el proceso de cristalización en el interior de la muestra, y aparecen cristales cuyo tamaño de grano es del orden de 10 nm. Estos cristales están orientados aleatoriamente de manera que aparecen los picos (200) y (211). Al aumentar T_a aumenta el número de nanocristales en el interior, de manera que el tamaño medio de grano disminuye. Cuando T_a supera 793K el tamaño de grano medio aumenta ya que crece el diámetro de los nanocristales. Aunque en las medidas de DSC la cristalización empieza a 790 K, en los recocidos de una hora de duración se produce entre 713 K y 753 K, debido a las medidas de DSC se realizaron a un mayor ritmo de calentamiento.

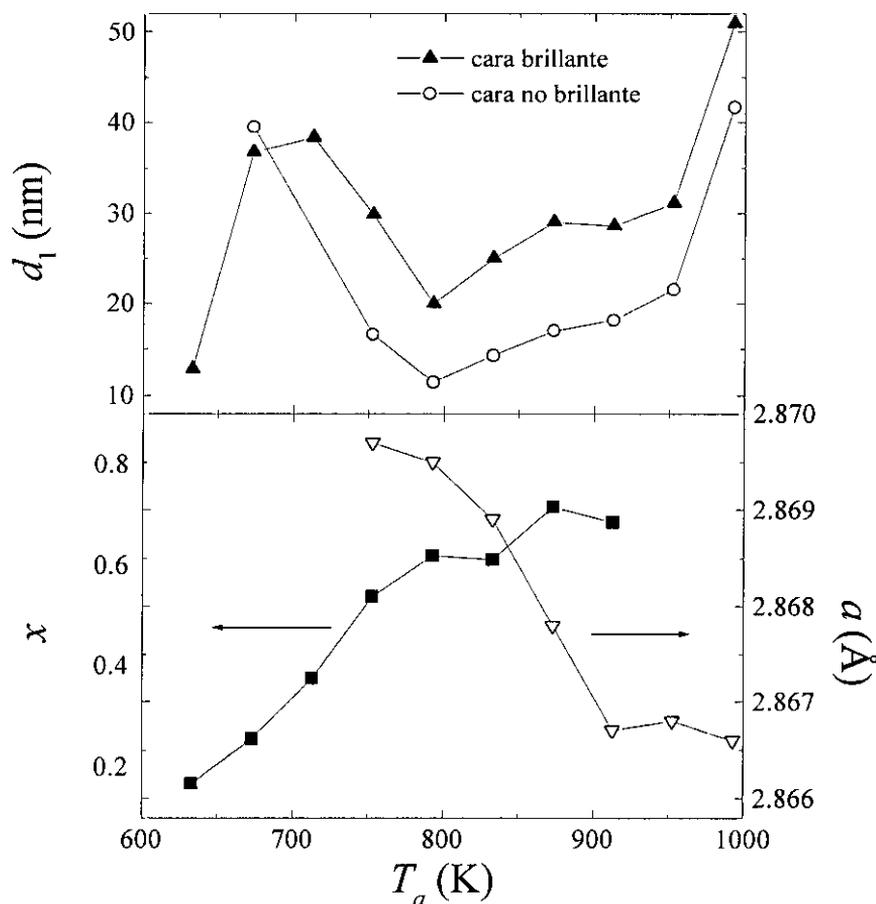


Figura 4.7. Evolución con la temperatura de tratamiento, T_a , de los características estructurales de las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ medidas por difracción: parámetro de red del Fe- α , a ; fracción volumétrica de Fe- α , x ; y tamaño de grano medio, d_1 , medido en cada una de las caras de las cintas.

En la muestra Fe85/953 los máximos correspondientes a las fases Fe_2B y Fe_3Zr sólo aparecen en la cara brillante. Por consiguiente, la cristalización de estas fases también se adelanta en esta cara.

Tal y como puede verse en la Figura 4.7, el parámetro de red de la fase cristalizada es $a = 2.870 \text{ \AA}$ cuando $T_a = 753 \text{ K}$ y disminuye con la temperatura de tratamiento hasta un valor $a = 2.867 \text{ \AA}$ para $T_a = 993 \text{ K}$. Mientras que el valor del parámetro de red del Fe- α puro es $a = 2.8664 \text{ \AA}$. Por consiguiente, puede concluirse que la fase cristalizada es principalmente Fe- α con elementos disueltos. En el equilibrio las solubilidades del Zr y

del B en Fe- α son 0.3 y 0.05 at.%, respectivamente. En sistemas fuera del equilibrio se ha observado que la adición de 7 at.% Zr aumenta el valor de a de 2.8864 a 2.89 Å [12], y que la adición de hasta 12 at.% B disminuye el parámetro de red a 2.855 Å [13]. Por tanto, la disolución simultánea de átomos de Zr y de B puede dar lugar al parámetro de red obtenido. Sin embargo, empleando únicamente las medidas de difracción no puede determinarse la composición de la fase cristalizada. Al aumentar la temperatura de tratamiento la fase cristalizada se aproxima al equilibrio, disminuye el porcentaje de elementos disueltos y a se aproxima al valor del Fe- α .

4.4.2 Muestras de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$

En estas muestras no se aprecian diferencias significativas entre los difractogramas realizados en las dos caras de la cinta. En la muestra Fe87.2/AC no se detecta ningún pico de difracción, mientras que en la muestra Fe87.2/713 puede apreciarse el pico (110) de Fe- α , de baja intensidad, superpuesto al halo amorfo. En el resto de las muestras se aprecian los picos (110), (200), (211) y (220) de Fe α junto con el halo correspondiente a la fase amorfa residual. Los datos obtenidos del análisis de los difractogramas pueden verse en la Figura 4.8.

Las dependencias de d_1 y de a con T_a son análogas a las que se dan en las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$. En la muestra Fe87.2/713 pueden detectarse cristales en la superficie cuyo tamaño de grano es 22 nm. Al aumentar la temperatura de tratamiento aparecen nuevos nanocristales cuyo tamaño es aproximadamente 10 nm, de manera que el diámetro medio disminuye. A temperaturas superiores a 813K se incrementa el tamaño de los nanocristales y, por lo tanto, d_1 aumenta.

En las muestras Fe87.2/713 y Fe87.2/748 el parámetro de red es mayor que el del Fe- α sugiriendo la presencia de elementos disueltos. Al aumentar la temperatura de tratamiento el valor de a se aproxima al del Fe- α puro.

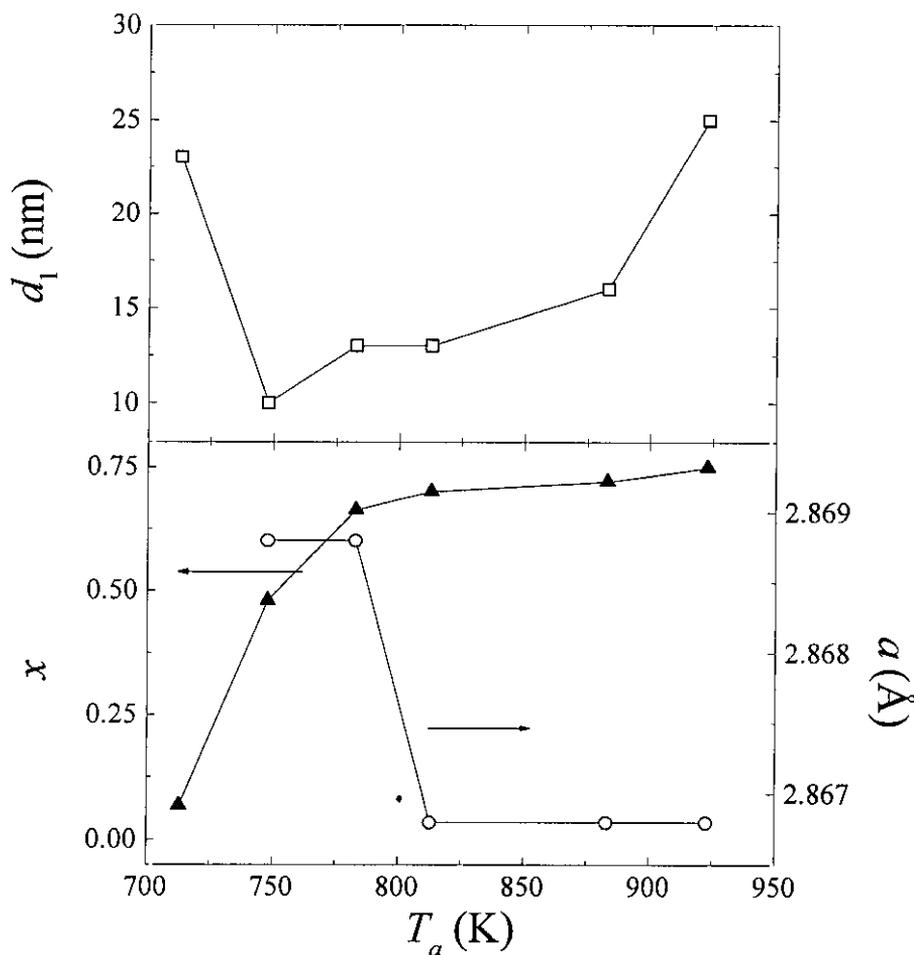


Figura 4.8. Evolución con la temperatura de tratamiento, T_a , de: parámetro de red del Fe- α , a ; fracción volumétrica de Fe- α , x ; y tamaño de grano medio, d_1 .

4.5 Medidas magnéticas a alta temperatura y temperatura ambiente

Estas medidas se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante y su finalidad principal es conocer la imanación espontánea de todas las muestras a temperatura ambiente, $M_1(300K)$, y su fracción de volumen cristalizada, x . También se estimó la temperatura de Curie de la fase amorfa, T_{c2} .

La imanación de saturación se obtuvo a partir del ciclo de histéresis medido con un

campo máximo aplicado de 800 KAm^{-1} . Las curvas de dependencia térmica de la imanación, $M(T)$ se registraron en un rango de temperaturas entre 300 K y 900 K, con un ritmo de calentamiento constante de 4 Kmin^{-1} y con un campo aplicado de 80 KAm^{-1} . En la Figura 4.9 y en la Figura 4.10 se muestran las curvas $M(T)$ correspondientes a las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ y $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$, respectivamente.

En lo referente a la composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$, en la muestra sin tratar y en las tratadas hasta 673 K sólo es apreciable una única temperatura de Curie en torno a 340 K, siendo la imanación prácticamente nula por encima de ella. Por encima de $T_a = 713 \text{ K}$ la imanación cae a un valor no nulo que corresponde a la imanación de la fase cristalizada, cuya temperatura de Curie está por encima de 900 K. Al aumentar la temperatura de tratamiento la contribución de esta última fase aumenta a costa de la contribución de la fase amorfa, y se observa un desplazamiento de T_{c2} hacia temperaturas superiores. Para T_a comprendido entre 793 K y 913 K ya no es apreciable la contribución de la fase amorfa y las curvas $M(T)$ son las características de un material compuesto por una única fase ferromagnética cuya temperatura de Curie es superior a 900 K. En las muestras Fe85/953 y Fe85/993 se observan fases intermetálicas en las medidas de difracción, tales como Fe_3Zr con $T_c = 548 \text{ K}$. Sin embargo, la existencia de estas fases no se aprecia en las medidas termomagnéticas, debido a que constituyen una fracción muy pequeña de estas muestras.

Las muestras de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ tienen un comportamiento similar a las anteriores. Las muestras Fe87.2/AC y Fe87.2/713 presentan una única temperatura de Curie en torno a 310 K ya que son principalmente amorfas. En las muestras tratadas hasta 813 K pueden apreciarse dos fases ferromagnéticas, la fase amorfa, cuya T_{c2} aumenta con T_a desde 350 K hasta 450 K, y fase cristalina con $T_{c1} > 900 \text{ K}$. La contribución de esta última aumenta con la temperatura de recocido. En las muestras Fe87.2/883 y Fe87.2/923 ya no es apreciable la contribución de la fase amorfa.

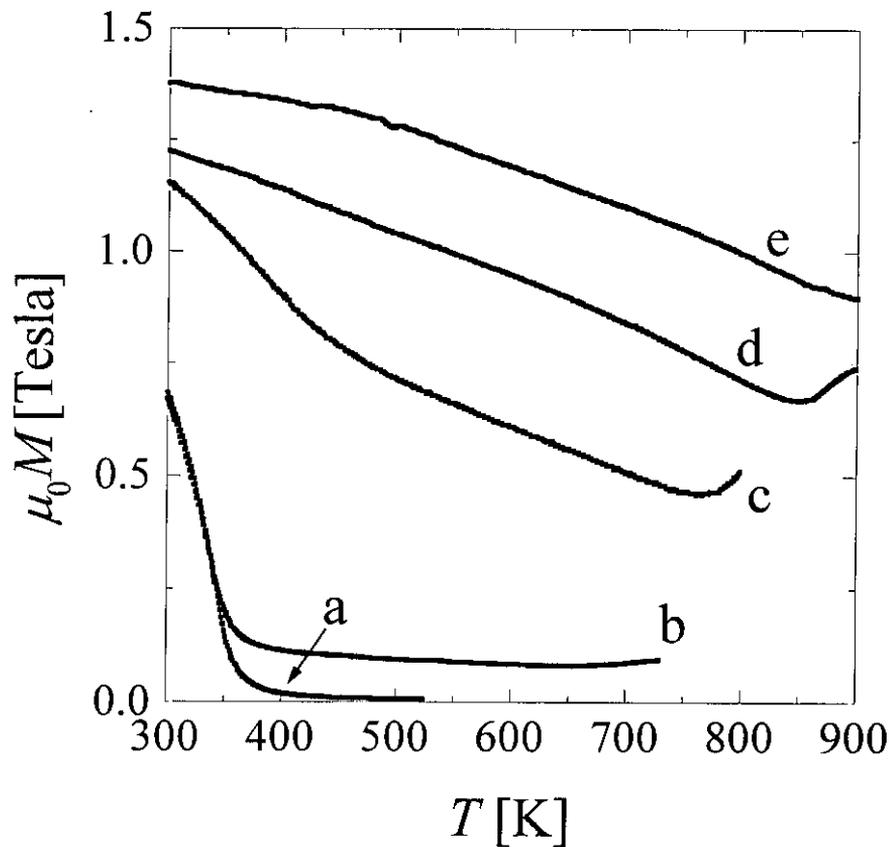


Figura 4.9. Dependencia térmica en la imanación de las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ tratadas a diferentes temperaturas: a) 593 K, b) 713 K, c) 753 K, d) 833 K y e) 993 K.

Con el fin de determinar el valor de x se realizaron dos tipos de medidas, dependiendo de su magnitud. Para valores suficientemente altos de x la imanación de la muestra debida a la fase cristalizada es comparable, o mayor, a la debida a la fase amorfa. En este caso el valor de x se obtuvo ajustando la dependencia térmica de la imanación, a temperaturas superiores a T_{c2} , a la siguiente expresión,

$$M(T) = x M_1(0) (1 - T/T_{c1})^{0.36} \quad (4.11)$$

Debido a que en las curvas $M(T)$ no se alcanza la temperatura de Curie de la fase cristalizada, en los ajustes se impusieron los valores $T_{c1} = 1043$ K y $\mu_0 M_1(0) = 2.18$ T, correspondientes al Fe- α puro. De esta manera se despreciaron los efectos sobre M_1 y T_{c1} , debidos al pequeño tamaño de grano y a la presencia de otros átomos disueltos en la

fase cristalizada (presencia que se detecta por difracción). En la Figura 4.10 se muestra la función obtenida al ajustar la dependencia térmica de la imanación en la muestra Fe87.2/783.

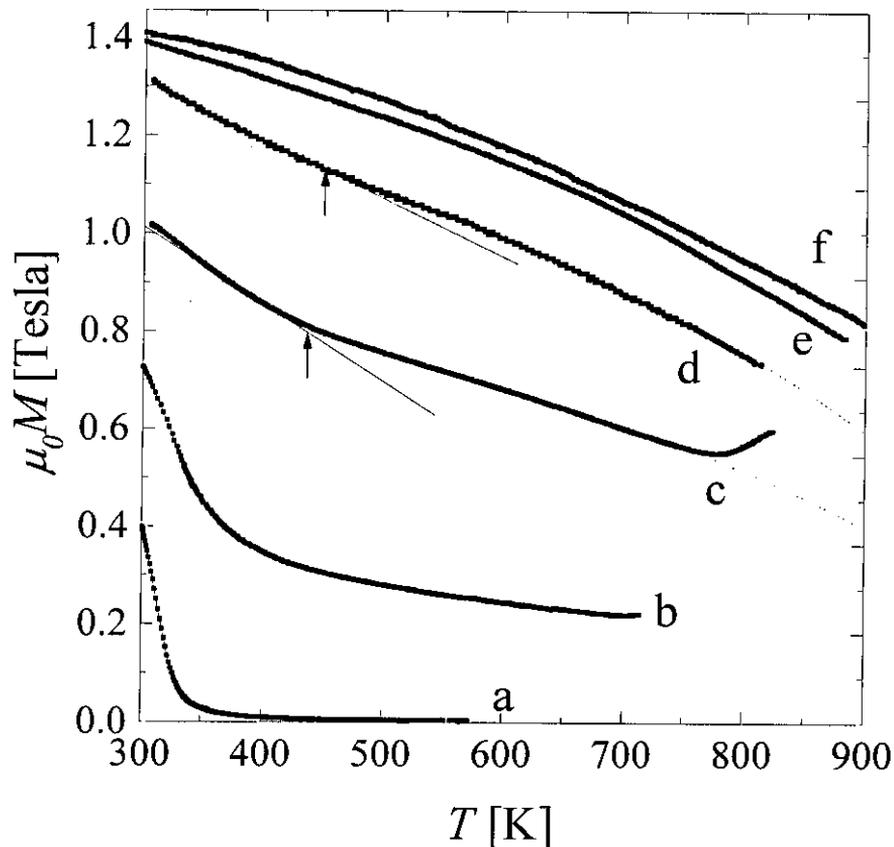


Figura 4.10. Dependencia térmica de la imanación de las muestras: a) Fe87.2/AC, b) Fe87.2/748, c) Fe87.2/783, d) Fe87.2/813, e) Fe87.2/883 y f) Fe87.2/923. El campo aplicado es 80 KAm^{-1} . La línea punteada muestra la función $\mu_0 M(T) = 1.04 (1 - T/1043)^{0.36}$ a la que se ajustó la dependencia térmica de la imanación de la muestra Fe87.2/783. Las flechas indican la temperatura de Curie máxima de la fase amorfa T_{C2} .

Las muestras de ambas composiciones tratadas por debajo de 713 K (incluida) exhiben una única temperatura de Curie en las curvas $M(T)$. Sin embargo, en todas ellas pueden medirse ciclos de histéresis a temperaturas superiores a T_{C2} , indicando la presencia de una segunda fase ferromagnética con mayor temperatura de Curie. Se ha supuesto que

esta fase es Fe- α ya que las muestras Fe85/633, Fe85/673, Fe85/713 y Fe87.2/713 presentan picos de difracción que así lo indican. Sin embargo, como se verá en el Capítulo 5 también puede existir una segunda fase amorfa de mayor temperatura de Curie.

En estas muestras el valor de x se obtuvo a partir de ciclos de histéresis medidos a $T = 523$ K, temperatura que fue escogida por ser mayor que T_{c2} pero inferior a la temperatura de cristalización. En estos ciclos pueden apreciarse las contribuciones de la fase cristalina y de la fase amorfa (ver Figura 4.11). Al ser $T > T_{c2}$, esta última es paramagnética y su imanación proporcional al campo. Sin embargo, la imanación debida a la fase cristalina, que es ferromagnética, se satura cuando el campo es elevado. Por tanto, la contribución de la fase amorfa a la imanación es la parte lineal del ciclo de histéresis a alto campo. Substrayendo esta contribución paramagnética obtenemos la imanación debida a la fase cristalizada. Suponiendo que esta fase es Fe- α , la fracción cristalizada, x , es el cociente entre la contribución de la fase cristalizada y la inducción de saturación del Fe a 523 K (que se consideró igual a 1.7 T). De esta manera, se estimó la fracción cristalizada en las muestras Fe87.2/AC, Fe87.2/713, Fe85/AC, Fe85/593, Fe85/633 y Fe85/673.

En la Figura 4.12. pueden verse los valores obtenidos de la fracción cristalina, x , y de la imanación de saturación a temperatura ambiente, $M(300)$, obtenida de los ciclos de histéresis. Como puede apreciarse, la fracción de fase cristalina aumenta con la temperatura de tratamiento. En las muestras de composición Fe₈₅Zr₇B₆Cu₂ este aumento se produce para $T_a > 673$ K, mientras que en las muestras de composición Fe_{87.2}Zr_{7.4}B_{4.3}Cu_{1.1} lo hace para $T_a > 713$ K. Estas medidas son consistentes con las de difracción ya que a temperaturas superiores a éstas aparecen máximos intensos, y en ambos casos la temperatura de cristalización es muy inferior a la obtenida por DSC. En el principio de la cristalización de la muestra Fe₈₅Zr₇B₆Cu₂ los valores de la fracción cristalizada estimados por difracción son muy superiores a los estimados por medidas magnéticas. Este resultado es coherente con el hecho de que los cristales crezcan inicialmente en la superficie de la muestra, ya que mediante difracción se aprecia la parte superficial de la muestra (con un espesor 3 ó 4 μm) mientras que las medidas de

imanación son sensibles a todo el volumen.

El valor de la imanación de saturación a temperatura ambiente aumenta con la temperatura de tratamiento paralelamente a la fracción cristalizada, debido a que, a temperatura ambiente, la imanación del Fe- α es muy superior a la de la fase amorfa.

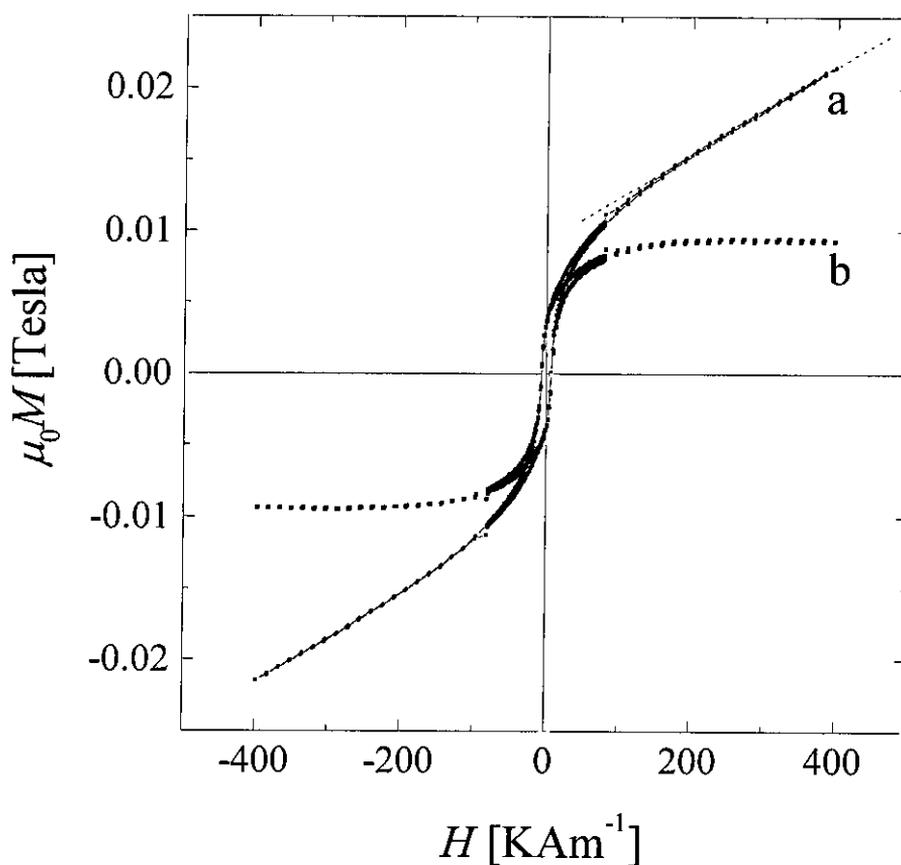


Figura 4.11. a) Ciclo de histéresis de la muestra Fe85/633 a $T = 523$ K. b) ciclo de histéresis mostrado en a) al que se le ha substraído la señal debida a la fase paramagnética (línea punteada).

La temperatura de Curie de la fase amorfa, T_{C2} , se estimó de dos formas diferentes. Las muestras cuya fracción cristalizada es inferior a 0.15 exhiben un brusco descenso de la imanación de la fase amorfa al aumentar la temperatura. En este caso se estimó como valor de T_{C2} aquella temperatura a la que la curva dM/dT presenta un mínimo (ver Figura 4.13). Sin embargo, tal y como se observa en la Figura 4.9 y en la Figura 4.10, en las muestras con mayor fracción cristalizada la imanación de la fase amorfa disminuye

gradualmente al aumenta la temperatura. En este caso, la fase amorfa no tiene una temperatura de Curie definida sino una distribución de ellas. Se escogió el valor máximo de la distribución como valor de T_{C2} ya que, por razones que se justificarán más adelante, es a partir de esta temperatura máxima cuando se interrumpe la interacción de canje entre cristales. Este valor se estimó a partir de la intersección entre la curva (4.11) y la contribución de la fase amorfa a la curva $M(T)$ (ver Figura 4.10).

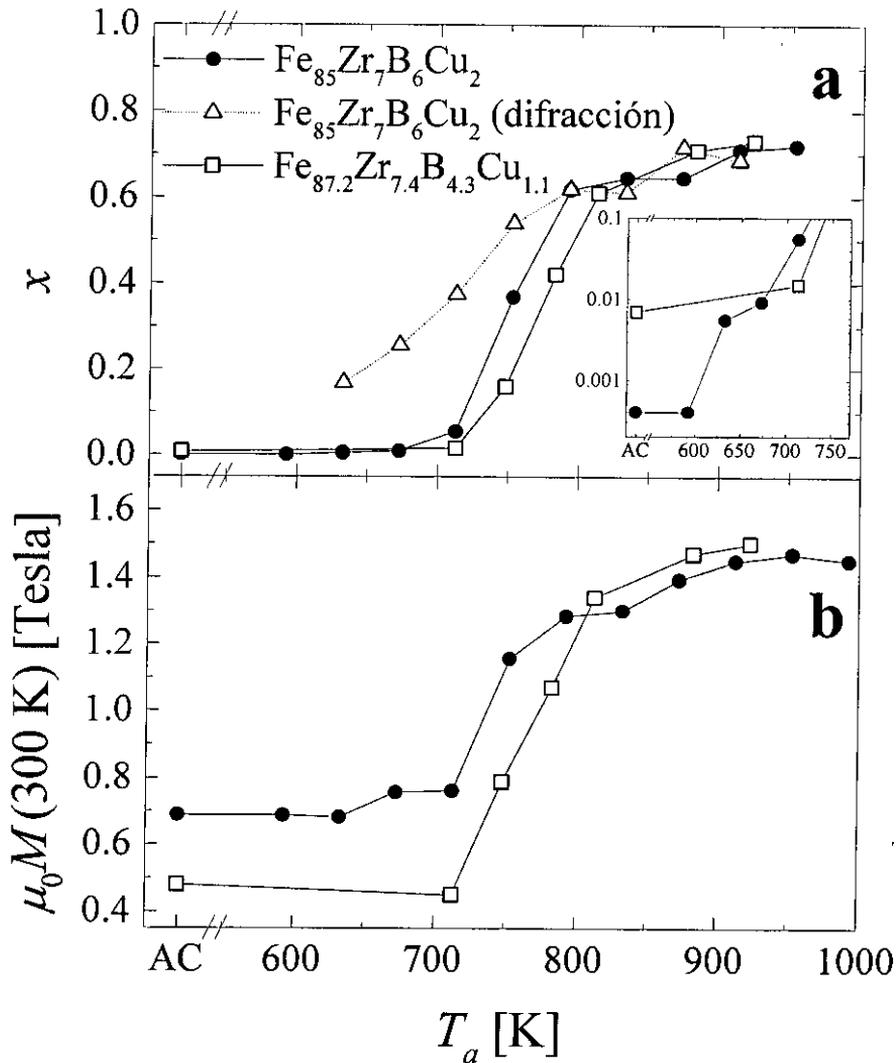


Figura 4.12. a) Valores de la fracción cristalina, x , obtenidos a partir de las curvas $M(T)$ o de los ciclos de histéresis a 523 K y valores de la fracción de volumen cristalizada, x , obtenida por difracción. b) Valores de la imanación de saturación a temperatura ambiente, $M(300 \text{ K})$, obtenidos a partir de los ciclos de histéresis.

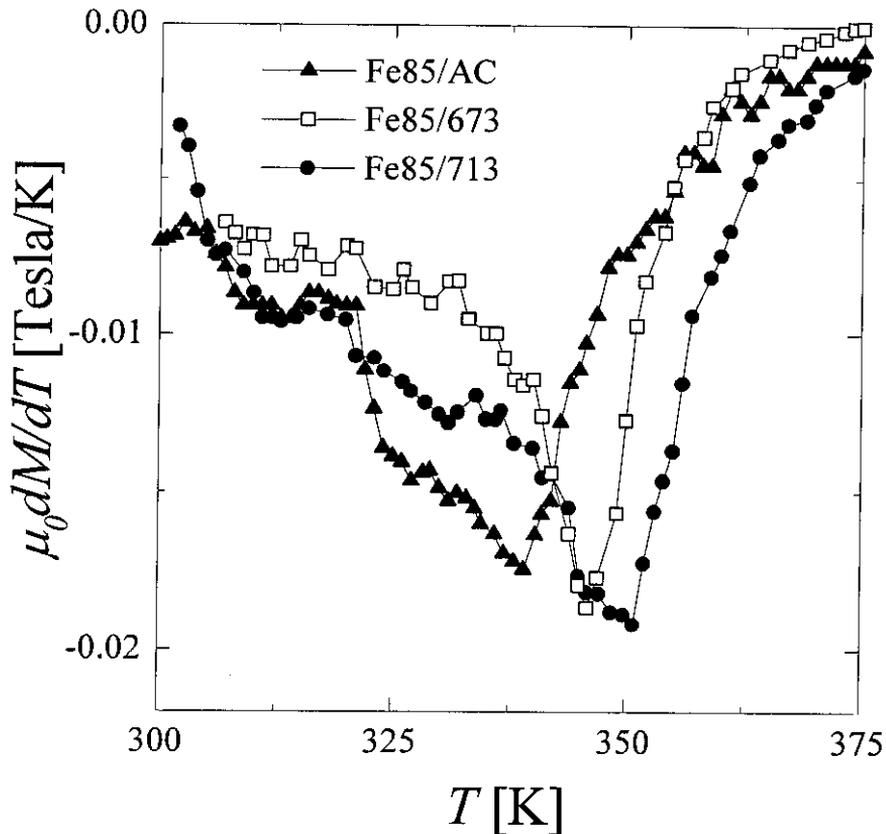


Figura 4.13. Dependencia térmica de las curvas dM/dT para las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ sin tratar y tratadas a 673 K y 713 K. El campo aplicado es 80 KAm^{-1} . La temperatura de Curie de la fase amorfa se consideró como aquella en que las curvas presentan un mínimo.

Como se representa en la Figura 4.14 la temperatura de Curie de la fase amorfa aumenta con la temperatura de tratamiento. Esta evolución es debida a las siguientes causas:

- Evolución de la composición de la fase amorfa con la fracción cristalizada. Al precipitar los nanocristales, el contenido en hierro de la fase amorfa disminuye con x . La temperatura de Curie de aleaciones amorfas de composición $\text{Fe}_{100-z}\text{Zr}_z$ y $\text{Fe}_{100-z}\text{B}_z$ crece al aumentar z cuando $z \leq 20$, en el primer caso, y $z \leq 30$ en el segundo. En las aleaciones $\text{Fe}_{100-z}\text{Zr}_z$ un aumento de z por encima de 20 da lugar a una disminución de T_c [14,15]. De esta manera, para valores de la fracción cristalizada tales que el contenido en Fe de la fase amorfa sea superior al 80 % (lo cual ocurre x

< 0.05 en las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ y para $x < 0.06$ en las de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$), un aumento de x hace que la composición del amorfo cambie a otra de mayor T_{c2} .

- En este tipo de sistemas se ha medido un incremento de T_{c2} respecto de la T_C de aleaciones amorfas de la misma composición [16,17]. Este incremento, de hasta 125 K, ha sido atribuido a la penetración del campo molecular de la fase cristalizada en la matriz amorfa y es tanto mayor cuanto menor sea la distancia media entre cristales, es decir, cuanto mayor sea la fracción cristalizada.

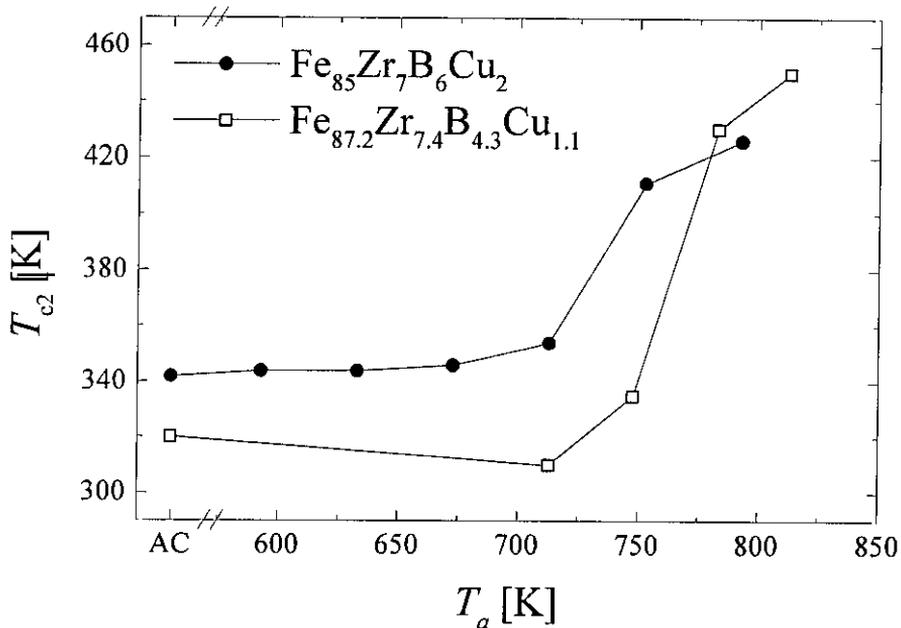


Figura 4.14. Dependencia de la temperatura de Curie de la fase amorfa T_{c2} , con la temperatura de tratamiento, T_a , en las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ y $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$.

4.6 Medidas magnéticas a baja temperatura

En todas las muestras se midió la evolución térmica del campo coercitivo, H_C . Las medidas se realizaron en un coercímetro de Förster, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 50 K y 300 K y tras saturar la muestra con un campo de 20 KAm^{-1} . La resolución en la medida de H_C es 0.4 Am^{-1} . También se registraron los ciclos de

histéresis (ver Figura 4.15).

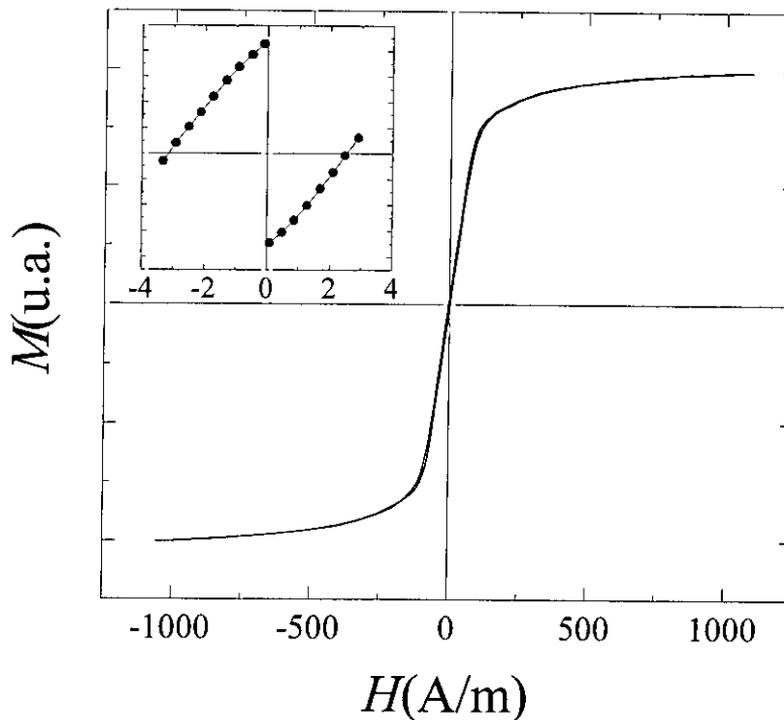


Figura 4.15. Ciclo de histéresis a 50K de la muestra Fe85/793. La figura inserta muestra los puntos registrados durante la medida del campo coercitivo.

4.6.1 Muestras de composición Fe₈₅Zr₇B₆Cu₂

Como en los apartados anteriores, se considerarán tres grupos de muestras, según su temperatura de tratamiento.

Muestras tratadas hasta 713K

Estructuralmente, todas estas muestras son en su mayor parte amorfas. En todas ellas el campo coercitivo decrece al aumentar la temperatura, T . Es destacable la disminución que tiene lugar en la muestra Fe85/593 (ver Figura 4.16).

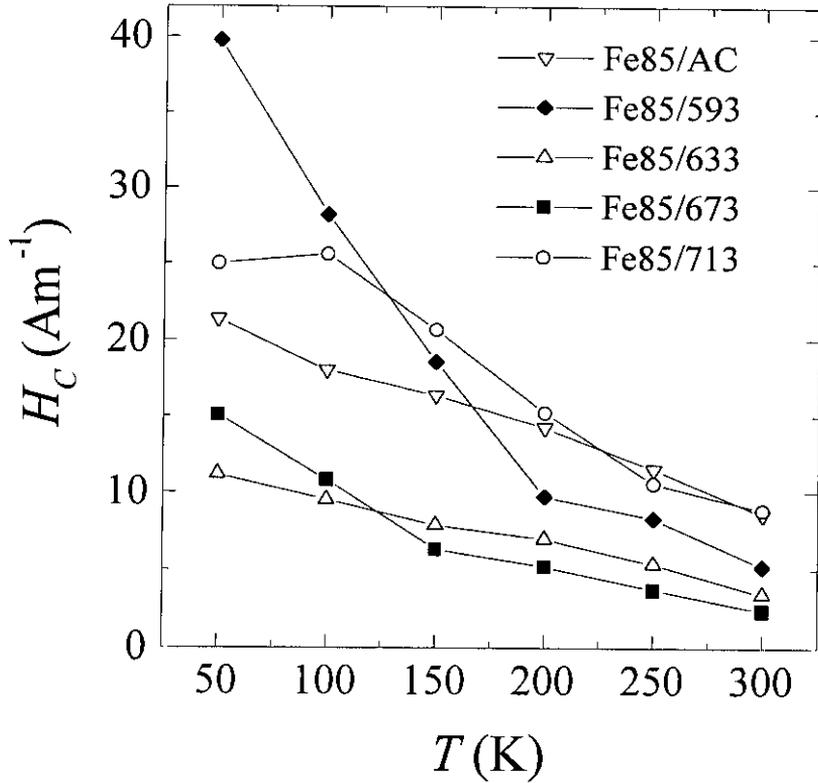


Figura 4.16. Dependencia térmica del campo coercitivo en las muestras sin tratar y tratadas hasta 713K.

Muestras tratadas de 753K a 953K

Todas estas muestras se componen principalmente de nanocristales de Fe- α . En la cinta Fe85/953 los picos de difracción correspondientes a las fases Fe_3Zr y Fe_2B tan sólo son apreciables en la cara brillante. Dado que en esta cara la cristalización está adelantada, puede suponerse que estas fases no están distribuidas homogéneamente en toda la muestra, sino que existe un gradiente de concentración a lo largo de la dirección perpendicular a la cinta. Esto explicaría que los valores de H_c sean muy inferiores a los medidos en la muestra Fe85/993 que sí presenta máximos de difracción correspondientes a Fe_3Zr y Fe_2B en ambas caras.

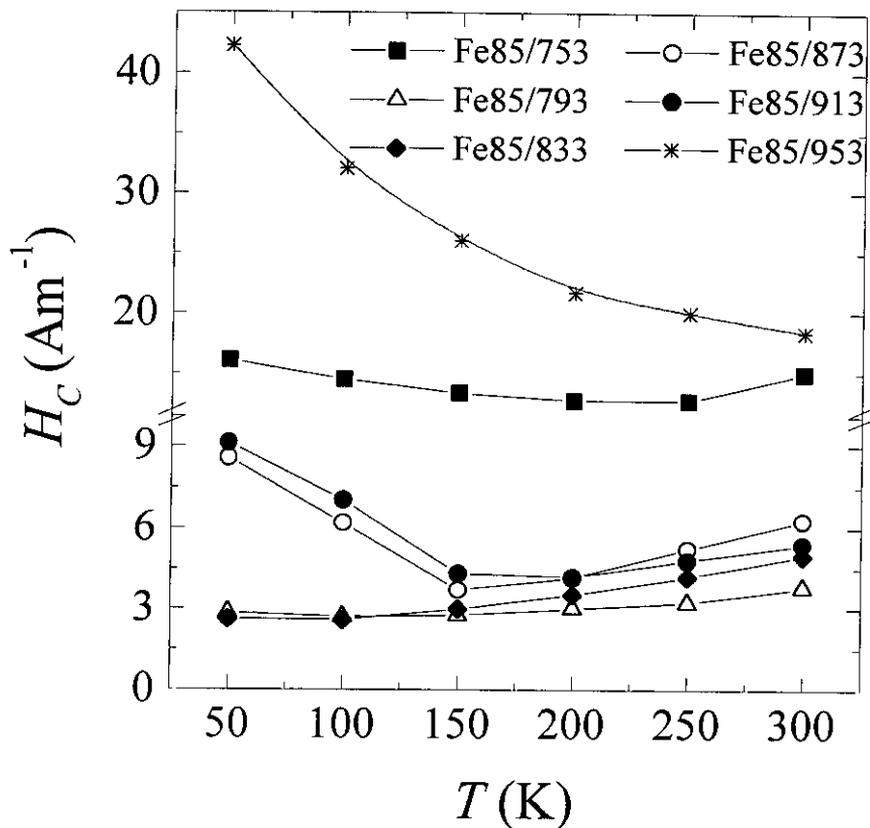


Figura 4.17. Dependencia térmica del campo coercitivo en las muestras tratadas entre 753 K y 953 K.

El campo coercitivo tiene una dependencia térmica similar en las muestras Fe85/793 y Fe85/833, así como en las muestras Fe85/873 y Fe85/913 (ver Figura 4.17). En las primeras, H_C crece monótonamente al aumentar T , y en las segundas primero disminuye, alcanza un valor mínimo a 150 K y posteriormente aumenta. La muestra Fe85/753, caracterizada por tener una fracción cristalizada menor que las anteriores, exhibe un campo coercitivo superior en todo el rango de temperaturas. También presenta mayor coercitividad la muestra Fe85/953 que, sin embargo, tiene una mayor fracción cristalizada. En esta última, H_C disminuye rápidamente al aumentar T .

Muestra tratada a 993 K

A temperaturas de tratamiento tan elevadas se aprecian las fases Fe₃Zr y Fe₂B en los difractogramas medidos en ambas caras, y por tanto, están presentes en todo el volumen

de la muestra. La gran anisotropía de estas fases provoca un aumento del campo coercitivo de tres órdenes de magnitud. Como puede apreciarse en la Figura 4.18, el valor de H_C decrece al aumentar la temperatura de medida.

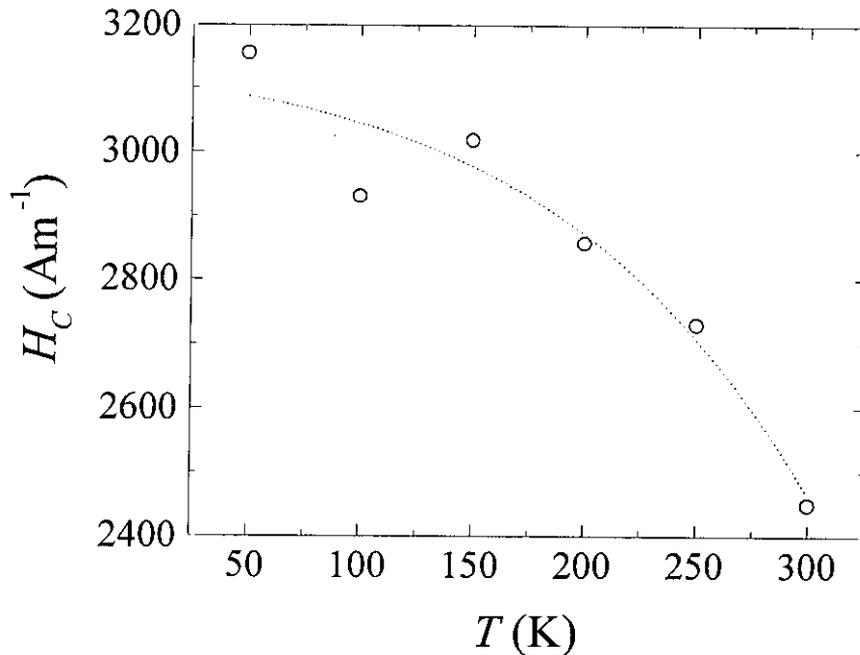


Figura 4.18. Dependencia térmica del campo coercitivo en la muestra Fe85/993.

4.6.2 Muestras de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$

Muestras sin tratar y tratadas hasta 748K

La evolución del campo coercitivo en estas muestras puede verse en la Figura 4.19. La muestra Fe87.2/713 tiene una fracción cristalizada muy inferior a la hallada en la Fe87.2/748. Sin embargo, las dos muestras tienen el mismo valor de H_C entre 50 K y 200 K. A temperaturas superiores el campo coercitivo de la muestra Fe87.2/748 aumenta bruscamente, mientras que el de la Fe87.2/713 disminuye. En la muestra Fe87.2/AC, H_C decrece con T en todo el rango de temperaturas.

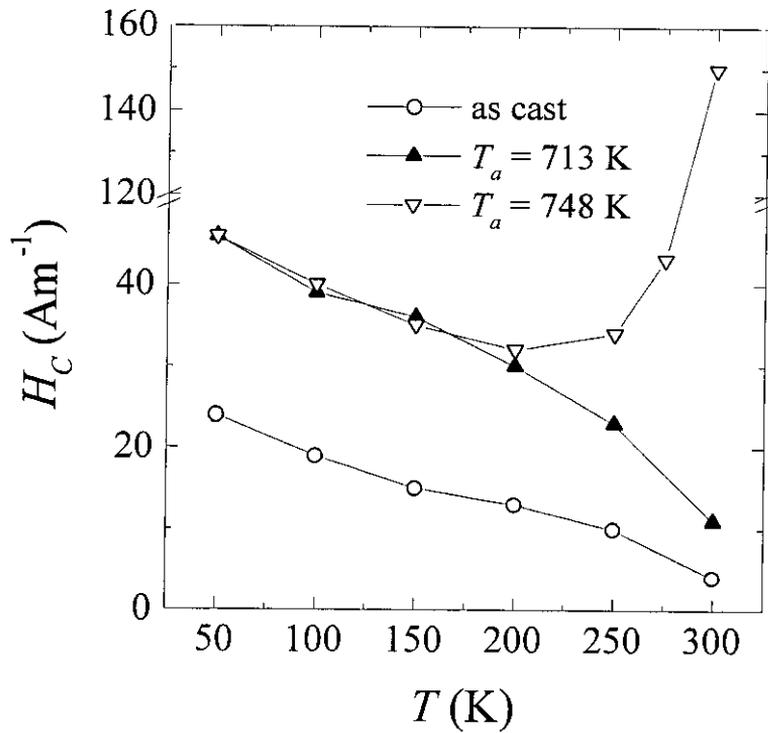


Figura 4.19. Dependencia térmica del campo coercitivo en las muestras Fe87.2/AC, Fe87.2/713 y Fe87.2/748.

Muestras tratadas entre 783 K y 923 K.

Como puede apreciarse en la Figura 4.20, el campo coercitivo de las muestras Fe87.2/883 y Fe87.2/923 decrece de forma similar al aumentar T . Por el contrario, en las muestras Fe87.2/823 y Fe87.2/783, el valor de H_C crece, aunque en la última es siempre superior.

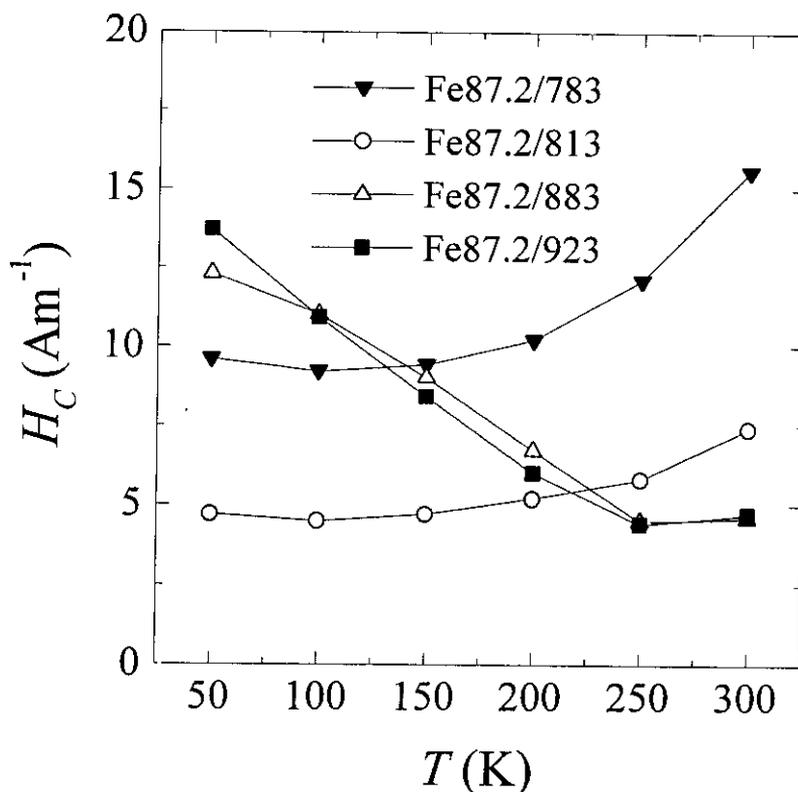
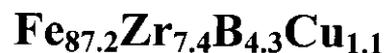


Figura 4.20. Dependencia térmica del campo coercitivo en las muestras Fe87.2/AC, Fe87.2/713 y Fe87.2/748.

4.7 Estructura de dominios de la muestra



Se observó la estructura de dominios a temperatura ambiente de las muestras Fe87.2/AC, Fe87.2/748 y Fe87.2/883. El método empleado, efecto Kerr, ha sido descrito en el Capítulo 2.

Con el fin de obtener un mejor contraste, las muestras fueron pulidas primero mecánicamente, empleando para ello polvo de diamante de 3 μm , y posteriormente, fueron pulidas electroquímicamente en una disolución de AlCl₃ y ZnCl₂ en butanol, etanol y agua. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo en las muestras pulidas y a

continuación se depositó mediante una evaporadora una película de ZnS de 440 nm de espesor (que corresponde a $3\lambda/4$).

Las imágenes de dominios fueron tomadas en el estado remanente, tras aplicar a la muestra un campo $H = 1000 \text{ Am}^{-1}$ a lo largo del eje de la cinta. Las imágenes de las muestras Fe87.2/AC, Fe87.2/748 y Fe87.2/883 pueden verse en las figuras 4.21, 4.22 y 4.23 respectivamente, la dirección del campo aplicado y del eje de la cinta es indicada mediante una flecha.

La muestra sin tratar exhibe una estructura de dominios típica de un vidrio metálico ferromagnético [18]. Se observan dominios anchos y curvados separados por paredes de 180° . Esta estructura es debida a la presencia de tensiones internas que dan lugar a ejes fáciles de anisotropía contenidos en el plano de la cinta. Al ser $\lambda_s > 0$, estas tensiones son positivas a lo largo de alguna dirección contenida en el plano. En algunas zonas se aprecian dominios de cierre que corresponden a direcciones fáciles de la imanación perpendiculares al plano de la cinta, estas últimas son debidas a tensiones compresivas.

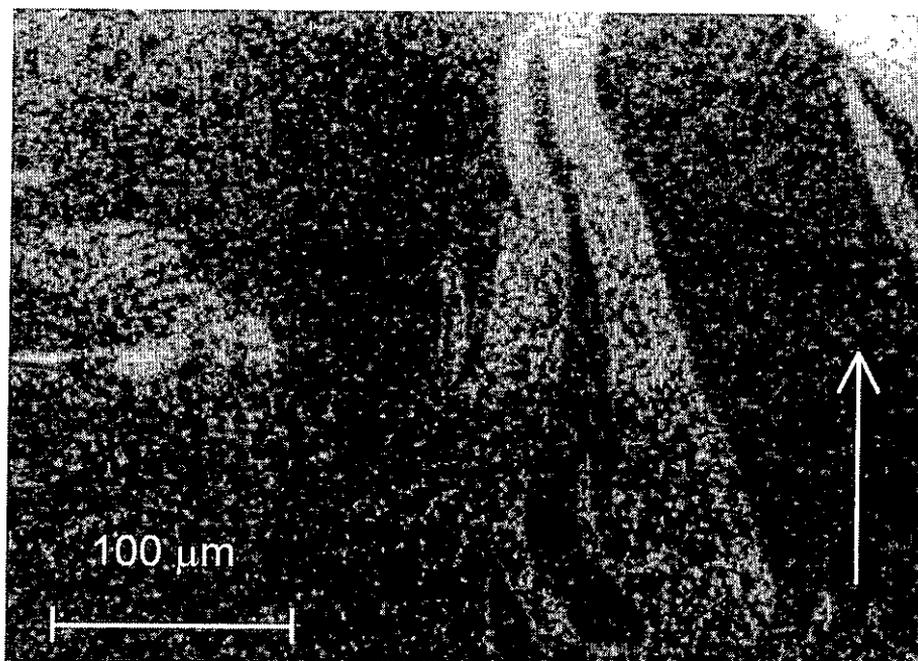


Figura 4.21. Estructura de dominios de la muestra Fe87.2/AC.

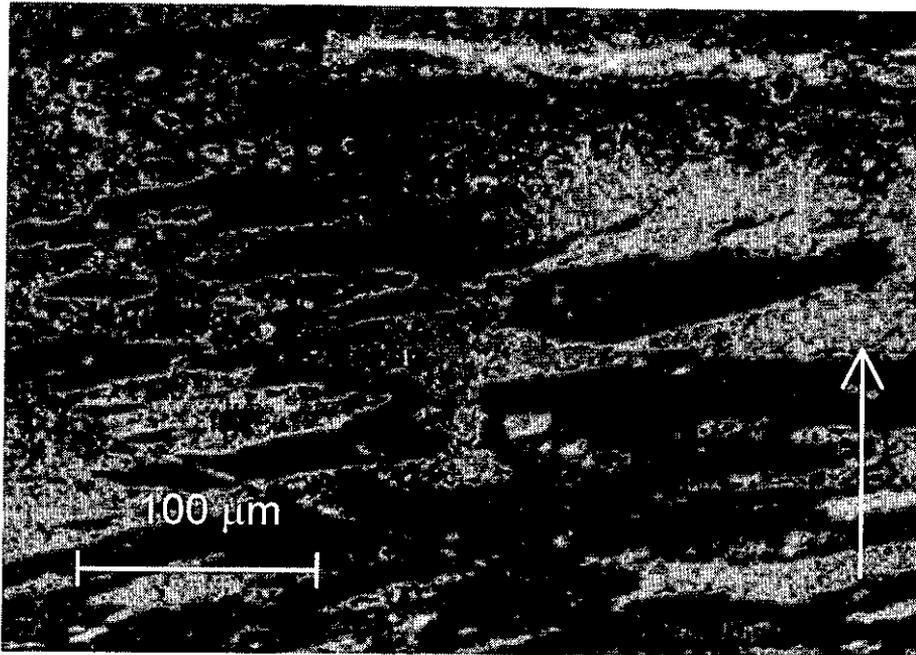


Figura 4.22. Estructura de dominios de la muestra Fe87.2/748.

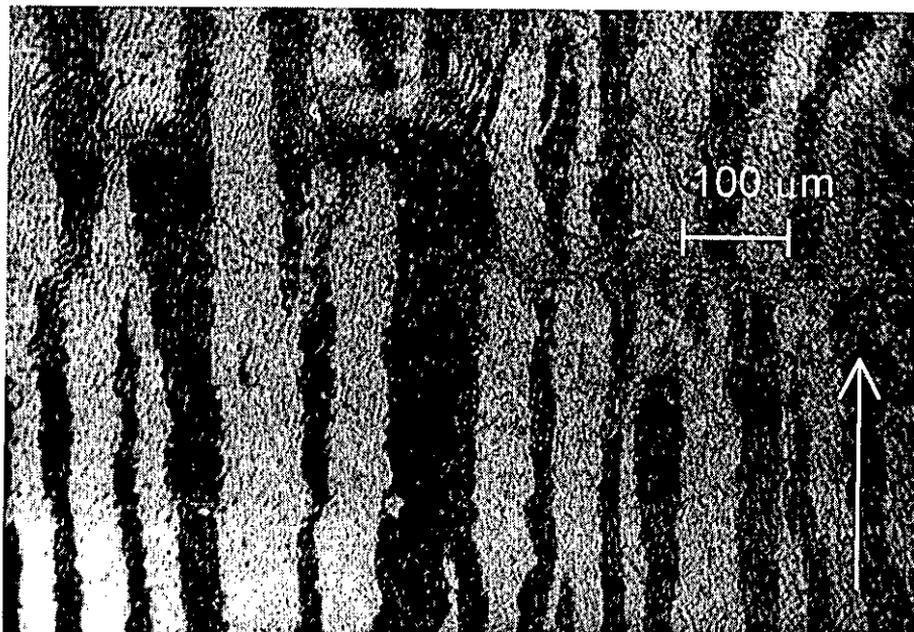


Figura 4.23. Estructura de dominios de la muestra Fe87.2/883.

En la muestra tratada a 748 K el tamaño de los dominios y el contraste magnético

disminuyen considerablemente. Esta estructura es similar a la observada en materiales nanocristalinos de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ a temperaturas próximas a la temperatura de Curie de la fase amorfa [19].

La muestra tratada a 883 K tiene también dominios anchos separados por paredes de 180° . Las direcciones de fácil imanación son paralelas al eje de la cinta, bien por ser esta la dirección fácil de anisotropía de forma o por ser la dirección en la que fue aplicado el campo.

4.8 Discusión de los resultados

4.8.1 Anisotropía efectiva en sistemas heterogéneos

El modelo que se expone a continuación tiene en cuenta el carácter multifásico de los nanocristales ricos en hierro y explica resultados experimentales tales como el endurecimiento que ocurre al principio de la nanocristalización y el crecimiento del campo coercitivo al aumentar la temperatura (ver figuras 4.17, 4.19 y 4.20). Como se vio en la introducción de este capítulo, estos comportamientos no pueden interpretarse mediante un modelo que sólo considere una única fase.

Dependencia de la anisotropía con la estructura

Consideremos un sistema compuesto por una fase cristalina (fase 1) y una fase amorfa intergranular (fase 2), tal y como se observa en la Figura 4.1. La fracción volumétrica de la primera es x y su tamaño medio de grano es $d_1 \sim 10$ nm. La constante de anisotropía de la fase cristalizada, k_1 , es del orden de 10^4 Jm^{-3} (ya sea ésta Fe- α ó DO₃-FeSi) y la anisotropía de la fase amorfa, k_2^* es despreciable frente a k_1 (como puede comprobarse al calcular el valor de k_2^* mediante la expresión (4.6) teniendo en cuenta que d_2 es del orden de las distancias interatómicas). Como la longitud de correlación del canje de la fase cristalizada $L_1 = (A_1/k_1)^{1/2}$ es mayor que d_1 , la imanación es coherente en el interior del grano, y éste puede considerarse como un único momento magnético.

Un parámetro estructural de gran importancia en sistemas de dos fases es la distancia media entre cristales. Esta, depende del tamaño de grano medio y de la fracción cristalizada a través de la siguiente expresión:

$$D = d_1 \left[(\alpha / x^{1/3}) - 1 \right] \quad (4.11)$$

Siendo α un factor que depende de la disposición geométrica en que consideremos que se encuentran los cristales (ver Figura 4.24): Si suponemos que los cristales son cúbicos y se ordenan en una red cúbica simple (c.s.), entonces $\alpha = 1$ y los cristales entran en contacto al aumentar la fracción cristalizada cuando $x = 1$ [8]. Sin embargo, si consideramos que son esféricos y se disponen en una red c.s. o cúbica centrada en las caras (c.c.c.), entonces $\alpha = \pi/6$ ó $\alpha = 2^{1/2}\pi/6$, respectivamente [17], y los cristales entran en contacto para $x < 1$.

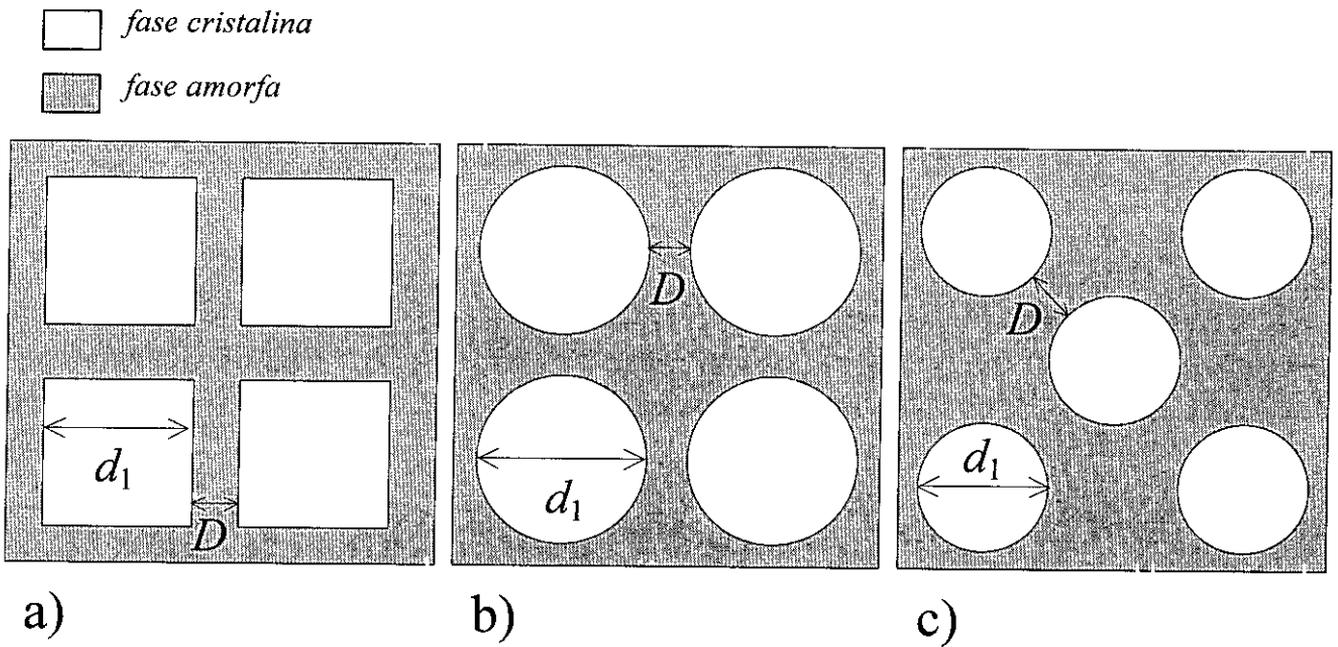


Figura 4.24. Esquema considerado en el cálculo de la anisotropía en sistemas heterogéneos: a) cristales cúbicos dispuestos en una red cúbica simple (c.s.). b) cristales esféricos en una red c.s. c) cristales esféricos dispuestos en una red cúbica centrada en las caras (c.c.c.).

La interacción de canje entre los nanocristales tiene lugar a través de la fase amorfa, y por consiguiente, está determinada por sus características estructurales y magnéticas. Si A_1 y A_2 son las constantes de rigidez de canje de las fases cristalina y amorfa respectivamente, el canje efectivo entre cristales, A_{ef} , puede escribirse de la forma [20],

$$A_{ef} = A\gamma = A \exp(-D / L_2) \quad (4.12)$$

donde $A = (A_1 A_2)^{1/2}$. Esta expresión tiene en cuenta que la interacción de canje se da entre espines de las dos fases, y por lo tanto, depende de la constante de rigidez del canje de ambas. El parámetro γ tiene en cuenta que la distancia máxima a la que puede transmitirse la interacción de canje es la longitud de correlación del canje de la fase amorfa, L_2 . Como puede apreciarse, el acoplo entre cristales es nulo si la fase amorfa es paramagnética ($A_2=0$), o bien si la distancia entre cristales es mayor que L_2 . Si aproximamos la función exponencial a una función escalón $\theta(L_2-D)$ podremos distinguir entre dos situaciones [21].

1) Granos Acoplados. $L_2 > D$ y $d_1 < x^{-1/6} (A_{ef} / k_1)^{1/2}$. En este caso el sistema es un conjunto de ejes orientados al azar y acoplados mediante un canje de magnitud A_{ef} . Por tanto, la anisotropía macroscópica puede calcularse mediante el modelo de anisotropía al azar. Si se desprecia la contribución de la fase amorfa a la anisotropía cristalina, tenemos $k^* = xk_1/N^{1/2}$ y $N = x(L^{*3}/d_1^3)$, donde L^* es la longitud de correlación del canje de todo el sistema acoplado. Mediante un cálculo análogo al del epígrafe 4.1.2. se obtiene,

$$k^* = \frac{x^2 k_1^4 d_1^6}{A_{ef}^3} \quad (4.13)$$

Cuando $x \sim 0.75$, y suponiendo que $A_{ef} \sim 10^{-11} \text{ Jm}^{-2}$ se comprueba fácilmente que $k^* \sim 10 \text{ Jm}^{-3}$. Este es el caso de muestras nanocristalinas por debajo de la temperatura de Curie de la fase amorfa y con un valor de x suficiente como para que $L_2 > D$.

Además, la expresión (4.13) sólo es válida si representa el estado de mínima energía,

es decir si $k^* < xk_1$. Condición que se cumple si $d_1 < x^{-1/6}(A_{ef}/k_1)^{1/2}$. Por tanto, el que ocurra interacción de canje entre los cristales (es decir, $L_2 > D$) no es suficiente para que se promedie k^* , también es necesario que la intensidad de dicha interacción sea inferior a la energía de anisotropía, de forma que $L^* > d_1$. Como puede apreciarse en la expresión (4.13), una disminución de la interacción de canje, A_{ef} , produce un aumento de la anisotropía efectiva.

- 2) Granos Desacoplados. $L_2 < D$ ó $L_2 > D$ y $d_1 > x^{-1/6}(A_{ef}/k_1)^{1/2}$. En este caso no hay interacción de canje entre los nanocristales, y si no consideramos la interacción dipolar se imanarán independientemente. Como $L_1 > d_1$, los monocristales son partículas monodominio, siendo su anisotropía efectiva,

$$k^* = xk_1 + (1-x)k_2 \quad (4.14)$$

Este es el caso de muestras nanocristalinas por encima de la temperatura de Curie de la fase amorfa, o con bajos valores de x .

En la Figura 4.25 se muestra la dependencia de la anisotropía efectiva, k^* , con la fracción cristalizada para diferentes valores de L_{am} y d_1 , que se supone constante con x . En el cálculo se ha supuesto que A_{ef} viene dada por la expresión (4.12) y no se considera la anisotropía cristalina efectiva del material amorfo, ni la anisotropía magnetoelástica. Para un valor de x definido, la anisotropía efectiva del material será la menor entre xk_1 y $x^2k_1^4d_1^6/A_{ef}^3$. Por tanto, para bajos valores de x los cristales se encuentran desacoplados, y su anisotropía efectiva es xk_1 . Al aumentar la fracción cristalizada los nanocristales se acoplan y su anisotropía efectiva pasa a ser $xk_1/N^{1/2} = x^2k_1^4d_1^6/A_{ef}^3$.

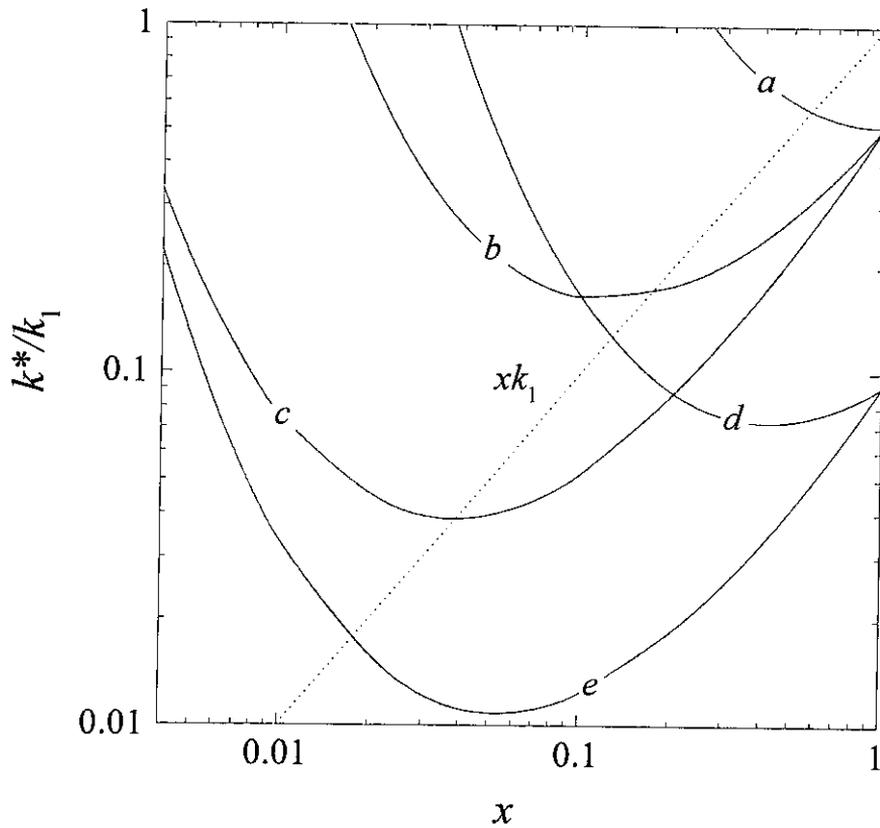


Figura 4.25. Dependencia con la fracción cristalizada de la anisotropía efectiva k^* . La línea sólida muestra la función, $k^* = x^2 k_1^4 d_1^6 / A_{ef}^3$ donde A_{ef} viene dado por la expresión (4.12) siendo $A_2 = 5 \cdot 10^{-12}$ J/m. Los parámetros utilizados han sido: a) $d_1 = 20$ nm, $L_2 = 100$ nm, b) $d_1 = L_2 = 20$ nm, c) $d_1 = 20$ nm, $L_2 = 30$ nm, d) $d_1 = 15$ m, $L_2 = 10$ nm y e) $d_1 = 15$ nm, $L_2 = 20$ nm. La anisotropía efectiva será la menor entre xk_1 y $x^2 k_1^4 d_1^6 / A_{ef}^3$.

Dependencia Térmica de la anisotropía.

Como se vio anteriormente, en sistemas formados por una única fase, el campo coercitivo disminuye monótonamente con la temperatura. Sin embargo, en sistemas de dos fases la dependencia térmica del campo coercitivo presenta un comportamiento anómalo debido a la variación con la temperatura de la constante de acoplo efectivo, $A_{ef} = A\gamma$. Por un lado, la constante rigidez del canje, A_2 , disminuye al calentar y se hace nula a la temperatura de Curie de la fase amorfa, T_{c2} , y por otro, la constante $\gamma = \exp(-D/L_2)$ aumenta con T , ya que L_2 aumenta. Se considerarán dos situaciones:

- 1) Sistema de granos acoplados a baja temperatura, $L_2 > D$ y $d_1 < x^{-1/6}(A_{\text{ef}}/k_1)^{1/2}$. Puesto que L_2 aumenta con T , la condición $L_2 > D$ se mantendrá a cualquier temperatura superior. Mientras que la constante de anisotropía k_1 varía como M_1^n , siendo M_1 la imanación de saturación de la fase cristalina, la constante A lo hace como M_1M_2 . Si $T_{c2} < T_{c1}$, como ocurre en los nanocristales ricos en hierro, la constante A disminuye rápidamente cerca de T_{c2} y la anisotropía efectiva, definida por (4.13) aumenta. Por encima de una determinada temperatura en la que se cumple $A_2 = x^{1/3}d_1^2k_1$ los granos se desacoplan y los cristales se comportan como partículas monodominio o superparamagnéticas. De esta forma, el campo coercitivo aumenta en las proximidades de T_{c2} [8].

Como se mencionó anteriormente, el campo molecular de la fase cristalina decae exponencialmente en el interior de la fase amorfa intergranular. Este efecto produce un aumento con x de la temperatura de Curie promedio de esta última fase. Además, para valores suficientemente altos de x , existe una distribución de temperaturas de Curie, ya que esta magnitud es mayor en el volumen de fase amorfa más próximo a los cristales. Tal y como ilustra la Figura 4.26, como consecuencia del decaimiento exponencial del campo molecular, dos nanocristales que se encuentren próximos se desacoplan a una temperatura mayor a la que lo hacen dos más alejados, ya que la temperatura de Curie de la fase intergranular es más alta en el primer caso [17]. Por tanto, el canje entre cristales no desaparecerá bruscamente sino que irá disminuyendo gradualmente al aumentar la temperatura, y cesará a temperaturas próximas a la más alta de la distribución. Por esta razón se escogió esta última como temperatura de Curie de la fase amorfa.

- 2) Sistema de granos desacoplados a baja temperatura, $L_2 < D$. En este caso, como L_2 aumenta con T , puede ocurrir que por encima de una temperatura determinada L_2 supere D . En este caso, los nanocristales podrían acoplarse como consecuencia de un aumento de temperatura.

El valor típico de L_2 es de aproximadamente 100 nm, por tanto si $d_1 \sim 10$ nm, la condición $L_2 < D$ se cumple para $x \sim 0.001$. Por consiguiente, en este caso la

contribución de la fase amorfa al campo coercitivo no es despreciable. Esta contribución debe decrecer con la temperatura como una potencia de M_2 .

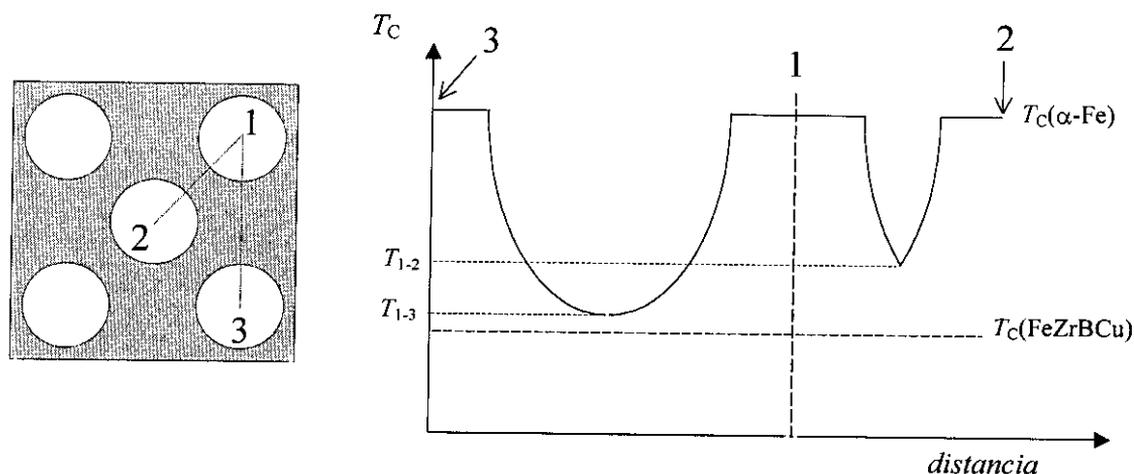


Figura 4.26 Variación espacial de la temperatura de Curie a lo largo de dos direcciones de la muestra: La distancia que separa a los nanocristales a lo largo de la dirección 1-2 es menor que a lo largo de la 1-3. Debido a la penetración del campo molecular cristalino en la fase amorfa, los cristales 1 y 2 se desacoplan a una temperatura T_{1-2} superior a la que lo hacen el 1 y el 3 (T_{1-3}).

Aunque no se incluye en esta memoria, un modelo más general debería tener en cuenta la capacidad de la interfase (entre fase amorfa y cristalina) para transmitir la interacción de canje. En la frontera de los nanocristales se dan enlaces rotos y fluctuaciones en las distancias entre átomos debidas a efectos de relajación. Por estas causas, la naturaleza magnética de la superficie de los nanocristales puede ser diferente a la del interior de los mismos [22]. Cuando se dan interacciones de canje competitivas en los espines de la superficie y/o fluctuación local de los ejes fáciles de anisotropía, los momentos magnéticos pueden comportarse como vidrios de espín a temperaturas inferiores a la de “congelación”, T_f [23]. En este caso, si tuviésemos un sistema de granos acoplados para $T > T_f$ al enfriar por debajo de T_f la interacción de canje entre cristales disminuiría y, por tanto, sería esperable un aumento del campo coercitivo.

4.8.2 Dependencia del campo coercitivo a 300 K con la temperatura de tratamiento

La evolución del campo coercitivo con la temperatura de tratamiento en las aleaciones de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ y $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ se expone en la Figura 4.27.

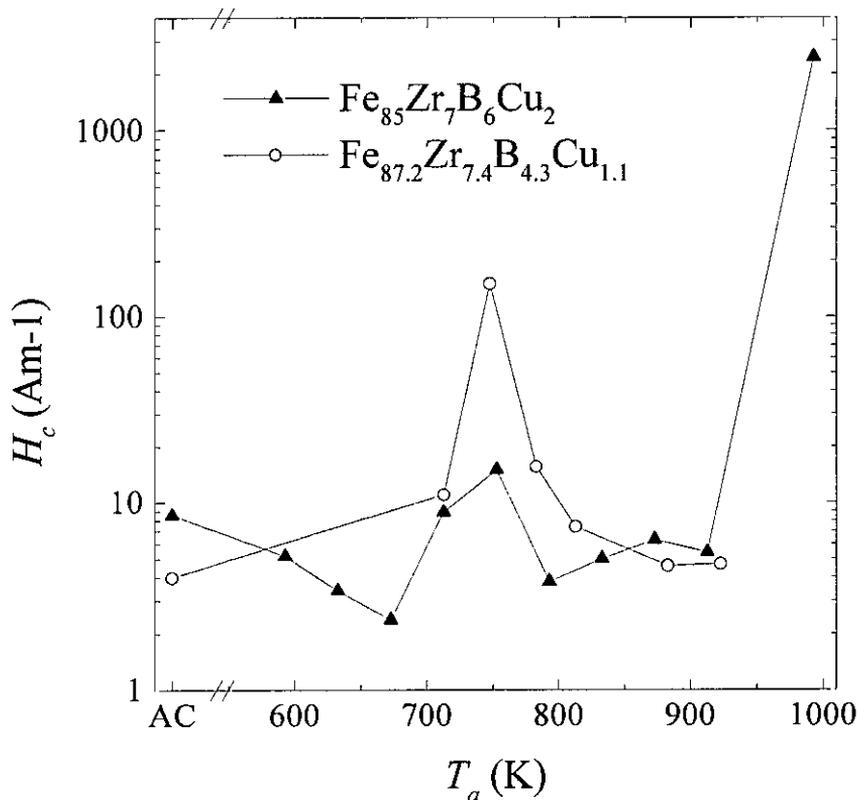


Figura 4.27. Evolución del campo coercitivo a temperatura ambiente, H_c , con la temperatura de tratamiento, T_a , en las muestras $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ y $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$.

Endurecimiento magnético al principio de la nanocrystalización

En la Figura 4.28 se compara la evolución del campo coercitivo con las diferentes estructuras de dominios, a lo largo del proceso de nanocrystalización de la composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$. Como puede apreciarse, tanto la muestra sin tratar como la recocida

a 883 K, presentan dominios anchos y regulares y, como es esperable en muestras de tan bajo campo coercitivo, el proceso de imanación tiene lugar por movimiento de paredes. Sin embargo, la muestra Fe87.2/748 experimenta un endurecimiento magnético al que corresponde una estructura de irregular de dominios. En esta caso, la inversión de la imanación se produce por nucleación. Tanto las diferencias en la estructura de dominios como el crecimiento de H_c , pueden atribuirse a la presencia de cristales desacoplados. Dichos cristales actúan como centros de anclaje al movimiento de las paredes magnéticas y aportan una anisotropía efectiva, xk_1 , superior a la de las muestras acopladas. Si tenemos en cuenta que en la muestra Fe87.2/748 la fracción cristalizada y el tamaño de grano medio son, respectivamente, $x = 0.15$ y $d_1 = 10$ nm, la distancia media entre granos es de 5 a 9 nm, dependiendo de la geometría considerada. Este valor es muy inferior al valor típico de L_2 , del orden de 100 nm. Por tanto, el hecho de que los nanocristales se desacoplen puede atribuirse a dos causas:

- En otros trabajos [10] este endurecimiento se ha atribuido a que L_2 tiene un valor anormalmente pequeño debido al elevado valor de las tensiones internas, que han sido generadas por la aparición de cristales. En este caso, el valor de L_2 viene determinado por la anisotropía cristalina efectiva, k_2^* , y la anisotropía magnetoelástica $3/2\lambda_2\langle\sigma\rangle$, siendo $\langle\sigma\rangle$ el promedio de las tensiones y λ_2 la constante de magnetostricción de la fase amorfa.

$$L_2 = \sqrt{\frac{A_2}{k_2^* + 3/2\lambda_2\langle\sigma\rangle}} \quad (4.15)$$

Si consideramos $A_2 = 5 \cdot 10^{-12}$ (como se justificará a continuación), $k_2^* = 100 \text{ J/m}^3$ y $\lambda_2(T = 300 \text{ K}) \sim 3 \cdot 10^{-6}$ [24]. La condición $L_2 < D$ se cumple si $\langle\sigma\rangle = 10^{10} \text{ Pa}$. Este valor es 100 veces superior al valor típico de las tensiones internas en un material amorfo y del orden de su tensión de fractura, por lo que parece más probable el argumento dado a continuación.

- Debido a la proximidad de T_{c2} la fuerza ejercida sobre la imanación por la interacción de canje entre los cristales es inferior a la ejercida por la anisotropía cristalina (es decir, $d_1 > x^{-1/6}(A_{ef}/k_1)^{1/2}$) [25]. Esta última interpretación se ve

reforzada por la dependencia térmica de H_c mostrada en la Figura 4.19. Al disminuir la temperatura, el campo coercitivo de esta muestra decrece bruscamente indicando que los nanocristales se acoplan. Como se explicó en la introducción, la longitud de correlación de canje disminuye al enfriar y esto también ocurre cuando hay tensiones internas, ya que λ_2 decrece con T como $aM_2^2 + bM_2^3$. Por tanto, si L_2 fuese menor que D a $T = 300$ K también lo sería a cualquier temperatura inferior y los cristales no se acoplarían al enfriar. Sin embargo, si consideramos que los cristales estaban desacoplados debido a que $A_2 < x^{1/3}d_1^2k_1$ al disminuir la temperatura el valor de A_2 aumenta y los nanocristales se acoplan.

Cuantitativamente, para $x = 0.15$, $d_1 = 10$ nm y $k_1 = 4 \cdot 10^4$ Jm⁻³, los nanocristales se desacoplan si $A_2 < 2 \cdot 10^{-12}$ J/m. La constante de rigidez del canje es proporcional a la temperatura de Curie [26]. Suponiendo que la constante de proporcionalidad es la misma en el α -Fe y en la fase amorfa (lo cual equivale a considerar que tienen espines iguales, y el mismo orden atómico a corto alcance [26]) obtenemos que $A_2 = A(\alpha\text{-Fe}) T_{c2}/T_c(\alpha\text{-Fe}) = 5 \cdot 10^{-12}$ J/m ya que $T_{c2} = 335$ K, $A(\alpha\text{-Fe}) = 1.48 \cdot 10^{-11}$ J/m y $T_c(\alpha\text{-Fe}) = 1043$ K. Si suponemos que A_2 varía térmicamente como M_2^2 , es decir, $A_2(T) = A_2 (1 - T/335)^{0.72}$, entonces obtenemos $A_2(T) < 2 \cdot 10^{-12}$ J/m para $T > 220$ K, de acuerdo con los resultados experimentales.

Las muestras Fe87.2/AC y Fe87.2/713 son principalmente amorfas (siendo $x \leq 0.015$) luego su anisotropía efectiva, definida por la ecuación (4.14), será muy baja, tal y como indica su campo coercitivo. En la muestra Fe87.2/713 fracción cristalina es muy inferior, por lo que la distancia media entre cristales es superior al de la muestra Fe87.2/748, y por lo tanto, según la expresión (4.12) el canje entre los cristales es más débil. Dado que en esta última muestra los nanocristales están desacoplados, en la Fe87.2/713 también lo estarán (este mismo argumento puede aplicarse a la muestra Fe87.2/AC). Por tanto, los nanocristales presentes en ambas muestras contribuyen al anclaje de las paredes magnéticas y por esta razón el campo coercitivo de la muestra Fe87.2/713, que tiene una mayor fracción cristalizada, es ligeramente superior al de la muestra sin tratar.

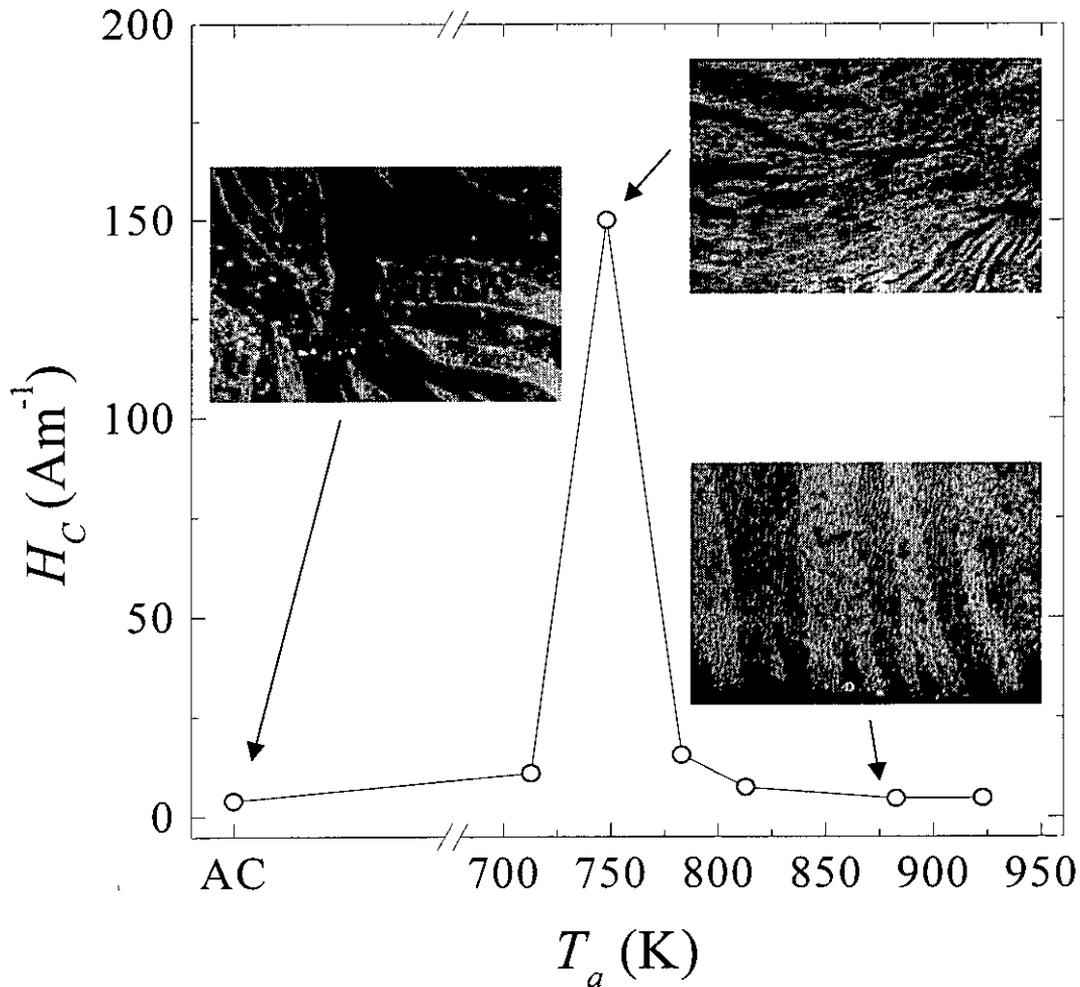


Figura 4.28. Comparación entre el campo coercitivo a temperatura ambiente y la estructura de dominios en la muestra $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ tratada a diferentes temperaturas.

En las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ sin tratar y tratadas hasta 673 K la fracción cristalizada es muy inferior a 0.01. Por lo tanto, apenas hay contribución magnetocristalina a la anisotropía (y por consiguiente, al campo coercitivo). La principal contribución es la anisotropía magnetoelástica de la fase amorfa, cuya expresión es $k_\sigma = 3/2\lambda_2\langle\sigma\rangle$, donde $\langle\sigma\rangle$ es el promedio de las tensiones internas, siendo $\lambda_2 \approx 9 \cdot 10^{-6}$ [24]. Las tensiones internas son debidas al proceso de fabricación, y por consiguiente, $\langle\sigma\rangle$ es máximo en la muestra Fe85/AC, en la cual $H_c = 8.6 \text{ Am}^{-1}$. Al tratar térmicamente la muestra hasta 673 K, debido al efecto de relajación, el valor de $\langle\sigma\rangle$ disminuye con T_a y en consecuencia el valor del campo coercitivo decrece hasta 2.4 Am^{-1} , aunque el valor

de la fracción cristalizada aumente ligeramente. Como se verá más adelante, la presencia de nanocristales contribuye al anclaje de las paredes magnéticas.

En la composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$, el endurecimiento magnético ocurre en las muestras tratadas a 713 K y 753 K, y también coincide con la precipitación de los primeros cristales. La fracción cristalizada de estas muestras es 0.06 y 0.36 y su tamaño de grano es $d_1 = 17$ nm y $d_1 = 11$ nm, respectivamente. Por tanto, la distancia entre los nanocristales es mayor en la muestra Fe85/713. La evolución térmica de las muestras Fe85/731 y Fe85/753 indica que en la primera los cristales se encuentran desacoplados (el campo coercitivo aumenta monótonamente al disminuir la temperatura) y en la segunda los cristales están acoplados.

A temperaturas de tratamiento por encima de 748 K, en el caso de la muestra $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$, y entre 793 K y 913 K, en el caso de la muestra $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$, el campo coercitivo vuelve a disminuir hasta alcanzar valores similares a los de la muestra amorfa. En estas muestras se ha producido un aumento de la fracción cristalizada que ha dado lugar a un aumento de T_{c2} y a una disminución de la distancia entre cristales, tal y como expone la Figura 4.29. Por tanto, el canje efectivo entre cristales ha aumentado de forma que éstos se acoplan. Al formar un conjunto de cristales acoplados orientados al azar la anisotropía cristalina se promedia a un valor muy inferior, según la expresión (4.13).

Campo coercitivo de las muestras con alta fracción cristalizada

En la Figura 4.25 se muestra la evolución de la anisotropía efectiva con la fracción cristalizada, calculada mediante las expresiones (4.13) y (4.14). Con el fin de contrastar este modelo con los resultados experimentales, en la Figura 4.30 se representa la evolución con x del campo coercitivo. Al comparar ambas curvas observamos las siguientes analogías y diferencias: En las curvas teóricas el valor de la anisotropía efectiva pasa por un máximo, al igual que ocurre en las experimentales. Sin embargo, en la curva teórica el valor de la anisotropía es inferior para bajos valores de x , y es mínimo para la muestra amorfa, mientras que experimentalmente el campo coercitivo para valores de x en torno a 0.7 tiene valores similares a los de la muestra sin tratar.

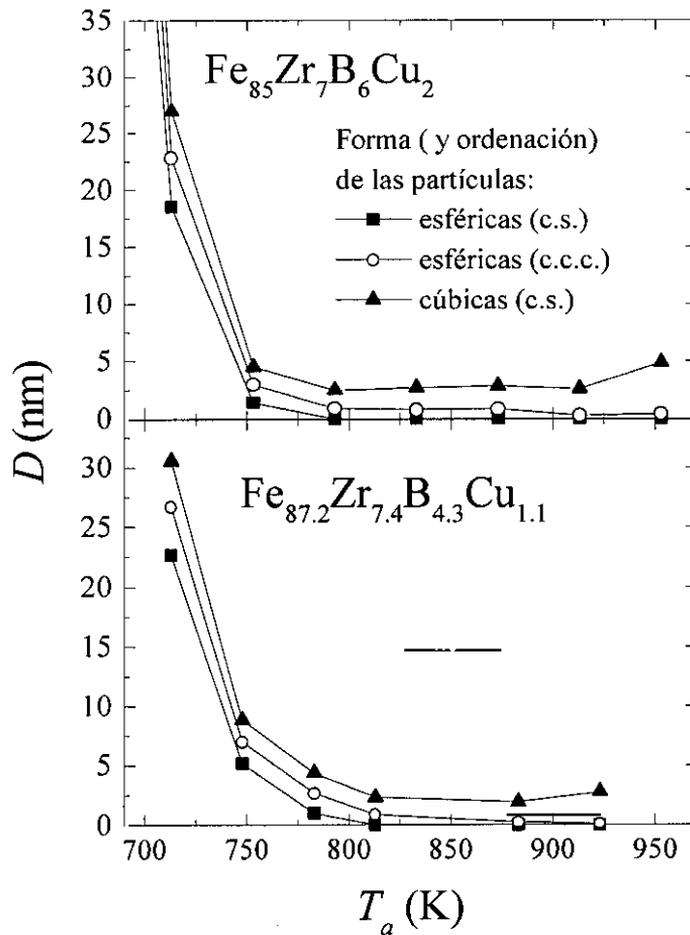


Figura 4.29. Distancia media entre cristales obtenida mediante la expresión (4.11) para diferentes formas y ordenamientos.

Por otro lado, tal y como puede apreciarse en la ecuación (4.13), para x constante el campo coercitivo aumenta con el tamaño de grano como d_1^6 . Sin embargo, al aumentar la temperatura de tratamiento desde 750 K hasta 920 K el tamaño de grano aumenta continuamente mientras que el campo coercitivo permanece aproximadamente constante (el tamaño de grano aumenta de 10 nm a 25 nm en la muestra $Fe_{85}Zr_7B_6Cu_2$ y de 11 nm a 21 nm en la muestra $Fe_{87.2}Zr_{7.4}B_{4.3}Cu_{1.1}$).

Estas diferencias pueden explicarse si se tienen en cuenta los siguientes factores:

- En primer lugar, el aumento de la fracción cristalizada y del tamaño de grano con la temperatura de tratamiento provocan un incremento de la temperatura de Curie de la fase amorfa, así como una disminución continua de la distancia entre cristales (como

puede verse en la Figura 4.29). Estos dos efectos traen consigo un incremento de las constantes A_2 y γ , respectivamente y por tanto del canje efectivo entre cristales, A_{ef} que implica una disminución de la anisotropía efectiva. Más aun, por encima de una determinada temperatura los nanocristales entran en contacto (913 K en la muestra $Fe_{85}Zr_7B_6Cu_2$ y 923 K en la muestra $Fe_{87.2}Zr_{7.4}B_{4.3}Cu_{1.1}$, considerando granos esféricos en un orden c.c.c.) a partir de esa temperatura el acoplo en canje aumentará considerablemente.

- Las expresiones (4.13) y (4.14) tan sólo tienen en cuenta la anisotropía magnetocristalina y no incluyen otras contribuciones al campo coercitivo tales como la anisotropía magnetoelástica. Esta última disminuye con la temperatura de tratamiento [27,28] ya que, tal y como se vio en el capítulo 3 de esta memoria, la constante de magnetostricción es suma de dos contribuciones con signos opuestos, la de la fase amorfa y la de la fase cristalina.
- La imanación de saturación crece continuamente con la temperatura de tratamiento, ya que crece la fracción cristalizada. Por tanto, el campo coercitivo disminuye, según la expresión (4.10).
- En las curvas teóricas se ha despreciado la contribución a la anisotropía de la fase amorfa, que decrece con x .
- Como se ha comentado anteriormente, la técnica de difracción de rayos X empleada para medir los tamaños de grano es sensible a la superficie de la muestra, siendo la profundidad de penetración de la radiación del orden de 4 μm . Por tanto, en caso de que el proceso de cristalización estuviese acentuado en la superficie de la muestra, el tamaño de aquellos granos cercanos a la superficie sería mayor que el de los que se encuentran en el interior de la muestra, siendo el diámetro de grano medio estimado por difracción mayor que el real.

Por último, el endurecimiento magnético experimentado por la muestra Fe85/993 es debido a la aparición de fases intermetálicas, de elevada anisotropía.

4.8.3. Evolución térmica del campo coercitivo

La evolución térmica del campo coercitivo mostrada en las Figuras 4.16 a 4.20 puede

explicarse mediante el modelo expuesto anteriormente. De acuerdo con éste, pueden distinguirse dos situaciones.

Granos acoplados a baja temperatura

A este caso pertenecen las muestras de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ tratadas entre 753 K y 953 K así como las de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ tratadas a 748 K y temperaturas superiores.

En este caso, la anisotropía efectiva está definida mediante la expresión (4.13). Si la anisotropía cristalina, k_1 varía térmicamente como una potencia de M_1 y la constante de canje A varía como M_1M_2 , cerca de T_{c2} la constante A disminuye con T más rápido que k_1 y el campo coercitivo aumenta. Este aumento es apreciable en las muestras con menor T_{c2} es decir, las de composición $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ tratadas entre 793 K y 833 K y las de composición $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$ tratadas entre 783 K y 813 K.

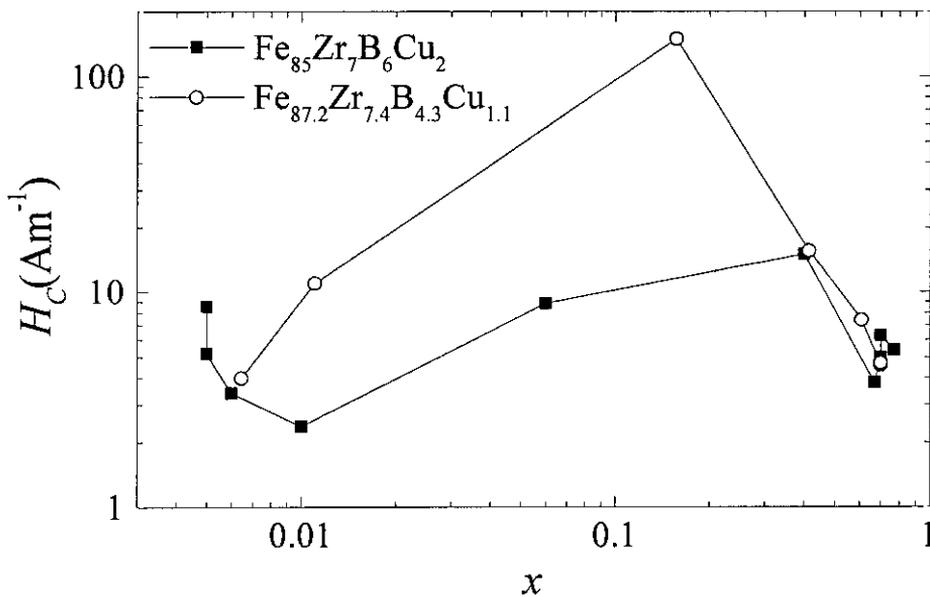


Figura 4.30. Dependencia del campo coercitivo a temperatura ambiente con la fracción cristalizada correspondiente a las aleaciones $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ y $\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$.

Para temperaturas de tratamiento mayores, el valor de T_{c2} aumenta. Por lo tanto, la

constante A varía más lentamente en el rango de temperaturas medido y la variación térmica de H_c está dominada por la de k_1 . De esta forma puede apreciarse una disminución térmica de H_c en las muestras Fe85/873, Fe85/913, Fe87.2/883 y Fe87.2/923. En las dos primeras el campo coercitivo aumenta para $T > 150$ K, debido a que al aproximarse a T_{c2} la disminución térmica de A^3 es más rápida que la de k_1^4 .

En el caso de las muestras Fe87.2/748 y Fe85/753, la contribución a la anisotropía efectiva de la fase amorfa no es despreciable (las fracciones cristalizadas de estas muestras son respectivamente, $x = 0.15$ y $x = 0.36$). Esta contribución disminuye al aumentar la temperatura como una potencia de M_2 . Por esta razón, en las muestras Fe87.2/748 y Fe85/783, H_c disminuye con T a baja temperatura, puesto que domina la dependencia térmica de k_2 . A mayores temperaturas los cristales se desacoplan progresivamente y el campo coercitivo aumenta. Como se expuso en el epígrafe anterior, por encima de una temperatura determinada, la muestra Fe87.2/748 experimenta un brusco crecimiento del campo coercitivo debido al desacoplo de los cristales.

Granos desacoplados a baja temperatura

Este es el caso de las muestras de ambas composiciones tratadas por debajo de 713 K. Estas muestras son principalmente amorfas ($x < 0.05$) y, por lo tanto, puede medirse una contribución al campo coercitivo que disminuye con T como una potencia de M_2 . De esta forma en todas las muestras se aprecia un descenso de H_c . Adicionalmente, la presencia de nanocristales produce un aumento de H_c debido al anclaje de las paredes magnéticas. A continuación se propondrá un sencillo modelo que da cuenta del efecto de los cristales en el anclaje de las paredes y que explica el brusco aumento del campo coercitivo que tiene lugar al enfriar la muestra Fe85/593 por debajo de 200 K.

Se produce el anclaje de una pared cuando su energía, γ , depende de su posición, s , dentro del material (en un rango superior al espesor de la pared), es decir, si el material es magnéticamente inhomogéneo. El campo coercitivo será el campo umbral necesario para desplazar la pared a través del material.

Consideremos una pared magnética de 180° en un material no homogéneo. En ausencia de campo aplicado, la pared se situará en un mínimo de energía. Al aplicar un campo magnético paralelo a la pared, ésta tenderá a desplazarse de forma que aumente el volumen del dominio cuya imanación es paralela al campo. Si la pared se desplaza una cantidad ds la variación de energía magnetostática por unidad de área de pared será $-2\mu_0 M_s H ds$. Como consecuencia de este desplazamiento la pared ganará una energía $d\gamma$ debida a la presencia de inhomogeneidades. Por tanto, la presión ejercida por el campo sobre la pared es $-2\mu_0 M_s H$ y la fuerza recuperadora debida a la variación de energía de la pared con la posición será $d\gamma/ds$. El campo coercitivo H_c será aquel que supere el máximo valor de la fuerza recuperadora.

$$H_c = \frac{1}{2\mu_0 M_s} \left(\frac{d\gamma}{ds} \right)_{\text{máx}} \quad (4.16)$$

Por tanto, para conocer el valor del campo coercitivo será necesario estimar $(d\gamma/ds)_{\text{máx}}$. Kersten propuso un modelo que da cuenta del campo coercitivo en un sistema en el que la energía de la pared fluctúa espacialmente [26]. En este modelo la variación espacial de γ es debida a una tensión que varía periódicamente en el espacio con una longitud de onda l , es decir, $\sigma = \sigma_0 \cos(2\pi s/l)$, y que induce una anisotropía magnetoelástica que varía con la misma longitud de onda. Suponiendo que la anchura de la pared L es menor que l , podemos considerar que el valor de la tensión es constante en la pared y, por lo tanto, $\gamma = [A(k + \lambda_s \sigma)]^{1/2}$, siendo λ_s la magnetostricción de saturación, k la anisotropía cristalina y A la constante de rigidez del canje. De esta forma tras calcular $(d\gamma/ds)_{\text{máx}}$ obtenemos la siguiente expresión para el campo coercitivo.

$$H_c \approx \frac{\pi \lambda_s \sigma_0}{\mu_0 M_s} \left(\frac{L}{l} \right) \quad \text{si} \quad l > L \quad (4.17)$$

Como puede observarse el valor de H_c disminuye al aumentar l . Sin embargo, cuando la longitud de onda de la fluctuación de la energía, l , es menor que la anchura de la pared, L , la expresión (4.17) deja de ser válida. En este caso, la configuración de espines no puede seguir las fluctuaciones de la anisotropía local, ya que se almacenaría una gran

energía de canje. Por lo tanto, la anisotropía se promedia en el interior de la pared y el campo coercitivo disminuye. Por consiguiente, al aumentar l , H_c crece si $l < L$, pasa por un máximo en $l = L$ y posteriormente disminuye.

En el caso de un conjunto de partículas nanocristalinas en el seno de una matriz amorfa, la anisotropía magnetocristalina fluctúa espacialmente. La energía de una pared magnética se verá aumentada en aquellas posiciones en las que intercepte un mayor número de cristales. Por consiguiente, podemos suponer que γ fluctúa con una longitud de onda del orden de la distancia media entre cristales, D . Aplicando las conclusiones del modelo de Kersten obtenemos que el campo coercitivo es máximo cuando $L_2 \approx D$, siendo L_2 la anchura de la pared, que se supone igual a la que se daría en el material amorfo.

En las muestras Fe85/AC y Fe85/593 la fracción cristalizada es aproximadamente $5 \cdot 10^{-4}$. Si suponemos que el tamaño de grano es del orden de 10 nm la distancia media entre granos es del orden de 100 nm. La evolución térmica del campo coercitivo en la muestra Fe85/593 puede explicarse asumiendo que en esta muestra L_2 es aproximadamente igual a D para $T = 50$ K. De esta manera, el campo coercitivo tiene un valor máximo a esta temperatura. Al calentar la muestra, L_2 aumenta y el campo coercitivo disminuye rápidamente ya que L_2 supera el valor de D . En la muestra tratada a 633 K la fracción cristalizada aumenta hasta $5 \cdot 10^{-3}$ y el valor de D disminuye hasta 45 nm. Por tanto consideramos que al ser $L_2 > D$ en todo el rango de temperaturas el anclaje de paredes no es tan relevante como en la muestra tratada a 593 K. En la muestra Fe85/AC ocurre lo contrario, aunque en esta muestra D es igual que en la muestra Fe85/593 la presencia de tensiones disminuye mucho el valor de L_2 , de manera que $L_2 < D$ en todo el rango de temperaturas (tal y como se indica en la expresión (4.15), aunque en este caso $L_2 \sim D$ si $\langle \sigma \rangle \sim 100$ MPa, que es el valor típico de las tensiones en un material amorfo). Estas tensiones se han relajado en la muestra Fe85/593 debido al tratamiento térmico. Por analogía con el modelo de Kersten, el anclaje de las paredes será muy inferior al que se da en la muestra Fe85/593.

En la Figura 4.31 se ilustra de forma sencilla esta idea. Como puede observarse en las

muestras Fe85/AC y Fe85/633 tanto a $T = 50$ K como a $T = 300$ K un desplazamiento de las paredes magnéticas no supone un aumento significativo de la energía ya que no aumenta el número de nanocristales en el interior de la pared. Sin embargo, en la muestra Fe85/593 a $T = 50$ K como $L_2 \approx D$ cualquier desplazamiento de la pared supone un incremento de energía que debe ser aportado por el campo aplicado. Al aumentar la temperatura L_2 crece y la energía de pared se hace independiente de la posición.

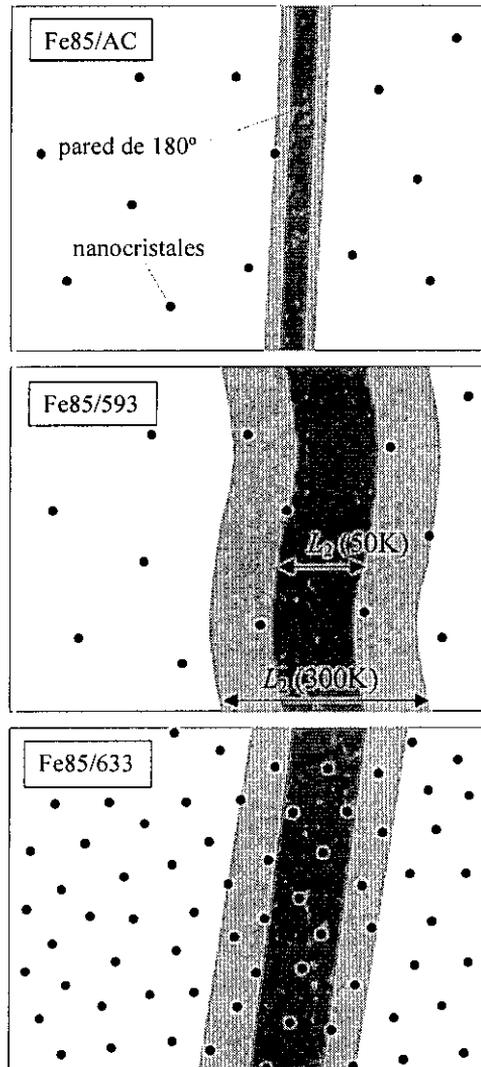


Figura 4.31. Esquema que ilustra el anclaje de paredes magnéticas en las muestras Fe85/AC, Fe85/593 y Fe85/633.

Por último, es interesante señalar que las muestra Fe87.2/713 y Fe87.2/748 tienen aproximadamente el mismo campo coercitivo para $T < 200$ K. Aunque a $T = 300$ K el campo coercitivo de la muestra Fe87.2/748 es diez veces superior al de la Fe87.2/713.

Consideremos que $k(T)$ y $k'(T)$ son las anisotropías efectivas de las muestras Fe87.2/748 y Fe87.2/713, respectivamente. Si despreciamos las diferencias en M_s y α (ver expresión (4.10)), $k(T)$ debe de ser aproximadamente igual a $k'(T)$, a temperaturas inferiores a 200 K y un orden de magnitud superior a $T = 300$ K. En la muestra tratada a 713 K los cristales están desacoplados en todo el rango de temperaturas medido y su contribución a la anisotropía es, de acuerdo con el modelo propuesto, $k' = x'k_1$, siendo $x' = 0.015$ su fracción cristalizada. En la muestra Fe87.2/748 los cristales están acoplados para $T < 200$ K y se desacoplan a mayor temperatura. Por lo tanto, la anisotropía de esta muestra es $k = xk_1/N^{1/2}$ a $T < 200$ K y aumenta hasta $k = xk_1$ a $T = 300$ K, siendo $N = xL^3/d_1^3$ el número de nanocristales contenidos en la longitud de correlación del canje del sistema total y $x = 0.15$.

A temperaturas inferiores a 200 K, se cumple la condición $k \sim k'$. Por lo tanto, para $T < 200$ K, el número de cristales contenidos en el volumen limitado por la longitud de correlación del canje, L^* , es $N \sim 100$. De esta forma, es posible estimar el valor de L^* en la muestra Fe87.2/748 para $T < 200$ K, obteniéndose $L^* = (N/x)^{1/3}d_1 \sim 90$ nm. A $T = 300$ K ambas muestras se encuentran desacopladas y, por consiguiente, $k = xk_1 = (x/x')k' = 10k'$. Este resultado es coherente con las medidas de campo coercitivo. Por simplicidad en la discusión se ha considerado tan sólo la contribución de la fase cristalina a la anisotropía. Esta simplificación es justificable ya que la contribución de la fase amorfa es del mismo orden de magnitud en ambas muestras y en la discusión se comparan los valores de la anisotropía.

4.9. Referencias

- [1] K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, *Materials Transactions, JIM*, **32**, 93 (1991).
- [2] A. R. Yavari, O. Drbohlav, *Materials Transactions JIM*, **36**, 896 (1995).
- [3] K. H. J. Buschow, *J. Appl. Phys.* **52**, 3319 (1981).
- [4] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.*, **64**, 6044 (1988).
- [5] G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3327 (1989).
- [6] G. Herzer, *Materials Science and Engineering*, **A133**, 1 (1991).
- [7] R. Alben, J.J. Becker, M.C. Chi, *J. Appl. Phys.*, **49**, 1653 (1978).
- [8] A. Hernando, T. Kulik, *Phys. Rev. B*, **49**, 7064 (1994).
- [9] M. Vázquez, P. Marín, H.A. Davies, A.O. Olofinjana, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3184 (1994).
- [10] C. Gómez-Polo, D. Holzer, M. Multigner, E. Navarro, P. Agudo, A. Hernando, M. Vázquez, H. Sassik, R. Grössinger, *Phys. Rev. B* **53**, 3392 (1996).
- [11] K. Suzuki, M. Kikuchi, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, *Materials Transactions, JIM*, **32**, 961 (1991).
- [12] N. Kataoka, K. Suzuki, A. Inoue, T. Masumoto, *J. Matter. Sci.*, **26**, 4621 (1991).
- [13] R. Ray, R. Hasegawa, *Solid State Communications*, **27**, 471 (1978).
- [14] K. Fukamichi, M. Kikuchi, S. Arakawa, T. Masumoto, *Solid State Commun*, **23**, 955 (1977).
- [15] K. Shirakawa, T. Kaneko, J. Kanehira, S. Ohnuma, H. Fujimori, T. Masumoto, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals* (Sendai, Japón, 1981), 1083.
- [16] A. Hernando, I. Navarro, P. Gorriá, *Phys. Rev. B*, **51**, 3281 (1995).
- [17] J. S. Garitaonandia, D. S. Schmool, J. M. Barandiarán, *Phys. Rev. B* **58**, 12147 (1998).
- [18] A. Veider, G. Badurek, R. Grössinger, H. Kronmüller, *J. of Magn. Magn. Mat.*, **60**, 182 (1986).
- [19] R. Schäfer, A. Hubert, *J. Appl. Phys.*, **69**, 5325 (1991).
- [20] A. Hernando, T. Kulik, C. Prados, M. Vázquez, *Phys. Rev. B* **51**, 3581 (1995).
- [21] J. Arcas, A. Hernando, J.M. Barandiarán, C. Prados, M. Vázquez, P. Marín, A.

- Neuweiler, Phys. Rev. B, **58**, 5193 (1998).
- [22] R. H. Kodama, S. A. Makhlof, A. E. Berkowitz, Phys. Rev. Lett., **79**, 1393 (1997).
- [23] A. Hernando, E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, G. Filoti, R. Caciuffo, Phys. Rev. B **58**, 5181 (1998).
- [24] J. Arcas, A. Hernando, J.M. Barandiarán, M. Schwetz, R. Grössinger, Appl. Phys. Lett. **73**, 2509 (1998).
- [25] J. Arcas, A. Hernando, C. Gómez-Polo, F. J. Castaño, M. Vázquez, A. Neuweiler, H. Krönmüller, J. Phys: Condens. Matt.
- [26] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism* (Wiley, New York, 1964).
- [27] A. Slawska-Waniewska, A. Roig, E. Molins, J.M. Grèneche, R. Zuberek, J. Appl. Phys., **81**, 4652 (1997).
- [28] K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue, T. Masumoto, J. Appl. Phys. **70**, 6232 (1991).

Capítulo 5

Termorremanencia anómala en aleaciones amorfas de composición FeZr(BCu)

5.1 Introducción

Las propiedades magnéticas de las aleaciones amorfas basadas en Fe y Zr, y cuyo contenido en Fe es superior al 85 % atómico, se han estudiado intensamente desde hace más de dos décadas. Sin embargo, aún no se ha encontrado un modelo de orden magnético que explique satisfactoriamente la abundante fenomenología que presentan. En este apartado se enumeran algunas de las características de este tipo de sistemas, así como los diferentes modelos que han sido propuestos con el fin de comprenderlas:

1. En primer lugar, las curvas de imanación registradas tras enfriar la muestra con o sin campo aplicado (llamadas FC o ZFC, respectivamente) se separan a una determinada temperatura llamada de congelación, T_f . Esta temperatura aumenta con el contenido en Fe y disminuye al aumentar el campo, desapareciendo para campos elevados [1,2,3].
2. No hay una proporcionalidad, al variar la temperatura y la concentración, entre el campo hiperfino estimado por espectroscopía Mössbauer y el momento magnético por átomo de Fe obtenido a partir de las medidas magnéticas. Por tanto, la imanación es no colineal en el interior de los dominios magnéticos [2].
3. La susceptibilidad a alto campo tiene un valor anormalmente elevado incluso a bajas temperaturas (4.2 K). Algunas de las muestras no se saturan magnéticamente en

campos aplicados tan altos como 20 T. Las medidas de espectroscopía Mössbauer confirman que existe un aumento del momento magnético por átomo inducido por el campo, incluso tras alcanzar el estado colineal [4].

4. La dependencia composicional de la temperatura de Curie y del momento magnético por átomo de Fe tiene un máximo para un determinado contenido en Fe [5].
5. Estas aleaciones presentan un valor alto y positivo de magnetostricción de volumen espontánea a $T = 0$ K, ω_{S0} , y de magnetostricción de volumen forzada $\delta\omega/\delta H$ [6]. Siendo ω_S el aumento de volumen asociado a la presencia de orden ferromagnético, y $\delta\omega/\delta H \cdot H$ la expansión inducida por la aplicación de un campo H . Otra propiedad de estas aleaciones es el bajo valor de su coeficiente de dilatación lineal.
6. La temperatura de Curie aumenta con la aplicación de tensión y disminuye con la presión [5,7].
7. Al introducir hidrógeno en estas aleaciones, tanto la temperatura de Curie como el momento magnético por átomo de Fe aumentan considerablemente, también desaparece la separación entre las curvas FC y ZFC [2]. Sin embargo, el valor de ω_{S0} no disminuye con la hidrogenación [8].

Algunas de las propiedades enumeradas son características de los llamados vidrios de espín y vidrios de espín re-entrantes (por ejemplo las propiedades 1, 2 y 3). Un vidrio de espín es una fase magnética que se da en algunos sistemas estructuralmente desordenados en los que hay interacciones de canje competitivas. En esta fase, los espines se encuentran congelados en sus posiciones de equilibrio adquiriendo orientaciones al azar y, por lo tanto, no se da orden magnético a largo alcance [9]. Esta fase magnética fue observada por primera vez en aleaciones sustitucionales de metales magnéticos en no magnéticos en los que la concentración de los primeros es muy diluida [10,11]. De esta forma, cada átomo magnético tiene otros situados a diferentes distancias y está sometido a interacciones de canje de signos opuestos. Como consecuencia de estas interacciones, se produce la llamada frustración del orden magnético.

Por analogía con estos sistemas, algunos autores han supuesto que en los amorfos de FeZr hay una distribución de distancias entre átomos de Fe que da lugar a interacciones

competitivas [2]. Como consecuencia, el estado de mínima energía de los espines por debajo de T_f es asperomagnético, es decir, la imanación mantiene una componente ferromagnética a lo largo de una dirección y espines congelados al azar en las componentes transversales.

Otro de los modelos propuestos supone que la fase de vidrio de espín está constituida magnéticamente por agregados antiferromagnéticos (AFM) en una matriz ferromagnética (FM) [1,12], y la diferencia entre los dos es debida a fluctuaciones en la concentración de átomos de Fe. Según este modelo, aquellos átomos de Fe cuyos primeros vecinos son únicamente Fe adquieren un ordenamiento AFM ya que su número de coordinación es similar al del γ -Fe cristalino. Sin embargo, los átomos de Fe que tienen algún primer vecino Zr se ordenan FM.

Por otro lado, las propiedades que relacionan orden magnético y volumen (por ejemplo, las propiedades 3, 4, 5, y 6), son características de sistemas Invar, llamados así por presentar un coeficiente de dilatación térmica prácticamente nulo a en torno a la temperatura ambiente (su volumen permanece invariable). Todas las aleaciones Invar son ferromagnéticas y su coeficiente de dilatación térmica crece por encima de la temperatura de Curie, T_C , adquiriendo valores similares a los del resto de los metales ($10\text{-}20 \cdot 10^{-6}$). Este comportamiento es debido a la evolución térmica de la magnetostricción de volumen, ω_S : Al aumentar la temperatura hasta T_C , disminuye el orden magnético y, por lo tanto ω_S , compensando la dilatación térmica normal, la cual es debida al aumento de la amplitud de vibración de los iones de la red en torno a sus posiciones de equilibrio. Algunos ejemplos de este tipo de sistemas son aleaciones cristalinas de composición fcc- $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($0.33 \leq x \leq 0.42$) ó aleaciones amorfas de composición $\text{B}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($0.1 \leq x \leq 0.2$).

Aunque este tipo de aleaciones es conocido desde finales del siglo pasado [13], aun no se ha comprendido totalmente el origen de su comportamiento. Una aproximación teórica al efecto Invar en aleaciones cristalinas es el llamado modelo de los dos volúmenes debido a R. J. Weiss [14]. Según este modelo, el γ -Fe (de estructura cúbica centrada en caras) presente en estas aleaciones puede tener dos estados electrónicos

distintos con energías muy próximas: El estado γ_1 es antiferromagnético y de bajo volumen atómico mientras que el estado γ_2 es ferromagnético y de alto volumen atómico. Los momentos magnéticos por átomo de Fe en estos dos estados son, respectivamente, $0.5 \mu_B$ y $2.8 \mu_B$. Cuando el estado γ_2 es el de mínima energía (lo cual se consigue al alear el Fe con otro elemento) la excitación térmica del nivel γ_1 hace que el volumen atómico decrezca, en oposición a la expansión fonónica de la red. La aplicación de un campo suficientemente alto hace que se pueble el nivel γ_2 , de mayor momento magnético, de forma que el material experimenta un aumento de volumen inducido por el campo. Este modelo podría extenderse al caso de los amorfos de alto contenido en Fe, ya que al ser el índice de coordinación de los átomos de Fe próximo a 12, estos tienen un entorno similar al de una celda fcc.

Aunque Weiss no propuso un modelo microscópico para dar cuenta de estos dos estados, posteriores cálculos de primeros principios en fcc-Fe_xNi_{1-x} confirmaron su existencia [15]. Sin embargo, hay evidencias experimentales que contradicen este modelo. Por ejemplo, de acuerdo con los citados cálculos, la transición del estado de alto espín al de bajo espín en función de la concentración debería ser de primer orden mientras que experimentalmente el momento magnético disminuye gradualmente con la concentración.

En posteriores cálculos de primeros principios en aleaciones fcc-Fe_xNi_{1-x} [16], se observa que al permitir estados no colineales de la imanación se produce un cambio continuo desde una configuración de alto volumen y alta imanación a otra de bajo volumen y baja imanación. La disminución de momento magnético al disminuir el volumen es debida a una desviación progresiva de los espines de los átomos de Fe desde una disposición colineal a otra desordenada, así como a una disminución de la intensidad de dichos espines. Los átomos de Ni, sin embargo, permanecen ferromagnéticamente alineados al variar el volumen y su magnitud apenas varía. Estos cálculos, por tanto, descartan la existencia de dos estados electrónicos.

El criterio de Stoner explica de forma sencilla la relación entre orden magnético y volumen en sistemas itinerantes. De acuerdo con este criterio, en los materiales

ferromagnéticos itinerantes se produce un ordenamiento FM cuando el producto $IN(E_F)$ es mayor que la unidad. Donde I es la magnitud de la interacción de canje y $N(E_F)$ es la densidad de estados electrónicos en el nivel de Fermi, E_F . Una expansión volumétrica provoca necesariamente un estrechamiento de la banda energética ya que disminuye el solapamiento de las funciones de onda atómicas y, por consiguiente, implica un aumento de $N(E_F)$ [17]. Sin embargo, debido a que en sistemas metálicos la principal contribución a la interacción de canje es la interatómica, es de esperar que I no varíe con el volumen de una forma tan acusada como $N(E_F)$. Por tanto, un aumento del volumen llevará consigo un incremento del producto $IN(E_F)$ y con él, un reforzamiento del carácter FM [18]. Dicho de otra forma, cuando las dos subbandas se desdoblán debido a la interacción de canje, un incremento de volumen aumenta la densidad de estados y de esta forma disminuye la energía cinética que han de ganar los electrones para transitar desde la subbanda con espín antiparalelo a la de espín paralelo.

Un modelo propuesto por Kaul intenta unificar las propiedades Invar y de vidrios de espín que se observan en estas aleaciones, y está basado en medidas de la dependencia térmica de la imanación y de efecto Mössbauer. Según este modelo, existen fluctuaciones espaciales de la densidad y, de acuerdo con lo expuesto anteriormente, aquellas zonas con menor densidad presentan un mayor carácter más ferromagnético que el resto del material. De esta forma, existen una serie de agregados (o clusters) FM inmersos en una matriz que también tiene carácter FM, aunque más débil [19]. El modelo supone que los agregados están aislados por canje de la matriz ya que los espines de la interfase están magnéticamente frustrados. De esta forma, el origen de la separación entre las curvas FC y ZFC sería el endurecimiento magnético causado por el aumento de la anisotropía de los agregados, que ocurre al disminuir la temperatura y que causaría el anclaje de las paredes magnéticas [20]. Con este modelo también se explicarían las distribuciones bimodales del campo hiperfino [21], los efectos de relajación observados en estos sistemas [22] y la asimetría de los ciclos de histéresis [8]. Esta imagen propuesta por Kaul es también consistente con medidas de dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS), que muestran la existencia de dos longitudes de correlación de los espines. La menor de ellas disminuye hasta cero en T_{C0} , mientras que la mayor mantiene un valor no nulo hasta temperaturas muy superiores [23]. Esta última longitud correspondería a los agregados (en torno a 200 Å en $Fe_{90}Zr_{10}$ a $T = T_{C0}$).

Por otro lado, y siempre según este modelo, en las medidas de dependencia térmica de la imanación, $M(T)$, tan sólo es apreciable la temperatura de Curie de matriz, ya que es la fase mayoritaria. Los agregados de menor densidad preservan el orden FM a temperaturas muy superiores, pero su contribución a las curvas $M(T)$ es muy inferior ya que constituyen una fracción muy pequeña de la muestra.

En el presente capítulo se presentan medidas magnéticas y estructurales realizadas en muestras amorfas basadas principalmente en Fe (por encima del 85 % at.) y Zr. Todas las muestras exhiben carácter Invar y presentan un aumento anómalo de la termorremanencia. Los resultados obtenidos se discutirán de acuerdo con algunos de los modelos que aquí se exponen.

5.2 Descripción de las muestras

En este capítulo se estudiarán muestras amorfas fabricadas por la técnica de enfriamiento ultrarrápido y basadas principalmente en Fe y Zr. En la tabla 5.1 se resumen las muestras estudiadas así como la nomenclatura que se empleará en el texto para citarlas.

Tabla 5.1. Composiciones estudiadas y nomenclatura empleada.

Composición	Código
$\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$	Fe85
$\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$	Fe86
$\text{Fe}_{87.2}\text{Zr}_{7.4}\text{B}_{4.3}\text{Cu}_{1.1}$	Fe87.2
$\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$	Fe88
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	Fe90B3
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$	Fe90

5.3 Caracterización estructural

En todas las muestras se realizaron medidas de difracción de rayos X, y ninguna de ellas exhibe picos de difracción. Los espectros Mössbauer no presentan ningún sextete correspondiente a la fase Fe- α . Por tanto, puede afirmarse que las muestras no contienen bcc Fe al menos en un porcentaje de volumen igual a 0.01 (que es aproximadamente la sensibilidad de estas técnicas).

También se determinó la temperatura de cristalización, T_x , de todas las muestras mediante calorimetría diferencial de barrido. Estas medidas se realizaron con un ritmo de calentamiento constante igual a 10 Kmin^{-1} , y se estableció como valor de T_x aquel en el que comienza el pico exotérmico correspondiente al proceso de cristalización de la fase Fe- α . Las temperaturas de cristalización obtenidas de esta forma se representan en la tabla 5.2.

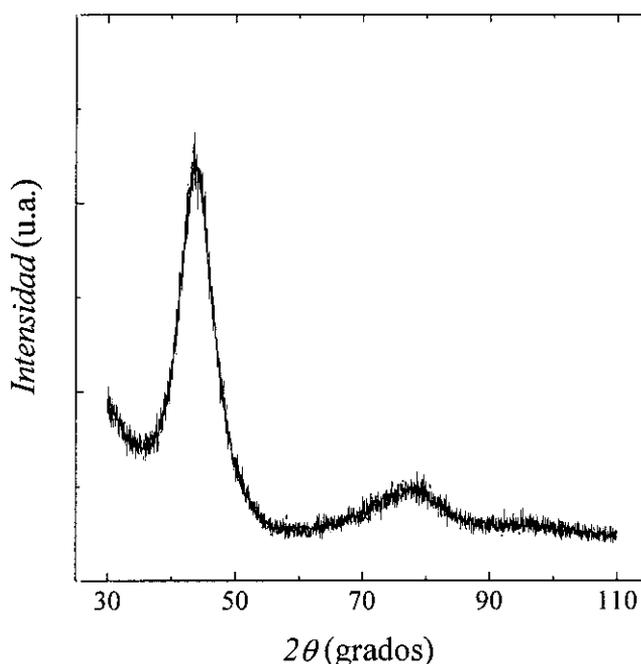


Figura 5.1. Diagrama de difracción de rayos X de la muestra Fe87.2.

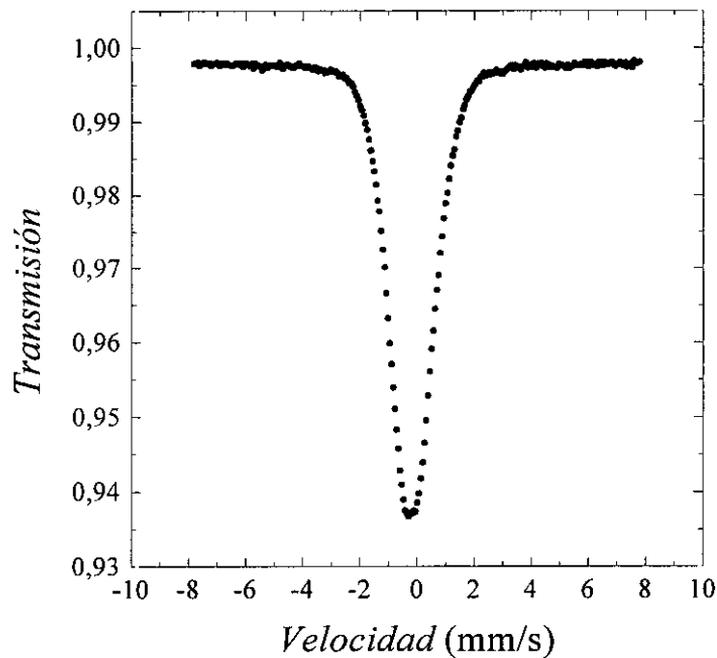


Figura 5.2. Espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente de la muestra Fe88.

5.4 Medidas magnéticas

Las medidas de este apartado se llevaron a cabo en un magnetómetro de muestra vibrante a temperaturas comprendidas entre 77 K y 550 K.

En las figuras 5.3 y 5.4 pueden verse las curvas de dependencia térmica de la imanación medidas de la siguiente forma: En primer lugar, se enfrió la muestra desde la temperatura máxima que aparece en la gráfica, sometiéndola a un campo magnético $H_{enf} = 80 \text{ KAm}^{-1}$. A continuación se registró el valor de la imanación mientras aumentaba la temperatura a un ritmo constante de 4 Kmin^{-1} , siendo el campo aplicado igual a $H_a = 800 \text{ Am}^{-1}$.

Como puede observarse todas las muestras exhiben, aparentemente, una única temperatura de Curie. Sin embargo, a continuación se mostrarán evidencias de que existe orden ferromagnético por encima de esta temperatura. Por esta razón, a la temperatura de Curie medida a partir de las curvas $M(T)$ se le llamará temperatura de Curie aparente, T_{C0} . Este valor se estimó como la temperatura a la cual la curva dM/dT

presenta un mínimo. En la tabla 5.2 se resumen los valores obtenidos, similares a las temperaturas de Curie publicadas por otros autores [2,3].

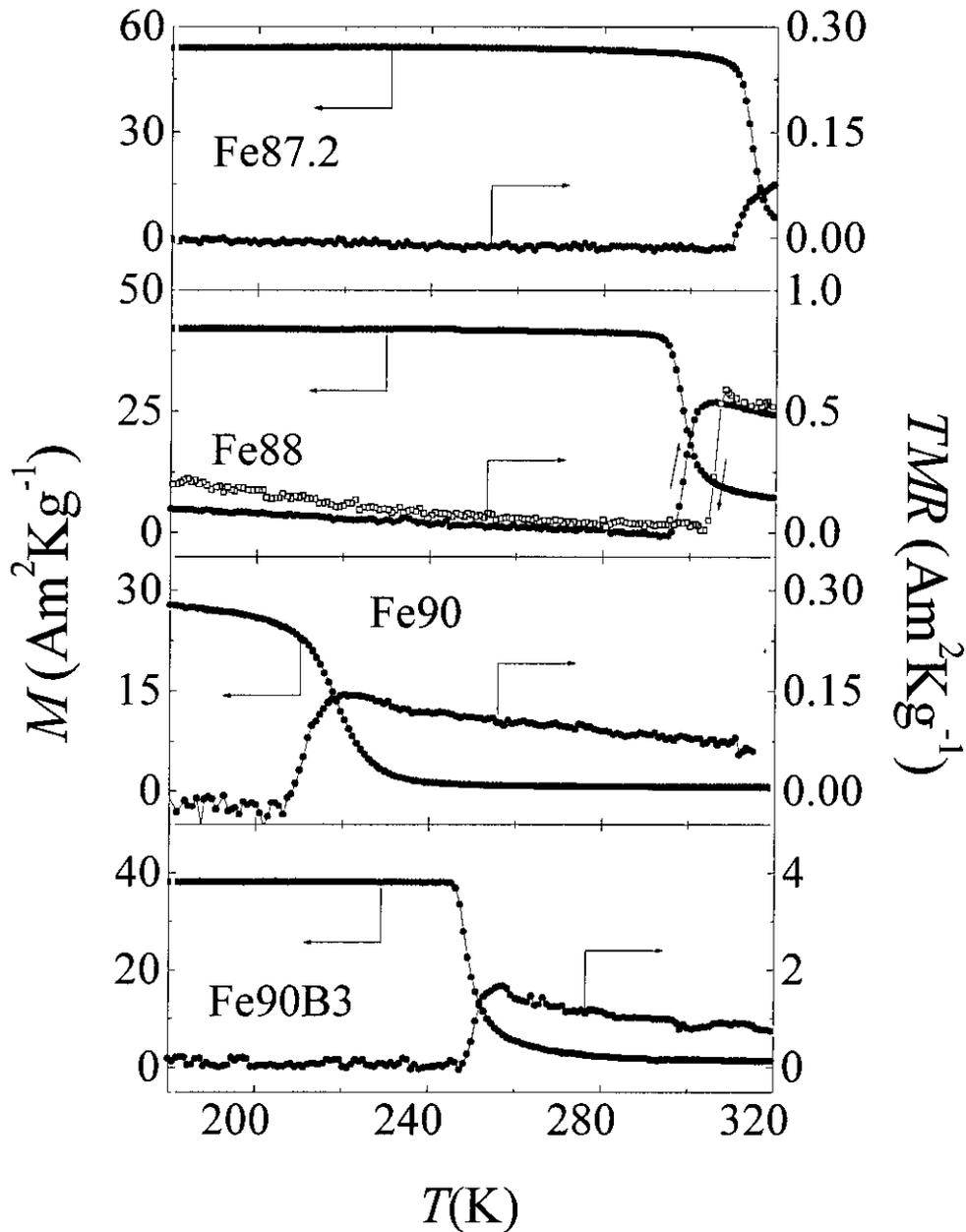


Figura 5.3. Dependencia térmica de la imanación, M , y de la termorremanencia, TMR , en las muestras Fe90, Fe90B3, Fe88 y Fe87.2. Las medidas de M se realizaron con un campo aplicado de $H = 800 \text{ Am}^{-1}$ y tras enfriar hasta 77 K con un campo $H_{\text{enf}} = 80 \text{ KAm}^{-1}$. Las medidas de TMR se realizaron tras enfriar la muestra hasta 77 K con un campo aplicado $H_{\text{enf}} = 80 \text{ KAm}^{-1}$, y aumentando la temperatura en campo nulo. En la medida de termorremanencia correspondiente a la muestra Fe88 se representa la

curva registrada al enfriar en campo nulo tras la medida de *TMR*.

También se llevaron a cabo medidas de termorremanencia, *TMR*, en todas las muestras. En este caso la muestra fue enfriada desde una temperatura superior a T_{C0} hasta 77 K ó hasta 300 K, según sea T_{C0} menor o mayor que temperatura ambiente, y con un campo aplicado $H_{enf} = 80 \text{ KAm}^{-1}$. A continuación se registró la dependencia térmica de la imanación mientras se calentaba la muestra sin campo aplicado. Las medidas tomadas de esta forma pueden verse también en las figuras 5.3 y 5.4.

Tabla 5.2. Temperaturas de Curie aparentes, T_{C0} , temperatura de cristalización, T_x , y aumento de la termorremanencia en T_{C0} , ΔTMR , de las muestras estudiadas.

Muestra	T_{C0} (K)	T_x (K)	ΔTMR ($\text{Am}^2\text{Kg}^{-1}$)
Fe85	340	775	0.3
Fe86	338	769	0.25
Fe87.2	313	790	0.08
Fe88	298	761	0.5
Fe90B3	248	-	1.6
Fe90	219	-	0.2

Como puede observarse en las figuras 5.3, 5.4 y 5.5, el valor de la termorremanencia disminuye al aumentar la temperatura para $T < T_{C0}$ y al llegar a la temperatura de Curie aparente experimenta un aumento pronunciado. Dicho aumento es reversible, es decir, al descender la temperatura, la remanencia vuelve a disminuir al pasar por T_{C0} (ver figura 5.3, muestra Fe88). En ausencia de campo magnético el estado de equilibrio termodinámico de un material es aquel en el que su momento magnético es nulo. Por tanto, la remanencia medida en un material ferromagnético cuantifica su separación del equilibrio. Al enfriar una muestra ferromagnética en el interior de un campo aplicado el valor de la anisotropía aumenta mientras la imanación permanece orientada en la dirección del campo. Por tanto, al suspender el campo la imanación quedará en el estado remanente, es decir, en un estado metaestable. Si a continuación se calienta la muestra en campo nulo, se produce un aumento de la energía térmica disponible para que el

material alcance el estado de equilibrio en ausencia de campo. Por consiguiente, la remanencia debe disminuir al aumentar la temperatura tendiendo a un valor nulo. Este comportamiento se observa en todas las muestras a temperaturas inferiores a T_{C0} . Sin embargo, en todas las muestras la termorremanencia aumenta en T_{C0} exhibiendo un comportamiento anómalo.

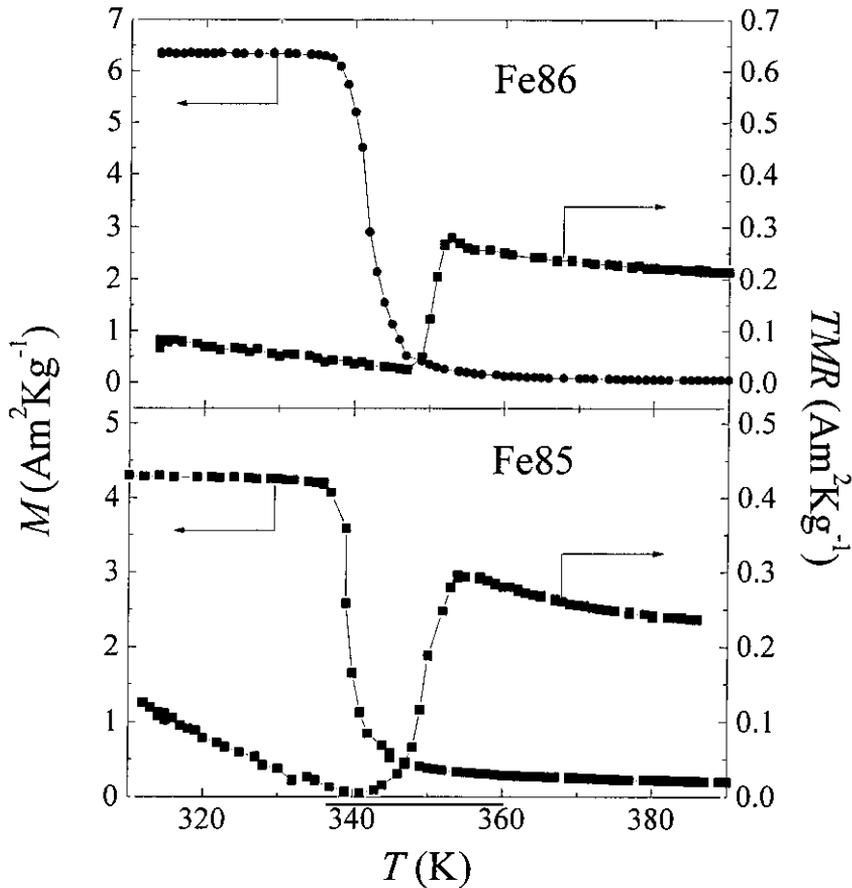


Figura 5.4. Dependencia térmica de la imanación, M , y de la termorremanencia, TMR , en las muestras Fe85 y Fe86. Las medidas de M se realizaron con un campo aplicado de $H = 800 \text{ Am}^{-1}$ y tras enfriar la muestra desde $T > T_{C0}$ hasta $T = 300 \text{ K}$ con un campo aplicado $H_{\text{enf}} = 80 \text{ KAm}^{-1}$. Las medidas de TMR se realizaron tras enfriar la muestra desde $T > T_{C0}$ hasta $T = 300 \text{ K}$ con un campo aplicado $H_{\text{enf}} = 80 \text{ KAm}^{-1}$, y aumentando la temperatura en campo nulo.

El aumento de TMR podría atribuirse en primer lugar a la presencia de un campo

magnético durante la medida, debido al error de cero del sensor Hall del magnetómetro, unida a un aumento de la susceptibilidad en la temperatura de Curie. Considerando esta posibilidad se realizó una serie de medidas en las que se enfrió la muestra Fe88 hasta 77 K con un campo $H_{enf} = 80 \text{ KAm}^{-1}$ y posteriormente se calentó aplicando campos de diferente magnitud. Estas medidas pueden verse en la figura 5.5.

Si suponemos que el aumento de la imanación es debido a un incremento de la susceptibilidad en T_{C0} junto con la presencia de un campo, dicho aumento debería ser mayor para un mayor campo aplicado. Sin embargo, en la figura 5.5. se observa que el valor de la imanación para $T > T_{C0}$ no aumenta significativamente con H_a , mientras que sí lo hace para $T < T_{C0}$. De esta manera, tal y como indica la figura 5.5, cuando el campo aplicado es suficientemente alto, no es posible percibir un aumento del momento magnético en $T = T_{C0}$ ya que la imanación de la muestra, ferromagnética para $T < T_{C0}$, lo enmascara. Este es el caso de las curvas medidas con $H_a = 800 \text{ Am}^{-1}$ que se muestran en las figuras 5.3 y 5.4, en las cuales únicamente se aprecia que la imanación no cae a un valor nulo para $T > T_{C0}$.

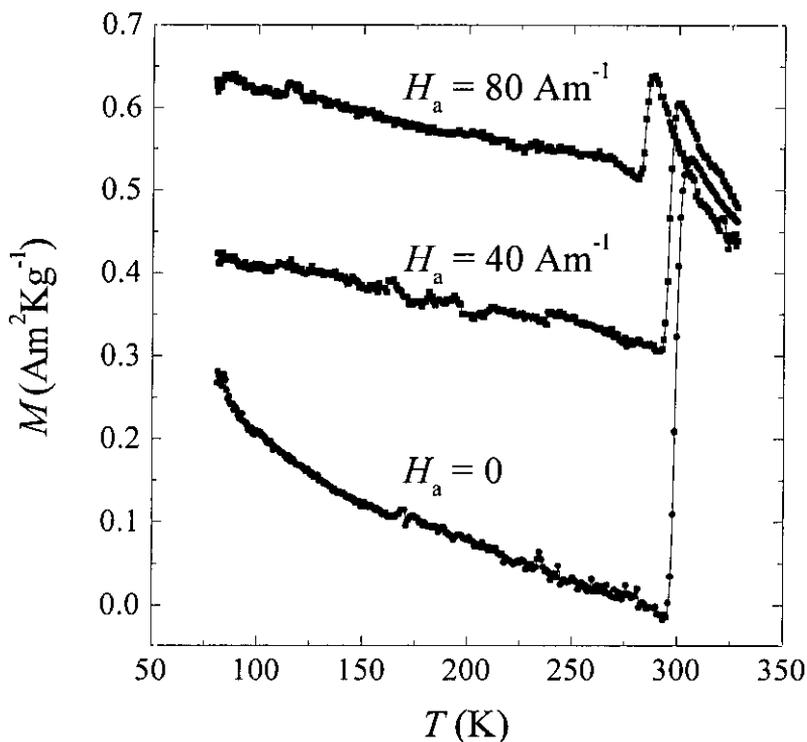


Figura 5.5. Dependencia térmica de la imanación medida en a muestra Fe88 tras enfriarla con un campo $H_{enf} = 80 \text{ KAm}^{-1}$ y calentándola con

diferentes campos aplicados H_a .

En todas las curvas mostradas en las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 se observa un aumento de la remanencia en el sentido positivo. Es necesario determinar si este sentido es debido al campo aplicado al enfriar la muestra, H_{enf} , o al campo que pudiera haber durante la medida. Con el fin de discernir ambos casos se enfrió la muestra Fe88 hasta 77 K en un campo negativo $H_{enf} = - 80 \text{ KAm}^{-1}$ y a continuación se midió la dependencia térmica de su imanación empleando para ello un campo $H_a = + 320 \text{ Am}^{-1}$. El resultado, que se muestra en la figura 5.6, indica que el aumento de la remanencia tiene lugar en el sentido del campo en que se enfrió la muestra.

Las curvas que se muestran en las figuras 5.3, 5.4 y 5.5 indican la presencia de orden ferromagnético por encima de T_{C0} . Con el fin de obtener más información acerca de éste se midieron en todas las muestras ciclos de histéresis en un intervalo de temperatura que incluye T_{C0} (ver figura 5.7). A partir de los ciclos se obtuvo la evolución térmica del campo coercitivo, que se muestra en la figura 5.8.

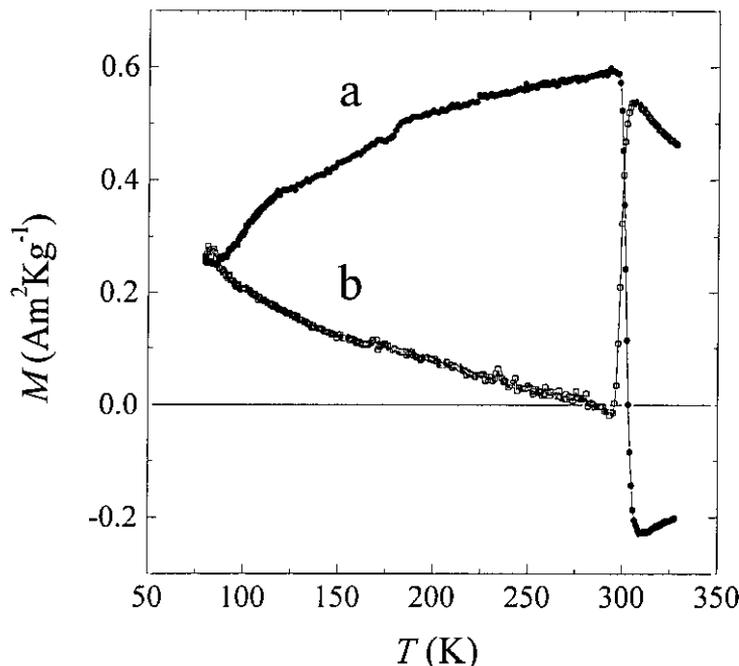


Figura 5.6. a) medida de la dependencia térmica de la imanación en un campo aplicado $H_a = + 320 \text{ Am}^{-1}$ tras enfriar la muestra hasta 77 K en un campo $H_{enf} = - 80 \text{ KAm}^{-1}$. b) Medida de TMR tras enfriar en un

campo igual a 80 KAm^{-1} .

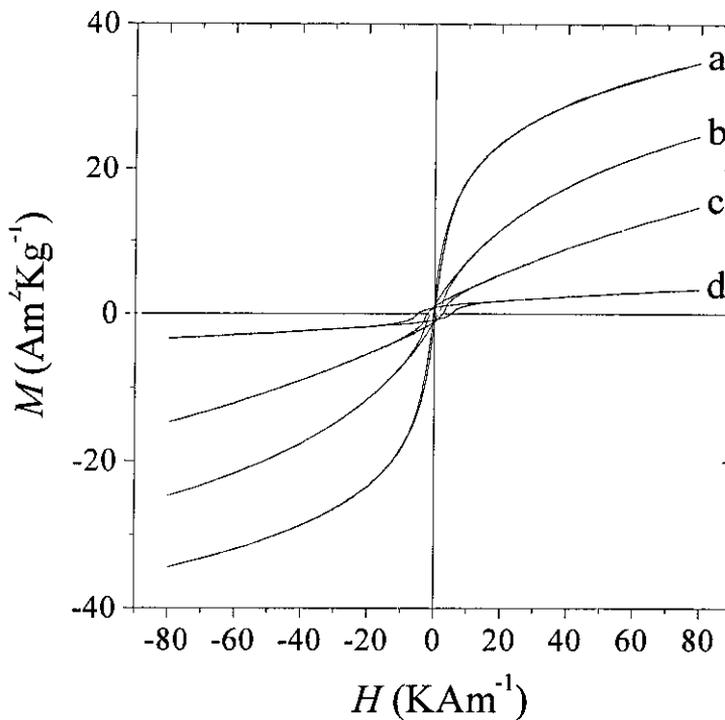


Figura 5.7. Ciclos de histéresis de la muestra Fe88 medidos a las siguientes temperaturas: a) 300 K, b) 310 K, c) 320 K y d) 375 K.

Como puede apreciarse, el campo coercitivo aumenta por encima de T_{C0} durante un amplio intervalo de temperatura. La reversibilidad de la curva $H_C(T)$, así como el hecho de que las temperaturas de medida son muy inferiores a T_x hace que pueda descartarse que el endurecimiento magnético registrado sea debido a la aparición de una fase cristalina de mayor anisotropía.

5.5 Medidas de Magnetostricción

Una de las características Invar que presenta este tipo de aleaciones es su elevada magnetostricción de volumen forzada, $\delta\omega/\delta H$. Esta magnitud fue determinada, junto al valor de la magnetostricción lineal λ_s , a partir de la medida directa de la deformación inducida por el campo aplicado. Mediante métodos extensiométricos se registraron curvas de deformación magnetostrictiva a lo largo de la dirección longitudinal a la cinta. Con el fin de separar la contribución de λ_s de la de $\delta\omega/\delta H$ se realizaron medidas con el campo paralelo y perpendicular a la dirección de medida de la deformación. En la figura

5.9 pueden verse las curvas de deformación medidas en las muestras Fe86 y Fe88.

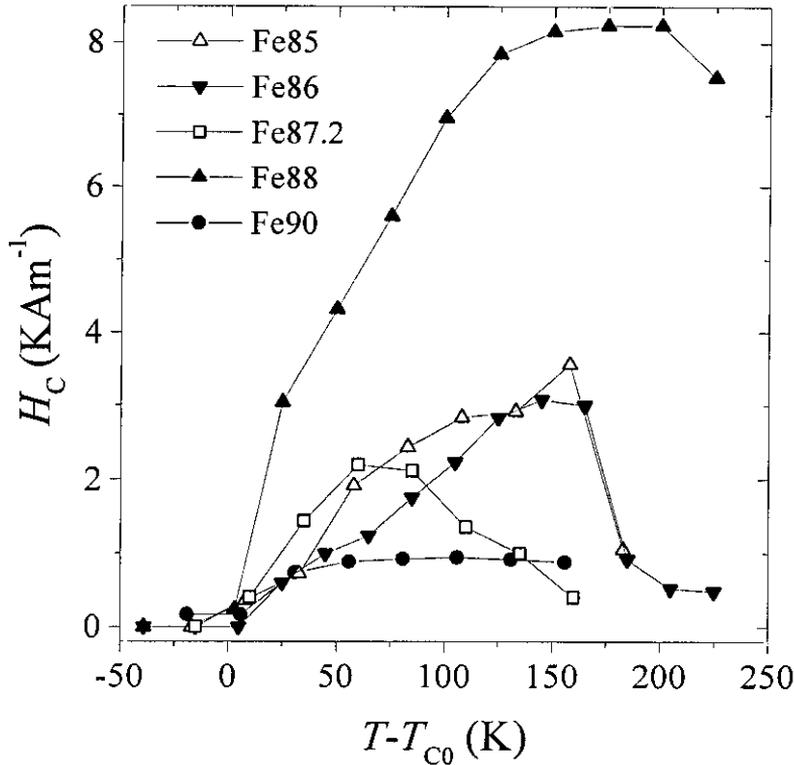


Figura 5.8. Evolución térmica del campo coercitivo HC en las muestras Fe85, Fe86, Fe87.2, Fe88 y Fe90.

Al aumentar el campo aplicado sobre la muestra se producen simultáneamente dos procesos. Por un lado la muestra se imana técnicamente mediante el desplazamiento de paredes y rotación de la imanación, este proceso lleva asociada una deformación sin variación de volumen $\lambda(H)$. Además, la imanación espontánea aumenta su valor, y este proceso lleva asociado un aumento isótropo de volumen proporcional al campo, siendo $\delta\omega/\delta H$ la constante de proporcionalidad. Por lo tanto, al aplicar un campo H , la deformación a lo largo de la dirección paralela a dicho campo es,

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_L = \lambda(H) - \lambda_i + \frac{1}{3}\left(\frac{\delta\omega}{\delta H}\right)H \quad (5.1)$$

y la deformación a lo largo de una dirección transversal es,

$$\left(\frac{\Delta l}{l}\right)_T = -\frac{1}{2}\lambda(H) - \lambda_i + \frac{1}{3}\left(\frac{\delta\omega}{\delta H}\right)H \quad (5.2)$$

En ambos casos λ_i es la deformación inicial. Cuando el campo aplicado es alto la muestra se satura técnicamente y $\lambda(H) = \lambda_s$, en este caso pueden obtenerse los valores de $\delta\omega/\delta H$ y λ_s combinando las expresiones (5.1) y (5.2). En la tabla 5.3 pueden verse los valores de estas magnitudes que fueron obtenidos a temperatura ambiente en aquellas muestras cuya temperatura de Curie es próxima la de medida.

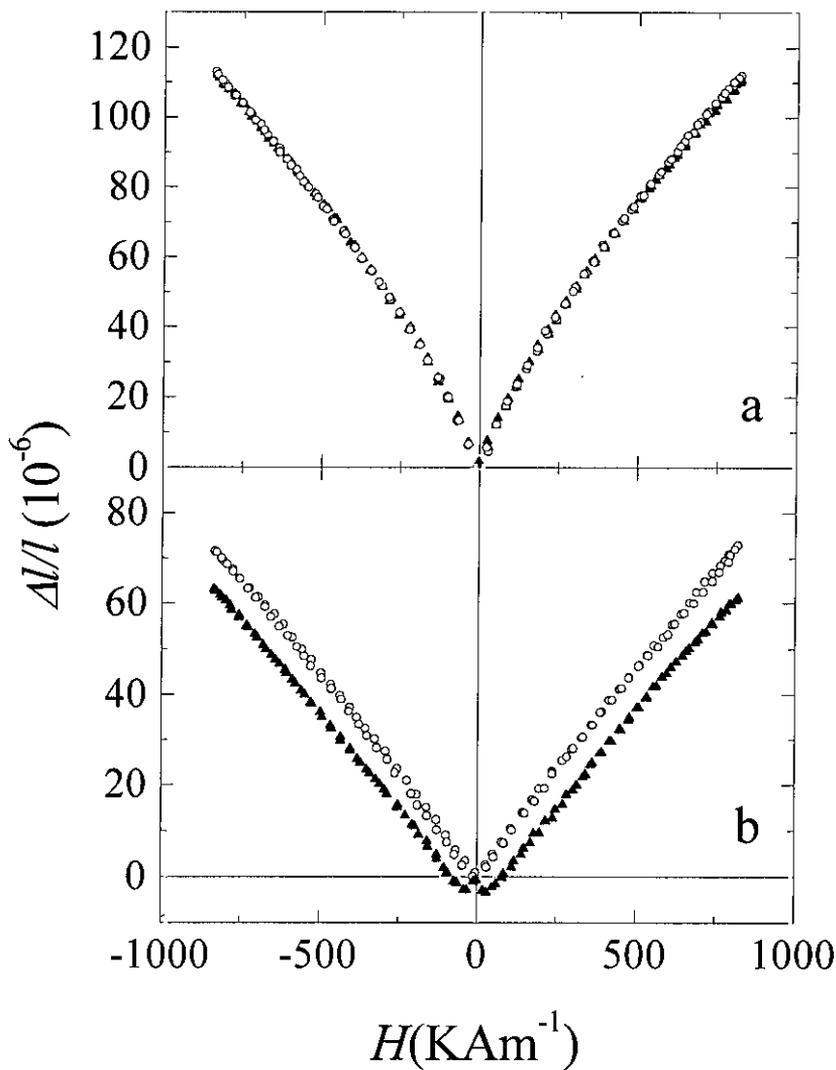


Figura 5.9. Curvas de deformación longitudinal (O) y transversal (σ) al campo en las muestras: a) Fe88 y b) Fe86.

Tabla 5.3. Valores a temperatura ambiente de la magnetosticción de volumen forzada, $\delta\omega/\delta H$, y de la magnetostricción lineal de saturación λ_s .

Composición	$\delta\omega/\delta H$ (300K) ($10^{-10} \text{ A}^{-1}\text{m}$)	λ_s (300K) (10^{-6})
Fe ₈₅ Zr ₇ B ₆ Cu ₂	2.4	9
Fe ₈₆ Zr ₇ B ₆ Cu ₁	2.5	8
Fe _{87.2} Zr _{7.4} B _{4.3} Cu _{1.1}	3.5	3
Fe ₈₈ Zr ₇ B ₄ Cu ₁	4.2	0

5.6 Discusión de los resultados

Las medidas magnéticas mostradas anteriormente evidencian la presencia de orden ferromagnético por encima de la temperatura de Curie aparente, T_{C0} , medida en las curvas $M(T)$. Este efecto ha sido observado en todas las muestras estudiadas, las cuales son estructuralmente amorfas hasta la resolución de las técnicas empleadas. Por lo tanto, este comportamiento parece ser característico de los amorfos basados en Fe y Zr, sumándose a la abundante fenomenología de este tipo de materiales.

El aumento de la termorremanencia puede interpretarse suponiendo que las muestras se componen de dos fases magnéticas, una fase mayoritaria cuya temperatura de Curie es igual a T_{C0} y otra fase minoritaria de mayor temperatura de Curie. Esta última podría ser Fe bcc en una concentración inferior a 0.01, cantidad mínima detectable por difracción de rayos X o espectroscopía Mössbauer, o bien otra fase estructuralmente amorfa y que por lo tanto no puede ser detectada por difracción. Este último caso estaría respaldado por los mismos resultados experimentales que sustentan el modelo de Kaul, como por ejemplo, la distribución bimodal de campos hiperfinos. Puesto que la imanación disminuye drásticamente al aumentar la temperatura por encima de T_{C0} la fase de mayor temperatura de Curie constituye una pequeña fracción de la muestra. Suponiendo que la fase minoritaria se distribuye uniformemente, es lógico pensar que se encuentra en

forma de partículas pequeñas. De estas partículas tan solo contribuirían al efecto de termorremanencia aquellas cuyo tamaño fuese superior al tamaño de una partícula superparamagnética.

Consideremos primero que existen partículas monodominio de Fe bcc orientadas al azar, en este caso obtendríamos un valor máximo de la remanencia (tras imanar previamente hasta saturación) igual a $0.83xM_{Fe}$, donde $M_{Fe} = 218 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$ es la imanación de saturación del Fe bcc a 298 K y x es la fracción cristalizada. Teniendo en cuenta que en la muestra Fe88 se mide un aumento de termorremanencia $\Delta TMR = 0.5 \text{ Am}^2\text{Kg}^{-1}$, el valor mínimo de la fracción cristalizada necesario para justificar ΔTMR sería $x = 0.003$, valor inferior al que puede ser detectado por difracción de rayos X o espectroscopía Mössbauer. Este valor de x aumentaría si considerásemos que parte de las partículas puede ser superparamagnéticas y no contribuyen a la remanencia.

La segunda posibilidad es que la fase de mayor temperatura de Curie, sea amorfa: Si consideramos que en la muestra existen fluctuaciones de densidad, las zonas de menor densidad y por tanto menor contenido en Fe, pueden tener un mayor carácter ferromagnético. Esta afirmación está basada tanto en el carácter Invar de estas aleaciones como en la disminución de la imanación de saturación y de la temperatura de Curie que se observa al aumentar el porcentaje de hierro.

Sin embargo, la sola presencia de partículas de mayor temperatura de Curie no basta para explicar un aumento en la termorremanencia, ya que es necesario un campo que las polarice. Sin embargo, en este caso la termorremanencia pasa por un valor casi nulo para $T < T_{C0}$ de forma que la muestra se encontraba prácticamente desimanada antes de que la TMR aumente bruscamente en T_{C0} sin que haya ningún campo aplicado. Por tanto, es necesario explicar por qué motivo la imanación de las partículas se orienta en un determinado sentido sin que exista ningún campo externo.

Una posible causa del aumento de la imanación es la tendencia a disminuir el campo generado por la muestra con el fin de minimizar la energía magnetostática. Al enfriar la muestra en presencia de un campo elevado, la imanación se satura a lo largo de la

dirección de éste. Al interrumpir el campo la muestra queda en el estado remanente, en el cual el valor del momento magnético será aquel que minimice las energías magnetostática y de anisotropía. Suponiendo que en la muestra hay partículas de una segunda fase ferromagnética desacopladas del resto del material, la imanación en dichas partículas se encontrará a lo largo del eje fácil de anisotropía más próximo a la dirección del campo previamente aplicado. El resto de la muestra es magnéticamente blanda, de forma que la energía magnetostática es mucho más importante que la de anisotropía estructural. Por tanto, la imanación se dispondrá de forma que el momento de la muestra sea nulo, es decir, la fase amorfa apantallará magnéticamente el campo producido por las partículas (ver figura 5.10). Tras enfriar la muestra hasta 77 K en presencia de un campo aplicado, la muestra queda en estado remanente al cesar dicho campo. Al aumentar la temperatura, la termorremanencia tenderá a cero por ser este el estado de equilibrio y esto lo hará variando el estado de la imanación de la fase más blanda. Sin embargo, en la temperatura de Curie de la muestra el campo creado por las partículas no podrá ser apantallado y podrá ser medido, de forma que aumenta la termorremanencia.

Por tanto, la presencia de partículas de mayor temperatura de Curie puede explicar el aumento de *TMR*. Sin embargo, como se verá a continuación, no da cuenta por sí sola de la evolución térmica del campo coercitivo, que como puede verse en la figura 5.8, aumenta hasta una temperatura 200 K mayor que T_{C0} . Como se trató en el Capítulo 4 de esta memoria, el campo coercitivo normalmente disminuye al crecer la temperatura. No obstante, en el caso de un sistema de partículas acopladas por interacción de canje, H_C aumenta térmicamente debido a la disminución del acoplo. En sistemas nanocrystalinos se ha observado que para una densidad de cristales suficientemente alta ($x = 0.75$) el campo coercitivo aumenta hasta temperaturas 200 K por encima de la temperatura de Curie de la fase intergranular, T_{C2} , indicando que puede existir interacción de canje entre las partículas a través de una fase paramagnética [24]. Sin embargo, la magnitud de esta interacción decrece rápidamente con la distancia entre granos (que a su vez decrece al disminuir x) y es despreciable para fracciones cristalizadas inferiores a 0.4, de forma que H_C disminuye por encima de T_{C2} . Por tanto, sería esperable que en las muestras tratadas aquí disminuyese el campo coercitivo al aumentar T por encima de T_{C0} , en contra de los resultados medidos.

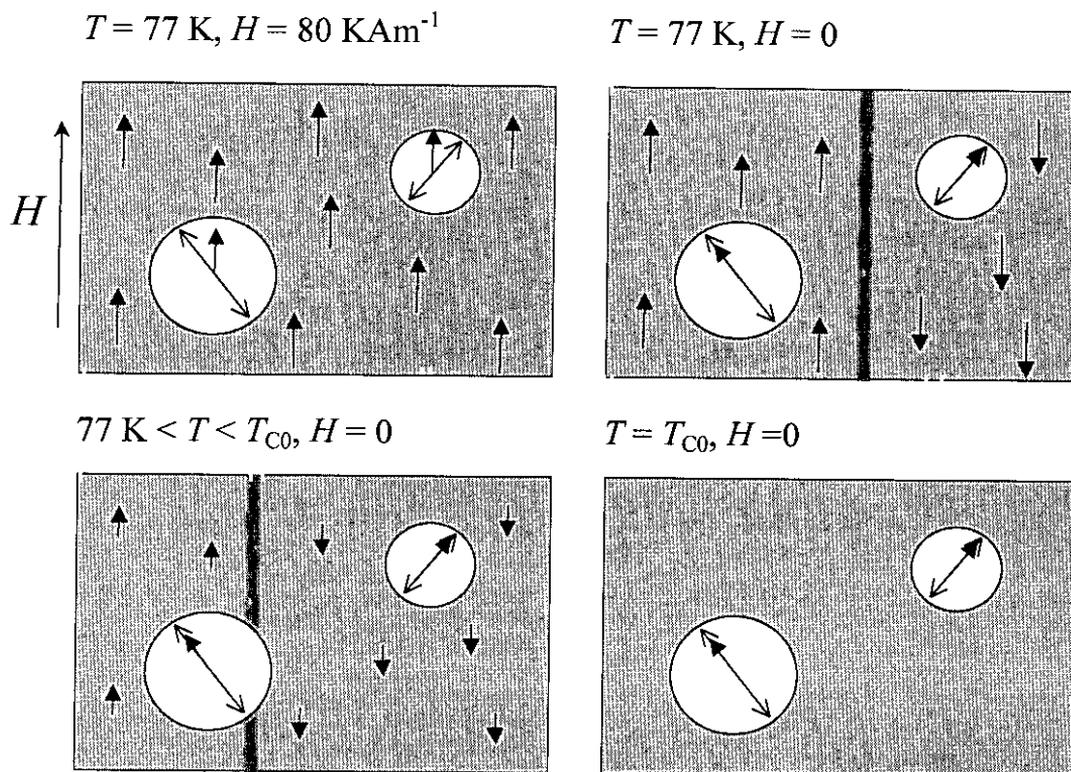


Figura 5.10. Representación esquemática del efecto de termorremanencia, suponiendo que es debido a la presencia de impurezas de alta anisotropía en el seno del material amorfo, de baja anisotropía.

Sin embargo, como se verá a continuación, el aumento térmico del campo coercitivo puede explicarse si admitimos que la fase de mayor temperatura de Curie es una amorfa de menor densidad. En este caso, al aumentar la temperatura por encima de T_{C0} el efecto de dilatación térmica (que ya no es despreciable por desaparecer el comportamiento Invar) hace que disminuya la densidad promedio de la muestra y por lo tanto, aumenta el tamaño de las partículas ferromagnéticas, tal y como muestra la figura 5.11. Suponiendo que las partículas son monodominio, la evolución térmica del campo coercitivo viene dado por la expresión,

$$H_c(T) = \alpha \frac{2k(T)}{\mu_0 M_s(T)} \left(1 - \sqrt{\frac{25k_B T}{k(T)V(T)}} \right) \quad (5.3)$$

Siendo α , un parámetro próximo a la unidad que depende del proceso de imanación. Si el volumen de las partículas crece suficientemente rápido al aumentar la temperatura, el

campo coercitivo aumenta con T , tal y como se mide en todas las muestras [25]. El aumento del coeficiente de dilatación térmica, α_T , por encima de T_{C0} se ha medido experimentalmente en la muestra Fe88 mediante una banda extensiométrica (ver figura 5.12).

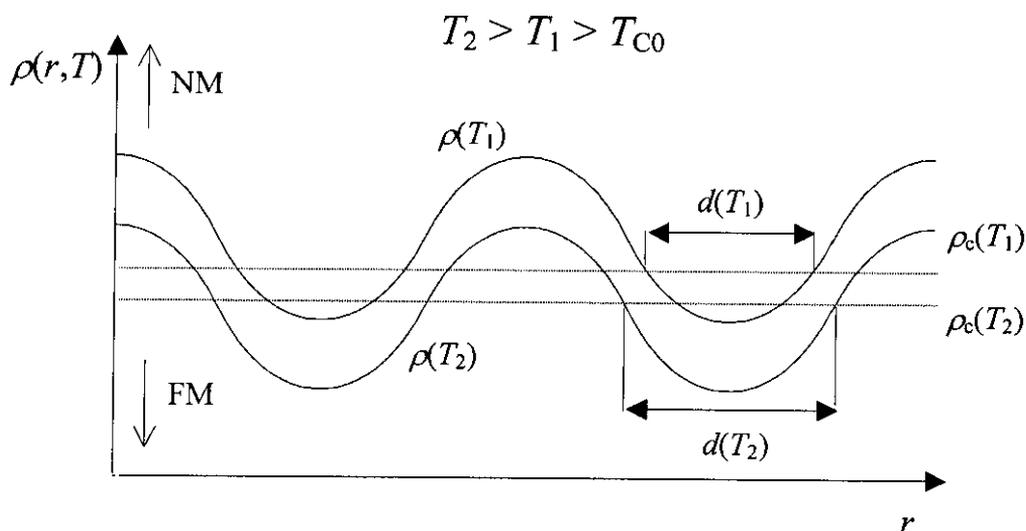


Figura 5.11. Esquema que muestra el aumento con T del diámetro, d , de los agregados FM: Las zonas de la muestra con menor densidad que la crítica, ρ_c , tienen carácter FM. Al aumentar la temperatura, disminuye la densidad promedio de la muestra y aumenta el diámetro de los agregados FM.

Admitiendo que el volumen de los agregados FM aumenta, debe haber un aumento térmico de la imanación espontánea, y no solamente un aumento en el momento magnético de la muestra debido a la variación en la estructura de dominios (como muestra la figura 5.10). Con el fin de distinguir si se da un aumento en la imanación espontánea de la muestra se empleó la técnica de difracción de neutrones, por ser ésta sensible al momento magnético local, a diferencia de las medidas magnéticas sensibles al momento total de la muestra.

Los experimentos de difracción de neutrones fueron realizados en el instrumento DIB del ILL por los doctores L. Fernández Barquín de la Universidad de Cantabria y T. Fernández del ILL. Se llevaron a cabo barridos angulares $S(Q)$ a alto ángulo y a diferentes temperaturas (que incluyen T_{C0}) en dos muestras distintas: la muestra Fe90B3

y una muestra amorfa de composición $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$. La primera exhibe un comportamiento anómalo de la TMR y propiedades Invar, mientras que en la segunda no se da ninguno de estos comportamientos.

En ambos casos, los difractogramas medidos muestran únicamente un halo ancho de difracción sin picos agudos que indicarían la presencia de cristales. En la figura 5.13 se representa la evolución térmica de la intensidad integrada de dicho halo, ΔI . Como puede observarse, en la muestra Fe90B3, ΔI crece bruscamente en las proximidades de T_{C0} , mientras que en la muestra $\alpha\text{-Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ΔI decrece monótonamente en todo el intervalo de temperaturas.

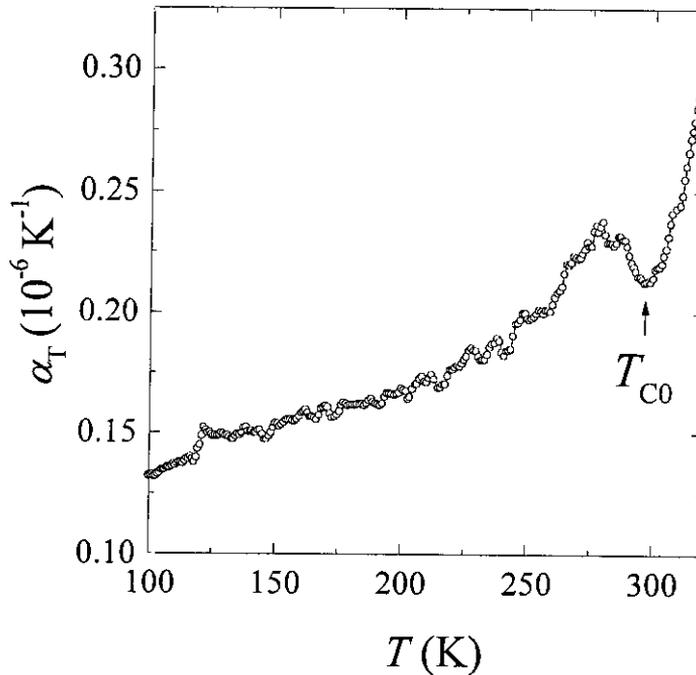


Figura 5.12. Dependencia térmica del coeficiente de expansión lineal α_T a temperaturas próximas a T_C .

La intensidad difractada presenta dos contribuciones: estructural (nuclear) y magnética. En la muestra $\alpha\text{-Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ la intensidad integrada decrece en T_C indicando la desaparición de la contribución magnética, sin embargo, el aumento de ΔI medido en la muestra Fe90B3 es claramente anómalo.

Este aumento no puede explicarse suponiendo únicamente que la muestra se compone de dos fases diferentes. Ya que en ese caso la contribución magnética a la intensidad difractada por debajo de T_{C0} tendría dos componentes: La debida a la fase mayoritaria decaería con T cerca de T_{C0} (tal y como ocurre en la muestra α -Co₇₅Si₁₅B₁₀) y la otra componente permanecería constante. Por tanto ΔI integrada o bien decrecería en T_{C0} o bien permanecería constante si la contribución de la fase mayoritaria fuese despreciable cerca de la temperatura de Curie.

Por lo tanto, el aumento en la intensidad integrada implica un incremento del momento magnético local. Este incremento es compatible con la expansión inducida térmicamente de los agregados de menor densidad y, por lo tanto, mayor carácter FM.

Algunos de los efectos descritos en este capítulo, tales como el aumento de la termorremanencia en T_{C0} , y el aumento de la intensidad de neutrones difractada por encima de esta temperatura, han sido observados en muestras amorfas de composición (Fe_{0.5}Cu_{0.5})₈₅Zr₁₅ obtenidas por aleado mecánico [26]. En estas muestras se ha medido además una dependencia gigante de la temperatura de Curie con el campo aplicado: Si el valor de T_{C0} , medido con un campo de 10 mT, es igual a 235 K, cuando se aplica un campo de 5 T, la temperatura de Curie es superior a 400 K y la curva $M(T)$ se ajusta a una curva de desimanación térmica por excitación de ondas de espín. Estos efectos se han explicado considerando que el estado de equilibrio de la imanación sin campo aplicado es no colineal, y T_{C0} representa la temperatura a la cual aumenta el desorden de las posiciones de equilibrio de la imanación disminuyendo el momento magnético. La aplicación de un campo elevado hace que el estado de equilibrio sea colineal, similar a un ferromagnético normal cuya temperatura de Curie es superior a 400 K. En este caso el incremento de TMR y de intensidad difractada por encima de T_{C0} se atribuyen a la transición hacia un estado colineal inducida por la expansión térmica de volumen.

En conclusión, en este capítulo se presenta un efecto de termorremanencia anómalo, medido en muestras amorfas basadas en Fe y Zr. Dicho efecto podría explicarse por la presencia de una segunda fase ferromagnética de mayor temperatura de Curie y que no puede ser detectada mediante las técnicas de caracterización estructural empleadas. Sin embargo, las medidas de campo coercitivo por encima de T_{C0} , así como las de difracción

de neutrones, indican también que el tamaño de las partículas ferromagnéticas aumenta con la temperatura. Este aumento del tamaño de partícula se ha atribuido a la inducción térmica de ferromagnetismo debida a la disminución de la densidad total de la muestra. Esta suposición está fundamentada ya que en este tipo de materiales se aprecia experimentalmente una estrecha relación entre densidad y orden magnético.

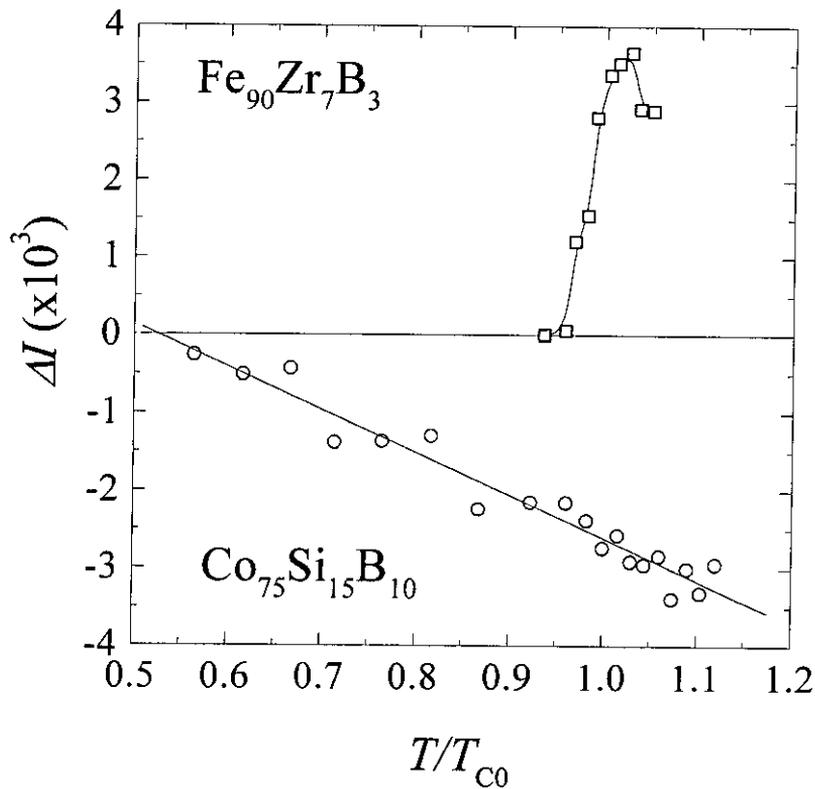


Figura 5.13. Evolución térmica de la intensidad integrada, obtenida por difracción de neutrones, en las muestras $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ ($T_{C0} = 248$ K) y $\text{Co}_{75}\text{Si}_{15}\text{B}_{10}$ ($T_C = 650$ K).

5.7 Referencias

- [1] H. Hiroyoshi, K. Fukamichi, J. Appl. Phys. **53**, 2226 (1981).
- [2] D. H. Ryan, J.M.D. Coey, E. Batalla, Z. Altounian, J. O. Ström-Olsen, Phys. Rev. B **35**, 8630 (1987).
- [3] P. Gorriá, *Tesis Doctoral*, Universidad del País Vasco (Leioa, 1996).
- [4] I. Vincze, D. Kaptás, T. Kemény, L.F.Kiss, J. Balogh, Phys. Rev. Lett **73**, 496 (1994).
- [5] K. Shirakawa, T. Kaneko, J. Kanehira, S. Ohnuma, H. Fujimori, T. Masumoto, *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals* (Sendai, Japón, 1981), 1083.
- [6] A. Wegrzyn, T. Jagielinsky, S. Ohnuma, T. Masumoto, Phys. Stat. Sol. **95**, 599 (1986).
- [7] J. M. Barandiarán, P. Gorriá, I. Orúe, M. L. Fdez-Gubieda, F. Plazaola, A. Hernando, Phys. Rev. B **54**, 3062 (1996).
- [8] H. Fujimori, K. Nakanishi, H. Hiroyoshi, N. S. Kazama, J. Appl. Phys., **53**, 7792 (1982).
- [9] D. Sherrington, S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. **35**, 1792 (1975).
- [10] J.M.D. Coey, R.W. Readman, *Nature* **246**, 426 (1973).
- [11] B. H. Verbeek, G.J. Niewenhuys, H. Stocker, J. A. Mydosh, Phys. Rev. Lett. **40**, 586 (1978).
- [12] N. Saito, H. Hiroyoshi, K. Fukamichi, Y. Nakagawa, J. Phys. F **16**, 911 (1986).
- [13] Guillaume, C. E. C. R. Acad. Sci. **125**, 235 (1897).
- [14] R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc. **82**, 281 (1963).
- [15] M. Schröter, H. Ebert, H. Akai, P. ENTEL, E. Hoffmann, G. G. Reddy, Phys. Rev. B **52**, 188 (1995).
- [16] M. V. Schilfgaarde, I. A. Abrikosov, B. Johansson, *Nature* **400**, 46 (1999).
- [17] D. H. Martin, *Magnetism in Solids* (Iliffe books, London, 1967).
- [18] A. Hernando, J. M. Barandiaran, J. M. Rojo, J. C. Gomez-Sal, J. Magn. Magn. Mater. **174**, 181 (1997).
- [19] S. N. Kaul, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 4027 (1991).
- [20] W. Beck, H. Kronmüller, Phys. Stat. Sol. (b) **132**, 449 (1985).

- [21] S. N. Kaul, V. Siruguri, G. Chandra, Phys. Rev. B **45**, 12343 (1992).
- [22] D. Kaptás, T. Kémeny, L. F. Kiss, J. Balogh, L. Gránásy, I. Vincze, Phys. Rev. B **46**, 6600(1992).
- [23] J. J. Rhyne, R. W. Erwin, J. A. Fernández-Baca, G. E. Fish, J. Appl. Phys. **63**, 4080 (1988).
- [24] A. Hernando, T. Kulik, Phys. Rev. B **49**, 7064 (1994).
- [25] A. Hernando, P. Crespo, F. J. Castaño, J. Arcas, M. Multigner, J. M. Barandiarán, L. Fernández-Barquín, Phys. Rev. B **61**, 3219 (2000).
- [26] P. Crespo, M. Multigner, F. J. Castaño, R. Casero, A. Hernando, A. García Escorial, L. Schultz, S. N. Kaul, PRB ¿???

Capítulo 6

Conclusiones y futuros trabajos

Este capítulo resume las principales aportaciones que pueden extraerse de esta memoria. También se plantean las cuestiones que quedan abiertas y se proponen futuros trabajos con el fin de esclarecerlas.

6.1 Conclusiones finales

A continuación se describen las aportaciones más destacables en cada una de los temas estudiados.

Magnetostricción de muestras nanocristalinas de composición FeSiBNbCu

La disminución de la constante de magnetostricción, λ_s , que se observa cuando aumenta el contenido en Si de estas aleaciones, es debida al enriquecimiento en este elemento que experimenta la fase cristalizada. Dicho enriquecimiento implica un aumento en el valor absoluto de la constante de magnetostricción de esta fase, λ_x , de signo negativo, que compensa la contribución positiva de la fase amorfa. El campo coercitivo disminuye paralelamente a la constante de magnetostricción, λ_s , mientras esta última es superior a $2 \cdot 10^{-6}$ y permanece constante para valores inferiores. Por tanto, por debajo de $\lambda_s = 2 \cdot 10^{-6}$ la anisotropía magnetocristalina supera a la magnetoelástica.

En las muestras Si15/813 y Si15.5/813, cuya constante de magnetostricción es inferior a 10^{-6} , se observa un cambio de signo de la deformación al variar el campo transversal.

Este hecho puede atribuirse a la existencia de inhomogeneidades estructurales que llevan asociadas variaciones en el signo de la constante de magnetostricción.

Campo coercitivo a baja temperatura en nanocristales de composición FeZrBCu

Las dos composiciones estudiadas exhiben una evolución similar con la temperatura de tratamiento: un endurecimiento magnético al inicio del proceso de cristalización y un posterior ablandamiento cuando aumenta la fracción cristalizada. Tanto las imágenes de dominios magnéticos como la dependencia térmica del campo coercitivo muestran que el mencionado endurecimiento magnético es debido a la presencia de cristales que se encuentran magnéticamente desacoplados y que sirven como anclaje al movimiento de paredes. La falta de acoplo magnético es debida a la proximidad de la temperatura de Curie de la fase intergranular

En las muestras que presentan una alta fracción cristalizada, el campo coercitivo permanece constante e incluso disminuye con la temperatura de tratamiento. Sin embargo, la anisotropía cristalina aumenta ya que la fracción cristalizada y el tamaño de grano crecen continuamente. Esta aparente contradicción puede explicarse si se tiene en cuenta que al incrementarse la fracción cristalizada también aumentan la imanación de saturación y la temperatura de Curie de la fase intergranular, a la vez que disminuye la constante de magnetostricción. Estos últimos cambios compensan el crecimiento de la anisotropía por lo que el campo coercitivo permanece constante al aumentar la temperatura de tratamiento.

La dependencia térmica del campo coercitivo está dominada principalmente por la variación térmica de la interacción de canje entre cristales. La cual depende a su vez de la temperatura de Curie de la fase intergranular y de la distancia entre cristales.

Termorremanencia anómala en aleaciones amorfas de composición FeZr(BCu)

En todas las muestras se observa un aumento de la termorremanencia por encima de la Temperatura de Curie estimada a partir de la dependencia térmica de la imanación, T_{CO} . Esta última es considerada en la mayoría de los trabajos anteriormente publicados como

la Temperatura de Curie de las muestras, supuestamente homogéneas. Sin embargo, tanto el aumento de la termorremanencia como la observación de ciclos de histéresis para $T > T_{C0}$ evidencian la presencia de orden ferromagnético en este rango de temperaturas. Más aún, las medidas de difracción de neutrones parecen indicar que dicho orden se refuerza al crecer T . Las propiedades Invar medidas en este tipo de aleaciones demuestran la estrecha relación entre densidad y orden ferromagnético. Por estas razones las medidas magnéticas se interpretan suponiendo que existen zonas de menor densidad, y por lo tanto mayor temperatura de Curie, inmersas en una matriz de mayor densidad cuya temperatura de Curie es T_{C0} . El tamaño de estas zonas podría crecer con la temperatura al disminuir la densidad promedio de la muestra.

6.2 Futuros trabajos

Como continuación a los trabajos que refleja esta memoria, podemos apuntar varias líneas de investigación a seguir en un futuro.

Magnetostricción de muestras nanocristalinas de composición FeSiBNbCu

Tanto la constante de magnetostricción como el grado de acoplo entre los cristales dependen de la fracción cristalizada. Por tanto, sería interesante medir la dependencia de la deformación con el campo transversal en muestras con diferentes contenidos cristalinos, es decir, tratadas a diferentes temperaturas. Especialmente en muestras en el inicio de la nanocristalización en las cuales la fase amorfa, de magnetostricción positiva, puede no estar magnéticamente acoplada con la fase cristalina de magnetostricción negativa.

Empleando la expresión (3.1) se calculó la constante de magnetostricción de la fase amorfa residual. Las diferencias en la constante de magnetostricción estimada fueron tentativamente atribuidas a la desigual composición. Una línea de investigación posible, sería fabricar muestras amorfas con la misma composición que la calculada para dicha fase y medir su constante de magnetostricción, comprobando de esta forma si la suposición anterior está justificada.

La variación en el signo de la magnetostricción con el campo transversal aplicado puede explicarse si se considera que existen zonas de la muestra con magnetostricción negativa y cuya dirección fácil es perpendicular al eje de la cinta. Sería interesante observar la estructura de dominios de estas muestras con el fin de comprobar la existencia de dichas zonas y determinar su causa.

Campo coercitivo a baja temperatura en nanocristales de composición FeZrBCu

En la medida de la dependencia del campo coercitivo con la temperatura de tratamiento se observa una discrepancia entre las medidas de tamaño de grano y de campo coercitivo, ya que según el modelo expuesto el campo coercitivo debería crecer como la sexta potencia del tamaño de grano y experimentalmente es casi constante. Esta discrepancia puede explicarse considerando que el acoplo entre cristales aumenta con la temperatura de tratamiento. Sin embargo, otra posible explicación sería considerar que la cristalización es preferente en la superficie, de manera que el tamaño de grano medido por difracción es mayor al existente en el volumen de la muestra. Con el fin de dilucidar esta posibilidad sería interesante medir la evolución del tamaño de grano con la temperatura de tratamiento empleando una técnica de caracterización estructural sensible al volumen, por ejemplo Microscopía Electrónica de Transmisión ó difracción de neutrones. Otra forma más sencilla de detectar una cristalización preferente en la superficie, sería caracterizar estructuralmente muestras adelgazadas, empleando para ello las mismas técnicas que aquí se han descrito. Para ello bastaría con pulir mecánicamente las muestras o sumergirlas en un ácido apropiado.

En el caso de las muestras tratadas por debajo de 633 K, en las que la fracción cristalina es demasiado pequeña como para detectarla mediante la mayoría de las técnicas de caracterización estructura, se determinó la fracción cristalina mediante la medida de ciclos de histéresis a alta temperatura. En este caso sería interesante medir también la dependencia térmica del campo coercitivo con el fin de estimar el tamaño de grano.

Tanto en las muestras amorfas como nanocristalinas la anisotropía magnetoelástica influye drásticamente en el proceso de imanación. Por tanto, sería muy interesante

determinar la constante de magnetostricción en todas las muestras así como su evolución térmica.

Otra caracterización de gran interés sería la observación de la estructura dominios en el rango de temperaturas en el que se midió el campo coercitivo, especialmente en las muestras de baja fracción cristalina en las que la coercitividad está dominada por el anclaje de paredes magnéticas.

Termorremanencia anómala en aleaciones amorfas de composición FeZr(BCu)

Al haberse relacionado el aumento en la termorremanencia con la presencia de zonas amorfas de menor densidad, sería muy interesante realizar medidas con diferentes presiones tanto de la termorremanencia como de la evolución térmica del campo coercitivo. Otra opción posible sería aplicar tensión elástica en lugar de la presión, ya que se ha observado un aumento de la temperatura de Curie con la tensión en este tipo de materiales.

Una posible línea de investigación en este tipo de materiales sería la búsqueda de zonas que presenten orden magnético por encima de la temperatura de Curie aparente. Estas medidas podrían realizarse empleando Microscopía de Fuerzas Magnéticas, cuya resolución es de 50 nm, en las muestras cuya temperatura de Curie aparente es inferior a la ambiente.