

Capítulo III

El sistema Fe-Au

1. Introducción
 1. Trabajos previos
2. Preparación de las muestras
3. Medidas
 1. Magnetoresistividad
 2. Difracción de rayos X
 3. Medidas de susceptibilidad magnética
 4. Medidas de histéresis magnética
 5. Espectroscopía Mössbauer
4. Tratamientos térmicos
 1. Magnetoresistividad
 2. Resistividad y magnetoresistividad
 3. Difracción de rayos X
 4. Susceptibilidad magnética
 5. Espectroscopía Mössbauer
5. Discusión y conclusiones

1. Introducción

El diagrama de fases del sistema Fe-Au (fig. 1) muestra que en la zona de concentración de hierro de alrededor del 20 % at. no hay compuestos estables y es

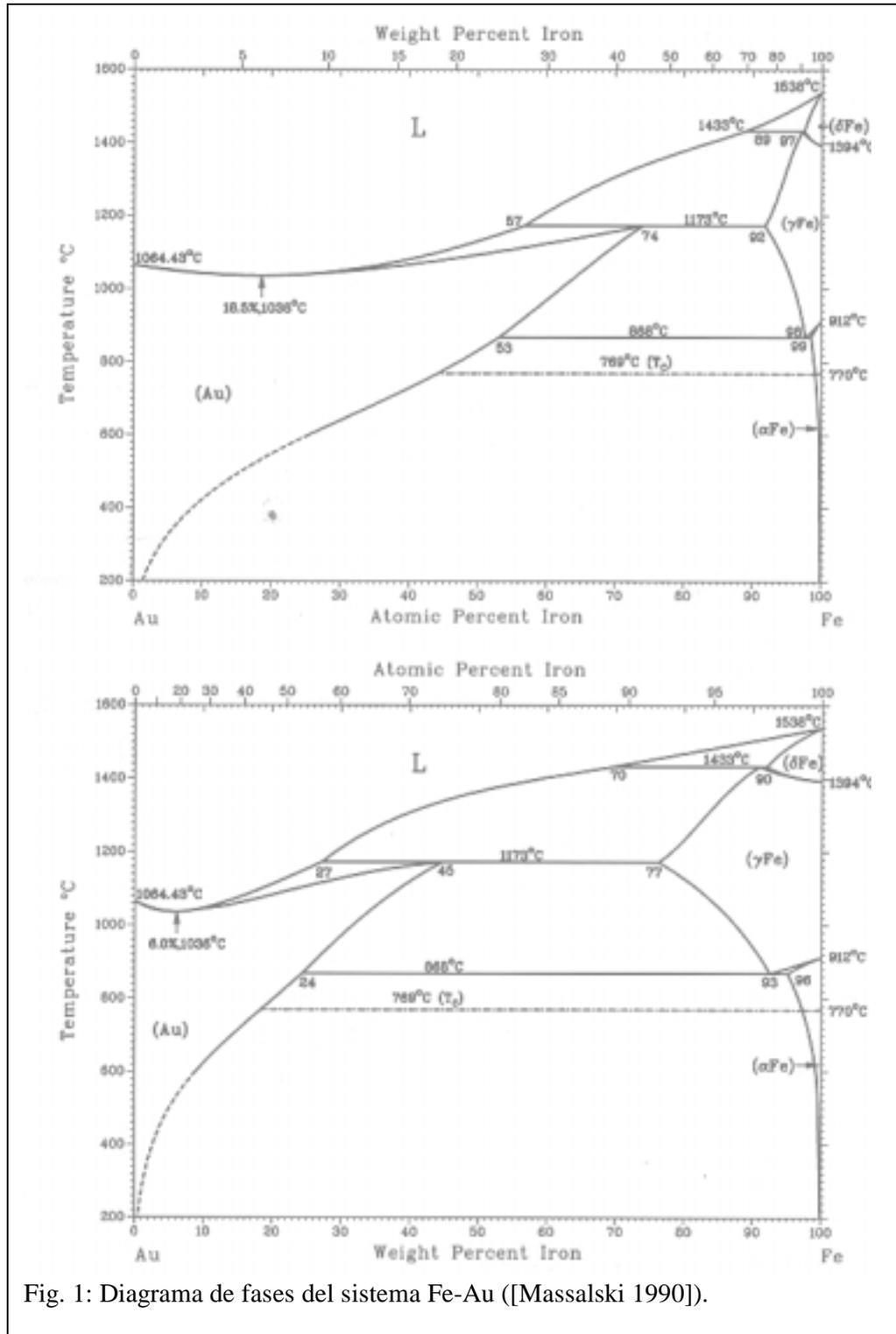


Fig. 1: Diagrama de fases del sistema Fe-Au ([Massalski 1990]).

posible diluir hierro en la matriz del oro. En la zona señalada como (Au) la aleación terminal es fcc. El hierro queda disperso aleatoriamente en la misma, aún para concentraciones de más del 70 % (alrededor de 1100 °C). A menores temperaturas la aleación terminal es una mezcla de solución sólida (Au) con precipitados de hierro. Existen por tanto dos comportamientos contrapuestos en las aleaciones de entre 15 y 30 % (el rango que investigamos). El primero de ellos hará que la aleación sea homogénea, y el segundo hará que el hierro tienda a agruparse en precipitados. Esto nos hizo considerar a este sistema granular como susceptible de presentar magnetoresistividad gigante, debido a que la posibilidad de lograr una dispersión de entes magnéticos (como lo son partículas de hierro) en una matriz conductora no magnética (como la que provee el oro) es el requisito para tener dicho efecto. Como se ve del diagrama de la figura 1, la solubilidad del Fe en el Au es bastante grande a muy altas temperaturas (más de 60 %), para caer a menos de un 2 % a 200°C. Por esta razón, los métodos de preparación utilizados por los investigadores han consistido en calentar a 900 °C o más a una fundición Fe-Au (lograda por fundido en horno de arco), para luego enfriarla violentamente y así retener la dispersión aleatoria de alta temperatura.

Como sabemos, la técnica del molido mecánico es apropiada para lograr aleaciones metaestables. En particular, es útil para lograr la dispersión de material magnético en la matriz conductora no magnética. Esto nos animó a intentar la producción de este sistema Fe-Au por aleado mecánico, lo que no había sido realizado antes. Reportamos en este capítulo los resultados obtenidos.

1.1 Trabajos previos

Las aleaciones Fe-Au han sido objeto de estudio desde hace por lo menos setenta años ([Shih 1931]), debido justamente al interés que presenta la posibilidad de diluir un elemento con propiedades magnéticas en una matriz no magnética. Esto generó dos

líneas de investigación, una referida a las propiedades magnéticas en sí, y otra a las propiedades de transporte. Desde entonces, un número importante de efectos¹ han sido encontrados en esta clase de aleaciones donde el hierro es minoritario. Los estudios en este sistema abarcan un rango amplio de concentraciones², y se ha visto que existen zonas de comportamiento bien diferenciado. A muy bajas concentraciones de hierro (<5 % atómico) el orden magnético está dado por la interacción RKKY, de la cual hemos hablado en §I.3.3. Los átomos de hierro se encuentran solos o en configuraciones pequeñas, como dímeros o trímeros. Estas configuraciones de pequeño orden agregan a su vez interacciones dipolares o de intercambio al sistema. La suma de estas interacciones con la RKKY (mayoritaria) le dan el carácter magnético al sistema. En esta región se han estudiado en detalle el efecto Kondo y los vidrios de espín. Al aumentar la concentración de hierro, las interacciones dipolar y de intercambio van teniendo más peso, con lo que gradualmente el sistema va cambiando de carácter. Esto ocurre cuando la concentración está en el rango 5 – ~17 %. Esta es la región caracterizada por el comportamiento mictomagnético o “cluster-glass”, de quien hemos hablado en el capítulo I. Por encima de la concentración de percolación, como es conocida, nos encontramos con los sistemas reentrantes, o mictomagnéticos percolados³.

Rohrer publica en 1968 un trabajo muy detallado ([Rohrer 1968]) con medidas de magnetoresistividad en aleaciones $AuFe$ y $AuMn$ muy diluídas. Las propiedades magnetoresistivas (gigantes, aunque no se usó este nombre hasta 1988) de este sistema ya habían sido observadas en 1941 ([Nakhimovitch 1941]), para concentraciones de hasta 1 % at.. Ya desde entonces se conocía que el cambio en la resistividad por

¹ Entre ellos, el efecto Kondo y la potencia termoeléctrica gigante.

² En [Rohrer 1968, Cannella 1975, Coles 1978] se encuentran las revisiones de estos resultados y las referencias correspondientes.

³ Nos hemos guiado por la clasificación de Mydosh ([Mydosh 1993]).

aplicación de un campo magnético era negativo y que había dependencia del efecto con la concentración. Posteriormente se investigó el efecto a concentraciones de hasta 10 % atómico ([Nigam 1983]). Los autores no encontraron cambios sustanciales en la magnetoresistividad al pasar por la temperatura crítica indicada por el máximo de la susceptibilidad.

En 1972 se publica un trabajo ([Borg 1972]) sobre la aleación $\text{Fe}_{16,6}\text{Au}_{83,4}$ preparada por enfriado rápido en donde se analiza el efecto de diversos tratamientos térmicos a través de la espectroscopía Mössbauer. Los autores descubren que a muy bajas temperaturas los espectros son todos similares: un sextete ensanchado. Al aumentar la temperatura de medida el sextete colapsa a un doblete que prácticamente no cambia a temperaturas mayores. También observan que para las muestras tratadas térmicamente la transición al estado paramagnético es abrupta, a diferencia de la muestra cruda.

En [Cannella 1975] ya se propone que para concentraciones de hierro superiores al 5 % atómico la contribución de clusters superparamagnéticos va siendo cada vez más importante. En la serie de trabajos de Coles y Sarkissian ([Coles 1977, Coles 1978, Sarkissian 1981]) este hecho analiza en profundidad. Estos clusters dan un carácter tipo spin-glass (llamado mictomagnético) hasta la concentración de percolación, para luego mostrarse ferromagnético (en la interpretación de estos autores). Estos últimos trabajos dieron origen a debates acerca de la reentrancia que mostraban las muestras por encima del umbral de percolación, así como del ferromagnetismo aparente en las muestras con contenidos de hierro entre 16 y 20 % (ver [Beck 1985, Pureur 1999]). En el trabajo de Beck se analizan muestras en la zona de percolación. En particular, se muestra que para $x = 18$ % no hay ferromagnetismo de largo alcance, y que las curvas de histéresis magnética se describen bien con un modelo de clusters superparamagnéticos levemente

interactuantes. Observa además que, a la llamada “temperatura de Curie” no hay discontinuidades en el momento magnético por cluster μ ni en el coeficiente de campo molecular λ .

Ya en un trabajo anterior ([Beck 1983]) se había inferido que en una aleación relativamente concentrada en Fe ($x = 14,5 \%$) un 72 % de los átomos de hierro se encontraban en clusters, y que el ferromagnetismo era el orden magnético de esos clusters. También analiza que el máximo de la magnetoresistividad gigante reportada en [Hamzic 1981] en la aleación $\text{Fe}_{19}\text{Au}_{81}$ era debido al máximo de la susceptibilidad.

En 1994, Wang y Xiao reportan⁴ la existencia de magnetoresistividad gigante en aleaciones Fe-Au⁵ preparadas por condensación desde el estado de vapor (“magnetron co-sputtering”) y calculan el camino libre medio efectivo en dichas series de muestras. Concluyen que es necesaria la separación entre una fase magnética y otra no magnética para la existencia de MRG, que este efecto es suprimido por la percolación, y que el máximo en $\Delta\rho/\rho$ ocurre entre $x = 15$ y 20 % en volumen de Fe.

2. Preparación de las muestras

Hemos producido muestras de $\text{Fe}_x\text{Au}_{100-x}$ en concentraciones variables, en un molino vibratorio Nissin Giken NEV-MA8 refrigerado por agua. Preparamos las concentraciones $x = 15, 20, 25$ y 30 % atómico de Fe. En todos los casos efectuamos el procedimiento que se indica a continuación: previo a cada molienda limpiamos el cilindro con arena de mar y alcohol. Luego efectuamos una molienda de un gramo de mezcla de ambos polvos en las proporciones adecuadas a la estequiometría nominal deseada. Molimos por 60 minutos y luego retiramos el material resultante. De esta manera nos aseguramos que las herramientas de molido tienen una capa de material de composición similar a lo que se va a moler, y así evitar, al menos en cierta medida, la

⁴ [Wang 1994]

⁵ También en los sistemas Fe-Ag, Fe-Cu, Co-Ag y Fe-Pt,

contaminación con el acero de dichas herramientas. Posteriormente cargamos el tambor con 6 g. en total de la mezcla de polvos. Colocamos también 43 bolas de acero de 9 mm de diámetro. Esto proporcionó una relación de masas de 25:1. Las purezas de los polvos de partida fueron: mayor que 99,9 % para el Au, y del 99,9 % para el Fe. Las granulometrías fueron de # 100 y 200, respectivamente. A fin de evitar la adherencia del material a las bolas y las paredes del tambor, agregamos 0,3 cc. de metanol. Cerramos los tambores en atmósfera de argón. Molimos en tiempos variables para cada una de las concentraciones, a una frecuencia nominal de 13,3 Hz. No retiramos material del cilindro durante la molienda. Al finalizar la misma, hallamos que material resultante era polvo relativamente más fino que el oro en polvo original, y algo más claro. Los tiempos de molido fueron 20, 50 y 100 horas.

3. Medidas

3.1 Magnetoresistividad

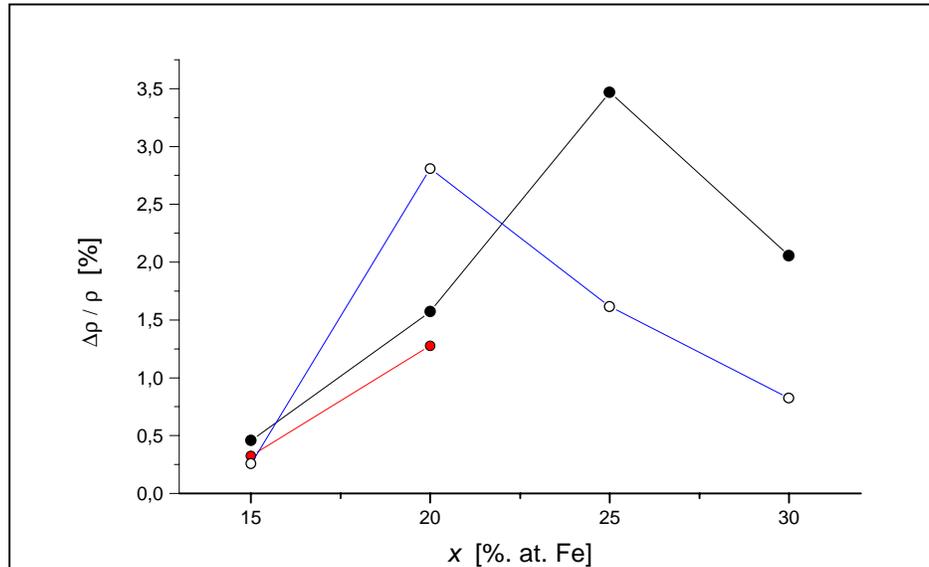


Fig. 2: Razón magnetoresistiva vs. concentración de hierro, para tiempos de molido de 20 horas (en negro), 50 horas (en rojo) y 100 horas (en azul). Medidas tomadas a 77 K, con un campo aplicado de 1,4 T.

Efectuamos medidas de magnetoresistividad con el mismo arreglo experimental

que para el sistema Fe-Cu. En la figura 2 presentamos los resultados de la razón

magnetoresistiva $\Delta\rho/\rho$ versus la

concentración atómica de hierro x , para los diversos tiempos de molido.

A temperatura ambiente no fue posible detectar efecto magnetoresistivo alguno. Las

características de la curva son similares a los del sistema Fe-Cu:

con el aumento de la concentración

crece, hasta alcanzar un máximo (en $x = 25$ % para $t = 20$ h, y en $x = 20$ % para $t = 100$

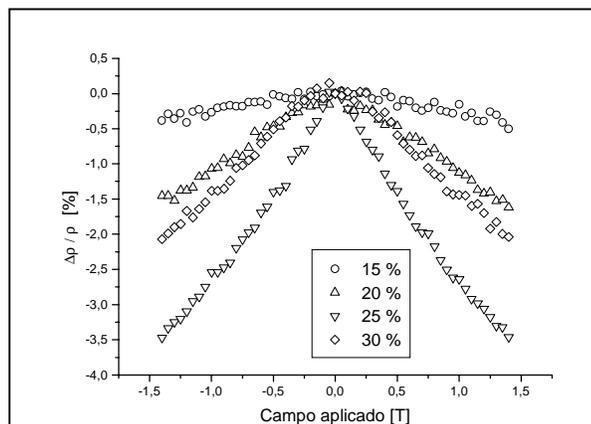
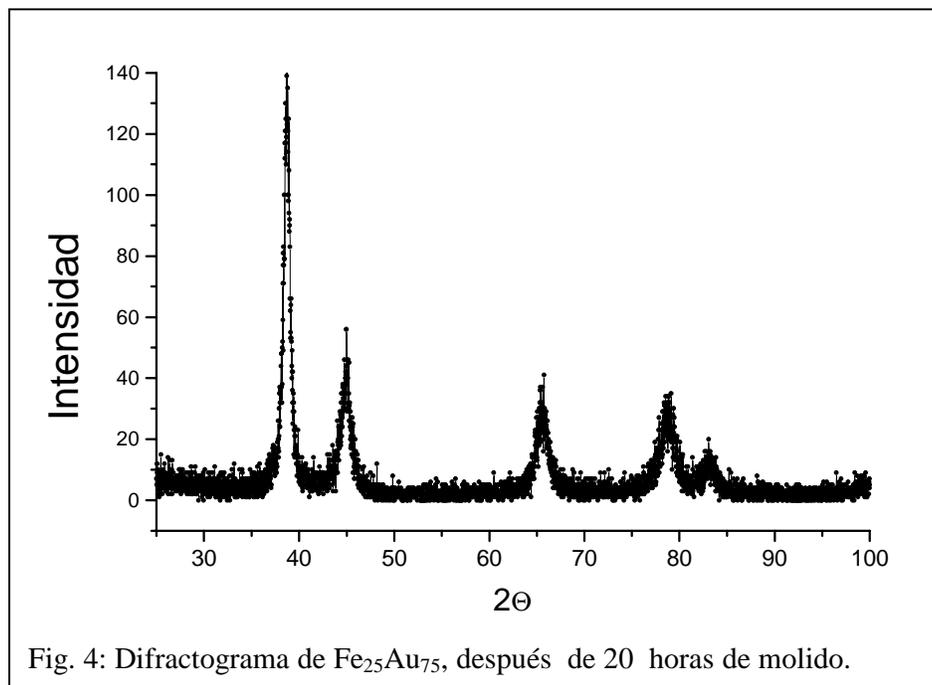


Fig. 3: Muestras con $x = 15, 20, 25$ y 30 % atómico, molidas por 20 horas y medidas a 77 K. El efecto en $\text{Fe}_{75}\text{Au}_{75}$ a 1.4 T es de 3.47 %.

h), para luego decrecer. El máximo alcanzado fue de $\Delta\rho/\rho = 3,47\%$ para $t = 20$ horas. En la figura 3 podemos ver esa medida y las de las otras concentraciones. Como en las otras muestras, no se detecta saturación⁶ al campo máximo aplicado, lo que puede deberse a la existencia de pequeñas partículas. También vemos solamente un máximo, por lo que el campo coercitivo⁷ de estas muestras es del orden o menor que el paso del campo variable con que medimos las muestras (500 G). Tomando en cuenta que las muestras con 20 horas de molido presentan el mayor efecto magnetoresistivo, decidimos centrar nuestro análisis en ellas. Incluiremos las medidas correspondientes a los otros tiempos de molido cuando lo consideremos ilustrativo.

3.2 Difracción de rayos X



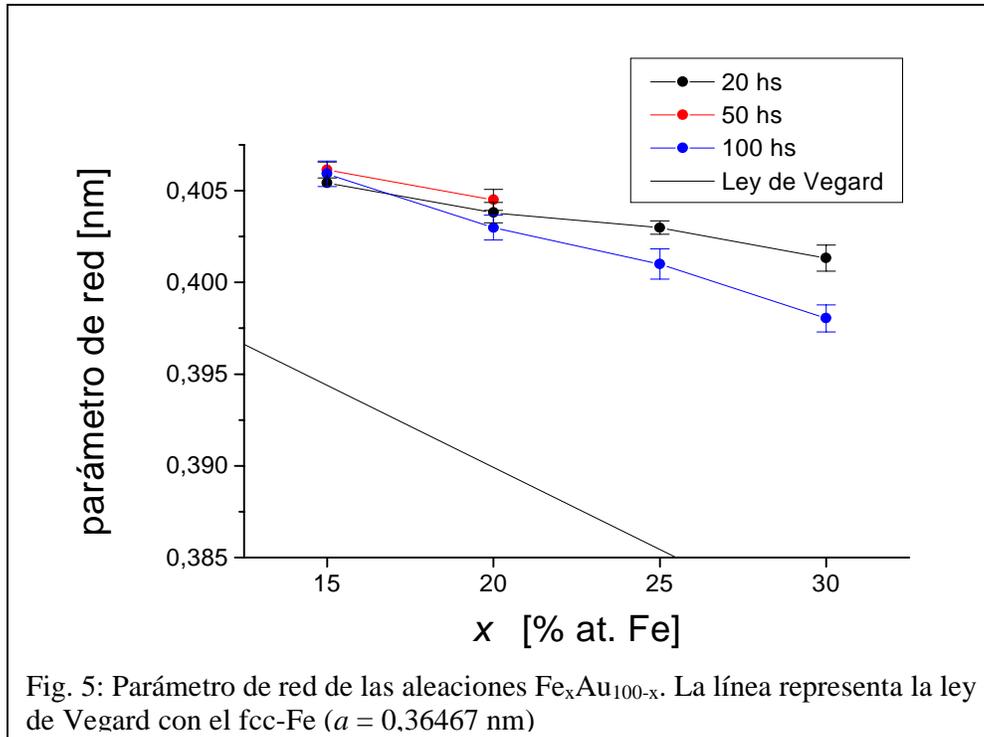
Realizamos difractogramas de rayos X sobre todas las muestras con los difractómetros ya mencionados en el capítulo 1. Todos los difractogramas presentan un aspecto similar al de la figura 4: los picos que aparecen son los correspondientes al Au,

⁶ Si existiese, se visualizaría como un “pie” localizado a campos altos. Esto sería la indicación de que el sistema se orientó completamente.

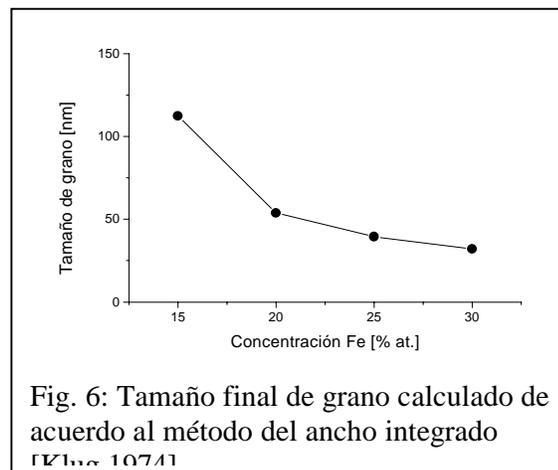
⁷ En [Xiao 1992] se muestra la correspondencia entre los máximos y el campo coercitivo. En el mismo trabajo se puede ver una muestra que presenta saturación (fig. 2 del mismo).

ligeramente corridos hacia mayores ángulos, y ningún indicio de picos correspondientes al α -Fe, a óxidos o a carburos. El Au es fcc, y tiene un parámetro de red $a = 0,40782$ nm

A partir de estos difractogramas utilizamos el método descrito en el capítulo 1



para obtener el parámetro de red. A diferencia del sistema Fe-Cu no hubo que descartar reflexiones. En la figura 5 vemos el parámetro de red calculado a partir de nuestras medidas, en función de la concentración de hierro. Los parámetros de red de todas las muestras caen por encima de lo previsto por la ley de Vegard, si tomamos como extremo derecho al γ -Fe. Todas ellas tienen un parámetro de red menor al del Au puro. El parámetro decrece con la concentración de Fe, lo que es plausible debido a que el volumen atómico del Fe es menor que el del Au. Así, al haber

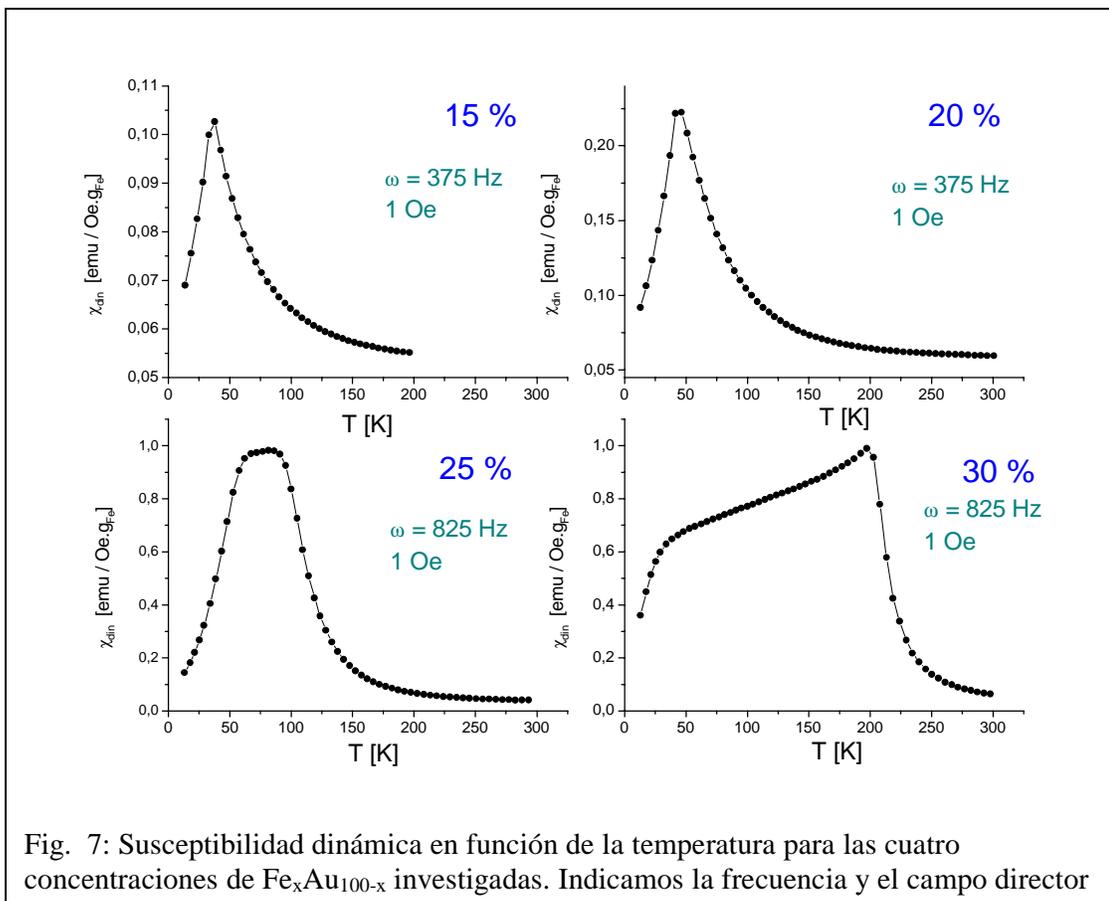


más átomos de Fe disponibles, más zonas en la red quedan “acortadas” debido a átomos de Fe sustitucionales. El decrecimiento del parámetro de red es monótono con x , lo que es contrario a pensar que el efecto magnetoresistivo es causado por un cambio en el parámetro de red que afecte a la integral de intercambio, como se discutió en §I.4.

De la misma manera que en el sistema Fe-Cu hemos calculado el tamaño de grano. En la figura 6 es apreciable, a pesar del que el error es del orden de los valores medidos, que el tamaño de grano disminuye con la concentración de hierro. Los tamaños de las muestras con 20 horas de molido caen desde unos 112 nm para $x = 15\%$ hasta aproximadamente 32 nm para $x = 30\%$. Estos valores son superiores a los del sistema Fe-Cu, aunque el comportamiento con la concentración es el mismo.

3.3 Susceptibilidad magnética

Efectuamos medidas de susceptibilidad dinámica⁸ utilizando la técnica de enfriado sin campo (ZFC), y a cada temperatura medimos la susceptibilidad a distintas frecuencias. Las frecuencias utilizadas abarcaron las cuatro décadas accesibles con el equipo ($\omega \leq 10$ kHz). En general medimos con un campo de 1 Oe, a fin de evitar fenómenos de “planchado” de los picos, como fue observado en otros trabajos ([Sarkissian 1981]). En la figura 7 mostramos los resultados. Para $x = 15$ y 20 % los comportamientos son similares: La susceptibilidad crece al aumentar la temperatura



⁸ Con el equipo LakeShore mencionado en el apéndice C

aunque la zona de bajas temperaturas es similar a las anteriores, la zona de máximo ya no es un pico agudo, sino redondeado. Descartamos que la causa de esto sea el efecto desmagnetizante, como fue puntualizado por Beck. En su trabajo ([Beck 1985]) observa que la susceptibilidad medida χ_e está afectada por el factor desmagnetizante D , ya que al campo externo H_e debe serle descontado ese efecto para tener el campo interno:

$$H_i = H_e - D\sigma,$$

con σ la magnetización por unidad de masa. Como la susceptibilidad medida es

$\chi_e = \sigma / H_e$, se ve entonces que

$$\chi_e = \frac{1}{(\chi^{-1} + D)}.$$

Por lo tanto, cuando la susceptibilidad interna es muy grande, su recíproca es pequeña, y puede serlo también respecto al factor desmagnetizante: $\chi_i^{-1} \ll D$. De esta manera, hay una zona donde la susceptibilidad medida es insensible a la temperatura, ya que entonces

$$\chi_e \approx 1/D$$

Esto no ocurre, ya que para la muestra Fe₃₀Au₇₀ es posible medir un pico nítido en la susceptibilidad con un valor de χ similar (0,99 emu/G.g_{Fe}, contra los $\approx 0,98$ emu/G.g_{Fe} de Fe₂₅Au₇₅).

La muestra con $x = 30$ % está ya percolada magnéticamente, como es visualizable por la existencia de un “hombro” (la reentrancia) a $T \approx 25$ K y un pico aguzado a $T \approx 200$ K.

El comportamiento de las muestras Fe₁₅Au₈₅ y Fe₃₀Au₇₀ es similar al descrito por Sarkissian para las muestras por debajo y por encima del umbral de percolación. Las muestras de Fe₂₀Au₈₀ y Fe₂₅Au₇₅ se muestran diferentes de lo observado en el trabajo mencionado para esas mismas concentraciones. La primera no muestra signos de haber

percolado, es decir que se trataría de un sistema mictomagnético por debajo del umbral de percolación. La segunda pareciera todavía pertenecer al primer grupo, ya que el comportamiento a $T < 50$ K es

similar (la convexidad de la curva es la misma que en las anteriores), pero el pico redondeado muestra que es posible o bien la existencia de dos tamaños de cluster suficientemente diferenciados o

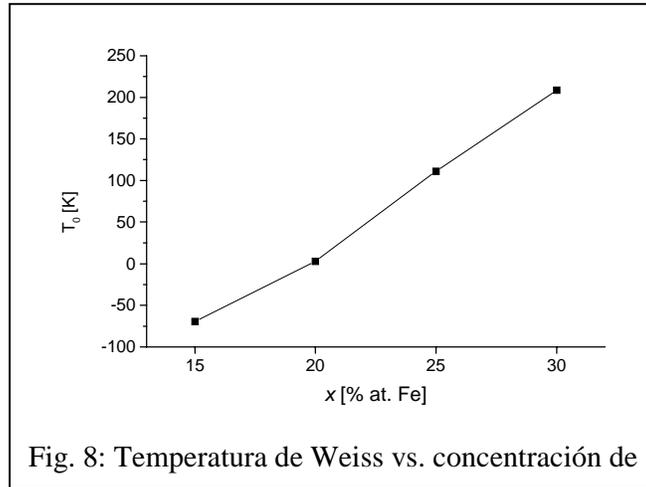


Fig. 8: Temperatura de Weiss vs. concentración de

bien otro efecto que no hemos podido dilucidar. La muestra de $\text{Fe}_{25}\text{Au}_{75}$ parece ser un estado intermedio entre las muestras con $x = 20$ y 30 .

Calculamos la temperatura de Weiss θ a través de la inversa de la susceptibilidad. Como la ley de Curie-Weiss es

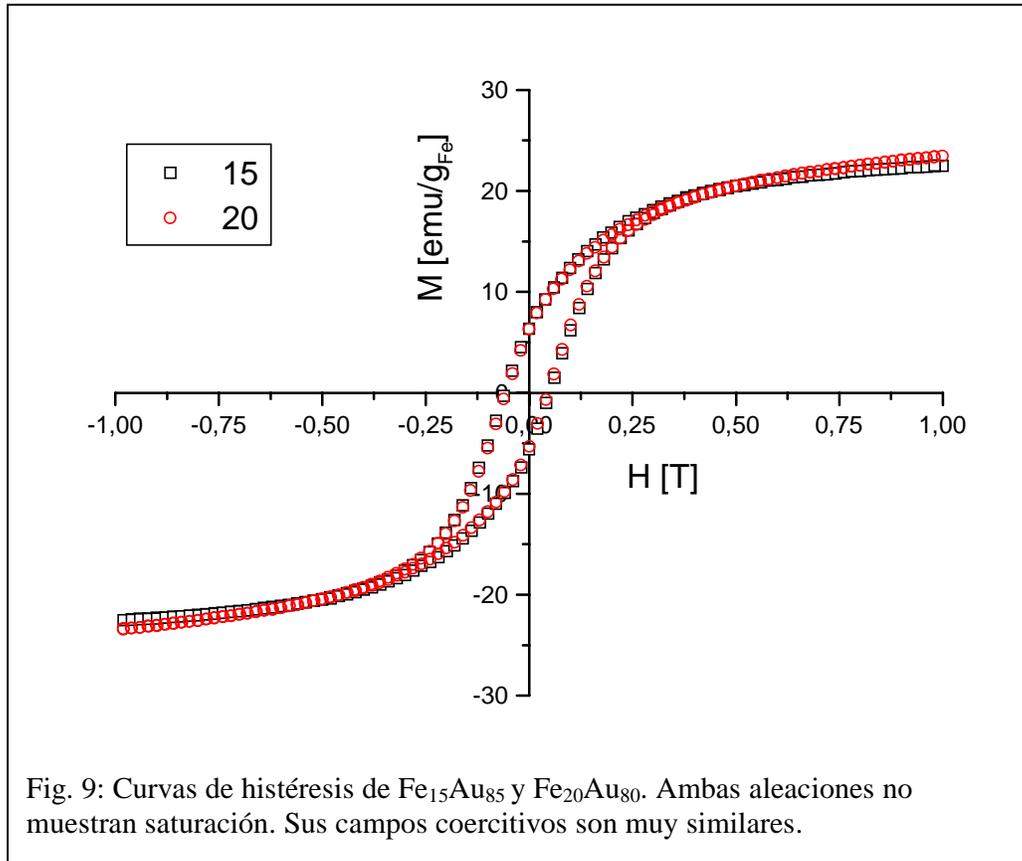
$$\chi = \frac{Cte}{T - \theta}$$

ajustando la zona de altas temperaturas a una recta, la intersección de $1/\chi$ con el eje T nos da el valor de θ . En la figura 8 mostramos el resultado para todas las muestras. Para $x = 15$ % la temperatura de Weiss es negativa, lo que indica que el alineamiento intercluster es antiferromagnético. Para las otras concentraciones es positivo, lo que indica alineamiento ferromagnético. La temperatura crece con la concentración, lo que nos dice que la interacción de intercambio es cada vez más grande.

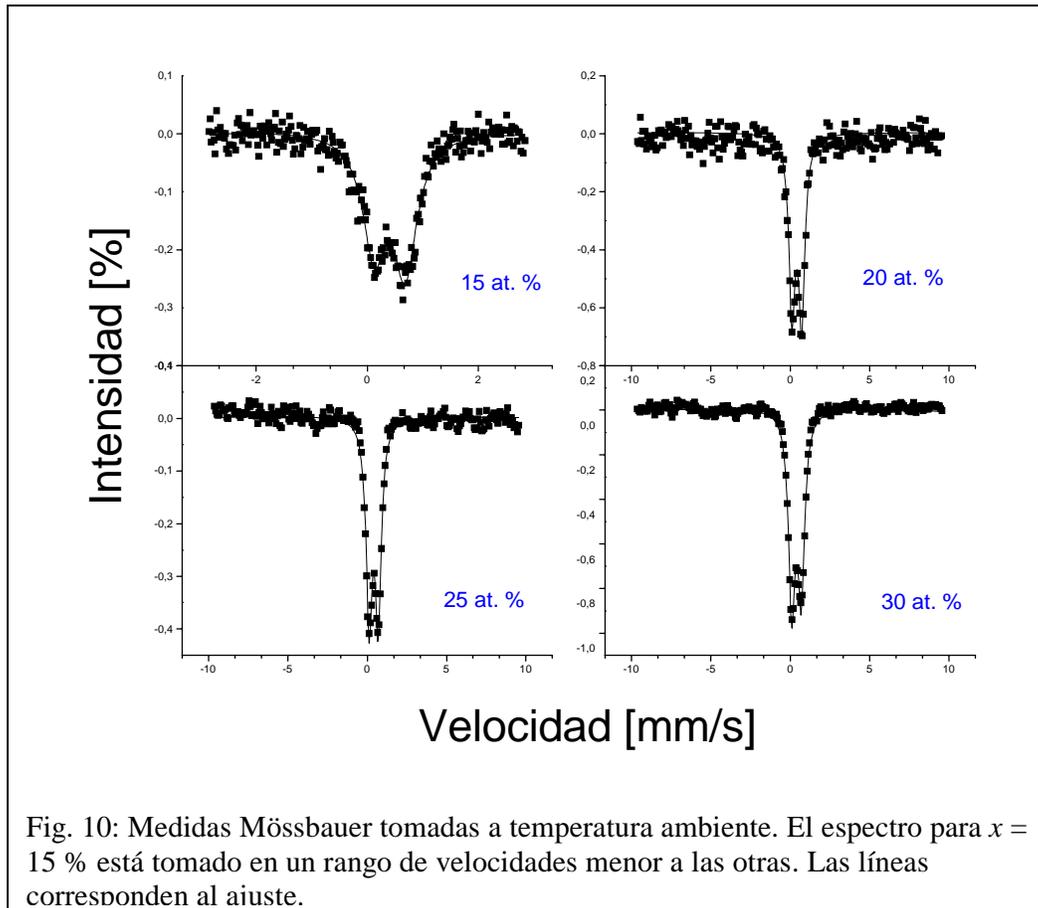
3.4 Histéresis magnética

Hemos realizado curvas de histéresis a temperatura ambiente en un magnetómetro de muestra vibrante comercial. Las muestras analizadas no muestran

saturación (figura 9). En el caso de $\text{Fe}_{25}\text{Au}_{75}$ ni siquiera a 8 T. Esto es indicativo de la existencia de pequeñas partículas magnéticas. El campo coercitivo para $x = 15$ y 20 % es bastante similar: $H_c \approx 580$ G. No fue posible hacer un ajuste de la magnetización con una función de Langevin.



3.5 Espectroscopía Mössbauer



Realizamos espectroscopía Mössbauer sobre estas muestras. La obtención de los espectros ha sido dificultosa debido a la gran absorción de la radiación gamma en el Au. Como no utilizamos hierro enriquecido en el isótopo ^{57}Fe , y las muestras eran polvos gruesos, no fue posible tener un buen espectro para $x = 15\%$. En la figura 10 presentamos resultados para las muestras con 20 horas de molido. Los espectros no difieren sustancialmente entre sí. Como vemos, todos muestran un doblete, levemente asimétrico como el ya visto en las aleaciones Fe-Cu, pero de parámetros hiperfinos distintos a los del sistema anterior (ver Tabla I). Los corrimientos isoméricos son más elevados que en aquellas aleaciones Fe-Cu, pero menores que lo reportado en la literatura para el sistema Fe-Au preparado por otras vías ($\delta = 0,628\text{ mm/s}$, [Shenoy 1978]). El ancho de línea Γ es grande: varía entre 0,45 y 0,51 mm/s. Como este

parámetro está relacionado con la existencia de diferentes sitios, este ensanchamiento puede ser debido a la existencia de una dispersión de tamaños. La asimetría entre las líneas 1 y 2 aumenta ligeramente con la concentración, desde 0,86 a 1,09. No hay indicios de α -Fe (ni aún SPM), o de γ -Fe.

Concentración [% at.]	Δ [mm/s]	δ [mm/s]	Asimetría (L ₁ /L ₂)	Γ [mm/s]
15	0,56 _{0,01}	0,51 _{0,01}	0,86 _{0,04}	0,51 _{0,02}
20	0,59 _{0,01}	0,52 _{0,01}	0,96 _{0,04}	0,46 _{0,02}
25	0,57 _{0,01}	0,51 _{0,01}	1,01 _{0,03}	0,45 _{0,01}
30	0,58 _{0,01}	0,50 _{0,01}	1,09 _{0,02}	0,49 _{0,01}

Tabla I: Parámetros hiperfinos medidos en las muestras con 20 horas de molido.

4. Tratamientos térmicos

Buscamos un tratamiento térmico que mejorase el efecto magnetoresistivo $\Delta\rho/\rho$.

Para ello tomamos las muestras compactadas y las cerramos en ampollas de vidrio o cuarzo en una atmósfera mezcla de argón e hidrógeno (en una relación 2:1), a baja presión (0,3 atm). Colocamos las ampollas en hornos eléctricos con control de rampa. Probamos diversos regímenes de tratamiento térmico, variando la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico. Encontramos que la temperatura óptima es de alrededor de 500 °C (en la figura 11

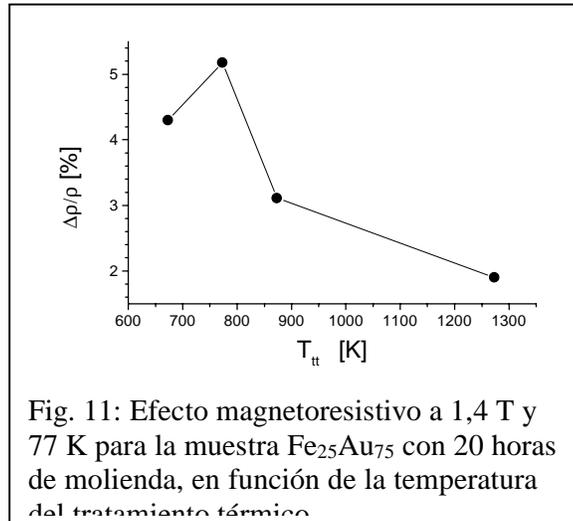


Fig. 11: Efecto magnetoresistivo a 1,4 T y 77 K para la muestra $\text{Fe}_{25}\text{Au}_{75}$ con 20 horas de molienda, en función de la temperatura del tratamiento térmico

presentamos el efecto magnetoresistivo en función de la temperatura del tratamiento térmico). Para esta temperatura, el tiempo óptimo de tratamiento es de 24 horas.

4.1 Magnetoresistividad

Las medidas de magnetoresistividad mostraron el mismo comportamiento con la concentración que las correspondientes muestras “crudas” como se ve en la figura 12, aunque con un efecto mayor (como se ve en el inserto de la misma). La muestra de $\text{Fe}_{25}\text{Au}_{75}$ molida por 20

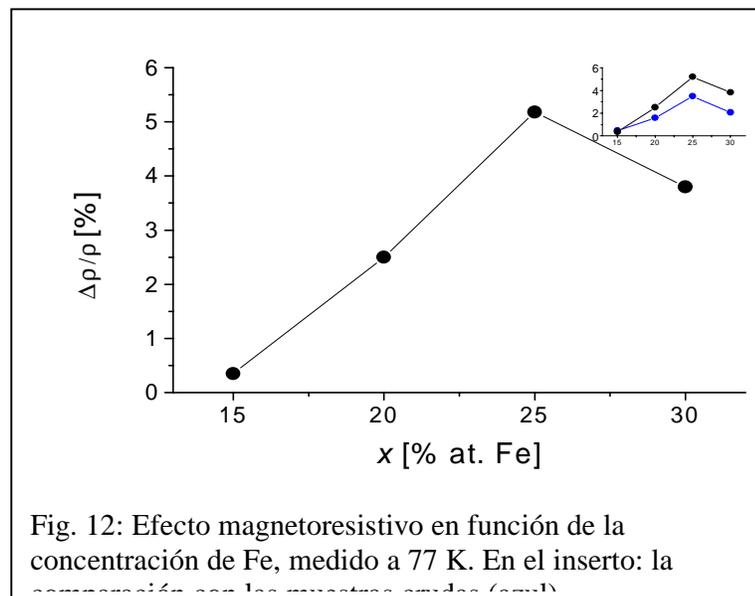
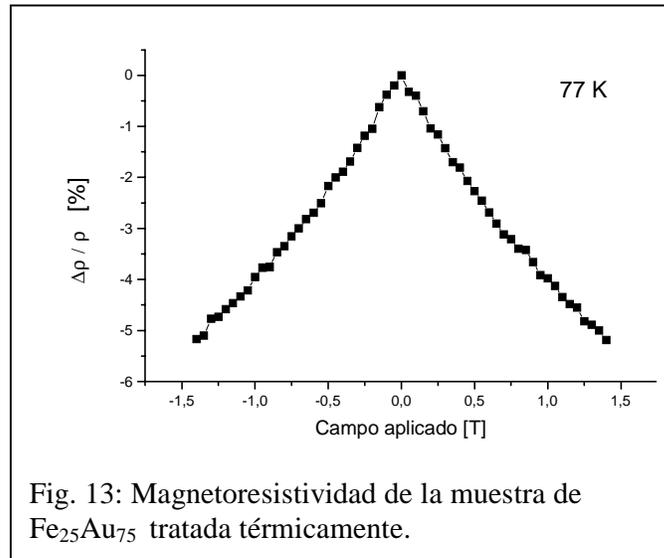


Fig. 12: Efecto magnetoresistivo en función de la concentración de Fe, medido a 77 K. En el inserto: la comparación con las muestras crudas (azul)

horas y tratada térmicamente mostró el mayor efecto, con $\Delta\rho/\rho = 5,18\%$ a 77 K. Esa

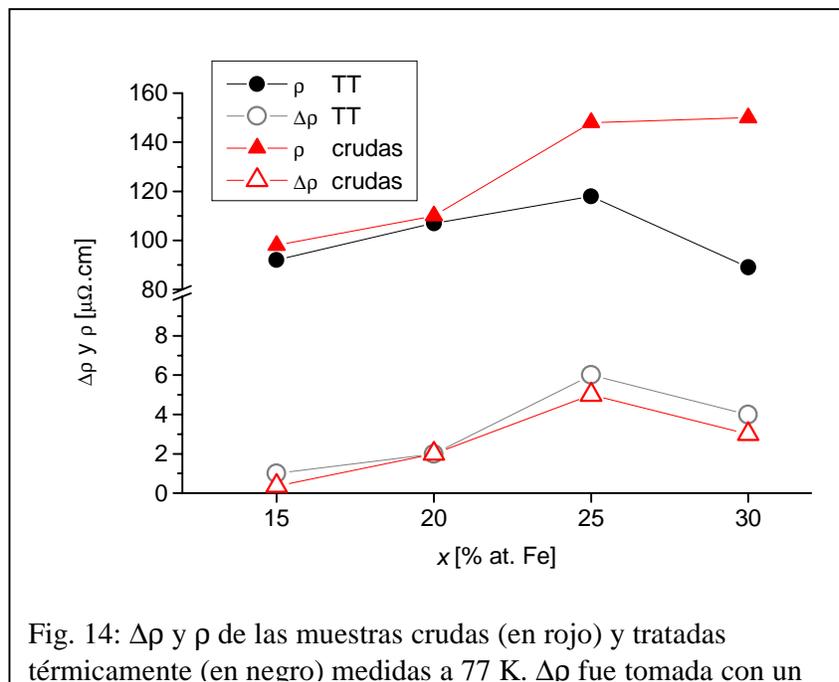
medida se muestra en la figura 13. Es similar a las de otras concentraciones en aspecto, así como a las de las muestras crudas. No aparecen aquí tampoco dos máximos, lo que indica que la coercitividad permanece baja con el tratamiento



térmico. A diferencia de las del sistema Fe-Cu tratadas térmicamente, la medida de la magnetoresistividad no presenta dispersión en los puntos.

4.2 Resistividad y magnetoresistividad

En la figura 14 presentamos las medidas de resistividad pura ρ y la diferencia $\Delta\rho$ para las muestras crudas y tratadas térmicamente (TT). Como vemos, la resistividad pura es menor en las muestras tratadas térmicamente. Para $x = 15$ y 20 % es



prácticamente la misma que en las correspondientes crudas, luego la diferencia se ensancha hasta ser un 60 % menor (para $\text{Fe}_{30}\text{Au}_{70}$ tratada térmicamente). La resistividad pura en ambos tipos de muestras se encuentra dentro de los valores esperables para una mezcla con impurezas y/o amorfa. La diferencia en resistividad cuando aplicamos un campo magnético está dada por $\Delta\rho$ (lo que dice que esta magnitud está relacionada con la dispersión de origen magnético). Como vemos, no hay mayor diferencia en ambos tipos de muestra. El máximo se da en $x = 25\%$ en ambos casos, con un valor de 5 y 6 $\mu\Omega\text{cm}$ para la muestra cruda y tratada térmicamente, respectivamente. Estos valores son mayores que los obtenidos por coevaporación por el grupo de Xiao. Ellos miden $\Delta\rho = 3,97\%$ (a 4,2 K y 1,4 T). Esto puede deberse bien a que los clusters producidos por el aleamiento mecánico alcanzan una combinación de tamaño y distancia a sus vecinos más efectiva, o bien que las interfases de nuestros clusters son más rugosas que en los producidos por coevaporación.

4.3 Difracción de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X las realizamos con un aparato Philips PW1170. Los difractogramas resultantes no son muy diferentes a los de las muestras crudas. Los picos de la zona explorada ($20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$) son los correspondientes al Au, ligeramente corridos hacia ángulos mayores. En base al

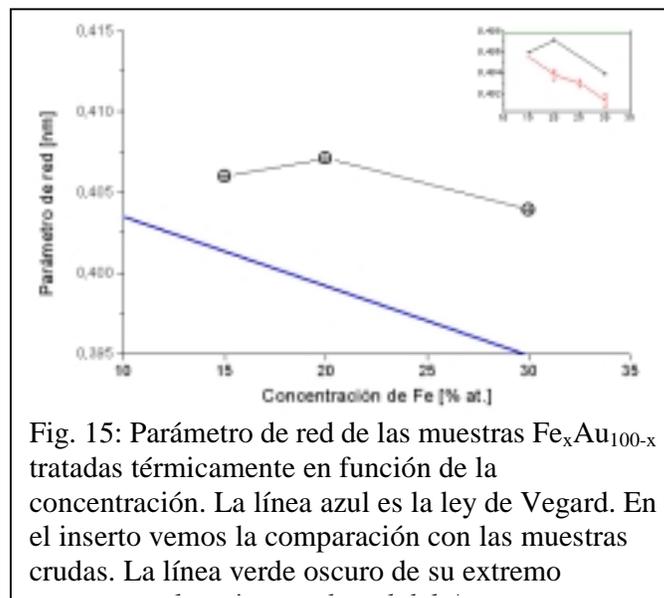
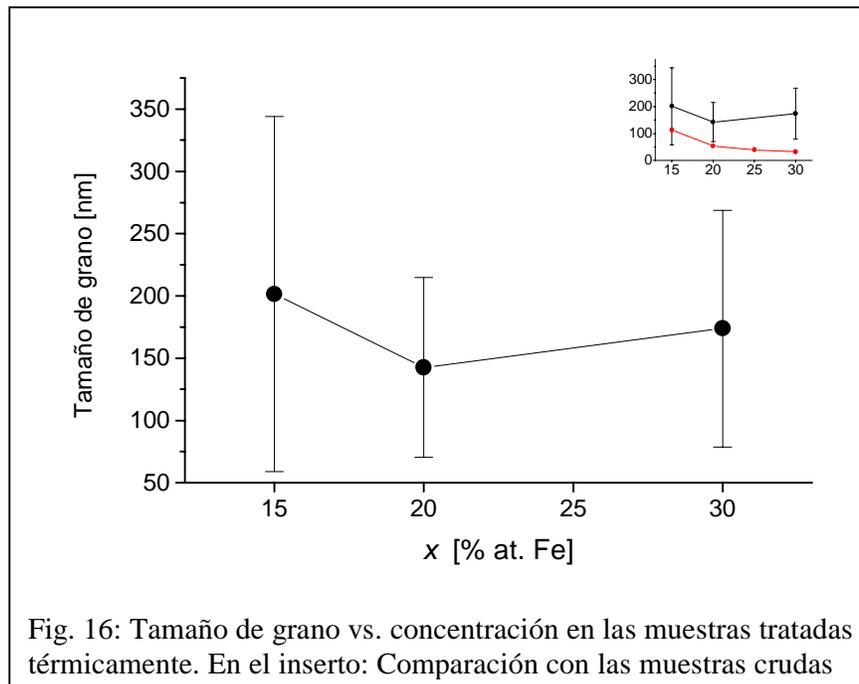


Fig. 15: Parámetro de red de las muestras $\text{Fe}_x\text{Au}_{100-x}$ tratadas térmicamente en función de la concentración. La línea azul es la ley de Vegard. En el inserto vemos la comparación con las muestras crudas. La línea verde oscuro de su extremo

método explicado en §I.3.2, hemos calculado el parámetro de red. Como vemos en la

figura 15, el parámetro de red en estas muestras crece hasta $0,4071 \pm 0,0001\text{nm}$ en $x = 20\%$ y luego decrece para $x = 30\%$. Sistemáticamente estos parámetros son mayores que los de las muestras crudas (ver el inserto de la misma figura), y por tanto también superiores a lo que indica la Ley de Vegard. Como también se ve en ese inserto, ninguna de las muestras alcanza a tener el parámetro de red original del oro, aunque en el caso de las muestras tratadas es mucho más próximo.

Los picos (200) y (222) del oro, ubicados a $44,4^\circ$ y $81,7^\circ$ respectivamente, presentan una deformación. No es posible ajustar con un solo par de lorentzianas como corresponde a una reflexión vista con los rayos $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. Para hacerlo correctamente hace falta otro par, como si estuviera presente una reflexión adicional. Asimismo las alturas relativas de estos picos y el (220) al pico de mayor intensidad (el (111)) no son



las esperables, de acuerdo a los valores aceptados para el oro en bloque⁹. Como en $44,7^\circ$, $65,08^\circ$ y $82,4^\circ$ hay reflexiones del $\alpha\text{-Fe}$ ¹⁰ es posible que las anomalías se deban a la

⁹ PDF 04-0784

¹⁰ PDF 06-0696

precipitación de éste. Los difractogramas no tienen la suficiente estadística para intentar un ajuste confiable con dos pares de lorentzianas. Por lo tanto, sólo podemos sospechar de la existencia de α -Fe precipitado.

Calculamos el tamaño de grano con todos los picos visibles correspondientes al Au en cada difractograma, siguiendo el método de Klug y Alexander anteriormente descrito en §I.3.2 (ver figura 16). Éste es consistentemente más grande en las muestras tratadas térmicamente que en las muestras crudas (ver inserto de la misma figura). Parece mantenerse constante con la concentración con valores promedio entre 143 y 202 nm.

4.4 Medidas de susceptibilidad magnética

Las medidas de susceptibilidad las efectuamos con el equipo LakeShore

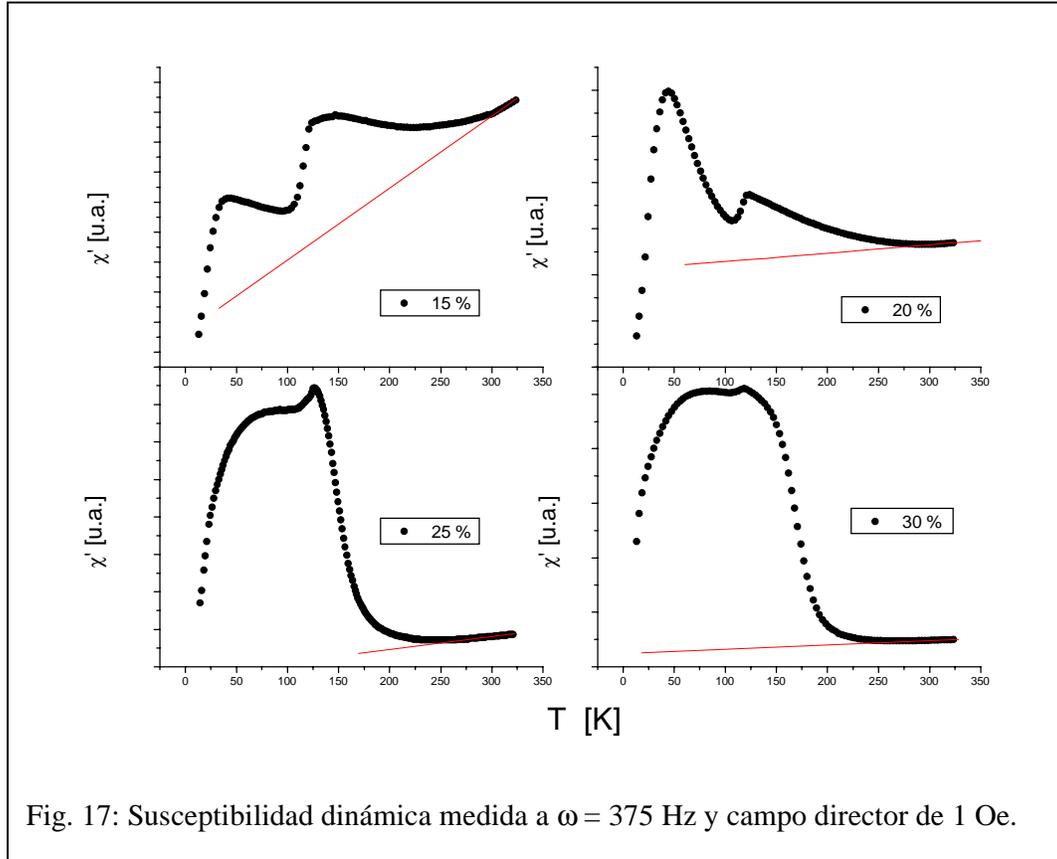


Fig. 17: Susceptibilidad dinámica medida a $\omega = 375$ Hz y campo director de 1 Oe.

aplicando diversas frecuencias y un mismo campo director de 1 Oe. Las medidas (figura 17) presentan efectos superpuestos: para las muestras con $x = 15$ y 20 % podemos ver dos máximos, localizados a aproximadamente $40 - 50$ K y a $123 - 136$ K. Por el comportamiento a muy baja temperatura (la zona cóncava hacia arriba, ubicada entre 13 y 25 K) podemos pensar que estas dos muestras tienen un comportamiento tipo mictomagnético no percolado. Ambos aparecen “montados” sobre una curva ascendente (líneas rojas de la figura 17), que puede provenir de una componente ferromagnética. Esto también está ocurriendo en las muestras más concentradas ($x = 25$ y 30 %). A pesar que el aspecto de ambas es el de un mictomagneto percolado, en ambas es distinguible la recta ascendente. Existe una anomalía en la zona de reentrancia de estas dos medidas.

Se visualiza como un cambio en la pendiente a $T \approx 23$ K. El máximo en la susceptibilidad está ubicado a $T = 119 - 126$ K en estas dos últimas muestras, en coincidencia con los de las muestras anteriores. La susceptibilidad aumenta con la concentración.

4.5 Espectroscopía Mössbauer

Intentamos obtener espectros Mössbauer de las muestras tratadas térmicamente. El tratamiento térmico sinterizó los lingotes sobre los cuales se hicieron las medidas aquí reportadas, con lo que ya no fue posible pulverizarlos para preparar el absorbente, como habíamos hecho en el sistema Fe-Cu. Tampoco fue posible tratar térmicamente los polvos originales obtenidos de la molienda y obtener los mismos difractogramas que antes. El método de tratamiento que intentamos (vacío dinámico en lugar de atmósfera Ar + H), además de ampollas de cuarzo de distinta calidad que las originales, dio lugar a precipitaciones diferentes a las ya obtenidas con los lingotes, como comprobamos por medio de la DRX.

5. *Discusión y conclusiones*

El trabajo mecánico, por medio del “bombeo de soluto por dislocaciones” anteriormente descrito, promueve la dispersión coherente del Fe en la matriz del Au. Esto produce una reducción del parámetro de red. Éste es inferior al del Au puro, pero más grande que si se tratase de una dilución simple, como lo indica el hecho de que los valores predichos por la ley de Vegard son inferiores a nuestros resultados. La difracción de rayos X y la espectroscopía Mössbauer confirman que no queda hierro bcc luego de 20 horas de molido. Todas las muestras presentan MRG, lo que indica que hemos logrado la dispersión de una fase magnética en la matriz del Au. El calor positivo de mezcla (8 kJ/mol, según [De Boer 1989]) puede ser el responsable de la clusterización del Fe en el Au, así como la obtención de distancias interatómicas por

encima de lo predicho por la ley de Vegard. El efecto MRG tiene un comportamiento variable con la concentración. Aumenta desde $x = 15 \%$ para alcanzar su máximo valor en $x = 25 \%$ (para 20 horas de molido), y luego decrecer en $x = 30 \%$. Estas medidas no muestran saturación, como corresponde a un sistema de partículas pequeñas. Ni siquiera se ve un comportamiento histerético en la medida de magnetoresistividad de $\text{Fe}_{30}\text{Au}_{70}$, lo que da la pauta de la inexistencia de un cluster de tamaño macroscópico. Las medidas magnéticas muestran un sistema mictomagnético, que percola para alguna concentración por encima de $x = 25 \%$. Los tamaños de granos promedio de todas las muestras caen por debajo de los 150 nm (según los difractogramas), lo que hace que los clusters, ricos en átomos de hierro, sean menores que esa longitud y por tanto susceptibles de ser superparamagnetos.

A fin de discernir entre si se trata de un superparamagneto o un vidrio de espín, calculamos el número W :

$$W = \Delta T_c / [T_c \Delta \log(\omega)] \quad ,$$

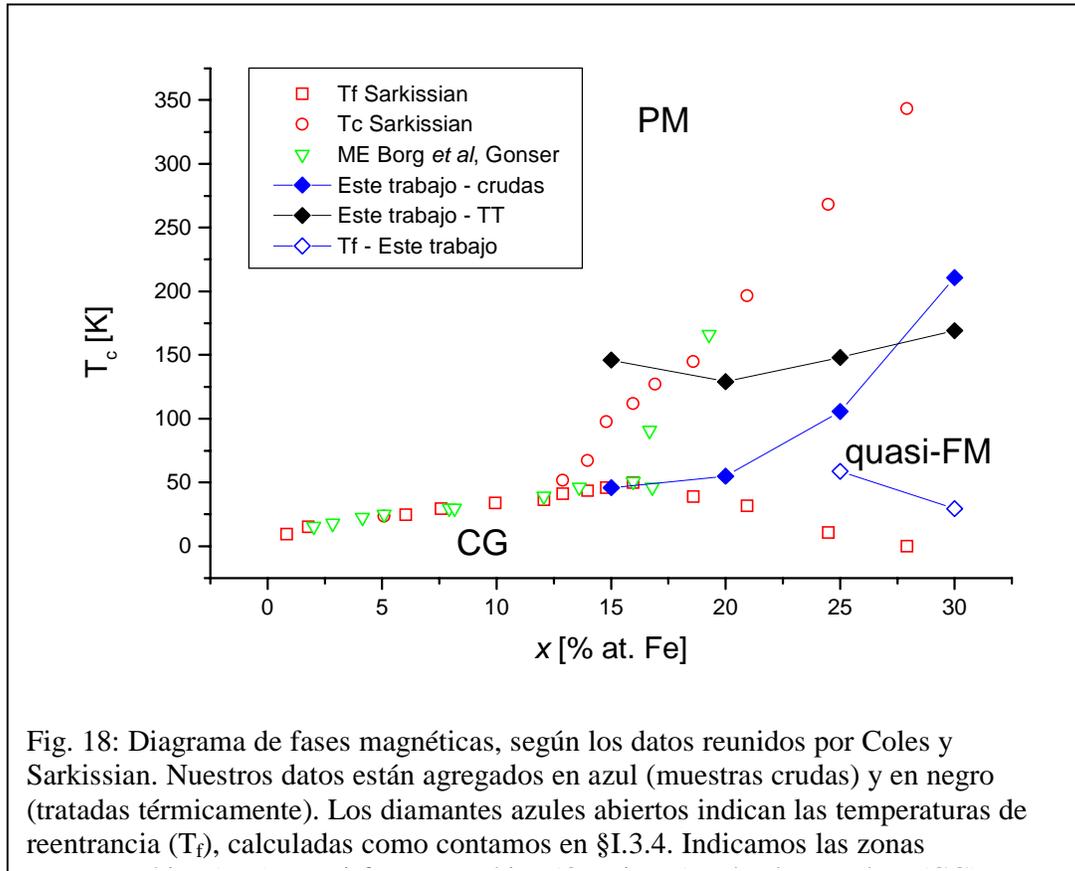
donde T_c es la temperatura crítica (del máximo en $x = 15$ y 20% , y del punto de inflexión en $x = 25$ y 30%), ΔT_c es el corrimiento en temperatura para dos frecuencias diferentes, y ω la frecuencia del campo aplicado. Para todas las temperaturas y muestras los resultados fueron inferiores a 0,009, como ocurre en los vidrios de espín canónicos [Mydosh 1993, Goya 2001].

Como comentamos en §III.1.1, las aleaciones muy diluídas FeAu son uno de los vidrios de espín canónicos. La interacción magnética dominante es la RKKY. Al aumentar la concentración de la fase magnética, aparecen interacciones entre racimos como la dipolar o la de intercambio. Al pasar el umbral de percolación, muchos clusters se encuentran en contacto directo o muy próximos, con lo que la interacción dominante en el sistema ya no es la RKKY sino alguna de las dos antes mencionadas, que va

haciendo que la interacción total entre clusters aumente, como se refleja en la figura 8. De todas maneras, aún a $x = 30$ % atómico todavía existen clusters que pueden alinear sus espines con el campo aplicado, dando todavía efecto magnetoresistivo gigante.

Implicancias para el diagrama de fases magnéticas:

Calculamos las temperaturas críticas de acuerdo a lo discutido en el subcapítulo



I.3.4. Con las muestras crudas procedimos de la siguiente manera: para las de $x = 15$ y 20 % calculamos la temperatura del máximo de la susceptibilidad; para las de $x = 25$ y 30 % utilizamos los criterios de Chien para ambas temperaturas: la de “hombro” o reentrancia como la intersección de dos rectas, y la T_c como el punto de inflexión del lado derecho de la curva de susceptibilidad. La temperatura crítica de nuestra muestra $\text{Fe}_{15}\text{Au}_{85}$ se ubica en el mismo lugar que la de los otros autores (fig. 18). Las muestras de concentración superior quedan por debajo de la línea de temperaturas críticas, aunque siguen la tendencia ascendente de sus pares producidas por otro método. No nos

es posible calcular un umbral de percolación como en el caso del Fe-Cu debido a que tenemos sólo dos puntos experimentales como para ajustar una curva. Todavía más, como dijimos anteriormente, la muestra con $x = 25\%$ no tiene un comportamiento claro como para adscribirla a una u otra rama del diagrama T-x.

En la literatura acerca de muestras Fe-Au obtenidas por enfriado rápido, es decir, supuestamente más aleatorias que las nuestras, se acepta que si se realiza trabajo mecánico sobre éstas hay una promoción de la clusterización. En nuestro caso, como el efecto del aleamiento mecánico es “bombear” a los átomos de Fe en la matriz del Au, y por lo ya comentado al comienzo de esta discusión, la aleación tendrá menos aleatoriedad que las hechas por enfriado rápido. Nuestras muestras tenderán a ser más clusterizadas que las antedichas, y por tanto tendrán menos átomos de Fe entre racimos. La interacción dominante entre racimos (la RKKY y/o la dipolar), se mantendrá hasta concentraciones más altas. Así, el umbral de percolación se corre a la derecha del diagrama de fases magnéticas, en relación a las muestras de los otros trabajos (fig. 18).

El tratamiento térmico sobre nuestras muestras da como resultado un aumento del efecto MRG, debido a la eliminación de defectos y no a cambios en la respuesta magnética ($\Delta\rho$ prácticamente no cambia). Es posible que haya segregación de α -Fe, como discutimos en §III.4.3.

Calculamos las temperaturas críticas de las muestras tratadas térmicamente. Vemos que tienen un comportamiento levemente creciente con la concentración, salvo $\text{Fe}_{15}\text{Au}_{85}$. De tal manera, la T_c es menor en la muestra tratada que en la cruda para $x = 30\%$. Un descenso de la T_c similar a este puede ser observado en la figura 1 del trabajo de Griffith y Claus ([Griffith 1986]), donde por aplicación de mayores temperaturas en el tratamiento térmico a una muestra de $\text{Fe}_{15}\text{Au}_{85}$, ésta se “clusteriza” y el punto de

inflexión se desplaza a temperaturas menores. Es posible que al tratar térmicamente a las muestras los clusters originales que estaban compuestos de hierro en una aleación desordenada con el Au, se “refinen”, en el sentido de que se enriquece su contenido de hierro, al punto tal de transformarse a α -Fe. Este α -Fe puede estar como superparamagneto (si su tamaño de grano es muy pequeño), y por tanto sería responsable de alguno de los picos observados en la susceptibilidad. Sin embargo, se mantiene una componente que es la aleación original Fe-Au. No podemos dilucidar quién es el responsable del efecto magnetoresistivo: si es la aleación Fe-Au, el α -Fe, o ambos al mismo tiempo. La componente ferromagnética (la curva sobre la que parecen estar “montados” los picos de la susceptibilidad) puede deberse a la aleación Fe-Au, o a la precipitación de otro compuesto¹¹. Desafortunadamente no hemos contado con la ayuda de la espectroscopía Mössbauer para entender completamente el efecto del tratamiento térmico.

¹¹ Como ocurrió en el sistema Fe-Cu, donde precipitaron γ -Fe y carburos además del α -Fe. Véase el capítulo II.