

Capítulo I

El sistema Fe-Cu

1. Introducción

1. Trabajos previos

2. Preparación de las muestras

3. Medidas

1. Magnetoresistividad
2. Difracción de rayos X
3. Resistividad
4. Medidas de susceptibilidad magnética
5. Espectroscopía Mössbauer
6. Dispersión de rayos X a bajos ángulos

4. Discusión y conclusiones

1. Introducción

El sistema Fe-Cu ha sido objeto de interés de la ciencia de materiales desde antaño. Al tener este sistema una entalpía de formación positiva (13 kJ/mol [de Boer

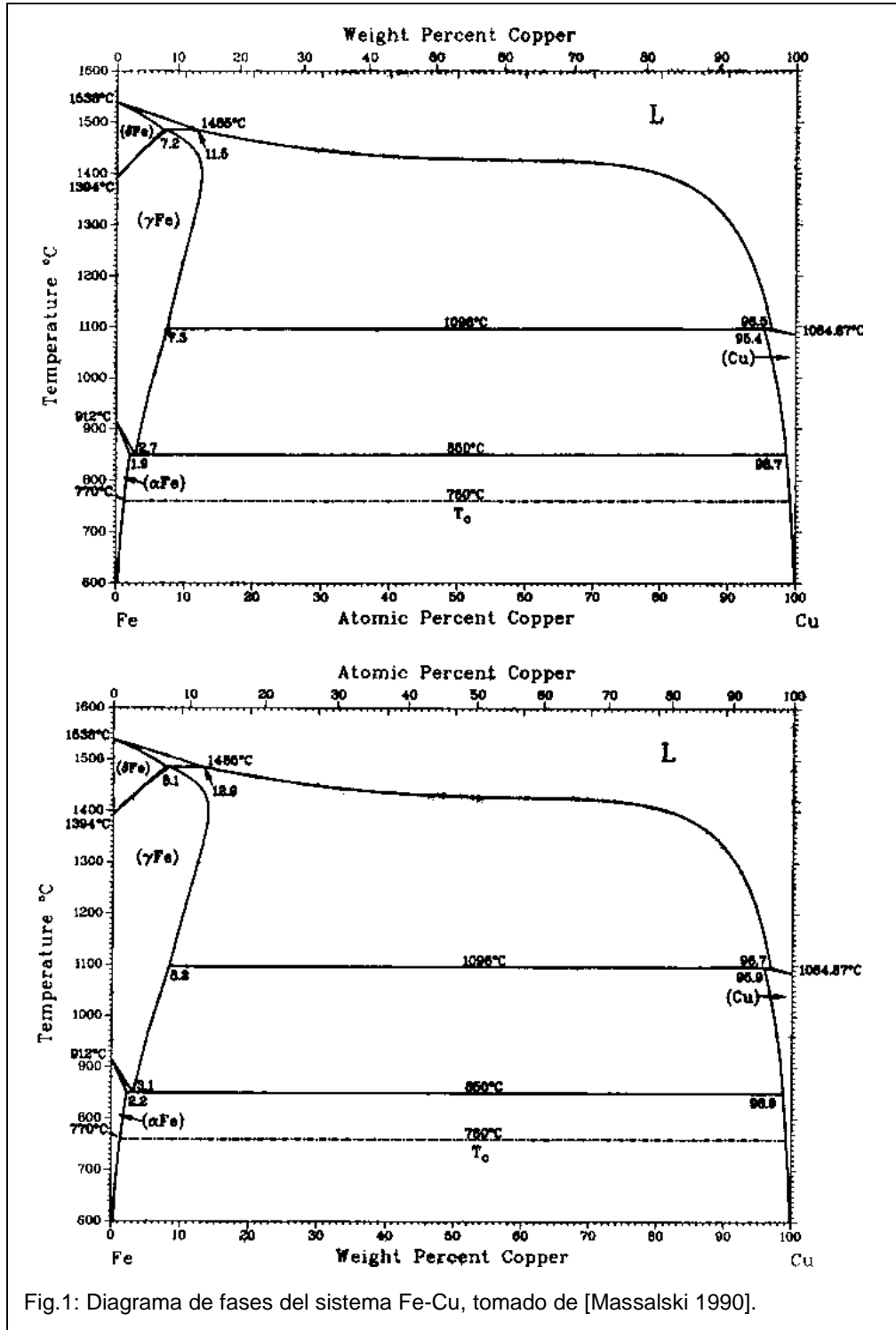


Fig.1: Diagrama de fases del sistema Fe-Cu, tomado de [Massalski 1990].

1989]) las solubilidades mutuas son muy pequeñas (3,5 % a 1096 °C para Fe en cobre y 6,7 % at. de Cu en hierro [Massalski 1990]), sólo es posible mezclarlos por métodos fuera del equilibrio termodinámico, como el enfriado rápido desde el estado líquido (fast quenching), la evaporación y deposición sobre un sustrato frío (sputtering o epitaxia molecular MBE). Desde hace algunas décadas es conocido que es posible unir ambos materiales por prensado en frío. Tanto ésta como el molido mecánico (MM) constituyen técnicas de aleamiento mecánico que permiten el mezclado de este sistema ([Shingu 1991]).

1.1 Trabajos previos

En esta sección daremos cuenta de los trabajos realizados por otros autores en el sistema Fe-Cu preparado por aleamiento mecánico¹, en particular de aquellos donde se utilizó un molino de bolas. Como nuestra tesis se desarrolla sobre los sistemas donde el hierro es el componente minoritario, nuestra revisión se detendrá en aquellos donde la concentración x de Fe es de 50 % atómico o menor.

El grupo de Shingu realizó por primera vez el aleamiento mecánico del sistema Fe-Cu en todo el rango de concentraciones [Shingu 1990, Uenishi 1992]. Ellos encontraron² que el sistema era fcc hasta aproximadamente 60 % atómico de Fe, y bcc para cerca de $x = 80$ % at. Observaron también que el parámetro de red de la zona fcc es más alto que el que correspondería a la ley de Vegard, y que se incrementa con la concentración de Fe. Ven que el momento magnético por átomo no cambia mucho en la zona rica en Fe, pero que sí lo hace en la zona de cobre mayoritario, donde decrece hasta hacerse nulo alrededor de un 80 % atómico de Cu. Efectuaron un análisis térmico, donde se vió la existencia de dos picos exotérmicos, uno alrededor de 453 K y el otro a

¹ En algunos casos mencionaremos resultados del sistema preparado por otros medios. En ese caso aclararemos qué tipo de técnica fue utilizada.

² Para las muestras obtenidas por molido mecánico

630 K³. Para las muestras tratadas por encima de esta última temperatura los difractogramas de rayos X mostraron la reaparición del pico bcc. En [Shingu 1990] se afirma que la fase metaestable se produce por la difusión mutua entre los elementos, desde los bordes de grano al interior de los mismos. El potencial químico de los átomos en los bordes de grano es superior al de aquellos en la fase metaestable, por lo que el proceso de difusión ocurrirá en el sentido de la formación de la aleación.

En una serie de trabajos ([Eckert 1992, Eckert 1993]), un grupo de California analizó exhaustivamente, por difracción de rayos X y calorimetría principalmente, la evolución de los parámetros estructurales con el tiempo de molido y con la temperatura del tratamiento térmico. Confirmaron la existencia de las zonas fcc y bcc puras ($x < 60$ % at. y $x > 80$ % at., respectivamente). Vieron también que en la zona intermedia hay coexistencia de ambas fases. En uno de estos trabajos ([Eckert 1993]) se vió que al calentar las muestras de fase fcc, primero liberaban tensiones para luego, con muy pequeño crecimiento de grano, efectuar la separación en las fases de equilibrio. Una vez separadas las fases, los granos comenzaban a crecer. En este mismo trabajo se determinó el tamaño de los granos, que en la región con $x < 60$ % (fase fcc) tienen entre 9 y 20 nm.

En el mismo 1992, el grupo de Yavari [Yavari 1992] reportó la fabricación de una solución sólida fcc Fe-Cu. Realiza medidas de DRX, y observa que los picos del hierro y el cobre permanecen con intensidades relativas casi constantes al principio del molido. Cuando alcanzan un tamaño de alrededor de 10 nm, el pico bcc del Fe comienza a desaparecer, hasta que no quedan rastros detectables del mismo. En ese trabajo se discute la idea de [Shingu 1990] acerca de que la energía almacenada en los bordes de grano o en las interfases es la que produce el aleamiento. Hace una estimación

³ Para las muestras ricas en cobre, que es la zona que nos interesa

de las energías involucradas, y concluye que por sí solo, el mecanismo anterior no da cuenta de la energía necesaria para sobreponerse a la energía positiva de formación. En su lugar, propone que el trabajo mecánico genera (por sucesivos angostamientos de los granos del metal bcc) pequeños fragmentos, con la suficiente energía libre como para disolverse en los granos de Cu. El mezclado mecánico dispersa estos átomos en la matriz del cobre. Estima el tamaño de estos fragmentos en 1nm. En este trabajo se muestran fotografías de microscopía de barrido (SEM) y de transmisión (TEM), que apoyarían lo antedicho. Aquí se sugiere que esos fragmentos bcc pueden hacer un pseudomorfismo con la matriz del cobre, adoptando una estructura fcc. El trabajo también reporta una medida de magnetización vs. temperatura, donde se ve una caída de la misma, hasta hacerse nula a 500 K, para luego (alrededor de 600 K) aumentar hasta tener la magnetización del α -Fe.

También en 1992 Ma, Atzmon y Pinkerton investigan las propiedades termodinámicas y magnéticas en función de la concentración [Ma 1993]. Las medidas estructurales son similares a las reportadas en los trabajos previos. Este grupo mide las entalpías de formación a través de las medidas hechas por calorimetría diferencial. De la comparación de estos resultados con un modelo para la entalpía de formación donde se tiene en cuenta un término magnético, se ve que para la zona bcc éste es adecuado, pero para la zona de nuestro interés el desacuerdo es todavía alto (hasta unos 2,5 kJ/mol). Los autores argumentan que las expresiones de la energía libre utilizadas corresponden a situaciones del equilibrio termodinámico, así que para estos sistemas no son completamente apropiadas. Las medidas de magnetización vs. temperatura muestran una transición ferromagnética-paramagnética y luego ferro de vuelta. Las temperaturas de Curie son menores a las del α -Fe.

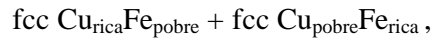
La primera investigación detallada por efecto Mössbauer fue realizada por Jiang, Gente, Gonser y Bormann [Jiang 1993]. Allí monitorean la formación de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ con el tiempo de molido, y reportan que el producto final es una distribución ancha de campos hiperfinos, de promedio 20,59 T, más una muy pequeña cantidad de Fe bcc y Fe fcc. Analizan también la evolución de las poblaciones de cada fase con la temperatura del tratamiento térmico.

En una réplica [Hernando 1993] al trabajo de Yavari, un grupo español analiza en particular el comportamiento magnético con la temperatura de la aleación de Yavari. Encuentran que luego de la segregación del α -Fe, la magnetización del sistema es menor que la de la aleación Fe-Cu original. Esto da pie para sugerir que parte del hierro se encuentra o bien como γ -Fe sin orden magnético, o bien en un estado no magnético. A su vez, Yavari contesta [Yavari 1993] que la precipitación de γ -Fe en las muestras tratadas térmicamente es posible, y es consistente con una descomposición espinodal⁴ del sistema.

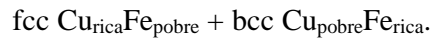
A partir de estos trabajos sobre el Fe-Cu, la atención fue puesta en las propiedades de la aleación equiatómica, y sobre el mecanismo de descomposición de la misma [Crespo 1993]. De la espectroscopía Mössbauer obtienen un campo promedio de 22,3 T. Ven también que con el aumento en la temperatura del tratamiento térmico la temperatura de Curie aumenta hasta más allá de 700 K, con un comportamiento tipo α -Fe. Reportan también que el momento magnético de las aleaciones tratadas a 723 y 923 K tomado a 5 K es menor en un 20 % al de la aleación “cruda”. En la muestra tratada a 723 K se ve un comportamiento anómalo en el campo coercitivo, ya que presenta un mínimo al bajar la temperatura. Estiman que algunos cristales, luego del tratamiento

⁴ La descomposición espinodal es un mecanismo típico en las aleaciones metaestables o inestables [Cahn 1968]

térmico a alta temperatura, tienen una composición $\text{Fe}_{17}\text{Cu}_{83}$, tomando en cuenta que la composición con $x < 20$ no era magnética. La explicación que encuentran es que la descomposición de la aleación metaestable no puede ser directamente $\text{fcc Fe-Cu} \rightarrow \text{fcc Cu} + \text{bcc Fe}$, sino primero a



para luego ser



El producto final quedaría como



Ese hierro fcc es no magnético, y bien puede estar como átomos dispersos en el Cu, o como $\gamma\text{-Fe}$ (también no magnético), o ambos al mismo tiempo. Los autores se inclinan a pensar que se trata mayormente de $\gamma\text{-Fe}$. El comportamiento del campo coercitivo con la temperatura de la muestra tratada a 723 K así como la gran diferencia que aparece en la magnitud de ese campo a temperatura ambiente entre esa muestra tratada y la de la muestra cruda son explicados con el argumento de que la muestra se descompuso espinodalmente. Así, hay pequeños granos bcc de hierro (monodominio) inmersos en granos fcc ricos en cobre. Existe una dispersión en las temperaturas de Curie de los granos fcc, que serían ferromagnéticos a bajas temperaturas, y mayormente paramagnéticos a temperatura ambiente. Entonces, a muy bajas temperaturas los granos bcc pueden acoplarse vía la matriz fcc, y por tanto el campo coercitivo cae con la temperatura. Esto ocurriría hasta que los granos fcc devienen paramagnéticos, inhibiendo así el orden ferromagnético. Las partículas bcc quedarían aisladas, y así la coercitividad se incrementaría. A continuación, el grupo español presenta más resultados sobre la evolución de las propiedades magnéticas con la temperatura del

tratamiento térmico [Crespo 1994]. Se concluye allí que la descomposición espinodal da lugar a una dispersión en las temperaturas de Curie de unos 1 000 K.

Kuhrt y Schulz publican en 1993 [Kuhrt 1993] resultados sobre medidas estructurales y magnéticas en las concentraciones $x = 10, 20, 30$ y 50 % at. Un resultado interesante fue reportado por el grupo de Chien en 1993 [Ambrose 1993], donde vio que el campo coercitivo aumentaba con el tiempo de molido, hasta llegar a un máximo, correspondiente al momento en que comenzaba la desaparición de la señal DRX correspondiente a la fase bcc. Luego caía hasta hacerse casi nulo. En el trabajo de Chien se reportó que la temperatura de Curie aumentaba con la concentración, pero siempre a valores muy por debajo de los 1040 K del α -Fe.

En 1994 Huang, He y Wu publicaron un trabajo [Huang 1994] donde se exhiben fotos de microscopía de muy alta resolución (HRTEM). Es posible ver que en las zonas de soldadura hay cristales muy pequeños y zonas nanométricas con estructura amorfa. En ese trabajo concluyen que el mezclado se produce por interdifusión en estado sólido y que la elevación de la energía libre del sistema se debe al almacenamiento de energía en defectos de la red y en energía interfacial.

Una confirmación adicional a la progresiva incorporación del hierro en la matriz del cobre fue hecha en 1994 [Macrí 1994]⁵, en una muestra $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$. Esta incorporación se siguió por difracción de neutrones⁶ y por DRX. La desaparición del pico principal bcc observada por DRX ocurrió a las 8 horas de molido. Pero por difracción de neutrones ello aconteció a las 16 horas, si bien a las 8 horas apenas era visible un hombro. También se reportan resultados de espectroscopía Mössbauer, que,

⁵ Un detalle de estos resultados se hallan también en [Macrí 1995a].

⁶ La difracción de neutrones es muy apropiada para este caso, donde en la DRX los picos principales del α -Fe y del Cu se encuentran muy próximos y se pueden solapar por el ensanchamiento de línea producido por la disminución del tamaño de grano, propio del molido mecánico. En la difracción de neutrones el hierro es más visible que en la DRX.

en acuerdo con Jiang *et al.*, dan cuenta de la presencia de tres sitios distintos para el Fe: uno representado por un sextete ensanchado (zonas ricas en Fe), otro por un doblete (zona rica en Cu), y un singlete (posiblemente γ -Fe). Finalmente siguen, por espectroscopía Mössbauer, la evolución del sistema con la temperatura de tratamiento térmico.

A fines de 1994 fue publicado el primer trabajo sobre el efecto magnetoresistivo gigante en una aleación Fe-Cu preparada por MM [Saxena 1994]. La composición era $\text{Fe}_{15}\text{Cu}_{85}$. Ven que el efecto es mayor cuanto menor es la temperatura de medida. Realizan un tratamiento térmico a 573 K, que produce una mejora en la razón magnetoresistiva, la cual empeora si se incrementa la temperatura de tratamiento. Un trabajo de 1994 sugiere que el tratamiento térmico precipita una fase fcc rica en Fe, y que ésta es ferromagnética [Drbohlav 1994].

Algunos trabajos donde se comparan las características de aleaciones Fe-Cu con otras Co-Cu y mezclas Fe-Co en Cu se presentan en 1995 [Macrí 1995b, Elkalkouly 1995, Yermakov 1995]. En este último se presentan mediciones de magnetoresistividad en una muestra $\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{80}$ y el efecto del tratamiento térmico, que es el de disminuir la MRG.

En [Elkalkouly 1995] se presentan algunas medidas de estructura fina de absorción de rayos X (EXAFS⁷). Se encuentra que el entorno del Fe es el mismo que “ve” el Cu, con lo que se afirma que la estructura es toda fcc. Pese a las dificultades experimentales (debido a que los números atómicos del Fe y el Cu son bastante próximos) es posible concluir que no existen entornos bcc. Lo que se afirma también es

⁷ Extended X-ray Absorption Fine Structure: Es una técnica que consiste en el análisis del espectro de absorción de rayos X en zonas próximas a los bordes de absorción atómica de un elemento presente en la muestra. En el detalle de este espectro es posible observar algunas oscilaciones relacionadas con el entorno químico y topológico en que se encuentra el elemento.

que el entorno para el Cu en las muestras molidas está desordenado. También en [Crespo 1995] se presentan resultados EXAFS similares al anterior, y además se confirma la progresiva aparición de la fase bcc con la temperatura de tratamiento térmico.

Un grupo australiano publica en 1995 dos trabajos sobre las propiedades magnéticas [Ding 1995] y magnetoresistivas [Eilon 1995] de la aleación $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}$. En esos trabajos los autores explican el comportamiento magnético de la aleación por la presencia de clusters magnéticos que interactúan entre sí, y que serían superparamagnéticos. Esos clusters serían zonas ricas en Fe. Sostienen que el tratamiento térmico (a 473 K) segrega la fase alfa del hierro, a partir de átomos dispersos en la matriz fcc del Cu. Observan también que el efecto magnetoresistivo no cambia mucho con la temperatura de medida, así como tampoco hay diferencias significativas en el efecto entre la muestra “cruda” y la tratada térmicamente.

Algunos trabajos contemporáneos a esta tesis

Un grupo de Louisiana publica en 1996 ([Schilling 1996]) más resultados EXAFS, que confirman lo visto anteriormente, acerca del aleamiento a nivel atómico del Fe y el Cu. Comparan con la aleación Fe-Ag [Ma 1997], que permanece prácticamente sin reaccionar ante el trabajo mecánico.

Un grupo de Muroran reporta en [Ueda 1996] estudios de magnetización, DRX y magnetoresistividad en concentraciones de entre 10 y 90 % at., en muestras “crudas” y tratadas térmicamente a 523, 573 y 673 K. Ven que la magnetización es nula para $x = 20$ % at. y que para la muestra cruda el máximo en el efecto MRG se halla para $x = 30$ % at., pero cuando se trata térmicamente ese máximo se desplaza hacia 25 % at. También encuentran que el sistema presenta un comportamiento tipo “spin-glass” reentrante para x entre 18 y 28 %.

También en 1996 aparece un estudio por TEM del $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ [Mazzone 1996]. Encuentran una variedad de estructuras, incluso algunas con una estructura laminar, la que atribuyen a una descomposición espinodal previa al tratamiento térmico. También ven que los granos ricos en Cu tienen una concentración de Fe de un 30 %.

Ese mismo año se reporta en [Huang 1996] que el proceso de aleado mecánico en este sistema está gobernado por el “atomic shear event” y el proceso de difusión inducido por el esfuerzo constante. El trabajo se completa con otro [Huang 1998] donde los autores ven que el tamaño de grano cae a 20 nm y el contenido de Cu en los granos (aún bcc) ricos en Fe crece al 20 %. Esto hace que la fase bcc se vuelva inestable, y que esos granos ricos en Fe hagan una transformación martensítica hacia la fase fcc⁸. De esta manera quedan granos de dos clases: los fcc- $\text{Fe}_{\text{ricos}}\text{Cu}$ y los fcc- $\text{Cu}_{\text{ricos}}\text{Fe}$. El trabajo mecánico posterior promueve la interdifusión, facilitada por la similitud en el parámetro de red⁹ que adquieren los granos ricos en Fe y los ricos en Cu. Esta interpretación es compatible con los resultados de Jiang por Mössbauer y XRD.

El grupo español reporta, en 1997, algunos resultados de la caracterización por DRX y ME de muestras con $x = 5, 10$ y 20 % atómico ([Barro 1997]).

En 1998 Kaloshkin *et al.* encuentran que la presencia de oxígeno durante el molido facilita la amorfización y por ende la formación de la solución sólida [Kaloshkin 1998].

⁸ Se ha visto que la transformación martensítica baja su temperatura por adición de pequeñas cantidades de Cu a la fase bcc.

⁹ Para el $\gamma\text{-Fe}$ es 0,36467 nm y para el Cu es 0,36150 nm.

2. Preparación de las muestras

Hemos producido muestras de $\text{Fe}_x\text{Cu}_{100-x}$ en concentraciones $x = 1; 5; 10; 14,1; 17; 18,8; 20; 25; 30; 35; 40$ y 45 % atómico de hierro. Efectuamos el procedimiento que se indica a continuación: Cargamos el tambor con 1 g de la mezcla de polvos en las proporciones adecuadas a la estequiometría nominal deseada. Colocamos también 43 bolas de acero de 9 mm de diámetro. Cerramos el tambor en atmósfera de argón. Con esta carga efectuamos una molienda preliminar de 1 h a fin de asegurar que las herramientas de molido estaban recubiertas del mismo material a moler. Vaciamos el tambor y les efectuamos un “enjuague” con metanol para retirar el material en polvo suelto. Secamos con aire caliente (a menos de 100 °C). Recargamos el tambor con 6 g de la mezcla original de polvos. La relación de masas entre bolas y polvo fue de 25:1. A fin de evitar la adherencia del material a las bolas y las paredes del tambor, agregamos 0,3 cc. de metanol¹⁰. Cerramos el tambor en atmósfera de argón. Colocamos el tambor en un molino vibratorio Nissin Giken NEV-MA8 refrigerado por agua. 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. Los polvos resultantes tienen un color marrón oscuro grisáceo. En ocasiones, al abrir el tambor, el polvo acumulado en los bordes se inflamaba al entrar en contacto con el aire. Medimos el efecto magnetoresistivo para cada preparación.

En este sistema encontramos que el efecto magnetoresistivo disminuye con el tiempo de molido (ligeramente en el caso de las muestras con $x = 18,8$ y 20 %), pero es siempre observable para los tiempos investigados (20 a 150 horas). A fin de evitar incertezas como las producidas por variaciones en la frecuencia de agitación del molino

¹⁰ Esto es una práctica usual cuando se muelen materiales dúctiles. Véanse comentarios en el apéndice A.

decidimos fabricar las muestras con un tiempo que asegurara que se alcanza un estado estacionario. Por esto la línea principal de investigación sobre este sistema se basa fundamentalmente en las muestras con 75 horas de molido. Donde no se indique el tiempo de molido entenderemos que se trata de estas últimas.

3. Medidas

3.1. Magnetoresistividad

En la figura 2 vemos cuatro resultados característicos de las medidas de $\Delta\rho/\rho = \frac{\rho(1,4T) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100$ tomadas a 77 K, correspondientes a muestras con $x = 1, 10, 17$ y 45 % at. Para la primera no se ve efecto alguno. Para la muestra con $x = 10$ % se esboza una leve respuesta. Para la de $x = 17$ % el efecto es bien marcado. En el último se ve el efecto muy disminuido. En la figura 3 vemos la evolución del efecto magnetoresistivo con la concentración de hierro para las muestras con 75 horas de molido. Como se ve, el efecto aparece recién en las muestras con 10 % atómico de Fe ($\Delta\rho/\rho = 0,5$ %), para crecer hasta una concentración de 18,8 % ($\Delta\rho/\rho = 2,38$ %). Luego

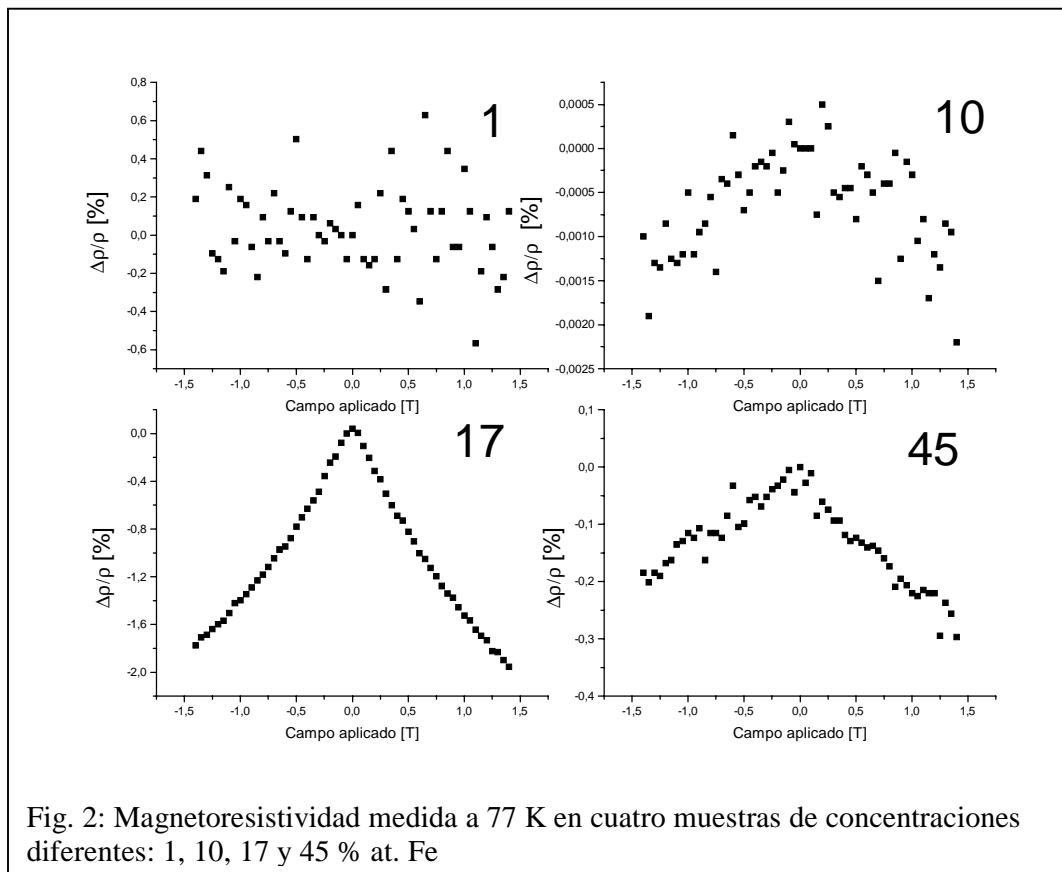
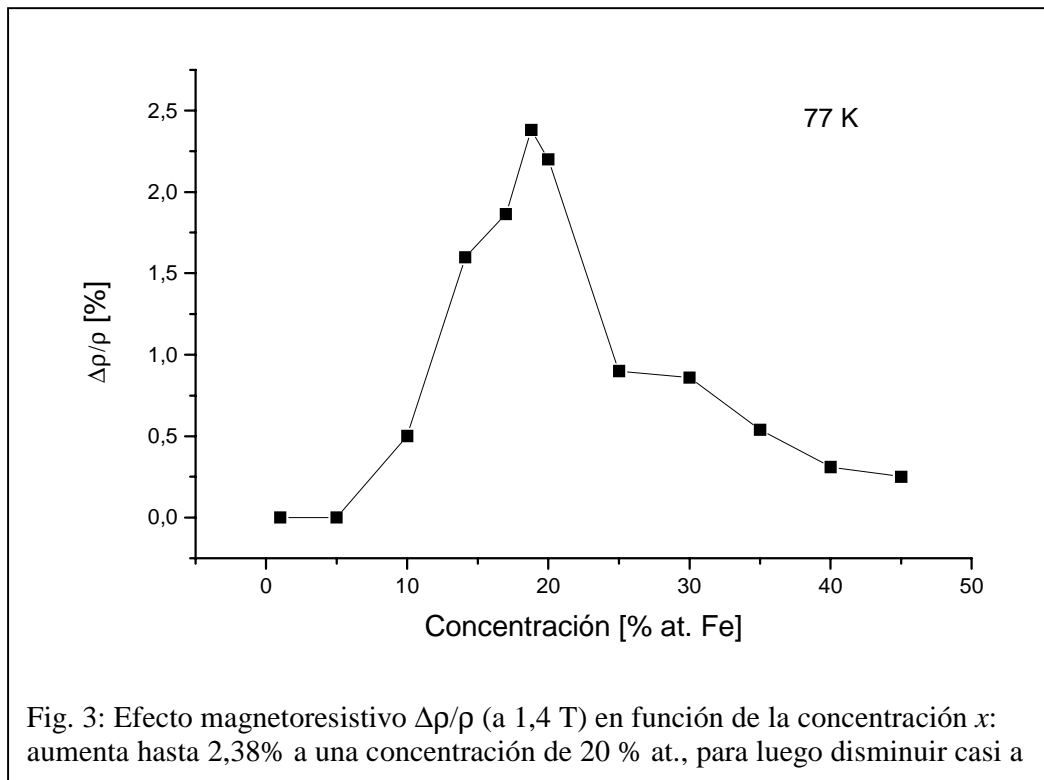


Fig. 2: Magnetoresistividad medida a 77 K en cuatro muestras de concentraciones diferentes: 1, 10, 17 y 45 % at. Fe

el efecto empieza a disminuir hasta hacerse casi nulo a la máxima concentración investigada, esto es, 45 % ($\Delta\rho/\rho = 0,25$ %). Aunque estos valores no sean tan notables como los alcanzados en los sistemas multicapas (que pueden ser tan grandes como 150 % [Levy 1994]), el efecto es isotrópico y negativo. El máximo efecto magnetoresistivo registrado, de 2,65 %¹¹, fue para muestras “crudas” de $\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{80}$ con 30 horas de molido (fig. 4).

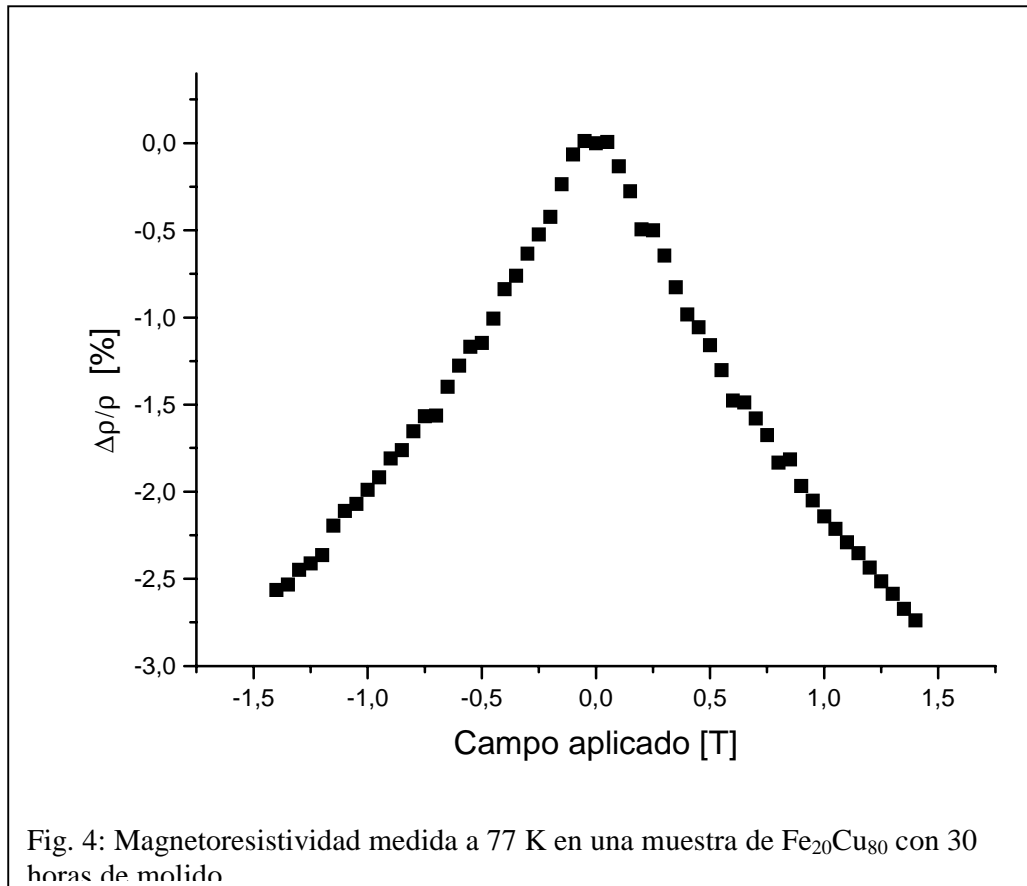
Las medidas tomadas a temperatura ambiente no muestran ningún efecto. Algunas muestras fueron medidas a 4,2 K. El efecto magnetoresistivo medido a esa temperatura fue de 7,4 % para el $\text{Fe}_{18,8}\text{Cu}_{20,2}$ y de 5 % para el $\text{Fe}_{25}\text{Cu}_{75}$, ambas a 1,35 T.



El efecto no cambia mucho con la temperatura, en contraste con los sistemas multicapas, que son fuertemente dependientes de la misma [Levy 1994]. Estos valores no son muy diferentes de los obtenidos por Wang *et al.* ([Wang 1994] para $x = 20$ % vol. Fe miden $\Delta\rho/\rho = 5,02$ % a 4,2 K y campo de 1,4 T), Saxena *et al.* ([Saxena 1994]

¹¹ Promedio de ambas ramas

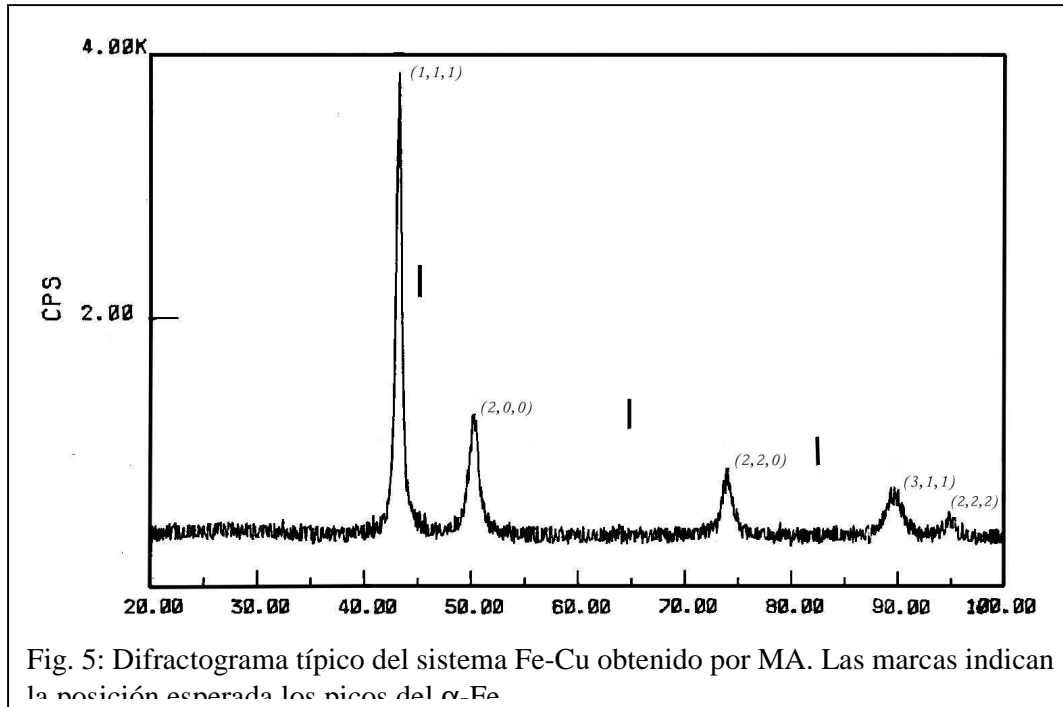
para $x = 15$ miden $\Delta\rho/\rho = 1,35\%$ a 77 K y campo de 1,5 T) y Eilon *et al* ([Eilon 1995] para $x = 25$ miden $\Delta\rho/\rho$ de entre 1,2 % a 1,6 % para temperaturas entre 50 y 300 K, con un campo de 1,4 T); y probablemente menores a los de Ueda *et al* ([Ueda 1996] para $x = 30$ miden $\Delta\rho/\rho = 0,8\%$ a temperatura ambiente, con campo de 1,5 T)¹².



¹² Algunos de estos valores fueron estimados de las gráficas presentadas en los trabajos mencionados.

3.2. Difracción de rayos X

Para la determinación de la estructura cristalina hicimos difracción de rayos X (DRX) con un aparato Rigaku y otro Phillips PW1170, ambos equipados con lámparas



de cobre.

Los difractogramas presentan todos el mismo aspecto del de la figura 5: picos muy próximos a las posiciones del Cu puro, que es fcc, ensanchados. Calculamos el parámetro de red para cada concentración. El método para obtener el parámetro de red es el siguiente: hemos hecho el cálculo sobre la base de ajustar dos lorentzianas, en la relación 2 a 1 que mantienen los dos rayos K_{α} del Cu, a cada uno de los picos distinguibles del espectro; y utilizando que la posición angular θ de cada pico está relacionada con el espaciado interplanar d_{hkl} por medio de la relación de Bragg: $m\lambda =$

$2d_{hkl} \text{ sen } \theta$, donde m es el orden del pico de difracción y λ la longitud de la onda emitida por el aparato¹³. Como además d_{hkl} está relacionado con el parámetro de red a por

$$d_{hkl} = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

(1),

con h , k y l los índices de Miller,

entonces graficando d_{hkl} vs.

$(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})^{-1}$, la pendiente de esa

gráfica nos da el valor medio del

parámetro de red sobre todos los

picos discernibles. Del análisis

preliminar de estas medidas hemos descartado el pico (111)¹⁴, ya que tanto su ancho

como su posición angular diferían de los otros picos. Sistemáticamente los corrimientos

en el espaciado son menores para el pico (111)¹⁵; así como el ancho del mismo, que se

presenta más angostado que el resto. Hemos optado por el cálculo con el resto de los

picos, debido a que los puntos en la gráfica propuesta se presentan bastante alineados

entre sí, lo que no es el caso del pico (111). De todas maneras, el comportamiento con la

concentración es similar para el parámetro de red calculado de ambas maneras¹⁶ (ver

figura 6). Suponemos que el hecho que el pico (111) sea más angosto puede deberse a

que hay más planos de red en esa dirección que en las otras, y que el corrimiento del

espaciado sea menor puede estar indicando alguna clase de anisotropía, que tal vez se

deba a que los cristales estén constreñidos a crecer más en dos dimensiones.

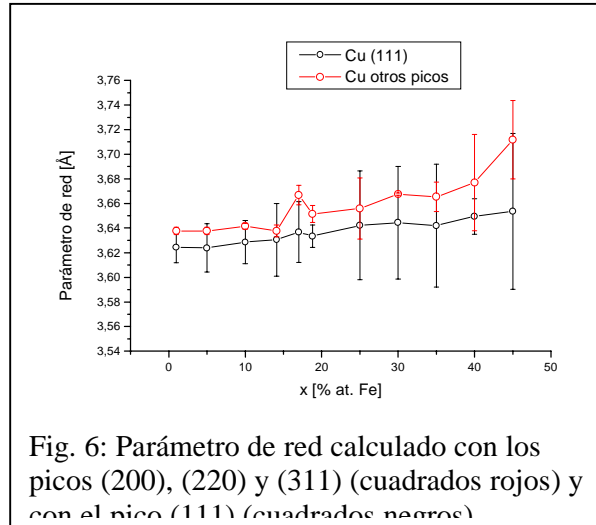


Fig. 6: Parámetro de red calculado con los picos (200), (220) y (311) (cuadrados rojos) y con el pico (111) (cuadrados negros)

¹³ Para nuestros cálculos utilizamos $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, que corresponde al rayo $K_{\alpha 1}$ y $m = 1$.

¹⁴ Y por ende, el (222).

¹⁵ La diferencia promedio entre ambos parámetros es de 0,2193 nm

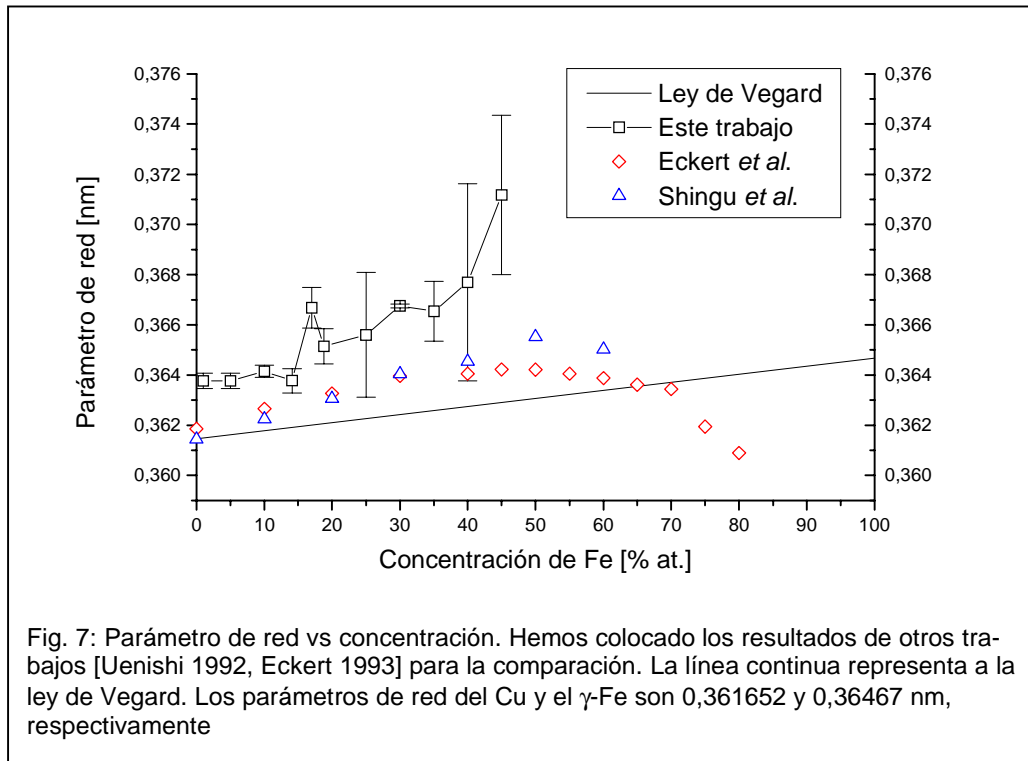
¹⁶ Para el parámetro de red calculado con el pico del Cu (111) hemos utilizado directamente la relación 1.

Como vemos en las figuras 6 y 7, el parámetro de red aumenta con la concentración de Fe. Los puntos experimentales se encuentran (fig. 7) por encima de lo previsto por la ley de Vegard para una mezcla simple:

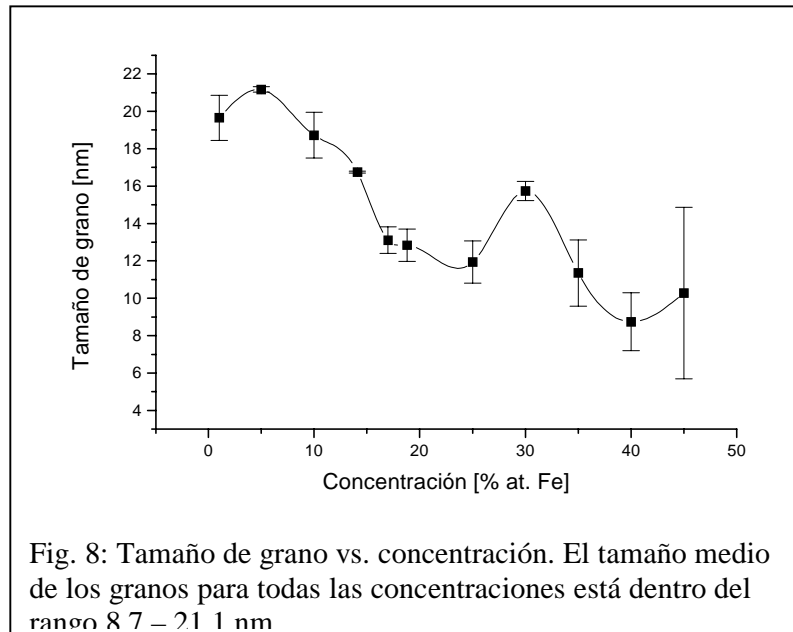
$$a = ca_{Fe} + (1-c)a_{Cu},$$

donde c es la fracción atómica relativa y a_{Fe} y a_{Cu} los parámetros de red del hierro y el cobre respectivamente.

Este resultado ha sido adscrito a efectos de magnetovolumen [Yavari 1992], y no a un problema de tamaños, debido a que los átomos de hierro tienen un volumen similar a los del cobre. Nuestros resultados son ligeramente mayores que los de otros autores, aunque el comportamiento es similar. Que el parámetro de red sea un poco mayor a lo reportado en los otros trabajos puede ser debido a la presencia de carbono, el



cual se manifestará al hacer el tratamiento térmico de las muestras (ver capítulo II). Este carbono proviene de la descomposición del agente antiadherente utilizado¹⁷. No hay evidencia de la formación de carburos en los difractogramas de las muestras molidas (eso ocurrirá cuando se haga el tratamiento térmico). También es posible que en los otros trabajos el parámetro de red haya sido calculado utilizando exclusivamente el pico



(111), con lo cual el acuerdo es muy bueno¹⁸.

Tamaño de grano:

Para el cálculo de los tamaños de grano utilizamos el conocido método del ancho integrado¹⁹. De allí obtuvimos que el tamaño medio de los granos de la aleación está en un rango de 8,7 a 21,1 nm, como se ve en la figura 8. También se ve que hay una caída en el tamaño con la concentración. Las tensiones varían, con un máximo de 0,3 % para

¹⁷ CH₃OH (metanol)

¹⁸ No es el caso del parámetro de red calculado en [Uenishi 1992], donde toman el pico (220) para ese cálculo.

¹⁹ [Klug 1974], página 661

la muestra con 40 % de Fe. Estos valores concuerdan con los de la literatura²⁰ [Eckert 1993].

3.3. Resistividad

Medimos la resistividad a 77 K, también con el método de las cuatro puntas. Como vemos en la figura 9, la resistividad aumenta con la concentración de hierro, según la regla de Nordheim. Ésta es una ley empírica que sigue la resistividad de una mezcla de soluto A de concentración x con un solvente B de concentración $100 - x$:

$$\rho \propto x(100-x) \quad (2)$$

Esta regla es bastante general, aunque se aplica a las mezclas de metales de transición con metales nobles con la salvedad que pueden aparecer anomalías. Estas anomalías se reflejan como desviaciones de la regla. Estamos interesados en ver el comportamiento “grueso” del sistema, y vemos que la regla aplica bastante bien, con lo

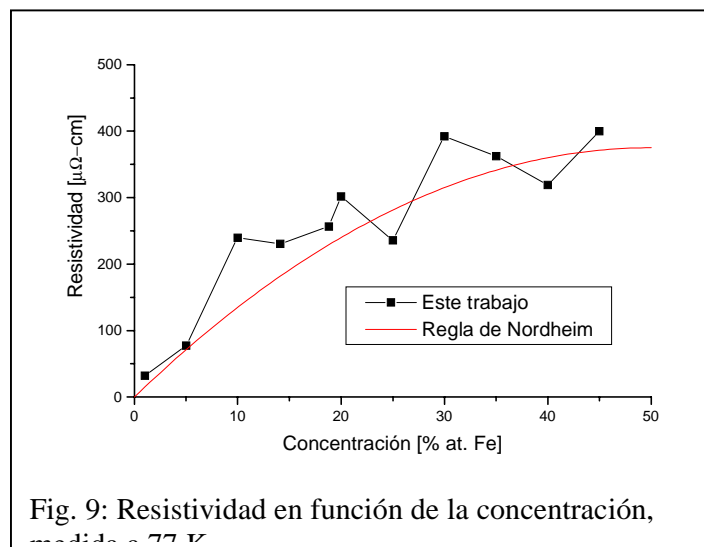
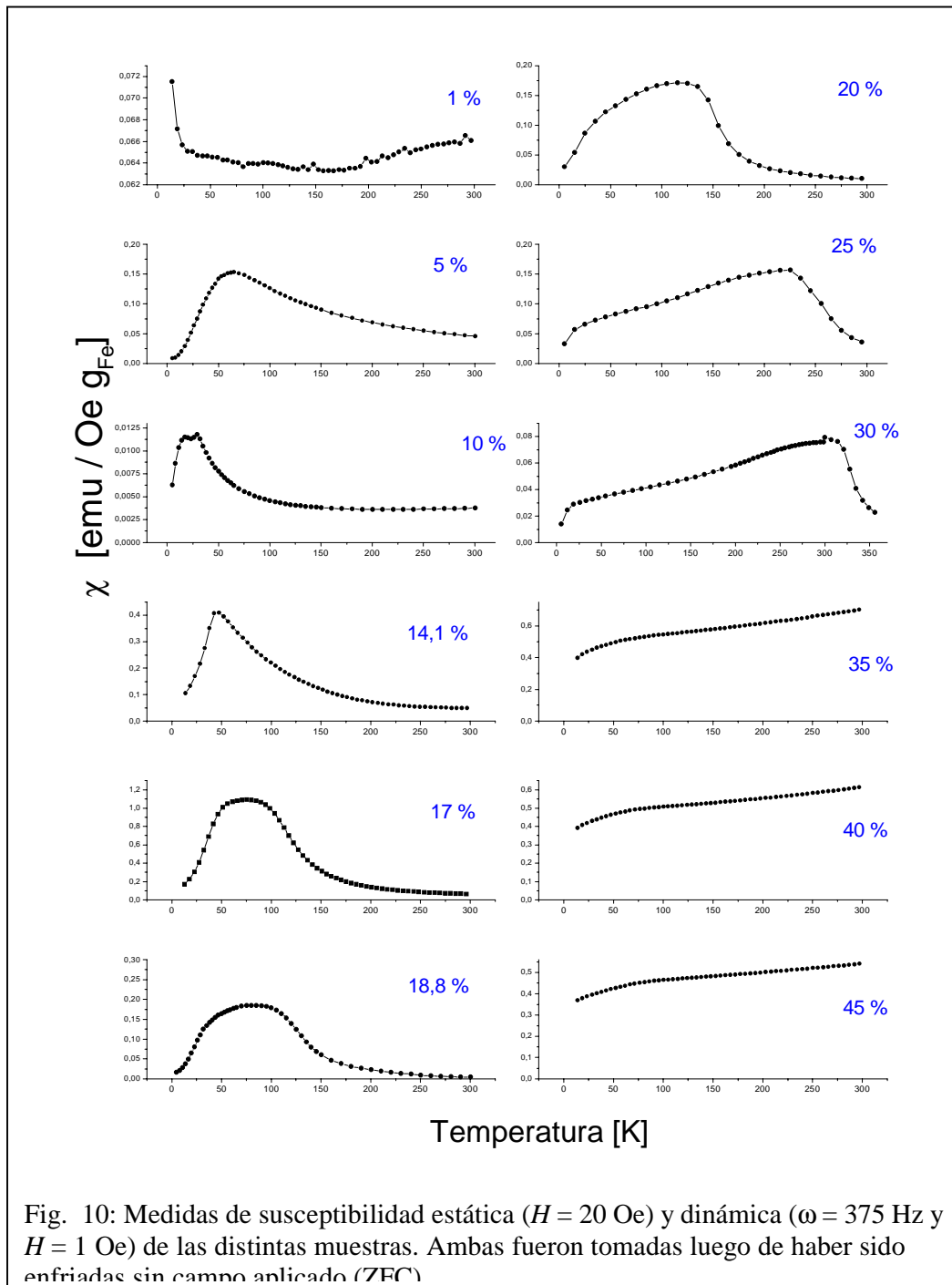


Fig. 9: Resistividad en función de la concentración, medida a 77 K

que podemos concluir que nuestras aleaciones constan de “impurezas” o entes dispersores dispuestos aleatoriamente en la matriz provista por el elemento mayoritario.

3.4. Medidas de susceptibilidad magnética

²⁰ En esa referencia, para la muestra Fe₃₀Cu₇₀, el tamaño de grano reportado es ≈ 13 nm y la tensión media cuadrática ≈ 0,3 %



Hemos efectuado medidas de magnetización vs. temperatura de algunas muestras con un SQUID (Dispositivo superconductor de interferencia cuántica)²¹ marca Quantum Design a bajo campo (20 Oe); y de susceptibilidad de las otras muestras con

²¹ Ver apéndice C.

un susceptómetro marca LakeShore 7130 (con campos oscilantes aplicados de 1 y 10 Oe de amplitud RMS). Con el primero hemos obtenido la susceptibilidad estática M/H de algunas muestras, y con el segundo la susceptibilidad dinámica $\partial M/\partial H$. Como vemos, las medidas son conceptualmente diferentes, pero para las zonas donde M varía suavemente con H son aproximadamente iguales. En la figura 10 vemos las medidas de susceptibilidad estática y dinámica tomadas. La muestra con $x = 1\%$ presenta una caída en la susceptibilidad desde 13 K, que es la temperatura mínima alcanzable por el susceptómetro. Las muestras con $x = 5, 14,1, 17$ y $18,8\%$ muestran un comportamiento bastante similar a bajas temperaturas, con una caída hacia $T = 0$ K cóncava hacia arriba. La susceptibilidad para $x = 20\%$ no tiene un comportamiento definido, y parece ser un estado transicional hacia las muestras de concentraciones mayores. A $x = 25\%$ vemos que el comportamiento es diferente: si extrapolamos a $T = 0$ K, la magnetización no es nula (la pendiente disminuye con T en la primera parte, y vemos un “hombro” a $T < 50$ K, lo que se conoce como reentrancia). En las muestras con $x = 35, 40$ y 45% ya no vemos el máximo en la susceptibilidad, pero sí es reconocible el hombro o reentrancia de la parte inferior, similar a la de $x = 25$ y 30% . Este comportamiento había sido observado en el sistema Fe-Au por Coles, Sarkissian y Taylor en 1978 [Coles 1978], y explicado en detalle en 1981 [Sarkissian 1981]. Según estos autores, el sistema se comporta así debido a que existen aglomeraciones de átomos de hierro, llamados “clusters”, los que poseen un espín neto de momento magnético grande. Estos clusters hacen que en el sistema coexistan dos interacciones magnéticas: la ferromagnética de los clusters y la RKKY²². A bajas concentraciones de soluto

²² Por las iniciales de Ruderman, Kittel, Kasuya y Yoshida. Ellos establecieron que para espines aislados unos de otros, existe una interacción efectiva modulada de largo alcance, que puede escribirse como $I_{RKKY} = \frac{A(r)}{r^3} \cos[2k_F r + \delta(r)]$.

magnético (pero no tan bajas como para que tengamos un ‘vidrio de espines’ o spin-glass canónico), el sistema consiste en una dispersión de estos clusters en un medio no magnético²³. Si el sistema fue enfriado a T próximo a 0 K, los momentos magnéticos de los clusters quedan orientados al azar, mediados por la interacción RKKY. Esto da como resultado que la magnetización a temperatura muy baja sea prácticamente cero. Al calentar el sistema, los clusters pierden progresivamente la orientación en la que habían quedado al congelarse (generado por la RKKY). Por tanto, se van viendo libres de seguir al campo aplicado y de esta manera pierden la coordinación con los otros clusters. Esto ocurre hasta un punto donde la agitación térmica hace que el momento magnético de cada cluster pierda la orientación con el campo externo. A partir de entonces, nuestra técnica de detección no puede registrar la magnetización de esos clusters, con lo que la magnetización neta baja, y eso es lo que vemos en nuestros gráficos. La caída no es abrupta, y eso puede deberse a que los tamaños de los clusters están distribuidos, con lo que los clusters más pequeños son quienes comenzarán a convertirse en superparamagnéticos²⁴ antes. Con el posterior

²³ Esta clase de sistemas es conocido como “cluster-glass” o mictomagnético. El prefijo “micto” proviene del griego y significa “mezclado”.

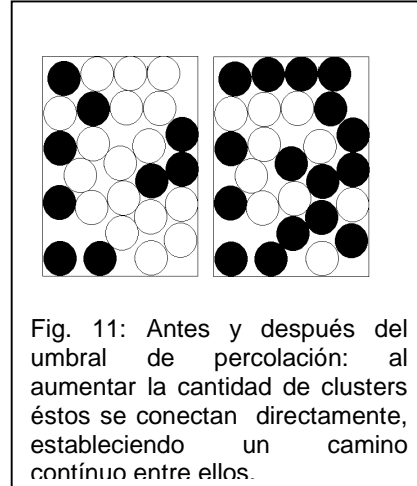
²⁴ Entendemos que para una partícula pequeña existen ejes de fácil magnetización [Mørup 1980], característicos de cada sistema. La energía anisotrópica es $E_a = KV$, donde K es la constante de anisotropía y V el volumen de la partícula. Cuando la energía térmica es del orden de esta energía, la magnetización de la partícula (en nuestro caso, el cluster) “salta” entre los ejes de fácil magnetización. En cada posición permanece un tiempo τ , definido como

$$\tau = \tau_0 e^{\Delta E/k_B T},$$

donde τ_0 es una constante del orden de $10^{-9} - 10^{-11}$ s, y

$\Delta E = KV \sin^2 \theta - HM \cos(\alpha - \theta)$, con θ el ángulo subtendido entre el eje de fácil magnetización y el momento magnético, y α el ángulo entre el eje y el campo aplicado (suponiendo la existencia de un solo eje fácil). En esta situación, cuando queremos medir la

aumento de la temperatura todos los clusters “pierden” (en el sentido de que no podemos medir) su momento magnético. Cuando la concentración de soluto magnético pasa de un cierto límite (el llamado “umbral de percolación”, C_p)²⁵ los clusters empiezan a tocarse unos con otros (ver figura 10), lo que produce que entre éstos la interacción dominante ya no sea la RKKY sino dipolar o de intercambio, o la coexistencia de ambas en la muestra. Como esto ocurre progresivamente con el aumento de la concentración, cercano a C_p tendremos muchos clusters todavía aislados, que interactúan entre sí vía la RKKY. Pero el orden ferromagnético se va haciendo dominante en la medida en que más y más clusters percolan. Para el sistema percolado es esperable un comportamiento como el visto en las



concentraciones $x \geq 25$ % at.: la magnetización es no nula para $T \approx 0$ K, lo que ocurre debido a que el o los clusters percolados tienen una magnetización remanente (que es lo que se conoce como reentrancia). Al “descongelarse”, los clusters libres se orientan con

magnetización de nuestro sistema, si nuestra técnica de medida tiene un tiempo característico mayor a τ , vamos a estar promediando la magnetización en ese tiempo. Como esta magnetización es proporcional al $\cos(\theta)$, al promediar compensamos la magnetización en una orientación con la de la orientación opuesta. El resultado es que la magnetización promedio es nula. Este fenómeno es conocido como superparamagnetismo (SPM). Esta descripción no tiene en cuenta la interacción con otras partículas, como es posible que tengamos en nuestro sistema.

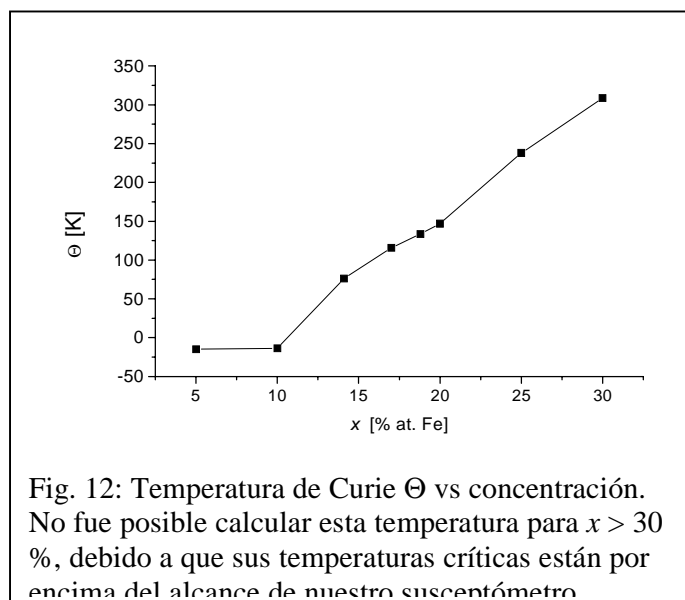
²⁵ La noción de percolación [Essam 1980] es, en principio, geométrica: se dice que, dados dos grupos de entes que forman un sistema, éste percola cuando es posible establecer un camino que conecte a todos los entes de una clase. En nuestro caso, entendemos por umbral de percolación a la concentración donde un grupo de clusters se conecta directamente, formando así un cluster macroscópico. Este cluster es susceptible de partirse en dominios, como un ferromagneto macroscópico. Con el aumento de la concentración aparecen más clusters macroscópicos, y así siguiendo. Entenderemos como percolación completa a la concentración donde no quedan clusters aislados. Nuestro caso no es estrictamente un problema de percolación de sitio, ya que dos clusters suficientemente próximos aunque no en contacto directo tendrán una interacción adicional (p.e. dipolar), por lo que entenderemos que en nuestros sistemas tenemos percolación magnética. Y así el umbral de percolación estará dado por la concentración donde cambia el carácter de la curva de susceptibilidad. Esto es dificultoso de determinar, como se comenta en el texto principal.

el campo. La respuesta al campo aplicado crece en la medida que la temperatura aumenta, al verse libres los clusters de las interacciones con sus vecinos. La susceptibilidad se incrementa notablemente, como lo hace un ferromagneto, hasta alcanzar un máximo. La longitud de correlación entre los espines aumenta, hasta hacerse muy grande comparada con el tamaño de los clusters originales (esa es la razón del pico aguzado que aparece en la medida). Luego, las fluctuaciones térmicas se hacen tan grandes que hacen que el sistema vaya dejando de seguir al campo aplicado, como vemos de la caída de la susceptibilidad con T. El orden ferromagnético descrito no lo es en el sentido de un ferromagneto canónico, donde toda la muestra tiene ese carácter. Lo que significamos es que las interacciones dominantes son la de intercambio y/o dipolar. Una medida de la interacción entre las partículas está dado por el cálculo de la temperatura de Weiss Θ a partir de la medida de la susceptibilidad. Como la ley de Curie Weiss establece que :

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta},$$

entonces, graficando la inversa de la susceptibilidad vs T y ajustando a la zona lineal

(correspondiente a las temperaturas altas) una recta, es posible determinar dicho valor. En la figura 12 vemos la temperatura de Weiss en función de la concentración de hierro, y vemos que para las concentraciones más bajas



es ligeramente negativa. Luego aumenta linealmente con la concentración. Este comportamiento nos dice que el orden predominante entre clusters es antiferromagnético para $x \leq 10$, y luego ferromagnético, con una intensidad creciente con la concentración.

Hemos supuesto que al pasar la temperatura crítica, el único efecto magnético que teníamos era el de perder la magnetización macroscópica, pero alternativamente podemos pensar en que cada cluster hace, a la temperatura crítica, una transición a un estado no magnético (o sea, que la interacción de intercambio entre cada átomo de cada cluster se ve destruida por la temperatura). No es posible sólo con esta técnica determinar si lo que ocurre es lo uno o lo otro. Sería posible ver esto haciendo una medida con una técnica de tiempo característico corto (P.E. espectroscopía Mössbauer), a una temperatura por encima de T_c , y con campo aplicado. Esta segunda causa parece improbable, ya que la interacción dominante dentro de un cluster puede ser ferromagnética, con lo que la temperatura de Curie sería más alta que las temperaturas medidas. En la Discusión volveremos sobre este punto.

Calculamos las temperaturas críticas a partir de la interpretación dada²⁶, y confeccionamos un diagrama de fases magnéticas (figura 13). Para las muestras con $x < 18,8$ % tomamos la temperatura donde la derivada primera de la susceptibilidad se anula²⁷ para medir la llamada “temperatura de vitrificación”²⁸. Para las concentraciones mayores tomamos dos temperaturas características, la del “hombro” y la de cambio entre el comportamiento ferromagnético (FM) y el paramagnético (PM). A la primera la definimos como la intersección entre las rectas que siguen a la parte superior del

²⁶ En las medidas obtenidas con el susceptómetro hemos promediado los resultados obtenidos para cada frecuencia utilizada.

²⁷ Lo definimos así para evitar la incerteza que puede aparecer en los picos redondeados, como en $Fe_{17}Cu_{83}$

²⁸ Del inglés “glassy temperature”, aunque deberíamos hablar de una temperatura de “desvitrificación”.

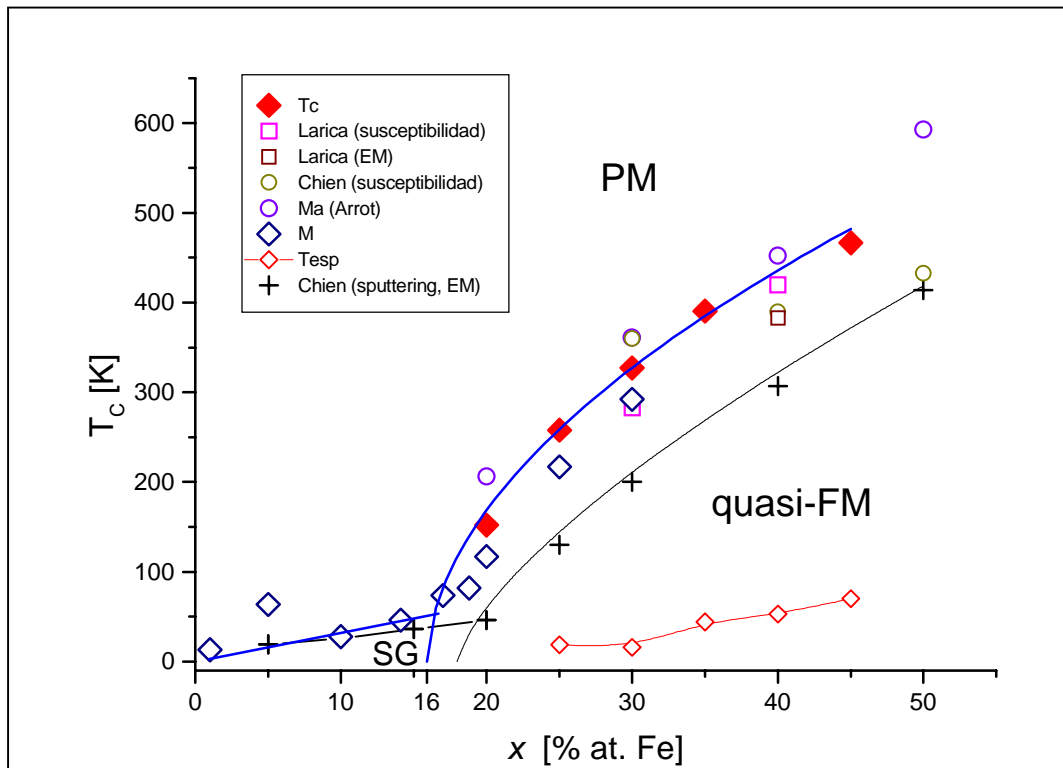


Fig. 13: Diagrama de fases magnéticas para el Fe-Cu preparado por aleamiento mecánico. PM, quasi-FM y SG indican las zonas de comportamiento paramagnético, cuasi-ferromagnético y spin-glass, respectivamente. Incluimos las temperaturas obtenidas por los grupos de Ma [Ma 1993], Larica [Monteiro 1998] y Chien [Ambrose 1993]; y a título de comparación, muestras producidas por sputtering [Chien 1986]. EM significa que las temperaturas fueron obtenidas por espectroscopía Móssbauer. Ma las obtuvo utilizando gráficos de Arrot. Nuestras temperaturas (diamantes rojos llenos) fueron obtenidas como describimos en el texto. Añadimos las temperaturas de los máximos (M, diamantes abiertos azul marino) para comparación. Las temperaturas para $x = 35$ y 45 fueron obtenidas por “hombro” (la “meseta”) y a la “subida”²⁹. Podemos mencionar que aproximadamente a

a esta temperatura se registra un máximo en la componente fuera de fase de la susceptibilidad dinámica. La segunda de estas temperaturas es la que marca el cambio en el comportamiento global del sistema. A esta temperatura la llamaremos “temperatura crítica”, si bien no sabemos si se trata de una auténtica transición FM-PM (en cuyo caso sería la temperatura de Curie), o es el paso al estado superparamagnético (en cuyo caso sería la temperatura de bloqueo). Definimos la temperatura crítica (T_C)

²⁹ Esta definición es arbitraria, pero como la existencia de un comportamiento crítico es todavía un punto controversial, nos inclinamos a hacerlo al estilo de C. L. Chien [Childress 1991].

como la temperatura a la que se anula la derivada segunda de la curva³⁰. Como podemos apreciar, las temperaturas críticas obtenidas siguen la tendencia de aquellas medidas obtenidas por espectroscopía Mössbauer en sistemas preparados por sputtering ([Chien 1986]). Las temperaturas reportadas por Ma *et al.* fueron obtenidas con gráficos de Arrot. La temperatura obtenida por el grupo de Larica es la temperatura del máximo en la susceptibilidad. Como vemos, existen ambigüedades en la definición de T_C que hacen que las temperaturas reportadas difieran. Es un hecho también conocido que las temperaturas críticas cambian según la técnica de medida, no solamente debido a un posible comportamiento superparamagnético, sino a que hay técnicas más sensibles que otras al orden de corto alcance. Una medida Mössbauer dará una temperatura de orden mayor que la de una medida de magnetización ([Mørup 1994]), y éste es un hecho experimental ([Mørup 1994, Monteiro 1998]).

La línea crítica o de cambio de fase está por encima de la de las muestras obtenidas por sputtering, lo que está indicando, en principio, una mayor homogeneidad de estas últimas. Esta homogeneidad debemos entenderla como que la composición es constante a lo largo de toda la muestra. La línea que en nuestras T_C fue utilizada, al igual que en [Sarkissian 1981] y [Chien 1986], para calcular el umbral de percolación C_p mediante la expresión:

$$T_c \propto (x - C_p)^\gamma,$$

donde tomamos sólo las temperaturas críticas de las curvas percoladas (y la de 20 %, quien no tiene un comportamiento definido) y que resultó en $C_p = 15,9 \pm 3,2$ % atómico.

Esta concentración es levemente menor al obtenido por Chien ($C_p = 18,5$ %), pero dentro

³⁰ Lo definimos así debido a la dispersión de tamaños de partículas, con posibles diferencias composicionales entre sí. Esto haría que para cada cluster haya una temperatura de Curie. Como el cambio en la curvatura es manifestación de que un comportamiento se ha impuesto sobre el otro (en este caso el ferromagnético y el paramagnético o superparamagnético), nos ha parecido adecuada la definición. Otros autores han hecho uso de la misma definición [Childress 1991].

de lo previsto en [Mydosh 1993] para una percolación magnética de carácter FM (17 %).

Si bien en algunos trabajos se utiliza la palabra “de Curie” para referirse a las temperaturas críticas (nuestras T_C), seguimos entendiendo que lo que ocurre al pasar la línea crítica es un cambio en el comportamiento magnético macroscópico, donde los momentos magnéticos ya no siguen al campo aplicado debido a las fluctuaciones térmicas. Si interpretamos que tenemos una colección de clusters superparamagnéticos, nuestra temperatura crítica es la temperatura promedio de bloqueo superparamagnético. Estaría expresando que la mitad de los clusters tiene oscilando sus espines a tiempos característicos menores a nuestro tiempo de medida, si se tratase de clusters que no interactúan entre sí. Como la parte “descendente” (para T por encima de la temperatura crítica) de una curva de susceptibilidad ZFC sería describible con una función de Langevin:

$$M = M_s L\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) ,$$

con M_s la magnetización de saturación, L la función de Langevin, μ el momento, H el campo aplicado y k_B la constante de Boltzmann. Para una distribución de tamaños y momentos tendremos una distribución de funciones de Langevin. Entonces, esa parte de la curva ZFC (también llamada “reversible”) nos está describiendo la distribución de tamaños. Los intentos por ajustar con funciones de Langevin simples a las medidas originales de magnetización versus T no fueron exitosos. Probablemente esto se deba a que el sistema está formado por partículas fuertemente interactuantes.

Un criterio que puede ayudar a dilucidar si tenemos un mictomagneto o un superparamagneto es el cálculo de una relación entre el cambio en las temperaturas críticas halladas en las medidas de susceptibilidad a distintas frecuencias (propuesto por

Mydosh³¹). Hemos encontrado que W no supera 0,027, lo que indica que el comportamiento de nuestras muestras es similar al de un mictomagneto, más que de un superparamagneto clásico (sin interacción).

³¹ Ver §III.5

3.5. Medidas Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer (EM) es una técnica resonante nuclear que permite la medición de algunos parámetros hiperfinos de un sistema que contenga el isótopo apropiado.

Hemos efectuado medidas por EM, utilizando la geometría convencional de transmisión, con una fuente de $^{57}\text{Co-Rh}$, en modo de aceleración constante y a

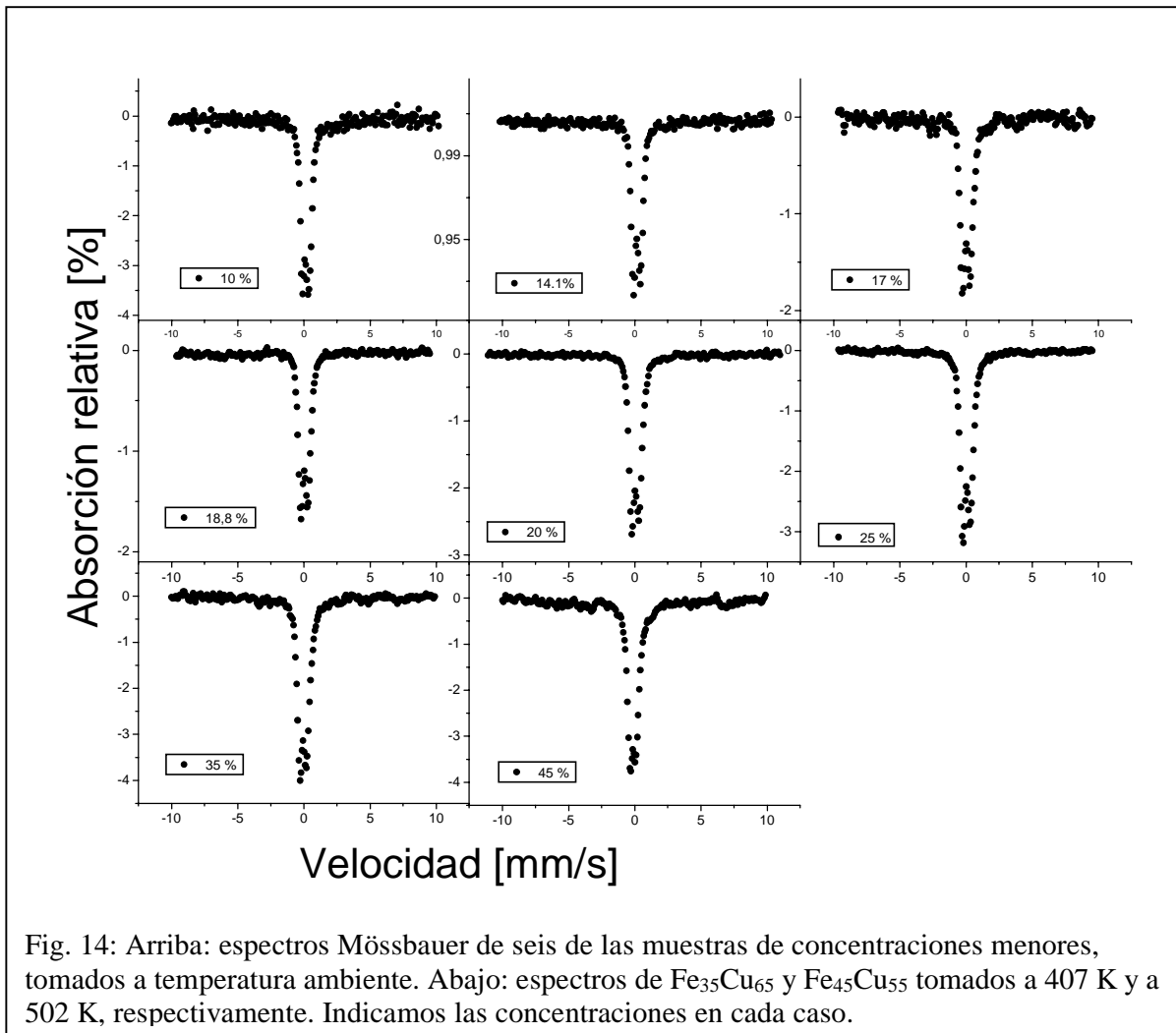
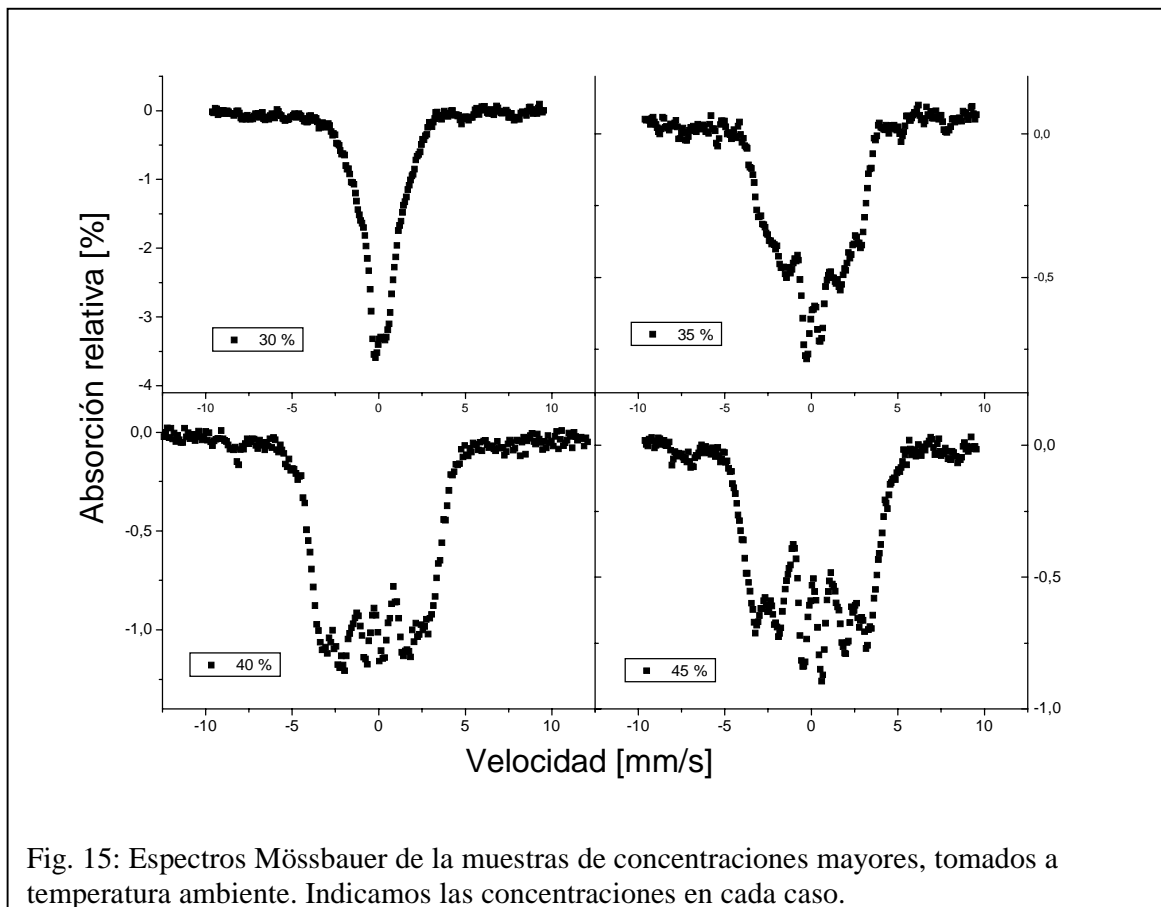


Fig. 14: Arriba: espectros Mössbauer de seis de las muestras de concentraciones menores, tomados a temperatura ambiente. Abajo: espectros de $\text{Fe}_{35}\text{Cu}_{65}$ y $\text{Fe}_{45}\text{Cu}_{55}$ tomados a 407 K y a 502 K, respectivamente. Indicamos las concentraciones en cada caso.

temperatura ambiente. Se hicieron algunas medidas a bajas temperaturas en el laboratorio del Prof. Nasu³² y en el de la Prof. Saragovi³³. En dos casos (para $x = 35$ y

³² Department of Material Physics, Universidad de Osaka, Japón

45 %) hemos efectuado medidas a altas temperaturas con un horno Austin Science modificado. Para estas dos muestras efectuamos una medida Mössbauer común, a una temperatura suficientemente alta (por encima de lo que anticipaba nuestra línea de cambio de fase en el diagrama $T-x$ del párrafo §I.3.4) que en ambos casos está por debajo de la temperaturas mínimas de precipitación de fases reportadas en varios trabajos (250 °C). Tomando cada medida de alta temperatura como referencia, medimos

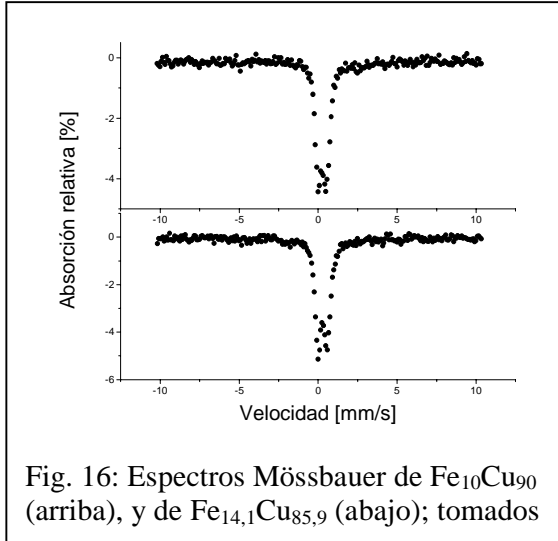


la absorción a una velocidad fija, haciendo barridos en temperatura.

En las figuras 14 y 15 podemos ver la evolución de los espectros Mössbauer con la concentración. A temperatura ambiente los espectros de concentraciones $x = 10$; 14,1; 17; 18,8; 20 y 25 % at. muestran solamente un doblete ensanchado ligeramente asimétrico. El espectro para $x = 30$ % at. es todavía un doblete, pero el ensanchamiento

³³Centro Atómico Constituyentes– Comisión Nacional de Energía Atómica

es mayor que en los anteriores. Para las concentraciones $x = 35, 40$ y 45 % at. vemos un espectro complicado, que parece ser una distribución de campos hiperfinos. En el espectro de $\text{Fe}_{35}\text{Cu}_{65}$ todavía puede haber un doblete.



Las medidas Mössbauer tomadas a 77 K (fig. 16) en las muestras con $x = 10$ y $14,1$ % muestran que el doblete permanece casi sin alteraciones; a diferencia de [Ding 1995], en donde además del doblete también se identifica un sextete y un singlete correspondientes al α -Fe y al γ -Fe, respectivamente. Como se vió en las medidas magnéticas, a esa temperatura y esas concentraciones el sistema se comporta paramagnéticamente, por lo que no es de extrañar que tengamos ese doblete.

Al medir esas mismas muestras a 4,2 K se puede ver un espectro complejo, proveniente de una distribución de campos hiperfinos (figura 17). Es posible distinguir en la medida de la muestra con $x = 40$ % una contribución a altos campos proveniente de un óxido. El espectro de $\text{Fe}_{40}\text{Cu}_{60}$, que fue medido a 15 K muestra un

comportamiento similar a los dos mencionados. El campo hiperfino promedio es de alrededor de 20 T. Este valor es comparable con los campos promedios reportados en diversos trabajos (ver Tabla 1). Larica *et al* reportan en

Autor	B_{hf} [T]	x	T [K]
Este trabajo	20	10, 14,1 40	4,2 15
[Ding 1995]	20,3	25	77
[Tie 1995]	21 24	50 60	300
[Jiang 1993]	22	50	4,2
[Crespo 1993]	22,3	51	300
[Macrí 1994]	21,84	50	300
[Monteiro 1997]	20	40	300
[Sumiyama 1983]	22	30	4,2

Tabla 1: Comparación con los campos hiperfinos medidos

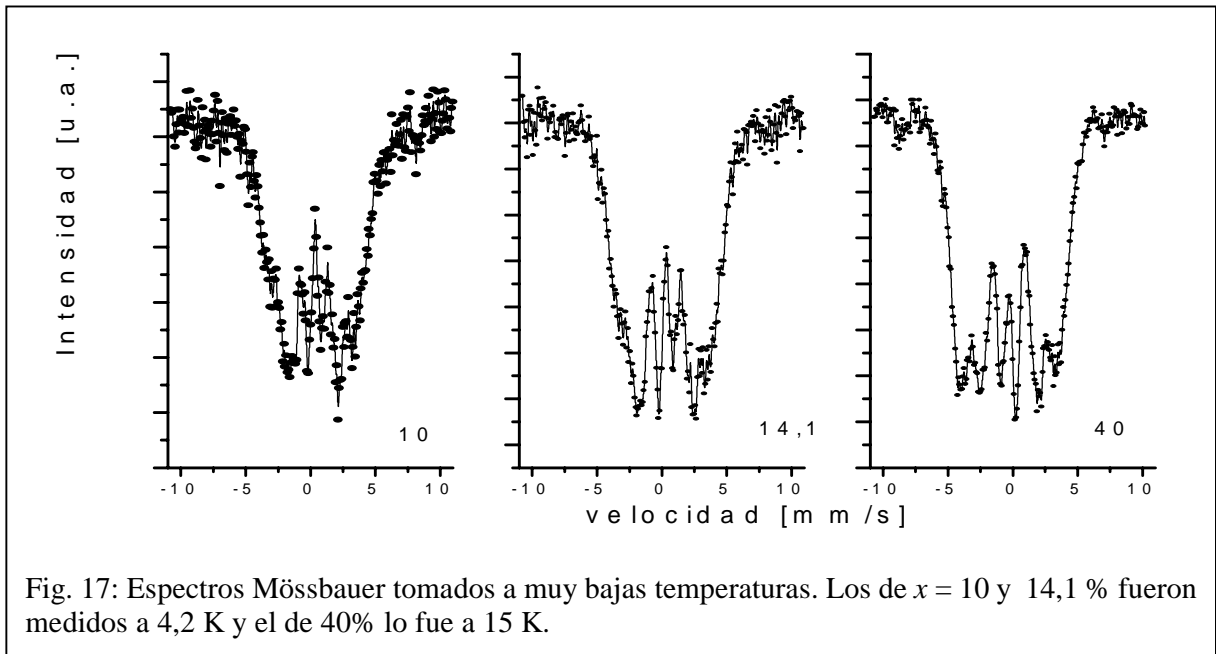


Fig. 17: Espectros Mössbauer tomados a muy bajas temperaturas. Los de $x = 10$ y $14,1$ % fueron medidos a $4,2$ K y el de 40% lo fue a 15 K.

[Monteiro 1997] un campo promedio de $13,7$ T, pero es visible en su figura 2 que una contribución importante está situada alrededor de 20 T. Este mismo campo ha sido reportado en muestras obtenidas por sputtering ([Sumiyama 1983]). Como vemos en la Tabla 1, los campos reportados corresponden a muestras de muy distinta concentración, y medidos a diferentes temperaturas.

Las dos medidas a altas temperaturas también muestran un doblete³⁴ (figura 14), con lo que vemos que los espectros complejos que presentaban a temperatura ambiente colapsan. En la figura 18 vemos el resultado de medir la absorción en función de la temperatura a una velocidad Döppler fija previamente seleccionada³⁵. El comportamiento es decreciente con T hasta llegar a un valor constante. Es notable el cambio abrupto de comportamiento de estas curvas, que sugieren que en ese punto tenemos una temperatura crítica.

³⁴ La medida de $\text{Fe}_{45}\text{Cu}_{55}$ fue realizada a una temperatura próxima a la de precipitación de otras componentes, con lo que los picos esbozados a velocidades altas pueden deberse al inicio de la precipitación de dichas fases (ver capítulo II).

³⁵ El procedimiento para seleccionar la velocidad fue el siguiente: Primero registramos en modo normal el espectro Mössbauer a temperatura ambiente y a una temperatura por encima de la T_c predicha por la línea QuasiFM - PM del diagrama de fases magnéticas de §1.3.4. Seleccionamos la velocidad en donde hubiera mayor absorción, lo que se correspondió con uno de los picos del doblete presente a altas temperaturas.

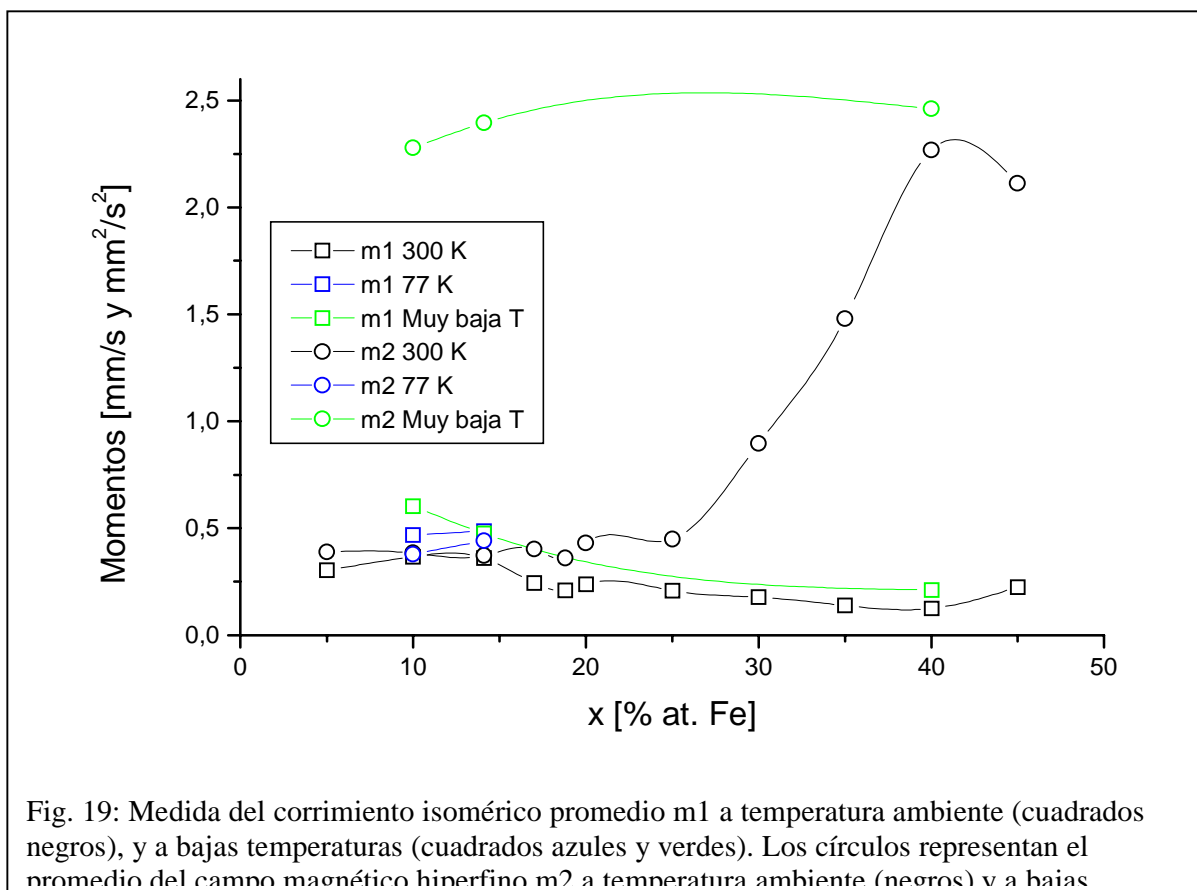
En todos los espectros sería posible la presencia de un singlete correspondiente al γ -Fe, el cual sería levemente negativo. En todos los casos, si existe, este singlete está cubierto por la presencia de las otras componentes del espectro. Debido a las dificultades que presentan al ajuste los espectros de las muestras de concentración más alta, no ha sido posible dilucidar su presencia en el sistema. En todo caso ello indicaría que, si existiera, la fracción de Fe en γ -Fe sería muy pequeña.

Para el análisis de estas medidas hemos utilizado un programa clásico de ajuste del espectro a lorentzianas (llamado ME) donde hay dobletes (o sea, los espectros de hasta $x = 20$ %). Para las muestras con 25 % de Fe o más, el ajuste a los datos experimentales fue muy malo, aún infiriendo los sitios del hierro a partir de los resultados obtenidos en las muestras tratadas térmicamente³⁶. En las muestras tratadas térmicamente el desorden es menor, y sitios que estaban tal vez esbozados en el espectro de las muestras “crudas” pudieron dar una señal más intensa debido a que crecieron en importancia relativa. Entonces, para las concentraciones de $x = 25$ % atómico o más hemos calculado el corrimiento isomérico δ y el ensanchamiento magnético promedios, por medio de un programa que mide los momentos estadísticos

de los espectros Mössbauer. El programa toma en cuenta una región de referencia (los

³⁶ Ver §II.3.5

canales de donde debe tomar el fondo), y la zona donde se encuentran los picos de absorción del espectro para calcular los momentos de diverso orden de la distribución. El momento de primer orden mide cuánto se aparta del canal de velocidad cero el centro de masa del espectro de absorción en conjunto, dando así una medida del corrimiento isomérico del sistema como un todo (es decir, correspondería a un promedio ponderado del corrimiento isomérico de cada subespectro). El momento de segundo orden mide cuán expandido está el espectro, tomando como origen el corrimiento isomérico promedio calculado. De esta manera, en ausencia de un modelo apropiado para el ajuste, disponemos de un parámetro que permite cuantificar la expansión espectral a velocidades mayores. El momento de segundo orden m_2 reflejará así la aparición y



El corrimiento isomérico δ muestra un comportamiento decreciente con la concentración. Alcanza un valor máximo de 0,29 mm/s para la muestra con $x = 14,1 \%$. Luego δ disminuye. En general, los valores obtenidos son altos en comparación con los reportados en [Chien 1986]. Agregamos en la figura los valores obtenidos del ajuste en las muestras medidas a alta temperatura.

Hemos analizado el comportamiento de δ con la concentración. Con este fin consideramos que el corrimiento isomérico tiene una parte local (δ_l), debida al entorno químico inmediato al átomo; y otra no local (δ_{nl}), debida a la influencia del resto de los átomos:

$$\delta(c) = \delta_l(c) + \delta_{nl}(c)$$

Ambas partes son función de la fracción atómica c . La parte local debe reflejar la configuración de vecinos hierro y cobre. Consideramos entonces que esta parte es una función decreciente de la concentración, con la siguiente forma:

$$\delta_l(c) = [12 - n_{Fe}(c)] \cdot 0,016,$$

con n_{Fe} el número medio de vecinos

hierro. El valor de 0,016 mm/s corresponde al δ para un átomo de Fe con un único vecino Cu en la primera esfera de coordinación, medido respecto al α -Fe [Shenoy 1978]. Cada átomo de hierro agregado disminuirá el corrimiento isomérico hasta hacerlo aproximadamente nulo cuando todos los átomos vecinos sean hierros.

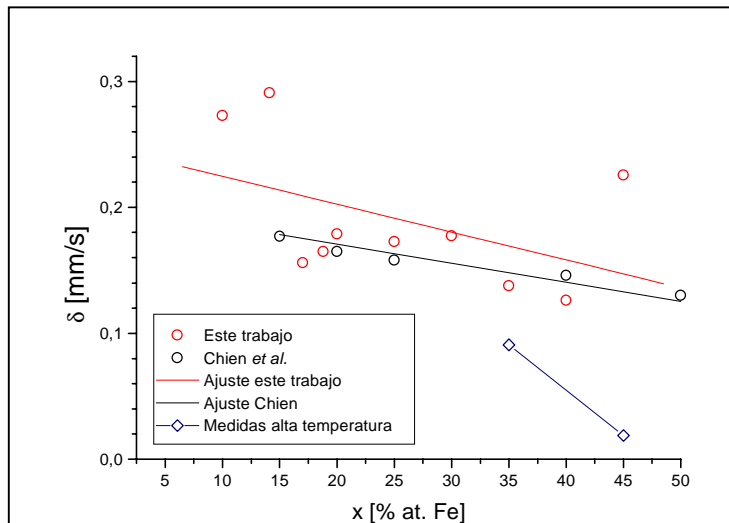


Fig. 20: Corrimientos isoméricos de nuestras muestras (círculos rojos) y las de Chien (círculos negros), con los respectivos ajustes (líneas). El acuerdo entre ambas es bueno. En azul incluimos los corrimientos isoméricos de

Suponiendo una distribución binomial (solución sólida aleatoria) el número medio $n_{Fe}(c)$ es simplemente la concentración relativa multiplicada por 12. Así, la parte local será:

$$\delta_l = 0,192 (1-c).$$

La parte no local es una función creciente de la concentración relativa, con las condiciones:

$$\begin{aligned}\delta_{nl}(0) &= 0 \\ \delta_{nl}(1) &= 0,063\end{aligned}$$

donde el último valor es el corrimiento isomérico que debiera tener una muestra cuando la muestra es completamente hierro fcc³⁷, asumiendo una variación lineal. Así, la parte no local del corrimiento isomérico será:

$$\delta_{nl} = 0,063 \cdot c$$

Combinando ambas llegamos a que

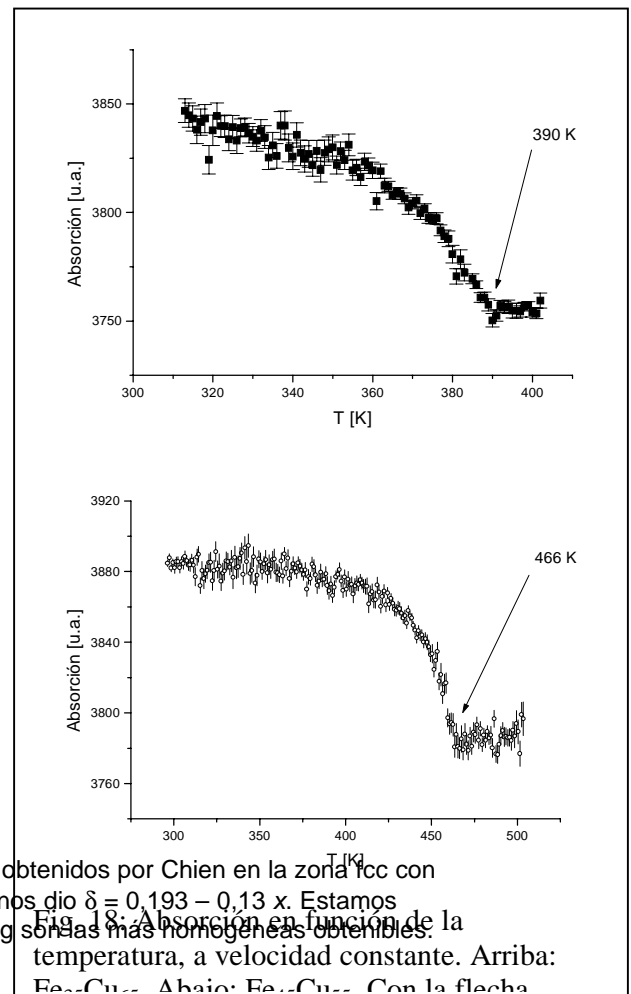
$$\delta(c) = 0,192 - 0,13 \cdot c$$

Ajustando los corrimientos isoméricos de nuestras muestras a una recta, obtenemos

$$\delta(c) = 0,247 - 0,22 \cdot c,$$

en razonable acuerdo con las medidas de Chien (ver fig. 19). Debemos destacar que a las concentraciones donde el efecto magnetoresistivo es mayor ($17 \leq x \leq 40$), nuestros corrimientos isoméricos siguen muy

³⁷ Para calcular este valor ajustamos los corrimientos obtenidos por Chien en la zona fcc con una recta y extrapolamos a 100 % atómico. El ajuste nos dio $\delta = 0,193 - 0,13 x$. Estamos asumiendo que las muestras producidas por sputtering son las más homogéneas obtenibles.

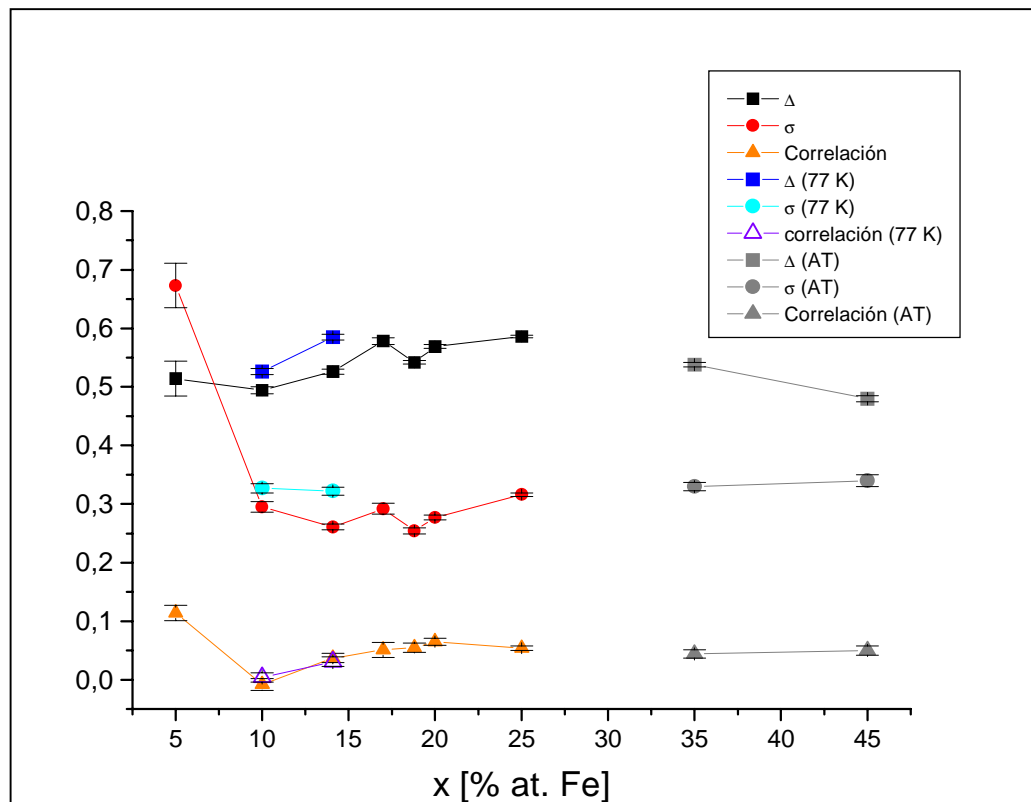


bien a la recta ajustada con los valores de Chien *et al.* Podemos afirmar entonces, dado que el corrimiento isomérico es una medida del entorno químico, que nuestras muestras son ligeramente más inhomogéneas que las obtenidas por sputtering.

Al medir a bajas temperaturas $\langle\delta\rangle$ alcanza valores más elevados. El corrimiento isomérico para $\text{Fe}_{10}\text{Cu}_{90}$ es de 0,57 mm/s, y decrece con la concentración. Los valores más altos pueden deberse exclusivamente al corrimiento Döpler de segundo orden.

El momento de segundo orden m_2 sugiere que el campo magnético hiperfino promedio es aproximadamente nulo hasta $x = 25\%$, a partir de donde crece en forma aproximadamente lineal (fig. 19). A muy bajas temperaturas B_{hf} se mantiene aproximadamente constante con la concentración.

Podemos explicar el comportamiento del campo magnético hiperfino con la concentración y la temperatura pensando que, si se trata de pequeñas partículas con un cierto momento magnético (producido esencialmente por el hierro), en la medida en que se encuentran próximas unas con otras se acoplan magnéticamente (vía la interacción de



Leandro M Fig. 21: Desdoblamiento cuadrupolar Δ (en mm/s), ancho de la distribución σ (adimensional) y factor de correlación (adimensional) para las muestras medidas a temperatura ambiente, a 77 K y a temperatura alta (AT), según el ajuste con

intercambio o la dipolar). Esto impide la rotación de sus momentos, que es causada por la agitación térmica. Para cada temperatura este acoplamiento ocurre para una cierta concentración, ya que a menores x las partículas no se encuentran suficientemente cerca para acoplarse, por lo que les es más fácil relajar superparamagnéticamente³⁸. Según las medidas a temperatura ambiente, este acoplamiento ocurre a partir de $x \approx 25\%$. Para ser más precisos, a temperatura ambiente esas partículas (que pueden ser los clusters de los que hemos hablado antes, o bien clusters en contacto) son suficientemente grandes como para que dejen de ser “paramagnéticas”. Los clusters en las muestras $\text{Fe}_{10}\text{Cu}_{90}$ y $\text{Fe}_{14,1}\text{Cu}_{85,9}$ son lo suficientemente pequeños o están tan alejados entre sí como para que el espectro Mössbauer continúe colapsado a 77 K. A muy bajas temperaturas vemos que las magnitudes de B_{hf} de los tres espectros medidos son prácticamente los mismos: podemos pensar que no hay un cambio sustancial en la composición y/o morfología de los clusters. Y que efectivamente el aumento del campo con la concentración se debe al acoplamiento entre clusters, ya que la tendencia es a alcanzar el valor de muy bajas temperaturas, que es el del cluster “congelado” magnéticamente. Esta interpretación es reforzada por las medidas obtenidas a altas temperaturas de $\text{Fe}_{35}\text{Cu}_{65}$ y de $\text{Fe}_{45}\text{Cu}_{55}$. El ajuste de estos dobletes da como resultado parámetros hiperfinos consistentes con los de los dobletes de concentraciones más bajas medidos a temperatura ambiente. Los corrimientos isoméricos de los primeros quedan por debajo de la tendencia de los obtenidos en los segundos (ver figura 20), debido esencialmente al corrimiento Döppler térmico de las líneas.

El desdoblamiento cuadrupolar Δ de los dobletes crece ligeramente con la concentración, como podemos ver en la figura 21. Su valor está en un rango que va de 0,514 a 0,586 mm/s, con un valor medio de $0,544 \pm 0,035$ mm/s. Este valor es

³⁸ Ver parágrafo § 4

comparable con el reportado en [Ding 1995] ($\Delta = 0,49$ mm/s) y en [Monteiro 1997] ($\Delta = 0,51$ mm/s), mayor al obtenido por Elkakouly *et al* ([Elkakouly 1995], $\Delta = 0,36$ mm/s) y menor al mostrado en [Macr 1994], ($\Delta = 0,95$ mm/s). Estos valores corresponden a muestras de diferentes concentraciones. El aumento de Δ con la concentración ocurre a pesar del aumento del parámetro de red, y puede ser debido a un ligero enriquecimiento en Fe de los entornos de la sonda. Como Δ es una medida de la distorsión del entorno de primeros vecinos respecto a uno cbico³⁹, este aumento indicaría que los primeros vecinos hierro son un poco menores o mayores que cuatro (o seis). Del ajuste de los dobletes con una distribución voigtiana (una distribución gaussiana de líneas lorentzianas⁴⁰) también obtuvimos el ancho de la distribución σ y el factor de correlación entre Δ y δ . El ancho de la distribución se mantiene dentro de un valor $\sigma = 0,34 \pm 0,15$, lo que indica que no hay una gran dispersión en los sitios, en otras palabras, que los entornos son bastante parecidos para cualquiera de los átomos de hierro. El factor de correlación se mantiene positivo, lo que está diciendo que Δ cambia en el mismo sentido que δ . Las dos medidas a 77 K muestran el mismo comportamiento que las medidas a temperatura ambiente. El desdoblamiento cuadrupolar es levemente más grande, como se espera para una medida a menor temperatura. Las medidas a altas temperaturas de Fe₃₅Cu₆₅ y de Fe₄₅Cu₅₅ tienen parámetros σ y de correlación similares a los dobletes de menor concentración, como vemos en la figura 21. Esta es otra indicación de que las muestras de mayores concentraciones pueden tener clusters de tamaño similar a las de bajas concentraciones.

³⁹ Δ , que es proporcional al gradiente del campo eléctrico, tiene que anularse tanto para cero u ocho (doce) vecinos hierro en una red bcc (fcc). Por tanto, Δ debe tener un comportamiento parabólico, con su máximo para cuatro – cinco (seis – siete) vecinos hierro.

⁴⁰ Las líneas lorentzianas corresponden al proceso de absorción resonante nuclear, que es la base del efecto Mssbauer. Al usar una distribución voigtiana estamos asumiendo que los sitios de la sonda Mssbauer (el ⁵⁷Fe) se encuentran distribuidos gaussianamente

Podemos resumir en que lo visto por espectroscopía Mössbauer nos habla de un sistema de clusters ricos en hierro de concentración aproximadamente constante, los cuales a bajas temperaturas producen espectros magnéticamente desdoblados con un campo promedio de 20 T. A concentraciones menores al 25 % estos clusters son superparamagnéticos a temperatura ambiente. A concentraciones mayores, o bien tenemos “grumos” de clusters de tamaño fijo, que están acoplados directamente (con interacción de intercambio y/o dipolar), o bien clusters de tamaño creciente con la concentración. En cualquiera de los dos casos el efecto es el de “ralentizar” el salto de su espín entre sus ejes fáciles. Un incremento en la temperatura vuelve a desacoplarlos.

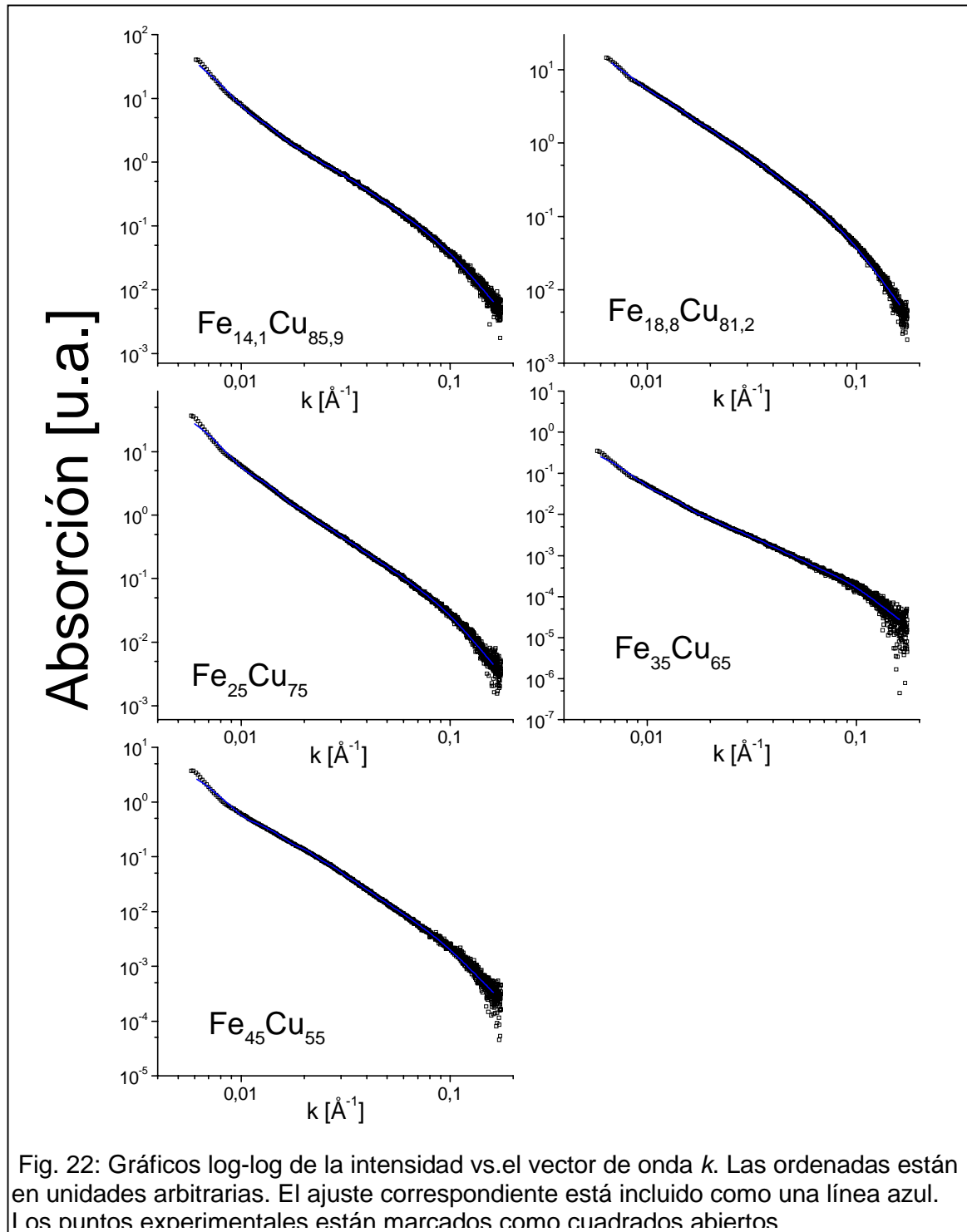
Esta interpretación explica también por qué los valores del campo hiperfino medidos por otros autores son bastante similares entre sí, a pesar de las diferencias en la concentración de hierro global.

3.6. Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)

En esta sección daremos cuenta de los resultados obtenidos por medio de la dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS). Los principios de la misma serán desarrollados en el Apéndice B. Esta técnica nos permitió determinar la microestructura de las aleaciones. Realizamos las medidas en el Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas), en la estación SAXS. Colocamos las muestras en un portamuestras (10 mm por 3 mm, con un espesor de 0,4 mm) y las envolvimos en cinta plástica. Tomamos las medidas en geometría de transmisión con un detector sensible a la posición vertical. Efectuamos los registros con dos longitudes de cámara: larga (1,5 m) y corta (0,6 m), esta última con un cortador de haz ancho. Esto nos permitió registrar las regiones $0,0052 < k < 0,2$ y $0,2 < k < 0,45 \text{ \AA}^{-1}$. Los espectros corregidos registrados con la cámara de 0,6 m presentan una fuerte dispersión alrededor de $k \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ debida al Kapton, con lo que no fue posible efectuar una buena sustracción de la dispersión parásita. Pero sí indican que la ley de Porod continúa en este rango de k sin ninguna otra característica adicional.

Los espectros (fig. 22) muestran un decrecimiento suave con k en todo el rango medido, como así también un decrecimiento de la intensidad con la concentración de Fe. Se ve que a valores de k grandes (región de Porod) los espectros siguen una ley k^{-4} , tanto en los tomados con cámara larga como corta (ver fig. 23). Esto indica que las interfaces de las inhomogeneidades son marcadas y que el sistema puede ser considerado como particulado y tridimensional.

Los gráficos de Guinier ($\ln(I)$ vs. k^2) son cóncavos para todas las medidas (ver fig. 24) indicando polidispersidad, es decir, que no existe una longitud característica única para las inhomogeneidades composicionales, excepto para k pequeños, donde vemos que la pendiente es acotada. Esta recta nos permite estimar un



valor del radio de giro R_g , que asumiendo inhomogeneidades esféricas está relacionada con el radio R a través de $R = \sqrt{5/3}R_g$. Este radio oscila entre 33,7 y 45,0 nm y asumimos que está relacionado con dispersiones no deseadas originadas en las

imperfecciones de la superficie macroscópica de la muestra [Roth 1977, Liu 1978].

Descartamos en nuestros análisis una contribución de los poros de los granos de polvo resultantes⁴¹. Una estimación grosera del tamaño de los poros conduce a una longitud de alrededor de 360 nm, si consideramos que los granos macroscópicos tienen un tamaño característico de 1 μm. Estas longitudes están muy por fuera de nuestro rango de detección.

De los comportamientos en las zonas

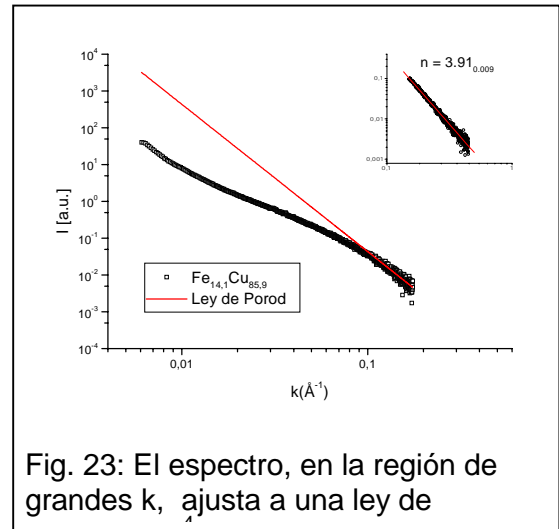


Fig. 23: El espectro, en la región de grandes k, ajusta a una ley de

de Porod y Guinier inferimos que la aleación está constituida por una colección de objetos que dispersan distribuidos en una matriz. Podemos relacionar la dispersión, en el

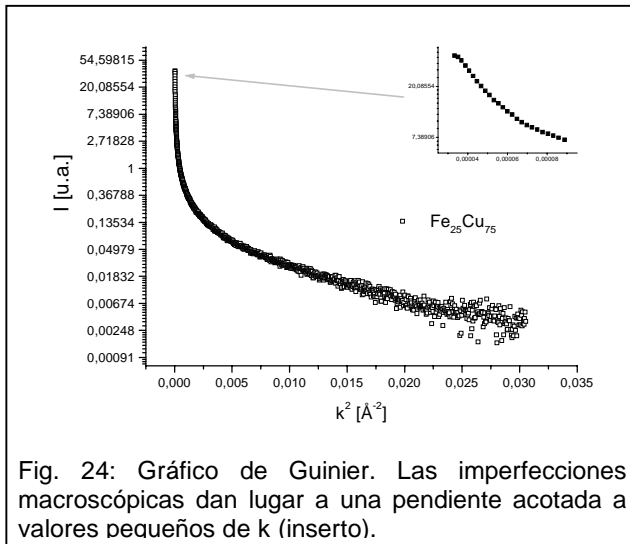


Fig. 24: Gráfico de Guinier. Las imperfecciones macroscópicas dan lugar a una pendiente acotada a valores pequeños de k (inserto).

espacio recíproco, con una distribución volumétrica de partículas a través de:

$$I(k) = \int_0^{\infty} \langle F^2(kR) \rangle D_v(R) dR$$

donde $F(kR)$ es el factor de forma de las inhomogeneidades y $D_v(R)$ es la distribución volumétrica. Asumimos conocido el factor F para determinar D_v . Utilizamos un

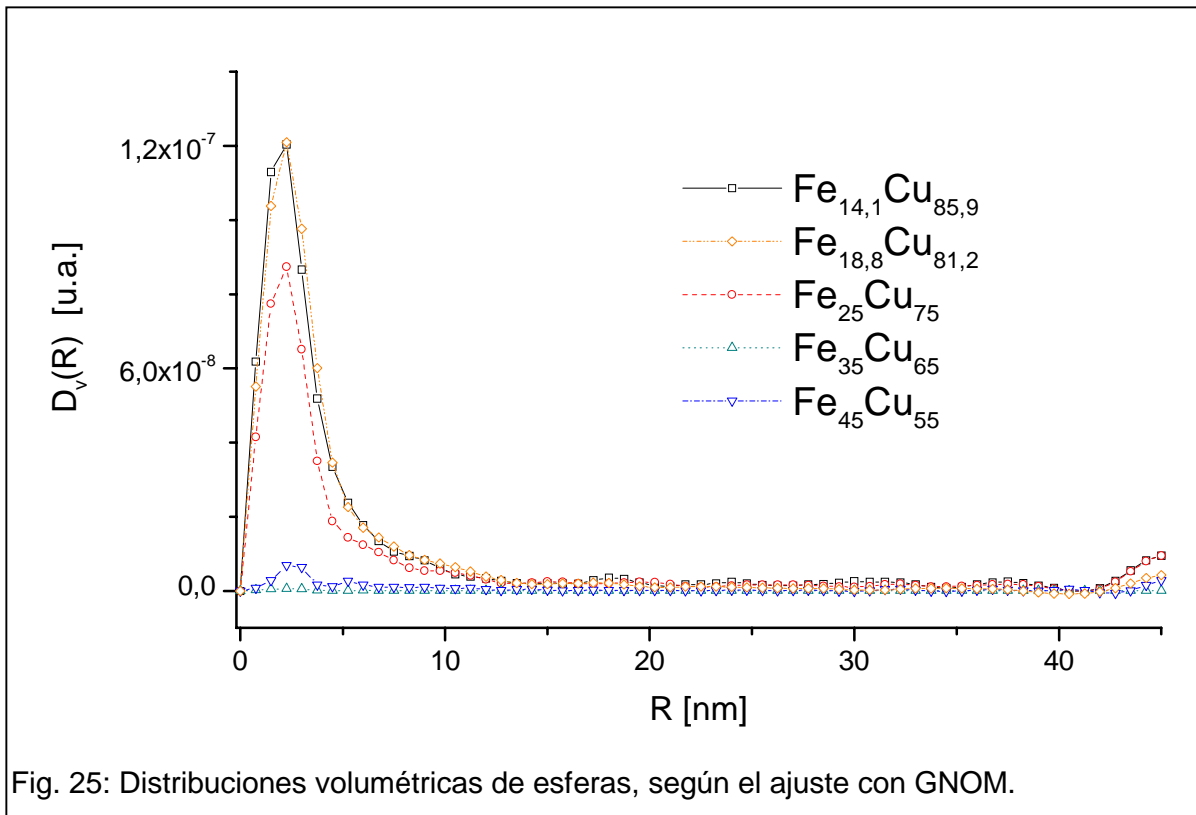
⁴¹ No confundir con los granos de los que hablamos en §1.3.3, que son los cristales o cristalitas. En este caso estamos hablando de los granos macroscópicos.

programa de ajuste numérico, el GNOM ([Svergun 1992]), con el cual ajustamos una distribución volumétrica de partículas esféricas de radio R a los datos experimentales.

La distribución volumétrica se define como:

$$D_v(R) = 4\pi R^3 N(R) / 3$$

donde $N(R)$ es el número relativo de dichas esferas. Los ajustes obtenidos se presentan en la figura 25. Como vemos, la mayor población está situada a radios pequeños. Hay una contribución a $R = 45$ nm que corresponde a la zona de k más pequeños, la cual es ficticia, ya que correspondería a la



dispersión en las superficies, como mencionamos en el análisis de los gráficos de Guinier. La parte de la distribución que refleja auténticamente a las inhomogeneidades es la de radios de hasta 15 nm. Deconvolucionamos a estas distribuciones en componentes mediante el ajuste de curvas gaussianas⁴². Los centroides de estas gaussianas se muestran en la figura 26 en función de la concentración. Podemos identificar tres tamaños característicos, de 2, 6 y 10 nm. El primero de ellos es el que da

⁴² Intentamos un ajuste con funciones lognormales, que son las normalmente usadas para pequeñas partículas, pero esto no fue posible sin utilizar menos de seis de estas funciones, es decir el doble de la cantidad utilizada de gaussianas. Por otro lado, estamos interesados en contar la cantidad de partículas que hay alrededor de un cierto tamaño.

cuenta de la mayor cantidad de partículas, como se ve en la figura 27. Si calculamos el radio medio de las partículas, pesado con su distribución volumétrica, vemos que se mantiene dentro de un valor de $3,77 \pm 0,31$ nm, en buen acuerdo con los tamaños de

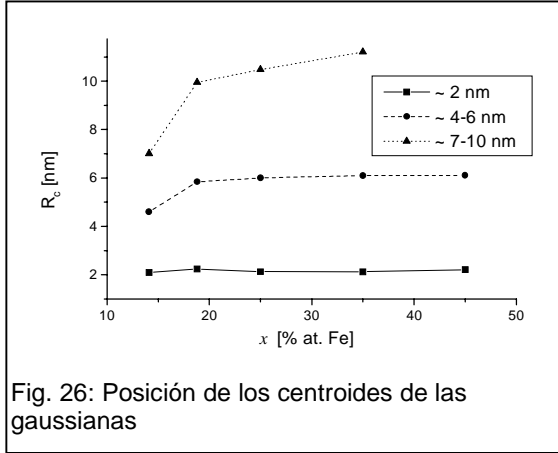


Fig. 26: Posición de los centroides de las gaussianas

entre 3 y 40 nm estimados en diversos sistemas magnetoresistivo gigantes⁴³.

Una parte de la dispersión puede deberse a defectos y/o la gran densidad de bordes de grano siempre presentes en los materiales nanocristalinos. No

podemos separar esta dispersión de la debida a fluctuaciones en la composición, pero

como obtodas las muestras estudiadas habían sido sometidas al mismo tiempo de tratamiento mecánico, asumimos que las diferencias entre patrones se deben sólo a las diferencias composicionales.

Analizamos la naturaleza de las inhomogeneidades observadas con el modelo

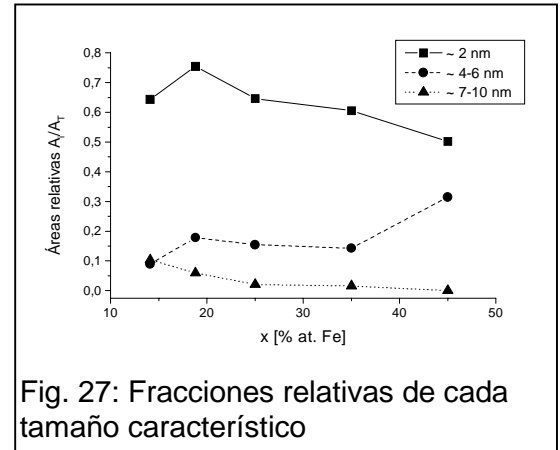


Fig. 27: Fracciones relativas de cada tamaño característico

general de dos fases. La intensidad integrada o invariante Q en este modelo está relacionada con las densidades electrónicas ρ_1 y ρ_2 mediante:

$$Q = \int_0^{\infty} I(k) k^2 dk = 2\pi^2 \langle \Delta\rho \rangle^2 V \quad (2),$$

$$\text{donde } \langle \Delta\rho \rangle^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 c(1 - c), \quad (3)$$

⁴³ Dependiendo del sistema, del método de preparación y del posterior tratamiento térmico. Consultar [Wang 1994], [Dupuis 1997] o [Yasuna A].

con c y $(1-c)$ las fracciones volumétricas de cada fase.

El invariante Q se obtiene de los datos ([Raap 1995]) a través de:

$$Q = \frac{(k_i)^3 I(k_i)}{2} + \text{sum } \Delta k + \frac{A}{k_f},$$

donde k_i es el valor de k más pequeño, $I(k_i)$ la intensidad para ese valor, sum es la suma de Riemann efectuada sobre la curva en el gráfico de Guinier, Δk es el paso de la medición, A es el valor obtenido en la fórmula (1) del Apéndice B, y k_f el valor de k medido más grande. Estos tres términos representan el intervalo $[0, k_i]$, la parte central del espectro, y el intervalo $[k_f, \infty)$ para el cálculo de la integral (2). Asumimos que la intensidad correspondiente a los valores más pequeños de k ($[0, k_i]$) tenía una forma triangular.

Vemos los resultados de este cálculo en la figura 28. Se puede obtener el volumen fraccional de los entes dispersantes a partir del valor de Q , provisto que tengamos un solo contraste. A pesar de que no hay indicación de un contraste único, el invariante Q decrece con la concentración, lo que estaría indicando que el grado de inhomogeneidad decrece cuando x crece hacia 50 %. En 35 y 45 % at. Q es casi cero, como vemos en la figura mencionada. Discutiremos el comportamiento de Q con la concentración de Fe con un modelo general de dos fases, en el cual la fase rica en Fe en la matriz del Cu tiende a desaparecer para $x \rightarrow 50$ %, debido a la creciente homogeneidad de la aleación.

En los estudios Mössbauer y de DRX no se detectó α - o γ -Fe. Los patrones XRD solamente muestran las líneas de difracción del Cu ligeramente corridas hacia menores ángulos; lo que significa un incremento en el parámetro de red; y el ensanchamiento de las líneas de reflexión, debido a tensiones y la disminución en el tamaño de grano. Esto indicaría una solución sólida homogénea. Por otra parte, el efecto

MRG fue detectado en ese rango de composiciones, con un máximo en $x = 20 \%$, lo que sólo podemos explicar suponiendo la existencia de partículas magnéticas inmersas en una matriz no magnética, o sea que esos clusters deben ser diferentes en composición a su entorno, con lo cual es esperable un contraste con la matriz. En acuerdo con esta observación, nuestros resultados SAXS indican que las aleaciones son inhomogéneas, con una distribución de tamaños de hasta 15 nm. Nuestros datos SAXS están de acuerdo con una estructura particulada y no con una láminar, ya que en este caso se esperaría una ley de potencias k^{-2} previa a la región de Porod ([Porod 1982]). Tomando en cuenta las ecuaciones 2 y 3, el invariante medido sólo puede ser explicado en un modelo donde $(\rho_1 - \rho_2)^2$ decrece monótonamente en el rango $0 \leq x \leq 50 \%$. Intentamos obtener una descripción cualitativa de cómo la composición de la matriz y las inclusiones deben variar para dar cuenta de los valores de Q medidos. Con este fin hemos asumido en el rango $0 \leq x \leq x_0$ composiciones medias $\text{Cu}_{100-q}\text{Fe}_q$ y $\text{Cu}_p\text{Fe}_{100-p}$ para la matriz y las inclusiones, respectivamente. Para el rango $x_0 \leq x \leq 50 \%$ se eligió $\text{Cu}_{100-x}\text{Fe}_x$ para ambas, matriz e inclusiones. Luego evaluamos

$$\langle \Delta\rho \rangle^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 x(100-x) \text{ como } D(x-q)(100-p-q), \text{ donde } D \text{ es una constante a}$$

ser determinada. Para poder comparar los valores de Q calculados y medidos propusimos dependencias específicas de q y $100-p$ con x :

$$q = Cx^n$$

$$100-p = A + Bx^m$$

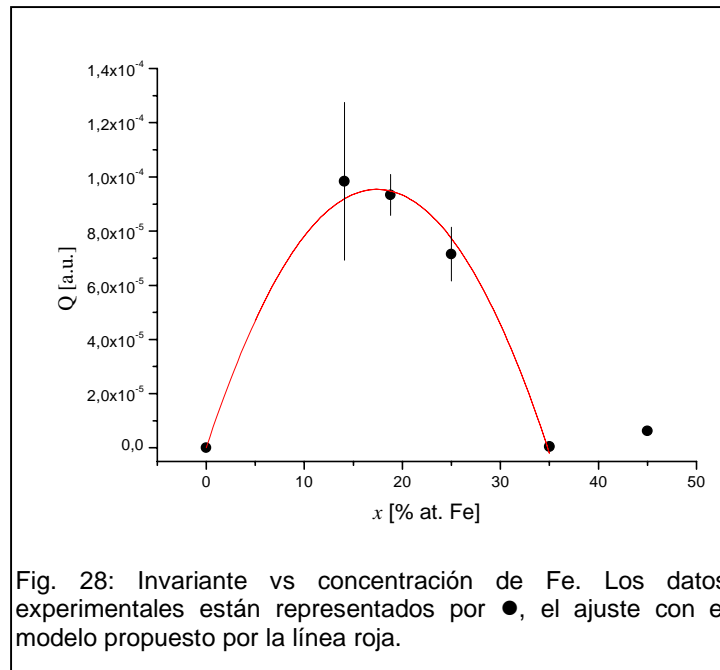
con la condición de borde

$$q(x_0) = 100-p(x_0) = x_0$$

Estas condiciones más los cinco puntos experimentales son suficientes para determinar los siete valores desconocidos A , B , C , D , n , m e y_0 . La figura 28 muestra el mejor ajuste obtenido. En el inserto de esa figura mostramos la dependencia con x de la composición de la matriz y las inclusiones. Los resultados indican inhomogeneidades con concentración de Fe igual a 35 % at. con contraste constante entre matriz e inhomogeneidad. Existen en la literatura pocos reportes acerca de la composición de los clusters. Por ejemplo, las observaciones a las medidas Mössbauer, que adjudican a que los átomos de Fe tienen algunos vecinos cobre el hecho de que el campo magnético hiperfino es bien diferente al del α -Fe. En la serie de trabajos de Huang *et al.* ([Huang 1996, 1998]) se

hacen

observaciones a la composición de los granos producidos por el MM.



6. Discusión y conclusiones

Según se entiende actualmente al molido mecánico, el proceso continuo de fragmentación, soldadura y deformación de las partículas de polvo de Fe y Cu da lugar al mezclado a nivel atómico. Los trabajos de Huang *et al.*⁴⁴ han mostrado que es posible una explicación (compatible con lo propuesto por Schwarz en [Schwarz 1998]) donde la incorporación de átomos de cobre a los granos de hierro va haciendo que, en ellos, la fase bcc (α -Fe) se vuelva inestable. Para una concentración del 20 % atómico de cobre el grano hace una transformación martensítica y se transforma en fcc. El trabajo mecánico también produce una reducción en el tamaño de grano. Conforme transcurre el tiempo de molido, los granos de cobre y hierro alcanzan un tamaño similar (20 nm, aproximadamente¹). Ambos tienen ahora la misma estructura y prácticamente el mismo parámetro de red. Entonces el trabajo mecánico colabora en su interdifusión. De esta manera se alcanza una mezcla fccFe-Cu relativamente homogénea. Esta homogeneidad es limitada, debido a que la entalpía de formación de la mezcla es positiva. Esto determina que la aleación sea metaestable, por lo que un ulterior aporte de energía en forma de calor separará casi en su totalidad a los elementos en sus formas originales. Nuestros difractogramas confirman que, hasta lo detectable por la técnica de DRX, las aleaciones resultantes son fcc en todo el rango de concentraciones estudiado ($1 \leq x \leq 45$ %). Por espectroscopía Mössbauer tampoco hemos visto α -Fe, ni siquiera en estado SPM, así como tampoco carburos. El parámetro de red aumenta con la concentración, y esto es atribuido a partir del trabajo de Yavari⁴⁵ a efectos de magnetovolumen. Nuestras muestras tienen un parámetro de red ligeramente más alto que lo anteriormente reportado, debido tal vez al uso de otra técnica de cálculo, o bien a la presencia de

⁴⁴ [Huang 1994, 1996, 1998], ver §1.1. Trabajos previos.

⁴⁵ [Yavari 1992]

átomos de carbono producto de la descomposición del agente antiadherente. Los átomos de carbono estarían como intersticiales, dilatando ligeramente la red fcc. En un molino de más alta energía que el usado para preparar el conjunto original de muestras, se forman carburos luego de procesamientos prolongados⁴⁶. Entendemos entonces que para nuestras muestras los átomos de carbono pueden quedar intersticiales o en los bordes de grano como resultado del molido. El producto resultante del molido es magnetoresistivo gigante, es decir que disminuye su resistividad eléctrica ante un campo magnético externo (a 77 K). Por lo tanto debemos pensar que el Fe no se encuentra en un estado puro (como γ -Fe), al menos en parte, ya que tradicionalmente se acepta que esta fase del hierro es o bien antiferromagnética, con una temperatura máxima de Néel de 67 K, o bien no magnética. De acuerdo a cálculos teóricos [Fabricius 1994], el signo de la integral de intercambio J en multicapas de hierro y cobre es muy sensible al parámetro de red. Pequeñas variaciones del parámetro hacen que el Fe sea FM, AFM o no magnético. El resultado del molido es, habíamos dicho, una solución fcc no ideal cuyo parámetro de red aumenta continuamente con la concentración. La existencia del efecto magnetoresistivo es posible sólo si tenemos entes magnéticos, con lo que podemos pensar que, a pesar del cambio en el parámetro de red con la concentración, no hay pérdida del carácter magnético del Fe. La medida de la resistividad pura nos da la pauta de que las muestras consisten en una mezcla donde es manifiesta la presencia de entes dispersantes. Las medidas de susceptibilidad nos muestran las características de un sistema mictomagnético, con un umbral de percolación en $x = 15,9$ %. Como los tamaños de grano que hemos medido en este sistema son muy pequeños (menores a 21 nm), es muy factible que las aglomeraciones de hierro sean monodominio. Por tanto, es esperable un comportamiento superparamagnético. Entonces es importante ahora

⁴⁶ Ver Apéndice A

preguntarnos si nuestro sistema es un superparamagneto o un mictomagneto. Debiéramos descartar que se trate de un superparamagneto no interactuante. Los intentos por ajustar la zona reversible de las curvas de M o χ vs T , o de magnetización inicial vs H con una función de Langevin simple fueron infructuosos. Del cálculo de Θ vemos que la interacción entre partículas magnéticas es cada vez más intensa. Es decir que, en caso de ser superparamagnetos, son fuertemente interactuantes. Por otro lado, las diluciones de un metal de transición magnético en una matriz de metal noble han servido para fabricar sistemas mictomagnéticos. El cálculo del número W , propuesto en [Mydosh 1993], nos muestra que la relación es la encontrada comúnmente en los vidrios de espín.

Que exista efecto magnetoresistivo gigante por encima de la temperatura crítica del sistema (en $x = 10$ y $14,1$) nos dice que los clusters no han perdido su magnetismo, con lo que vemos que la transición que hemos hecho es del tipo SG-SPM (ver el diagrama de fases de §I.3.4). No podemos decir nada respecto de las muestras más concentradas, ya que sólo las hemos podido medir magnetoresistividad a temperatura ambiente (además de a $T = 77$ K), donde tal vez la agitación térmica se imponga sobre la alineación magnética. De las medidas Mössbauer podemos decir que estos clusters parecen tener una concentración de Fe bastante constante, ya que a bajas temperaturas los espectros se parecen todos, con un campo magnético hiperfino promedio de 20 T. Es de notar que todos los reportes coinciden en esto, sin importar el método de preparación ni la concentración (aún a concentraciones superiores al 50 % de hierro, ver [Tie 1995]). El sistema transiciona a un estado paramagnético cuando pasa la temperatura crítica, y esto ocurre para todas las muestras.

Esos clusters, al aproximarse, favorecen el “anclado” de sus espines. Entonces, a temperatura constante, esto se manifiesta como una distribución de campos hiperfinos

más ancha cuanto más aumenta la concentración de Fe. Esto es compatible con la idea de que tenemos un sistema de clusters superparamagnéticos interactuantes. Así, el hecho de que la manifestación del “anclado” recién aparezca a $x = 25\%$ a temperatura ambiente se debe a que las interacciones intercluster son lo suficientemente intensas como para atenuar la agitación térmica, por lo que no es que exista otra percolación distinta, sino que se trata del mismo umbral de percolación magnética, pero visto a temperatura ambiente (el umbral calculado $C_p = 15,9\%$ corresponde a $T = 0\text{ K}$). Una confirmación adicional a la existencia de clusters de tamaño homogéneo y composición aproximadamente uniforme está dada por el comportamiento del desdoblamiento cuadrupolar, que permanece casi constante con una tendencia ligeramente creciente con x . Este valor es suficientemente alto, como ocurre en una región donde tenemos parte de los vecinos hierro y parte no. El aumento con la concentración proviene de un ligero enriquecimiento en Fe de los primeros vecinos de la sonda Mössbauer. Eso puede ocurrir tanto porque en el cluster hay un poco más de Fe como porque los clusters están más próximos entre sí, entonces, la sonda “siente” a los clusters vecinos. Las medidas Mössbauer de alta temperatura confirman estas conclusiones.

Por una vía diferente, el SAXS nos dice que el sistema es una colección de entes dispersantes de forma tridimensional, con interfases marcadas. Es evidente la existencia de una distribución de tamaños. Del ajuste a una colección de esferas extraemos que una suma de tres gaussianas es suficiente para describir esta distribución. Los tamaños típicos de las gaussianas son 2, 6 y 10 nm. La contribución mayoritaria proviene de las “esferas” de 2 nm. La contribución de los tamaños más grandes es mayor cuando la concentración aumenta. De todas maneras, el radio medio se mantiene aproximadamente constante. Del ajuste del invariante Q a un sistema de dos fases

estimamos que la concentración media de los entes dispersantes es del 35 % atómico de hierro.

El efecto magnetoresistivo gigante en estas muestras es debido a la existencia de los clusters magnéticos. Estos clusters deben estar relacionados entre sí débilmente, así puede existir un “canal” de resistividad baja (de acuerdo a Fert). El efecto es mayor cuanto más fácilmente se alinean los clusters con el campo externo. Es decir, que el efecto es el producto de un juego entre tamaño y momento magnético de cada cluster, y de la separación con los clusters vecinos⁴⁷. A muy bajas concentraciones de hierro, los clusters están lo suficientemente alejados unos de otros como para que la longitud de coherencia en los electrones de conducción sea menor, de lo que resulta que no hay efecto MRG. Al aumentar la concentración de hierro de la muestra, hay mayor densidad de clusters. De ahí, es posible entonces que se establezca un camino entre los clusters alineados con el campo externo. Es decir, la longitud de coherencia es del orden de las distancias intercluster, por lo que aparece el “canal” de resistividad baja para los espines. El aumento de la densidad de clusters hace que la interacción entre clusters cambie (a intercambio y/o dipolar), con lo que el “canal” se destruye, aunque no totalmente mientras existan clusters aislados. Así, a altas concentraciones (hasta $x = 45$ % at., al menos) la MRG cae hasta casi desaparecer.

Podemos concluir que tenemos una dispersión de clusters magnéticos, de concentración $x = 35$ % at. Fe, inmersos en una matriz conductora no magnética. El aleamiento mecánico produce estos clusters de manera bastante homogénea. El aumento en la concentración de hierro en los polvos primordiales conduce a la obtención de más clusters, pero de composición y tamaño similares (o sea, la composición y tamaño de los

⁴⁷ Otra fuente para la dispersión dependiente del espín es la rugosidad de la interfase [Levy 1994], la que supondremos similar en todas las muestras, ya que todas fueron preparadas de la misma manera.

clusters son independientes de la cantidad de hierro original). Los clusters tienen mayoritariamente un tamaño de 2 nm. El campo hiperfino de ellos es de aproximadamente 20 T. El aumento en la cantidad de hierro primigenio da como resultado un aumento en la densidad de clusters magnéticos, los que a partir de una concentración ($C_p = 15,9 \%$) empiezan a percolar magnéticamente y luego espacialmente. La magnetoresistividad gigante es una consecuencia de la densidad de clusters en la muestra.