

Introducción

1. Propósito de esta tesis

El propósito perseguido en esta tesis es la investigación de la magnetoresistividad gigante en aleaciones Fe-Cu y Fe-Au, y su relación con las propiedades estructurales y magnéticas de las mismas. Estudiamos también la influencia del tratamiento térmico en la magnetoresistividad de estas aleaciones.

La posibilidad de la producción de sistemas metaestables que proporciona el aleamiento mecánico atrajo la atención de los investigadores desde los años ochenta. Lo que en principio era una técnica metalúrgica para la producción en masa¹, dio lugar a su uso como instrumento de fabricación de muestras para la investigación básica. Paralelamente, los materiales nanoestructurados empezaron a recibir la atención de la comunidad académica luego de sucesivos descubrimientos que aunaban nuevos problemas científicos con las aplicaciones tecnológicas. En este contexto, y a partir de los trabajos de Shingu, Eckert y Yavari sobre el sistema Fe-Cu preparado por molido mecánico, el descubrimiento de la magnetoresistividad gigante en sistemas multicapas y del “redescubrimiento” de ese efecto en los sistemas granulares por Chien, es aparecen los primeros trabajos sobre magnetoresistividad gigante (MRG) en sistemas granulares preparados por aleamiento mecánico (MA). Sin embargo, las cuestiones de la dependencia de este efecto con la concentración del elemento magnético, las cuestiones estructurales relacionadas, el estado magnético del Fe en una red fcc, aparecen sin respuestas concluyentes. Además, aunque preliminarmente se suponía que la dilución de un elemento magnético en una matriz no magnética era clave en el efecto MRG, no se habían reportado muchos resultados en el sistema Fe-Metal noble. Como tampoco se había intentado su producción por MA, ésto nos motorizó a intentar la experiencia. El Fe-Au, conocido

¹ Se usaba, casi con exclusividad, para producir dispersiones de óxidos en metales.

por ser el mictomagneto prototípico, terminó mostrando el efecto MRG como habíamos buscado.

Nuestras investigaciones en los dos sistemas se describen en esta tesis. En el **capítulo I** trataremos sobre el **sistema Fe-Cu** en crudo. Allí comenzaremos dando un panorama de lo que fue investigado en los años previos al comienzo de esta tesis, para continuar con los **trabajos contemporáneos** a la misma. Los hemos diferenciado así para dar énfasis a que se trata de resultados obtenidos durante, y en algunos casos posteriormente a la realización de algunos de nuestros experimentos, con lo que en algunos casos resultaron guías para nuestro trabajo y en otros como confirmación de nuestros resultados. A continuación de esta base bibliográfica contamos cómo hicimos las muestras en la parte **2**. En la sección **3** mostramos los **resultados experimentales** obtenidos con las diversas técnicas de medida empleadas (Difracción de rayos X, resistividad, magnetoresistividad, susceptibilidad, espectroscopía Mössbauer y dispersión de rayos X a bajos ángulos). En todos los casos damos una explicación parcial a los resultados de una técnica dada, con el ánimo de preparar a la **discusión** general, lo que se hace en la sección **4**. El ánimo de hacer esto es no cerrar los caminos alternativos de interpretación. En el **capítulo II** hablamos de los **tratamientos térmicos** que efectuamos sobre el **sistema Fe-Cu**. Luego de una introducción (sección **1**), donde justificamos la orientación de nuestra investigación en ese punto, comentamos la forma en que realizamos esos tratamientos térmicos (sección **2**). En la sección **3** damos los resultados de las medidas tomadas (Difracción de rayos X, resistividad, magnetoresistividad, susceptibilidad y espectroscopía Mössbauer). En la sección **4** discutimos los resultados obtenidos. En el **capítulo III** hablamos del **sistema Fe-Au**, donde comenzamos (sección **1**) por explicar la motivación para hacer experimentos en ese sistema y continuamos con los **trabajos previos** a esta tesis. En la sección **2** hablamos de cómo preparamos las muestras. En la

sección **3** presentamos los resultados de las medidas efectuadas (Difracción de rayos X, resistividad, magnetoresistividad, susceptibilidad y espectroscopía Mössbauer), para luego pasar a la sección **4** donde hablamos de los **tratamientos térmicos** sobre este sistema, y de las medidas efectuadas sobre el mismo. A estos capítulos le siguen las **Conclusiones**, donde ponemos de manifiesto las semejanzas entre los dos sistemas, con el espíritu de rescatar principios generales que sean de utilidad, sino guía, para futuras investigaciones. En tres apéndices desarrollamos puntos que hemos considerado de utilidad para esta tesis, pero que no fueron parte fundamental de la investigación en el sentido de que, en el caso de las técnicas, no hemos introducido modificaciones al uso estándar de las mismas para nuestras muestras. Sí nos ha parecido importante describir con algún detalle sus fundamentos, ya que se trata de técnicas nuevas para el departamento de Física. Es por eso que en el **Apéndice B** describimos a la **dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS)** y en el **Apéndice C** describimos al **susceptómetro CA** y al **SQUID**. En el **Apéndice A** contamos los experimentos que hemos hecho en muestras de $\text{Fe}_{20}\text{Cu}_{80}$ preparadas por aleamiento mecánico para observar el efecto del uso de agente antiadherente (PCA) en la estructura de las mismas, esencialmente la **contaminación con carbono**. En lo que resta de esta **Introducción** explicaremos qué es el aleamiento mecánico y qué es la magnetoresistividad gigante y de qué manera la medimos.

2. ¿Qué es el aleamiento mecánico?

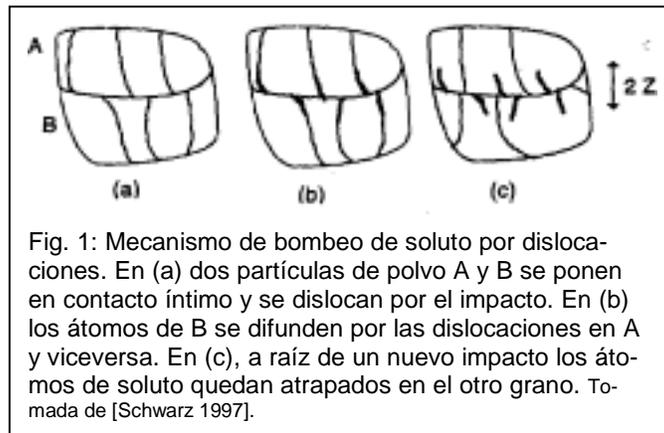
El aleamiento mecánico (MA) es un conjunto de técnicas que tienen en común que por medios mecánicos proporcionan pequeñas cantidades de energía al sistema en producción. Entre estas técnicas podemos mencionar al molido mecánico (MM) y al laminado en frío. El molido mecánico consiste en colocar el material a tratar en un molino de bolas. El molino, al mover el tambor donde se alojan las bolas y el material, hace que éstas golpeen entre sí y también que las bolas golpeen las paredes internas del tambor. El material queda “ensandwichado” y por tanto va sufriendo las colisiones de las bolas entre sí y de ellas con las paredes del tambor. El material sufre así choques continuos que proporcionan pequeños pulsos de energía al material. El sistema se va deformando, fracturando y soldando, hasta alcanzar un equilibrio dinámico entre estos procesos. Por la naturaleza de los choques, la energía es transferida y disipada durante breves períodos de tiempo, lo que no permite al sistema relajarse y lograr el equilibrio termodinámico. Gracias a este efecto de “congelamiento”, el sistema puede alcanzar estados metaestables. Estos estados bien pueden resultar en fases cristalinas o amorfas, que permanecen hasta temperaturas donde el sistema evoluciona a sus fases estables dentro de la escala de tiempos de este trabajo de tesis. El uso de estas técnicas ha permitido la producción de aleaciones y otros compuestos no obtenibles anteriormente por vías químicas o metalúrgicas usuales. La simpleza y bajo costo del equipamiento es una ventaja a la hora de considerar la economía o el volumen de producción.

El molido mecánico se ha utilizado para la investigación científica desde fines de los ‘70s. Los años 80 fueron los de despegue y expansión de la técnica, lo que dio cabida a la realización de encuentros especializados como el ISMANAM (International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, Nanocrystalline Materials).

Actualmente se clasifican las clases de molinos en “de alta energía” y “de baja energía”, aunque no exista un criterio cuantitativo para dicha clasificación. Como veremos más adelante, no es posible comparar en forma directa y precisa los resultados obtenidos con molinos de clases diferentes. Se está intentando modelizar la dinámica de esta técnica, pero ello no ha sido posible en forma completa. Lo que se tiene en claro es que una magnitud relevante es la relación entre la masa de las bolas y la del material a moler. Otra es el tiempo de molido. Otro más es el factor de llenado. La temperatura a la que se encuentra el cuenco es también importante, ya que eso favorece o no el “congelamiento” del material luego del choque ([Pochet 1995]). Si se reemplazan las bolas con cilindros, el resultado es diferente². Lo que es claro es que molinos de tipos diferentes producirán resultados diferentes, dentro de ciertos límites.

Actualmente se propone que el mecanismo que puede explicar ciertos efectos encontrados en el molido mecánico sería el “bombeo de soluto por dislocaciones” [Schwarz 1997]. En este modelo se entiende que el aleamiento mecánico produce inter-

fases limpias entre los metales en proceso de molido, así como una gran densidad de dislocaciones. Según este modelo, existen dos tiempos característicos para las partículas en proceso de



molido. En un cierto intervalo de tiempo muy corto (del orden de los microsegundos) la partícula sufre una gran tensión mecánica que supera su resistencia. Se producen dislocaciones que son atractivas para los átomos del soluto, lo que hace que el soluto viaje por a lo largo de las mismas. Como el otro tiempo característico es el que ocurre entre

² Prof. C. Larica, comunicación privada

dos colisiones sucesivas, y este tiempo es del orden de los segundos, hay tiempo suficiente para que en esas dislocaciones se alcancen soluciones muy saturadas. Un siguiente impacto desplazará esas dislocaciones a una velocidad muy elevada, que hace que el soluto que había entrado en ellas no pueda seguirlas, permaneciendo en el lugar por donde había penetrado. Este proceso, repetido muchas veces, logra la producción de sistemas metaestables como los que nos ocupan.

Tipos de molino

Como dijimos, existen diversos tipos de molinos, los que, dependiendo de la

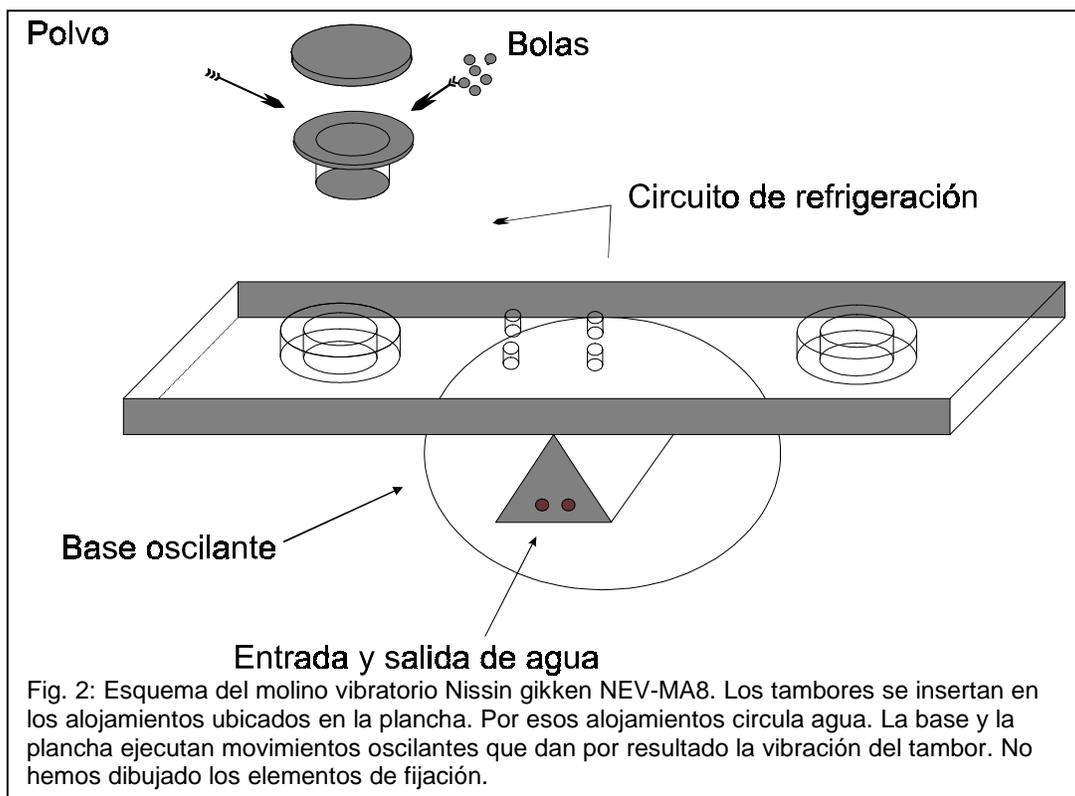


Fig. 2: Esquema del molino vibratorio Nissin gikken NEV-MA8. Los tambores se insertan en los alojamientos ubicados en la plancha. Por esos alojamientos circula agua. La base y la plancha ejecutan movimientos oscilantes que dan por resultado la vibración del tambor. No hemos dibujado los elementos de fijación.

manera que se mueven reciben el nombre de horizontal, de pié, planetario, giratorio o vibratorio. En el último caso, los cuencos cerrados se colocan en ambos extremos de una plancha, la que se apoya por su centro en un eje excéntrico conectado a un motor. De esta manera la plancha sube y baja, y oscila de un lado a otro (figura 2).

Normalmente los cuencos tienen una tapa sellada con un “o-ring” que permite efectuar la molienda en atmósfera artificial. En nuestro laboratorio se están haciendo experimentos con cuencos modificados para alojar sensores de presión, conexiones para controlar la atmósfera y compartimientos auxiliares con el fin de efectuar procesos secuenciales.

3. ¿Qué es la magnetoresistividad gigante?

La magnetoresistividad gigante (MRG) es un efecto que aparece en materiales compuestos por metales magnéticos y no magnéticos y que se manifiesta como un cambio negativo e isotrópico en la resistividad eléctrica cuando se le aplica un campo magnético [Chien 1993]. La condición necesaria para la aparición del efecto es la existencia de heterogeneidades estructurales que produzcan dispersión dependiente del espín (spin-dependent scattering).

La primera evidencia de este comportamiento fue obtenida en 1941 ([Nakhimovitch 1941]) en muestras muy diluídas *AuFe*. En los años 50s y 60s se investigó en este y otros sistemas, también con el elemento magnético muy diluído ([Gerritsen 1951, 1953, Rohrer 1968]³).

A partir del trabajo del grupo de Fert [Baibich 1988] sobre magnetoresistencia en multicapas crecidas por epitaxia molecular, se registró una explosión en la investigación de multicapas hechas con un separador de un material no magnético “ensandwichado” entre dos ferromagnéticos. Controlando el espesor de la capa intermedia, los investigadores logran que entre ambas capas ferromagnéticas aparezca un alineamiento antiferromagnético. Al aplicar un campo magnético en la dirección paralela a las capas la magnetización se alinea ferromagnéticamente en esa dirección y la resistencia eléctri-

³ Más referencias en [Nigam 1983]

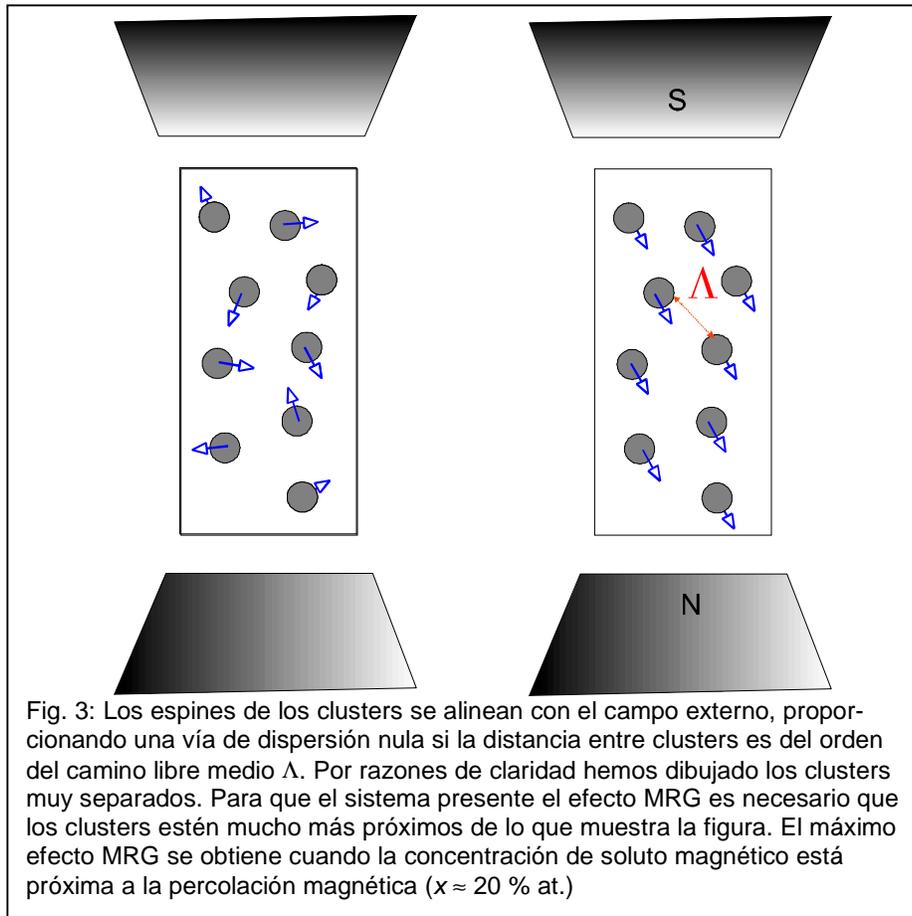
ca baja considerablemente, independientemente de la dirección en que fue aplicada la corriente.

En 1992 el grupo de Chien reporta ([Xiao 1992]) haber observado magnetoresistividad gigante en sistemas magnéticos granulares preparados por sputtering, en particular el Fe-Cu. Debido al uso de esta técnica, que permite la preparación de aleaciones fuera del equilibrio termodinámico y el control del tamaño de los agregados, fue posible la realización de un buen número de sistemas magnetoresistivos gigantes. Encontraron que la temperatura de un tratamiento térmico ulterior hacía variar la razón magnetoresistiva. Explican que la presencia del efecto GMR es debida a la existencia de entes ferromagnéticos de escala microscópica desalineados, separados una distancia del orden del camino libre medio de los electrones de conducción. El efecto es por tanto dependiente de la densidad y el tamaño de estos entes. En 1993 el mismo grupo presenta una revisión [Chien 1993] de los resultados obtenidos en sistemas magnéticos granulares, y clasifica las diversas clases de magnetoresistividad. En este trabajo predice también que el máximo efecto magnetoresistivo se encuentra para una concentración aproximada de 25 % en volumen.

Para los sistemas magnéticos granulares como los que nos ocupan el desarrollo teórico no ha sido tan pronunciado como en los sistemas magnéticos multicapas. Se han hecho teorías para describir el comportamiento magnetoresistivo gigante en los sistemas granulares, mayormente basados en los desarrollos para las multicapas. Por eso, describiremos brevemente el modelo para las multicapas, para de allí pasar a los sistemas granulares. La teoría hoy aceptada es la de la existencia de canales de gran conductividad para los electrones de conducción. A partir de la idea de Mott se pueden separar a los electrones de conducción en dos clases: los que tienen su espín paralelo a la magnetización, y aquellos que están antiparalelos a ella. Con ello establecemos dos sub-bandas:

Una en la dirección de la magnetización (llamada “spin-up”), y la otra antiparalela (llamada “spin-down”). Así, existirán dos corrientes (de acuerdo a Fert, ver [Rossiter 1991]). De las diferentes dispersiones que sufren los electrones de conducción, la que da origen al efecto magnetoresistivo gigante es la que depende del espín. En el caso de las multicapas tenemos al menos un “sándwich” de un material no magnético entre dos capas o láminas de materiales magnéticos. Distinguimos dos situaciones: cuando hacemos circular una corriente perpendicular al sándwich (*CPP*, por *Current Perpendicular to the Plane*); y la otra, cuando hacemos circular corriente en una dirección en el plano del sándwich (*CIP*, por *Current In the Plane*). El campo magnético se aplica en el plano del sándwich. En un experimento de magnetoresistividad *CIP* en un sistema cuyo orden espontáneo es antiferromagnético, en la situación de campo aplicado nulo la corriente de electrones “spin-up” no será dispersada en una de las capas magnéticas, pero sí en la otra. Y lo mismo para la corriente “spin-down”: será dispersada en la primera, pero no en la segunda. El resultado neto es que ambas corrientes sufren la misma dispersión. Pero al aplicar un campo que cambie la orientación relativa de ambas láminas y las oriente en una misma dirección, una de las corrientes no se verá dispersada por su espín, con lo que la resistividad será menor que cuando no se aplicó un campo externo. Este efecto no ocurre, como se ve, si las capas están muy lejos una de otra, con lo que el electrón no llega a sentir el alineamiento de las capas. Esta distancia es el camino libre medio Λ de los electrones de conducción. El efecto es mayor cuanto más grande es el alineamiento entre las capas. Los sistemas con un alineamiento antiferromagnético dan el mayor efecto, pero éste también existe si en ausencia de campo las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas están distribuidas aleatoriamente en sus direcciones fáciles. Como vemos, este efecto existe por la dispersión dependiente del espín. La dispersión aparece por la rugosidad de las interfaces. Una interfaz perfectamente plana sólo producirá una

reflexión de tipo especular, y no el efecto de dispersión [Baibich 1996]. Esto ha sido probado experimentalmente, dentro de límites reales (no es posible obtener en laboratorio una interfaz perfectamente plana). En el caso de un experimento de magnetoresistividad *CPP* la magnitud relevante, según Valet y Fert⁴, es la longitud de difusión



del espín λ_{sd} , que está relacionada con la distancia promedio que viaja el electrón antes que su espín se reoriente.

En el caso de los sistemas magnéticos granulares ocurre algo similar, sólo que al tener un conjunto de entes magnéticos inmersos en una matriz no magnética, ese camino libre medio debe ser del orden de la distancia entre esos entes (racimos o clusters, en lo que sigue de esta tesis). Así, con campo aplicado cero, la dispersión dependiente del es-

⁴ [Levy 1994] página 394

pín ocurre para todos los electrones por igual. Al aplicar un campo hay una alineación (parcial a campos pequeños) de los espines de los clusters. Eso hace que para los electrones con esa orientación haya menos dispersión, y por ende menos resistividad. El máximo efecto lo obtenemos al alinear completamente a los espines de esos racimos en una dirección (ver figura 3). Es claro entonces que, además de la distancia entre racimos, las cantidades importantes son el tamaño, el momento magnético de los elementos constitutivos del racimo o cluster, y la rugosidad del mismo. El control de estos parámetros se realiza mediante la concentración, los materiales utilizados, el control de algunos de los parámetros de la técnica de fabricación (como la temperatura del sustrato, la presión del gas en la cámara de sputtering, el tiempo de molido o la relación de masas entre bolas y material en el molido mecánico) y los tratamientos térmicos posteriores.

Se toma⁵ como medida del efecto a la cantidad

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \times 100$$

donde $\rho(H)$ y $\rho(0)$ son las resistividades con y sin campo aplicado H , respectivamente.

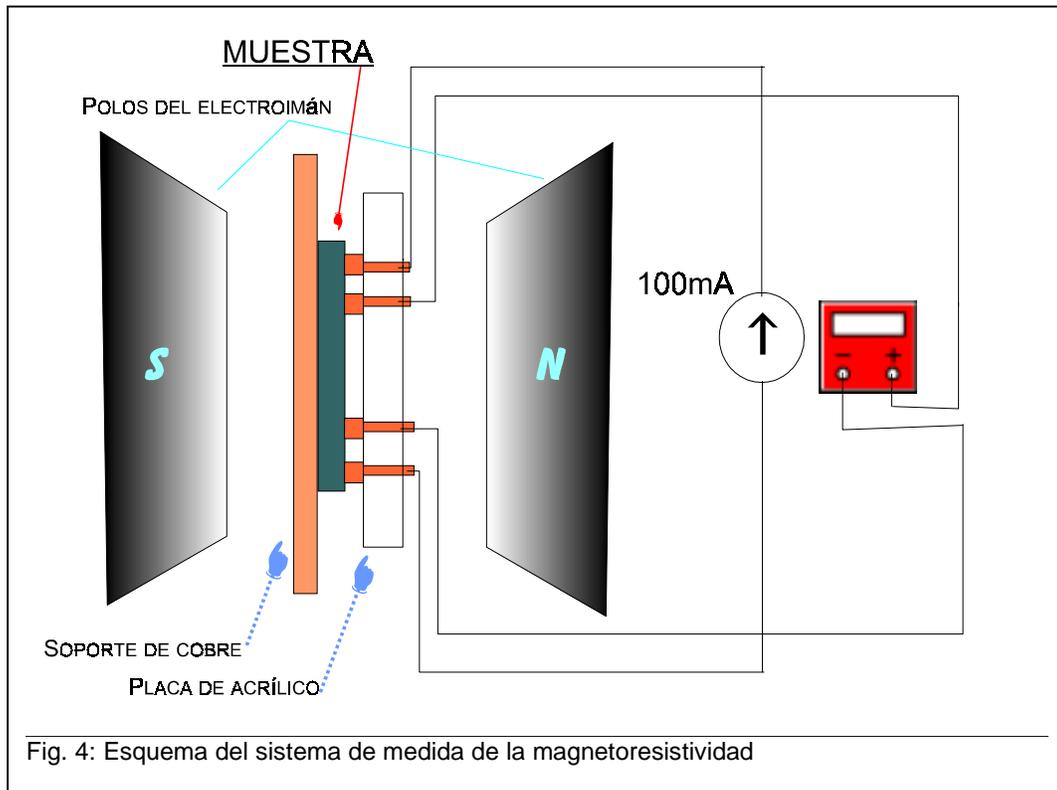
Esta cantidad es conocida como razón magnetoresistiva.

4. Procedimiento para las medidas de magnetoresistividad

En esta parte describiremos el procedimiento utilizado para las medidas de magnetoresistividad que presentamos en esta tesis.

Medimos magnetoresistividad sobre lingotes de forma paralelepípeda recta rectangular de 0,5 mm de espesor, 1,68 mm de ancho y 2,8 ó 4,5 mm de largo. Estos lingotes los obtuvimos al compactar el material con una prensa en una matriz de acero duro. Medimos la magnetoresistividad utilizando el conocido método de las cuatro puntas. Para ello seguimos el siguiente procedimiento: colocamos al lingote sobre un cabezal. Este cabezal era una plancha de cobre, envuelto en una cinta de Teflon a fin de aislarlo del

lingote. Colocamos una pieza deacrílico que se atornillaba al cabezal, y de esta manera la muestra quedaba entre cabezal y pieza deacrílico (ver figura 4). Cuatro electrodos (confeccionados en bronce fosforoso) anclados en la pieza deacrílico presionaban al lingote contra el cabezal. Esta disposición permite flexibilidad al contacto y evita posi-



bles quebraduras del lingote. El conjunto se inserta en un tubo de vidrio grueso, que a su vez colocamos entre los polos de un electroimán de paso controlable. Con una fuente de corriente de 100 mA alimentamos los electrodos externos de la muestra, y registramos la caída de tensión entre los electrodos internos con un tester programable. Mediante una PC tomamos los datos de la caída de tensión para cada campo magnético aplicado. La PC además enviaba una señal de inversión de la polaridad a la fuente de corriente. Como el electroimán cambiaba el campo magnético a intervalos regulares, esto permitía tomar a un campo dado, una lectura de la caída de tensión con la corriente en un sentido

⁵ Algunos autores prefieren utilizar $\rho(H_{m\acute{a}x})$ en lugar de $\rho(0)$.

y otra lectura con la corriente en el sentido inverso. Esas dos lecturas se promediaban, a fin de eliminar la parte debida al efecto Peltier. La PC almacenaba ese promedio y el campo aplicado en un archivo. El tubo de vidrio nos permitió hacer medidas a 77 K, ya que podíamos sumergir el conjunto en nitrógeno líquido. El procedimiento de medida seguido consistía en elevar el campo hasta el máximo, y allí comenzar las lecturas para luego ir disminuyendo el campo a cero y luego aumentarlo en el sentido opuesto. Una vez alcanzado el máximo campo inverso finalizábamos la medida. El campo magnético máximo aplicado fue de 1,4 T. Todas las medidas a 77 K fueron tomadas luego de enfriar hasta esa temperatura sin campo aplicado.