
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA
FACULTAD DE CIENCIA EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FISICA



FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS
BIBLIOTECA DEL DEPARTAMENTO
DE FISICA

*Orden de corto alcance y microestructura de
aleaciones metaestables Fe-B y Fe-Si:
un estudio Mössbauer.*

TESIS

Marcela Beatriz Fernández van Raap
1992

A mamá

A Carlos

*A nuestros hijos, Juan y Santiago Tomás
y a los que vendrán*

A papá

A mis hermanos, Diego y Mariá

Quiero agradecer a todos aquellos que de una forma u otra contribuyeron con este trabajo:

Al Dr. R. Hasegawa que preparó las aleaciones.

Al Dr. Y. D. Zhang que realizó las medidas RNM.

A Bibiana Arcondo y a la Dra. Graciela Punte que realizaron caracterizaciones por difracción de Rayos x.

Al Dr. Hugo Sirkin y a todos los miembros del laboratorio que el dirige, donde siempre me recibieron cálidamente, y en especial a Beltza y a Fernando.

Al Ing. Nolo Martínez y a todos los miembros del Laboratorio de electrónica que diariamente nos brindan su apoyo.

A mis compañeros de oficina, que siempre toleraron con paciencia mis verborágicos ataques de entusiasmo y en especial a la Dra. Laura Damonte que tanto contribuyó con la compaginación de este trabajo.

Al Dr. Luis Mendoza Zélis con quien siempre hemos mantenido fructíferas discusiones.

A mis compañeros de Laboratorio, que son tantos que temo olvidar mencionar alguno.

Y finalmente, a mi "jefe", Dr. Francisco Homero Sánchez, que dirigió este trabajo con paciencia y que siempre estuvo dispuesto a discutir, escuchar, analizar y enseñar.

INDICE

Introducción	1
1. Aleaciones Metaestables	
1.1 Introducción	5
1.2 Técnicas de enfriamiento rápido	6
1.2.1 Enfriamiento a partir del líquido	6
1.2.2 Condensación atómica	7
1.2.3 Implantación iónica	8
1.3 Nuevas Técnicas	8
1.4 Estructura de las aleaciones amorfas (Ordenes de Corto Alcance)	9
1.4.1 Amorfos metálicos	10
1.4.2 Amorfos semiconductores	10
2. Efecto Mössbauer e interacciones hiperfinas	
2.1 Introducción	12
2.2 Factor de Mössbauer-Lamb	15
2.3 Interacciones hiperfinas	18
2.3.1 Interacción electrostática	18
2.3.2 Corrimiento isomérico	18
2.3.3 Interacción cuadrupolar eléctrica	22
2.3.3 Interacción magnética	24
2.3.4 Interacción combinada	25
3. Sistema Si-Fe	
3.1 Diagrama de fases	27
3.2 Compuestos intermetálicos. Propiedades.	28
3.3 Sistemas amorfos. Propiedades.	29
3.3.1 Sistemas producidos por evaporación.	29
3.3.2 Sistemas producidos por implantación.	29
4. Dependencia con la composición del amorfo Si-Fe preparado por implantación iónica y por co evaporación.	
4.1 Introducción.	32
4.2 Modelos empíricos y semiempíricos para el	

	corrimiento isomérico.	33
4.3	Resultados obtenidos	37
5.	Sistema Fe-B	
5.1	Diagrama de fases	47
5.2	Aleaciones cristalinas metaestables producidas por Melt-Spinning	48
5.3	Compuestos intermetálicos estables y metaestables. Propiedades.	49
5.4	Aleaciones amorfas. Propiedades.	53
6.	Aleaciones $Fe_{1-x}B_x$ ($x \leq 0.09$). Transformación térmica inducida.	
6.1	Introducción	55
6.2	Transformaciones de fases en sólidos	56
6.2.1	Cinéticas de transformación. Nucleación y crecimiento.	56
6.2.3	Crecimiento controlado por difusión.	62
6.3	Resultados obtenidos.	64
6.3.1	Determinación de la cinética de transformación de la aleación metaestable $Fe_{0.91}B_{0.09}$.	64
6.3.2	Determinación de la energía de activación.	70
6.3.3	Curvas de magnetización.	73
7.	Microestructura y estabilidad térmica en el rango de composición intermedio.	
7.1	Introducción.	80
7.2	Correlación empírica para el corrimiento isomérico.	81
7.3	Microestructura.	84
7.4	Estabilidad térmica.	94
8.	Dependencia de la estructura de aleaciones $Fe_{1-x}B_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.25$) rápidamente enfriadas con la composición.	
8.1	Introducción.	105
8.2	Evolución de la densidad, campos hiperfinos y momentos magnéticos con la composición.	106

8.3	Modelo para la obtención de complejos de α -Fe ₃ B durante el proceso de enfriamiento a partir del líquido.	110
8.4	Rango de amorfización.	111
9.	Resumen y conclusiones	117
	Apendice	121
	Referencias	123

Introducción

Un sólido amorfo se define como una estructura carente de orden de largo alcance u orden cristalino. Estos materiales son metaestables, es decir su estructura corresponde a un arreglo atómico que no es el de mínima energía asociado a las estructuras cristalinas. Tradicionalmente se obtienen usando técnicas no convencionales de preparación como enfriamiento rápido desde la fase líquida (Melt-Spinning y Splat-Cooling) y por deposición directa de la fase vapor en un sustrato relativamente frío (Co-evaporación térmica y Sputtering). En los últimos años otros métodos de preparación han sido exitosamente utilizados como implantación y bombardeo iónico, amorfización por reacción en fase sólida y métodos mecánicos como molienda de polvos o laminación de cintas metálicas en contacto.

Existen diferentes tipos de amorfos, en este trabajo nos referiremos solamente a los semiconductores y metálicos. La estructura de los semiconductores puede describirse, en general, como aquella que resultaría de la introducción al azar de pequeñas distorsiones (y defectos) en los puntos de una red cristalina, de manera que, en promedio, la estructura y coordinación atómicas son preservadas. Por ejemplo, para los elementos del grupo IV puede ser representada por un arreglo al azar de átomos tetraédricamente coordinados conocido como "Continuous Random Network Model"⁹³ (CRN). Por otro lado, los amorfos metálicos solidifican en estructuras de apilamiento denso al azar conocido como "Dense Random Packing Model" (DRP)⁹⁴.

Una vasta cantidad de información experimental ha sido obtenida en los últimos años sobre las propiedades físicas de estos materiales como densidad, magnetización, propiedades elásticas, mecánicas, eléctricas, térmicas, etc., e información estructural microscópica a partir de experimentos Mössbauer, de resonancia nuclear magnética (RNM), Correlaciones angulares perturbadas y técnicas de difracción como la combinación de difracción de rayos x y neutrones o la técnica EXAFS¹⁻⁶.

Sin embargo la información estructural obtenida en sistemas amorfos es ambigua debido a la superposición casi continua de un

número muy grande de señales provenientes de estructuras locales de topología y composición ligeramente diferentes.

En el intento de obtener información estructural sobre el amorfo varias aproximaciones se han intentado, como la comparación de sus propiedades con las de sus contrapartes cristalinas de composición similar (incluyendo las interacciones hiperfinas), el estudio de los mecanismos y productos de cristalización de aleaciones y comparación de las funciones de distribución radial obtenidas por experimentos de difracción con simulaciones estadísticas.

Una nueva posibilidad, explorada en el presente trabajo, consiste en estudiar aleaciones policristalinas obtenidas por las mismas técnicas usadas para la producción de aleaciones amorfas en un rango de composición contiguo al de amorfización. Esta idea se basa en que al enfriar rápidamente desde el líquido con composiciones diferentes a las amorfas se pueden obtener estructuras cristalinas metaestables cuyos órdenes locales pueden estar relacionados con los órdenes de corto alcance en el amorfo. Para este estudio se eligió el sistema Fe-B debido a que pertenece a la clase de los que amorfizan fácilmente, es decir es uno de los sistemas clásicos y por lo tanto ha sido extensamente estudiado en el estado amorfo como así también su mecanismo de cristalización, lo cual permite comparar la nueva información con la abundante existente en la literatura. Esta nueva aproximación ha permitido, al menos en este caso, obtener nuevas inferencias respecto del orden de corto alcance (OCA) y evaluar los modelos estructurales existentes favoreciendo aquellos que predicen una naturaleza inhomogénea para el amorfo^{36,78,79}, como así también justificar desde el punto de vista energético la obtención por Melt-Spinning de aleaciones amorfas cuando la composición de B supera el 12 at. %.

Cabe mencionar que un mejor entendimiento del sistema Fe-B prodría ser útil en el estudio de sistemas relacionados, debido al rol que las interacciones Fe-B juegan en la determinación de sus propiedades estructurales y magnéticas. Actualmente se comienza a reconocer la importancia de ciertas estructuras básicas Fe-B en nuevos materiales magnéticos. Recientemente se ha

descubierto que la aleación $\text{Fe}_{0.79}\text{B}_{0.17}\text{Nd}_{0.04}$ preparada en el estado amorfo y posteriormente cristalizada transforma en un ferromagneto super duro⁸⁵. Los entornos del B en este material manifiestan similitudes con los de la fase metaestable tetragonal $t\text{-Fe}_3\text{B}$ ⁸⁶.

Otro de los aspectos investigados en este trabajo es la habilidad de la Espectroscopía Mössbauer para este tipo de estudios. Como se verá más adelante esta técnica resultó esencial para la observación de nano-fases dispersas no detectables por otras técnicas en el sistema Fe-B.

En este mismo sentido, se estudió el sistema amorfo $\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x}$ preparado por implantación de Fe en Si, en el cual fue posible determinar la existencia de una transformación estructural CRN a DRP para $x \approx 0.20$, similar a la previamente observada⁵⁹ en el sistema preparado por co-evaporación de los elementos. Se analizó también si los sistemas preparados por ambos métodos podrían admitir una descripción común en todo el rango de composición. Finalmente, se analizó la información accesible, en forma conjunta con los nuevos datos obtenidos para las muestras implantadas, a partir del estudio de la evolución del corrimiento isomérico en un amplio rango de composición. Este estudio se realizó mediante la aplicación del modelo de Van der Woude y Miedema^{42,43} para la evaluación del corrimiento isomérico.

Este trabajo se organizará de la siguiente forma: en el capítulo 1 se revisará brevemente el conocimiento existente sobre aleaciones metaestables (amorfos y policristalinas) preparadas en diferentes rangos de composición y por diferentes métodos en sistemas metálicos y semiconductores. En el capítulo 2 se discutirán brevemente las interacciones hiperfinas, el Efecto Mössbauer y las características esenciales de esta técnica. Los capítulos 3 y 4 estarán dedicados al sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$ y los restantes al sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$. Finalmente en el capítulo 9 se resumirán las conclusiones.

Estos resultados están parcialmente contenidos los siguientes artículos:

-Mössbauer study of the thermally induced transformation of the

$\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ rapidly quenched crystalline alloy.

M.B.Fernández van Raap y F.H.Sánchez.

J. Appl. Phys. 66 (2), (1989) 875

-Study of the $\text{Fe}_{0.88}\text{B}_{0.12}$ metaestable alloy.

M.B.Fernández van Raap y F.H.Sánchez.

Applications of the Mössbauer Effect. Proceedings of the First Latin American Conference. E.Baggio-Saitovich, E. Galvao da Silva y H. R. Rechenberg eds. (World Scientific, Singapore, 1990)

-Structural composition dependence of amorphous silicon-iron prepared by ion implantation and by coevaporation: A Mössbauer study.

F.H.Sánchez, M.B.Fernández van Raap y J.Desimoni

Phys. Rev B 44 (9), (1991) 4290

- A picture of the structural dependence upon composition of the rapidly quenched Fe-B alloys.

F.H.Sánchez, M.B.Fernández van Raap y J.I.Budnick.

Enviado a Phys. Rev. B1.

- An approach to the isomer shift in iron borides based on the local structure of the Fe sites.

F.H.Sánchez y M.B.Fernández van Raap.

Enviado a Phys. Rev. B1.

- On the structure and the thermal stability of rapidly quenched Fe-B alloys in the intermediate composition range between the crystalline and amorphous states.

M.B.Fernández van Raap, F.H.Sánchez y Y.D.Zhang.

En redacción.

1 Aleaciones Metaestables

1.1 Introducción

En el año 1940 W.Buckel y colaboradores³ realizaron, por evaporación simultánea de Sn con 10 % at. Cu sobre un sustrato a 4.2 K, el primer experimento exitoso en la obtención de una película metálica amorfa, determinaron también que esta estructura cristaliza a muy baja temperatura, 20 K, indicando que es altamente inestable. Posteriormente en el año 1959 P.Duwez y colaboradores en un programa de investigación destinado a la obtención de soluciones sólidas binarias (Ver Ref.1 pag. 19) lograron accidentalmente (esparciendo gotas líquidas de la aleación $Au_{75}Si_{25}$ sobre un sustrato frío) obtener el primer vidrio metálico, dando lugar a la técnica hoy conocida como Splat-Cooling. Estos investigadores probaron que con este método es posible aumentar la solubilidad de Ge en Ag de 9.6 a 13.5 % at. (sistema de diagrama de fases tipo eutéctico). Al enfriar la aleación con 23 % at. de Ge obtuvieron una estructura hcp no existente en el equilibrio, encontraron así una fase cristalina metaestable desconocida. Al tratar de reproducir este resultado para el sistema Au-Si enfriaron rápidamente desde 1573 K a temperatura ambiente un sistema con la composición antes mencionada y obtuvieron el primer vidrio metálico.

Por definición un vidrio es un sólido que no cristaliza durante el enfriamiento desde el estado líquido, por lo tanto este término solo será usado para hacer referencia a los amorfos producidos por enfriamiento desde el líquido. A partir de estos primeros experimentos, las técnicas no convencionales que operan fuera del equilibrio termodinámico, han sido extensamente explotadas para la producción de aleaciones metaestables que presentan propiedades físicas superiores a las de equilibrio. Es posible eliminar la segregación, extender la solubilidad sólida de un elemento en otro, aumentar la resistencia a la oxidación y corrosión y formar nuevas fases cristalinas metaestables o amorfas.

La microestructura obtenida depende en general de la técnica de preparación, de las características del diagrama de fases y de la

composición, como se resumirá en el inciso siguiente.

1.2 Técnicas de enfriamiento rápido

La mayoría de los vidrios metálicos⁵ se producen a velocidades de enfriamiento mayores de 10^5 K/s. Estas velocidades de enfriamiento se obtienen logrando un buen contacto entre una fina capa de líquido y un sustrato frío de alta conductividad térmica, por ejemplo un metal como Cu. Alternativamente los sólidos amorfos pueden ser producidos sin pasar por el estado líquido, en procesos de deposición atómica que involucran el crecimiento desde la fase vapor mediante evaporación térmica, sputtering, o descomposición de compuestos gaseosos por descargas de radiofrecuencia. Mediante estas técnicas es posible obtener velocidades de enfriamiento altas y sólidos amorfos no obtenibles desde el líquido como los semiconductores.

La implantación iónica también puede ser incluida dentro de estas técnicas si la cascada térmica en el proceso de implantación es representado por regiones localizadas de alta temperatura de red. Este proceso poseería la más alta velocidad de enfriamiento, del orden 10^{14} K/s.

1.2.1 Enfriamiento a partir del líquido.

El primer vidrio metálico⁸⁷ fue obtenido por Splat-Cooling o técnica de disparo esparciendo pequeñas gotas de líquido en forma violenta sobre un sustrato de Cu. Las muestras así obtenidas tienen formas y espesores irregulares. Posteriormente se diseñó la técnica en la forma que se usa en la actualidad que consiste en prensar una gota líquida usando dos pistones móviles (o uno móvil y uno fijo), con lo cual se producen muestras de espesores uniformes $\sim 40\mu\text{m}$ y de diámetros entre 15-25mm. Más adelante los esfuerzos se concentraron en obtener muestras en forma continua, lo cual dio lugar a la técnica conocida como Melt-Spinning en la cual un chorro de líquido se deja caer sobre una rueda de cobre que está girando y se obtienen cintas metálicas continuas de

espesores típicos de 20 a 50 μm . Velocidades de enfriamiento del orden de 10^6K/s son obtenidas por estos métodos⁵.

En general las aleaciones binarias que forman vidrios pueden ser divididas en tres categorías

- Metal de transición (o metal noble)-Semimetal (P,B,Si,C) que presentan rangos de amorfización estrechos en torno a un eutéctico profundo, por ejemplo $\Delta x \approx 5\%$ at. Pd-Si y $\Delta x \approx 10\%$ at. Fe-B.

- Metal de transición (Hf,Zr,Nb,Ta,Ti) - Metal de transición (Fe,Co,Ni,Pd,Cu), por ejemplo $\Delta x \approx 50\%$ at. Cu-Zr.

- Aleaciones que contienen elementos del grupo IIA (Mg,Ca,Be) del tipo Metal Simple- Metal Simple como Ca-Mg con rangos de amorfización variables o Metal de transición - Metal simple con amplios rangos de amorfización como por ejemplo $\Delta x \approx 40\%$ at. en Be-Ti o Be-Zr.

Los rangos de amorfización estrechos están generalmente asociados con la presencia de un punto eutéctico profundo en el correspondiente diagrama de equilibrio, mientras que amplios rangos de amorfización corresponden a sistemas para los cuales la temperatura de solidificación es baja relativa a la de los elementos constitutivos en un amplio rango de composición. Es decir la habilidad para formar un vidrio está asociada a bajas temperaturas de solidificación⁶.

1.2.2 Condensación atómica

Dado que el orden estructural en las películas obtenidas por condensación atómica está determinado por la movilidad de los átomos en la superficie en que se depositan, se forman sólidos amorfos si la movilidad es baja y los átomos condensan al llegar a la superficie. En general se obtienen por evaporación térmica de los elementos o por sputtering (obtención de la fase vapor a partir de la erosión de una superficie con un haz de iones) y condensación sobre una superficie a bajas temperaturas, de modo que la movilidad térmica disminuye rápidamente al disminuir la temperatura por debajo del punto de fusión, inhibiendo los movimientos de largo alcance que inducen la cristalización.

Los criterios para la obtención de diferentes fases metaestables por este método son diferentes de los establecidos para aleaciones enfriadas desde el estado líquido. Por ejemplo, (ver ref. 4 pag 859) es posible obtener por sputtering soluciones sólidas metaestables condensando en forma conjunta elementos que en el equilibrio dan lugar a la segregación de fases como Fe-Cu o que son inmizibles aún en el estado líquido como Fe-Ag, o en sistemas solubles como Fe-Mn o Fe-Ni extender el rango de solubilidad, o en sistemas insolubles pero que forman compuestos intermetálicos de equilibrio (entalpía de mezcla negativa) como Fe-(Ti,Zr,Hf,V,Mo) producir una fase amorfa.

En general con este método no existen tantas restricciones como por Melt-Spinning siendo posible amorfizar sistemas que no lo hacen por enfriamiento desde el líquido y obtener rangos de amorfización más amplios.

También es posible obtener metales amorfos puros de la serie de transición Fe,Co,Ni,Cr,Mn o metales nobles amorfos puros como Ag, Cu o Au pero el rango de estabilidad está restringido a las bajas temperaturas.

1.2.3 Implantación iónica

Este método permite introducir una amplia variedad de especies atómicas en un dado material modificando sus propiedades y obtener concentraciones de impurezas y distribuciones de interés no obtenibles por otras técnicas. En general todos los sistemas que amorfizan exhiben una limitada solubilidad sólida de equilibrio y existe una dosis mínima o umbral de implantación que debe superarse para amorfizar.

1.3 Nuevas técnicas

Actualmente se centra gran esfuerzo en nuevas técnicas de amorfización que involucran la nucleación y crecimiento de la fase amorfa, conocidas como amorfización por reacción en fase sólida y por métodos mecánicos⁷⁷ que discutiremos brevemente aquí

por completitud.

La primera transformación de amorfización en fase sólida⁸⁸ fue realizada con una multicapa de películas delgadas de Au-La. Este proceso es posible en sistemas en los que uno de los elementos es un difusor rápido en el otro y el sistema presenta un calor de mezcla grande y negativo, usualmente la reacción se provoca mediante tratamientos térmicos a temperaturas bajas respecto de la temperatura de cristalización del amorfo. Un ejemplo posible⁷ es el sistema Hf-Ni, siendo el Ni difusor anómalo en Hf y la entalpía de mezcla -60 kcal/at.g. La principal diferencia entre estos nuevos métodos y los tradicionales reside en que estos operan dentro del equilibrio y es posible seguir el crecimiento de la fase amorfa.

1.4 Estructura de las aleaciones amorfas (Ordenes de corto alcance)

El enfoque experimental más adecuado para la determinación de la naturaleza estadística de la distribución de los átomos en las estructuras desordenadas está dado por las técnicas de difracción, rayos x, neutrones, electrones o EXAFS. De la transformada de Fourier de la función de interferencia medida se puede obtener la función de distribución radial (FDR) y de esta última el arreglo local de átomos, distancias a primeros vecinos y números de coordinación. Por otra parte, técnicas como RNM, Espectroscopía Mössbauer y Correlaciones Angulares Perturbadas son importantes para establecer la simetría del entorno alrededor de un dado átomo.

Para que la FDR medida tenga sentido tiene que ser comparada con una FDR computada en forma teórica. Para esto, dos modelos estadísticos básicos fueron inicialmente propuestos: desorden microcristalino (pequeños microcristales dispuestos al azar) y desorden topológico. En líneas generales el primer modelo ha sido descartado en favor de los modelos topológicos.

1.4.1 Amorfos metálicos.

Como ya ha sido mencionado los vidrios metálicos del tipo Metal-Metaloides fueron los primeros en producirse. Una aleación típica es $\text{Ni}_{76}\text{P}_{24}$. Para esta aleación se construyó la FDR teórica⁶ con el modelo DRP teniendo en cuenta solamente esferas duras de un diámetro correspondiente a los átomos de Ni. La fracción de empaquetamiento (fracción de volumen ocupado por las esferas) fue un 10% menor que la obtenida de la medida de la densidad. Esto dio lugar a que se propusiese⁹⁴ ajustar intersticialmente los átomos de metaloides en los agujeros poliédricos característicos de la estructura DRP, también se probó que esta estructura podía acomodar del orden de 20% de metaloides y que de esta forma se ajustaba bien la densidad medida. A partir de este trabajo, se define el orden de corto alcance para este tipo de amorfos por la no existencia de pares metaloides primeros vecinos. En este orden local cada átomo metálico tiene aproximadamente 12 primeros vecinos incluyendo del orden de 3 metaloides y cada metaloide tiene entre 8 y 9 vecinos todos metálicos para la composición mencionada.

1.4.2 Amorfos semiconductores.

A diferencia de los amorfos metálicos, los semiconductores pueden ser obtenidos en forma pura aún a temperatura ambiente, son de interés debido a que presentan propiedades electrónicas tales como efectos de memoria. Se encuentran a la derecha en la tabla periódica, Si y Ge en la columna IVA, P y As en la VA y S, Se y Te en la VIA y están caracterizados por tener semillena la capa externa de electrones con lo cual sus ligaduras pueden ser fácilmente descritas por la regla 8-N, donde N es el número de columna en la tabla periódica. El Si que tiene cuatro electrones externos se liga con otros cuatro átomos y da lugar a una estructura tridimensional mientras que los que no pertenecen al grupo IV forman capas bidimensionales, cadenas o anillos. De la determinación de funciones de distribución radial (técnicas de difracción) el modelo microcristalino ha sido descartado para

la descripción de la estructura de los amorfos semiconductores. La función de distribución radial (FDR) para una película de Ge amorfa⁹⁵ muestra picos fuertemente correlacionados a 2.45 y 4 Å con coordinaciones 4 y 12 siendo estos valores próximos a los del Ge cristalino, sin embargo este último muestra un tercer pico a 4.73 Å con coordinación 12 mientras que el tercer pico del Ge amorfo está localizado a 4.85 Å y corresponde a una coordinación 7. Resultados similares son válidos para el Si amorfo⁹⁶. Estas medidas de la FDR permitieron descartar el modelo microcristalino y fueron finalmente simuladas a partir del modelo CRN⁹³.

En este modelo se respeta la existencia de ligaduras covalentes localizadas sp_3 necesarias para mantener las características semiconductoras, para lo cual el OCA debe ser cúbico tipo diamante con 4 primeros vecinos y 12 segundos vecinos alrededor de un átomo a distancias similares a las correspondientes a las estructuras cristalinas. El orden de largo alcance se rompe permitiendo pequeñas variaciones en los ángulos de las ligaduras tetraédricas y rotaciones en torno a estas ligaduras e introduciendo anillos de coordinación 5 y 7 para la tercera capa de vecinos.

2. Efecto Mössbauer e interacciones hiperfinas.

2.1 Introducción

El efecto Mössbauer⁹⁰⁻⁹² descubierto por R.L.Mössbauer en el año 1958 se basa en la existencia de una probabilidad finita de emisión y/o absorción nuclear resonante libre de retroceso de un rayo γ .

En un experimento de emisión y absorción resonante se tiene una fuente radioactiva con dos niveles nucleares separados por una energía E_0 y un absorbente de las mismas características (fig.2.1.1). Cuando el foton γ es emitido o absorbido por un átomo libre una energía de retroceso

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2 M c^2} \quad (2.2.1)$$

es transferida al átomo libre de masa M . La energía $E_\gamma = E_0 - E_R$ es menor que la energía $E_0 + E_R$ requerida para excitar el núcleo del absorbente. Por lo tanto es imposible obtener un proceso resonante en átomos libres siempre que $E_R \geq \Gamma_n$, siendo Γ_n el ancho de línea natural que es una medida de la incerteza en la energía de la transición, relacionada con la vida media τ del estado excitado via $\Gamma_n \tau = \hbar$. Los valores típicos de las energías de las transiciones nucleares y de los anchos de los niveles excitados son tales que $\Gamma_n \ll E_R$, por lo cual la absorción resonante nuclear no puede ocurrir en sistemas gaseosos (átomos o moléculas libres). La situación es completamente diferente para transiciones atómicas (electrónicas) donde $\Gamma_{el} \gg E_R$.

El razonamiento anterior es válido para átomos libres, es decir en estado gaseoso. Cuando el proceso de retroceso se da en un sólido, si E_R es grande comparada con la energía de ligadura E_b del átomo en la red este se desplazará de su sitio de red y el análisis anterior sigue siendo correcto. En cambio si $E_R < E_b$ el átomo quedará en su posición y la energía de retroceso será disipada por la creación de fonones. Sin embargo es posible tener procesos de cero fonón si el impulso $\hbar k$ del γ es menor que la

incerteza del impulso del átomo ΔP en la dirección de propagación del γ .

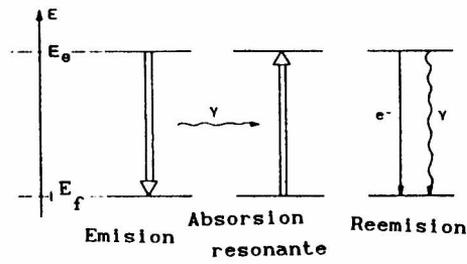


Fig. 2.1.1 Representación esquemática de la absorción nuclear resonante (efecto Mossbauer)

En el inciso siguiente se probará que la probabilidad de que la red permanezca en el mismo estado vibracional (proceso de cero fonon) después de la emisión o absorción de un γ esta dada por

$$f(T) = \exp [-2 W(T)] = \exp -k^2 \langle x^2 \rangle_T$$

donde $2 W(T)$ es el factor de Debye-Waller, k el número de onda del fotón y $\langle x^2 \rangle_T$ es el desplazamiento cuadrático medio del átomo en la dirección de propagación del γ .

En el proceso de cero fonón se puede pensar que la energía de retroceso es repartida en todo el cristal, entonces en la fórmula 2.1.1 se reemplaza la masa M del átomo por la masa del cristal. Para cristales suficientemente grandes E_R es despreciable. Por cristal suficientemente grande se entiende que existe una dimensión crítica debajo de la cual no es posible obtener emisión de γ con procesos de cero fonón, determinada por $E_R = \Gamma_n$. Por ejemplo para α -Fe(bcc) el radio crítico es $R_c = 105 \text{ \AA}$ $f(T)$ representa la fracción de γ emitidos libres de retroceso y es llamada fracción libre de retroceso.

La amplitud de probabilidad de que un núcleo en el estado excitado $|I_e m_e \pi_e\rangle$ pase al estado $|I_f m_f \pi_f\rangle$ sin cambiar el estado de la red $|C\rangle$, a través de la absorción de un γ en el estado $|K \xi\rangle$, siendo I el spin nuclear, m el número cuántico

magnético y π la paridad del estado, \mathbf{k} y ξ el vector de onda y la polarización del γ respectivamente, está dado por

$$W(\mathbf{k}, \xi, m_e, m_f) = \langle I_e m_e \pi_e C | H [R(1)] | I_f m_f \pi_f C \rangle_T \quad (2.1.2)$$

donde $\langle \rangle_T$ representa el promedio térmico del valor esperado del hamiltoniano de la interacción entre el campo de radiación y el núcleo en el l -ésimo sitio de red dado por

$$H [R(1)] = - c^{-1} \sum_i J (R_i) \cdot A (R_i)$$

donde, $J (R_i)$ es la densidad de corriente del i -ésimo nucleón en la posición R_i y $A (R_i)$ el potencial vector del campo de radiación.

$$A(R_i) = \sum_{\mathbf{k}, \xi} \left(\frac{2 \pi h c}{V k} \right)^{1/2} (a(\mathbf{k}, \xi) \mathbf{e}(\mathbf{k}, \xi) \exp[i\mathbf{k}(R(1) + \mathbf{r}_i)])$$

y reemplazando en 2.1.2. se obtiene

$$W(\mathbf{k}, \xi, m_e, m_f) = \langle I_e m_e \pi_e | H | I_f m_f \pi_f \rangle \langle \langle C | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}} | C \rangle \rangle_T e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_0(1)} \quad (2.1.3)$$

siendo $\mathbf{R}_0(1)$ la posición de equilibrio del l -ésimo átomo y $\mathbf{u}(1)$ el apartamiento respecto de la posición de equilibrio. El primer factor es el elemento de matriz de la transición para un núcleo libre, el segundo factor representa la amplitud de probabilidad del proceso de absorción libre de retroceso que está relacionado con la fracción libre de retroceso.

En un experimento Mössbauer típico se tiene una fuente radiactiva (que emite el gama de energía E_γ) alineada con un absorbente; para lograr el solapamiento en las energías emitidas y absorbidas por efecto Doppler se mueve la fuente (o el absorbente) con una aceleración constante y se registran los eventos resonantes entre $-V$ y V . El orden de magnitud de los corrimientos y desdoblamientos de los niveles nucleares debidos a las interacciones cuadrupolares y magnética descriptas en el inciso 2.3 son a lo sumo de 10^{-6} eV para ^{57}Fe , por lo tanto son

suficientes velocidades pequeñas (usualmente no mayores de 10 mm/s) para realizar el experimento.

El experimento (Ver fig.2.1.1) puede realizarse en modo de transmisión (midiendo la disminución de la intensidad de la radiación de energía E_γ debida al paso por el absorbente) o en modo de retrodispersión detectando los electrones que se emiten en la desexcitación de los núcleos del absorbente.

2.2 Factor de Mössbauer-Lamb

La probabilidad de que una red permanezca⁹¹ en el mismo estado cuando un fotón es emitido o absorbido por el núcleo del l-ésimo átomo está dada por

$$f = |\langle \langle C | e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(l)} | C \rangle \rangle_T|^2$$

donde $\mathbf{u}(l)$ representa el desplazamiento del átomo respecto de su posición de equilibrio. El valor medio de un operador cualquiera O esta dado por $\langle O \rangle_T = \text{Tr}(\exp(-\beta H) O) / \text{Tr}(\exp(-\beta H))$, que se desarrolla usando la formula del acumulante dada por

$$\langle e^Y \rangle = \exp \sum_{n=1} \frac{1}{n!} A_n$$

$$A_1 = \langle Y \rangle_T$$

$$A_2 = \langle (Y - \langle Y \rangle_T)^2 \rangle_T = \langle Y^2 \rangle_T - \langle Y \rangle_T^2$$

$$A_3 = \langle (Y - \langle Y \rangle_T)^3 \rangle_T = \langle Y^3 \rangle_T - 3 \langle Y^2 \rangle_T \langle Y \rangle_T + 2 \langle Y \rangle_T^3$$

$$A_4 = \langle (Y - \langle Y \rangle_T)^4 \rangle_T = \langle Y^4 \rangle_T - 4 \langle Y^3 \rangle_T \langle Y \rangle_T - 3 \langle Y^2 \rangle_T^2 + 12 \langle Y^2 \rangle_T \langle Y \rangle_T^2 - 6 \langle Y \rangle_T^4$$

siendo $y = \mathbf{k} \cdot \mathbf{u}$. Para una red de Bravais $\langle Y^n \rangle_T = 0$ si n impar. Luego,

$$\ln f = 2 \ln |\langle e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}(l)} \rangle_T| = 2 \left(\frac{1}{2!} \langle Y^2 \rangle_T + \frac{1}{4!} \langle Y^4 \rangle_T - \frac{3}{4!} \langle Y^2 \rangle_T^2 \right)$$

$$\ln f = \left(-\langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle_T + \frac{1}{12} \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^4 \rangle_T - \frac{1}{4} \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle_T^2 \right)$$

Marandurin y Flinn probaron que la siguiente relación (en general aproximada) es válida para una red fcc

$$\langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^4 \rangle_T = 3 \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle_T^2$$

$$\ln f = - \langle (\mathbf{k} \cdot \mathbf{u})^2 \rangle_T$$

y se puede escribir el factor de Debye-Waller

$$f = \exp [- k^2 \langle x^2 \rangle_T]$$

donde $\langle x^2 \rangle_T$ es la desviación cuadrática media en la dirección de emisión del γ . Para un cristal cúbico $\langle x^2 \rangle_T$ es isotrópica y f es independiente de la dirección del vector de onda \mathbf{k} del γ . En cristales no cúbicos la desviación cuadrática media en los varios ejes cristalinos puede diferir apreciablemente y f variar con la dirección de emisión. En sólidos policristalinos la dependencia angular de f da lugar al efecto Goldanskii-Karyagin⁹². La espectroscopía Mössbauer provee una herramienta única para la medida de la amplitud cuadrática media de oscilación de los átomos en los ejes cristalinos.

Usando el modelo de Debye para los modos vibracionales del cristal se puede escribir f con una dependencia explícita con la temperatura

$$f(T) = e \left(- \frac{E_R}{k \Theta_D} \left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\Theta_D^2} \right) \right)$$

donde Θ_D es la temperatura de Debye del cristal ($\Theta_D = 420$ K para α -Fe) y se puede concluir

- i) La probabilidad de emisión y absorción nuclear libre de retroceso aumenta al disminuir la temperatura.
- ii) Cuanto más grande sea Θ_D más probable es el efecto Mössbauer
- iii) El método es aplicable sólo para energías γ relativamente pequeñas.

En la fig.2.2.1 se muestra el calculo de la evolución de la fracción libre de retroceso con la temperatura para diferentes temperaturas de Debye⁸⁹.

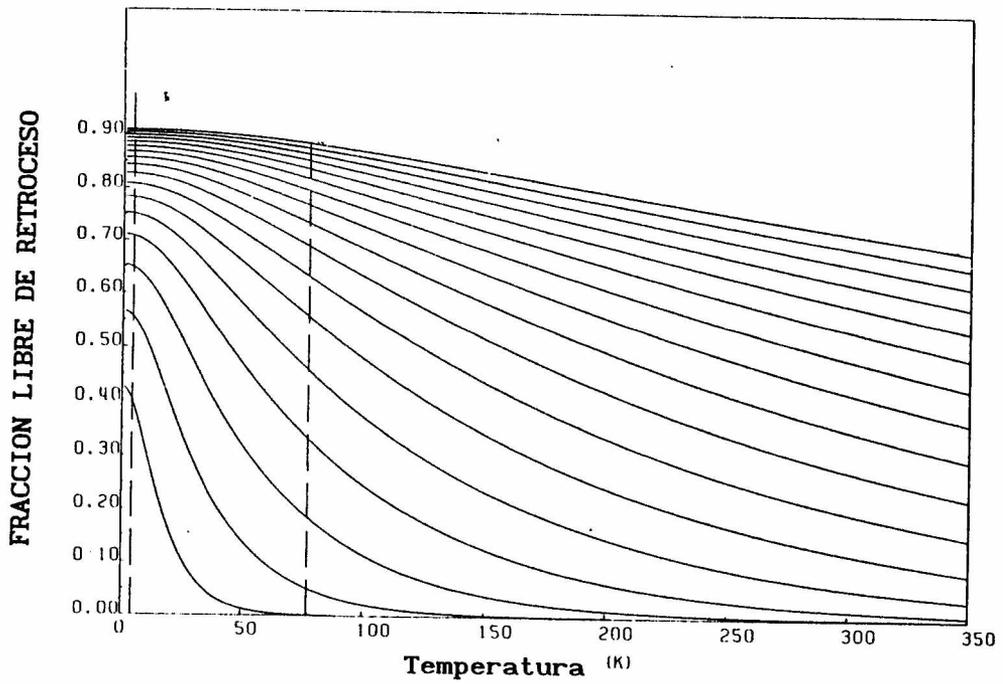


Fig. 2.2.1 Fracción libre de retroceso para la transición de 14.4 keV en ^{57}Fe para diferentes temperaturas de Debye, correspondiendo la curva de arriba a $\Theta_D = 360$ K y las demás a diferentes temperatura disminuyendo de a 20 K.

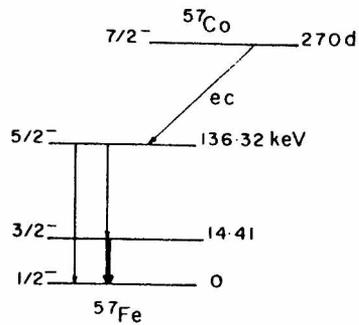


Fig. 2.2.2 Esquema de desintegración nuclear del isótopo Moessbauer ^{57}Fe

En este trabajo se usó como isótopo Mössbauer ^{57}Fe que es el más comunmente utilizado (junto con el ^{119}Sn). En la fig.2.2.2 se muestra el esquema de desintegración nuclear y los parámetros relevantes se especifican en la tabla 2.2.1

E_0 (keV)	$T_{1/2}$ (μs)	Γ (mm/s)	$\Gamma_{\text{minimo obs.}}$ (mm/s)
14.4	0.098	0.194	~ 0.22

Tabla 2.2.1 $T_{1/2}$ es la vida media del nivel excitado de 14.4 keV, $\Gamma = 2 \Gamma_n$ que constituye el mínimo teórico para el ancho de línea Mossbauer.

2.3 Interacciones Hiperfinas

2.3.1 Interacción electrostática

La energía total de la interacción⁹² electrostática de la carga nuclear Ze con las cargas que la rodean está dada por

$$E = \int \rho(r)V(r)dV \quad (2.3.1)$$

donde $\rho(r)$ y $V(r)$ son la densidad de carga nuclear y el potencial eléctrico en r , y se pone el origen de coordenadas en el centro de simetría del nucleo. El desarrollo en multipolos de $V(r)$ está dado por

$$V(r) = V(0) + \sum \left(\frac{\partial V}{\partial x_1} \right)_0 x_1 + \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right)_0 x_1^2 + \dots$$

los ejes de coordenadas se eligen de modo que

$$\sum \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_j} \right)_0 x_1 x_j = 0$$

reemplazando en 2.3.1 se obtiene

$$E = ZeV(0) + \int \rho(r) \sum \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i dV + \int \rho(r) \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 x_i^2 dV$$

como lo que interesa son las diferencias en energía entre el estado excitado y el fundamental el primer término se omite en el análisis dado que no cambia, el segundo término es cero debido a que el núcleo no tiene momento dipolar eléctrico y términos de orden superior al tercero son nulos por consideraciones de invariancia de las fuerzas nucleares frente a la inversión temporal y cambio en el signo de las coordenadas. Por lo tanto el único término que interesa es

$$E = \frac{1}{2} \sum \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \right)_0 \int \rho(r) x_i^2 dV$$

donde $(\partial^2 V / \partial x_i^2)_0 = V_{ii}(0)$ es la componente i del tensor gradiente de campo eléctrico en el origen. Esta última ecuación se puede escribir de la siguiente forma

$$E = \frac{1}{2} \sum V_{ii}(0) \int \rho(r) (x_i^2 - \frac{1}{3} r^2) dV + \frac{1}{6} \sum V_{ii}(0) \int \rho(r) r^2 dV \quad (2.3.2)$$

donde vale la ec. de Poisson $\sum V_{ii}(0) = 4 \pi \sigma$, siendo σ la densidad de carga externa en $r=0$ que está dada por la densidad de probabilidad de la presencia de un electrón en el origen $|\psi(0)|^2$. El segundo término describe la interacción Coulombiana de la carga nuclear con la carga electrónica y determina el corrimiento isomérico de la energía de los niveles nucleares, El primero describe la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico en el origen, relacionado con el desdoblamiento de los niveles nucleares en dos o más subniveles.

2.3.2 Corrimiento Isomérico

De acuerdo con la ecuación 2.3.2 el desplazamiento de los niveles nucleares debido a la interacción de los electrones con el núcleo de dimensión finita está dado por

$$E_I = \frac{2}{3} \pi e |\psi(0)|^2 \int \rho(r) r^2 dV$$

calculando la diferencia entre las energías del estado excitado y el fundamental y definiendo $\langle r^2 \rangle = \int \rho(r) r^2 dV / \int \rho(r) dV$ se tiene

$$E_I^e - E_I^f = E_0 + \frac{1}{3} (2\pi Z e^2) |\psi(0)|^2 |\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f|$$

Los desplazamientos en energías descriptos ocurren tanto en el absorbente como en la fuente, se pueden entonces escribir expresiones análogas para los corrimientos de los niveles nucleares de esta última. Restando a la expresión anterior una similar para el corrimiento isomérico de los niveles en la fuente y multiplicando por c/E_γ se puede expresar el corrimiento isomérico (δ_{IS}) en unidades de velocidad

$$\delta_{IS} = (c/E_\gamma) \frac{2}{5} \pi Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2]$$

donde R_e y R_f son los radios nucleares en los estados excitado y fundamental y $\psi_a(0)$ y $\psi_f(0)$ representan la suma de las las funciones de onda s en el absorbente y la fuente respectivamente. Se ha supuesto también que la distribución de carga en el núcleo es constante $\langle r^2 \rangle = 3/5 R^2$.

Es usual escribir la expresión anterior de la siguiente forma

$$\delta = - \alpha \Delta\rho(0)$$

donde α puede tomarse como una constante de calibración³⁹. El valor de δ_{IS} está relacionado con las densidades de carga de contacto, y por lo tanto da información acerca de la estructura electrónica del átomo Mössbauer en el sólido y, como se verá más adelante, su estudio en función de la composición en aleaciones puede dar información sobre el arreglo atómico local y reflejar cambios estructurales.

Esta interacción se manifiesta en las observaciones Mössbauer por el desplazamiento del espectro respecto del cero de velocidad para una dada combinación fuente absorbente. En la fig. 2.3.1 se

muestra un esquema de los desplazamientos de los niveles fundamental y excitado debido a la interacción Coulombiana de los electrones con el núcleo, junto con el espectro Mössbauer resultante.

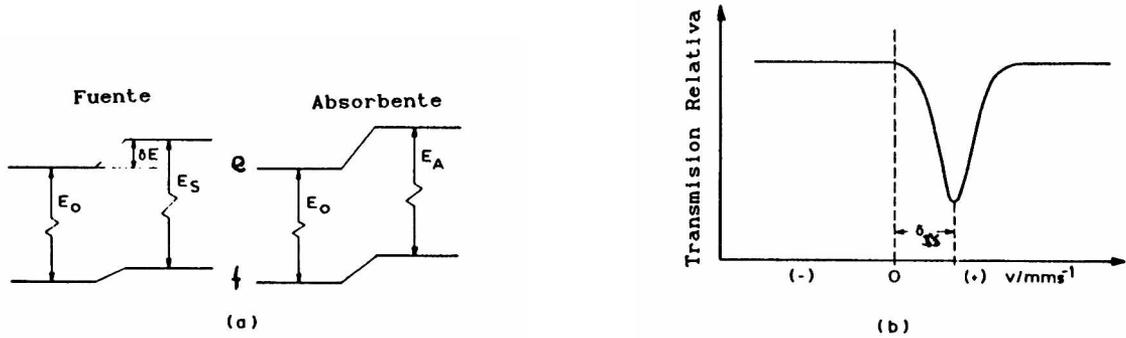


Fig. 2.3.1 (a) Representación esquemática del desplazamiento de los niveles nucleares debida a la interacción Coulombiana de los electrones atómicos con la carga nuclear. (b) Espectro Moessbauer resultante. Fig. tomada de la Ref. 89.

Cuando se realizan medidas Mössbauer en temperatura es necesario tener en cuenta que en el corrimiento medido $\delta_m = \delta + \delta_{so}$ hay una contribución (δ_{so}) que representa el corrimiento Doppler de segundo orden originado en el movimiento térmico de los átomos en el sólido.

La frecuencia ν de un γ emitido por un átomo que se mueve con una velocidad v , relativa a la frecuencia de emisión de un átomo en reposo ν_0 está dada por

$$\frac{\nu}{\nu_0} = \left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)^{1/2} \approx 1 - \frac{v^2}{2c^2} \quad \text{para } v/c \ll 1$$

Los átomos en el sólido se mueven con una velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle$, que en el rango de altas temperaturas donde vale el principio de equipartición de la energía está dada por $\langle v^2 \rangle = \frac{3k_B T}{M}$ y por lo tanto

$$\frac{v}{v_0} = 1 - \frac{3k_B T}{M c^2},$$

luego,

$$\frac{\delta E}{E_0} = - \frac{\langle v^2 \rangle}{2 c^2} = - \frac{3 k_B T}{2 M c^2}$$

Se tiene entonces que el corrimiento Doppler de segundo orden del espectro, en unidades de velocidad está dado por

$$\delta_{so} = \frac{3 k_B (T^f - T^a)}{M c} \quad (2.3.3)$$

donde T^f y T^a son las temperaturas de la fuente y del absorbente respectivamente, para ^{57}Fe $\delta_{so} = 7.3 \cdot 10^{-4} (T^f - T^a)$ mm/s. Esta aproximación no es válida para bajas temperaturas donde el principio de equipartición de la energía deja de valer y $\langle v^2 \rangle$ debe ser evaluada en forma más exacta.

2.3.2 Interacción cuadrupolar eléctrica

El primer término de la fórmula 2.3.2 describe el desplazamiento de los niveles de energía nucleares debido a la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el tensor gradiente de campo eléctrico. Este tensor es simétrico, por lo tanto diagonalizable. Si se desprecia la contribución al potencial debida a los electrones en el sitio nuclear (electrones s) se satisface la ec. de Laplace para las componentes diagonales del tensor

$$V_{xx}(0) + V_{yy}(0) + V_{zz}(0) = 0,$$

Aún en el caso en que la contribución de los electrones s no sea despreciable, no son tenidos en cuenta debido a que para una densidad de carga esférica la interacción es nula.

En el caso particular de simetría axial $V_{xx} = V_{yy}$, para el primer

término de la fórmula 2.3.2 se tiene

$$E_Q = \frac{1}{2} V_{zz} \int \rho(r) (3Z^2 - r^2) dV, \quad (2.3.4)$$

mediante un cambio de representación se obtiene

$$\int \rho(r) (3Z^2 - r^2) dV = e^2 Q \frac{3 m^2 - I(I+1)}{3 I^2 - I(I+1)}$$

Reemplazando en 2.3.4 se ve que el GCE no levanta toda la degeneración.

Para la transición de 14.4 keV del ^{57}Fe $|3/2 \rightarrow 1/2\rangle$, el estado fundamental no posee momento cuadrupolar, entonces solamente el estado excitado será desdoblado en dos $(\pm 3/2, \pm 1/2)$ y el espectro mostrará dos líneas de absorción. En la fig. 2.3.2 se muestra una representación esquemática de los desdoblamientos cuadrupolares y corrimientos isoméricos de los niveles nucleares para ^{57}Fe , junto con el espectro resultante.

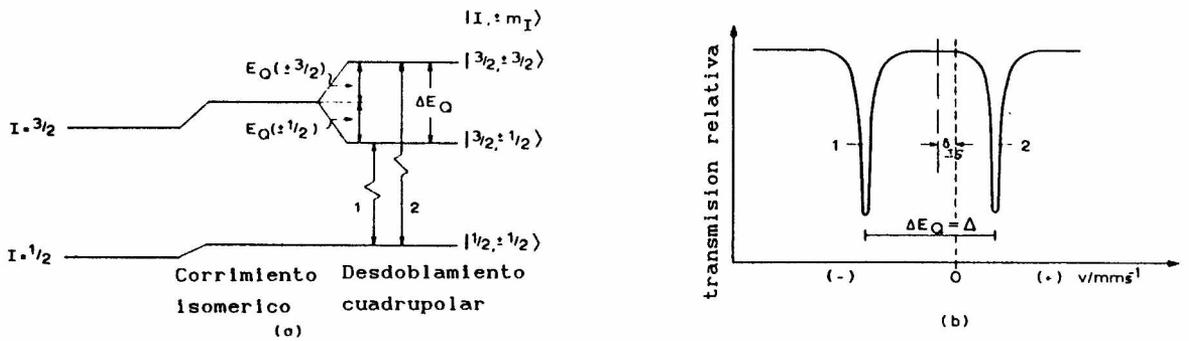


Fig. 2.3.2 (a) Representación esquemática de los corrimientos y desdoblamientos de los niveles nucleares debidos a la interacción cuadrupolar y al corrimiento isomérico. (b) Espectro Moessbauer resultante. Fig. tomada de la ref. 89.

Debido a que el tensor es diagonalizable y a que vale la ec. de Laplace son suficientes dos parámetros para especificar el GCE y es costumbre definirlos como

$$eq = V_{zz}(0),$$

$$\eta = \frac{V_{xx}(0) - V_{yy}(0)}{V_{zz}(0)}$$

con la condición $|V_{xx}(0)| \leq |V_{yy}(0)| \leq |V_{zz}(0)|$, donde η es el parámetro de asimetría y puede tomar valores en el intervalo $0 \leq \eta \leq 1$. En el caso de simetría axial $\eta=0$.

En general haciendo un cálculo semejante al realizado arriba para el caso de simetría axial se tiene que la interacción del GCE con el momento cuadrupolar nuclear Q está descrita por el siguiente hamiltoniano:

$$H_Q = \frac{e^2 q Q}{4 I (2 I - 1)} (3 I_z^2 - I(I+1) + \eta(I_x^2 - I_y^2))$$

Para $I \geq 3/2$ los autovalores del hamiltoniano están dados por

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4 I (2 I - 1)} (3 m_I^2 - I(I+1)) \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}$$

De la evaluación el primer término de la formula 2.1.3 surge que la razón de las intensidades relativas de las líneas $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2 : \pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ está dada por $3(1+\cos^2\theta) : 5-3\cos^2\theta$, siendo θ el ángulo entre el eje principal del GCE y el campo magnético. En el caso de una muestra policristalina se obtiene la relación 1:1

2.3.3 Interacción magnética

Un núcleo con spin I no nulo posee un momento dipolar magnético μ . La interacción de μ con el campo magnético H en el sitio nuclear está descrita por el hamiltoneano $H = -\mu \cdot H$, que produce el desdoblamiento del estado nuclear en $2I+1$ subestados con energías

(respecto del estado no perturbado) dadas por

$$E(I, m) = -\mu H m/I$$

La transición de 14.4 keV ^{57}Fe entre estados de spin 3/2 a 1/2 da lugar a seis transiciones permitidas por las reglas de selección $\Delta m = 0, \pm 1$ que están esquematizadas en la fig. 2.3.3, junto con el espectro Mössbauer resultante.

De la evaluación del primer término de la formula 2.1.3 surge que la razón de las intensidades relativas de las líneas del espectro Mössbauer está dada por 3:z:1:1:z:3, con $z = 4/1 + \cot^2 \theta$. El valor de z es el que caracteriza la intensidad relativa de las transiciones $\pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ en función del ángulo entre el campo magnético y la dirección de emisión del γ ($0 \leq z \leq 4$). Si se miden muestras policristalinas z debe ser promediado sobre todos los valores posibles de θ y para muestras isotrópicas se obtiene $z = 2$.

2.3.4 Interacción combinada

Si el núcleo se encuentra en presencia de un GCE y un campo magnético H las posiciones de los subniveles de la estructura hiperfina dependerán de las magnitudes de las dos interacciones, de la simetría del GCE y del ángulo entre el eje principal del GCE y al dirección de H. Para este corrimiento en energía no se puede obtener una expresión general, mencionamos aquí solamente el caso en que la interacción eléctrica es una perturbación frente a la magnética $\mu H \gg e^2 V_{zz} Q$ y el GCE axialmente simétrico

$$E_{\mu 0} = -\frac{\mu_e H m_e}{I_e} + (-1)^{|m|+1/2} \frac{e^2}{4} V_{zz}(0) Q \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}$$

por lo tanto, las líneas 1 y 6 se corren una cantidad ϵ hacia velocidades positivas mientras que las 2, 3, 4 y 5 se corren $-\epsilon$, siendo $\epsilon = \frac{e^2}{4} V_{zz}(0) Q \frac{(3 \cos^2 \theta - 1)}{2}$.

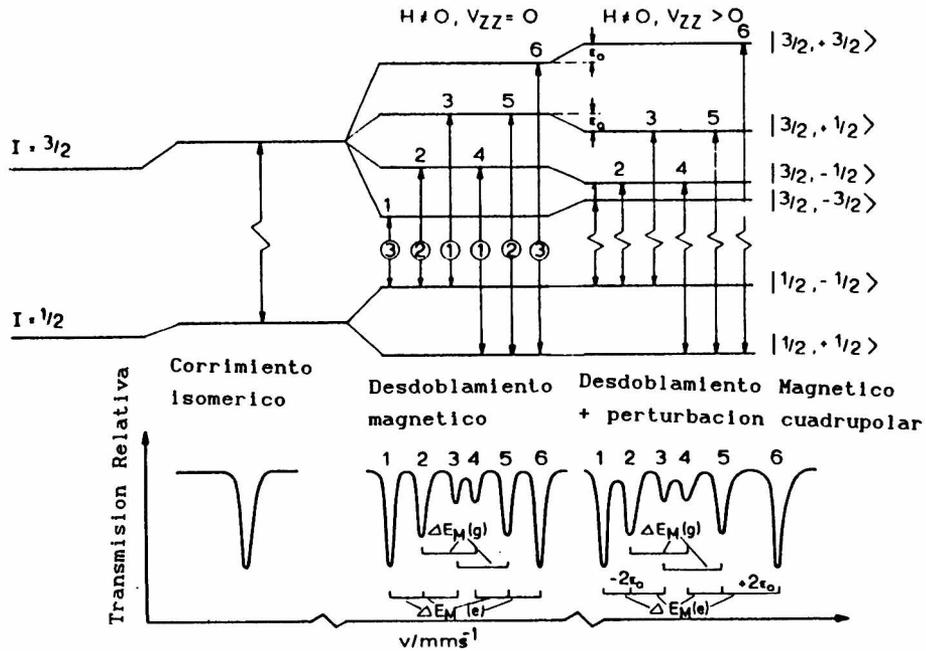


Fig. 2.3.3 (a) Representación esquemática del desplazamiento de los niveles nucleares debidos a la inetracción magnética sin perturbacion cuadrupolar ($H=0$ y $V_{zz}=0$) y con perturbacion cuadrupolar ($H=0$ y $V_{zz}>0$). (b) Espectros Moessbauer resultantes, con los centros de gravedad desplazados debido al corrimiento isomerico.

3.Sistema Si-Fe

Se discute aquí brevemente el conocimiento previo existente sobre el sistema Fe-Si, íntimamente ligado a los resultados que se presentarán

3.1 Diagrama de fases

En la figura 3.1.1 se muestra el diagrama de fases del sistema Si-Fe⁹⁷, en el que se muestra que el Fe forma con el Si los compuestos intermetálicos FeSi, β -FeSi₂ y α -FeSi₂ para composiciones mayores que 50% at. de Si. Los parámetros de red y otros datos estructurales de estos compuestos se muestran en la tabla 3.3.1.

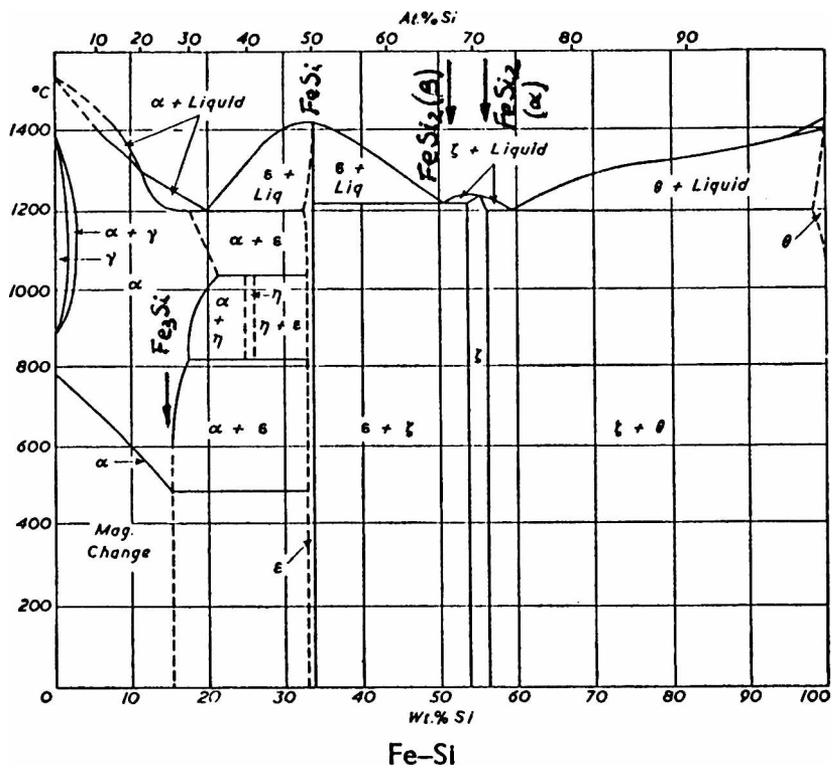


Fig.3.1.1 Diagrama de fases del sistema Fe-Si.

3.2 Compuestos intermetálicos. Propiedades.

El disiliciuro de Fe se forma en dos variedades, la β , estable a bajas temperaturas, es semiconductor, mientras que el compuesto α -FeSi₂ estable a temperaturas por encima de 967°C, presenta comportamiento metálico. La fase β se descompone peritectoideamente en FeSi y α -FeSi₂, con lo cual la fase α es siempre más pobre en Fe que la fase β . La estructura cristallográfica del compuesto β fue de difícil determinación, inicialmente se propuso una celda unitaria tetragonal, luego una celda ortorrómbica con grupo de simetría Cmmm caracterizado por un único sitio cristalográfico para los átomos de Fe; finalmente fue confirmada la existencia de una estructura ortorrómbica tipo A11, grupo espacial Cmca⁴⁸, en la que los átomos de Fe ocupan dos sitios cristallograficamente inequivalentes poblados en relación 1:1. Por lo tanto el espectro Mössbauer está caracterizado por dos dobletes cuadrupolares muy próximos. El estudio de este compuesto es de gran interés actualmente debido a que además de ser semiconductor puede crecer epitaxialmente sobre Si(1 1 1) y sobre Si(1 0 0) esta característica podría crear nuevas opciones en los dispositivos optoelectrónicos⁵⁰. Es posible hacer que se precipite mediante la implantación de Fe en Si y posterior recocido a 673 K⁸⁶.

compuesto	sistema tipo	parámetro (Å)	fomulas unidad	volumen de la celda (Å ³)
Si	Cúbico	5.4305	8	160
FeSi	Cúbico B20	4.489	4	90.52
α -FeSi ₂	tetragonal	a=2.695 c=5.134	1	37.12
β -FeSi ₂	ortorrómbico A11	a=9.863 b=7.791 c=7.833	16	602

Tabla 3.1.1 Datos estructurales de los siliciuros ricos en Si

Los espectro Mössbauer de los tres siliciuros mencionados presentan dos líneas de absorción, características de una interacción cuadrupolar eléctrica sin ordenamiento magnético. En la tabla 3.2.1 se detallan los parámetros hiperfinos.

compuesto	sitio	Δ_{QS} (mm/s)	δ_{IS} (mm/s)	referencia
FeSi	I	0.499	0.2724	47
α -FeSi ₂	I	0.813	0.2667	47
β -FeSi ₂	I	0.420	0.0100	49
	II	0.400	0.1300	
	I	0.4201	0.0833	47

Tabla 3.2.1 Parámetros hiperfinos de los siliciuros de interés.

3.3 Sistemas amorfos. Propiedades

Las propiedades de este sistema han sido estudiadas parcialmente para aleaciones producidas por los dos métodos más comunes de fabricación: evaporación e implantación. Existiendo en la literatura la caracterización Mössbauer a temperatura ambiente sobre muestras implantadas en el rango de composición $0.01 \leq x \leq 0.167$. Las películas obtenidas por evaporación habían sido producidas en un amplio rango de composición pero caracterizadas por Espectroscopía Mössbauer⁶⁰ para composiciones en el rango $0.30 \leq x \leq 0.75$. De esto se deduce la carencia de determinaciones experimentales para establecer la existencia de un nexo entre los rangos estudiados para los diferentes métodos de preparación y/o de posibles diferencias estructurales entre ambos amorfos.

3.3.1 Sistemas producidos por evaporación

Aleaciones amorfas FeSi_x_{1-x} fueron obtenidas por co evaporación sobre un sustrato a 77 K en un amplio rango de composición

($0.00 \leq x \leq 0.75$) y estudiadas mediante difracción de electrones y resistividad⁵⁹. De la comparación de de las funciones de interferencia experimentales con las simuladas de modelos estructurales se propuso la existencia de un cambio en el orden de corto alcance dado por la evolución desde una estructura de red desordenada al azar (necesariamente de carácter covalente) hacia una de empaquetamiento denso al azar (de carácter metálico). Las medidas de resistividad son consistentes con este resultado indicando que la conductividad se hace muy pequeña para $x \approx 0.2$ y para concentraciones menores.

Por otra parte, las medidas Mössbauer realizadas sobre este sistema⁶⁰ indican que existe una transición del estado paramagnético al estado ferromagnético en $x \approx 0.5$. Para $x \leq 0.5$ el espectro consiste de un doblete cuadrupolar de líneas anchas similar al que se obtiene para muestras implantadas, mientras que para composiciones mayores además del doblete se detecta la interacción magnética característica del estado amorfo con relación de intensidades 3:4:1.

3.3.2 Sistemas producidos por implantación

La máxima solubilidad de Fe en Si⁵¹ es 0.5 ppm a 1300°C ($2.55 \cdot 10^{16}$ átomos/cm³), esta característica junto con la limitación dada por la baja constante de difusión hace que la implantación iónica se presente como un excelente método para aumentar la solubilidad de Fe en Si. Mientras que si las dosis de implantación exceden 10^{14} Fe/cm² para energías de implantación del orden de 100 keV el sistema se amorfiza en una estructura CRN.

El espectro Mössbauer de este sistema consiste de dos líneas anchas de igual intensidad. La posibilidad de que estas dos líneas correspondiesen a un doblete cuadrupolar, causado por la interacción cuadrupolar del Fe con un entorno de baja simetría o fuesen independientes y debidas a la existencia de dos sitios de red de alta simetría igualmente poblados dio lugar a una extensa discusión finalmente resuelta^{57,58} mediante la aplicación de un campo externo. Se probó que el doblete esta causado por la

existencia de un gradiente de campo eléctrico no nulo en torno al Fe. Se señaló también que en el rango de composición ($0.001 \leq x \leq 0.167$) Δ_{QS} y δ_{IS} disminuyen suavemente al aumentar la composición. En el capítulo siguiente se presentaran nuevos resultados sobre muestras implantadas en un rango de composición contiguo al ya estudiado y se analizarán en forma conjunta con los ya existentes en la literatura. El origen del gradiente de campo eléctrico y la razón de su dependencia con la concentración aún no es clara. Existen varios sitios de baja simetría posibles donde localizar la Fe en un tetraedro elemental, en el centro y ligeramente desplazado, en el sitio hexagonal o ligado a una vacancia⁶³. Esta última posibilidad será discutida en el capítulo siguiente con realación a los datos de δ_{IS} y Δ_{QS} en un rango de composición más amplio.

Dependencia con la composición de la estructura del amorfo Si-Fe preparado por implantación iónica y por co evaporación

4.1 Introducción.

Aleaciones de Si implantado con Fe han sido extensamente estudiadas en los últimos años (ver cap.3), sin embargo cuestiones relacionadas con la naturaleza de los entornos de los átomos implantados y con el origen de las interacciones hiperfinas observadas en el sitio del Fe son aun motivo de discusión.

Uno de los objetivos de este trabajo es determinar si el cambio de estructura que presentan las aleaciones $\text{Si}_x\text{Fe}_{1-x}$ producidas por evaporación discutido en el cap. 3 también se produce en el mismo sistema obtenido por implantación. Para este propósito se realizaron medidas Mössbauer sobre muestras producidas por implantación de Fe sobre monocristales de Si con las dosis adecuadas para la obtención de composiciones en el rango $0.16 \leq x \leq 0.39$. Se completan estas medidas con una caracterización RBS¹. Se analiza también la existencia de posibles diferencias entre la estructura de los amorfos producido por los métodos mencionados.

Para obtener una descripción consistente de estos resultados con los ya existentes en la literatura sobre muestras producidas por implantación y por co evaporación se aplicó el Modelo de Miedema y Van der Woude⁴⁶ para el corrimiento isomérico (δ_{IS}) en un amplio rango de composición ($0.001 \leq x \leq 0.750$). Previamente en el inciso 4.2 se discute el modelo semiempirico mencionado junto con otros resultados obtenidos por R.Ingalls a partir de análisis sistematicos, necesarios para la discusión que se presenta.

¹La caracterización RBS de las muestras implantadas fue realizada con un haz de 1.5 MeV de He^+ en el acelerador Van der Graaf de 2 MeV del Institute of Material Science of the University of Connecticut.

4.2 Modelos empíricos y semiempíricos para el corrimiento isomérico.

El corrimiento isomérico está relacionado con la densidad total electrónica s del átomo sonda en el sólido bajo consideración, por lo tanto su evaluación desde el punto de vista teórico es complicada (principalmente en sistemas metálicos) debido a que requiere el cálculo de la estructura electrónica del sólido. Estudios de las funciones de onda del ^{57}Fe en diferentes configuraciones electrónicas⁴⁰ revelan que cambios en δ_{IS} están relacionados con cambios en la densidad electrónica de contacto $\rho_v(0)$ de los electrones de valencia o cambios en la densidad $\rho_c(0)$ de los electrones del carozo. En metales $\rho_v(0)$ está afectada por cambios en la población 4s o en la correspondiente función de onda, mientras que $\rho_c(0)$ es influenciada por cambios en el apantallamiento debido a los electrones externos. Resumiendo, las densidades 1s, 2s y 3s en el núcleo son insensibles a cambios en la densidad 4s, las densidades 1s y 2s también lo son a cambios en la 3d, mientras que la 3s es sensible a esta modificación debido a los efectos de apantallamiento. Un incremento en la población 4s, que produce una disminución de δ_{IS} , es aproximadamente equivalente a una disminución en la misma cantidad de la población 3d.

Esto llevó a que muchos autores hayan tratado de correlacionar δ_{IS} con propiedades simples de los metales o aleaciones. Por ejemplo, del análisis de un conjunto considerable de datos⁴¹ de δ_{IS} en Fe como impureza en metales de transición se ha señalado que un término importante está dado por la variación de volumen del metal de transición. Desviaciones de este comportamiento son asociadas a cambios en las poblaciones s y d del átomo de Fe respecto del metal puro. Determinaciones de δ_{IS} bajo presión en ^{57}Fe bcc³⁹ indican que $\partial\delta_{\text{IS}}/\partial\ln V \cong 1.33$ mm/s y se interpreta este corrimiento como debido a efectos de compresión sobre los electrones de conducción. Como una simple extrapolación de este resultado se propone para $\rho_v(0)$ una variación con V^{-1} , es decir un incremento en el volumen produciría un incremento en δ_{IS} .

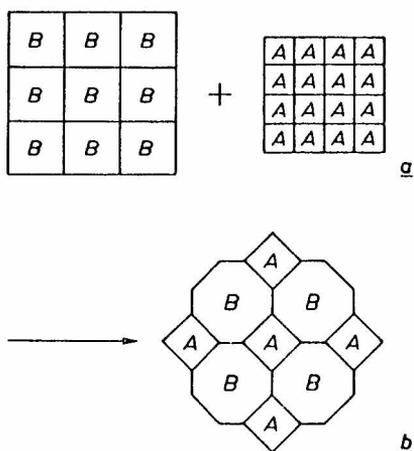


Fig.4.2.1. Átomos en el metal (a) en la aleación (b). La aleación es considerada como compuesta de celdas atómicas similares a los metales puros A y B. Para llenar todo el espacio las celdas B cambian de forma.

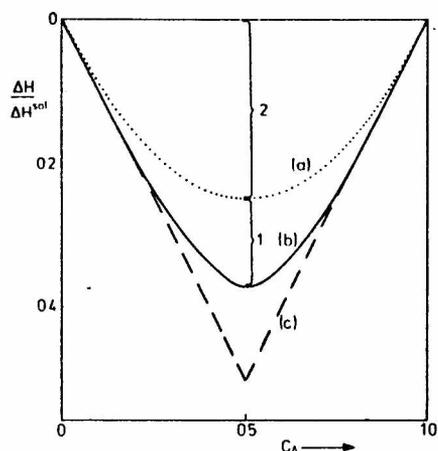


Fig.4.2.2. Dependencia del calor de formación con la composición en un sistema binario, (a) para una solución regular, (b) curva experimental y (c) solución diluida.

Un modelo semiempírico exitoso para el análisis de la variación de δ_{IS} de ^{197}Au en aleaciones binarias con la composición fue desarrollado por A.R.Miedema y F.van der Woude⁴⁶.

Estos autores probaron que los valores experimentales de δ_{IS} pueden ser relacionados con dos parámetros anteriormente introducidos en la descripción empírica del calor de formación de aleaciones metálicas^{42,43}. En esta descripción los efectos de energía son tratados como contribuciones generadas en la interface de contacto entre átomos disimilares. Dos términos proporcionales a la energía de la interface son considerados (ver fig.4.2.1) uno proporcional a la diferencia de electronegatividades $\Delta\phi^*$ que tiene en cuenta la preferencia de los electrones por uno de los átomos y disminuye la energía del sistema, y uno positivo relacionado con la diferencia de densidades electrónicas (Δn_{WS}) en el borde de la celda atómica (celda de Wigner-Seitz). En general, el calor de formación ΔH de un compuesto intermetálico $A_{1-x}T_x$ esta dado por

$$\Delta H = F(x) \left(-P(\Delta\phi^*)^2 + Q(\Delta n_{WS}^{1/3})^2 \right)$$

donde $F(x)$ contiene la dependencia con la concentración.

Estos autores propusieron la siguiente relación lineal entre el corrimiento isomérico más grande posible respecto de α -Fe para el núcleo de Fe en un sistema binario Fe-A (δ_{IS}^{max}) con $\Delta\phi^*$ y Δn_{WS}

$$\delta_{IS}^{max} = P' (\phi_A^* - \phi_{Fe}^*) + Q' \frac{(n_{WS}^A - n_{WS}^{Fe})}{n_{WS}^{Fe}} \quad (4.2.1)$$

δ_{IS}^{max} es el corrimiento isomérico para un átomo de Fe completamente rodeado de átomos disimilares, P' y Q' son constantes para una dada clase de materiales. Por ejemplo, del estudio de un gran número de compuestos en los que el Fe es combinado con metales de transición (Ti, Zr, Hf, Th, V, Nb, Ta, Mo) se obtuvo $P'=1.08$ y $Q'=-2.51$, en la extensión de esta correlación para metales s,p o metaloides (B, Al, Ge, Si, Sn, As, Sb)⁴⁵ no se encontró un buen acuerdo y es necesario introducir un tercer término empírico para el cual no existe un método definido de cálculo. Para aleaciones amorfas⁴⁴ de Fe con Nb, Hf, Ti y B se obtienen valores menores $P'=0.75$ y $Q'=-1.65$.

El primer término tiene en cuenta cambios en la población s y d del átomo sonda debido a la transferencia de carga a/o de los vecinos. Mientras que el segundo término representa el análogo al término repulsivo en el calor de formación. El signo de Q' puede inferirse de la observación de que en aleaciones con metales de transición el solapamiento de la densidad electrónica puede ser removida por la conversión s-d. Dado que los electrones s poseen funciones de onda menos localizadas la conversión de electrones s a d resulta en un decrecimiento de n_{WS} .

Se propuso también para δ_{IS} la misma dependencia con la composición que previamente había sido obtenida para ΔH . En la fig 4.2.2 se muestra la dependencia promedio con la concentración del calor de formación en sistemas binarios, válida para iguales volúmenes molares de los elementos constitutivos, si los volúmenes

son distintos esta dependencia sigue valiendo si se remplace la concentración por el área fraccional de contacto. Para átomos de diferente tamaño esta dependencia no es simétrica, de la figura 4.2.1 es claro que para un compuesto AB el átomo más pequeño está completamente rodeado de átomos disimilares, no así el átomo más grande.

La concentración de superficie se define como el área relativa de contacto de un dado átomo de Fe con sus vecinos A. Esta área fraccional de contacto se estima pesando la fracción atómica con la sección transversal de Fe y A (ver fig.4.2.2). Las correspondientes concentraciones de superficie están dadas por

$$C_s^A = \frac{(1-x) V_A^{2/3}}{(x V_{Fe}^{2/3} + (1-x) V_A^{2/3})} \quad (4.2.2)$$

$$C_s^{Fe} = 1 - C_s^A$$

con lo cual la dependencia con la concentración esta dada por

$$\delta_{IS} = C_s^A \delta_{IS}^{max} \quad (4.2.3)$$

Esta concentración de superficie es válida para aleaciones amorfas, para los compuestos intermetálicos difiere en que la coordinación en torno a un átomo no está descrita por una distribución estadística, dado que el mismo tiende a rodearse de átomos disimilares.

En forma estricta la ecuación 4.2.1 puede solamente ser aplicada en el caso en que A es también un metal de transición. Si A representa un metal s,p una contribución adicional R que tenga en cuenta los efectos de hibridización de los electrones s,p del metaloide con los electrones 3d del Fe debe ser sumada a la formula 4.2.1. La contribución R al corrimiento isomérico no ha sido modelizada y por lo tanto no existe una forma simple para evaluar a priori su importancia.

En aleaciones tipo Metal-Metal la contribución debida a la transferencia de carga es dominante mientras que en aleaciones

Metal-Metaloide es dominante la contribución debida a la conversión s-d.

	ϕ (V)	n_{ws}	$V_M^{2/3}$ (cm ²)
Fe	4.93	5.55	3.7
Si	4.70	3.37	4.2

Table 4.2.1: Parámetros de Miedema, ϕ representa el potencial químico para los electrones, V_M el volumen molar y n_{ws} la densidad electrónica en el borde de la celda atómica en unidades arbitrarias, una unidad equivale a $4 \cdot 10^{22}$ el/cm³

4.3 Resultados obtenidos

Se realizaron medidas Mössbauer de retrodispersión (ver fig.4.3.1) sobre aleaciones $Si_{1-x}Fe_x$ con concentraciones² promedio $x=0.160$, 0.171 , 0.367 y 0.384 cuyos parámetros hiperfinos se detallan en la tabla 4.3.1. Los experimentos Mössbauer fueron realizados con un espectrómetro convencional de aceleración constante. Se usó una fuente de ⁵⁷CoRh de 25 mCi y se detectaron los electrones de conversión (y Auger) originados durante el decaimiento de los núcleos resonantes del absorbente con un detector de flujo de gas (94 % He y 6 % de metano).

Como el espectro Mössbauer es el resultado de la superposición de señales originadas con igual probabilidad en cada núcleo sonda, la interacción observada $Y(v)$ (para una velocidad relativa fuente-absorbente v) corresponde a un promedio que es obtenido pesando la señal Mössbauer $Y(z,v)$ correspondiente a una profundidad z , con la fracción atómica de hierro $x'(z)$, dado que

² Monocristales de Si con orientación (100) fueron implantados con iones Fe^+ de 150 keV a una presión menor que 10^{-6} Torr en el acelerador Varian DF4 del Departamento de Física de la Universidad de Connecticut.

la probabilidad de tener un núcleo sonda en un dado entorno es proporcional a $x'(z)$

$$Y(v) = \frac{\int Y(z,v) x'(z) dz}{\int x'(z) dz}$$

Muestra	x	δ_{IS} (mm/s)	Δ_{QS} (mm/s)	S_2/S_1	Γ (mm/s)
A	0.160	0.119 ₅	0.653 ₉	0.98 ₄	0.393 ₁₃
B	0.171	0.131 ₄	0.622 ₇	0.98 ₃	0.391 ₁₁
C	0.367	0.204 ₄	0.545 ₆	1.01 ₃	0.375 ₉
D	0.384	0.229 ₃	0.478 ₄	0.98 ₂	0.349 ₇

Tabla 4.3.1. Parámetros hiperfinos de las muestras medidas para las distintas fracciones atómicas (x). S_2/S_1 cociente entre áreas del doblete, Γ ancho de línea de las Lorencianas.

entonces la concentración promedio x asociada con cada espectro Mössbauer está dada por

$$x = \frac{\int x'(z)^2 dz}{\int x'(z) dz}$$

la dependencia de la composición con la profundidad $x'(z)$ está mostrada en la Fig.4.3.2 para las muestras implantadas con máxima y mínima fluencias, deducidas de los espectros RBS mostrados en la fig.4.3.3.

Los valores de δ_{IS} y Δ_{QS} obtenidos para $x \approx 0.17$ se ajustan muy bien a los datos previamente obtenidos en el rango de composición $0.001 \leq x \leq 0.167^{52}$. Estos datos muestran una disminución con el logaritmo de x (Ver fig.4.3.4). Los valores ajustados para los demás valores de x muestran que un cambio notable ocurre para

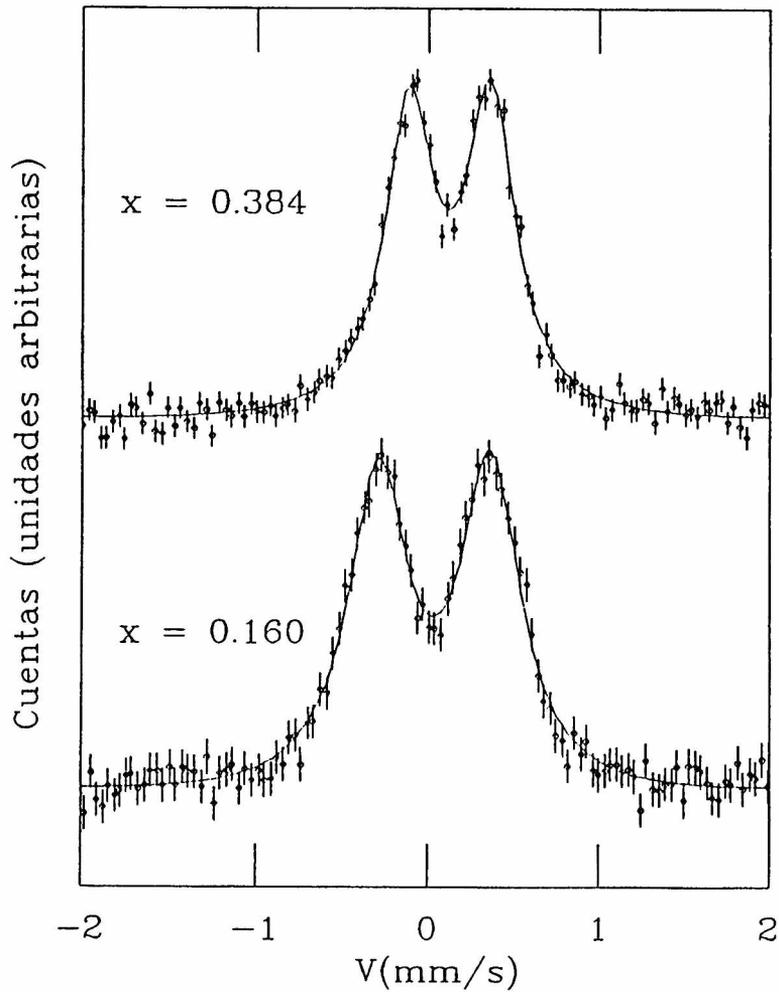


Fig.4.3.1 Espectros Mössbauer de las muestras implantadas con dosis de Fe máximas y mínimas.

composiciones mayores que $x \approx 0.17$. El valor de δ_{IS} comienza a crecer mientras que Δ_{QS} decrece más rápidamente. Este cambio puede ser interpretado como el resultado de una modificación estructural de la fase amorfa. La correlación entre δ_{IS} y Δ_{QS} y la transición en $x=0.17$ se ven más claramente en un gráfico tipo $\delta_{IS} - \Delta_{QS}$ (ver fig.4.3.5). En esta representación cualquier incerteza en el valor de x , debida a diferencias entre la distribución real de átomos y la estimada o/a inhomogeneidades en la composición, son eliminadas, permitiendo una correlación experimental más precisa entre las cantidades medidas en el sistema amorfo y las correspondientes fases cristalinas.

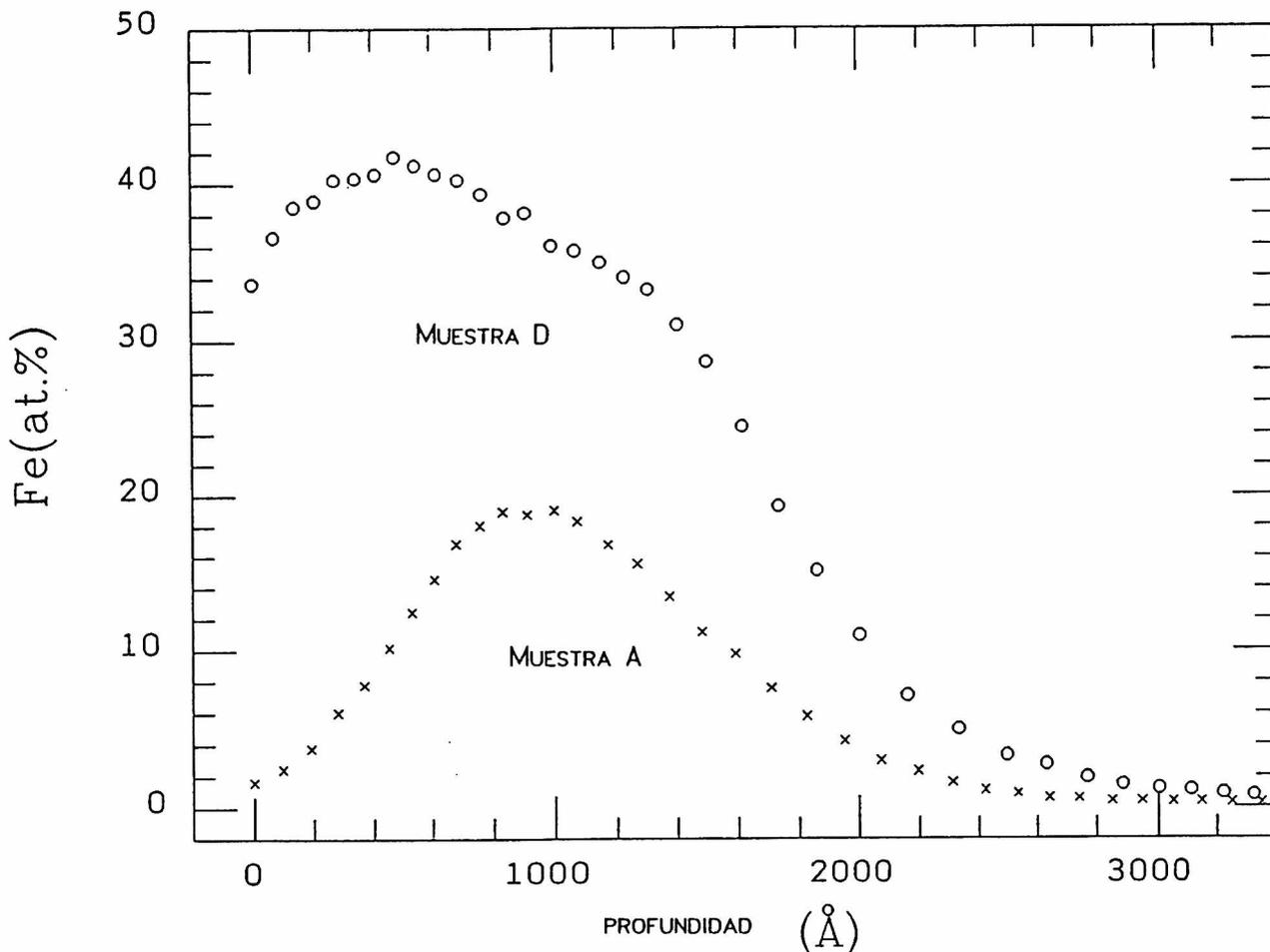


Fig. 4.3.2 Perfil de concentración de las muestras implantadas con dosis máxima y mínima deducidos de los datos RBS mostrados en la fig.4.3.3. La densidad atómica del sistema fue estimada efectuando el promedio pesado a partir de los elementos puros.

Si suponemos que las estructuras obtenidas por implantación no difieren apreciablemente de las obtenidas por evaporación, este cambio de comportamiento en la evolución de δ_{IS} y Δ_{QS} puede ser asociado con la transformación estructural previamente observada en los espectros de difracción de electrones⁵⁸ tomados sobre aleaciones evaporadas. Consistentemente, los resultados obtenidos sobre películas delgadas amorfas evaporadas^{60,64} se ajustan al comportamiento global mostrado en la fig.4.3.4.

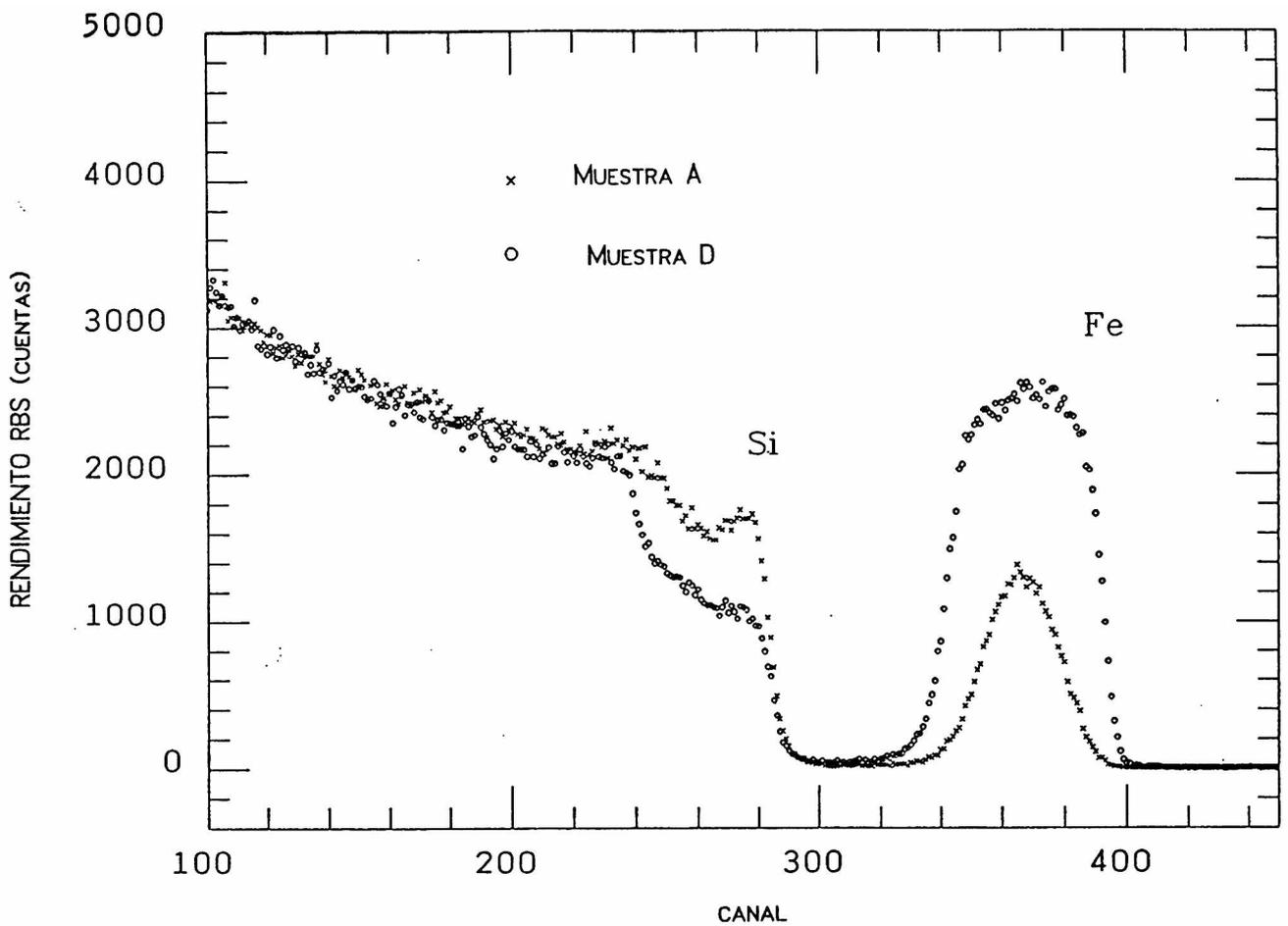


Fig. 4.3.3 Espectros RBS de las muestras de Si implantadas con 100 keV Fe^+ para las dosis mínima (A) y máxima (D). Se utilizó un haz de 1.5 MeV de He^+ para el análisis RBS.

Análizamos primero los datos de δ_{IS} en el rango de bajas concentraciones. El signo de δ_{IS} y su comportamiento decreciente con la composición son los esperados de resultados experimentales previos⁶⁵⁻⁶⁷ como así también de los resultados de modelos semiempíricos⁴⁴. Como ha sido señalado¹⁸, la variación de δ_{IS} en ^{57}Fe es en muchos sistemas aproximadamente aditiva con el número de primeros vecinos de una clase. Dado que primeros vecinos Si producen corrimientos positivos, el incremento de x debe producir una disminución de δ_{IS} . En este sistema los efectos de volumen no contribuyen a δ_{IS} dado que en los amorfos cada átomo es libre de elegir su volumen y no existen restricciones impuestas por la red como en las soluciones sólidas⁴⁴. Esta suposición es corroborada por los resultados obtenidos sobre la muestra A (x=0.16) después

de tratamientos térmicos isocronos de 30 minutos a temperaturas hasta 773 °K (ver tabla 4.3.2), la evolución de δ_{IS} no muestra cambios significativos indicando que efectos importantes de relajación estructural están ausentes; para temperatura mayores se evidencian signos de cristalización.

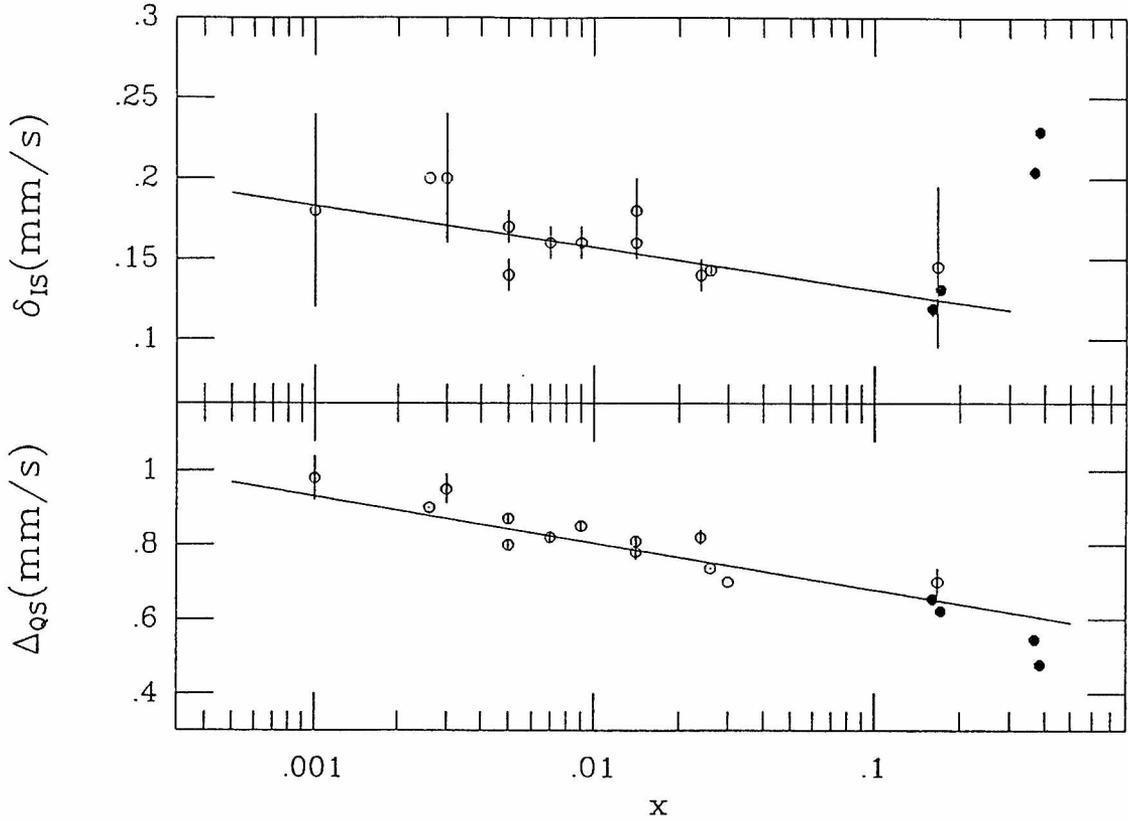


Fig. 4.3.4 Datos de corrimientos isoméricos y desdoblamientos cuadrupolares obtenidos para muestras de Si implantadas con Fe en función de la fracción atómica promedio x . Los círculos abiertos corresponden a resultados tomados de la Ref. 52, 54-56 y los otros corresponden al presente trabajo.

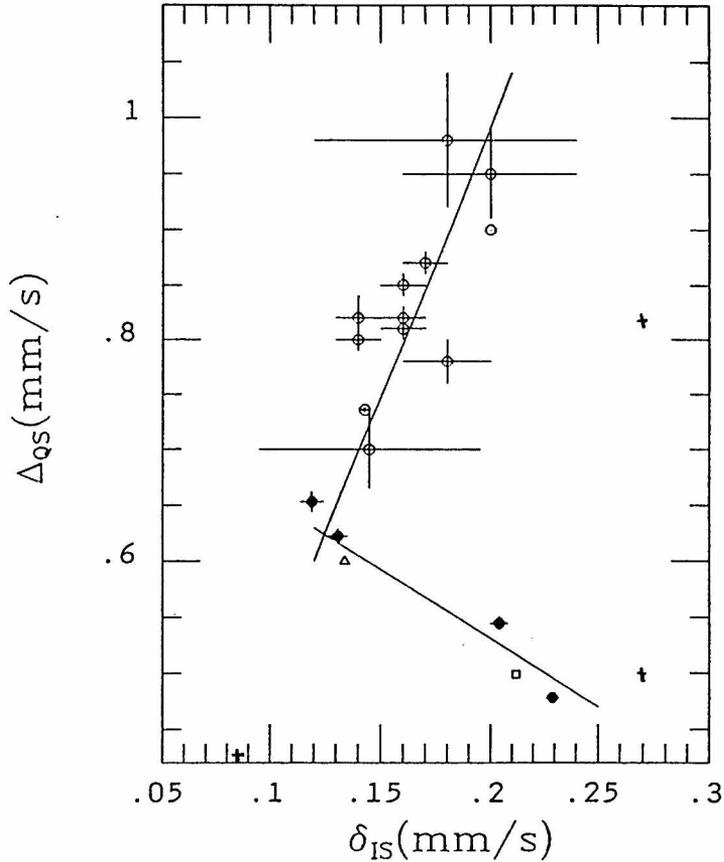


Fig. 4.3.5 Correlación entre el desdoblamiento cuadrupolar y el corrimiento isomérico para muestras de Si implantadas con Fe. Círculos abiertos corresponden a $x \leq 0.167$ (Ref. 52 y 54-56) y círculos cerrados corresponden a $0.160 \leq x \leq 0.384$ (presente trabajo). La fig. también muestra los resultados para una película evaporada $x \approx 0.3$ (triángulo, Ref. 64), y para los compuesto intermetálicos.(†)

T (K)	t(min)	δ_{IS} (mm/s)	Δ_{QS} (mm/s)	S_2/S_1	Γ (mm/s)
300	30	0.119 ₅	0.653 ₉	0.98 ₄	0.393 ₁₃
573	30	0.141 ₃	0.661 ₅	0.97 ₂	0.423 ₈
673	30	0.143 ₅	0.678 ₉	1.04 ₄	0.407 ₁₃
773	30	0.123 ₈	0.527 ₁₂	1.22 ₇	0.423 ₁₉
873	30	0.094 ₂	0.437 ₃	0.99 ₂	0.310 ₅
973	30	0.098 ₉	0.425 ₅	0.98 ₃	0.313 ₉

Table 4.3.2. valores de los parámetros hiperfinos medidos para la muestra A ($x=0.160$) tratada térmicamente durante un tiempo t a la temperatura T.

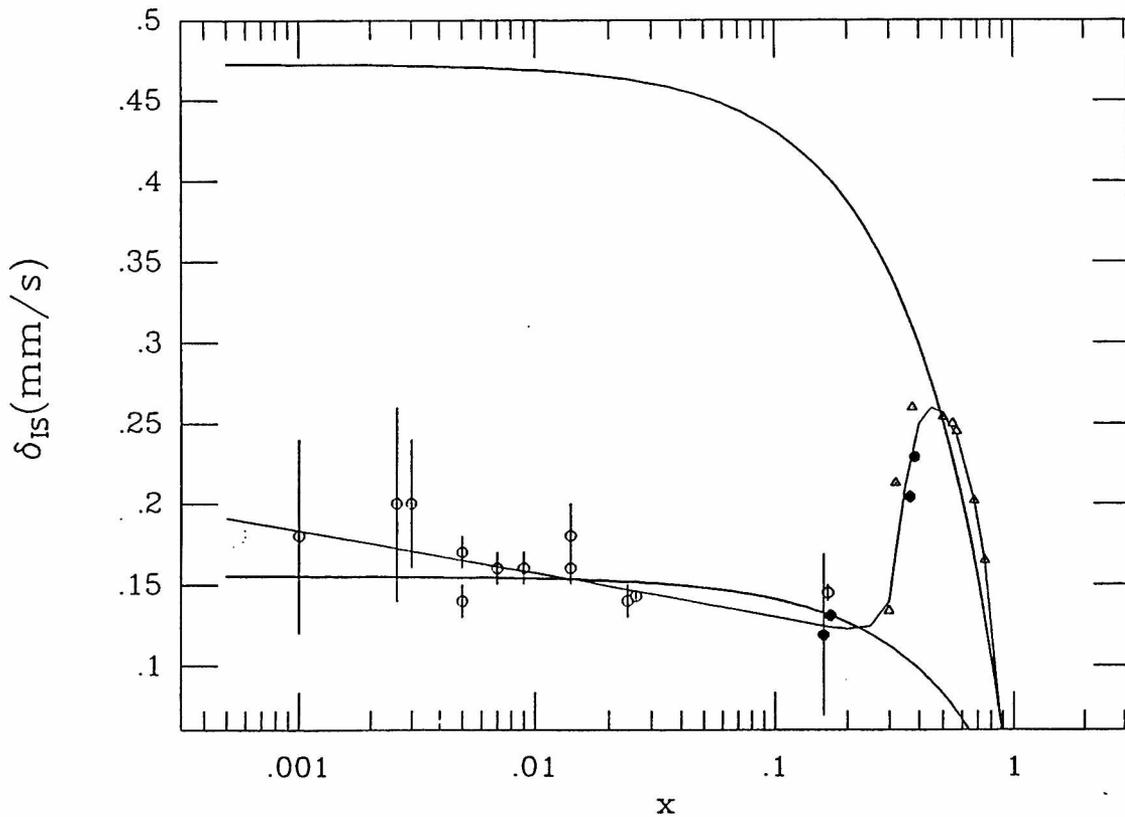


Fig. 4.3.6 Análisis del sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$ con el modelo de Miedema y van der Woude para el corrimiento isomérico Mossbauer. La curva de arriba es la dependencia con la composición predicha por el modelo usando los parámetros de van der Kraan y Buschow para aleaciones amorfas metálicas. La curva más baja representa el mejor ajuste con la ec. 4.2.2 para $x \leq 0.17$ dejando libre el parámetro $\delta_{\text{IS}}^{\text{max}}$

Por otra parte, la dependencia funcional de δ_{IS} con x es menos clara. Para soluciones ideales una dependencia lineal ha sido propuesta^{44, 39}. Un apartamiento del regimen lineal se puede

imaginar si la composición local en torno a la sonda de Fe difiere marcadamente del valor promedio, debido, por ejemplo, a asociaciones Fe-Fe. En este caso el número de Fe primeros vecinos a la sonda sería una función creciente de x con pendiente decreciente, es decir un comportamiento similar a la dependencia logarítmica. Sin embargo, bajo la suposición de que el gradiente de campo eléctrico está producido por cargas puntuales fijas, esta situación implicaría un incremento de Δ_{QS} con x y no el decrecimiento experimental observado. Una contribución al gradiente de campo eléctrico, originada en las capas electrónicas, que se cancelaría parcialmente con la contribución de la red, se excluye debido a la pequeña dependencia de Δ_{QS}^{63} con la temperatura.

Otros autores sugieren que la cantidad abundante de vacancias que se originan en el momento de la implantación juega un rol importante en la distorsión de la red, siendo atrapadas por lo Fe y produciendo en torno a estos defectos extendidos. También sugieren que la ligadura tetraédrica se rompería en estas zonas, que serían mas grandes cuanto más grande sea la concentración de Fe produciendo complejos de simetría creciente con la consecuente reducción de Δ_{QS} . Si bien este mecanismo podría dar una explicación plausible de la evolución de Δ_{QS} y δ_{IS} para $x > 0.17$, un examen de los datos de δ_{IS} con el modelo de Miedema y van der Woude, discutido en el inciso 4.2, permite descartar esta interpretación para $x \leq 0.17$.

El valor $\delta_{IS}^{max} = 0.473$ mm/s calculado con la formula 4.2.1 usando los valores tabulados en la tabla 4.2.1, con $P' = 0.75$ y $Q' = -1.65$ es muy diferente del valor experimental $\delta_{IS}^{exp} = 0.18 \pm 0.06$ mm/s, publicado para $x = 0.001$ en la ref. 1.

Esta diferencia puede ser asignada a la contribución R' que tiene en cuenta efectos de hibridización de los electrones 3d del Fe con los s,p del Si dando lugar a la formación de la ligadura covalente. Esta conclusión es consistente con la descripción teórica de impurezas sustitucionales (metales de transición) en Si⁶⁸. En ese trabajo se concluye que Cr y Fe pueden formar ligaduras con Si, mientras que los demás elementos de la primer serie de transición no. La razón para este comportamiento radica

en que en Cr y Fe los niveles atómicos 3d y 4s están muy próximos en energías, pueden formar híbridos s-d sin mucho gasto de energía. En la figura 4.3.2 se analizan los datos de δ_{IS} con el Modelo de Miedema y van der Woude. La línea entera más baja es el resultado de ajustar con la expresión 4.2.2 los puntos experimentales hasta $x=0.171$ variando δ_{IS}^{max} . El mejor ajuste corresponde a $\delta_{IS}^{max} = 0.155$ mm/s. Si bien este modelo no ajusta los datos experimentales tan bien como la dependencia logarítmica, provee una clara descripción física. Muestra que los efectos de covalencia son importantes y sin demasiadas variaciones en todo el rango de bajas concentraciones de Fe, indicando que rupturas de las ligaduras en regiones extendidas y crecientes en torno al Fe parecen no existir en este rango. Esta observación también reafirma la existencia de un amorfo tipo CRN para concentraciones hasta 0.17 y sugiere que los átomos de Fe ocupan sitios sustitucionales en la estructura CRN. La formación de pares Fe-Fe primeros vecinos desestabilizaría esta estructura. Por lo cual, la existencia de los mismos puede descartarse.

El incremento de δ_{IS} en el intervalo $0.17 \leq x \leq 0.40$ para muestras implantadas y evaporadas indica una continua disminución de la contribución R' indicando que los átomos de Fe están localizados en regiones de carácter covalente decreciente. Sin embargo la transformación hacia un amorfo metálico no se completa hasta $x=0.5$.

Dada la similar evolución de los valores medidos para δ_{IS} por los sistemas producidos por implantación y evaporación para composiciones intermedias extendemos el análisis para $x \geq 0.5$. La curva de arriba en la figura 4.3.2 representa los valores calculados con la ecuación 4.2.3 para P' y Q' correspondientes a aleaciones amorfas que contienen Fe. El excelente acuerdo entre estos valores y los determinados experimentalmente es claro de la fig. 4.3.2. En este caso no se ha tenido en cuenta la contribución R' , lo cual indica que el sistema es metálico y puede estar descrito por una estructura DRP.

5. Sistema Fe-B

5.1 Diagrama de fases

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores los materiales amorfos pueden ser producidos en distintos rangos de composición dependiendo de las características del diagrama de fases del sistema y del método de preparación.

En la fig 5.1.1 se muestra el diagrama de fases del sistema Fe-B²⁴ en el cual se ha marcado el rango de amorfización por enfriamiento rápido a partir del líquido, los compuestos intermetálicos de equilibrio FeB y Fe₂B y los compuestos intermetálicos metaestables α -Fe₃B, β -Fe₃B y Fe₂₃B₆. Parámetros de Red y otros datos estructurales se muestran en la tabla 5.1.1.

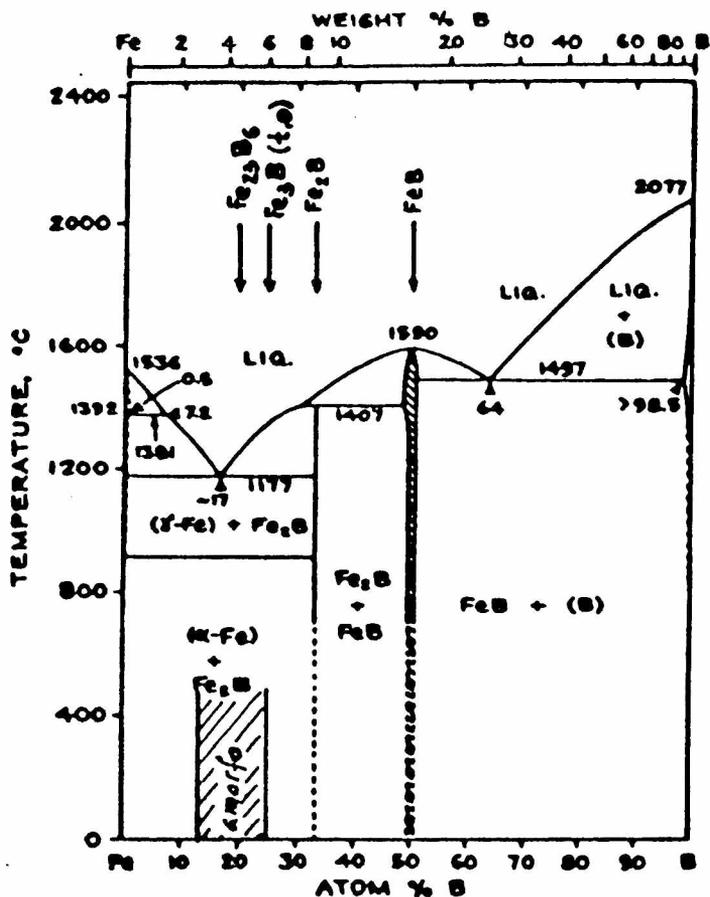


Fig.5.1.1 Diagrama de fases del sistema Fe-B

El sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ amorfiza por enfriamiento a partir del líquido en un rango de composición estrecho en torno al eutéctico a $x=0.17$ dado por $(0.12 \leq x \leq 0.28)$. Por deposición a partir de la fase vapor puede ser obtenido en un rango de composición más amplio, por co evaporación de los elementos el rango esta dado por $0.10 \leq x \leq 0.70$ ⁸ y por RF-Sputtering⁹ $0.12 \leq x \leq 0.35$. Sin embargo debe hacerse notar que el interes tecnológico en los amorfos producidos a partir del líquido es creciente frente a los producidos a partir de la fase vapor debido a que son obtenibles en volumen. En este capítulo de aquí en adelante nos referiremos aleaciones Fe-B producidas por Melt-Spinning.

5.2 Aleaciones cristalinas metaestables producidas por Melt-Spinning

Los primeros estudios realizados en la zona rica en Fe¹¹ ($0.01 \leq x \leq 0.12$), fuera del rango de amorfización, mediante medidas de densitometría y magnetización fueron interpretados como soluciones solidas sustitucionales de B en Fe. Sin embargo, posteriormente se propuso¹⁰ mediante un estudio hiperfino que estas aleaciones forman estructuras heterogéneas consistentes de partículas de $\gamma\text{-Fe}_3\text{B}$ diminutas inmersas en una matriz de $\alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$. Este resultado también fue apoyado por medidas de microscopía electrónica de alta resolución¹² que indicaron tamaños para los complejos entre 5 y 15 Å y por medidas de resonancia nuclear magnética¹³ sobre nucleos de ^{10}B ^{11}B y ^{57}Fe .

En el cap.6 se mostrará que a partir del estudio del mecanismo de transformación en sus fases de equilibrio de estas aleaciones y de la determinación de los parámetros que caracterizan esta transformación es posible, con la microestructura propuesta por F.H.Sánchez y colaboradores¹⁰, simular numéricamente las medidas de magnetización realizadas por Ray y Hasegawa¹¹.

5.3 Compuestos intermetálicos estables y metaestables. Propiedades.

El compuesto intermetálico FeB presenta la estructura ortorrómbica B27 en la cual cada átomo de Fe ocupa posiciones cristalográficamente equivalentes con seis boros primeros vecinos a distancias de 2.15 Å y diez Fe primeros vecinos distribuidos de la siguiente forma, 6 entre 2.6 y 2.7 Å y 4 a 2.9 Å. Los átomos de Fe son magnéticamente equivalentes y poseen un momento magnético $\mu=0.95\mu_B$. La temperatura de Curie del sistema¹⁴ es baja, $T_c=597$ K

compuesto	estructura	parámetros (Å)	formulas unidad	volumen de la celda(Å ³)
α -Fe	bcc	a=2.87		23.64
γ -Fe	fcc	a=3.59		46.27
FeB	ortorrómbico tipo FeCo	a=5.506 b=4.061 c=2.952	4	66.01
Fe ₂ B	tetragonal tipo CuAl ₂	a=5.11 c=4.25	4	110.98
t-Fe ₃ B	tetragonal tipo Fe ₃ P	a=8.64 c=4.28	8	319.50
o-Fe ₃ B	ortorrómbico tipo Fe ₃ C	a=5.43 b=6.66 c=4.45	4	160.93
Fe ₂₃ B ₆	fcc	a=10.67	4	1214.77

Tabla 5.1.1 Datos estructurales de boruros.

El otro compuesto intermetálico de equilibrio Fe₂B presenta una estructura tetragonal centrada en el cuerpo (tipo CuAl₂) y los Fe se encuentran en sitios cristalográficamente equivalentes con cuatro B primeros vecinos simétricamente equivalentes a 2.18 Å y 12 Fe primeros vecinos distribuidos de la siguiente forma, uno a 2.40 Å, dos a 2.45 Å, cuatro a 2.69 Å y otros cuatro a 2.72 Å. A

temperatura ambiente el eje de fácil magnetización yace en el plano perpendicular al eje c dando lugar a un número igual de átomos de Fe en dos posiciones magnéticamente inequivalentes. Esta anisotropía magnética se refleja en el espectro Mössbauer en la aparición de dos sextetes de igual área, igual corrimiento isomérico (equivalencia estructural) y campos hiperfinos que difieren en 10 kOe. Cuando el sistema se magnetiza en la dirección del eje c, los sitios de Fe son magnéticamente equivalentes y el espectro consiste de un solo sextete. El momento magnético del átomo de Fe es $1.62 \mu_B$ y la temperatura de Curie $T_c = 1015$ K.

nn	Fe(1)	Fe(2)	Fe(3)	B
Fe(1)	2.34	2.63	2.50	2.18
	2.74	2.77	2.50	2.20
	2.74		2.64	
	2.74		2.65	
	2.94		2.66	
Fe(2)	2.63	2.43	2.35	2.20
	2.77	2.78	2.43	2.23
		2.78	2.62	2.28
		2.78		2.28
		2.78		
Fe(3)	2.50	2.35	2.70	2.18
	2.50	2.43	2.70	2.18
	2.64	2.62		2.37
	2.65			
	2.66			
B	2.18	2.20	2.18	
	2.20	2.23	2.18	
		2.28	2.37	
		2.28		

Tabla 5.3.1 En cada columna se listan las distancias de los primeros vecinos nn al átomo que encabeza la columna en Å, para el boruro $t\text{-Fe}_3\text{B}$.

El compuesto $t\text{-Fe}_3\text{B}$ es isoestructural al Fe_3P , en esta estructura hay tres sitios inequivalentes para el Fe. Las distancias entre primeros vecinos están listadas en la tabla 5.3.1. Un Fe_1 tiene en promedio 12 Fe primeros vecinos a 2.638 \AA , un Fe_2 tiene 10 Fe a 2.635 \AA , un Fe_3 10 Fe a 2.575 \AA y un B tiene 9 Fe vecinos en

promedio a 2.233 Å y no tiene B primeros vecinos. Es altamente inestable y difícil de sintetizar en forma pura. Es producible mediante una cristalización polimorfica muy controlada del amorfo $\text{Fe}_{75}\text{B}_{25}$ o incorporando P en aleaciones de la siguiente estequiometría⁹⁷ $\text{Fe}_3(\text{B}_{1-y}\text{P}_y)$. Presenta una estructura tetragonal con tres sitios cristalográficamente inequivalentes igualmente poblados, por lo tanto el espectro Mössbauer está caracterizado por tres interacciones magnéticas. Posee una temperatura de Curie $T_c \cong 800 \text{ K}$ y no se han realizado aun determinación alguna del momento magnético del átomo de Fe.

El compuesto Fe_{23}B_6 a diferencia de los anteriores no es posible de sintetizar en forma pura, ni por cristalización controlada y es muy difícil de obtener aún en presencia de otras fases. Inicialmente fue descubierto⁹³ como $\text{Fe}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ y su existencia fue posteriormente confirmada a través de experimentos de difracción de electrones¹⁵. Es isoestructural al Cr_{23}C_6 de estructura cúbica y presenta una celda unitaria muy grande con 92 Fe y 24 B.

nn	Fe(1)	Fe(2)	B
Fe(1)	2.91	2.54	2.07
	2.91	2.62	2.17
		2.62	2.65
		2.63	
		2.75	
Fe(2)	2.54	2.50	2.05
	2.54	2.50	2.05
	2.62	2.51	2.12
	2.62	2.52	2.12
	2.62	2.86	2.32
	2.62	2.86	2.32
	2.63		
	2.63		
	2.75		
2.75			
B	2.07	2.05	
	2.17	2.12	
	2.65	2.32	

Tabla 5.3.2 En cada columna se listan las distancias de los primeros vecinos nn al átomo que encabeza la columna en Å, para el boruro $\sigma\text{-Fe}_3\text{B}$.

Finalmente el compuesto σ -Fe₃B es inestable y no sintetizable en forma pura, se obtiene como ya se mencionó en forma de fase altamente dispersa en una matriz de α -Fe para aleaciones rápidamente enfriadas ricas en Fe, y estabilizando con otros elementos como Ni²⁰ y Co⁹⁸ en aleaciones de la siguiente composición (Fe_{1-y}X_y)₃B o con C en la forma Fe₃B_{1-y}C_y⁹⁹. Más adelante se verá que este compuesto es crucial en el entendimiento del rango de amorfización y en la discusión entre modelos homogéneos o heterogéneos para el amorfo.

Boruro	Sitio	H (kOe)	δ_{IS} (mm/s)	ϵ (mm/s)	F	Referencia
FeB	1	118	0.26	0.06	1.00	17
Fe ₂ B	1	232	0.12	0.02	0.50	14
	2	242	0.12	0.03	0.50	
	Promedio	237	0.12	0.03	1.00	
t-Fe ₃ B	1	288	0.06	0.04	0.33	18
	2	225	0.11	-0.06	0.33	
	3	265	0.03	0.09	0.33	
o-Fe ₃ B	1	264	0.13	0.11	0.33	19
	2	235	0.07	0.02	0.67	
	1	267	0.19	0.02	0.33	10, 20
	2	236	0.09	0.07	0.67	
Fe ₂₃ B ₆	1	288	0.35	21
	2	238	0.53	
	3	0.09	
	4	0.04	
α -Fe	1	330	0.00	0.00	1.00	22
γ -Fe	1	—	-0.10	—	1.00	23

Tabla 5.3.3 (H) Campos hiperfinos ⁵⁷Fe, (δ_{IS}) corrimientos isomérico, (ϵ) corrimientos cuadrupolares, y (F) las fracciones relativas para los sitios de Fe no equivalentes en los boruros conocidos y en bcc Fe a temperatura ambiente.

Presenta la misma estructura ortorrómbica que la cementita (Fe₃C) con dos sitios cristalográficamente inequivalentes poblados en relación 2:1 y por lo tanto el espectro Mössbauer está caracterizado por dos interacciones magnéticas. En esta estructura un Fe₁ tiene 2 Fe₁, 10 Fe₂ y 3 B primeros vecinos, un Fe₂ tiene 5

Fe_1 , 6 Fe_2 y 3 B primeros vecinos y cada B tiene 3 Fe_1 y 6 Fe_2 a las distancias listadas en la tabla 5.3.2, con lo cual un Fe_1 tiene 12 Fe en promedio a 2.678 Å, un Fe_2 tiene 11 Fe vecinos a 2.628 Å y un B tiene 9 Fe en promedio a 2.208 Å y no tiene B primeros vecinos. Presenta una temperatura de Curie de aproximadamente 880 K obtenida a partir de medidas Mössbauer en función de la temperatura¹⁰. No ha sido determinado aún el momento magnético de los átomos de Fe en este compuesto.

En la tabla 5.3.3 se muestran los parámetros hiperfinos que caracterizan de los boruros mencionados.

En aquellos compuestos donde los momentos magnéticos han sido determinados se encontró una correlación empírica con el campo magnético hiperfino medido a temperatura ambiente dada por $H/\mu=130 \text{ kOe}/\mu_B$. Para α -Fe es válida la siguiente relación en todo el rango de temperaturas $H/\mu=155 \text{ kOe}/\mu_B$. En el presente trabajo se hará uso de esta relación para los boruros en los que el momento magnético no ha sido determinado. Como se verá este procedimiento está justificado por los resultados (Ver fig.8.2.1 (f)).

5.4 Aleaciones amorfas. Propiedades.

Los amorfos metálicos son de interés debido a que exhiben remarcables propiedades físicas, como ferromagnetismo blando, alta resistividad eléctrica, resistencia a la corrosión etc. En especial el sistema amorfo (a-Fe-B) ha sido extensamente estudiado debido a que es fácil de amorfizar y el boro es muy utilizado para estabilizar otras aleaciones amorfas con Fe. Su comportamiento de cristalización (Ref.1 pag 244) ha sido tomado como ejemplificatorio debido a que presenta tres modos de cristalización, primaria de α -Fe para $x \leq 0.17$ seguida de la cristalización eutéctica de la fase boruro remanente, cristalización eutéctica de α -Fe y t - Fe_3B para $0.17 \leq x \leq 0.27$ y finalmente la cristalización polimórfica en t - Fe_3B para $x=0.25$. Su comportamiento magnético también es interesante¹⁶ mostrando un decrecimiento del momento magnético de saturación y un aumento en las temperaturas de Curie (que son del orden de 600 K) al aumentar

la composición de B.

Es conocido que la densidad en aleaciones amorfas es solamente 2 % menor que en las cristalinas correspondientes y que varía linealmente con la composición, sin embargo el a-Fe-B presenta un apartamiento del comportamiento lineal cerca del eutéctico³³.

	NN	$\bar{R}(\text{Å})$	N
a-Fe ₈₀ B ₂₀	B-Fe	2.14	8.6
	Fe-Fe	2.57	12.4
a-Fe ₈₃ B ₁₇	B-Fe	2.27	6.9
	Fe-Fe	2.56	10.7

Tabla 5.4.2. Datos estructurales del amorfo Fe-B (Ref 1, Pag.16), \bar{R} indica la distancia media entre vecinos y N el número de coordinación respecto del primer átomo del par.

Con respecto a la estructura de este amorfo es claro que existe orden composicional de corto alcance dado por la no existencia de pares B-B primeros vecinos y por una coordinación de aproximadamente 9 Fe primeros vecinos en torno al B para x=0.20. En la tabla 5.4.1 se muestran los datos estructurales existentes obtenidos a partir de técnicas de difracción (ver ref 1 pag 16).

6. Aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($x \leq 0.09$). Transformación térmica inducida.

6.1 Introducción

Como se ha mencionado en el capítulo 5 existe una fuerte evidencia experimental que indica que las aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.09$) solidifican en una microestructura heterogénea consistente de partículas de $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$ inmersas en una matriz de $\alpha\text{-Fe}$, siendo esta microestructura independiente de la composición.

Estos resultados previos motivan el estudio del mecanismo de transformación de los sistemas simples ($0.01 \leq x \leq 0.09$) en sus fases de equilibrio debido a las razones que se enumeran:

i- El estudio de la estabilidad térmica de estas aleaciones es importante debido a que son ferromagnetos blandos de posible aplicación tecnológica cuyas propiedades macroscópicas pueden variarse de manera continua en el rango de composición mencionado.

ii- La determinación de los parámetros que caracterizan la transformación hace posible la simulación de las curvas de magnetización medidas por Ray y Hasegawa a partir de la microestructura anteriormente descrita unificando así las posibles interpretaciones de diferentes medidas experimentales realizadas.

iii- La determinación del número de etapas en que se produce la transformación será útil para el estudio de sistemas más complejos y para establecer si el mecanismo de transformación involucra la transformación de una única partícula de $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$ o de varias partículas en una de Fe_2B . Esta última será de importancia en la interpretación del límite de amorfización en base a la contribución de energías de interfase a la energía libre que se desarrollará mas adelante.

En el inciso 6.3 presentamos el estudio de la transformación térmicamente inducida de la aleación $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ desde su estado metaestable hacia su estado de equilibrio. Seleccionamos esta composición, debido a que corresponde a la concentración de B más alta para la cual el modelo de complejos de $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$ inmersos en una matriz de $\alpha\text{-Fe}$ sigue valiendo. Esta es la situación optima

para el estudio Mössbauer debido a que las señales provenientes de la fase boruro son lo más intensas posibles.

Sobre la base de los parámetros obtenidos de las medidas de la cinética y de la energía de activación de la transformación simulamos las curvas de magnetización en función de la temperatura para aleaciones cristalinas metaestables y comparamos con los resultados experimentales. Para esta simulación se utilizaron los datos conocidos de la dependencia con la temperatura de los campos hiperfinos de α -Fe, Fe_2B y ϵ - Fe_3B .

Previamente en el inciso 6.2 desarrollamos la teoría indispensable sobre transformaciones de fases en sólidos^{25,26} para el entendimiento del análisis de los resultados que se presentan.

6.2 Transformaciones de fases en sólidos

6.2.1 Cinéticas de transformación. Nucleación y crecimiento.

La mayoría de las transformaciones tanto polimórfica como las que involucran la descomposición en dos fases pueden ser descritas por reacciones de nucleación y crecimiento. En estas reacciones un núcleo de la nueva fase se forma a una velocidad particular, seguido por la propagación de la nueva fase a una velocidad más rápida.

La formación de núcleos de la nueva fase es causada por fluctuaciones térmicas que llevan los átomos a nuevas posiciones correspondientes a la fase producto. Si bien la transformación es debida a la diferencia de energías libres entre las configuraciones iniciales y finales, al formarse pequeñas partículas de la nueva fase la energía libre inicialmente aumenta. Este incremento es debido al considerable número relativo de átomos situados en regiones de transición entre las dos fases.

Esta situación usualmente se describe tomando dos contribuciones a la variación de energía libre, un término volumétrico negativo y otro positivo proporcional a la energía libre (de superficie) de la interfase, siendo este último dominante para partículas

suficientemente pequeñas.

Estas diminutas regiones conocidas como embriones de la nueva fase son inestables si su tamaño es menor que un tamaño crítico y se disuelven, en caso contrario son capaces de persistir y se los llama núcleos.

Existen dos tipos de nucleación, homogénea y heterogénea. La reacción es homogénea cuando la probabilidad de que una pequeña región se transforme en un dado intervalo de tiempo es la misma en todas las partes del volumen no transformado (fenómeno al azar). Mientras que en la nucleación heterogénea existen sitios preferenciales de nucleación como defectos, vacancias, impurezas, dislocaciones, bordes de grano, etc. Por lo tanto la nucleación perfectamente homogénea nunca ocurre en el sólido.

La teoría que se describe a continuación fue inicialmente desarrollada para estudiar la condensación de la fase vapor por Volmer, Weber, Becker y Doring (Teoría VWBD) y posteriormente fue extendida por otros autores²⁵ para otras transformaciones.

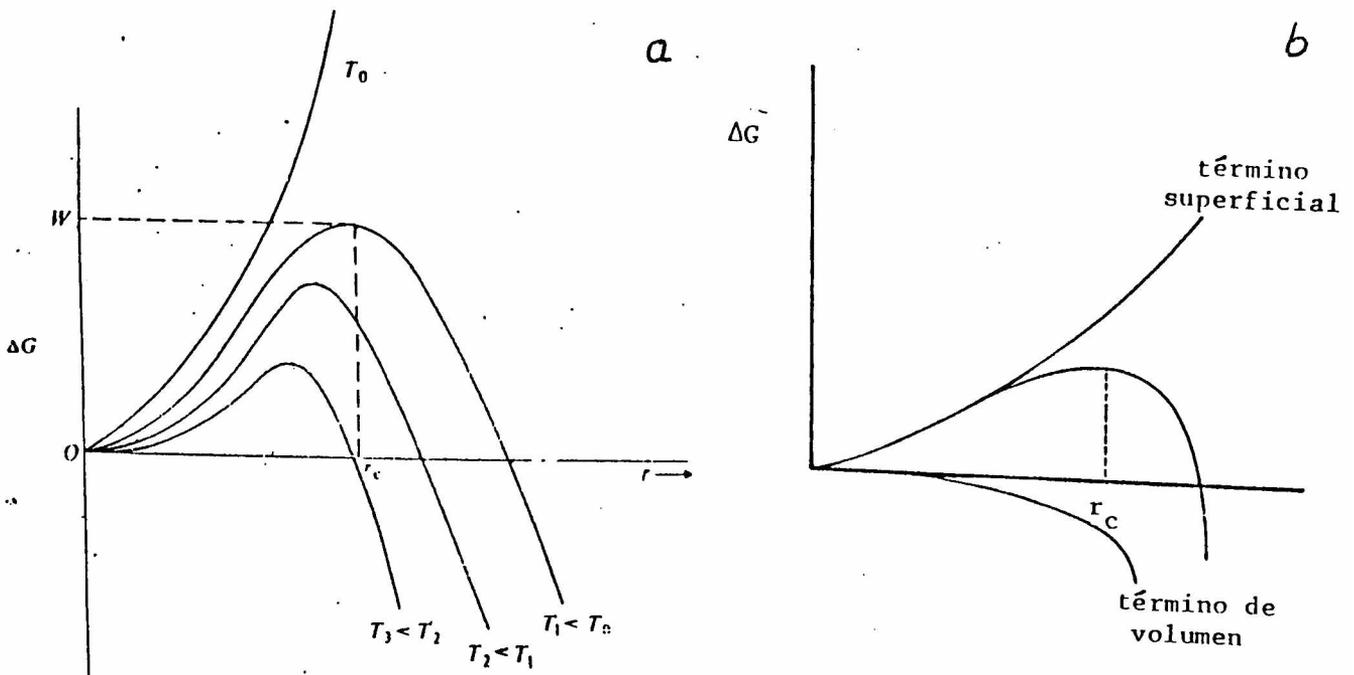


Fig 6.2.1.a) Variación de la energía libre con el radio de la partícula de la nueva fase para distintas temperaturas. b) variación de los términos de energía libre volumétrica y de superficie.

Supongamos que una fase β se nuclea en una fase metaestable α . El cambio en energía libre debido a la formación de núcleos suponiendo que el embrión es esférico de radio r , σ la energía libre interfacial por unidad de superficie (en primera aproximación independiente de las direcciones cristalográficas) y $\Delta g_v = g_\alpha - g_\beta$ la diferencia de energía libre volumétrica por unidad de volumen, esta dada por

$$\Delta g = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (6.2.1)$$

Para pequeños valores de r el segundo término es dominante y el embrión será termodinámicamente inestable. Pero si el embrión tiene un radio superior al radio crítico r_c , Δg puede disminuir y el posterior crecimiento será termodinámicamente favorable. Como se ve en la figura 6.2.1 de la condición $(\partial \Delta g / \partial r) = 0$ se obtiene el radio crítico y la correspondiente barrera de energía libre

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta g_v}, \quad \Delta g_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta g_v^2} \quad (6.2.2)$$

Se define T_0 como la verdadera temperatura termodinámica de transición para la cual $\Delta g_v = 0$ y se ve que a esta temperatura no es posible obtener la transformación, un pequeño sobreenfriamiento o sobrecalentamiento es siempre necesario.

La velocidad de nucleación se define como el número de núcleos de la fase inicial que aparecen por unidad de volumen y por unidad de tiempo y está dada por:

$$I = A \exp - \left(\frac{\Delta g_c + E_a}{k_B T} \right)$$

donde E_a es la energía de activación para la transferencia de un átomo a través de la interfase del embrión de dimensión crítica que se supone constante. Esto garantiza que cuando T tiende a 0 K I tiende a cero.

En primera aproximación $\Delta g_v \cong (T_0 - T)$ y de la fórmula 6.2.2 se ve que $\Delta g_c \cong (T - T_0)^{-2}$ con lo cual se garantiza que a $T = T_0$, I tiende a

cero, es decir existe una temperatura entre 0 y T_0 a la cual la velocidad de nucleación es máxima.

Una vez que existen núcleos de la nueva fase β de radio crítico, estos son capaces de crecer. El modelo más simple posible supone que los átomos atraviesan la interfase independientemente unos de otros debiendo superar una barrera de energía libre según se esquematiza en la fig 6.2.2

La velocidad de crecimiento R es directamente proporcional a la diferencia de energía libre de las dos fases y esta dada por

$$R = A' \Delta g_{\alpha-\beta} \exp[-\Delta g_v / k_B T]$$

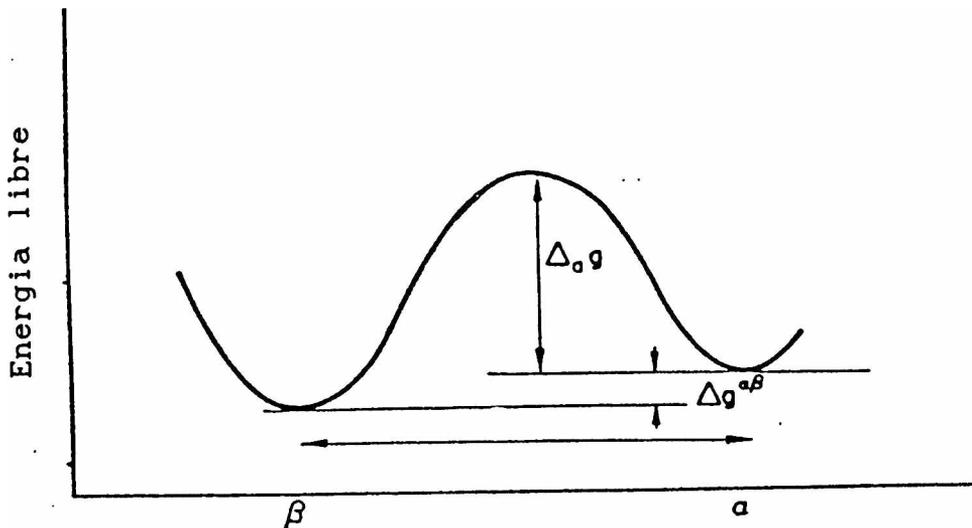


Fig 6.2.2 Variación esquemática de la energía libre para la transferencia activada de átomos a través de la interfase $\alpha-\beta$.

En este trabajo se analizarán transformaciones de fases para las cuales no existe una temperatura de transformación única T_0 debido a que son descomposiciones desde una fase metaestable que en

principio podrían ocurrir a diversas temperaturas siempre que el sistema se active térmicamente durante el tiempo adecuado. Teniendo en cuenta esta diferencia el resto del tratamiento descrito en este inciso es aplicable.

6.2.2 Transformaciones isotérmicas. Ley de Avrami.

Hasta ahora hemos discutido los procesos de nucleación y crecimiento en forma independiente pero la cinética de transformación de una fase α en otra β depende de las velocidades de los dos procesos anteriores.

Si I es la velocidad de nucleación anteriormente definida y al tiempo $t=\tau$ el volumen no transformado es V^α , el número de nuevas regiones nucleadas en el intervalo $\tau, \tau+d\tau$ está dado por $I V^\alpha d\tau$. Además, si R es la velocidad de crecimiento en una dirección y suponemos crecimiento isotrópico (las regiones transformadas serán esféricas), el volumen de las regiones transformadas originadas al tiempo $t=\tau$ estará dado por

$$\begin{aligned} v_\tau &= \frac{4}{3} \pi R^3 (t-\tau)^3 & t > \tau \\ v_\tau &= 0 & t < \tau \end{aligned} \quad (6.2.3)$$

Cuando la composición media de la matriz cambia durante la transformación el tamaño de la región transformada en cualquier dirección será proporcional a $(t-\tau)^{1/2}$. Esta ley de crecimiento parabólica depende de las velocidades de difusión y será discutida en detalle más adelante.

Durante los estados iniciales de la transformación $v^\beta \leq v^\alpha$, los núcleos están espaciados y la interferencia entre núcleos vecinos es despreciable. Bajo estas condiciones el volumen transformado al tiempo t que resulta de regiones nucleadas entre τ y $\tau+d\tau$ ($I V^\alpha d\tau$) está dado por $dV^\beta = v_\tau I V^\alpha d\tau$. Si tomamos v^α igual al volumen total V , el volumen total transformado será

$$V^\beta = \frac{4}{3} \pi V \int_0^t I R^3 (t-\tau)^3 d\tau,$$

esta ecuación puede ser integrada sólo si se hace alguna

suposición sobre la variación de I con el tiempo, la más simple $I = \text{cte.}$ lleva a

$$\Omega = \frac{V^\beta}{V^\alpha} = \frac{\pi}{3} I R^3 t^4$$

Un tratamiento más exacto debe considerar la interferencia mutua entre regiones que crecen a partir de núcleos diferentes. En las transformaciones en sólidos cuando dos de estas regiones se encuentran se desarrolla una interface común, en la cual el crecimiento cesa.

Melvin Avrami²⁷ resolvió este problema definiendo un volumen transformado extendido V_e^β que difiere del volumen real transformado en que contiene regiones inexistentes nucleadas en zonas del material ya transformadas y tratando los núcleos como si pudiesen crecer independientemente unos de otros.

Bajo estas suposiciones en el tiempo $d\tau$ en que $I V^\alpha d\tau$ regiones son nucleadas también lo son $I V^\beta d\tau$ regiones de la parte transformada obteniéndose

$$dV_e^\beta = V^\tau I (V^\alpha + V^\beta) d\tau \quad (6.2.4)$$

$$V_e^\beta = \frac{4 \pi V}{3} \int_0^t I R^3 (t-\tau)^3 d\tau$$

con lo cual el volumen extendido puede ser mayor que el volumen real total V . La ventaja de definir V_e^β reside en que está relacionado en forma simple con las leyes cinéticas de crecimiento, siendo posible además definir una relación entre V_e^β y V^β .

Si al tiempo t una fracción $(1 - V^\beta/V)$ queda sin transformar, en un intervalo de tiempo dt el volumen extendido se incrementará en dV_e^β y el volumen real en dV^β . De los nuevos elementos de volumen que contribuyen a dV_e^β una fracción $1 - V^\beta/V$ en promedio yace en el material no transformado y contribuye a dV^β , mientras que el resto estará en el material transformado, se tiene entonces

$$dV^\beta = \left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right) dV_e^\beta,$$

Integrando se obtiene la relación entre el volumen extendido y el volumen real

$$V_e^\beta = -\ln\left(1 - \frac{V^\beta}{V}\right)$$

y sustituyendo en (6.2.4) con la suposición $I = \text{cte.}$, se obtiene

$$\Omega = 1 - \exp\left(-\frac{\pi R^3 I t^4}{3}\right)$$

Dado que I en general depende del tiempo, para una dependencia arbitraria de I con t , Avrami propuso la siguiente relación general

$$\Omega = 1 - \exp(-kt^n) \quad (6.2.5)$$

que describe adecuadamente cinéticas con $3 \leq n \leq 4$ para I decreciente con t y $n \geq 4$ para I creciente con t . n y k son excelentes parámetros experimentales para estudiar cinéticas siendo k constante en una transformación isotérmica mientras n caracteriza el tipo de transformación.

Dos grandes tipos de transformaciones pueden ser tratadas con la ec. de Avrami, transformaciones controladas por difusión y transformaciones polimórficas.

6.2.3 Crecimiento controlado por difusión

En el inciso anterior se consideró principalmente el crecimiento lineal (velocidad de crecimiento constante), apropiada para transformaciones polimórficas. En el caso de existir un gradiente de composición la difusión controlará la velocidad neta de crecimiento. Un precipitado β crecerá en una fase metaestable α tan rápido como la velocidad de difusión se lo permita.

Este problema fue estudiado por C. Zener²⁸ quien a partir de argumentos dimensionales probó que la coordenada S que crece varía con el tiempo de acuerdo a la ecuación

$$S = \alpha (Dt)^{1/2}$$

(6.2.6)

siendo D el coeficiente de difusión (supuesto independiente de la composición) y α un coeficiente de crecimiento adimensional que depende de las composiciones de las fases involucradas en las transformaciones.

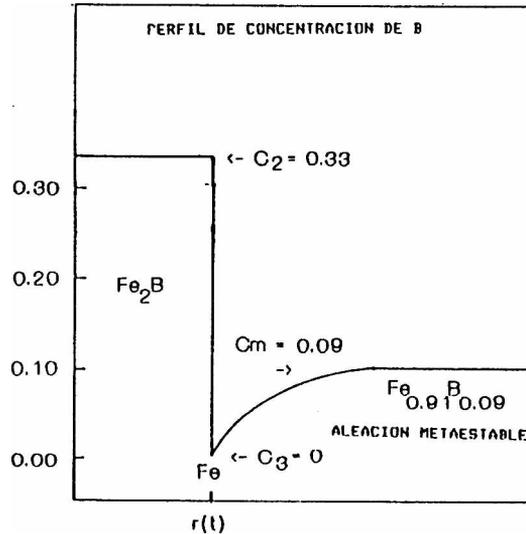


Fig. 6.2.2 Condiciones de contorno para el crecimiento controlado por difusión para la partícula de Fe_2B , a partir de la aleación metaestable $Fe_{0.91}B_{0.09}$. $r(t)$ representa el radio instantáneo de la partícula esférica que está creciendo.

Este autor resolvió la ecuación diferencial de difusión para para la concentración instantánea $c(t, r(t))$ con las condiciones de contorno que se esquematizan en la figura 6.2.2 para el caso de precipitación positiva, es decir los átomos de soluto difunden hacia la interfase y para el problema específico que se estudia en el inciso siguiente Estas condiciones son :

- i- $C(0, r) = C_m$, inicialmente no hay precipitación. C_m es la concentración de la fase inicial
- ii- $C(t, r(t)) = C_3$ la velocidad de crecimiento está limitada por difusión y por lo tanto la interface $r(t)$ se mueve tan rápido como la difusión lo permite. C_3 es la concentración de la

interfase.

iii- $C_2 (\partial C/\partial t) = C_3 (\partial C/\partial t) + D (\partial C/\partial r)_{r=R}$, que relaciona el avance de la interface con el gradiente de la composición. C_2 es la concentración de la partícula que crece.

De la condición iii- se obtiene en forma numérica α en función del parámetro ϵ

$$\epsilon = \frac{C_m - C_3}{C_2 - C_3} \quad (6.2.7)$$

Resumiendo, en el caso de crecimiento parabólico, el radio r de la partícula que crece tiene la siguiente dependencia con t

$$r(t) = \alpha(\epsilon) (Dt)^{1/2}$$

6.3 Resultados obtenidos.

6.3.1 Determinación de la cinética de transformación de la aleación metaestable $Fe_{0.91}B_{0.09}$.

Los experimentos Mössbauer que se presentan en este capítulo fueron realizados en geometría de transmisión, usando la radiación de 14.4 keV del ^{57}Fe con una fuente $^{57}CoRh$ de 100-mC. Para estudiar la cinética de transformación de la aleación³ $Fe_{0.91}B_{0.09}$ se tomaron espectros Mössbauer del material después de tratamientos térmicos de diferentes tiempos a 773 K. En la figura 6.3.1 se muestran los espectros Mössbauer de la aleación original junto con los obtenidos después de tratamientos térmicos de 33 y 60 horas a 773 K. Los recocidos fueron realizados en atmosfera de Ar usando un horno eléctrico. Las muestras fueron rápidamente introducidas en el horno precalentado y rápidamente enfriadas a temperatura ambiente.

³ La muestras fueron preparadas por R. Hasegawa en Allied Corporation, New Jersey usando la técnica Melt-Spinnig. Detalles de la preparación y caracterización de la aleación pueden ser hallados en la Ref.10.

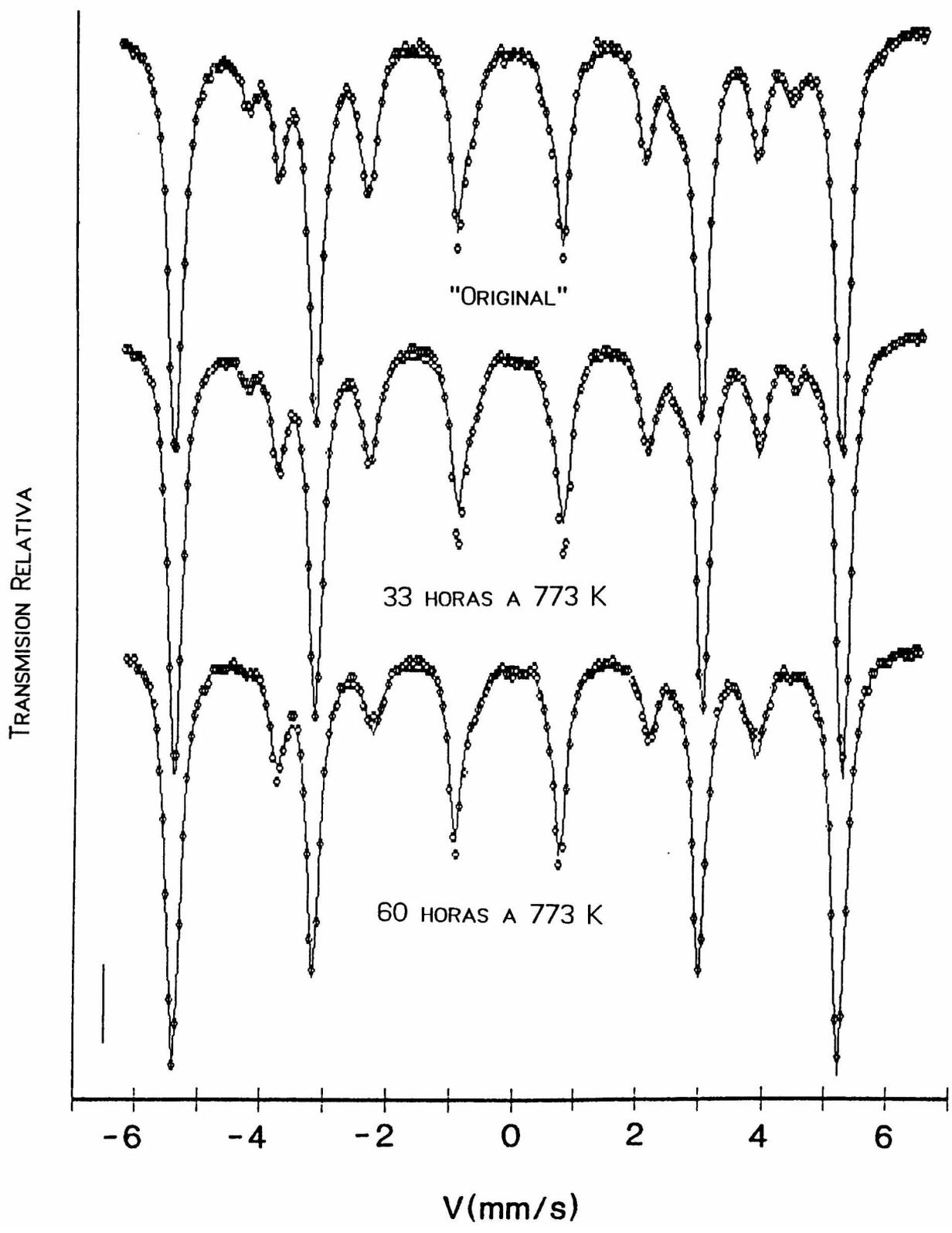


Fig.6.3.1 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de la aleación original y después de recocidos de 33 y 60 horas a 773 K. La barra vertical representa el 1% de la absorción γ relativa.

Todos los espectros fueron ajustados, con curvas Lorentzianas, con las tres interacciones magnéticas que se detallan en la tabla 6.3.1. La interacción magnética correspondiente al sitio III es idéntica a la de α -Fe, por lo tanto está asociada con zonas de ^{57}Fe en sitios regulares de la red bcc y rodeadas por ocho primeros vecinos Fe.

sitio	H (kOe)	δ_{IS} (mm/s)	ϵ (mm/s)
I	270.2±1.4	0.174±0.008	0.010±0.003
II	237.0±0.6	0.063 a 0.111	0.084 a 0.032
III	330.5±0.7	0.000±0.001	0.000±0.001

Tabla 6.3.1 Parámetros Mössbauer asociados con los tres sitios encontrados para las sondas de ^{57}Fe en la aleación $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ recocida a 773 K durante diferentes tiempos o por 15 minutos a temperaturas entre 873 y 923 K.

Las características principales de los espectros son las mismas salvo el pequeño pico localizado a aproximadamente a ± 4.3 mm/s que gradualmente decrece al aumentar el tiempo de tratamiento.

Medidas previas¹⁰ en función de la temperatura para esta aleación, muestran que dentro del error experimental los subespectros Mössbauer de los tres sitios del ^{57}Fe tienen las mismas intensidades relativas a 4.2 K que a temperatura ambiente, lo cual hace posible la suposición de una fracción libre de retroceso similar para los diferentes sitios. Por otro lado, tanto al estequiometría de la fase boruro original ($\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$) como la resultante de la transformación (Fe_2B) se obtienen correctamente de las intensidades relativas de los subespectros Mössbauer. Se pueden entonces relacionar estas intensidades relativas con fracciones de átomos en un dado entorno aún si pertenecen a distintas estructuras cristalinas.

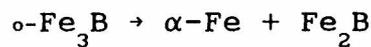
La evolución de las fracciones de átomos de ^{57}Fe en los tres sitios con la duración t de los tratamientos térmicos está mostrado en la fig.6.3.2(a).

Sobre la base de los parámetros Mössbauer correspondientes a los

sitios de ^{57}Fe no equivalentes en los boruros conocidos (ver tabla 5.3.1) encontramos como en la referencia 10 que la aleación original es una mezcla de 70% de $\alpha\text{-Fe}$ y un 30% de una fase tipo $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$, mientras que después de un tratamiento muy largo (más de 80 horas a 773 K) los resultados indican que aproximadamente 80% de los átomos de hierro están en Fe-bcc y 20% en Fe_2B .

En la fig 6.3.2(b) se muestra la evolución de δ_{IS} del sitio II desde el valor 0.063 mm/s a 0.111 mm/s y de ϵ del mismo sitio desde 0.084 mm/s a 0.032 mm/s.

Estos resultados indican que la evolución del sistema hacia el estado de equilibrio no involucra otras fases metaestables y que la transformación puede ser expresada por la siguiente ecuación:



En los espectros tomados después de tratamientos térmicos de t segundos a 773 K, el campo hiperfino del sitio II es un promedio del valor de H en Fe_2B y del valor de H en el sitio 2 del $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$ (notese de la tabla 5.3.1 que estos valores son muy próximos). El valor de H en sitio I corresponde al del sitio 1 en $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$. Por lo anterior y teniendo en cuenta que en el compuesto $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$ la relación de intensidades entre los sitios 2 y 1 es 2:1 la fracción $f_2(t)$ de átomos de Fe en Fe_2B está dada por

$$F_{\text{II}}(t) - 2 F_{\text{I}}(t) = f_2(t) + (2/3)f_0(t) - 2(1/3)f_0(t) = f_2(t)$$

donde $f_0(t)$ es la fracción de átomos de Fe en $\delta\text{-Fe}_3\text{B}$. Por otra parte la fracción de átomos de Fe en Fe_2B también puede ser obtenida del aumento en la fracción de átomos de Fe en $\alpha\text{-Fe}$ y la indicamos como $f_2'(t)$

$$2[F_{\text{III}}(t) - F_{\text{III}}(0)] = f_2'(t)$$

lo que nos permite usar el valor promedio

$$\bar{f}_2(t) = \frac{f_2(t) + f_2'(t)}{2}$$

Para obtener mayor información sobre la transformación analizamos los datos experimentales utilizando la dependencia tipo Avrami

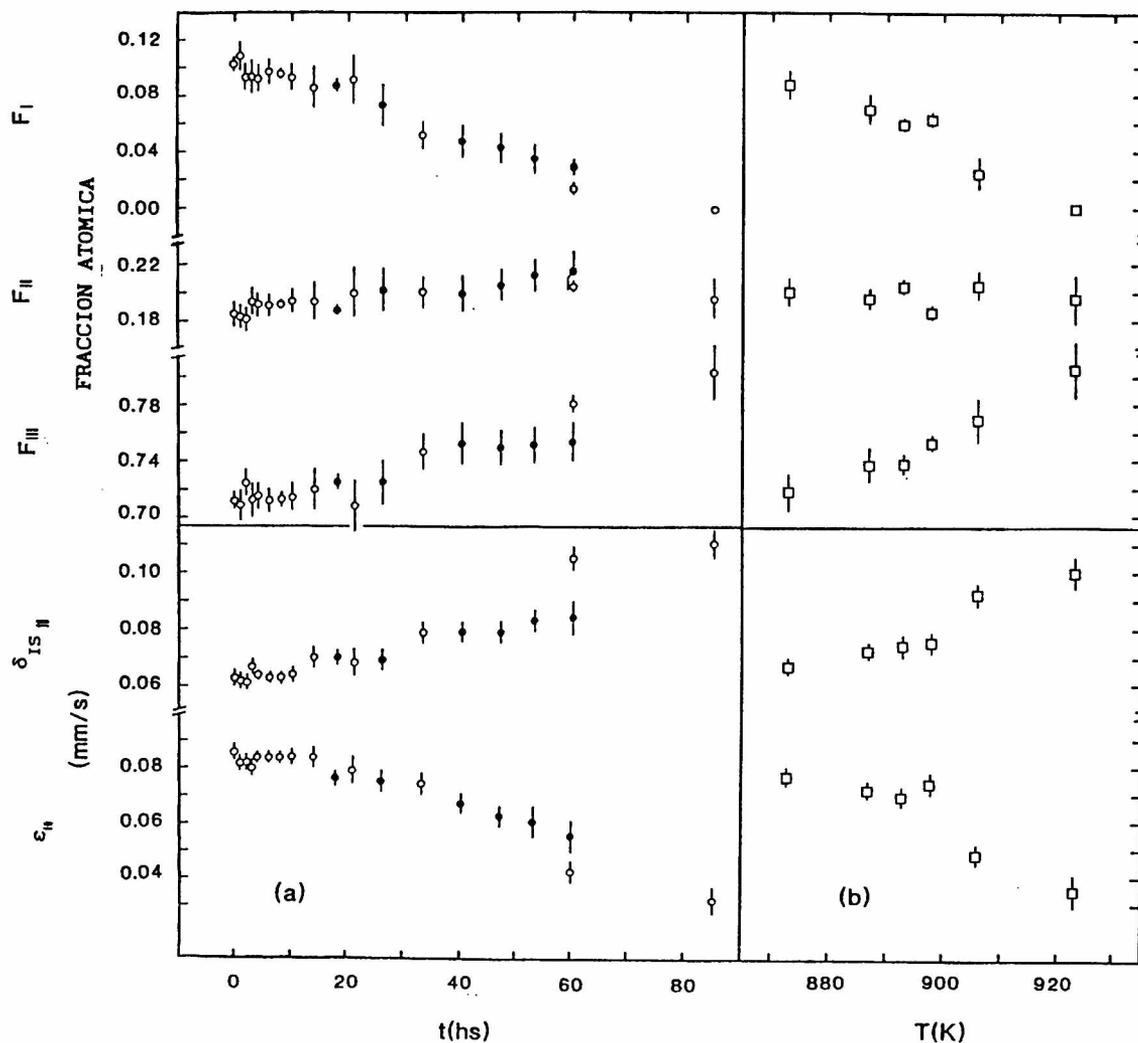


Fig. 6.3.2 Evolución de las fracciones F_I , F_{II} y F_{III} de las sondas en los diferentes sitios y de los corrimientos isomérico y cuadrupolar en el sitio II. (a) En función del tiempo de recocido a 773 K y (b) En función de la temperatura para recocidos de 15 minutos.

(formula 6.2.5) de la evolución de la fracción relativa

$$\Omega = \frac{\bar{f}_2(t)}{f_2(\infty)}$$

La fracción final deducida de la composición nominal de la aleación $f_2(\infty) = 2x/(1-x) = 0.198$ es consistente con el valor experimental obtenido de la aleación completamente transformada. En la fig. 6.3.3. se grafica $\ln(\ln(1/(1-\Omega)))$ en función de $\ln t$, para los datos obtenidos para $t \geq 10$ Horas, es decir $\Omega \geq 0.07$, debido a los grandes errores asociados con valores muy pequeños de Ω , junto con el ajuste por cuadrados mínimos con la función

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{1-\Omega}\right)\right) = n \ln t + \ln k \quad (6.3.1)$$

obtenida a partir de la formula 6.2.5 y con el vínculo $n=3/2$. Para el parámetro ajustado se obtuvo

$$\ln k(773K) = -18.21 \pm 0.10 \quad (6.3.2)$$

Esta cinética indica :

- i) Que el proceso de transformación está controlado por difusión.
- ii) Que todos los núcleos para el crecimiento de la nueva fase están presentes al comienzo de la transformación.

Para pequeños valores de t , se puede desarrollar 6.2.5 en serie de Taylor y aproximar por el primer término,

$$\Omega = kt^n + \dots \quad (6.3.3)$$

y relacionar esta expresión con el crecimiento de una partícula esférica en un medio metaestable infinito, que se desarrolló en el inciso anterior para un proceso controlado por difusión

$$\Omega = \frac{V_2(t)}{V_{2f}} = \frac{r(t)^3}{r_f^3}$$

Aquí $V_2(t)$ y $r(t)$ representan el volumen y el radio de la

partícula de Fe_2B respectivamente y v_{2f} y r_{2f} sus valores finales para $t \rightarrow \infty$.

$$r(t) = \alpha(\epsilon) (D t)^{1/2}$$

$$\Omega = (\alpha/r_f)^3 (D(T) t)^{3/2}$$

Los valores del parámetro adimensional α se obtienen de la solución de la ecuación diferencial de difusión con las condiciones de contorno detalladas en el inciso anterior y esquematizadas en la fig.6.2.2.

Comparando con la fórmula 6.3.1 para $n=3/2$ y suponiendo una transformación tipo Arrhenius, obtenemos

$$\left(\frac{\alpha}{r_f}\right)^3 (D(T))^3 = k(T) = k_0 e\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right),$$

donde E_a es la energía de activación para el proceso de transformación y dado que $D(T) = D_0 \exp\{-E_D/k_B T\}$ (donde E_D la energía de activación para la difusión y D_0 el factor preexponencial) se tiene

$$k_0 = (\alpha/r_f)^3 D_0^{3/2}, \quad E_a = 3/2 E_D \quad (6.3.4)$$

de estas últimas ecuaciones se ve que a partir de la determinación de la energía de activación para la transformación, es posible obtener la energía de difusión.

6.3.2 Determinación de la energía de activación

Para la determinación de la energía de activación se tomaron espectros Mössbauer de diferentes muestras después de tratamientos térmicos isocronos de 15 minutos a 873, 887, 893, 906 y 923 K. Estos espectros son similares a los mostrados en la fig.6.3.1, y fueron ajustados con los mismos parámetros hiperfinos que se detallan en la tabla 6.3.1.

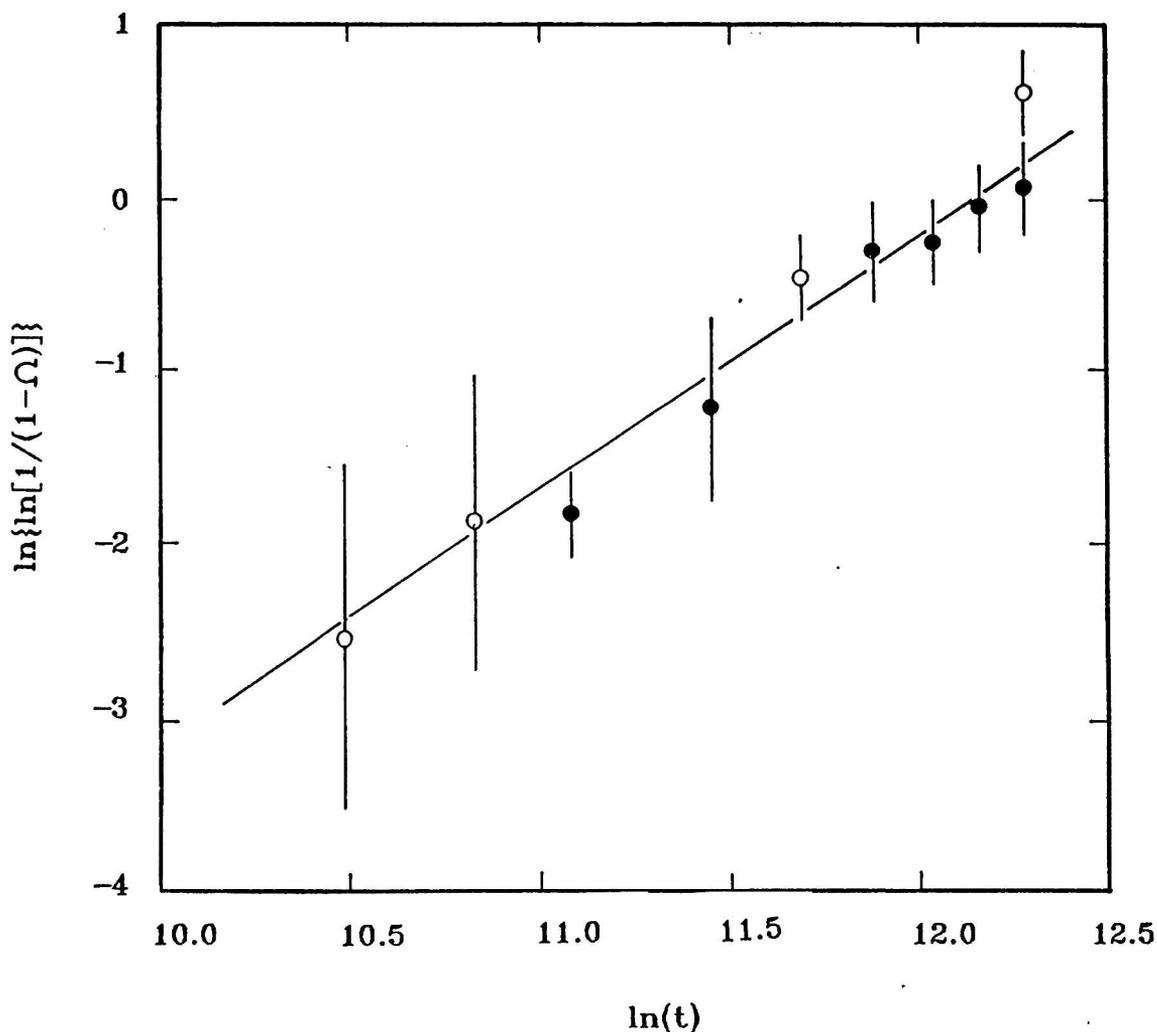


Fig 6.3.3 Gráfico de el $\ln(\ln(1/1-\Omega))$ vs $\ln(t)$ para los recocidos a 773 K. La línea recta tiene una pendiente $m=3/2$.

En la fig.6.3.2(c) se muestra la evolución de las fracciones F_I , F_{II} y F_{III} con la temperatura de tratamiento. Se ve que después de 15 min a 923 K la transformación en fases de equilibrio está completa. De las ecuaciones 6.3.2 y 6.3.4 se sigue que la fracción relativa de átomos de Fe en Fe_2B debe tener la siguiente dependencia con la temperatura para $t=cte$.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{(1-\Omega)}\right)\right) = \frac{3}{2} \ln t + \ln(k(T)) = \frac{3}{2} \ln t + \ln k_0 - \left(\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Por lo tanto en la fig.6.3.4 se grafica $\ln(\ln(1/(1-\Omega)))$ en función de $1/T$ para los datos obtenidos de aleaciones tratadas 15 min. a temperaturas entre 873 K y 923 K, junto con el valor extrapolado de la fig.6.3.3 del valor de Ω esperado para un

tratamiento de 15 min. a 773 K. La línea continua corresponde al ajuste por cuadrados mínimos con la función $\ln(\ln(1/(1-\Omega)))=A+B(1/T)$, del que se obtiene

$$E_a = 3.56 \pm 0.07 \text{ eV/átomo}$$

$$k_0 = (1.96 \pm 1.84) 10^{15} \text{ s}^{-3/2}$$

y de la ec.6.3.4

$$E_b = 2.37 \pm 0.4 \text{ eV/átomo.}$$

Por otra parte usando el valor de $k(773 \text{ K})$ obtenido anteriormente y la ecuación $k(T) = k_0 \exp(-E_a/k_B T)$ se obtiene

$$k'_0 = (1.92 \pm 0.20) 10^{15} \text{ s}^{-3/2}.$$

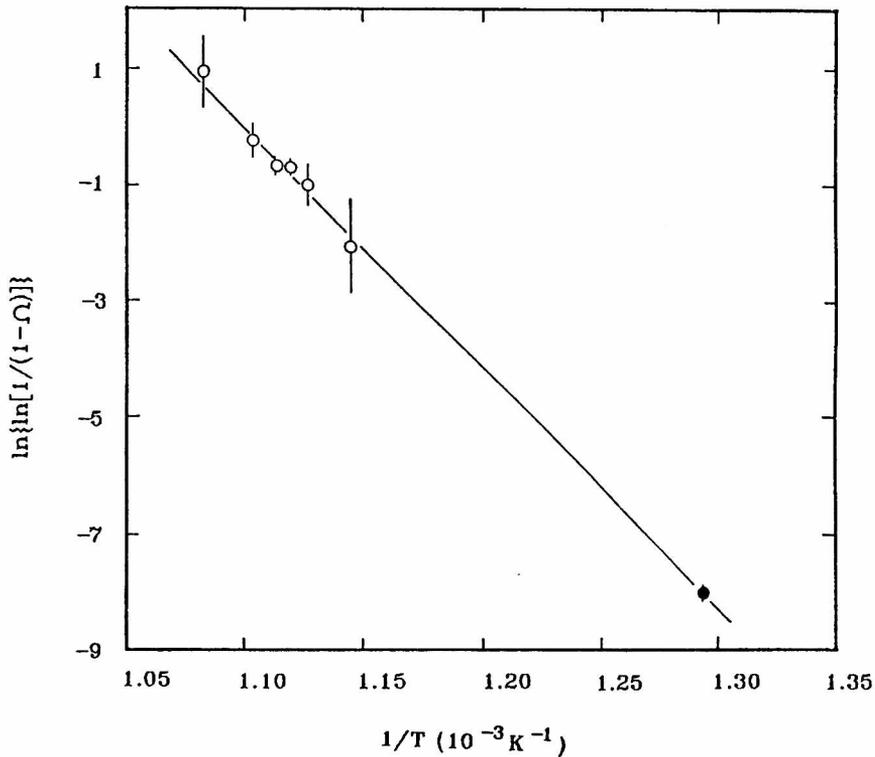


Fig. 6.3.4 Gráfico de $\ln(\ln(1/(1-\Omega)))$ vs $1/T$ para recocidos de 15 min. El círculo lleno representa el valor extrapolado de la cinética a 773 K. La línea recta corresponde al mejor ajuste con una energía de activación de 3.56(0.07) eV/átomo.

En lo que sigue usaremos el valor promedio \bar{k}_0 , calculado pesando k_0 y k'_0 con los errores δk_0 y $\delta k'_0$ respectivamente,

$$\bar{k}_0 = \frac{k_0/\delta k_0 + k'_0/\delta k'_0}{1/\delta k_0 + 1/\delta k'_0} = (1.92 \pm 0.26) 10^{15} \text{ s}^{-3/2} \quad (6.3.5)$$

6.3.3 Curvas de magnetización

Como ya fue mencionado, las primeras medidas de carácter macroscópico realizadas sobre este sistema, fueron interpretadas como un intento exitoso de aumentar la extremadamente baja solubilidad de B en Fe. Estos autores realizaron medidas de magnetización y basándose en la forma de las curvas identificaron una temperatura de transformación T_{tr} y una temperatura de ordenamiento magnético Θ_f decrecientes con la composición. Otros resultados posteriores¹⁰ sugirieron que la dependencia con la temperatura de los campos hiperfinos en los complejos de $\sigma\text{-Fe}_3\text{B}$ y en la matriz de $\alpha\text{-Fe}$ no varían con la composición. En la figura 6.3.5 se muestra la dependencia con la temperatura de H en los sitios I y II del boruro y del sitio III ($\alpha\text{-Fe}$) para aleaciones $\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ y $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$, junto con la correspondiente a $\alpha\text{-Fe}$ puro²⁹. En esta figura también se muestra la curva de magnetización para Fe bcc puro que sigue la misma ley $h(T)$ que el campo hiperfino.

Dado que existe una fuerte evidencia experimental que indica que la microestructura para estas aleaciones corresponde a una mezcla de complejos tipo $\sigma\text{-Fe}_3\text{B}$ y $\alpha\text{-Fe}$ y dado que acabamos de probar que al activar térmicamente estas aleaciones se produce la transformación del boruro en $\alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_2\text{B}$ calculamos el momento magnético medio por átomo de Fe en la aleación como

$$M(T) = \mu_\alpha f_\alpha(T) h_\alpha(T) + \mu_2 f_2(T) h_2(T) + \mu_o f_o(T) h_o(T)$$

donde los μ_i son los momentos magnéticos atómicos a 0 K y los índices $\alpha, 2$ y o indican $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2B y $\sigma\text{-Fe}_3\text{B}$ respectivamente. En la tabla 6.3.2 se indican los μ_i obtenidos a partir de los

valores de los campos hiperfinos a 4.2 K y las temperaturas de Curie de las tres fases (ver cap.5).

Dado que para este problema particular $T_{c\alpha} > T_{c2} > T_{co}$, la ecuación anterior se puede escribir como

$$\begin{cases} M(T) = f_o(T)\mu_o h_o(T) + f_2(T)\mu_2 h_2(T) + f_\alpha(T)\mu_\alpha h_\alpha(T) & T < T_{co} \\ M(T) = f_2(T)\mu_2 h_2(T) + f_\alpha(T)\mu_\alpha h_\alpha(T) & T_{co} < T < T_{c2} \\ M(T) = f_\alpha(T)\mu_\alpha h_\alpha(T) & T_{c2} < T < T_{c\alpha} \end{cases} \quad (6.3.5)$$

La evolución de las fracciones de átomos de Fe en las tres fases indicadas por $f_i(T)$ ($i=\alpha, 2, o$) dependen de la cinética de transformación a través de la velocidad de calentamiento. Estas fracciones deben satisfacer las siguientes condiciones iniciales y finales, con los correspondientes valores tomados de las medidas Mössbauer

$$t=0 \quad \begin{cases} f_o(0) = f_o^0 \\ f_2(0) = 0 \\ f_\alpha(0) = f_\alpha^0 \end{cases} \quad t=\infty \quad \begin{cases} f_o(\infty) = 0 \\ f_2(\infty) = f_2^\infty \\ f_\alpha(\infty) = f_\alpha^\infty \end{cases}$$

mientras que $f_o + f_2 + f_\alpha = 1$ debe valer siempre y de la estequiometría de la reacción se sigue que

$$f_\alpha = \frac{f_2 (f_\alpha^\infty - f_\alpha^0)}{f_2^\infty} \quad , \quad f_o = f_o^0 - f_2 - (f_\alpha^\infty - f_\alpha^0) f_2 / f_2^\infty \quad (6.3.6)$$

entonces se tienen expresadas las fracciones instantaneas f_α y f_o en función de la fracción f_2 para la cual hemos establecido la cinética. Reemplazando 6.3.6 en 6.3.5 se ve que se puede calcular el momento magnético promedio por átomo de Fe calculando f_2 por aplicación recurrente de 6.2.5. Para este calculo se aproximó la velocidad lineal de calentamiento $dT/dt = 0.5^\circ K/s$ por una sucesión de pasos de temperatura constante de duración δt . Si $f_T(t)$ representa la fracción transformada del material original después de un tratamiento de duración t a la temperatura T , se

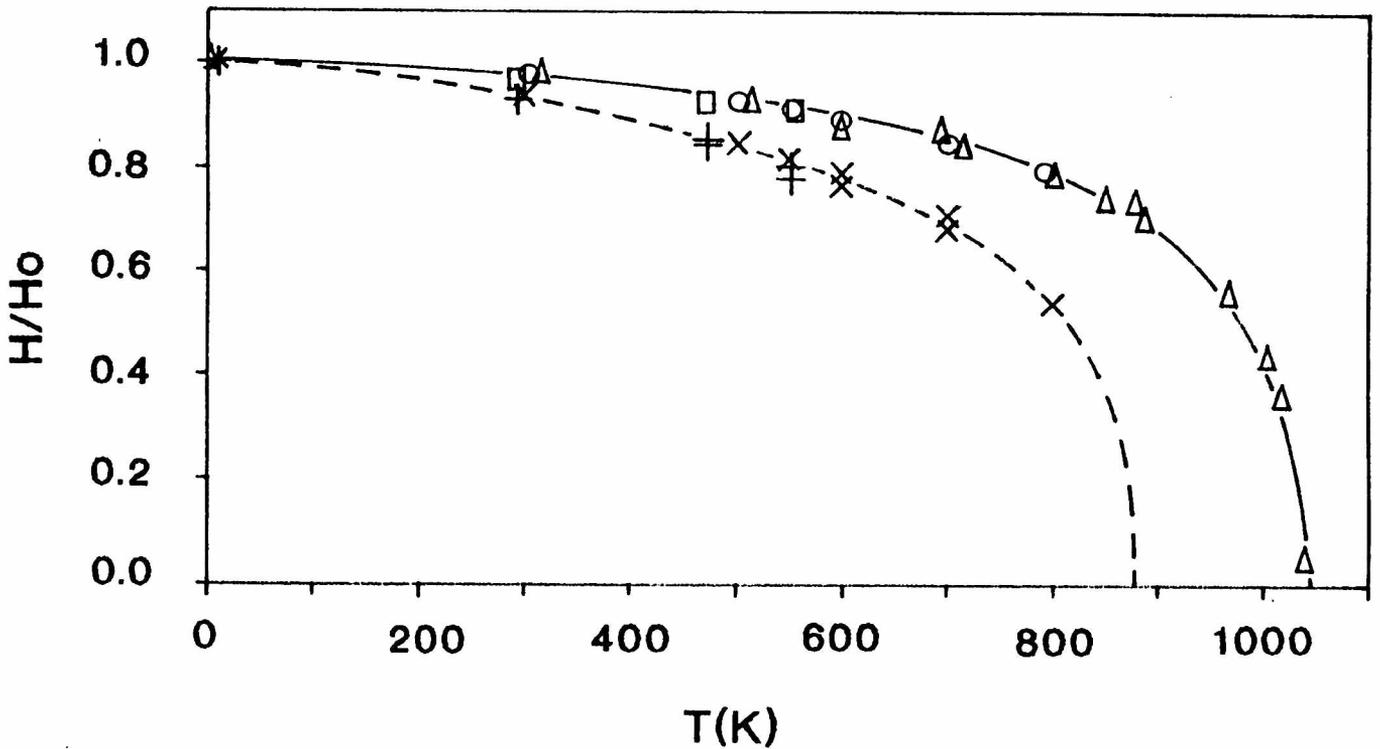


Fig. 6.3.5. Dependencia con la temperatura de las siguientes cantidades: Campos hiperfinos de los sitios I y II de los complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$, para $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ (X) y para $\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ (+), campos hiperfinos en $\text{Fe}(\text{bcc})$, para $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ (□) y para $\text{Fe}_{0.95}\text{B}_{0.05}$ (○) y para Fe puro (Ref. 29) (Δ), magnetización de Fe puro (línea sólida, Ref. 29). La línea de trazos ilustra un posible ajuste del campo hiperfino reducido para los datos obtenidos de los complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$.

pueden escribir las siguientes relaciones que se esquematizan en la figura 6.3.6:

$$\begin{aligned}
f_{T_2}(t'_2) &= f_{T_1}(\delta t) \\
f_{T_3}(t'_3) &= f_{T_2}(t'_2 + \delta t) \\
&\dots\dots\dots \\
f_{T_n}(t'_n) &= f_{T_{n-1}}(t'_{n-1} + \delta t)
\end{aligned}
\tag{6.3.7}$$

donde T_1, T_2, \dots, T_n son las temperaturas de los diferentes pasos y t'_2 es el tiempo para el cual la fracción transformada en un tratamiento a T_2 daría la misma cantidad de transformación que un tratamiento de duración δt a T_1 y así siguiendo (ver fig.6.3.6). $f_{T_n}(t'_n)$ aproxima la fracción transformada durante un tiempo $t=n \delta t$, como consecuencia de una velocidad de calentamiento lineal desde $T=T_1$ a $T=T_n$. Para la cinética definida, de la aplicación sucesiva de 6.3.7 se obtiene

$$t'_n = \frac{\delta t \sum_{i=1}^{n-1} \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T_i}\right)}{\exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right)}$$

En la fig 6.3.7, se muestra la curva calculada para $Fe_{0.96}B_{0.04}$ y convenientemente suavizada para simular las condiciones de resolución experimental. Esta curva es cualitativamente similar a la experimental y dos temperaturas características podrían ser asignadas, una temperatura de "transformación" T_{tr} y una temperatura de "Curie" Θ_f de 880 y 980°K respectivamente, en acuerdo con Ray y Hasegawa¹¹.

Sin embargo esta identificación es incorrecta dado que fue construida a partir de la formula 6.3.5, donde ninguna de las fases tiene una temperatura de orden magnético de 980 K. De simulaciones similares para composiciones en el rango $0.04 \leq x \leq 0.09$ se encuentra que o la temperatura de Curie T_{co} del $\alpha-Fe_3B$ o los parámetros que controlan la transformación (o ambos) deberían variar con la composición para dar cuenta de la disminución experimentalmente atribuida para T_{tr} y Θ_f . Dado que T_{co} debe ser independiente de x , las medidas de magnetización sugieren que los parámetros de la transformación deberían cambiar de modo que ésta

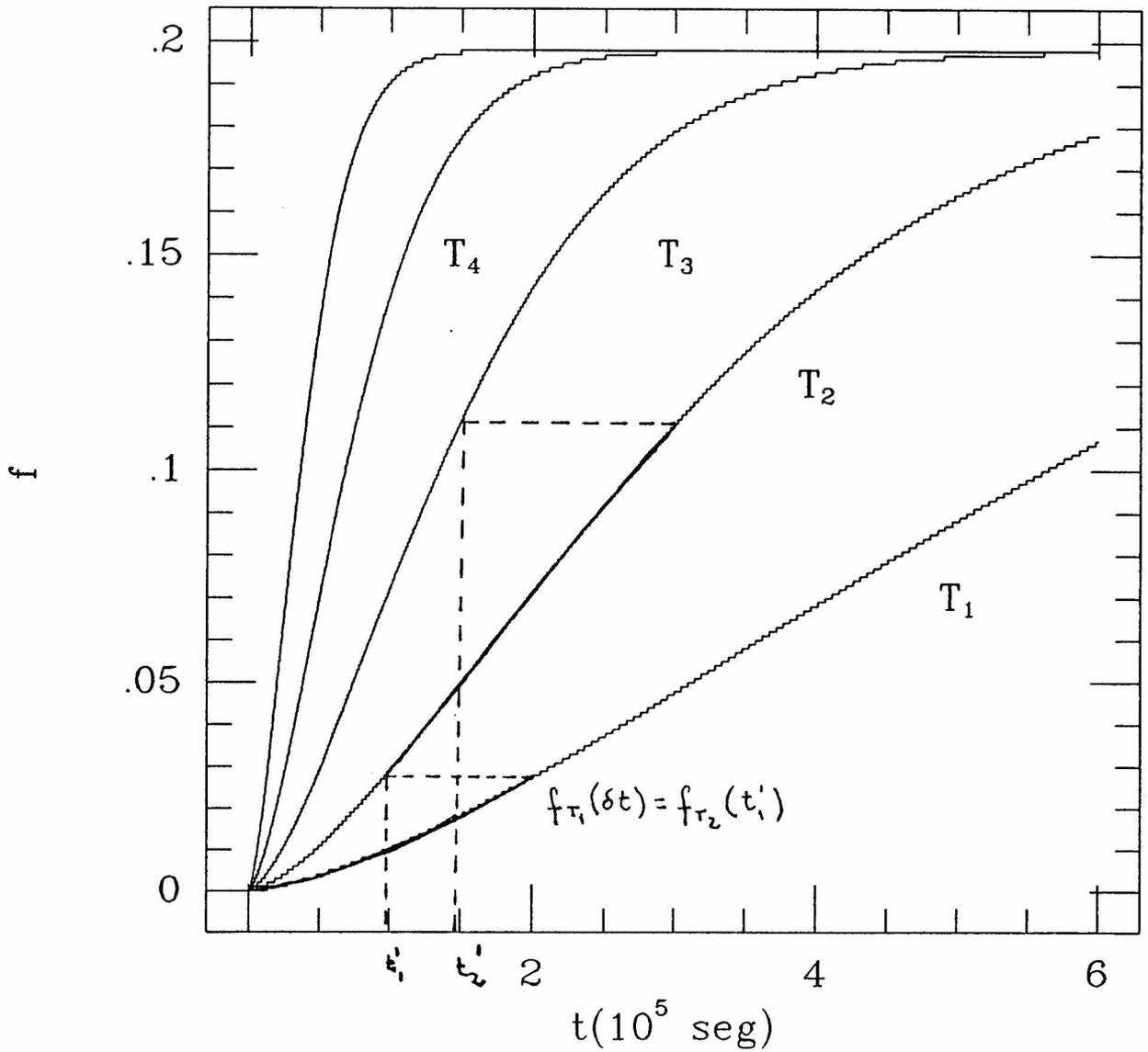


Fig. 6.3.6 Curvas de Avrami calculadas para la transformación que se estudia, en la cual se muestra una representación esquemática de las condiciones dadas por las fórmulas 6.3.7. $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$.

se favorezca cuando x se incrementa. Esto resulta posible para un proceso controlado por difusión puesto que la distancia entre complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ se reduce. Esto es esperado si varias partículas de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ dan lugar a una sola partícula de Fe_2B . Asignando a cada complejo original una probabilidad P de transformarse en un núcleo, $1/P$ será el número de complejos contenidos en un volumen V que da lugar aun solo núcleo y dado que por cada $1-x$ átomos de Fe en la aleación hay $3x$ en el boruro, la razón del volumen ocupado por el boruro V_B al volumen total está dado por $V_B/V_T=3x/1-x=n v_3$, donde n es la densidad de complejos y $v_3=4 \pi r_3^3/3$ es el volumen de un complejo. Luego, todos los complejos dentro de un radio R ($V=4 \pi R^3/3$), con $R=\{[(1-x)/3x]/P\}^{1/3} r_3$ en promedio contribuirán al crecimiento de la partícula de Fe_2B . Tomando c_m como x , se tienen valores de ϵ de 0.12 y 0.27 para $x=0.04$ y 0.09 y valores de α de 0.62 y 0.93 respectivamente²⁸. Esto implica velocidades de crecimiento mayores para aleaciones más concentradas. Esto es obvio dado que R da una idea de la distancia que los átomos de B deben difundir para crear la partícula de Fe_2B , que decrece al aumentar la concentración de boro en este esquema.

Usando 6.3.4 y 6.3.5 y $\alpha=0.93$ para $x=0.09$, se tiene

$$D_0=(r_f/\alpha)^2 k_0^{2/3} = (1.79 \pm 0.16) 10^{10} (r_f)^2 \text{ s}^{-1}$$

El factor preexponencial D_0 debe ser del orden $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ para dar cuenta de la difusión intersticial de los átomos de B. Con lo cual los radios finales de las partículas de Fe_2B deberían ser del orden de 75 \AA . Entonces $P \approx 7 \cdot 10^{-4}$ y $R \approx 130 \text{ \AA}$.

Volviendo a las medidas de magnetización, se debe mencionar que los resultados mostrados por Ray y Colaboradores para $\text{Fe}_{0.90}\text{B}_{0.10}$ sugieren una transformación a 820 K y otra a más altas temperatura correspondiente a la transformación en Fe_2B . Esta curva no fue posible de reproducir usando el tratamiento descrito, esto se debe a que la composición más alta para la cual microestructura se corresponde con una dispersión fina de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ en una matriz de $\alpha\text{-Fe}$ es $x=0.09$ como se verá en el capítulo siguiente.

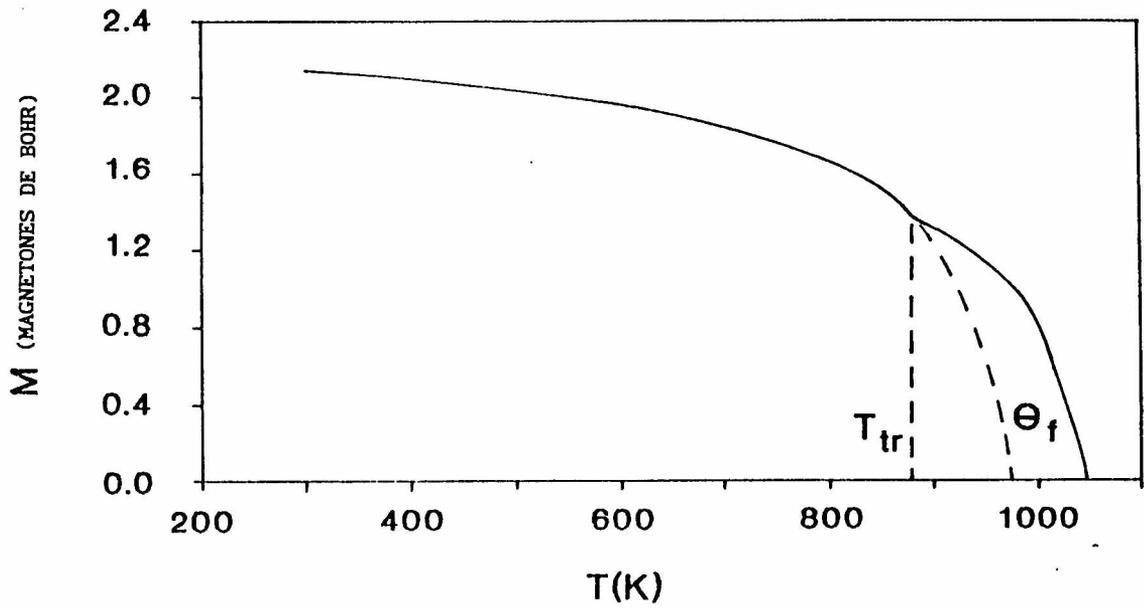


Fig. 6.3.7 Simulación de la magnetización en función de la temperatura para la aleación $\text{Fe}_{0.96}\text{B}_{0.04}$ basada en los resultados experimentales presentes. El cálculo se realizó para una velocidad de calentamiento de 0.5 K/s.

7. Microestructura y estabilidad termica en el rango de composicion intermedio.

7.1 Introduccion

Ya se ha mencionado que un número considerable de determinaciones teóricas y experimentales existen en el sistema Fe-B en el rango de amorfización y en la zona rica en Fe ($0.01 \leq x \leq 0.09$), mientras que el rango de composición intermedio ($0.09 < x \leq 0.12-0.14$) en el cual la microestructura cambia de microcristalina a amorfa no ha sido estudiado.

En el inciso 7.3 se presenta un análisis de la microestructura de la aleación $Fe_{0.89}B_{0.11}$. Elegimos esta composición debido a que una posible conexión puede ser establecida entre la microestructura de las aleaciones cristalinas y amorfas. Para este estudio se realizaron medidas Mössbauer y de resonancia nuclear magnética⁴ sobre la aleación de partida y sobre la aleación después de tratada térmica e isocronamente a diferentes temperaturas. Se realizaron también medidas Mössbauer en temperatura entre 148 y 513 K. No fue posible realizar medidas a temperaturas más altas debido a que la fase boruro sufre transformaciones durante el tiempo necesario para la adquisición de datos (típicamente de 24 horas).

Las medidas Mössbauer en temperatura se obtuvieron con un dispositivo diseñado y contruido por el grupo en vacío menor que 10^{-3} Torr. Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno eléctrico convencional en atmósfera de Ar.

Los espectros obtenidos presentan una alta complejidad no siendo posible ajustarlos mediante suposiciones simples como mezcla de boruros. La existencia de muchas interacciones hace que sea necesario utilizar correlaciones empíricas entre los parámetros

⁴ Estos experimentos RNM (spin-echo) fueron realizadas por el Dr. Y. D. Zhang en el Dto. de Materiales de la Universidad de Connecticut, Storrs. Se llevaron a cabo a 4.2 K, sin campos externo y para frecuencias entre 20 y 50 MHz. Detalles sobre el equipo de medida y el proceso de adquisición de datos están descritos en la Ref. 99.

hiperfinos y los correspondientes datos estructurales. Con este proposito, en el inciso 7.2 presentamos una correlación empírica original para el corrimiento isomérico en los diferentes sitios de los compuestos estables y metaestables. Esta correlación junto con la ya existente en la literatura para la dependencia de los campos hiperfinos con la coordinación de primeros vecinos B será utilizada para el análisis de las interacciones medidas.

Finalmente, en el inciso 7.4 se discute la estabilidad térmica de la aleación, se determina la energía de activación promedio para la descomposición en fases de equilibrio y se comparan estos resultados con los obtenidos para la aleación $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ presentados en el capítulo 6.

7.2 Correlación empírica para el corrimiento isomérico

De la discusión presentada en el capítulo 4 sobre el corrimiento isomérico se infiere que entendimiento teórico de los factores que afectan el corrimiento isomérico aún no es claro y que las correlaciones empíricas son útiles ya que es posible obtener de estas conclusiones sobre cambios en la estructura electrónica de la sonda o sobre el entorno en el que se encuentra.

En la fig. 7.2.1 se muestran los corrimientos isoméricos de los siete sitios de los boruros conocidos en función del número de primeros vecinos B. Este gráfico muestra una gran dispersión. Sin embargo, es posible probar que la siguiente función reproduce muy bien los valores de δ_{IS} en los diferentes boruros junto así como en $\alpha\text{-Fe}$ y $\gamma\text{-Fe}$ (ver tabla 7.2.1)

$$\delta_{\text{IS}} (\text{mm/s}) = 0.0292n_{\text{B}} + (\bar{d}_{\text{Fe}} (\text{\AA}) - 2.640) \frac{n_{\text{Fe}}}{11} \quad (7.2.1)$$

donde \bar{d}_{Fe} es la distancia promedio entre Fe primeros vecinos para la primera capa de coordinación que incluye todos los átomos en una esfera de 3 Å de radio y n_{B} y n_{Fe} los números de primeros vecinos B y Fe a un Fe, respectivamente.

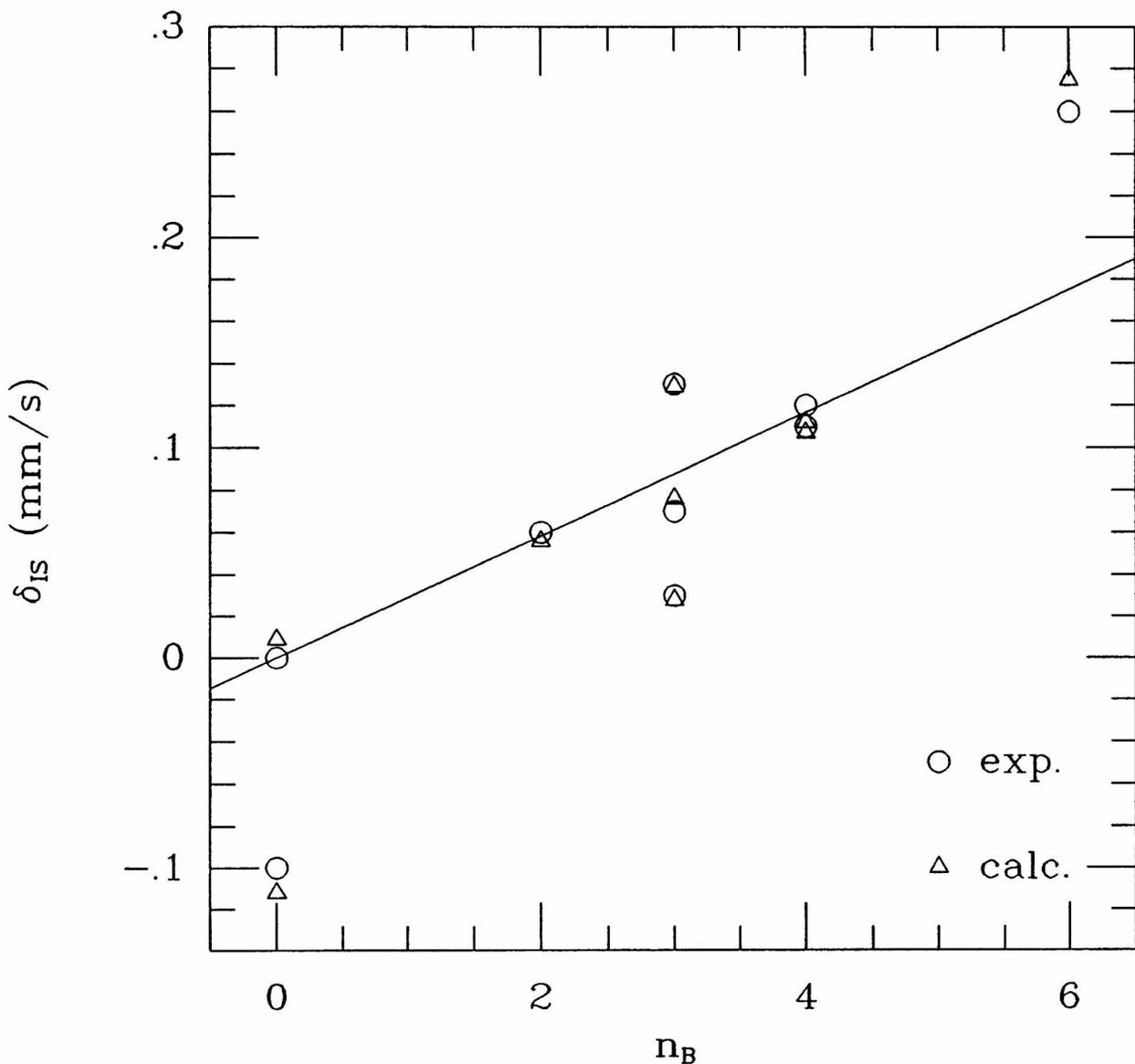


Fig. 7.2.1 Corrimientos isoméricos en los diferentes sitios de los boruros en función del número de vecinos B, (O) medido, (Δ) calculado.

El primer término indica que δ_{IS} aumenta con el número de primeros vecinos B, este comportamiento ya ha sido observado en aleaciones sustitucionales y ordenadas (ver inciso 4.1). Ha sido mostrado³⁹ que la variación de δ_{IS} en ^{57}Fe en muchos sistemas es aproximadamente aditiva con el número de primeros vecinos de una

dada clase. Estos sistemas son diferentes de los compuestos considerados aquí, muchas veces llamados compuestos intersticiales y por lo tanto un segundo término que tenga en cuenta la dependencia con el volumen es necesario para reproducir los corrimientos observados. De la dependencia con el volumen establecida por Ingalls³⁹ para α -Fe $\partial\delta_{IS}/\partial\ln V = 1.33 \pm 0.008$ mm/s a 300 K, discutida en el inciso 4.2, se obtiene que para un valor típico del volumen atómico de $v = 11.7 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$, $\partial\delta_{IS}/\partial\bar{d}_{Fe} = 1.41$ mm/s \AA . Este valor está en muy buen acuerdo con el obtenido de la correlación presentada aquí $\partial\delta_{IS}/\partial\bar{d}_{Fe} \cong 1.00$ mm/s \AA (ver en la tabla 7.2.1 que n_{Fe} varía de 10 a 14 solamente). El acuerdo es aún mejor para α -Fe (1.27 mm/s \AA).

Boruro	Sitio	n_B	n_{Fe}	d_{Fe} (\AA)	δ_{IS}^{Exp} (mm/s)	δ_{IS}^{Cal} (mm/s)
FeB	1	6	10	2.75	0.26	0.275
Fe ₂ B	1	4	11	2.63	0.12	0.107
t-Fe ₃ B	1	2	12	2.638	0.06	0.056
	2	4	10	2.635	0.11	0.112
	3	3	10	2.575	0.03	0.028
o-Fe ₃ B	1	3	12	2.678	0.13	0.129
	2	3	11	2.628	0.07	0.076
α -Fe	1	-	14	2.647	0.00	0.009
γ -Fe	1	-	12	2.537	-0.10	-0.112
x=0.20	-	2.15	12.4	2.57	0.053	0.063
x=0.17	-	1.41	10.7	2.56	0.042	0.041

Tabla 7.2.1 δ_{IS}^{Cal} y δ_{IS}^{Exp} representan los corrimientos isoméricos calculados y medidos para compuestos Fe-B cristalinos, α -Fe, γ -Fe, y aleaciones amorfas Fe_{1-x}B_x con x=0.20 y 0.17. n_B , n_{Fe} y d_{Fe} son los números de boros y hierros primeros vecinos a un Fe y la distancia promedio Fe-Fe, respectivamente.

Es notable que δ_{IS} dependa de las distancias promedio Fe-Fe y no de las distancias medias Fe-B. Es probable que esta asimetría en la dependencia de δ_{IS} con la estructura se deba a la interacción más metálica Fe-Fe que la Fe-B. En el último caso son más covalentes y por lo tanto los electrones están más localizados con lo cual pequeñas variaciones en las distancias producirían

aproximadamente la misma distribución de carga, sin efectar a δ_{IS} . Medidas de fotoemisión realizadas sobre $\epsilon\text{-Fe}_3\text{B}$ indican¹⁰¹ la existencia de una ligadura covalente Fe-B que lleva a la hibridización de los orbitales sp del metaloide con los d del Fe. Esta correlación puede ser también extendida para los valores de δ_{IS} medidos en las aleaciones amorfas¹⁶. Pero en este caso sólo el primer término debe ser tenido en cuenta debido a que en las aleaciones amorfas los átomos de todos los elementos que la componen pueden elegir libremente su propio volumen. Se hace esta extensión para $x=0.17$ y 0.20 para las cuales datos existen estructurales en la literatura (ver inciso 5.5). De la tabla 7.2.1 se puede ver que también en este caso se obtiene un buen acuerdo.

7.3 Microestructura

En la figura 7.3.1 se muestra los espectros Mössbauer de la aleación original tomados en el modo de transmisión y retrodispersión. El primero fue ajustado con cinco interacciones magnéticas al igual que los obtenidos después de tratamientos térmicos de 1 hora a diferentes temperaturas entre 623 y 716 K. Los parámetros hiperfinos que caracterizan estas interacciones se detallan en la tabla 7.3.1.

Los ajustes fueron realizados con curvas Lorentzianas respecto del fondo. En el procedimiento de ajuste se variaron las relaciones L_1/L_3 y L_2/L_3 hasta hallar la autoconsistencia con las intensidades relativas de cada subespectro teniendo en cuenta el espesor del absorbente, detalles del procedimiento se presentan en el apéndice.

Todas estas interacciones están caracterizadas por anchos de línea mayores que 0.25 mm/s (la resolución experimental) sugiriendo desorden. Las más intensas (sitios 2 y 4) son similares a las medidas en $\sigma\text{-Fe}_3\text{B}$, sin embargo las intensidades relativas de los dos subespectros no satisfacen al relación 2:1 esperada para este compuesto (ver tabla 5.3.3). La interacción 1 es similar a una de las tres interacciones características del $\epsilon\text{-Fe}_3\text{B}$, mientras que la interacción 3 no corresponde a ninguna de la interacciones

observadas en los compuestos Fe-B conocidos. Debe mencionarse que una identificación directa de los boruros presentes en el material original no puede ser hecha solamente sobre la base de las interacciones hiperfinas cuando la aleación consiste de una mezcla de fases. Esta limitación se debe a que en diferentes boruros se presentan interacciones con parámetros hiperfinos similares (Ver tabla 5.3.1).

Del espectro Mössbauer se obtiene que el 37% de los átomos de Fe se encuentran en la fase boruro, mientras que el espectro de difracción de rayos x ⁵ indica que solamente 3% de la reflexiones no corresponde a α -Fe. Esta contribución está completamente centrada en $2\theta = 50.50^\circ$ ($d = 2.098 \text{ \AA}$) y puede corresponder a las reflexión (321) del ϵ -Fe₃B y/ o a la reflexiones (012) y (220) del δ -Fe₃B¹⁵ no permitiendo una identificación concluyente de la fase boruro. Sin embargo, dado que la difracción de rayos x es sólo sensible a a fases bien desarrolladas, las pequeñas contribuciones de la fase boruro al espectro de difracción indican que esta fase está altamente dispersa en la forma de pequeñas partículas, en concordancia con observaciones previas¹⁰ en aleaciones más diluídas en B.

H (kOe)	δ_{IS} (mm/s)	ϵ (mm/s)
331.3±0.2	0.001±0.001	0.002±0.001
288.0±1.6	0.048±0.019	0.056±0.023
270.3±0.7	0.144±0.007	0.023±0.005
249.1±0.6	0.057±0.006	0.022±0.006
235.9±0.4	0.067±0.003	-0.043±0.003

Tabla 7.3.1 Campos magnéticos (H) y corrimientos isoméricos y cuadrulares (δ_{IS}) y (ϵ) de los sitios medidos en la aleación Fe_{0.91}B_{0.11}.

⁵La caracterización con la radiación K _{α} (Co) por difracción de Rayos x sobre la aleación original y tratada térmicamente a 623, 716 y 773 K fueron realizadas por Bibiana Arcondo en el Laboratorio de Física de la FIUBA.

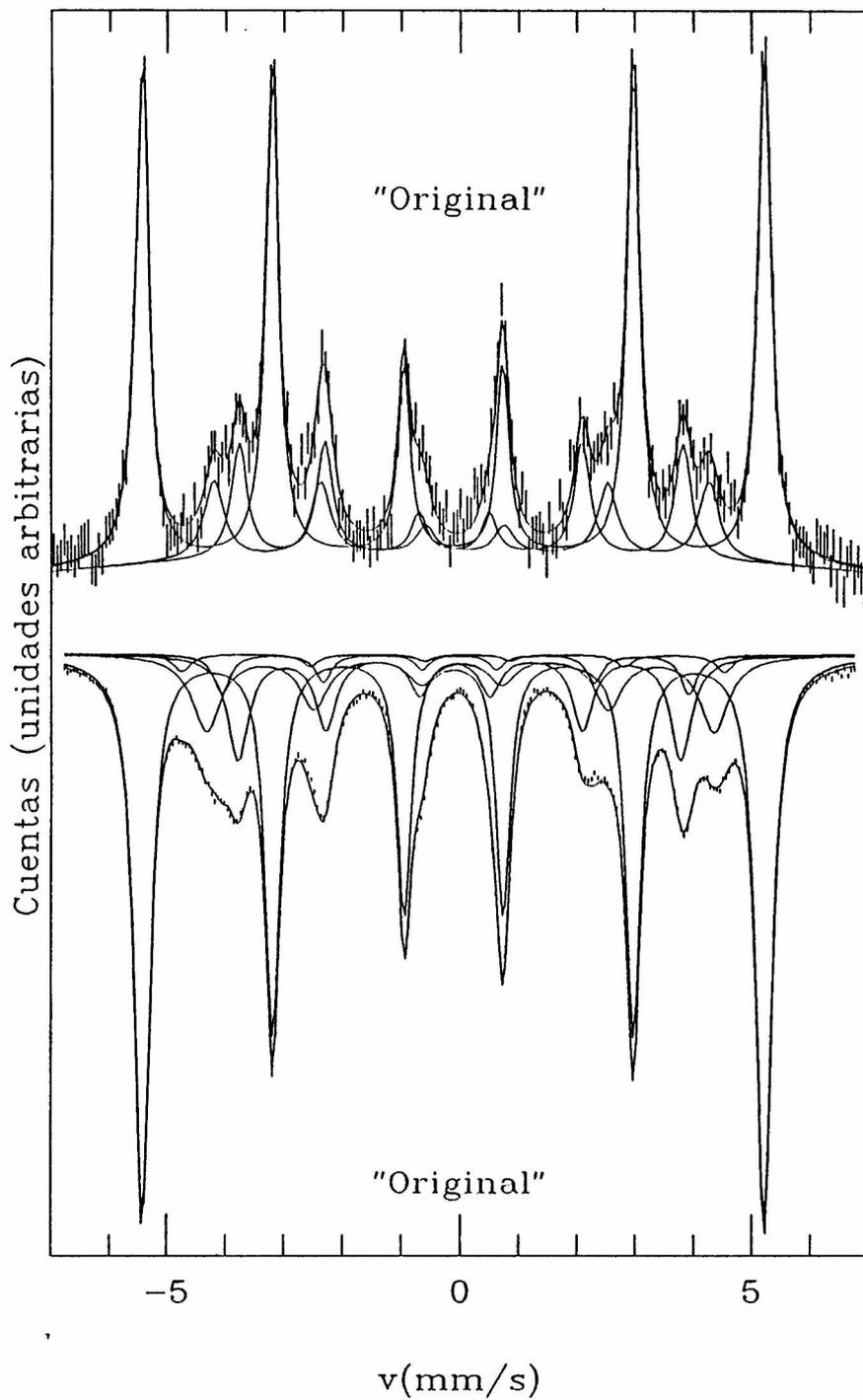


Fig.7.3.1 Espectros Mössbauer de la aleación original, en líneas continuas se muestran, la función que mejor ajusta la medida y los diferentes subspectros que la componen. En la parte superior se muestra el correspondiente al modo de retrodispersión y en la inferior el correspondiente al modo de transmisión.

Estos resultados son consistentes con los obtenidos de las medidas RNM. El espectro de la aleación de partida mostrado en la figura 7.3.2 muestra picos de resonancia a 35 y 40 MHz superpuestos a una ancha distribución centrada en aproximadamente 30 MHz. Esta distribución es un resultado sorprendente debido a que resonancias de ^{11}B y ^{57}Fe a frecuencias más bajas que 35 MHz no han sido medidas para el sistema Fe-B en el estado amorfo ni en los compuestos intermetálicos a excepción del compuesto FeB que está caracterizado por una resonancia a 13.4 MHz (Ver tabla 7.3.2)

Boruro	H_B (MHz)	Referencia
FeB	13.4	100
Fe_2B	41.0	100, 38
$t\text{-Fe}_3\text{B}$	34.4	38
$o\text{-Fe}_3\text{B}$	36.2	38
	39.0	12
$\text{Fe}_3\text{B}_{1-x}\text{C}_x$	36.3	74
Fe_{23}B_6	38.0	15
$a\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($0.14 \leq x \leq 0.22$)	38.5-35.9	32

Tabla 7.3.2. Campos hiperfinos del ^{11}B (spin-echo RNM) a 4.2 K en los boruros cristallinos y en las aleaciones amorfas

Dado que las interacciones más intensas en la medida Mössbauer se corresponden con las observadas en el compuesto $o\text{-Fe}_3\text{B}$ (esto también es válido para esta medida RNM) y más adelante probaremos que la estequiometría de la fase boruro (Fe_ζB) está dada por $\zeta \approx 3$, una posible explicación para esta distribución resulta de una estructura tipo Fe_3B defectuosa, teniendo al mismo tiempo sitios de B vacantes, B intersticiales y/o sustituyendo a los Fe. Dado que el campo del B es un campo transferido y determinado principalmente por el número de Fe vecinos, cada uno de momento magnético μ_1

$$H = A \sum_1 \mu_1$$

(donde A es la llamada constante hiperfina), la presencia de B sustituyendo a los Fe o de B intersticiales produciría una reducción del momento magnético de los átomos de Fe, y también una disminución en el número de primeros vecinos con momento magnético. Esta situación daría lugar a una reducción del campo transferido y a una distribución de resonancias de ^{11}B a bajas frecuencias.

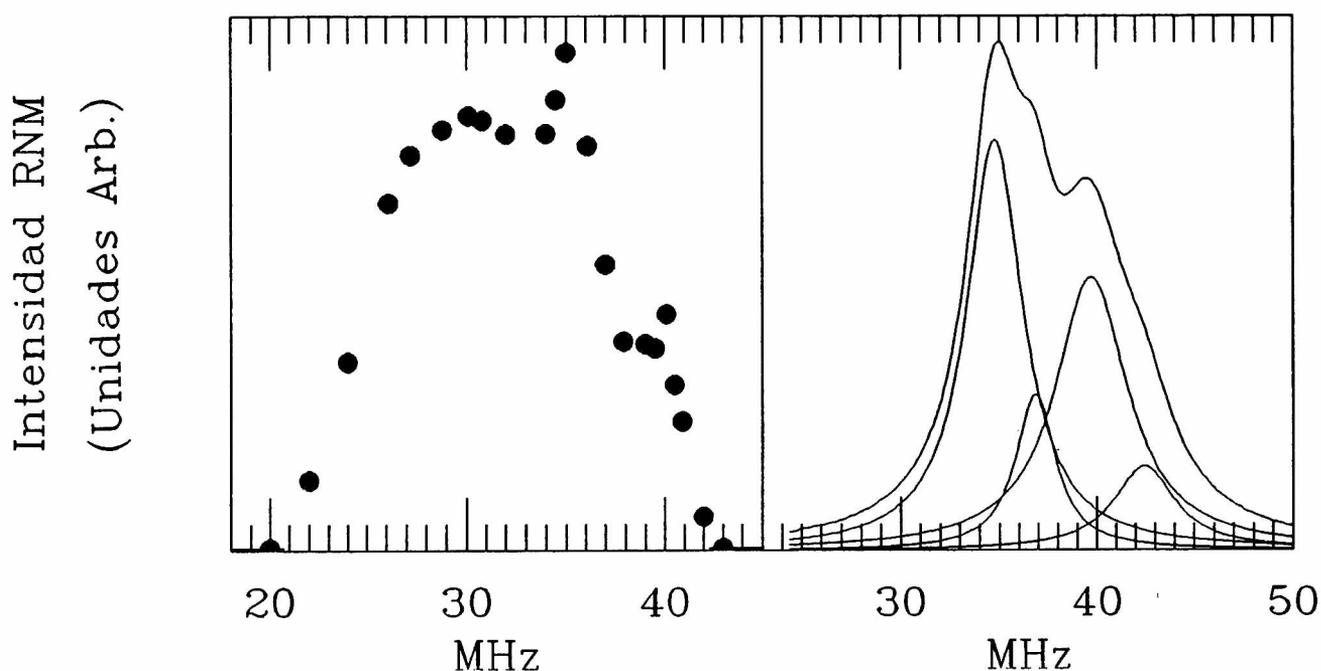


Fig 7.3.2 Espectro RNM de la aleación $\text{Fe}_{0.89}\text{B}_{0.11}$ junto a la distribución de campos magnéticos obtenida del correspondiente espectro Mössbauer.

Los otros dos picos pueden ser asignados a las resonancias del ^{57}Fe en $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ correspondientes a los campos más poblados en el espectro Mössbauer. De la forma del espectro también se infiere una contribución en 39 MHz correspondiente a la observada para ^{11}B en las aleaciones más diluidas enfriadas rápidamente¹². Para separar las diferentes contribuciones de ^{57}Fe y ^{11}B en el espectro

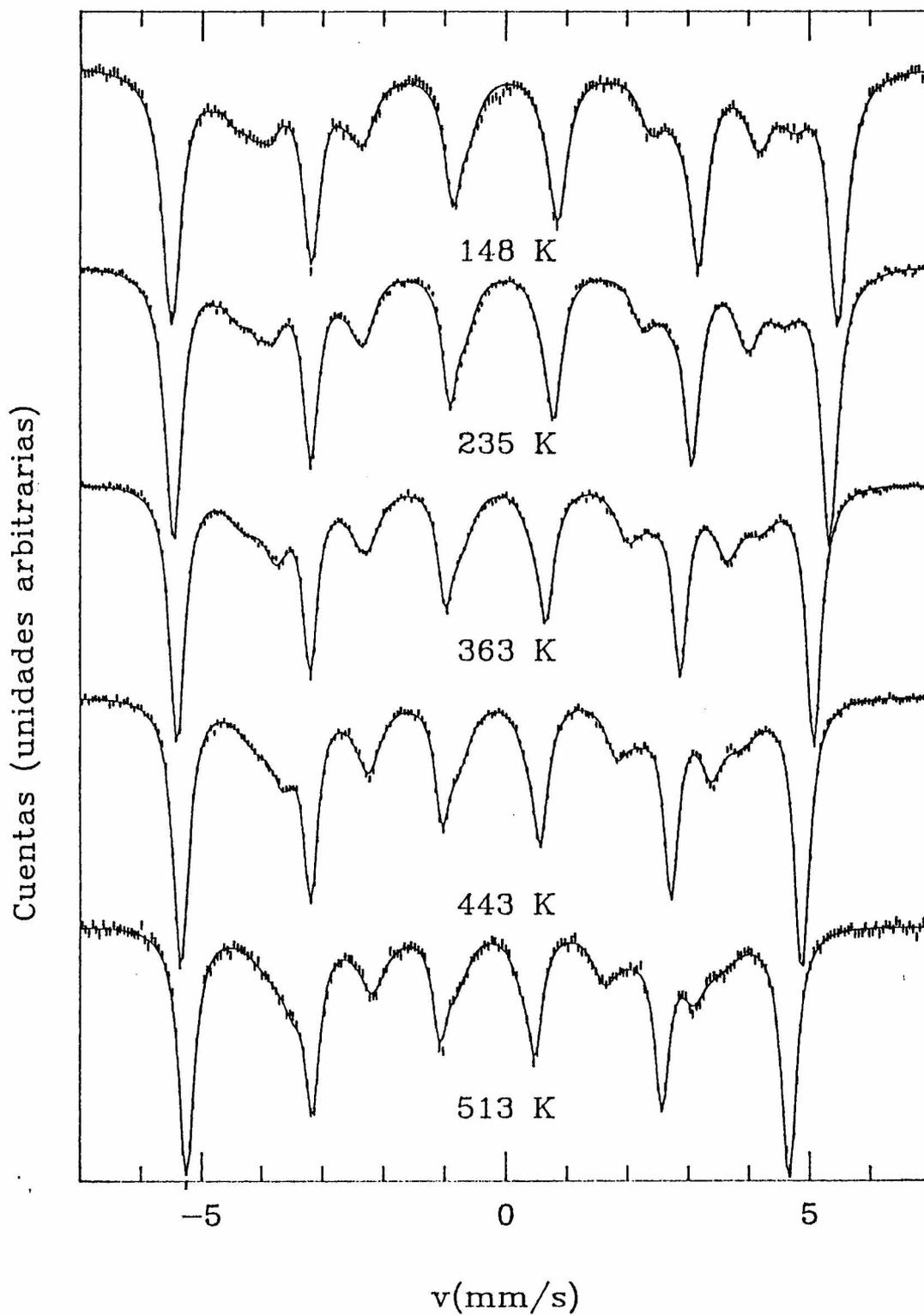


Fig. 7.3.3 Espectros Mössbauer de la aleación Fe_{0.89}B_{0.11} medidos a 148, 235, 300, 363, 443 y 513 K

RNM se calculó a partir del espectro Mössbauer la distribución de campos hiperfinos en MHz (utilizando el coeficiente de conversión $\gamma=0.1374$ MHz/kOe, válido para ^{57}Fe), ver fig. 7.3.2. Esta distribución es cualitativamente similar al espectro RNM que se obtiene después de restar al medido la distribución en torno a 30 MHz. La medida RNM permite también descartar la presencia de Fe_2B ya que no presenta el pico de resonancia a 41 MHz. La notable diferencia de intensidades entre las distribuciones ^{11}B y ^{57}Fe es consecuencia de sus diferentes sensibilidades relativas.

Para obtener más información acerca de la naturaleza de las fases presentes, se estudió la dependencia con la temperatura de los campos hiperfinos, estos espectros se muestran en la figura 7.3.3. De la evolución con la temperatura de los cinco campos hiperfinos medidos, junto con las dependencias conocidas para $\alpha\text{-Fe}$, $\text{o-Fe}_3\text{B}$ y Fe_2B mostrados en las fig.7.3.4 se infiere que dentro del error experimental los campos hiperfinos de la fase boruro siguen todos la misma dependencia con la temperatura, diferente de las dependencias correspondientes a $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_2B . Este comportamiento sugiere también la ausencia de pequeñas cantidades de fase amorfa ya que las aleaciones amorfas tienen temperaturas de orden magnético¹⁶ entre 552 y 760 K.

Debe puntualizarse que los valores e intensidades de las cuatro interacciones magnéticas no pueden ser reproducidas considerando una mezcla de boruros conocidos, como por ejemplo $\text{o-Fe}_3\text{B}$ y $\text{t-Fe}_3\text{B}$, los cuales tienen temperaturas^{10,16} de Curie de 880 K y 800 K respectivamente, consistente con la dependencia mostrada en la fig.7.3.4.

Los subespectros de los cinco sitios tienen intensidades relativas aproximadamente constantes en todo el rango de temperaturas indicando una fracción libre de retroceso similar.

Estos resultados permiten descartar una vez más la presencia de Fe_2B en la aleación de partida y sugieren fuertemente que los sitios 1,2,3 y 4 pertenecen a una sola fase boruro.

El decrecimiento líneal de los valores de δ_{IS} para los cinco sitios en función de la temperatura, debido al corrimiento Doppler de segundo orden, está mostrados en la fig.7.3.5. La pendiente de esta evolución concuerda muy bien con el valor de

$-7.29 \cdot 10^{-4}$ mm/s K esperado para la transición de 14.4 keV del ^{57}Fe , confirmando que la descripción del espectro Mössbauer con cinco sextetes es consistente.

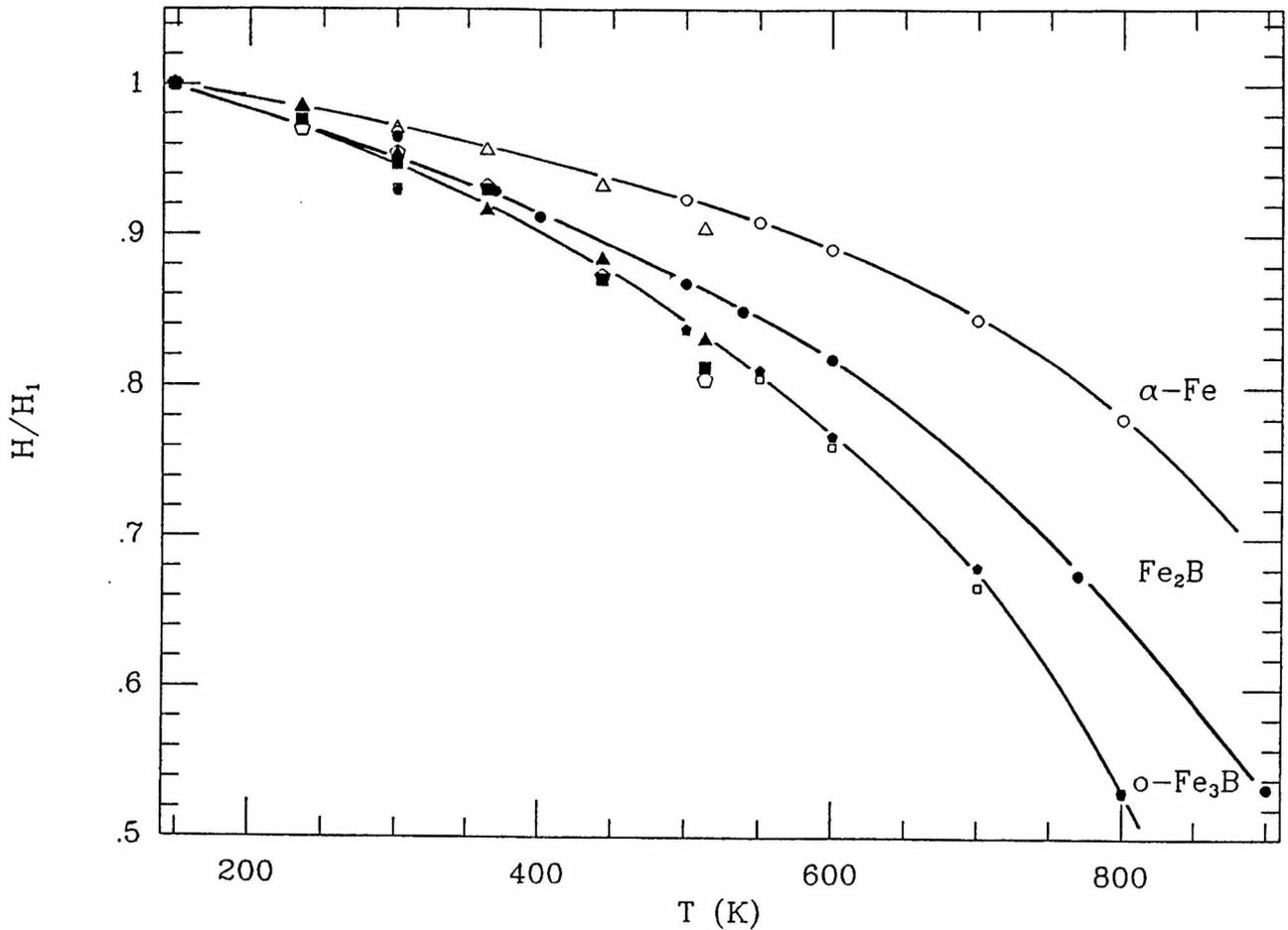


Fig. 7.3.4 Evolución con la temperatura de los campos hiperfinos H/H_1 , H_1 representa los campos medidos a 148 K, en los sitios del Boruro y de $\alpha\text{-Fe}$. Los símbolos grandes corresponden a los datos del presente trabajo y los más pequeños a $\alpha\text{-Fe}$ y $o\text{-Fe}_3\text{B}$ (Ref. 10) y a Fe_2B (Ref.14). La línea continua esta para guiar el ojo.

De la composición x y de la fracción f_0 de átomos de Fe en $\alpha\text{-Fe}$, la estequiometría ζ del boruro Fe_ζB puede ser calculada como

$$\zeta = \frac{1-x}{x} (1-f_0)$$

El valor de ζ fue obtenido para los espectros medidos después de recocidos isocronos de 1 hora a temperaturas entre 300 K y 1073 K. En la fig. 7.3.6 se muestra que ζ decrece desde un valor proximo a 3 a un valor próximo a 2 para temperaturas de recocido entre 716 y 873 K, reflejando la transformación de la fase original en Fe_2B que será discutida en el inciso siguiente.

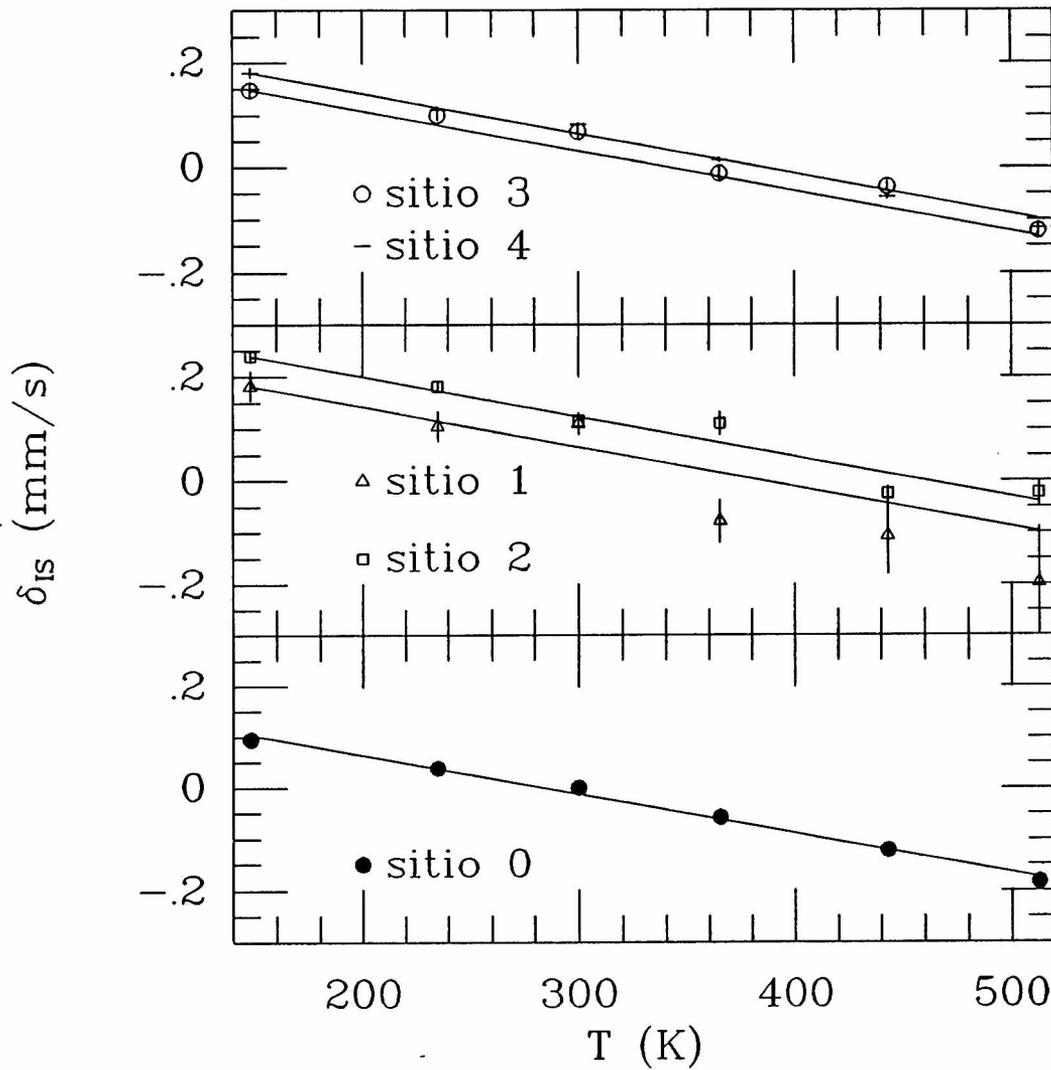


Fig. 7.3.5 Corrimientos isoméricos en función de la temperatura

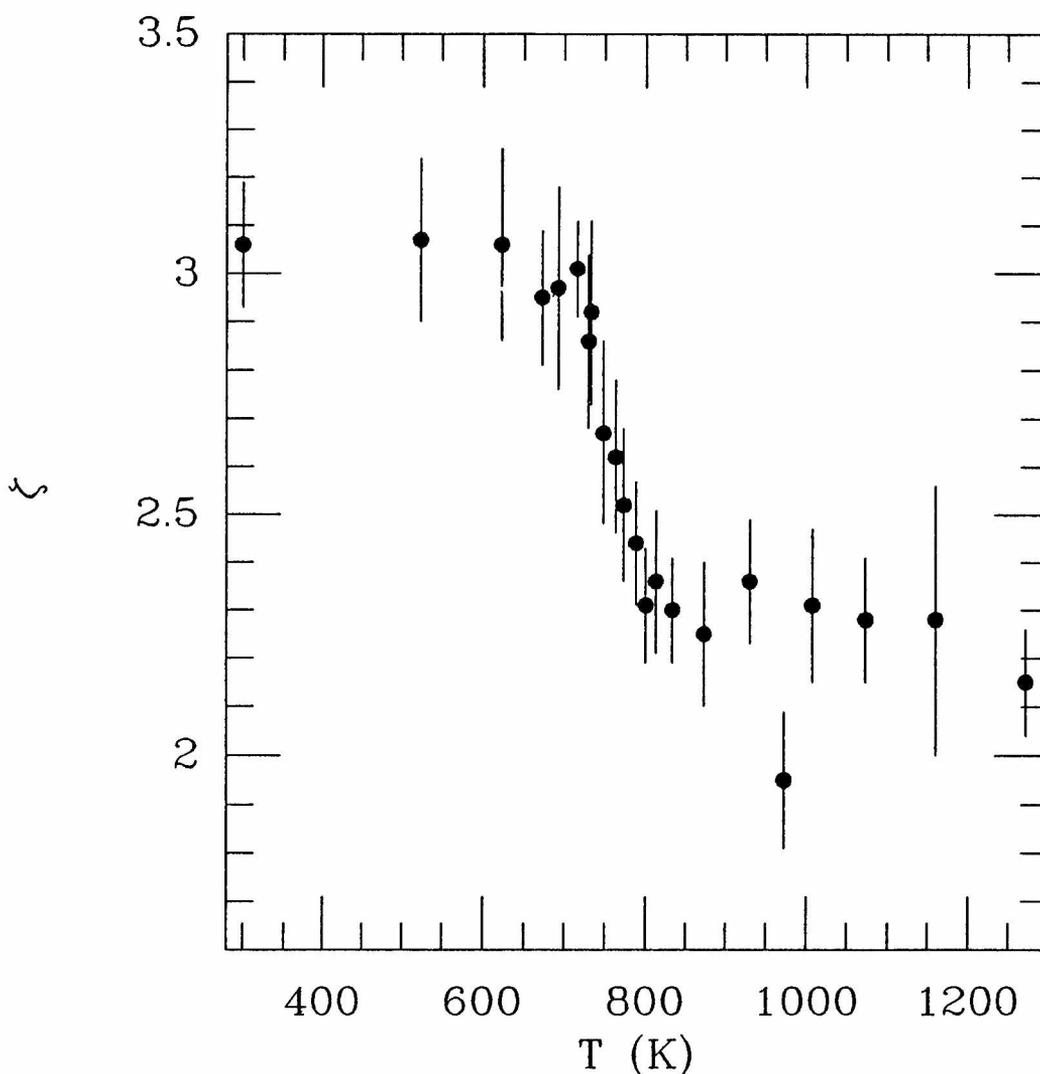


Fig. 7.3.6 Evolución de la estequiometría de la fase boruro (ζ) con la temperatura de recocido para tratamientos de una hora.

Resultados previos muestran que en los compuestos Fe-B el campo hiperfino medido en el sitio del Fe depende principalmente del número de primeros vecinos B y de las distancias entre el Fe y sus vecinos B. Le Caer y colaboradores³⁶ propusieron la correlación más simple restringiéndola al número n_B^1 de primeros vecinos al sitio i y despreciando la influencia de las distancias. Obtuvieron la siguiente relación, válida a temperatura ambiente

$$H(\text{kOe}) = 345 - 31n_B^1$$

Usando esta relación, estimamos para cada sitio i de Fe el número n_B^1 de B primeros vecinos, pesando estos números con las intensidades relativas de cada subespectro, el promedio \bar{n}_B , con lo cual el número de pares Fe-B está dado por $\bar{Z}_{\text{Fe-B}} = \bar{Z} \bar{n}_B$. Calculando estos valores en todo el rango de temperaturas de recocido se encuentra que \bar{n}_B aumenta de 3 a 4 mientras que $\bar{Z}_{\text{Fe-B}}$ decrece de 9 a 7. Es sabido que $\bar{Z}_{\text{Fe-B}}$ y \bar{n}_B toman los valores 3 y 9 para las dos variedades del Fe_3B y 4 y 6 para Fe_2B respectivamente, reforzando la identificación de la fase original como Fe_3B , como la evolución de esta fase hacia Fe_2B .

A partir de un modelo simple para la estructura de aleaciones Fe-B basado en dos premisas a) la no existencia de pares B-B primeros vecinos y b) solamente los primeros vecinos contribuyen al campo hiperfino medido, se obtiene que el número de coordinación γ para el sitio del B está dado por

$$\gamma = \sum_i \frac{(1-x_i)}{x_i} f_i n_B^1$$

siendo f_i las fracciones de átomos de ^{57}Fe en el sitio i y n_B^1 los correspondientes números de B primeros vecinos obtenidos de la correlación de Le Caer para los campos hiperfinos. El valor $\gamma=9$ fue obtenido para la aleación de partida como es de esperar para Fe_3B .

Se puede entonces concluir que el sistema original contiene una única fase boruro descrita por la fórmula Fe_3B .

Usando los valores n_B^1 calculados estimamos con la fórmula 7.2.1 los valores de \bar{d}_{Fe} para los corrimientos isoméricos medidos variando \bar{n}_{Fe} entre 10 y 12 (valores esperados en los Boruros). Los valores obtenidos son muy próximos a los listados en la tabla 7.2.1.

7.4 Estabilidad térmica

La evolución de las fracciones f_i de las sondas en los diferentes sitios i con la temperatura de recocido está mostrada en la figura

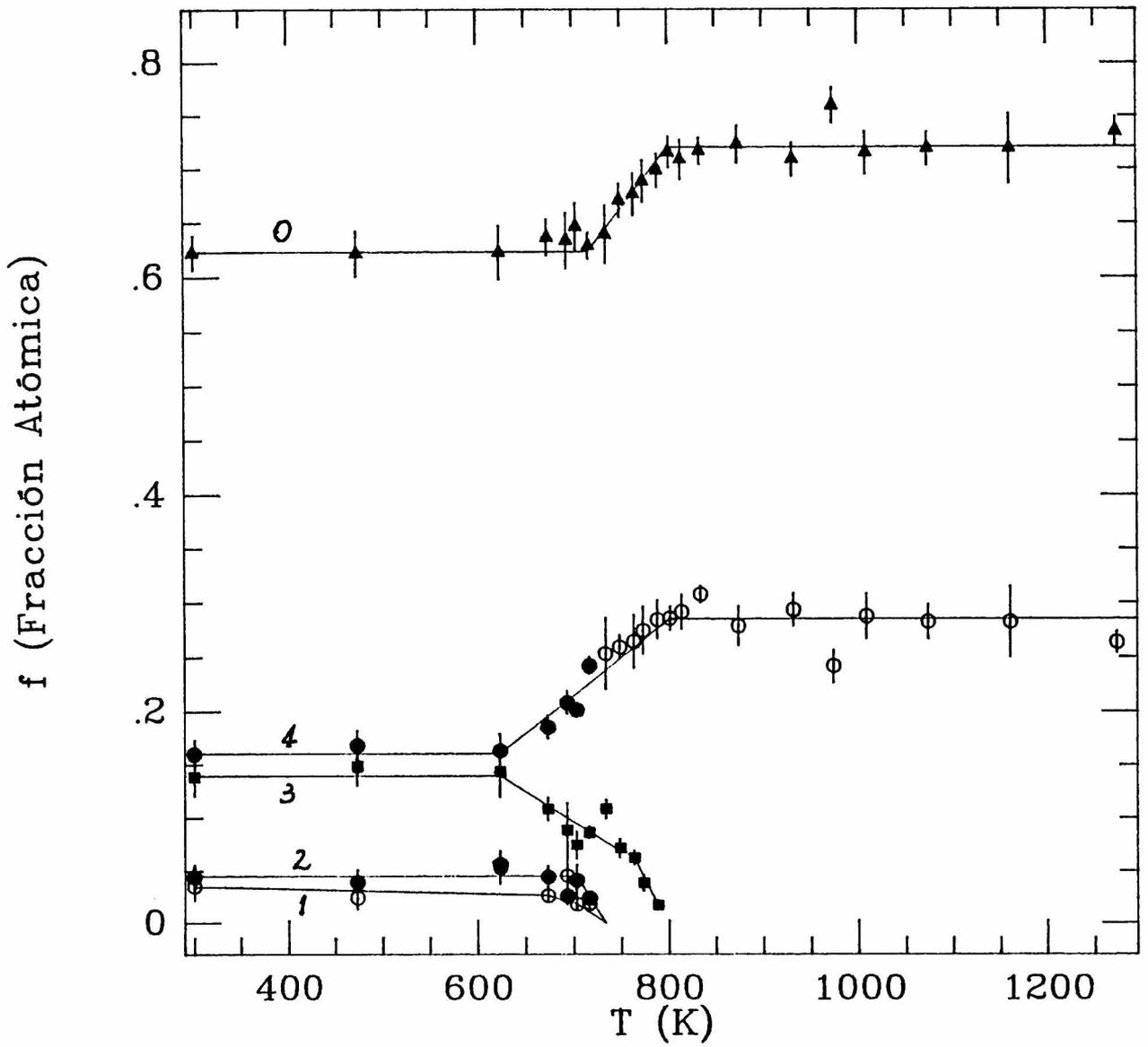


Fig. 7.4.1 Evolución de las fracciones en los diferentes sitios con la temperatura de recocido.

7.4.1 de la cual se ve que el boruro transforma aproximadamente sin segregación de Fe entre 623 y 716 K, dado que la intensidad asociada con el sitio 0 es prácticamente constante mientras las asociadas a los otros sitios cambian. Después del tratamiento térmico a 733 K la fracción f_0 crece y las interacciones 1 y 3 desaparecen. El incremento en la fracción f_0 está conectado con la descomposición de la fase boruro en α -Fe y Fe_2B que discutiremos más adelante. En este intervalo de temperatura para obtener un buen ajuste de los espectros Mössbauer fue necesario dividir la interacción 4 en dos contribuciones 4 y 4' de aproximadamente igual campo hiperfino, corrimiento isomérico e intensidades pero corrimientos cuadrupolares de distinto signo. Esto corresponde a un efecto típico de anisotropía magnética¹⁴ como en Fe_2B y es consistente con la evolución de parte del sistema hacia esa fase. En la figura 7.4.2 se muestra la evolución de $\delta_{\text{IS}}(4)$ y del corrimiento cuadrupolar promedio (pesado con las intensidades relativas de los sitios 4 y 4'), el ancho de línea promedio de las interacciones correspondientes al boruro se presenta en la fig. 7.4.3 junto con el ancho de línea correspondiente al sitio del α -Fe. Estos resultados son también consistentes con la transformación de la fase original tipo Fe_3B a Fe_2B y revelan el ordenamiento simultáneo del sistema. En la figura 7.4.4 se muestran los espectro Mössbauer tomados después de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Es interesante notar que el espectro obtenido de la aleación tratada térmicamente a 1273 K (ajustado con dos interacciones) no presenta anisotropía magnética. Como la temperatura de recocido superó la temperatura de Curie del Fe_2B esta fase pasó al estado paramagnético y al ser enfriada hasta temperatura ambiente se magnetizó en la dirección del eje c para la cual los átomos de Fe son magnéticamente equivalentes.

Los resultados RNM obtenidos sobre la aleación recocida a 716 y 773 K están mostrados en la fig. 7.4.5 junto con la distribución de campos hiperfinos obtenida de las medidas Mössbauer. Estos espectros tomados en un rango de frecuencia entre 30 y 50 MHz presentan picos de resonancia a 46.7 MHz (no mostrado en la

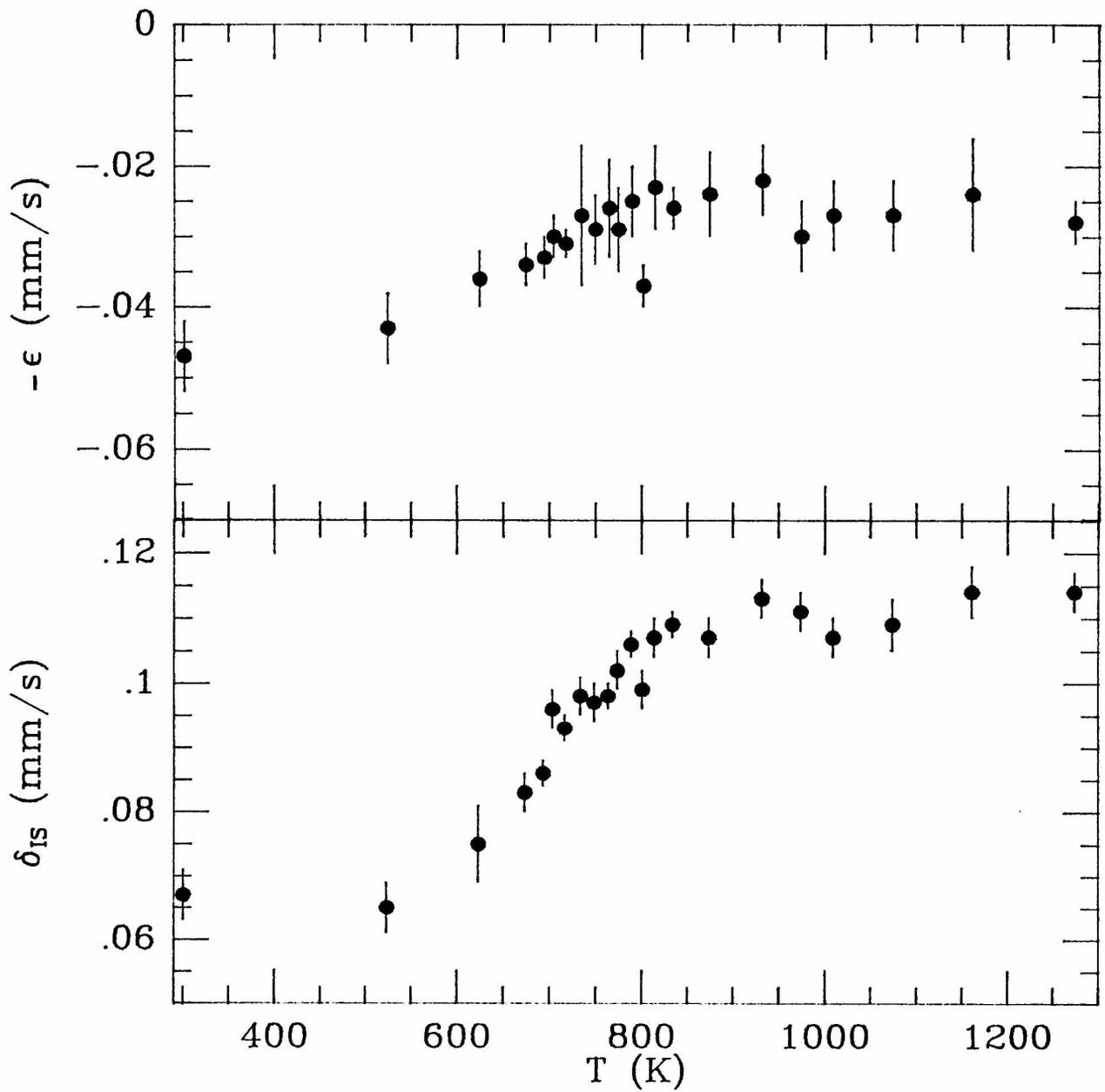


Fig. 7.4.2 Evolución de los corrimientos, isomérico (δ_{IS}) y cuadrupolar (ϵ) para el sitio 4, cuya evolución indica la transformación en Fe_2B .

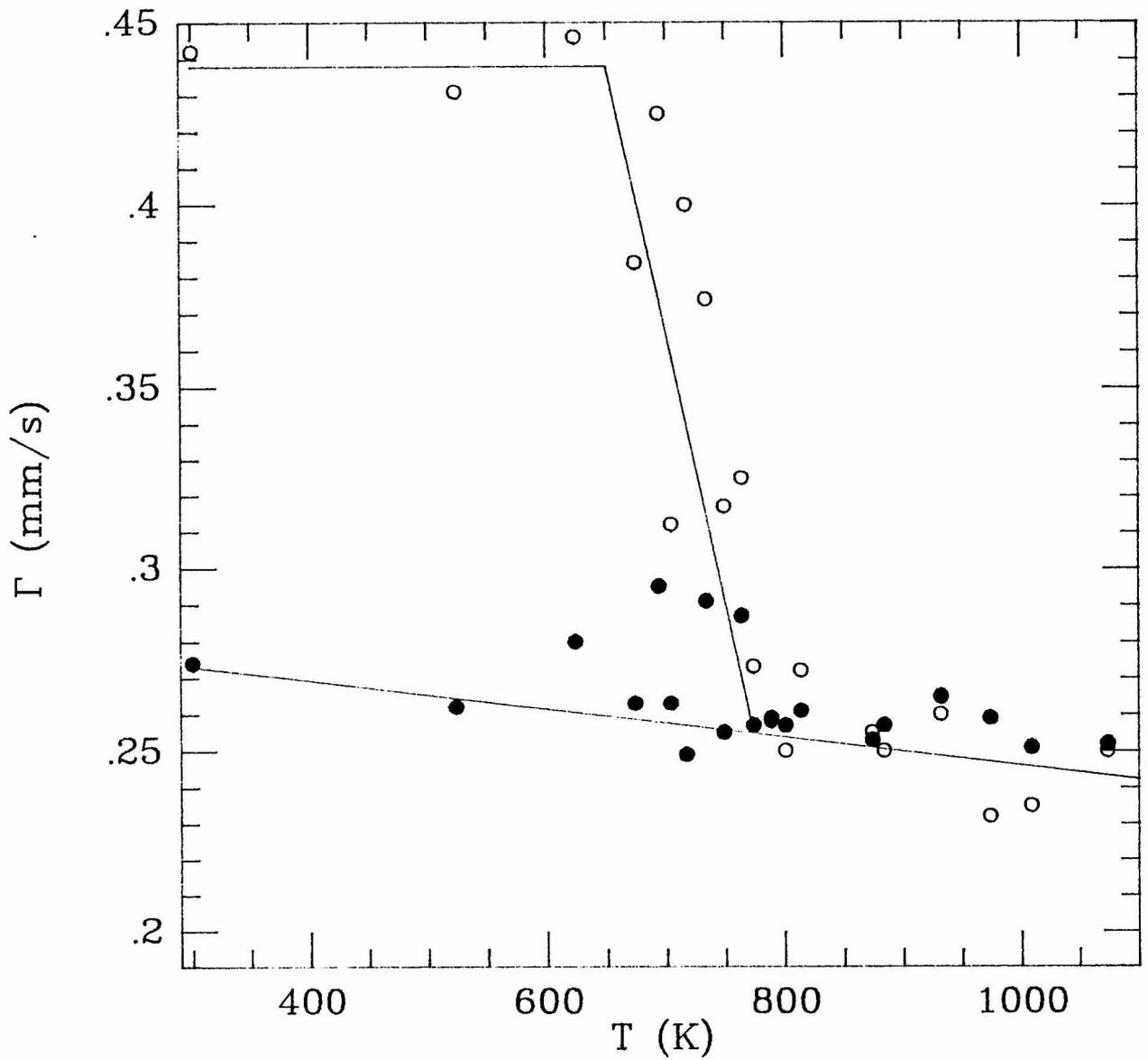


Fig. 7.4.3 Evolución de los anchos de línea Mössbauer con la temperatura de recocido. el promedio para los diferentes sitios de la fase boruro (círculos vacíos) y el correspondiente para el sitio α -Fe (círculos llenos).

figura), 40.4 y 36.3 MHz. Estos dos últimos picos son más anchos que lo esperado para sitios cristalinos, por lo tanto corresponden a la superposición de varias contribuciones. La forma y la asimetría de los picos sugiere que son el resultado de contribuciones de resonancias ^{57}Fe a 35 y 40 MHz y contribuciones de resonancias ^{11}B a 39, 41 y 36.2 MHz. La resonancia a 36.2 MHz proviene del ^{11}B en una estructura $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ más ordenada. Este valor de frecuencia fue obtenido en $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ estabilizado con otros elementos como C, Ni o Co y es diferente del de 39 MHz medido en aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ rápidamente enfriadas. Después del recocido a 773 K el espectro RNM muestra apreciables diferencias. La intensidad del segundo pico aumenta debido a la contribución de la resonancia del B en Fe_2B (a 41 MHz), como puede verse de la comparación con la distribución de campos hiperfinos del Fe (Ver tabla 7.3.2).

Nuestros resultados muestran que la evolución del sistema hacia el estado de equilibrio se realiza en dos etapas: primero la evolución hacia una estructura $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ más ordenada aproximadamente sin segregación de Fe (hasta el recocido a 716 K), seguida de la descomposición en fases de equilibrio. Dado que en la primera etapa de transformación la superposición de los dos procesos no puede ser completamente excluida, usamos el rango de altas temperaturas de recocido (716-800 K) para determinar la energía de activación que caracteriza la transformación. Para obtener la fracción normalizada de Fe_2B que se forma durante los tratamientos térmicos de una hora a la temperatura T se sigue la evolución de la fracción f_0 de las sondas de ^{57}Fe en los sitios de $\alpha\text{-Fe}$. La fracción f_0 es la que está afectada de menores errores relativos y su incremento proviene inequívocamente de la formación de Fe_2B . Por lo tanto, la fracción relativa de átomos de Fe en Fe_2B se calcula como

$$\Omega(T) = \frac{f_0(T) - f_0(0)}{f_0(\infty) - f_0(0)}$$

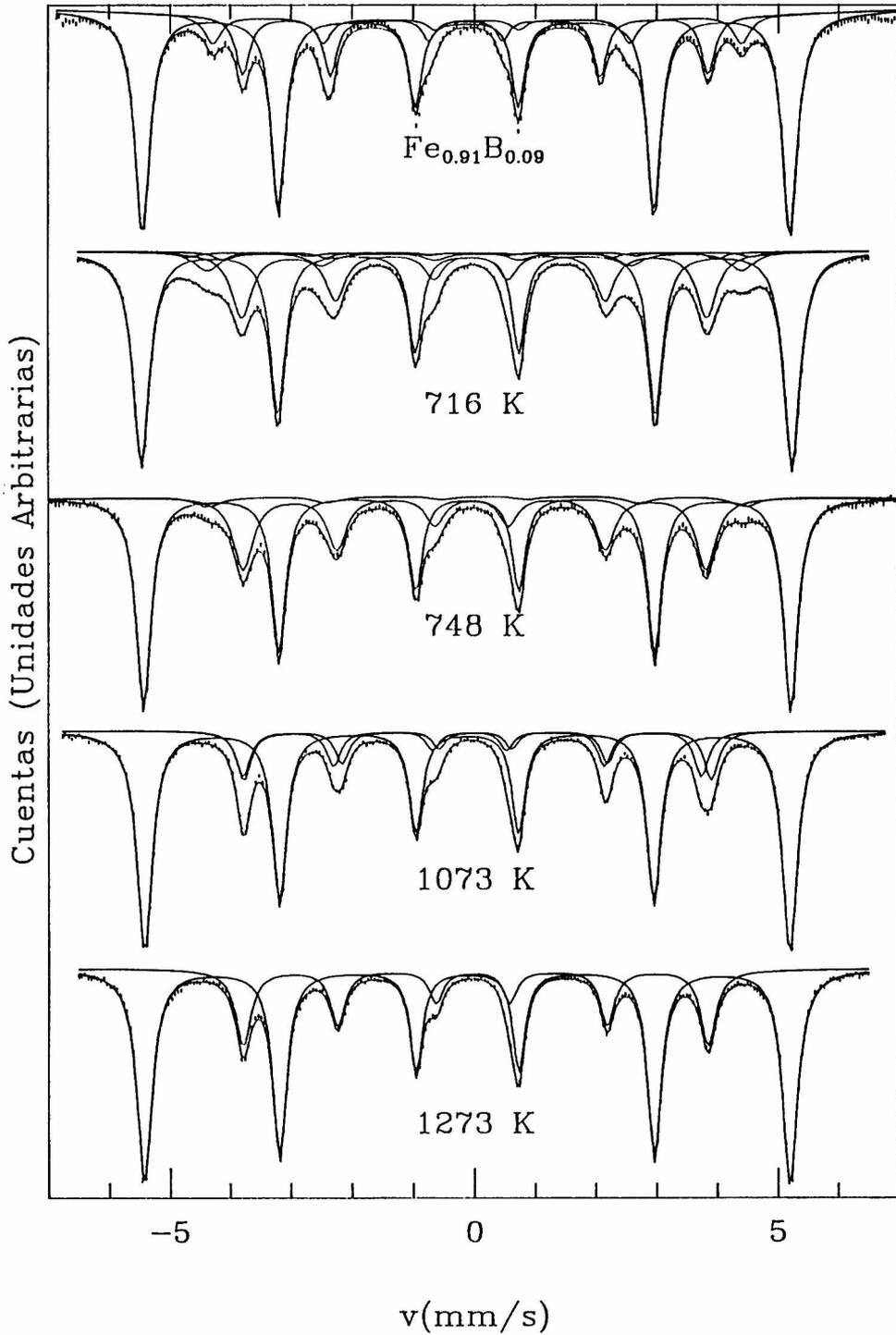


Fig. 7.4.4 Espectros Mossbauer de la aleacion $Fe_{0.91}B_{0.09}$ original y de la aleacion $Fe_{0.89}B_{0.11}$ recocida durante una hora a 716, 748 y 1073 K y durante 2 horas a 1273 K. Las lineas continuas representan el ajuste y los correspondientes subspectros.

donde $f_0(0)$ es la fracción inicial de sondas de Fe en α -Fe y $f_0(\infty)$ es la correspondiente a la transformación completa.

Suponiendo un proceso de nucleación y crecimiento caracterizado por una energía de activación E_a (ver capítulo 6), esta última puede ser obtenida del gráfico de $\ln\{\ln(\frac{1}{1-\Omega})\}$ en función de $1/T$, a partir de los datos mostrados en la figura 7.4.1 (para

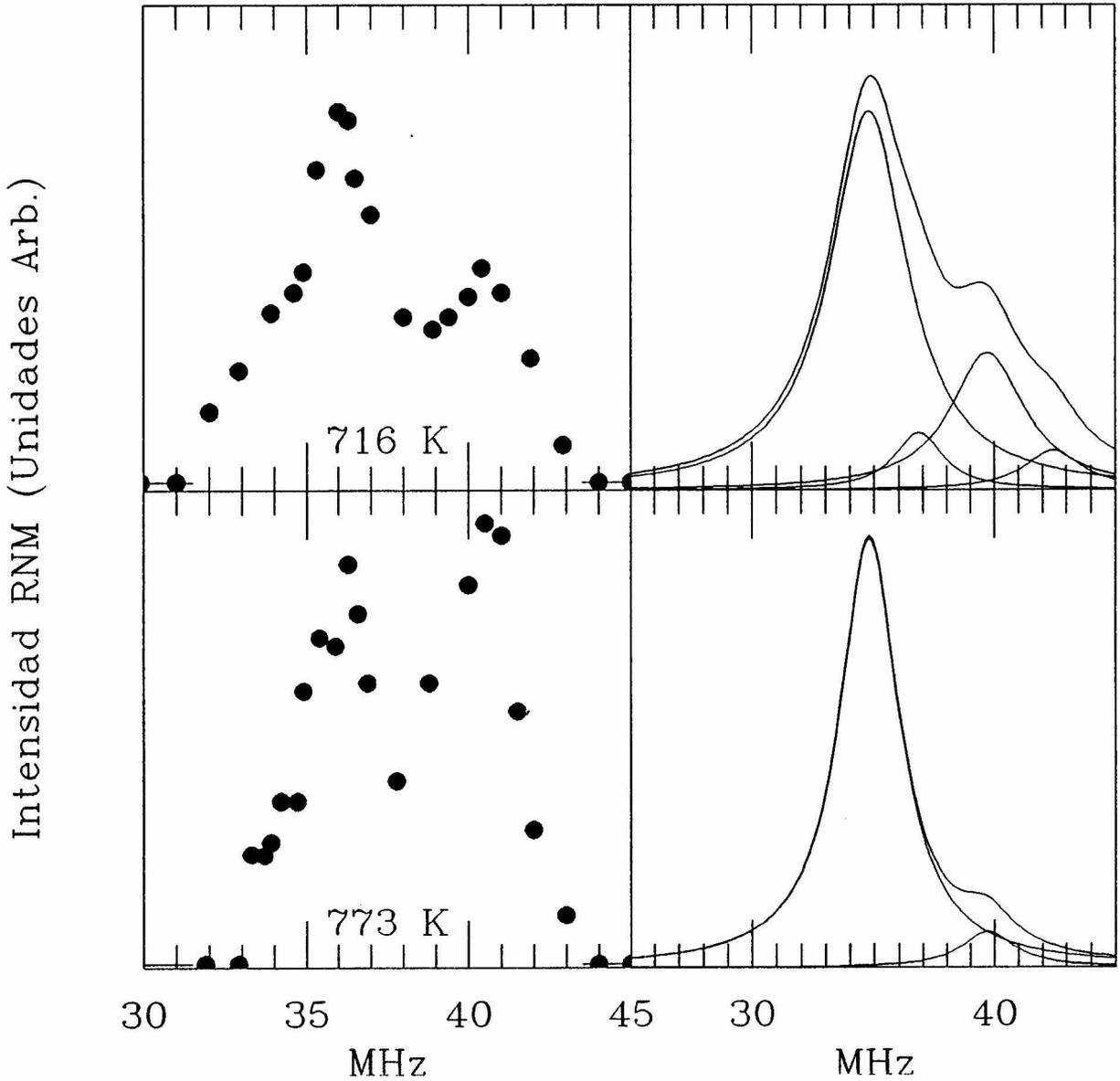


Fig. 7.4.5 Espectros RNM (spin-echo) de la aleación $\text{Fe}_{0.89}\text{B}_{0.11}$ recocida a 716 y 773 K junto con las correspondientes distribuciones de campos magnéticos obtenidas de los espectros Mössbauer.

temperaturas de recocido entre 716 y 800 K; Ver fig. 7.4.6). El valor $E_a = 1.38 \pm 0.65$ eV/átomo obtenido es muy bajo comparado con el observado ($E_a = 3.56 \pm 0.07$ eV/átomo) para la aleación con 9% de B, la que debió ser tratada térmicamente durante más de 60 horas a 773 K para completar la transformación (ver cap.6). Este resultado indica una estabilidad menor en el presente caso.

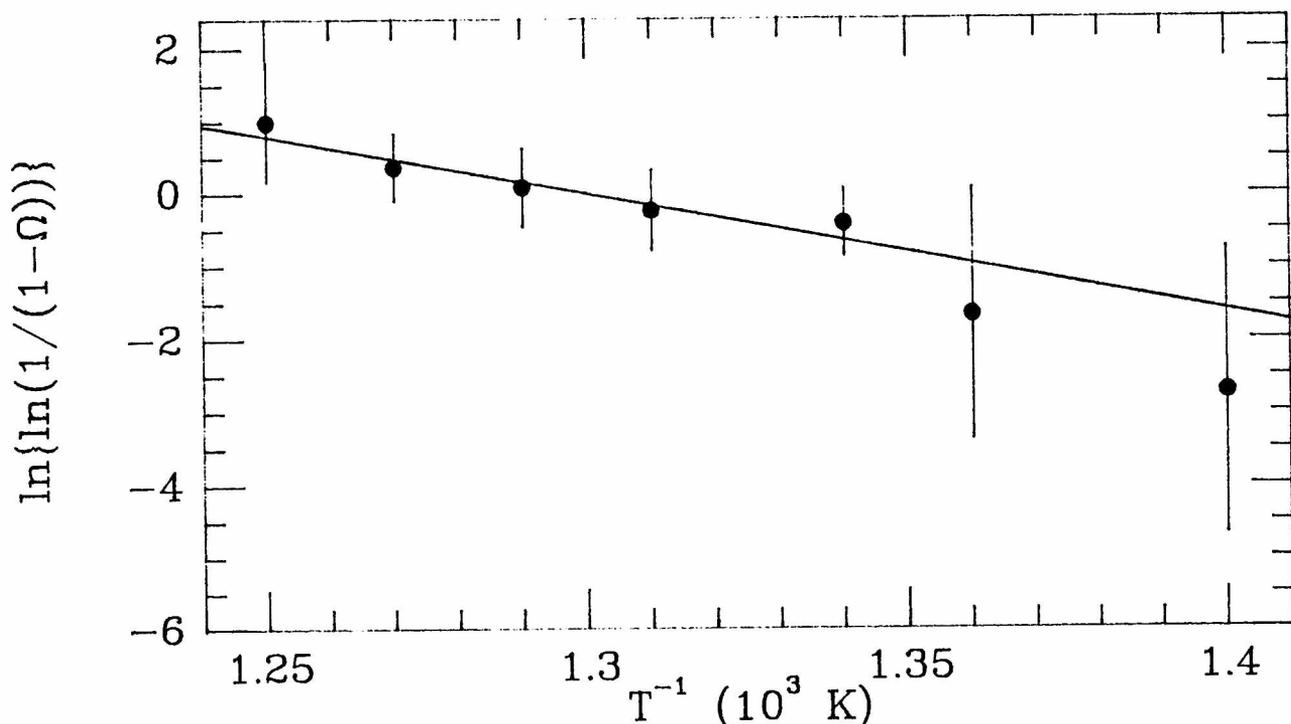


Fig. 7.4.6 Gráfico de $\ln\{\ln(\frac{1}{1-\Omega})\}$ en función de $1/T \times 1000$ para los datos de la fig. 7.4.1 entre 716 y 800 K, la línea continua representa el ajuste por cuadrados mínimos.

Las diferentes energías de activación en ambas aleaciones (9 y 11 %) pueden corresponder a las diferencias en sus microestructuras. En el primer caso, la partícula de Fe_2B crece a partir de la contribución de muchas partículas de $\alpha-Fe_3B$, los átomos de B deben ser sacados de su sitio de red en el boruroy entonces creados como intersticiales en $\alpha-Fe$ para luego difundir en esta fase, dado que los complejos están aislados unos de

otros. Ambos procesos requieren una contribución energética. En el segundo caso, como la aleación es más concentrada en B, las regiones boruro deberían estar más próximas e inclusive conexas, entonces diferentes caminos de difusión podrían coexistir a través de α -Fe y/o regiones ocupadas por el boruro, reduciendo la energía de activación efectiva. De dos determinaciones diferentes de los valores de la energía de activación para la difusión de B en Fe_2B dan $E_D=1.10$ eV/átomo y $E_D=1.64$ eV/átomo¹⁰³.

Una clara evidencia de la difusión de los átomos de B se obtiene de la comparación los espectros Mössbauer del material recocido a 973 K durante una hora en modo de transmisión y retrodispersión (este último tomado luego de pulir la superficie de la muestra) en la figura 7.4.7. El primero muestra las interacciones características de los sitios de α -Fe y Fe_2B , mientras que el último solamente muestra la interacción característica del α -Fe, indicando la ausencia de la fase boruro en la superficie (1000-3000 Å) del material.

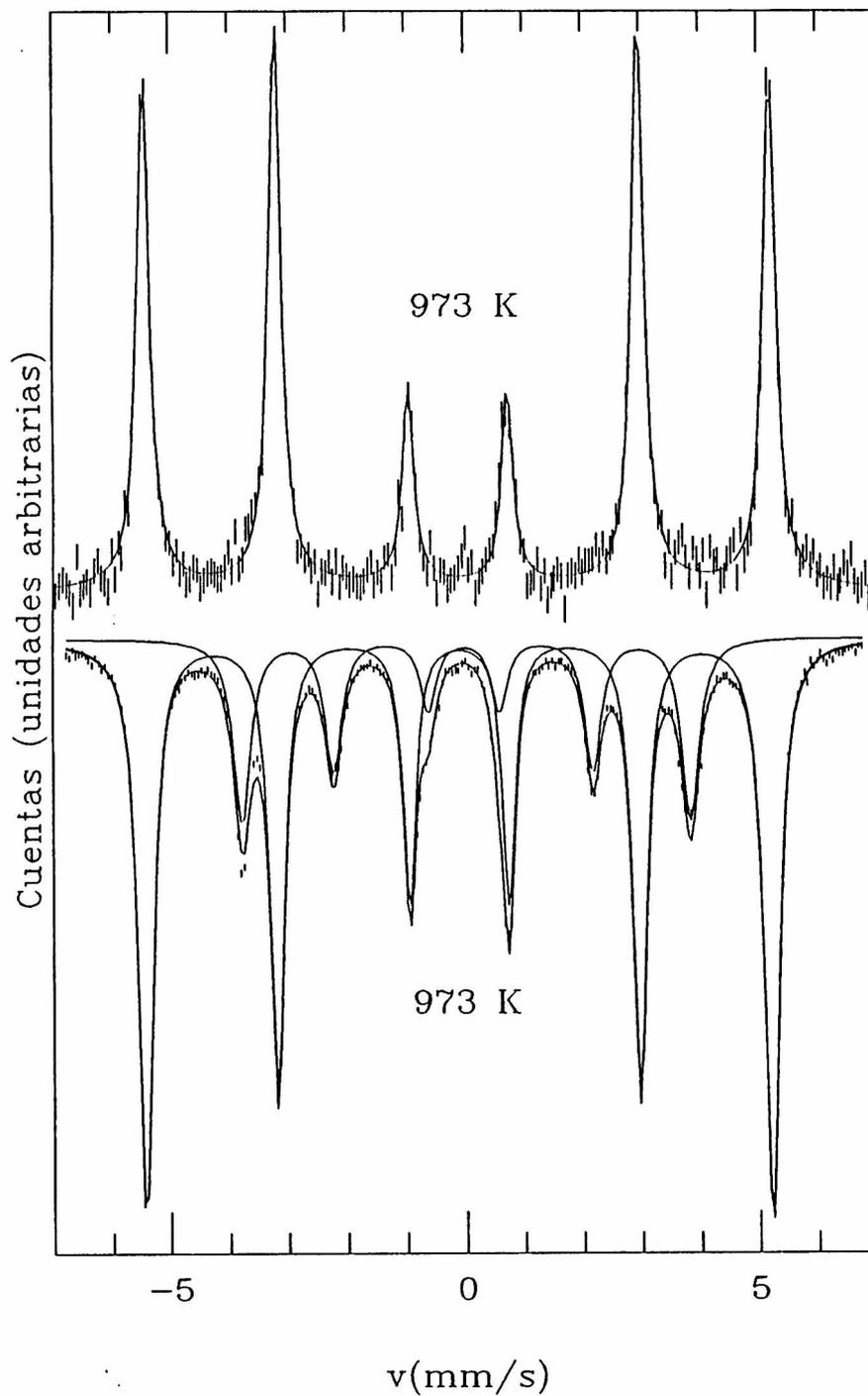


Fig. 7.4.7 Espectros Mossbauer de la aleación $\text{Fe}_{0.89}\text{B}_{0.11}$ recocida durante una hora a 973 K. En la parte superior el correspondiente al modo de retrodispersión y en la parte inferior el correspondiente al modo de transmisión.

8 Dependencia de la estructura de aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ ($0.01 \leq x \leq 0.25$) rápidamente enfriadas con la composición.

8.1 Introducción

La importancia de la fase metaestable Fe_3B en relación a la estructura del amorfo Fe-B ha sido muchas veces señalada, la variedad $t\text{-Fe}_3\text{B}$ está relacionada con el OCA del amorfo $\text{Fe}_{0.75}\text{B}_{0.25}$ y con composiciones vecinas ($0.20 \leq x \leq 0.25$). Sin embargo, mientras algunos autores⁸³ sugieren que el OCA tipo $t\text{-Fe}_3\text{B}$ prevalece en aleaciones con bajo contenido de B, otros^{37,38} muestran estudios que indican una conexión entre la estructura del $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ y el orden local en los amorfos para $0.12 \leq x \leq 0.17$.

Ajustando adecuadamente los parámetros que controlan la velocidad de enfriado, se pueden producir aleaciones cristalinas metatestables uniformes en el rango ($0.01 \leq x \leq 0.12$), esta misma velocidad de enfriamiento produce la aleación amorfa para concentraciones mayores de B. Ya se mencionó, que para $x \leq 0.09$ el sistema consiste de una fina dispersión de complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ inmersas en $\alpha\text{-Fe}$, el aumento del ancho de línea de la línea de difracción (100) de $\alpha\text{-Fe}$ con la concentración de B mostrada en la figura 8.2.1(a) indica que esta fase deviene más desordenada al aumentar x . En el cap.6 se probó que el sistema resulta sorprendentemente estable teniendo en cuenta que el $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ es muy inestable y que la partículas son muy pequeñas. La estabilidad observada indica que la energía de la interfase boruro/ $\alpha\text{-Fe}$ es baja lo cual podría resultar de un buen ajuste de las estructura a ambos lados de la interfase. Esto fue observado en las medidas de microscopía electrónica de alta resolución¹² y en las medidas Mössbauer y RNM por la ausencia de interacciones relacionables con sondas en la interfase.

Para concentraciones de B más altas $x \approx 0.11$ y 0.12 el sistema es más complejo¹⁰². En el cap. 7 se mostró que la microestructura consistente de partículas dispersas en una matriz de $\alpha\text{-Fe}$ aún es válida para estas composiciones con la diferencia que los complejos presentan una estructura $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ defectuosa. Estas

consideraciones apoyan los estudios que sugieren un orden local tipo σ -Fe₃B al menos para el amorfo Fe_{0.86}B_{0.14}.

Finalmente, para concentraciones de B mayores que 0.25-0.28 el sistema solidifica en una mezcla de Fe₂B y α -Fe.

Sobre la base de la microestructura mencionada, en el inciso 8.2 se analizan en forma conjunta datos de densitometría, magnetización y parámetros hiperfinos en las aleaciones amorfas y cristalinas en un amplio rango de composición.

En el inciso 8.3 se propone un modelo simple para la formación de la partícula de σ -Fe₃B en las aleaciones cristalinas rápidamente enfriadas del cual se obtiene una relación entre el radio de la partícula y la velocidad de enfriamiento (Q_R) y a partir de ésta se calcula un diagrama de fases Q_R /composición, el cual reproduce cualitativamente las características principales del sistema Fe-B.

En el inciso 8.4 se presenta una justificación termodinámica para la transición de cristalino a amorfo en $x_1 \cong 0.12$ y de amorfo a cristalino en $x_2 \cong 0.25$ y se estiman valores para las energías libres de formación de σ -Fe₃B y de las interfases σ -Fe₃B/ α -Fe y Fe₂B/ α -Fe.

8.2 Evolución de la densidad, campos hiperfinos y momentos magnéticos con la composición.

En la fig.8.2.1(b) se muestran datos de densidad obtenidos por Ray, Hasegawa y colaboradores en aleaciones cristalinas¹¹ y en aleaciones amorfas³⁵ en función de la composición. La continuidad en la densidad (y en la pendiente) en $x_1 \cong 0.12$ es remarcable, sugiriendo que las microestructuras para composiciones menores y mayores que x_1 tienen algo en común.

Una conclusión similar puede ser extraída de la dependencia del campo hiperfino promedio H_{Fe} del ⁵⁷Fe con la composición. Valores de H_{Fe} obtenidos a 4.2 K de aleaciones cristalinas¹⁰ y de aleaciones amorfas³⁶ están mostradas en la figura 8.2.1(c), la cual indica una dependencia lineal de esta cantidad con x , continua en $x=x_1$ y un apartamiento de la linealidad en $x \cong 0.20$

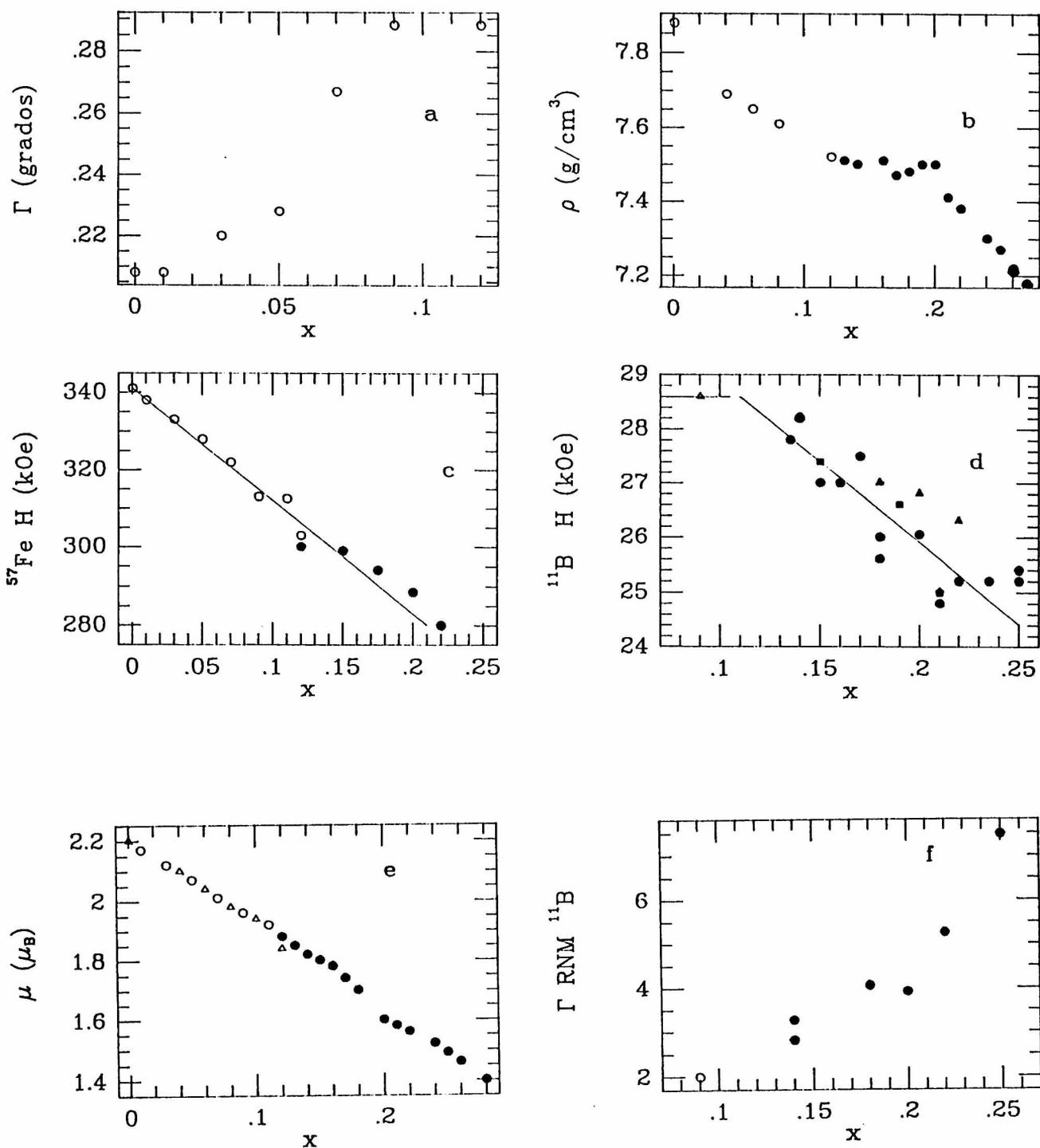


Fig. 8.2.1 (a) ancho de la línea (100) de difracción de rayos x en α -Fe (ref.12), (b) valores de densidades en las aleaciones (Ref.11 y 35), (c) campo hiperfino del ^{57}Fe (10,36), (d) campo hiperfino transferido al ^{11}B (Ref.13,37,38,70-72), (e) ancho de línea de la resonancia RNM del ^{11}B (13,37 y 72) y (f) el momento magnético por átomo de aleación (10,11,33) para las aleaciones rápidamente enfriadas $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$. Círculos vacíos corresponden a aleaciones cristalinas y círculos llenos al estado amorfo. En (f) los triángulos corresponden a valores del momento magnético estimado a partir del campo hiperfino del ^{57}Fe .

explicado³⁶ a partir de un cambio en la microestructura del amorfo de heterogéneo a homogéneo.

El campo hiperfino transferido al ^{11}B , H_B , a 4.2 K está mostrado en la fig 8.2.1(d) en función de x . H_B no varía para $x \leq 0.09$, dado que la fase boruro no cambia en ese rango de composición^{10,12}, pero decrece en forma aproximadamente lineal para $0.135 \leq x \leq 0.22$ ^{37,38,70-73}. La extrapolación de las dos tendencias se interseca en la vecindad de $x = 0.12$. El decrecimiento de H_B sugiere una variación del orden de corto alcance en torno al B hacia un ordenamiento tipo $t\text{-Fe}_3\text{B}$ el cual parece alcanzarse en $x = 0.22$, dada por similitud de H_B en el amorfo y en $t\text{-Fe}_3\text{B}$ (25.2 kOe). Esta conclusión también está apoyada por las medidas del campo hiperfino promedio del ^{57}Fe que indican el mismo valor para $x \cong 0.25$ que para $t\text{-Fe}_3\text{B}$ (275 kOe). Es también interesante considerar la variación del ancho de línea RNM de la resonancia del ^{11}B con al composición mostrado en la fig.8.2.3, para aleaciones preparadas por R.Hasegawa y medidas por otros autores^{13,72y74}. El gráfico indica que el desorden en los entornos del B aumenta al aumentar la concentración y una vez más el resultado obtenido en el sistema cristalino metaestable ($x = 0.09$) se ajusta a la tendencia general de los resultados de las muestras amorfas.

Finalmente, la dependencia con la composición de los momentos magnéticos por átomo de aleación a 4.2 K está representadas en la fig.8.2.1(f). Resultados obtenidos de los campos hiperfinos medidos usando la relación empírica $\mu_{\text{Fe}} \cong (H_{\text{Fe}}/130)\mu_B/\text{kOe}$, adecuadamente pesados con las abundancias relativas y normalizados por átomo de aleación han sido incluidos junto con los valores obtenidos de experimentos de magnetización^{11,33}. La continuidad de $\mu(x)$ y de su derivada a través de $x_1 \cong 0.12$ es notable otra vez, de la misma manera que ocurre con las demás cantidades físicas discutidas arriba.

Estos resultados sugieren que la microestructura de aleaciones $c\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ y $a\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ a ambos lados del umbral de amorfización x_1 tienen algo en común. Se podría pensar que el modelo de complejos inmersos en hierro aún es válido para $x > x_1$, con la importante

diferencia de que ambas fases en este caso son amorfas. Esta idea es consistente con el modelo propuesto por Dubois y Le Caer³⁶ para aleaciones $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ en el rango $x_1 \leq x \leq x_s$ con $x_s \approx 0.155$, a partir del estudio de la evolución de la densidad y de los campos hiperfinos del ^{57}Fe en el estado amorfo. El tamaño de las islas boruro amorfo sugeridas por estos autores ($\approx 15 \text{ \AA}$) es consistente con los tamaños de partículas observados para las aleaciones cristalinas¹². En el modelo mencionado la imagen de islas de hierro amorfo en una matriz de boruro amorfo se revierte para $x_s \leq x \leq x_c$ ($x_c \approx 0.20$) y finalmente las aleaciones serían homogéneas para $x_c \leq x \leq x_2$.

La aumento del ancho de línea RNM ^{11}B con x mostrado en la fig. 7.2.1(e) es consistente con las ideas mencionadas arriba, indicando que las regiones de hierro permiten la pérdida del orden de largo alcance aún cuando se preserve un mayor orden local en torno al B. Este disminuye al incrementarse la concentración de B y por lo tanto reducirse las regiones tipo Fe hasta ser mínimo en $x \approx 0.25$. Un comportamiento similar fue anteriormente observado en el estudio de la cristalización primaria de $\text{Fe}_{0.14}\text{B}_{0.86}$, mediante la combinación de medidas RNM y Mössbauer. Se mostró que en un estado de cristalización parcial, el subespectro Mössbauer de la fase amorfa remanente presentaba las características de un amorfo, mientras que una importante fracción de las señales RNM del ^{11}B (de la misma fase) era similar a la observada en $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ cristalino. Este resultado fue interpretado sobre la base de la existencia de desorden local en torno el Fe y orden local en torno al B.

En el modelo presentado por Dubois y Le Caer se asume que las regiones amorfas boruro tienen orden de corto alcance tipo $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ en todo el rango de composición. La continuidad en las magnitudes físicas en el umbral de amorfización $x_1 \approx 0.12$ sugiere que para concentraciones próximas a x_1 el orden de corto alcance en torno a los átomos de B debería ser del tipo $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$.

8.3 Modelo para la obtención de complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ durante el proceso de enfriamiento a partir del líquido.

Ya se ha mencionado que la solubilidad del B en Fe es pequeña y como el B es ligeramente más soluble en $\gamma\text{-Fe}(\text{fcc})$ que en $\alpha\text{-Fe}(\text{bcc})$, supondremos que el boruro se segrega durante el proceso de enfriamiento rápido desde la solución sólida bcc. Dado que la difusión es un proceso fuertemente dependiente de la temperatura (por ejemplo, para una energía de difusión $E_D \approx 2$ eV/átomo, $D(T_2=800 \text{ K})/D(T_1=900) \approx 0.04$) se considerará la segregación del Boruro durante los 100 primeros grados de enfriamiento, desde la fase bcc, es decir a una temperatura media de 1170 K. Se asumirá también que la nucleación se produce homogénea e isotrópamente.

Se supone que una región esférica de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ de radio r_p crece dentro de una región de solución sólida $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ de radio R_o . Por cada átomo de aleación en $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$, $4x$ átomos (Fe+B) contribuyen a la partícula de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$. Por lo tanto, el cociente entre el número de átomos en ambas regiones es $\eta_p/\eta_o = 4x$ y el cociente entre los respectivos volúmenes está relacionado con ésta última cantidad por $V_p/V_o = (r_p/R_o)^3 = \eta_p v_B / \eta_o v_\alpha$, siendo v_B y v_α los volúmenes por átomo en la solución y en $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$.

Se calcula ahora la distancia media \bar{R} que el átomo de B debe difundir para formar la partícula de boruro en el centro del volumen V_o . Si $r(R)$ es el radio instantáneo de la partícula que se ha formado a partir de la solución contenida en un volumen de radio R ($0 \leq R \leq R_o$)

$$\bar{R} \approx (1/V_o) \int_0^{R_o} 4\pi R^2 (R-r(R)) dR$$

como $R/r(R) = R_o/r_p$ se tiene

$$\bar{R} \approx 3r_p [(\eta_o v_\alpha / \eta_p v_B)^{1/3} - 1] / 4$$

\bar{R} está relacionado con la constante de difusión D y con el tiempo t por la relación $\lambda(Dt)^{1/2} = \bar{R}$, donde λ es del orden de la unidad. El tiempo de difusión t puede ser estimado del intervalo de

temperatura ΔT en que se produce la segregación a una velocidad de enfriado Q_R como $t \cong \Delta T / Q_R$

$$\bar{R} \cong 3r_p \{[(\eta_o v_\alpha / \eta_p v_B)^{1/3} - 1] / 4\}^2 Q_R / \Delta T \quad (8.3.1)$$

donde $v_B \cong 10 \text{ \AA}^3/\text{átomo}$ y si se supone una solución sólida intersticial, $v_\alpha \cong 11.8 (1-x) \text{ \AA}^3/\text{átomo}$.

Esta relación será utilizada para estimar variaciones del rango de amorfización con Q_R .

8.4 Rango de amorfización

Para $x \leq x_1$ bajo las condiciones cinéticas del proceso de Melt-Spinning y dada la baja solubilidad de boro en Fe^{75} se forma la microestructura caracterizada por una dispersión de complejos de Boruro en α -Fe. El estado de alta dispersión maximiza la contribución de la energía libre de la interfase a la energía mezcla G_M dada por

$$G_M(x) = N_\alpha(x) G_\alpha + N_B(x) G_B + N_S(x) \sigma \quad (8.4.1)$$

donde $N_\alpha(x)$, $N_B(x)$ y $N_S(x)$ son los números de átomos gramos en α -Fe, α -Fe₃B y en la interfase y G_α , G_B y G_S son las respectivas energías libres por átomo gramo a temperatura ambiente.

Para $x_1 \leq x \leq x_2$ se forma la fase amorfa a -Fe_{1-x}B_x y si es heterogénea como proponen Le Caer y Dubois³⁶ suponemos que los átomos en la interfase han tenido la suficiente libertad como para elegir las posiciones que minimizan la contribución de la interfase a la energía del amorfo $G_{am}(x)$.

Para $x \geq x_2$ el sistema es heterogéneo y se forma una mezcla de α -Fe y Fe₂B (también podría contener otros boruros) y la energía libre puede ser estimada usando 8.4.1, donde $N_B(x)$ y G_B representan ahora el número de átomos gramo de Fe₂B y su energía libre respectivamente.

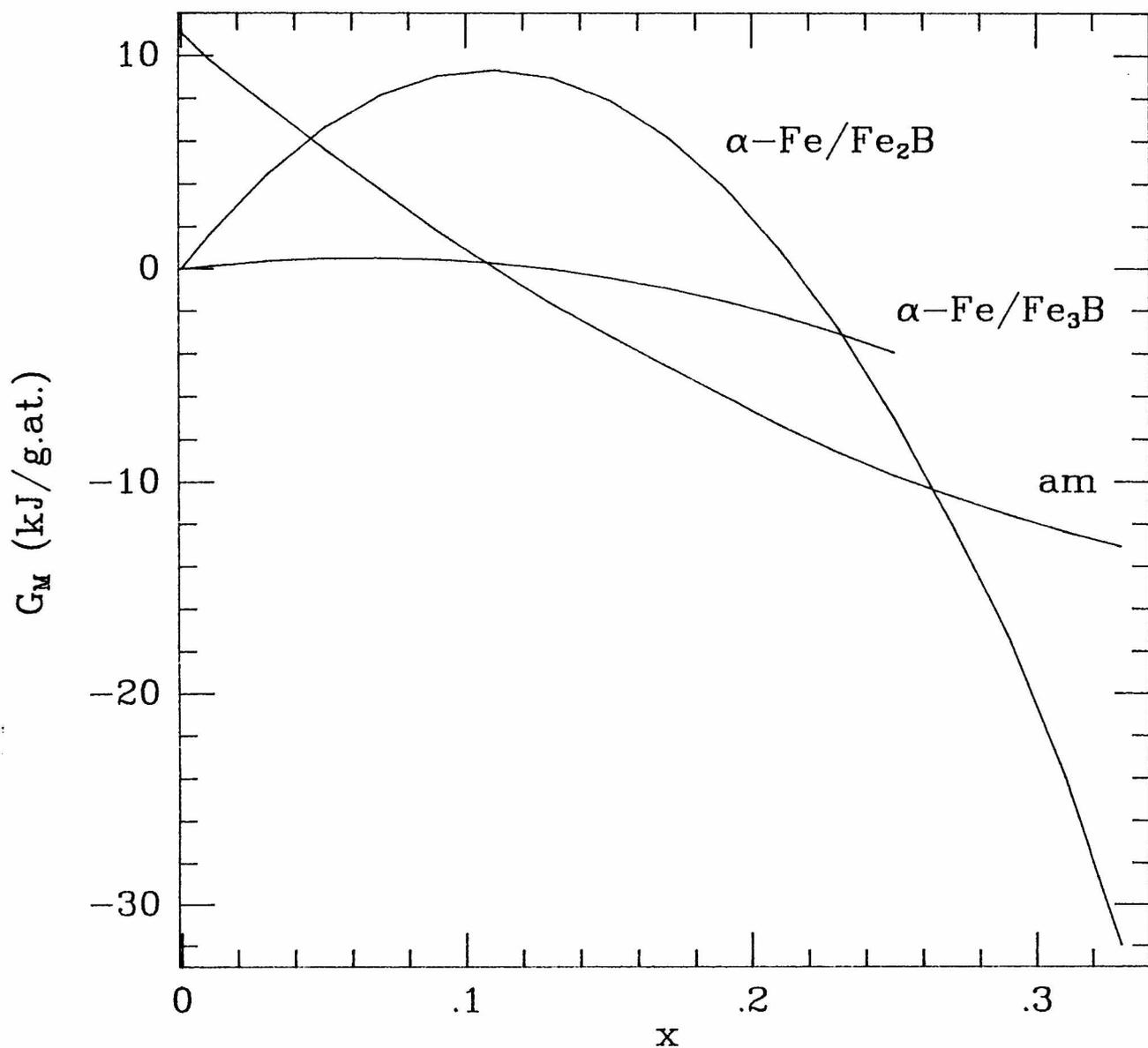


Fig.8.4.1 Curvas de energía libre calculadas para las dispersiones de Fe_2B en $\alpha\text{-Fe}$ y de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ en $\alpha\text{-Fe}$. La curva de energía libre del amorfo fue obtenida de la ref. 76. Se ve que el mínimo de energía entre 0.11 y 0.26 corresponde al estado amorfo.

Para la microestructura propuesta el área de la interfase $a(x)$ tendrá un máximo a una composición intermedia entre $x=0$ (α -Fe) y $x=x_m$ (fase de boruro homogénea, $x_m=0.25$ para Fe_3B y $x_m=0.33$ para Fe_2B). Se aproxima $a(x)$ con la función más simple que tiene un máximo en $x=x_m/2$,

$$N_s(x) = \nu a(x) \cong \nu K (x_m - x) x \quad (8.4.2)$$

donde ν es el número de átomos gramo por unidad de área en la interfase y K es una constante que puede ser determinada teniendo en cuenta que para $x \ll x_m$, $a(x)$ aumenta linealmente con el número de partículas de Boruro ($N_p(x)$) y es proporcional al área promedio de las partículas a_p ,

$$a(x) \cong N_p(x) a_p \quad x \ll x_m$$

lo cual lleva a

$$K = 3 / (n_B r_p^3 x_m^2)$$

donde r_p es el radio medio de la partícula del complejo y se ha usado $N_p(x) = 3 N_B(x) / 4\pi r_p^3 n_B$, siendo n_B la densidad numérica del boruro.

El último término en 8.4.1 adquiere especial importancia cuando el sistema está finamente dividido y se verá que resulta de importancia en la determinación del umbral de amorfización x_1 . Se trata ahora de determinar que valores de las densidades de energía libre para las interfases α -Fe/ α - Fe_3B y α -Fe/ Fe_2B y de la energía libre G_B de α - Fe_3B , son compatibles con la microestructura de las aleaciones $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$, y finalmente se evaluará la consistencia de los valores estimados con los resultados experimentales de la transformación térmica inducida de la dispersión α -Fe/ α - Fe_3B en la mezcla α -Fe/ Fe_2B mostrada en el capítulo 6.

Suponemos como en el inciso anterior que los complejos de α - Fe_3B se segregan desde una solución sólida α - $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ (α -Fe(B)), durante el proceso de enfriamiento rápido, con lo cual de la teoría elemental de nucleación³⁴ desarrollada en el inciso 6.2 se

tiene

$$\sigma = \frac{\Delta G(x') n_B r_c(x')}{2 \nu} \quad (8.4.3)$$

donde $r_c(x')$ es el radio crítico para los núcleos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ y $\Delta G(x')$ está dada por

$$\Delta G(x') = G_{\alpha\text{-Fe(B)}}(x') - N_{\alpha}(x') G_{\alpha} + N_B(x') G_B \quad (8.4.4)$$

sustituyendo 8.4.4 en 8.4.3 y luego en 8.4.1 se pueden obtener las siguientes expresiones para G_B y σ

$$G_B = \frac{G_H(x') - 3x(x_m - x)r_c(x')G_{\alpha\text{-Fe(B)}}(x') / 2r_p x_m^2}{x/x_m - 3x(x_m - x)r_c(x')x' / 2r_p x_m^3} \quad (8.4.5)$$

$$\sigma = \frac{[G_{\alpha\text{-Fe(B)}}(x') - x'G_B/x_m]n_B r_c(x')}{2 \nu} \quad (8.4.6)$$

donde se ha tenido en cuenta que $N_{\alpha}(x) = 1 - x/x_m$ y $N_B(x) = x/x_m$. En las expresiones 8.4.5 y 8.4.6 se ha elegido la energía libre para $\alpha\text{-Fe}$, $G_{\alpha} = 0$. El radio crítico $r_c(x')$, será aproximado por el mínimo observado para los complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ $r_p^{\text{min}} \approx 5\text{\AA}$ el cual no depende de la composición¹². Se supondrá también que σ es independiente de la composición y por lo tanto no hay diferencia entre emplear x o x' para su determinación lo cual permite usar los valores numéricos de $G_{\alpha\text{-Fe(B)}}(x')$ publicados para un rango de composición limitado⁷⁶.

Finalmente, dado que el sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ solidifica en el estado amorfo para $x \geq x_1 \approx 0.12$ supondremos $G_H(0.12) \approx G_{\text{am}}(0.12)$, y tomando el valor de $G_{\text{am}}(x)$ de la ref.76, se tiene

$$\begin{aligned} G_B &\approx -4 \text{ kJ/gr.átomo} && (\alpha\text{-Fe}_3\text{B}) \\ \sigma &\approx 4.5 \text{ kJ/gr.átomo} && (\alpha\text{-Fe}/\alpha\text{-Fe}_3\text{B}) \end{aligned} \quad (8.4.7)$$

donde hemos usado $\nu \approx 0.3$ átomos/ \AA^2 .

Con un procedimiento similar, para el límite de amorfización superior x_2 usando los valores de $G_B(\text{Fe}_2\text{B})$ y $G_{\text{am}}(x)$ tomados de la ref. 76 se obtiene

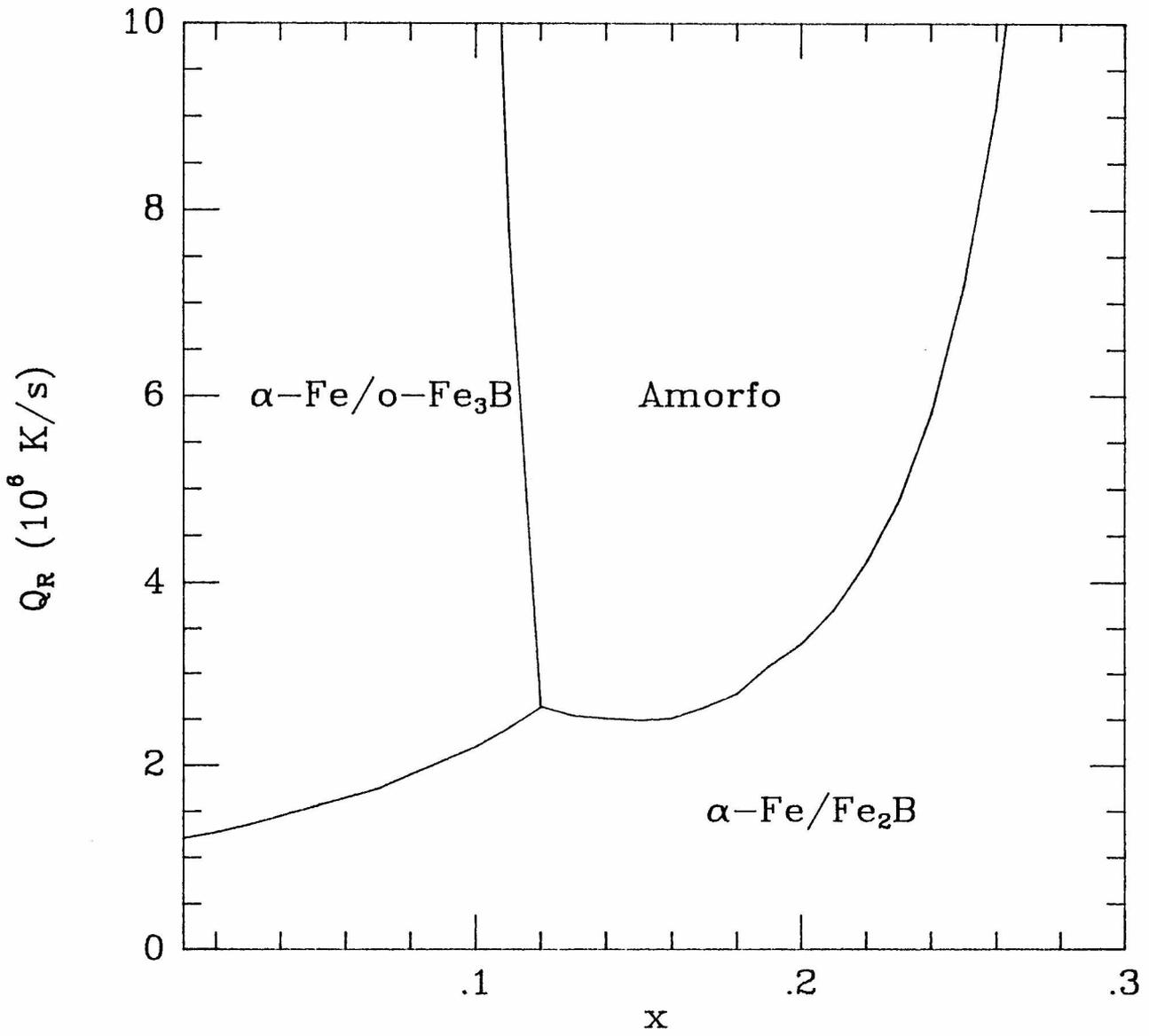


Fig.7.4.2 Diagrama de fases parcial para el sistema Fe-B, velocidad de enfriamiento-composición.

Las curvas mostradas en la Fig.8.4.1 construidas con los valores de 8.4.7, 8.4.8 y los resultados de Clavaguera-Mora⁷⁶ para Fe_2B y $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ indican que la ausencia de Fe_2B en para $x \leq x_1$ y presencia de esta fase para $x \geq x_2$ está justificada. Estos resultados también son consistentes con la observación (ver cap.6) de que en la aleación cristalina $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ la transformación de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B} \rightarrow \text{Fe}_2\text{B}$ involucra la transformación de varios complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ en una sola partícula de Fe_2B ya que la transformación de una sola partícula ($\approx 15 \text{ \AA}$) sería energéticamente desfavorable debido al fuerte incremento de la energía de la interfase.

Ahora, el rango de amorfización (x_1, x_2) puede ser estimado en función de la velocidad de enfriamiento Q_R . Para esta estimación de la formula 8.3.1 se deriva la dependencia de r_p con Q_R y se usa esta dependencia junto con los valores para σ y G_B anteriormente obtenidos para calcular $G_M(x)$. Entonces se comparan los valores de $G_M(x)$ para las mezclas entre sí y con los valores de $G_{am}(x)$ de la ref. 76 y se determina así un diagrama de fases parcial para el sistema Fe-B en términos de x y Q_R para $\alpha\text{-Fe}$, $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$, Fe_2B y $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{B}_x$ que se muestra en la figura 8.4.2. Para este cálculo se impuso la condición $r_p = 5 \text{ \AA}$ para $Q_R = 10^7 \text{ K/s}$ lo cual fija el valor de D . Si bien es difícil estimar la magnitud de los errores involucrados en el cálculo precedente, es claro que están conectados principalmente con los valores de Q_R . De la fig. 8.4.2 se ve que reproduce cualitativamente las características principales experimentalmente observadas en el sistema, por ejemplo, la dificultad para preparar aleaciones amorfas para composiciones menores que $x \approx 0.12$ o mayores que 0.25 y el aumento del rango (x_1, x_2) al incrementar Q_R . Esta figura permite estimar también el rango de composición para el cual se espera la formación de Fe_2B en lugar de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$. Por ejemplo, Fe_2B se formaría para $x \geq 0.05$ si $Q_R \approx 1.5 \cdot 10^6 \text{ K/s}$. Finalmente, se debe mencionar que la existencia de un eutéctico profundo en $x \approx 0.17$ no ha sido tenida en cuenta en el presente análisis.

9. Resumen y conclusiones

En este trabajo la Espectroscopía Mössbauer ha sido de crucial importancia para la determinación de nanofases dispersas no detectables por otras técnicas en el sistema Fe-B, y ha permitido obtener a través del estudio del corrimiento isomérico información única sobre la naturaleza estructural y grado de covalencia en los sitios de Fe en el amorfo $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$. De esta forma ha sido posible obtener una descripción unificada para cada uno de los siguientes sistemas clásicos, Fe-Si obtenido por implantación de Fe en monocristales de Si y Fe-B obtenido por enfriamiento rápido desde el líquido (Melt-Spinning), en amplios rangos de composición.

En el sistema $\text{Si}_{1-x}\text{Fe}_x$ se determinó la existencia de una transformación desde la estructura CRN a DRP para $x \approx 0.2$ y se concluye que es posible distinguir tres rangos de composición de diferente estructura dados por $x \leq 0.17$, $0.17 \leq x \leq 0.5$ y $x > 0.5$.

i) Para $x \leq 0.17$, se obtienen aleaciones amorfas en las cuales los efectos de covalencia son importantes y constantes en todo el intervalo. Se infiere que la estructura puede ser descrita por el modelo CRN con el Fe ocupando sitios sustitucionales en la estructura CRN.

ii) Para $0.17 \leq x \leq 0.5$, se tienen aleaciones amorfas en un rango de composición intermedio donde los efectos de covalencia disminuyen en forma continua hasta anularse. Esta situación puede ser debida a la formación de pares Fe-Fe primeros vecinos y es consistente con la transformación del estado paramagnético al ferromagnético en $x \approx 0.5$.

iii) Para $x > 0.5$ (aleaciones ricas en Fe) el sistema es metálico, presenta orden ferromagnético y su estructura admite estar descrita por el modelo DRP.

De la comparación de los resultados mostrados con los existentes en la literatura sobre muestras obtenidas por evaporación e implantación y del análisis con el modelo de Miedema y Van der

Woude⁴² no se puede inferir la existencia de diferencias en la estructura de los amorfos preparados por uno u otro método.

En el sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{B}_x$ es posible distinguir cuatro rangos de composición de diferente microestructura $0.01 \leq x \leq 0.09$, $0.09 < x \leq 0.11$, $0.12 \leq x \leq 0.25$ y $x > 0.25$.

i) Para $x > 0.25$, el sistema solidifica en una mezcla de $\alpha\text{-Fe}$ y Fe_2B (siendo probable la presencia de otras fases como FeB).

ii) Para $0.01 \leq x \leq 0.09$ el sistema es heterogéneo y consiste de una fina dispersión de complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ inmersos en una matriz de $\alpha\text{-Fe}$. Esta mezcla resultó ser sorprendentemente estable, siendo necesarias más de 60 horas de activación térmica a 773 K para transformarla totalmente.

Se determinó la cinética de transformación y la energía de activación de la aleación $\text{Fe}_{0.91}\text{B}_{0.09}$ para la cual los complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ transforman en Fe_2B y $\alpha\text{-Fe}$. La cinética sigue una ley tipo Avrami ($\Omega = 1 - \exp(-kt^n)$ con $n = 3/2$), este índice corresponde a un mecanismo de crecimiento controlado por difusión a partir de núcleos existentes. Del valor obtenido para la energía de activación ($E_a = (3.56 \pm 0.07)$ eV/átomo) se deduce una energía de difusión para los átomos de B en $\alpha\text{-Fe}$ igual a $E_D = (2.37 \pm 0.04)$ eV/átomo.

La determinación anterior permitió simular medidas previas de magnetización para el rango de composición mencionado con la microestructura descrita, unificando así distintas inferencias obtenidas a partir de determinaciones experimentales de distinta naturaleza (macroscópica y microscópica).

Se muestra también que en esta transformación varios complejos de $\alpha\text{-Fe}_3\text{B}$ deben contribuir a la formación de una sola partícula de Fe_2B .

iii) Para $0.09 < x \leq 0.11$, el sistema se encuentra en un rango de composición intermedio para el cual la imagen de una fase

nano-estructural dispersa sigue siendo válida con la diferencia de que esta fase retiene un orden defectuoso tipo α -Fe₃B. Consecuentemente el sistema es más inestable que en la zona más rica en Fe, transformando a temperatura más bajas y la energía de activación para la descomposición en fases de equilibrio es también menor $E_a=(1.38\pm 0.63)$ eV/átomo. Este valor puede ser interpretado como debido a la naturaleza defectuosa del sistema y a que (dado que la aleación es más concentrada en B) las diferentes regiones boruro pueden estar más próximas y por lo tanto coexistir caminos de difusión en el hierro y en el boruro.

iv) Para $0.12\leq x\leq 0.25$, es conocido que el sistema solidifica en una estructura amorfa.

A partir de la microestructura descrita arriba en un amplio rango de composición se presenta una justificación termodinámica que explica la nucleación de fases metaestables (α -Fe₃B y α -Fe_{1-x}B_x) para $x\leq 0.25$ y de fases estables (Fe₂B) para $x>0.25$, para las condiciones cinéticas impuestas por Melt-Spinning, basada en la contribución de la energía de las interfases a la energía libre de la mezcla. Este modelo permitió estimar el rango de amorfización en función de la velocidad de enfriado.

Diferentes interpretaciones han sido propuestas para describir la estructura y el orden de corto alcance en estas aleaciones en todo el rango de amorfización^{36,78,79}. Las características principales de los tres modelos citados reside en que son heterogéneos a escala nanoscópica y que consideran la coexistencia de regiones tipo Fe y regiones tipo Fe₃B para describir las aleaciones amorfas ricas en Fe en coincidencia con los resultados presentados aquí. En este trabajo se muestra un análisis cuidadoso de diferentes magnitudes físicas (densidad, campos hiperfinos del ⁵⁷Fe y del ¹¹B, ancho de líneas RNM para ¹¹B y momentos magnéticos) para concentraciones de B en el rango $0.01\leq x\leq 0.25$. De la continuidad de estas magnitudes en el umbral de amorfización y del conocimiento experimental presentado para composiciones menores a las de amorfización se concluye la existencia de una correspondencia entre las estructuras locales en los estados cristalino y amorfo

para el umbral de amorfización y se favorecen los modelos heterogéneos para las aleaciones amorfas hipoeutécticas y la existencia de un orden de corto alcance tipo α -Fe₃B. La evolución de estas magnitudes es consistente con la existencia de órdenes de corto alcance tipo ϵ -Fe₃B para las aleaciones hipereutécticas.

Apéndice.

El área S de una línea del espectro Mössbauer (ver referencia 90 página 32) se expresa como

$$S = 2 \pi f \beta x \exp(-\beta x) [I_0(\beta x) + I_1(\beta x)] \quad (1)$$

con

$$\beta = \sigma_0 f n/2$$

donde $I_0(\beta x)$ y $I_1(\beta x)$ son las funciones modificadas de Bessel de orden cero y uno respectivamente, x el espesor en gr./cm², σ_0 la sección eficaz (2.57×10^{-18} cm² para ⁵⁷Fe) n la concentración de átomos Mössbauer en átomos/gr. (igual al producto de la concentración de átomos de Fe por la abundancia a del isótopo Mössbauer, $a=2.17$ % para ⁵⁷Fe) y f el factor de Mössbauer-Lamb que supusimos ≈ 0.5 .

Si βx es pequeño, es decir el espesor y/o la concentración de átomos Mössbauer son pequeños

$$\exp(-\beta x) [I_0(\beta x) + I_1(\beta x)] \approx 1$$

entonces, para un absorbente delgado el área de la línea está dada por

$$S \approx 2 \pi \beta x f$$

y de las componentes individuales de átomos Mössbauer en el espectro puede obtenerse información sobre las concentraciones. Para $\beta x \approx 0.1$ el error resultante es $\approx 5\%$.

En el caso de absorbentes gruesos, las áreas de las líneas deben ser calculadas con (1) y la relación de áreas $A_1:A_2:A_3:3:z:1$, explicada en el capítulo 2, con $z=2$ para muestras policristalinas se ve alterada, ver fig.1.

En nuestro caso particular, donde el espectro resulta de la superposición de varios subespectros correspondientes a diferentes sitios, se debe tener en cuenta la concentración relacionada con cada sitio que a su vez está asociada con la fracción relativa de sondas Mössbauer en el sitio, entonces

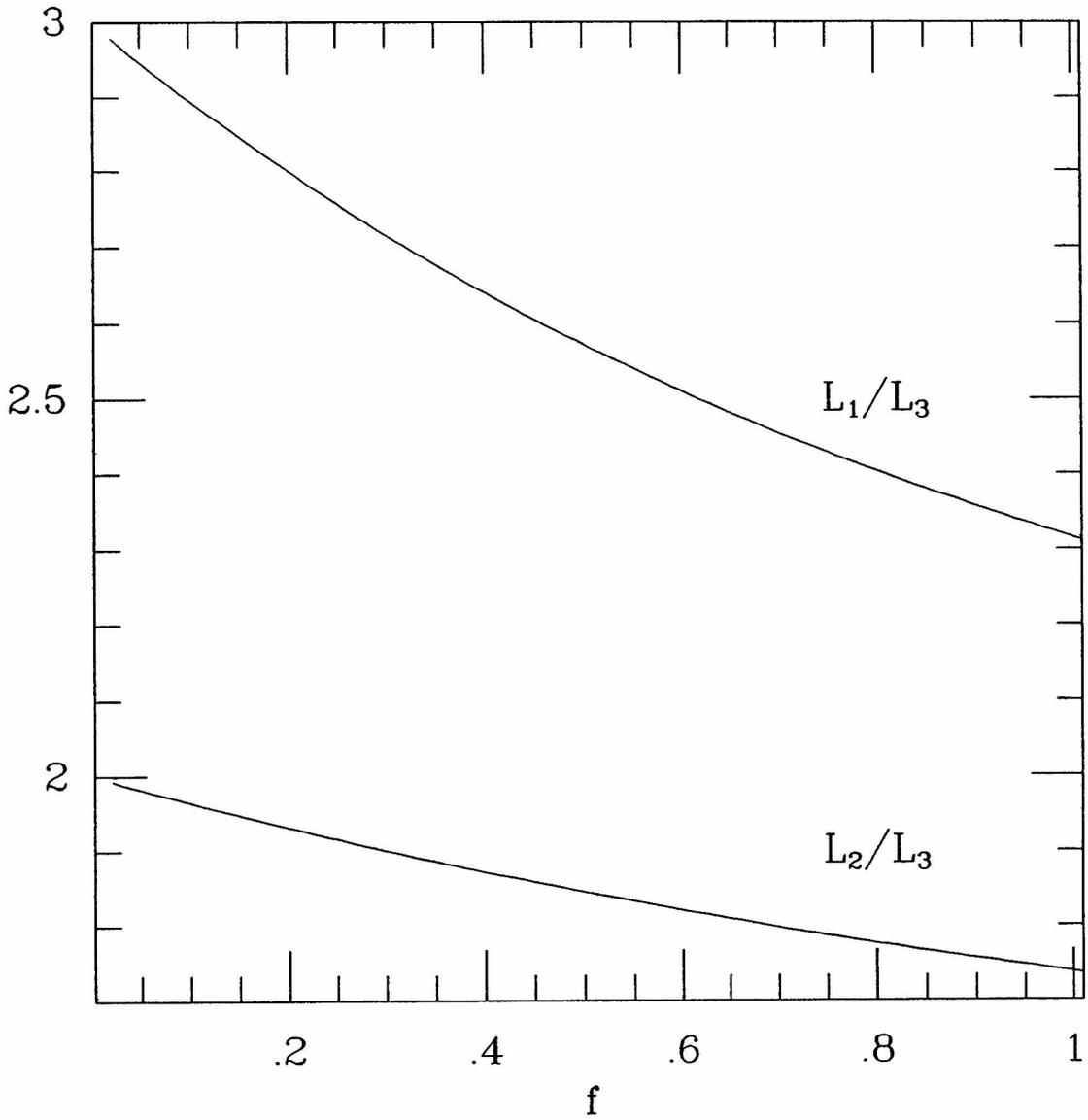


Fig. 1 Comportamiento esperado para los cocientes entre las áreas de las líneas de un espectro Mössbauer magnético en función de la fracción relativa de átomos en un sitio.

$$n_{\alpha} = \frac{N_A a f_{\alpha}}{P_{Fe} + \frac{x}{(1-x)} P_B} \quad \text{con } \alpha=0, 1, 2, 3 \text{ y } 4$$

donde N_A es el número de Avogadro, P_{Fe} y P_B los pesos moleculares de los elementos, y f_α indica la población relativa del sitio α . Dado que para cada γ que se absorbe hay 6 transiciones posibles, a las transiciones $\pm 3/2 \longrightarrow \pm 1/2$ (líneas 1 y 6) asignamos la sección eficaz $\sigma_0 x(3/12)$, a las transiciones $\pm 1/2 \longrightarrow \pm 1/2$ $\sigma_0 x(2/12)$ (líneas 2 y 5) y a las transiciones $-1/2 \longrightarrow +1/2$ y $1/2 \longrightarrow -1/2$ (líneas 3 y 4) $\sigma_0 x(1/12)$.

Podemos ahora calcular las áreas S_1 , S_2 y S_3 con la ecuación (1) usando como argumentos $\beta_1 x=3/12$ $\beta=1.109 f$, $\beta_2 x=2/12$ $\beta=0.739 f$ y $\beta_3=1/12$ $\beta=0.369 f$. Las muestras medidas tienen un espesor $t=40 \mu m$, multiplicando este valor por la densidad del material¹¹ $\rho=7.52 \text{ gr./cm}^2$, $x=0.03 \text{ gr./cm}^2$. En la fig. (1) se muestran los cocientes entre las áreas S_1/S_3 y S_2/S_3 , calculadas variando f entre 0 y 1.

Con estos valores variamos las relaciones de alturas de las líneas de los espectros hasta hallar consistencia con la fracción ajustada.

Referencias

- 1- Glassy Metals I. Eds. H.J.Güntherodt y H.Beck. Spring-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1981
- 2-Glassy Metal II. Eds. H.Beck y H.J.Güntherodt. Spring-Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1983
- 3- W. Buckel, RQM XLIX (1985) Volume I
- 4- *Rapidly Quenched Metals I y II*, ed. by S. Steeb y H. Warlimont, North-Holland Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1985)
- 5- H. S. Chen Rep. Prog. Phys. 43 (1980) 353
- 6- R. W. Cahn Contemp. Phys. 21 (1) (1980) 43
- 7- M. von Rossum, M. A. Nicolet y W. L. Johnson. Phys. Rev B39 (1984) 5498
- 8- K. H. J. Buschow y P. G. van Engen. J. Appl. Phys. 52 (1981) 3557
- 9- Eckart Kneller, Yunus Khan, Volker Geiss, y Jürgen Voßkämper, Z. Metallk. Bd75 (1984) H9
- 10- F. H. Sánchez, J. I. Budnick, Y. D. Zhang, W. Hines, M. Choi, y R. Hasegawa. Phys. Rev. B34 (1986) 4738
- 11- R. Ray y R. Hasegawa, Solid State Commun 27 (1978)471
- 12- J. I. Budnick, F. H. Sánchez, Y. D. Zhang, M. Choi, W. Hines, Z. Y. Zhang, S. H. Ge y R. Hasegawa. IEEE Transaction on Magn.23 (1987) 1937
- 13- Y. D. Zhang, W. Hines, J. I. Budnick, M. Choi y F. H. Sánchez y R. Hasegawa. J. of Magn. Magn. Materials 61 (1986) 162

- 14- L. Tackàks, M. C. Cadeville, y I. Vincze, *J. Phys. F: Metal Phys.* **5** (1975)800
- 15- J. Welfringer. Tesis (1983) y referencias.
- 16- C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, F. E. Luborsky y J. L. Walker, *Phys. Rev* **B20** (1979)283
- 17- T. Shinjo, F. Itoh, H. Takaki, Y. Nakamura, y N. Shinkazono, *J. Phys. Soc. Jpn.* **19**, (1964)1252
- 18- G. Le Caer y J. M. Dubois, *Phys. Status Solidi A* **64**, (1981)275.
- 19- W. K. Choo y R. Kaplow, *Metall Trans*, **8A**, (1977) 417
- 20- J. M. Dubois, Thèse de Doctorat d' Etat, Nancy 1981.
- 21- H. Franke, U. Herold, U. Köster, y M. Rosemberg, in *Rapidly Quenched Metals III*, ed. by B. Cantor (Chameleon, London 1978) 155
- 22- S. S. Hanna, J. Heberle, C. Littlejohn, G. Perlow, R. S. Preston, y D. H. Vincent. *Phys. Rev. Lett.* **4** (1960) 177
- 23- U. Gonser, C. J. Meechan, A. H. Muir, y H. Widersich, *J. Appl. Phys.* **34** (1963) 2373
- 24- O. Kubaschewski, en *Iron binary phase diagrams* (Springler-Verlag, 1982) pg. 15-18
- 25- C. N. R. Rao y K. J. Rao en *Phase transitions in Solids, An approach to the study of the chemistry and physics of solids.* (Mc.Graw-Hill, International Book Company, New York 1978)
- 26- J. N. Christian en *The theory of transformation in Metals and*

- alloys. Pergamon, Oxford 1981, Part. I Cap. 1, 10-12.
- 27- M. Avrami, J. Chem. Phys. 9 (1941) 177
- 28- C. Zener, J. Appl. Phys 20 (1940) 950
- 29- P. E. Nagel, H. Frauenfelder, R. D. Taylor, D. R. Cochran, y B. T. Matthias, Phys. Rev. Lett. 5, (1960) 364
- 30- F. H. Sánchez, J. I. Budnick, Y. D. Zhang, y J. D. Livingston. Hyperfine Int. 34, (1987) 455
- 32- M. Takahashi, M. Kosimura, y T. Abuzuka. Jpn. J. Appl. Phys. 20 (1981) 1821
- 33- R. Hasegawa y R. Ray J. Appl. Phys. 49 (1978) 4174
- 34- P. Haasen en *Physical Metallurgy* (Cambridge, London 1978) 170-174.
- 35- R. Ray, R. Hasegawa, C. P. Chou y L. A. Davis. Scr. Metall. 11, (1977) 973
- 36- J. M. Dubois y G. Le Caer, Nuc. Inst. Meth., 199, (1982) 307
- 37- Y. D. Zhang, J. I. Budnick, J. C. Ford, W. Hines, F. H. Sánchez y R. Hasegawa, J. Appl. Phys. 61, 3231 (1987)
- 38- V. S. Pokatilov, Sov. Phys. Dolk. 29(3), (1984) 234
- 39- R. Ingalls, F. van der Woude y G. A. Sawatzky en *Mossbauer Isomer Shifts* (Editado por G. K. Shenoy y F. E. Wagner, North-Holland)
- 40- R. Ingalls. Phys. Rev. 155 (1967) 157
- 41- R. Ingalls. Solid State Comm. 14 (1974) 11

- 42- F. R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema y A. K. Niessen, *en Cohesion in Metals* volume I (editores F. R. Boer y D. G. Pettifor, North-Holland, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo 1988) Cap. 5.
- 43- A. R. Miedema y F. van der Woude *Physica* **100B** (1980) 145
- 44- A. M. van der Kraan y K. H. J. Buschow. *Phys. Rev* **B27** (1983) 2693
- 45- A. M. van der Kraan y K. H. J. Buschow. *Physica* **138B** (1986) 55
- 46- A. R. Miedema, P. F. de Châtel, y F. R. de Boer. *Physica* **100B** (1980) 1
- 47- K. Vojtyzechovsky y T. Zemcik, *Cech. J. Phys.* **B24**, (1974) 171
- 48- Y. Dusausoy, J. Protas, R. Wandji et B. Roques. *Acta Cryst.* **B27** (1971) 1209
- 49- R. Wandji et al *Phys. Stat. Sol. (b)* **45**, (1971) K123
- 50- D. J. Oostra, D. E. W. Vandenhout, C. W. T. Bulle-Lieuwma, y E. P. Naburgh, *Appl. Phys. Lett.* **59** (1991) 1737
- 51- E. Weber y H. G. Riote, *Appl. Phys. Lett.* **33**(5) 1978
- 52- B. D. Sawicka, J. Sawicki, y J. Stanek, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **37**, C6-379 (1976)
- 53- G. Weyer, G. Grebe, A. Kettschau, B.I.Deuch, A.Nylandsted Larsen, y O. Holk *J.Phys. (Paris) Colloq.* **37**, C6-893 (1976)
- 54- S. Damgaard, J. W. Petersen, y G. Weyer *J. Phys. (Paris) Colloq.* **41**, C1-427 (1980)
- 55- J. A. Sawicki, B. D. Sawicka, S. Lazarski, y E.

- Maydell-Ondrusz, Phys. Status Solidi B57,K143 (1973)
- 56- J. Sawicki, B. Sawicka, J. Stanek, y J. Kowalski, Phys. Status. Solidi B77 K1 (1976)
- 57- G. Lagouche, I. Dezsi, M. van Rossum, J. De Bruyn, y R. Coussement, Phys. Status Solidi B 89, K17 (1978)
- 58- J. A. Sawicki, y B. D. Sawicka, Phys. Lett. 64A, 311 (1977)
- 59- Ph. Mangin, G. Marchal, B. Rudmacq, y Chr. Janot, Philos. Mag. 36, 643 (1977)
- 60- G. Marchal, Ph. Mangin, W. Piecuch, Chr. Janot Larsen, y O. Holk J.Phys. (Paris) Colloq. 37, C6-763 (1976)
- 61- F. Namavar, F. H. Sánchez, J. I. Budnick, A. Fasihuddin, y H. C. Hayden, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 74 (1987), edited by EDITORS, MRS Symposia Proceedings 74 (Materials Reserch Society, Pittsburg, 1987) pg.487
- 62- F. Namavar, F. H. Sánchez, J. I. Budnick, A. Fasihuddin, y H. C. Hayden, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 74 (1987), edited by EDITORS, MRS Symposia Proceedings 51 (Materials Reserch Society, Pittsburg, 1986) pg. 439
- 63- J. Sawicki, B. Sawicka, J. Stanek, T. Tyliczszak, y J. Kowalski, Phys. Status. Solidi A 56, 451 (1979)
- 64- K. Yamakawa y F. E. Fujita J. Phys. (Paris) Colloq. 40 C2-101 (1979)
- 65- M. B. Sterns, Phys. Rev. 147, 439 (1966)
- 66- W. E. Sawyer y B. J. Reynick, J. Appl. Phys. 42, 1604 (1971)
- 67- J. Vincze y J. A. Campbell, J. Phys. F3 , 647 (1973)

- 68- L. A. Hemstreet, Phys. Rev. **B15**, 834 (1977)
- 69- Heng-Quan Tan, J. I. Budnick, F. H. Sánchez, G. Tourillon, F. Navamara, y H. C. Hayden, Phys. Rev. **B40**, 6368 (1989)
- 70- V. S. Pokatilov, Sov. Phys. Dolk. 26, 327 (1981)
- 71- G. Le Caer, B. Lemius, J. Welfringer, E. Bauer-Grosse, y J. M. Dubois, en *Amorphous Metals and Non-Equilibrium Proccesing*. Pg. 265.
- 72- J. C. Ford, J. I. Budnick, W. A. Hines, y R. Hasegawa, J. Appl. Phys. **55**, 2286 (1984)
- 73- K. Raj, A. Amamou, J. Durand, J. I. Budnick, and R. Hasegawa, en *Amorphous Magnetism II* (Plenum, New York, 1977) pg. 221
- 74- Y. Zhang, J. I. Budnick, F. H. Sánchez, W. Hines, D. P. Yang y Livingston, J. Appl. Phys., **61**, (1987) 4358
- 75- A. Brown, J. D. Garnish, y R. W. Honeycombe, Met. Sci. **8**, 317 (1974).
- 76- M. T. Clavaguera-Mora, M. D. Baro, S. Suriñach y N. Clavaguera. Colloque de Physique C4, sup. 14 (1990) 49
- 77- Colloque de Physique, **c4**, 49, (1990)
- 78- T. Hamada y F. E. Fujita, Jap. J Appl. Phys. **24**, (1985) 249.
- 79- P. H. Gaskell, J. Non-Cryst. Sol. **32**, (1979) 207.
- 80- F. H. Sánchez, Y. D. Zhang, y J. I. Budnick, Phys. Rev. B **38**, (1988) 8508
- 81- Y. Waseda y H. S. Chen, Phys. Status Sol. **49a**, 387 (1978). T.

- Fujiwara, H. S. Chen y Y. Waseda, *J. Phys. F Metal Phys.* **11**, 1327 (1981).
- 82- P. Lamparter, E. Nold, G. Rainer-Harbach, E. Grallth y S. Steeb, *Z. Naturforschg.* **36a**, (1981) 165; P. Lamparter, W. Sperl, S. Steeb y J. Blétry **37a**, (1982) 1223; E. Nold, P. Lamparter, H. Olbrich, A. Rainer-Harbach y S. Steeb, *Z. Naturforschg.* **36a**, (1981) 1032.
- 83- I. Vincze, T. Kemny, y S. Arajcs, *Phys. Rev. B*, **21**, (1980)937.
- 84- S. H. Ge, M. X. Mao, G. L. Chen, C. L. Zhang, Y. D. Zhang, W. A. Hines y J. I. Budnick, unpublished.
- 85- K. H. J. Buschow, *en Lectures Notes of the NATO Advance Study, Institute on Superparamagnets, Hard Magnetic Materials, 10-22 June 1990, Il Ciocco, Italy, pg. 29,16*
- 86- F.H.Sánchez, F.Namavara, J.I.Budnick, A.Fashihudin, H.C.Hayden, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **51**, (1986)439
- 87- Klement, R. H. Willens y P. Duwez, *Nature* **4740** (1960) 863
- 88- *Handbook of Spectroscopy Volume III* (Editor J.W. Robinson, CRC Press, Boca Raton, Florida 1981)434
- 89- Philipp Gütlich, Rainer Link, Alfred Trautewein, *en Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry.* Springer-Verlag (Berling, Heidelberg, New York 1978)
- 90- A. Vertès, L. Korecz, y K. Burger, *en Mossbauer Spectroscopy,* Elsevier Scientific Publishing Company (Amsterdam-Oxford-New York 1979)
- 91- B. Kolk *en Dynamical properties of solids*, Volume 5, Edited by G. K. Horton y A. A. Marandurin, Elsevier Science Plublisher B.V. (North-Holland, 1984)

- 92- V. I. Goldanski y E. F. Makarov, en *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy* (Ed. V. I. Goldanskii y R. H. Herber, Academic Press, New York, 1968)
- 93- D. E. Polk, *J. Non-Crystalline Solids* 5 (1971) 365
- 94- D. E. Polk, *Acta Metallurgica* 20 (1972) 485
- 95- Yoshio Waseda, en *The structure of the Non-Crystalline Materials (Liquids and Amorphous Solids)*, (Mc Graw-Hill Book Company, New York 1980)
- 96- S. C. Moss y J. F. Graczyk, *Phys. Rev. Lett.* 23 (1969) 1167
- 97- Stig Rundqvist, *Acta Chemica Scandinavica* 16 (1962)1
- 98- M. Wojcik, H. Lerchner, P. Deppe, F. S. Li, M. Rosenberg, y J. D. Livingston, *J. Appl. Phys.* 55, (1984)2288.
- 99- J. I. Budnick y S. Sokalski en *Hyperfine Inetractions*, editado por A. J. Freeman y R. B. Frankel (Academic Prees, New York, 1967) pg. 724
- 100- B. Lemius, Thèse d'Etat Strasburg (1978)
- 101- A. Amamou y G. Krill, *Solid State Comm.* ,33 (1980) 1087
- 102-. M. B. Fernández van Raap y F. H. Sánchez, in *Applications of the Mossbauer Effect. Proceedings of the First Latin American Conference.* E. Baggio-Saitovich, E. Galvao da Silva Y H. R. Rechenberg eds. (world Scientific, Singapore, 1990), p.278.
- 103- C. M. Brakman, A. W. J. Gommers, E. J. Mittemeijer, *J. Materials Research* 4 (6) (1989) 1354