



00347
1
21

**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**“PROPIEDADES MAGNETICAS EN ALEACIONES
NANOESTRUCTURADAS”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(CIENCIA DE MATERIALES)**

P R E S E N T A:

JOSE ISRAEL BETANCOURT REYES

DIRECTOR:

DR. RAUL ALEJANDRO VALENZUELA MONJARAS

MEXICO, D. F.

1997

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

DEDICATORIA.

A la memoria de mi padre, cuyo ejemplo de trabajo y superación guía mi camino en la vida.

A mi madre, cuyo amor y comprensión me alimentan para seguir adelante.

AGRADECIMIENTOS.

Al Doctor Raúl Valenzuela Monjarás, mi profundo respeto y admiración por su brillante trayectoria académica. Gracias por darme la oportunidad de trabajar a su lado.

Al Maestro Esteban Amano, extraordinario amigo y compañero . Gracias por su apoyo incondicional y su siempre atinada asesoría.

A mi amiga Pilar Gutiérrez, cuyas palabras de consejo y consuelo han fortalecido mi ánimo en momentos difíciles: gracias por tu amistad.

Mi especial agradecimiento a la D.G.A.P.A., por el apoyo brindado para la realización de este trabajo de tesis a través del proyecto IN100996

Índice.

	Pag.
Resumen.....	1
Capítulo I.	
Propiedades magnéticas.....	3
I.1. Definiciones y ecuaciones básicas	
I.1.1. Tipos de materiales magnéticos: Diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.	
I.2. La interacción de intercambio	
I.3. Parámetros magnéticos importantes	
I.4. Anisotropía y magnetostricción	
I.5. Dominios magnéticos	
I.6. Histéresis	
Capítulo II	
Los materiales amorfos.....	19
II.1. Definición	
II.2. La transición vítrea	
II.3. Preparación de materiales amorfos	
II.3.1. Evaporación térmica	
II.3.2. Espureo	
II.3.3. Deposición electrolítica	
II.3.4. Irradiación	
II.3.5. Enfriamiento ultrarrápido.	
II.4. Aplicaciones	
II.4.1. Aplicaciones electrónicas	
II.4.1.1. Xerografía	
II.4.1.2. Transistores de película delgada	
II.4.1.3. Celdas solares	
II.4.2. Aplicaciones electroquímicas	
II.4.3. Aplicaciones ópticas	
II.4.4. Aplicaciones magnéticas	
Capítulo III.	
Los materiales nanoestructurados.....	33
III.1. Antecedentes	
III.2. Magnetostricción	

- III.3. Nanoestructuras a base de cobalto
- III.4. Imanes permanentes
- III.5. Endurecimiento magnético previo a la nanocristalización

Capítulo IV.	
Espectroscopia de impedancias.....	41
IV.1. Introducción	
IV.2. Curvas espectroscópicas	
IV.3. El circuito equivalente	
IV.4. Propiedades eléctricas	
IV.5. Propiedades magnéticas	
Capítulo V.	
Técnicas experimentales.....	56
V.1. Tratamientos térmicos	
V.2. Mediciones de campo coercitivo	
V.3. Mediciones de espectroscopia de impedancias	
Capítulo VI.	
Resultados.....	59
VI.1. Vitrovac	
VI.2. Metglas	
Capítulo VII.	
Discusión.....	81
VII.1. Vitrovac	
VII.2. Metglas	
Capítulo VIII.	
Conclusiones.....	85
Lista de figuras.....	87
Lista de tablas.....	90

Apéndice A.	
Unidades en Magnetismo. S.I. y c.g.s.....	91
Apéndice B.	
Resultados de Microscopía Electrónica de Transmisión.....	93
Bibliografía.....	95

RESUMEN

Los materiales nanoestructurados (aquellos materiales cuya microestructura consiste de cristales de entre 10 y 30 nm de tamaño promedio) han tenido un auge importante en años recientes (Vázquez & Hernando, 1994) debido a la versatilidad de sus aplicaciones, fruto de sus mejores propiedades físicas (eléctricas y magnéticas principalmente) respecto a sus contrapartes amorfas y cristalinas.

La nanoestructura característica de estos materiales es especialmente benéfica para la obtención de mejores materiales magnéticos "suaves" (cuyos parámetros característicos son: alta magnetización a saturación, bajo campo coercitivo, alta permeabilidad inicial, magnetostricción nula), como lo mostró por primera vez un grupo de investigación en Japón (Yoshizawa, et al. 1988) al observar importantes disminuciones en los valores de campo coercitivo y de pérdidas magnéticas, además de un aumento en la permeabilidad, como consecuencia de la cristalización nanométrica obtenida. En ese trabajo, se obtiene la nanoestructura a partir de una aleación originalmente amorfa que es sometida a tratamientos térmicos para provocar la nucleación y posterior formación de cristales, cuyo tamaño se controla adicionando a la composición original elementos (Cu ó Nb) que dificultan el crecimiento de grano.

En el presente trabajo de tesis, se estudió la aleación Metglas ® 2605 SC ($\text{Fe}_{81}\text{Si}_{15}\text{B}_{13.5}\text{C}_2$) (de uso comercial en la que hasta ahora no se había reportado nanoestructura), determinándose las condiciones de tratamiento térmico necesarias para lograr la nanocristalización. Esta nanoestructura se confirmó a través de mediciones de campo coercitivo, permeabilidad e histéresis, que mostraron un ablandamiento magnético del material, característico del cambio en la microestructura del mismo.

Por otra parte, este proceso de nanocristalización no afecta de manera estrictamente creciente (ó decreciente) las propiedades magnéticas de los materiales. Un grupo de investigación en España (Gómez-Polo et al. 1996) encontró que previo al ablandamiento magnético se manifiesta un endurecimiento magnético importante. El proceso de ablandamiento ya se había reportado en aleaciones a base de cobalto (Valenzuela, et al. 1994) y en este trabajo de tesis se muestra el fenómeno de endurecimiento

magnético previo al ablandamiento, para la composición $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$ (Vitrovac $\text{\textcircled{R}}$ 6025), mediante mediciones de campo coercitivo, permeabilidad inicial, y frecuencia de relajamiento. Los resultados se interpretan con base en la interacción de intercambio entre los momentos magnéticos de los granos y su relación con los estados iniciales de nanocrystalización

La técnica de Espectroscopia de Impedancias se usó en ambos casos para estudiar el comportamiento de las aleaciones mencionadas en función de la frecuencia, lo que permitió discernir esta secuencia endurecimiento-ablandamiento magnético, a través de parámetros como la permeabilidad inicial y la frecuencia de relajamiento. En este trabajo se usa por primera vez la Espectroscopia de Impedancias para caracterizar el fenómeno de histéresis a través de las variaciones obtenidas en las curvas espectroscópicas características de esta técnica.

REFERENCIAS.

- Gómez-Polo, C. et. al. (1996) "Giant magnetic hardening of a Fe-Zr-B-Cu amorphous alloy during the first stages of nanocrystallization". *Phys. Rev. B* 53.
- Valenzuela, R., Quintana, P., Amano, E., Irvine, J. (1994) " Effects of nanocrystallization upon the soft magnetic properties of Co-based amorphous alloys" *J. Appl.Phys.* 75 6940.
- Vazquez, M. & Hernando, A. (1994). "Nanostructured and non-crystalline materials". ED. World Scientific. Singapur
- Yoshizawa, Y., Oguma, S. and Yamauchi, K. (1988). "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J.Appl.Phys.* 64 6044.

CAPITULO I PROPIEDADES MAGNETICAS.

1.1. Definiciones y ecuaciones básicas.

Un campo magnético puede describirse en términos de dos cantidades: la inducción magnética B ó la intensidad de campo magnético H. Ambas están relacionadas en el vacío por la ecuación:

$$B = \mu_0 H \dots\dots\dots 1.1$$

con μ_0 la permeabilidad del vacío: $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m.

La otra cantidad más importante para describir campos magnéticos en los materiales es la magnetización M. Está definida como el número de momentos magnéticos por unidad de volumen presentes en el material. La inducción magnética que se produce dentro del sólido al aplicarle un campo externo H esta dada por la relación (en el sistema internacional de unidades):

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \dots\dots\dots 1.2.$$

La ecuación anterior indica que la inducción tiene dos partes: el término $\mu_0 H$ producido por el campo exterior, y el término $\mu_0 M$ debido a la magnetización del medio.

Como la magnetización M es inducida por el campo externo H, puede asumirse en una primera aproximación que son cantidades proporcionales:

$$M = \chi H \dots\dots\dots 1.3$$

donde la constante de proporcionalidad χ se conoce como susceptibilidad magnética. Sustituyendo esta ecuación en 1.2, se tiene para B:

$$B = \mu_0 (1 + \chi) H \dots\dots\dots 1.4.$$

Por tanto, B y H son proporcionales entre sí:

$$B = \mu H \dots\dots\dots 1.5.$$

con $\mu = \mu_0 (1 + \chi)$ la permeabilidad del material.

La permeabilidad relativa μ/μ_0 se relaciona con la susceptibilidad de acuerdo a la relación:

$$\mu_r = 1 + \chi \dots \dots \dots 1.6$$

1.1.1. Tipos de materiales magnéticos: diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

De acuerdo al signo y la magnitud de la susceptibilidad, los materiales pueden clasificarse en tres tipos principales: diamagnéticos, paramagnéticos y ferromagnéticos.

Los materiales diamagnéticos tienen $\chi < 0$ y susceptibilidades muy pequeñas (del orden de 10^{-5} ó menos). Ejemplos de materiales diamagnéticos son los cristales iónicos y covalentes. Los átomos ó iones de estos materiales tienen sus orbitales completos, lo que a su vez implica que los espines de sus electrones estan apareados, por lo que no presentan un momento magnético resultante. Su comportamiento diamagnético se debe a que el campo magnético aplicado afecta el movimiento orbital de los electrones.

Los materiales paramagnéticos por su parte, tienen $\chi > 0$, aunque de magnitud muy pequeña (del orden de 10^{-5}). Ejemplos típicos de esta clase de magnetismo son los iones de elementos de tierras raras y los de elementos de transición. En estos elementos el comportamiento paramagnético se debe a la existencia de orbitales atómicos incompletos, por lo que existen espines no apareados que dan un momento magnético resultante. Debido a que las orientaciones relativas entre los momentos magnéticos resultantes no guardan un arreglo paralelo (están orientados al azar), no hay una magnetización macroscópica resultante.

En la tabla siguiente, se ilustran ejemplos de materiales diamagnéticos y paramagnéticos:

**Tabla I.1 Ejemplos de materiales diamagnéticos y paramagnéticos
(Omar, M. 1975)**

Materiales	χ (adim.)
Diamagnéticos	
Cu	-1.0×10^{-5}
Au	-3.6×10^{-5}
Hg	-3.2×10^{-5}
Agua	-9.0×10^{-5}
Paramagnéticos	
Al	2.2×10^{-5}
Mn	98×10^{-5}
W	36×10^{-5}

Los materiales ferromagnéticos tienen susceptibilidades de signo positivo y muy grandes (algunos del orden de 10^5 ó más). Debido a los orbitales d y f incompletos que caracterizan a los átomos de estos materiales, poseen un momento magnético resultante, lo que hace posible que exista una magnetización M importante debido al orden que guardan entre sí estos momentos magnéticos resultantes en cada átomo. Los materiales ferromagnéticos por excelencia son: Fe, Co, Ni y sus aleaciones.

1.2. La interacción de intercambio.

El hecho de que en una fase condensada puedan darse distintas orientaciones entre espines (lo que origina el diamagnetismo, paramagnetismo ó ferromagnetismo) implica una interacción entre ellos. El origen de esta interacción es de carácter mecánico cuántico. Consideremos el caso sencillo de dos átomos A y B (con un electrón cada uno) lo suficientemente cerca para interactuar entre sí. La aproximación Heitler-London establece que la función de onda del sistema es una combinación lineal de las funciones de onda de los átomos por separado:

$\varphi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B$. Al introducir esta forma de la función de onda en la ecuación de Schrodinger y resolver para la energía, se obtiene:

$$E = E_a + E_b + Q + J_{ex} \dots\dots\dots(1.7)$$

donde E_a y E_b son las energías de los electrones en cada uno de los átomos, Q es la contribución de carácter coulombiano y J_{ex} es el término de intercambio o integral de intercambio, que surge de la posibilidad de intercambiar los electrones entre sí: el electrón A orbitando alrededor del átomo B, y el electrón B alrededor del átomo A. La forma de distinguir los electrones es a través de la orientación de sus espines, lo que a su vez determina el signo de J_{ex} : $J_{ex} > 0$ si se tienen espines paralelos y $J_{ex} < 0$ si los espines son antiparalelos. El término de intercambio es pues el responsable de la interacción entre espines y el orden magnético tiene en consecuencia, su sustento teórico en la aplicación de la mecánica cuántica al problema de la interacción entre átomos.

En 1933, Bethe calculó las integrales de intercambio para Fe, Co, Ni, Cr y Mn como función de las distancias interatómicas y del radio de los orbitales 3d:

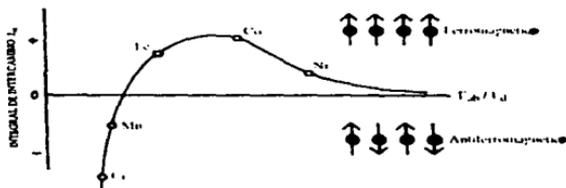


Fig 1.1. Curva de Bethe para J_{ex} de materiales de transición (Valenzuela, 1994).

en esta gráfica, se observa que Fe, Ni y Co son ferromagnéticos ya que su $J_{ex} > 0$; Mn y Cr por su parte son antiferromagnéticos ($J_{ex} < 0$).

En 1928, Heisenberg demostró que la energía de intercambio (E_{ex}) entre dos espines puede escribirse como:

$$E_m = -2J_m \overline{s_1 \cdot s_2} = -2J_m s_1 s_2 \cos \theta \quad \dots\dots\dots(1.8)$$

Esta E_{ex} depende de la orientación relativa de un par de espines s_1 , s_2 próximos y el ángulo θ entre ellos.

1.4. Anisotropía y magnetostricción.

Los orbitales d y f incompletos son los responsables de que exista en los átomos un momento magnético resultante. Su simetría no esférica tiene dos importantes repercusiones en las propiedades magnéticas de los materiales: la anisotropía y la magnetostricción.

En un material cristalino, la existencia de direcciones preferenciales de magnetización (esto es, ejes de fácil magnetización) que minimizan la energía total del cristal se llama anisotropía magnetocristalina. En cristales cúbicos, estas direcciones son de la forma $\langle 100 \rangle$ ó $\langle 111 \rangle$ y en cristales hexagonales tenemos frecuentemente la $\langle 0001 \rangle$. La figura siguiente ilustra estas diferencias en cristales de hierro y níquel:

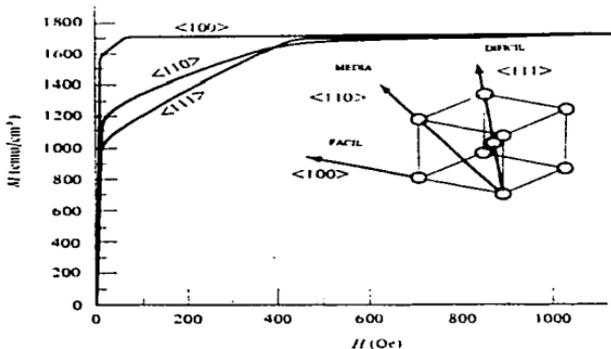


Fig 1.2. Curvas de magnetización para monocristal de hierro (Cullity, 1972).

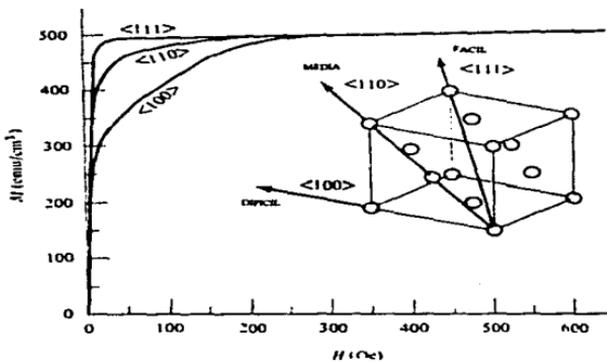


Fig 1.3. Curvas de magnetización para monocristal de níquel (Cullity, 1972).

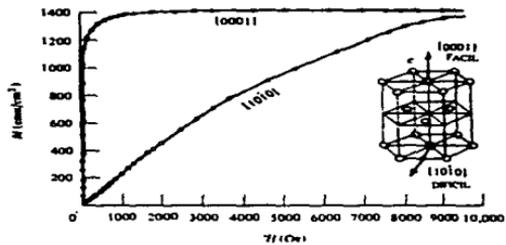


Fig 1.4. Curvas de magnetización para monocristal de cobalto (Cullity, 1972).

La energía (E_k) necesaria para desviar el vector de magnetización de la dirección preferencial, puede escribirse en términos de una expansión de los cosenos directores ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$) de los ángulos entre la magnetización y los ejes cristalográficos:

$$E_k = k_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + k_2(\alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2) + \dots \quad (1.9)$$

en donde k_1, k_2 son constantes llamadas "constantes de anisotropía magnetocristalina". En la mayor parte de los casos, $k_1 \gg k_2$ y es suficiente considerar k_1 como valor representativo de la anisotropía.

En cristales hexagonales generalmente sólo hay un eje de fácil magnetización: el eje c. Este tipo de cristales se denominan uniaxiales y su energía de anisotropía puede escribirse como

$$E_k = k_1 \sin^2 \theta + k_2 \sin^4 \theta \quad \dots \quad (1.10)$$

donde θ es el ángulo entre el vector de magnetización y el eje c.

La anisotropía magnetocristalina tiene sus orígenes en el acoplamiento espín-órbita. Cuando un campo externo trata de reorientar el espín de un electrón, su órbita tiende a reorientarse también. Pero la órbita a su vez está fuertemente acoplada a la red cristalina y resiste la rotación del espín. Así pues, la energía necesaria para desviar el espín de su dirección preferencial es la necesaria para superar el acoplamiento espín-órbita.

La magnetostricción es otro efecto relacionado con el acoplamiento espín-órbita. Los cambios en la dirección de espín provocan cambios en la orientación del orbital, lo que a su vez modifica ligeramente la longitud de la muestra, como se ilustra en la figura 1.5.:

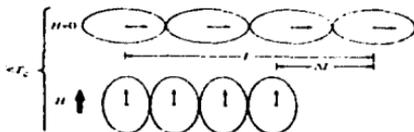


Fig. 1.5. Representación esquemática del origen de la magnetostricción en términos del acoplamiento espín-órbita (Valenzuela, 1994)

Un efecto magnetostrictivo común, es el ronroneo que se escucha en transformadores a 50-60 Hz. En estos dispositivos, una corriente alterna produce cambios fuertes en la magnetización del núcleo a razón de dos veces en cada periodo. Esto resulta en la vibración del núcleo a 100Hz ó 120Hz (el doble de la frecuencia).

La magnetostricción se cuantifica a través de la constante de magnetostricción (λ_s), definida como el cociente deformación (ΔL), debida a la aplicación del campo externo de saturación, entre la longitud inicial L_0 : $\lambda_s = \Delta L/L_0$. λ_s positiva implica aumento de la longitud en la dirección del campo. Los valores típicos de λ_s son del orden de $\sim 10^{-6}$ a 10^{-7} . Esta λ_s es también anisotrópica, ya que la deformación en longitud de un cristal depende de la dirección del campo respecto a los ejes cristalográficos como se ilustra en la figura siguiente:

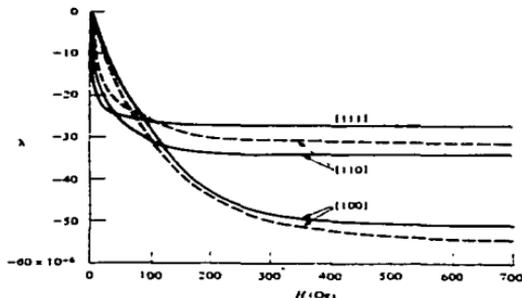


Fig. 1.6. La magnetostricción como función del campo y de la dirección cristalográfica en un monocristal de níquel (Cullity, 1972)

1.5. Dominios magnéticos.

Consideremos un cristal hecho de algún material ferromagnético. Debido al acoplamiento entre espines provocado por la interacción de intercambio y su alineamiento a lo largo de la dirección preferencial de magnetización facilitado por la anisotropía, se esperaría que tuviese un flujo magnético intenso superficial a lo largo de la dirección de fácil magnetización. Se tendría entonces un cristal en su estado de mínima energía. Sin embargo, en la práctica, un pedazo de hierro no muestra interacciones magnéticas con otros cuerpos.

Una explicación a esta contradicción fue dada primero por P. Weiss en 1906. Asumió que el material magnético estaba dividido en regiones, llamadas dominios, las cuales están magnetizadas a lo largo de la dirección fácil pero orientadas en sentido opuesto, dando como resultado una magnetización total cero. Al aplicar un campo externo al material en la dirección preferencial se tiene como efecto el crecimiento de uno de los dominios a expensas del otro, teniendo así un valor de magnetización resultante distinto de cero. Esta estructura de dominios constituye la base de los procesos de magnetización.

Esta estructura de dominios involucra diferentes clases de energía. En una configuración de saturación (esto es, todos los espines paralelos y orientados a lo largo de la dirección de fácil magnetización), se tiene el mínimo de la energía de intercambio y de anisotropía, pero el flujo magnético externo contribuye a la energía total en forma de energía magnetostática. Para reducir al mínimo esta energía magnetostática se forman dominios magnéticos de cierre, que encauzan el flujo magnético dentro de la muestra, como se ilustra en la figura 1.7.:

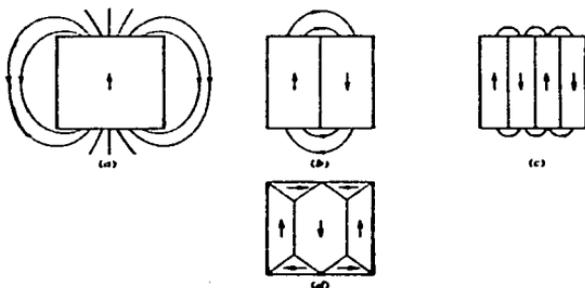


Fig 1.7. Reducción de la energía magnetostática debido a la división en dominios magnéticos: a)-b). Eliminación de la energía magnetostática debido a los dominios de cierre: d).

A pesar de los dominios de cierre, prevalece una pequeña contribución a la energía total en las fronteras de dominio, las llamadas paredes magnéticas ó paredes de Bloch. Este se debe a que los momentos magnéticos deben rotar 180° en estas paredes para pasar a la dirección del dominio vecino. Este modelo de pared de Bloch se representa en la figura 1.8:

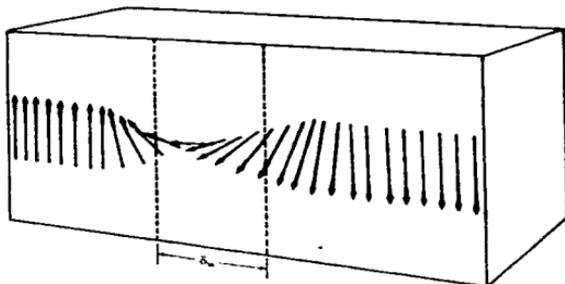


Fig 1.8. Modelo de una pared de Bloch de ancho δ_w .

El ancho de la pared (δ_w) está determinado por dos factores:

a) La interacción de intercambio. La energía de la pared sube porque en ella los espines no están paralelos entre sí. Esta contribución a la energía total es proporcional a la diferencia de ángulo entre espines contiguos (Ec. 1.8). De esta forma, el intercambio tiende a agrandar la pared para minimizar su contribución energética.

b) La anisotropía. Para que la energía de anisotropía sea mínima, debe haber el menor número de espines fuera de la dirección de fácil magnetización. La anisotropía tiende por tanto, a disminuir el ancho de la pared magnética.

Los anchos típicos de pared oscilan entre 50 y 250 celdas unitarias. De las condiciones de minimización en las energías de intercambio y de anisotropía, se pueden calcular la energía de la pared (E_w) y su ancho (δ_w) como sigue (Landau & Lifshitz, 1935):

$$E_w = 2\sqrt{Ak_1}$$

$$\delta_w = \sqrt{\frac{A}{k_1}} \dots\dots\dots(1.11)$$

donde k_1 es la constante de anisotropía y A la constante de intercambio ($A = \frac{\pi J_s^2}{a}$, a: parámetro de red). Para Fe- α a temperatura ambiente se tiene que:

$$A = 5.80 \times 10^{-11} \text{ J/m}, \quad k_1 = 4.8 \times 10^4 \text{ J/m}^2$$

$$E_w = 3.34 \times 10^{-1} \text{ J/m}^2 \dots\dots\dots(1.12)$$

$$\delta_w = 3.48 \times 10^{-8} \text{ m} \approx 140 \text{ celdas unitarias}$$

1.6. Histéresis.

La división de un material en dominios magnéticos explica por qué cuando no hay campo externo H presente, el flujo magnético queda totalmente contenido dentro de la muestra. Sin embargo, la aplicación de un campo externo puede resultar en un pronunciado aumento de la magnetización en la muestra, como se ejemplifica en la figura siguiente para una aleación Fe-Ni:

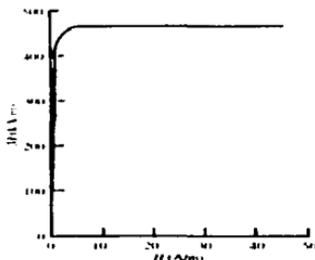


Fig 1.9. Curva de magnetización para una aleación Fe-Ni. (Valenzuela, 1994)

En esta curva de magnetización se observa que para un campo de $\sim 2\text{A/m}$ se tiene un aumento en la magnetización de hasta $\sim 400\text{kA/m}$, muy cerca ya de la saturación $M_s = 477\text{kA/m}$, que representa una susceptibilidad M/H de 200 000. Es común también el uso de la permeabilidad relativa μ_r , la cual, es un buen indicador de qué tan fácilmente puede magnetizarse un material.

Los valores altos de permeabilidad (esto es, grandes incrementos en la magnetización con pequeñas variaciones de campo externo H) pueden presentarse únicamente debido al movimiento de paredes magnéticas. Un pequeño desplazamiento de pared involucra la inversión de espines dentro de un volumen importante de dominio.

En un proceso de magnetización pueden distinguirse tres mecanismos a partir de $H = 0$ hasta la saturación:

1. Una región lineal para $B = B(H)$. En ella, la orientación de los espines en la dirección del campo es resultado de una deformación ó bombamiento de la pared magnética, pero sin desplazarla (Se dice entonces que la pared esta anclada y se tiene una deformación elástica de la misma, lo que se traduce en una magnetización reversible). En esta región lineal de la curva se conoce a la permeabilidad constante como permeabilidad inicial (μ_0).

2. Cuando el campo externo rebasa un cierto valor umbral ó campo crítico H_{cr} (también conocido como campo de propagación), la pared magnética comienza a desplazarse y este movimiento es el responsable de los cambios drásticos en la inducción B para pequeños ΔH . Este H_{cr} aparece en el cambio abrupto de la pendiente de la curva $B=B(H)$. Los dominios en la dirección del campo externo H crecen a expensas de los otros. El campo crítico H_{cr} depende de los defectos en el material: defectos puntuales, dislocaciones, fronteras de grano, porosidades e incluso la superficie misma del material, actúan como sitios de anclaje que impiden el movimiento de la pared, lo que incrementa el valor de H_{cr} .

3. Para lograr la saturación en el material, falta orientar aquellos dominios que no apuntan necesariamente paralela ó antiparalelamente a la dirección del campo externo. Estos dominios requieren un mecanismo de rotación de espines para su reorientación, el cual tiene lugar a valores altos de campo externo. Como es de esperarse, esto implica un costo mayor de energía para poder vencer el campo de anisotropía; en contraste con el desplazamiento de pared que ocurre con la reorientación gradual de pequeñas fracciones de espines, de una dirección fácil a otra. Un ejemplo claro de esta diferencia en los mecanismos de magnetización se tiene en la figura (1.4) en la que la dirección señalada como difícil está a lo largo del plano basal, a 90° del eje de fácil magnetización. Esto significa que para lograr la inversión de espines se requiere exclusivamente de rotación de los mismos y para llegar a la saturación se necesita como valor de campo externo, el valor del campo de anisotropía $\sim 800\text{kA/m}$.

Los mecanismos antes descritos, están representados en la figura 1.10.:

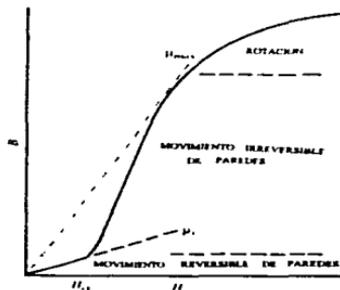


Fig. 1.10. Curva $B=B(H)$ donde se indican los mecanismos de magnetización en cada intervalo de H . (Valenzuela, 1994)

Supongamos ahora que a partir de la saturación se hace $H = 0$. Esto no resultará en inducción cero, sino en un valor B_r llamado inducción remanente. Sucede así debido a que las paredes al finalizar su desplazamiento quedan ancladas en posiciones diferentes a las iniciales, lo que hace que exista un cierto volumen de espines en la dirección original del campo externo. Los cambios suaves en la inducción al ir de la saturación al valor de remanencia se deben a que las paredes magnéticas recobran su forma plana inicial. Si se aplica ahora un campo externo en la dirección opuesta, aparece de nuevo la deformación reversible de la pared para campos pequeños. Para que la pared se desplace de nuevo, se necesita un campo crítico en general más grande que el valor H_{c1} necesario al partir del estado de magnetización cero. Este nuevo campo crítico se conoce como campo coercitivo (H_c) y al superarse, la pared se desancla y comienza su desplazamiento, orientando los espines hacia la saturación en la nueva dirección. Si el campo externo desaparece, de nueva cuenta queda un valor de inducción remanente, pero en sentido opuesto al primero. Este ciclo se conoce como ciclo de histéresis y es representativo de los fenómenos magnéticos ya descritos.

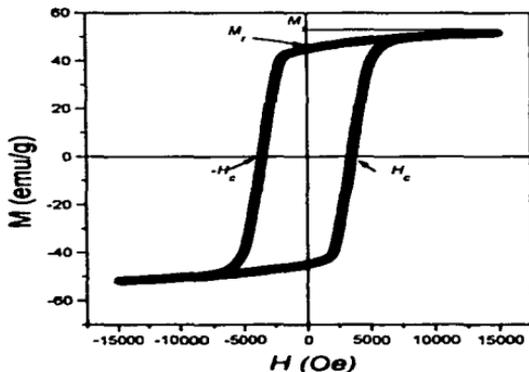


Fig 1.11. Ciclo de histéresis obtenido experimentalmente para una ferrita Ni-Fe. Se indican: Magnetización saturación (M_s), magnetización remanente (M_r), y campo coercitivo (H_c).

Un material magnético que se magnetiza fácilmente se conoce como material suave. Un material duro hace referencia a imanes permanentes, en los que no es fácil cambiar su estado de magnetización. El campo coercitivo ayuda a clasificar los materiales: si $H_c < 1 \text{ kA/m}$ el material es suave; si $H_c > 10 \text{ kA/m}$ es un material duro.

REFERENCIAS.

Cullity, B. D. (1972). "Introduction to magnetic materials". DE. Adison-Wesley, E. U. A.

Landau, L. & Lifshitz, E. (1935) " On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies". Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. 8, 153.

Omar, M.A. (1975)"Elementary Solid State Physics".1a. ED.Adison-Wesley. E.U.A.

Valenzuela, R. (1994) "Magnetic Ceramics". 1a. ed. ED. Cambridge University Press. Gran Bretaña,

CAPITULO II

Los materiales amorfos.

II.1. Definición.

Un material amorfo es aquel que no tiene orden traslacional de largo alcance en su arreglo atómico (Elliot, 1990)

Sin embargo, esta ausencia de periodicidad no excluye que las posiciones atómicas guarden cierto orden en el corto alcance, ya que existe un alto grado local de correlación entre las posiciones atómicas: el número de vecinos más próximos a cada átomo es el mismo, o bien, los ángulos que forman los enlaces entre los átomos vecinos próximos es el mismo también. La existencia de este orden en el corto alcance es consecuencia del enlace químico responsable del estado sólido que guarda el material.

II.2. La transición vítrea.

Considerese ahora un experimento en el que se efectúe el enfriamiento de la fase vapor de un material, su condensación en el estado líquido y finalmente su solidificación (todo el proceso a presión constante y casi nula). Un adecuado seguimiento de este experimento puede hacerse en una gráfica volumen vs temperatura como la que se muestra en la figura II.1:

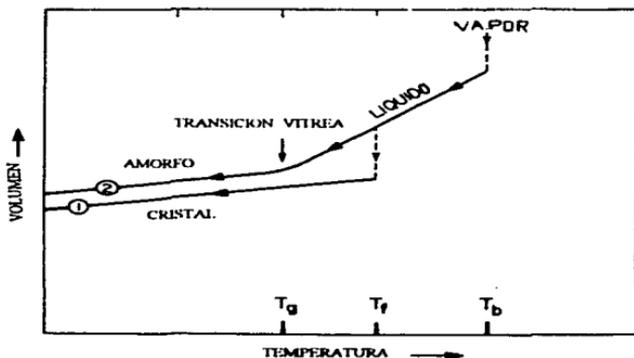


Figura II. 1. Diagrama volumen-temperatura, mostrando la rutas de cristalización y transición vítrea.

Un primer cambio drástico en la gráfica nos indica el cambio de fase vapor-líquido a la temperatura de ebullición T_b . Al continuar el enfriamiento tendrá lugar la transición líquido-sólido en dos formas posibles:

1. De manera discontinua, para dar como resultado un sólido cristalino.
2. De manera continua, lo que permite la formación de un sólido amorfo.

Estas dos formas de solidificar están indicadas en la figura anterior con los números 1 y 2 respectivamente. El primer caso ocurre a la temperatura de solidificación T_s y está caracterizado por una disminución abrupta del volumen al efectuarse la transición líquido-sólido cristalino. Cuando el enfriamiento tiene lugar lo suficientemente rápido, la ruta 2 es la que se sigue para la solidificación al alcanzarse la temperatura de transición vítrea T_g . En este caso, no hay una discontinuidad en el volumen, ya que se observa una expansión térmica lenta característica de la formación de un sólido amorfo.

La temperatura de transición vítrea depende de la rapidez de enfriamiento, como se puede observar en la siguiente figura, donde la gráfica $V(T)$ corresponde al amorfo orgánico polivinilacetato ($\text{CH}_2\text{CHOOCCH}_3$):

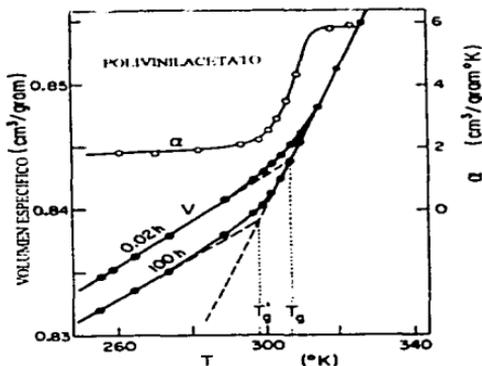


Fig II.2. Curva volumen-temperatura de un material orgánico en la vecindad de la transición vítrea. (Zallen, 1983)

El tiempo indicado en cada curva se refiere al tiempo transcurrido desde que el material estaba a una temperatura inicial muy superior a T_g , hasta alcanzar cada temperatura T señalada. Se tiene también el cambio en el coeficiente de expansión térmica (para la muestra de mayor rapidez de enfriamiento 0.02 h) que para el caso de la transición vítrea, no presenta un forma abrupta.

Para clasificar esta transición vítrea, es útil observar los cambios en el calor específico a presión constante (C_p), el cual da la medida del calor absorbido por la muestra debido a un aumento en la temperatura, y está dado por la siguiente expresión:

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \dots\dots\dots(II.1)$$

con dQ el calor absorbido por unidad de masa de material debido al cambio de temperatura dT y S la entropía del material. En la siguiente figura, se muestra $C_p(T)$ para el amorfo As_2S_3 :

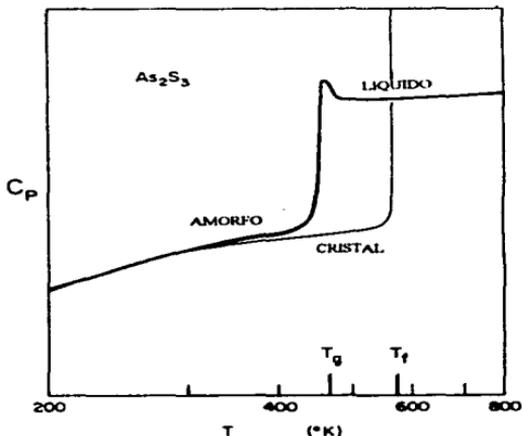


Fig. II.3. Calor específico para las formas cristalina, amorfa y líquida de As_2S_3 (Zallen, 1983)

En ella observamos con claridad el escalón que ocurre en T_g . A diferencia de lo que sucede con el material cristalino, donde a la temperatura de fusión T_r , C_p diverge debido al calor de fusión necesario para completar el cambio de fase (en efecto, dQ es finito pero $dT = 0$ durante la transición) cristal-líquido. En la transición vítrea no hay calor latente que acompañe el paso amorfo-líquido.

De acuerdo con este comportamiento, y el mostrado por $\alpha(t)$ en la figura I.4, es de suponer que la transición vítrea sea de segundo orden.

Sin embargo, en una transición de segundo orden se involucran discontinuidades en las gráficas $V(T)$, $S(T)$, $\alpha(T)$, ó $C_p(T)$ en forma de picos agudos o escalones a una temperatura claramente definida, lo que no ocurre en la transición vítrea, ya que ésta se da en un pequeño intervalo de temperaturas más que a un valor bien establecido de la misma. En la figura I.4 para $\alpha(T)$ por ejemplo, no se tiene bien definido un escalón, de manera

que se dice que la transición vítrea es una transición aparente de segundo orden (Zallen, 1983) .

II.3. PREPARACION DE MATERIALES AMORFOS.

Hay sólidos que en su estado natural son amorfos (como el silicio) cuyas propiedades y aplicaciones son bien conocidas. Los materiales de interés en este trabajo de tesis, son aquellos que no se amorfizan naturalmente. La primera aleación amorfa fue preparado por Duwez en 1960(Duwez et. al.1960) y a partir de entonces, se han desarrollado diferentes técnicas para preparar sólidos amorfos (Spear, 1977. Cahn, 1980. Mukherjee,1980). A continuación se describen brevemente algunas de ellas.

II.3.1. Evaporación térmica.

Esta técnica se utiliza para la obtención de películas delgadas amorfas. Consiste en evaporar el compuesto inicial para después condensarlo sobre un sustrato. La evaporación se realiza al vacío (al menos 10^{-6} Torr) para reducir contaminación. El compuesto inicial puede calentarse en dos formas: a) a través de un portamuestras habilitado como elemento resistivo al que se aplica una corriente eléctrica para calentar el material en forma de polvo. Esta forma de calentamiento es muy apropiada para sustancias de bajo punto de fusión; b) bombardeando la muestra inicial con electrones de alta energía (en caso de materiales con alto punto de fusión). El objetivo de este bombardeo es sólo calentar la muestra.

II.3.2. Espurreo.

El proceso de espurreo consiste en bombardear una muestra del compuesto con iones muy energéticos de un plasma a baja presión, con el fin de provocar una erosión en el material ya sea átomo por átomo o bien agregados de ellos, para después depositarlo en forma de película sobre un sustrato. El bombardeo sobre el blanco se realiza al aplicar a este un alto voltaje negativo para así atraer a los iones positivos del plasma. Tiene la limitación de que los blancos deben ser metálicos o de algún material lo suficientemente conductor para garantizar su funcionamiento como electrodo. Existen algunas variantes dentro de esta técnica, como son: espurreo por CVD (Chemical Vapour Deposition) en la que se controla el

plasma y la composición; y esputado por MBE (Molecular Beam Epitaxy) en la que se puede colocar átomo por átomo donde se quiera.

11.3.3. Deposición electrolítica.

Se realiza a partir de una solución acuosa con la composición del material deseado, la cual, a través de una reacción electrolítica deposita el material en algún cátodo. Por ejemplo, pueden depositarse películas de germanio en cátodos de cobre mediante la electrólisis del tetracloruro de germanio en glicol. Esta técnica tiene problemas concernientes a las posibilidades de contaminación provocadas por la solución misma y los productos de reacción.

11.3.4. Irradiación.

La interacción entre partículas ionizadas de alta energía y sólidos cristalinos puede producir daño estructural suficiente para transformar el material de su estado inicial a uno amorfo (el laser es de uso común en este proceso de amorfización). Pueden producirse de esta forma películas superficiales amorfas de algunos cientos de angstroms de espesor. Este procedimiento es de uso frecuente en la industria de los semiconductores, donde se requiere a menudo contaminar los semiconductores para manipular sus propiedades electrónicas.

11.3.5. Enfriamiento ultrarrápido.

Consiste en enfriar la aleación fundida con la composición deseada lo suficientemente rápido para no dar tiempo a que los átomos se arreglen en una configuración de mínima energía (como es el estado cristalino). Es por esto que en la mayoría de los casos el estado amorfo es metaestable. La rapidez de enfriamiento típica requerida es del orden de 10^6 K/s (con 10^3 K/s se pueden formar nanocristales y cuasicristales). Un procedimiento común es el siguiente: sobre un disco de cobre que gira rápidamente (se alcanzan velocidades tangenciales típicas de 30m/s), se inyecta la aleación fundida previamente en un tubo de cuarzo. El sólido amorfo emerge de la rueda en

forma de cintas cuyo espesor es del orden de 30μ . Algunas variantes de esta técnica se muestran a continuación:

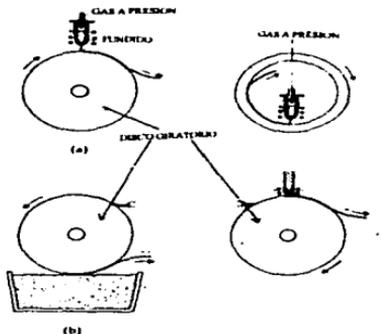


Fig. II.4. Variantes de enfriamiento ultrarápido a) interno y externo; b) mediante extracción del fundido, de un crisol ó de una barra sólida. (Elliot, 1990)

II.4. APLICACIONES.

II.4.1. Aplicaciones electrónicas.

En este tipo de aplicaciones, los materiales amorfos pueden ser empleados como elementos pasivos en los dispositivos electrónicos (Hamakawa, 1987. Madan-& Shaw, 1988), por ejemplo, los amorfos SiO_2 y Si_3N_4 se usan como aislantes en transistores de película delgada. Su aplicación como elementos activos se ilustra en los siguientes ejemplos.

II.4.1.1. Xerografía.

En las máquinas fotocopadoras, se incluye una película delgada amorfa de selenio (con un porcentaje bajo de arsénio para mejorar algunas propiedades

mecánicas de la película y para prevenir la cristalización). Esta película se emplea como fotorreceptor, que tiene como función crear el negativo del documento a copiar. Este fotorreceptor de película amorfa satisface las características necesarias para un óptimo desempeño: buena resistencia mecánica para evitar procesos abrasivos, químicamente inerte para evitar degradación química ante la presencia de luz intensa o campos eléctricos fuertes, alta resistividad eléctrica ($\rho > 10^{12} \Omega \text{cm}$) para evitar flujos de carga que dañen el contraste de la imagen.

II.4.1.2. Transistores de película delgada.

En la actualidad, hay una considerable demanda de pantallas planas que se requieren para la fabricación de televisores miniatura a color o en computadoras tipo lap-top. Los componentes ópticos empleados hasta ahora son cristales líquidos nemáticos. Una alternativa consiste en usar elementos individuales que en la pantalla puedan ser accésados como dispositivos de respuesta óptica no lineal, tales como transistores de película delgada (TPD). Estos TPD representan una unidad gráfica o pixel. Un arreglo bidimensional de estos TPD puede constituir la pantalla plana ya mencionada.

II.4.1.3. Celdas solares.

La aplicación de semiconductores amorfos para convertir la luz del sol en energía eléctrica es probablemente uno de los desarrollos tecnológicos más explotados en este campo. Se ha demostrado que la eficiencia máxima teórica de una celda fotovoltaica ideal de semiconductor amorfo es de 31%, porcentaje apreciablemente favorable respecto al 25% de eficiencia de sus contrapartes cristalinos.

II.4.2. Aplicaciones electroquímicas.

La habilidad de ciertos iones (como Ag^+ o Li^+) para difundirse rápidamente en óxidos o vidrios metálicos en la presencia de gradientes de concentración o campos eléctricos, permite un gran número de aplicaciones electroquímicas, por ejemplo, en dispositivos de almacenamiento de energía, como las microbaterías de B_2O_3 dopado con litio usadas para alimentar microcircuitos, ó en sensores químicos. Los materiales amorfos

ofrecen ventajas importantes respecto a los cristalinos: al no haber defectos cristalinos o fronteras de grano, sus propiedades de difusión son isotrópicas

II.4.3. Aplicaciones ópticas.

Los materiales amorfos se han usado como componentes ópticos pasivos: los silicatos en ventanas o como vidrios de alto índice de refracción. Recientemente se les ha trabajado como elementos activos: diodos para emitir luz, por ejemplo. Los diodos hechos con base en películas amorfas de silicio poroso hidrogenado tienen la propiedad de electroluminiscencia al contaminarse con portadores tipo p ó n. Tales dispositivos, fabricados ya por Kruangam (Kruangam et. al. 1985, 1987) emiten luz en la región del visible a temperatura ambiente. Están basados en carburo de silicio amorfo y su eficiencia de emisión puede mejorarse al ampliar la brecha óptica E_g , mediante modificaciones adecuadas en el proceso de preparación del amorfo.

II.4.4. APLICACIONES MAGNÉTICAS.

La existencia del ferromagnetismo en el estado amorfo no es de extrañar debido al orden local de corto alcance que prevalece en los vidrios metálicos. Fue Gubanov quien predijo la existencia de orden ferromagnético en amorfos (Gubanov, 1960) al considerar sólo la interacción de intercambio entre átomos vecinos y la función de distribución radial para los átomos. Consideró esta interacción de intercambio actuando hasta los segundos vecinos próximos para calcular la magnetización y el punto de Curie de un sistema. La primera evidencia de la existencia de ferromagnetismo en sólidos amorfos se observó en películas amorfas de Co-P (Bagley & Turnbull, 1965) y Co-Au (Mader & Nowick, 1965).

Actualmente, las aleaciones metal de transición-metaloide son las más explotadas para aplicaciones magnéticas (Warlimont & Boll, 1982) debido a que son ferromagnéticamente suaves, esto es, poseen bajo campo coercitivo (H_c), alta magnetización a saturación (M_s), alta permeabilidad (μ), y mínima o nula anisotropía. Estas cualidades son resultado en gran parte de la ausencia de defectos cristalinos o fronteras de grano que dificultan el

movimiento de paredes magnéticas. Además poseen propiedades mecánicas importantes como alta dureza y resistencia a la fractura, lo que posibilita su aplicación en dispositivos expuestos a desgaste continuo (como cabezas magnéticas lectoras, por ejemplo) (Hilzinger, 1985).

Por su nivel de aplicación como materiales suaves, los siguientes tres tipos de aleación metal de transición-metaloides son los más importantes:

1. Aleaciones a base de hierro, con los valores más altos de inducción a saturación.
2. Aleaciones a base de hierro-níquel, con valores de saturación buenos y menos magnetostrictivos.
3. Aleaciones a base de cobalto, con magnetostricción casi nula, lo que las hace insensibles a tensiones mecánicas.

Algunos ejemplos de cada grupo y sus propiedades se ilustran en la siguiente tabla:

Tabla II.1. Propiedades magnéticas de algunos amorfos (Warlimont & Boll, 1982).

Aleación	M_s (T)	H_c (mA/cm)	μ_i (50 Hz)
$Fe_{80}B_{20}$	1.60	32	10 000
$Fe_{81}Si_{13.5}B_{13.5}C_2$	1.61	35	"
$Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$	0.88	6	15 000
$Fe_{39}Ni_{39}Mo_4Si_6B_{12}$	0.75	10-40	"
$Co_{58}Ni_{10}Fe_5(Si, B)_{27}$	0.55	8-10	100 000
$Co_{66}Fe_4(Mo, Si, B)_{30}$	0.55	2-4	"

Las aleaciones ricas en hierro tienen los valores más altos de inducción a saturación de todas las aleaciones amorfas. Se han conseguido inclusive M_s de entre 1.7-1.75 T al modificar el porcentaje de metaloides incluido (Warlimont & Boll, 1982). A pesar de sus altos valores de

magnetostricción ($\lambda_s \sim 30 \times 10^{-6}$) estos ferroimanes poseen mejores propiedades y presentan menos pérdidas de núcleo que las aleaciones Fe-Si cristalinas.

El segundo grupo de amorfos son los de base Fe-Ni con 40 % de cada metal y M_s intermedia (0.7-1.0 T). El contenido de níquel estabiliza la formación del amorfo y mejora su ductilidad, facilitando su producción, además de reducir su constante de magnetostricción hasta $\lambda_s \sim 10^{-6}$.

Las aleaciones a base de cobalto por su parte tienen las mejores propiedades como materiales magnéticamente suaves. Aunque su magnetización a saturación está entre los valores intermedios ($M_s \sim 0.5-0.8$ T), su magnetostricción es cercana a cero ($\lambda_s \sim 0$), lo que las coloca por encima del resto de las otras aleaciones. Además presentan las permeabilidades más altas (de hasta 100,000) y los campos coercitivos más pequeños (menos de 4 mA/cm).

Un impacto notable de la aplicación de estas aleaciones amorfas ferromagnéticas ha sido su uso en los núcleos de transformadores. En los que operan a baja frecuencia (50-60 Hz), la composición $Fe_{80}(Si,B,C)_{20}$ es la más usada. Para altas frecuencias (400 Hz), el núcleo de $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ mejora hasta en un 60 % la potencia de salida. Estos amorfos se caracterizan también por sus valores de magnetostricción menores que los de sus contrapartes cristalinas, lo que reduce sensiblemente las pérdidas en el núcleo hasta en un 75%. Estas pérdidas magnéticas son proporcionales al área encerrada bajo el ciclo de histéresis, cuya amplitud depende del valor de campo coercitivo (H_c) que tiene el material. Un bajo H_c garantiza ciclos de histéresis delgados y por consiguiente, menos pérdidas magnéticas. A frecuencias altas, las pérdidas debido a las corrientes de eddy son más importantes. La ventaja de los amorfos aquí, es su alta resistividad eléctrica, lo que permite reducir significativamente estas pérdidas.

Una aplicación que requiere la combinación de propiedades magnéticas y mecánicas es la fabricación de sensores magneto-elásticos y transductores. En esta área de uso, la magnetostricción juega un papel muy importante ya

que los ciclos de histéresis pueden modificarse al aplicar tensión al material, como puede verse en la siguiente figura:

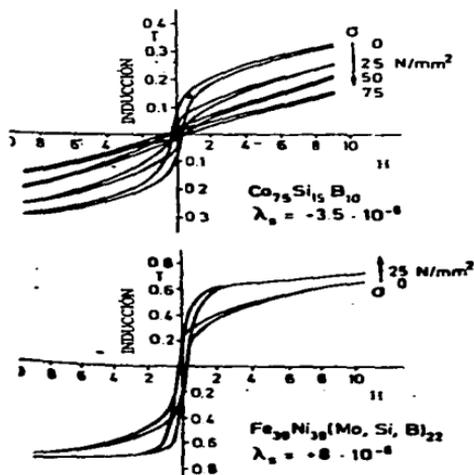


Fig. 11.5. Ciclos de histéresis con $\lambda_s > 0$ y $\lambda_s < 0$ bajo esfuerzos de tensión σ (Wahlstrom & Boll, 1982).

La tabla II.2 se refiere a las propiedades óptimas necesarias para estas aplicaciones magneto-elásticas:

Tabla II. 2. Propiedades magnéticas de aleaciones amorfas para sensores magneto-elásticos. (Warlimont & Boll, 1982)

Material	λ_s (10^{-6})	M_s (T)	H_c (A/cm)
$Fe_{80}B_{15}Si_5$	30	1.5	0.04
$Fe_{39}Ni_{39}(Mo,B,Si)_{22}$	8	0.75	0.03
$Fe_{29}Ni_{49}(P,B,Si)_{22}$	3	0.5	0.01
$Co_{58}(Ni,Fe)_{15}(B,Si)_{27}$	-1	0.55	0.005
$Co_{75}Si_{15}B_{10}$	-3.5	0.7	0.0025
$Co_{68}Ni_{10}B_{14}Si_8$	-8	0.95	

Los materiales para cabezas magnéticas requieren alta permeabilidad inicial, alta inducción a saturación, alta resistividad eléctrica, alta dureza mecánica, resistencia al uso continuo y constante de magnetostricción muy pequeña. Las aleaciones amorfas al reunir con facilidad estos requisitos, son ideales para su implementación en estos dispositivos. Los amorfos de composición Fe-Co-Si-B con M_s de entre 0.95-1.3 T y $\mu_0=20,000$ se han probado con éxito. En la tabla siguiente, se muestran las propiedades óptimas para la elaboración de cabezas magnéticas:

Tabla II.3. Propiedades de materiales para cabezas magnéticas. (Warlimont & Boll, 1982)

Material	Composición	μ	M_s (T)	$\rho(\mu\Omega/cm)$
Amorfo	$Co_{66}Fe_4(Mo,Si,B)_{30}$	20 000	0.55	130
	$Co_{69}Mn_6(Si,B)_{25}$	10 000	0.8	130
	Co-Fe-Si-B	20 000	1.3	"
Cristalino	77Ni, 15Fe, Cu + Mo	20 000	0.8	60
	77Ni, 15Fe, Cu+Mo+Nb+Ti	40 000	0.5	90
	85Fe, 9.6Si, 5.4 Al	25 000	1.1	88
	84Fe, 16 Al	8 000	0.9	145

REFERENCIAS.

- Bagley, B. G. & Turnbull, D. (1965) *Am. Phys. Soc.* 10, 1101.
- Cahn, R. W. (1980) *Contem. Phys.* 21, 43.
- Duwez, P., Klement, W., Willens, (1960) *R. Nature.* 187, 869.
- Elliot, S. R. (1990) "Physics of amorphous materials". 2a. De. DE Longman Scientific & Technical. Inglaterra,
- Gubanov A. (1960) *Fiz. Tver. Tcla.* 2, 502.
- Hamakawa O. (1987) *Non-Crystalline Semiconductors.* 1, 229.
- Hilzinger, H. R. (1985) *I.E.E.E. Transactions on Magnetics.* 21, 2020.
- Kruangam, et. al. (1985) *J. Non-Cryst. Sol.* 77, 1429.
- Kruangam, et. al. (1987) *J. Non-Cryst. Sol.* 97, 293.
- Madan A., Shaw M. (1988) "The Physics and Applications of Amorphous Semiconductors". Academic Press..
- Mader, S. & Nowick, (1965) *A. Appl. Phys. Lett.* 7, 57.
- Mukherjee, S. P. J. (1980) *Non-Cryst. Sol.* 42, 477.
- Spear, W. E. (1977) *Adv. Phys.* 26, 811.
- Warlimont J. & Boll, (1982) *R. J. Mag. Mag. Mat.* 26, 97.
- Zallen, R. (1983) "The physics of amorphous solids". 2a. ed. ED John-Wiley & Sons. E.U.A.

CAPITULO III LOS MATERIALES NANOESTRUCTURADOS.

III.1. *Antecedentes.*

El estudio de las propiedades y posibles aplicaciones de los materiales nanoestructurados constituye una moderna y amplia rama de la ciencia de materiales contemporánea. Las propiedades magnéticas representan apenas una pequeña parte de este vasto campo de estudio. De este tipo de propiedades se hace a continuación una revisión breve que permite ubicar el contexto que motivó el desarrollo de este trabajo de tesis.

Los materiales nanoestructurados son aquellos en los que su microestructura contiene cristales cuyo tamaño oscila entre 10 y 30 nm. En el caso de las aleaciones amorfas, esta nanoestructura puede obtenerse al someter al material a un tratamiento térmico adecuado. El resultado suele ser un compuesto: nanocristales inmersos en una matriz residual amorfa.

Yoshizawa (1988) reportó por primera vez una estructura de granos "ultrafina" en una aleación a base de hierro ($Fe_{74.5-x}Cu_xNb_3Si_{13.5}B_9$. Con $x=0$, $x=1.0$, y $x=1.5$) en la que obtuvo cristales (vía un recocido) cuyo tamaño promedio era de 20 nm. Contra lo esperado, este proceso de cristalización no afectó negativamente las propiedades magnéticas de la aleación (ya que la presencia de cristales dificulta extraordinariamente el desplazamiento de paredes magnéticas, lo que afecta parámetros como la permeabilidad magnética. Valenzuela, et. al 1994). La nanocristalización tiene efectos benéficos como se reporta en el trabajo de Yoshizawa. En las siguientes figuras se ilustra el comportamiento del campo coercitivo, la permeabilidad relativa y las pérdidas de núcleo:

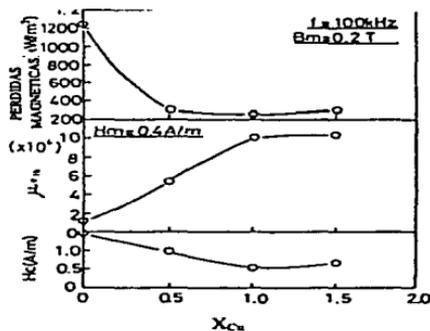


Fig. III.1. Propiedades magnéticas del sistema $Fe_{1-x}Cu_xNb_5Si_{11}B_2$, como función del contenido de Cu y luego de recocer durante una hora a 764 K ($x=0$), 843 K ($x=1.0$), y 833 K ($x=1.5$) (Yoshizawa, 1988)

En función de la frecuencia, la permeabilidad también aumenta significativamente, como aparece en la figura III.2:

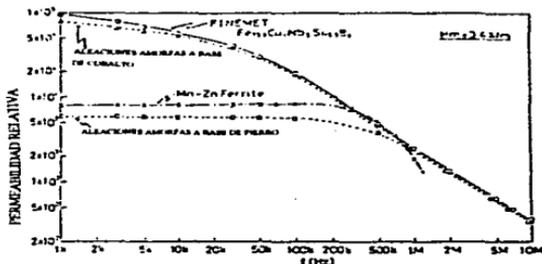


Fig. III.2. La permeabilidad relativa en función de la frecuencia, para Finemet y otros materiales. (Yoshizawa, 1988)

En este trabajo de Yoshizawa, el proceso de cristalización se controló al introducir un elemento ajeno a la composición inicial: la adición de cobre dificulta la nucleación de hierro, lo que a su vez limita el crecimiento de grano. La presencia de cobre se creía necesaria para este control. Sin embargo, se ha reportado el uso de Nb, V ó W en aleaciones FeMB (con M=Nb, V, ó W) y de Zr, Hf, Nb en aleaciones FeMC (M=Zr, Hf, Nb) (Yavari, 1994). En este trabajo de Yavari, se propone la forma en que se sintetiza la fase nanocristalina $Fe_{80}Si_{20}$ a partir del amorfo $FeSiB + Nb$ a partir de la reacción siguiente:



Una explicación a este mejoramiento de los diferentes parámetros magnéticos como resultado de la nanocristalización fue propuesta por Herzer (1989), quien a través del modelo de anisotropía aleatoria argumenta que el tamaño de los cristales promedia a cero la anisotropía magnética y el campo coercitivo, lo que resulta en un material magnéticamente suave.

III.2. *Magnetostricción.*

Otro parámetro importante que también se optimiza en estas aleaciones nanoestructuradas es la magnetostricción (λ_s). Herzer (1994) reporta que en la aleación nanocristalizada FeCuNbSiB la magnetostricción puede escribirse como una contribución por separado de nanocristales (a base de Fe-Si) y de la matriz residual amorfa:

$$\lambda_s = v_c \lambda_s^{crist} + (1 - v_c) \lambda_s^{am} \dots\dots\dots(III.2)$$

donde v_c es la fracción de volumen cristalizada. De esta forma, la magnetostricción casi nula ($\lambda_s \approx 0$) requiere una fracción grande de volumen cristalizado con $\lambda_s < 0$ para compensar el alto valor de $\lambda_s > 0$ del residuo amorfo. Esto se logra mediante un alto contenido de hierro en los nanocristales, lo que efectivamente sucede ya que se tiene $\lambda_s^{FeSi} = -8 \times 10^{-6}$

para $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}-\alpha$ (en aleaciones Fe-Cu-Nb-Si-B) ó $\lambda_s'' \approx -4 \times 10^{-6}$ para Fe- α en aleaciones FeZrB.

III.3. Nanoestructuras a base de cobalto.

Todos los trabajos anteriormente citados, estudiaron aleaciones amorfas con composiciones a base de hierro. Las aleaciones a base de cobalto han mostrado tendencias similares en sus características magnéticas con la nanocristalización (Valenzuela, et. al. 1994). En estas composiciones, el campo de anisotropía también disminuye sensiblemente, como lo reportan Murillo et. al. (1994).

III.4. Imanes permanentes.

En imanes permanentes, las partículas nanométricas también han mostrado un efecto positivo. Hadjipanayis & Withanawasam (1994) han reportado en su trabajo sobre nanocompositos R-Fe-B (con R = Nd, Pr, Dy, Tb) que el máximo en el producto BH (el parámetro a mejorar en imanes permanentes) aumenta como resultado de la presencia de granos de Fe- α cuyo tamaño promedio es cercano a 30nm. En la figura III.3. se ilustra la diferencia entre el amorfo normal y el material nanoestructurado:

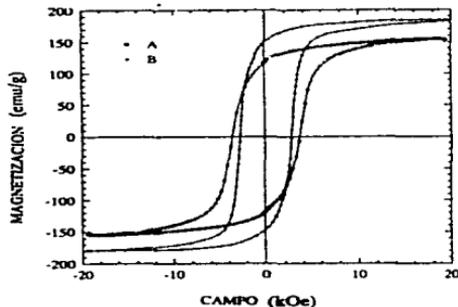


Fig. III.3. Cycles de histéresis para A) $(\text{Fe-Nb})_{50}\text{B}_5$ amorfo y B) $\text{Nd}_{1-x}(\text{Fe-Nb})_x\text{B}_1$ nanoestructurado (Hadjipanytz & Witschnewskan, 1994).

III.5. Endurecimiento magnético previo a la nanocrystalización.

El proceso de nanocrystalización no afecta de manera homogénea las características magnéticas de los materiales. C. Gómez-Polo, et. al. (1996) encontraron para la aleación a base de hierro Fe-Zr-B-Cu que en los inicios de la nanocrystalización, el campo coercitivo aumenta notoriamente, (III.4) endureciendo magnéticamente el material, postergando el ablandamiento del mismo hasta que la nanocrystalización ha ocurrido totalmente.

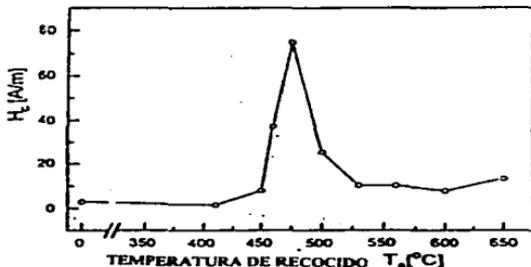


Fig. III.4. Campo coercitivo H_c en función de la temperatura de recocido (en cada temperatura, una hora de tratamiento térmico) (Gómez-Polo et. al., 1996)

Para explicar este comportamiento, los autores aluden a una modificación del modelo de anisotropía aleatoria, en la que hacen consideraciones sobre la distancia intergranular y sus efectos en el acoplamiento (vía interacción de intercambio) entre los momentos magnéticos de los granos al inicio de la nanocristalización y cuando esta ha tenido lugar en pleno.

En este trabajo de tesis se aborda el problema de mostrar y explicar que el mismo fenómeno de endurecimiento magnético previo al ablandamiento magnético ocurre en aleaciones a base de cobalto. Ya reportada la nanocristalización de estas aleaciones (Valenzuela, 1994), el problema consistió ahora en dar un seguimiento cuidadoso a los estados iniciales de esta nanocristalización para verificar si este inicio de nucleación de granos provocaba el endurecimiento ya mencionado. Para ello, se determinaron experimentalmente las variaciones en el tiempo y la temperatura de los parámetros magnéticos: campo coercitivo, permeabilidad inicial y frecuencia de relajamiento. Los cambios en estos parámetros no son independientes entre sí, ya que hay una estrecha correlación entre ellos: materiales magnéticamente duros ó suaves se distinguen entre sí precisamente por sus diferencias en campo coercitivo, permeabilidad inicial y frecuencia de relajamiento.

La forma de tratar térmicamente la aleación originalmente amorfa es determinante para estudiar la evolución temporal de procesos activados térmicamente como la nanocristalización. Por ello, se tiene un mejor control de ésta cuando se fija la temperatura de tratamiento térmico y se somete al material a diferentes tiempos de exposición a dicha temperatura. De esta forma, combinando adecuadamente tiempos y temperaturas de recocido, pueden establecerse condiciones experimentales en las que se logran observar secuencias de ablandamiento-endurecimiento magnético.

Para explicar esta secuencias de endurecimiento-ablandamiento magnético, es fundamental considerar la relación entre los cambios microestructurales (resultado de los tratamientos térmicos) y las propiedades macroscópicas

medidas experimentalmente, por lo que se propone un mecanismo que a nivel microestructural permita entender los resultados obtenidos.

-
REFERENCIAS.

Gerzer, G. (1994). "Magnetostriction and induced Anisotropies in nanocrystalline Fe-Cu-Nb-Si-B alloys". *Nanostructured and non-crystalline materials*. Editors: M.Vazquez & A. Hernando. ED. World Scientific. Singapur

Gómez-Polo, C. et. al. (1996) "Giant magnetic hardening of a Fe-Zr-B-Cu amorphous alloy during the first stages of nanocrystallization". *Phys. Rev.* 3396.

Hadjipanayis, G. & Withanawasam., L. (1994) "Nanocomposite $R_2Fe_{14}B/A$ -Fe Magnets". *Nanostructured and non-crystalline materials*. Editors: M.Vazquez & A. Hernando. ED. World Scientific. Singapur.

Herzer, G. (1989). "Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets". *IEEE Transactions on Magnetics*. 25 3327.

Murillo, N., Gonzalez,J., Amano,E., Valenzuela,R. (1994)."Effect of nanocrystallization on the magnetic anisotropy in a Co-rich amorphous alloy". *Nanostructured and non-crystalline materials*. Editors:M.Vazquez & A. Hernando. ED. World Scientific. Singapur

Yavari, R. (1994)."Nanocrystallization of Fe- based soft magnetic amorphous alloys". *Nanostructured and non-crystalline materials*. Editors:M.Vazquez & A. Hernando. ED. World Scientific. Singapur

Yoshizawa, Y., Oguma S., and Yamauchi, (1988) K. "New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure. *J.Appl.Phys.* 64, 6044.

Valenzuela,R., Quintana, P., Amano, Irvine, J.S.T.O (1994) " Effects of nanocrystallization upon the soft magnetic properties of Co-based amorphous alloys" J.Appl.Phys. 75,6940.

CAPITULO IV. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS.

IV.1. *Introducción.*

La medición de las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales en función de la frecuencia es importante para sus posibles aplicaciones y muy útil en el estudio de mecanismos de polarización (Valenzuela, 1993).

El hecho de medir a diferentes frecuencias hace posible identificar los diferentes procesos de polarización que ocurren en el material, ya que cada uno de ellos se caracteriza por una constante de tiempo diferente. A bajas frecuencias todos los mecanismos de polarización contribuyen a la respuesta global de la muestra, y conforme la frecuencia aumenta, sólo aquellos procesos que sean capaces de seguir las excitaciones de campo (aquellos con constante de tiempo más corta) prevalecerán en la respuesta del material.

A nivel experimental, la espectroscopia de impedancias se basa en el análisis de la respuesta de un material frente a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable $E = E_0 \text{sen}(\omega t)$ (ω es la frecuencia angular $\omega = 2\pi f$). Típicamente lo que se mide es la impedancia compleja Z (su magnitud y fase) del material como respuesta al estímulo eléctrico. Esta impedancia puede escribirse como:

$$Z = Z' + jZ'' \dots\dots\dots(IV.1)$$

donde $j = \sqrt{-1}$.

Esta es una forma de analizar los resultados. Existen, entre otros, tres formalismos equivalentes entre sí: Admitancias $Y = Y' + jY''$, permitividad $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$, y módulo complejo $M = M' + jM''$; relacionados entre sí a través de: $Y = Z^{-1}$, $M = j\omega C_0 Z$, $\epsilon = -jY/\omega C_0$ (C_0 una constante de capacitancia). Aunque relacionados entre sí, cada uno de los formalismos puede mostrar aspectos diferentes

IV.2. Curvas espectroscópicas

Las curvas espectroscópicas se obtienen de las gráficas de la componente real o imaginaria de cualquiera de los formalismos Z , M , A ó ϵ , en función de la frecuencia (aunque en general se toma $\log f$).

Puede señalarse como característica general, que un semicírculo en cualquiera de los formalismos Z , M , A ó ϵ corresponderá a una curva bilogarítmica (sigmoídica) cuando se grafica la parte real de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia (Macdonald, 1987). Por otro lado, el semicírculo en cualquiera de estos formalismos corresponderá a un pico de Debye cuando se grafica la parte imaginaria de la variable compleja en función del logaritmo de la frecuencia (figura IV.1).

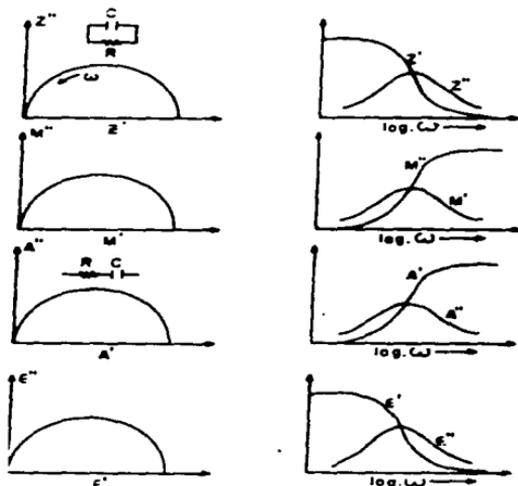


Fig IV.1. Curvas espectroscópicas para los cuatro formalismos Z , M , A , y ϵ en función de $\log \omega$ (Macdonald, 1987).

Este comportamiento de las curvas espectroscópicas se analiza considerando las ecuaciones de Debye para la dispersión eléctrica, a pesar de que en la mayoría de los materiales los datos experimentales no se ajustan por completo al comportamiento de Debye clásico.

La aproximación de Debye establece que la orientación de las moléculas polares en líquidos y sólidos conduce a un espectro de relajación simple. La teoría de Debye supone que la polarización transitoria que ocurre al aplicar una corriente alterna a un material, puede representarse por una ecuación exponencial simple con un único valor para el tiempo de relajación. Sin embargo, se tiene que experimentalmente la dispersión ocurre en un amplio intervalo de frecuencias y las curvas de absorción son en general más aplanadas que la curvas características de Debye (figura IV.2), con lo que se obtiene más que un único valor del tiempo de relajación, una distribución de valores de este parámetro (Macdonald, 1987). Las curvas espectroscópicas contienen por tanto, información relativa a la dispersión y absorción eléctrica.

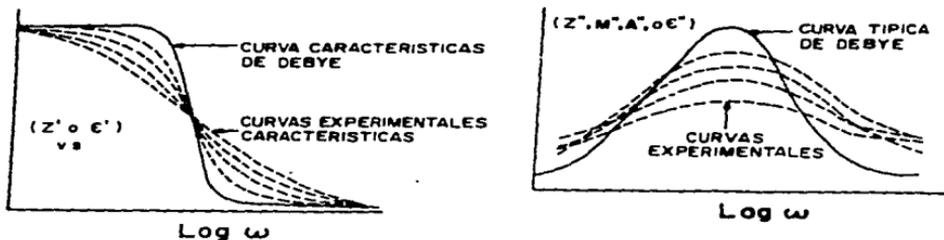


Fig. IV.2. Comportamiento espectroscópica ideal de Debye (línea continua) y comportamiento experimental (línea puntada).

Las dispersiones en la respuesta del sistema en estudio, esto es, la forma en que un mecanismo de polarización ya no sigue las excitaciones de campo, pueden identificarse en muchos casos, para procesos de relajación y resonancia. Para experimentos en los que varía la temperatura pueden hacerse gráficas de Arrhenius para calcular la energía de activación y así evaluar mecanismos de conductividad.

IV.3. El circuito equivalente.

Una cualidad destacada de esta técnica, es que permite modelar el sistema en estudio a través de un circuito equivalente (con elementos resistivos (R), capacitivos (C) y/o inductivos (L)), en el que es posible asociar estos componentes con parámetros físicos del material como: resistencia de la frontera de grano, conductividad iónica, capacitancia ferroeléctrica de grano (ó en volumen) permeabilidad rotacional y otros. Más de un circuito equivalente puede simular el comportamiento del material en cuestión (esto a través de la similitud entre las gráficas espectroscópicas experimentales y de cada circuito). El criterio de selección entre los posibles circuitos es de carácter físico: el mejor circuito es aquél en el que se pueden asociar todos sus elementos a parámetros físicos de la muestra.

IV.4. Propiedades eléctricas.

En materiales dieléctricos policristalinos es útil estudiar sus propiedades eléctricas a través de la espectroscopía de impedancias en su representación de impedancia compleja (Huanosta et. al. 1989), ya que es posible discernir las contribuciones individuales a la conductividad total que hacen por separado: granos, fronteras de grano y electrodos.

La técnica en este caso funciona de la siguiente forma: las fuentes de impedancia contra los procesos de polarización y la migración de cargas son granos, fronteras de grano y electrodos (que se colocan a la muestra para poderle aplicar el campo alterno). Estas fuentes de impedancia se pueden representar como una combinación de impedancias individuales:

$$Z_T = Z_R + Z_{fR} + Z_e \dots\dots\dots(\text{IV.2})$$

donde: Z_T : impedancia total,
 Z_R : impedancia de los granos,
 Z_{fR} : impedancia de la frontera de grano,
 Z_e : impedancia de los electrodos.

Cada una de estas impedancias tiene su curva característica en el plano complejo Z'' - Z' : un semicirculo. Un circuito RC en paralelo reproduce este comportamiento (McDonald, 1987) como se discute a continuación:

La impedancia equivalente de un circuito RC en paralelo es:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \dots\dots\dots(\text{IV.3})$$

Al resolver para Z se obtiene:

$$Z = \frac{R}{1 + (j\omega RC)^2} = j \left[\frac{\omega R^2 C}{1 + (j\omega RC)^2} \right] \dots\dots\dots(\text{IV.4})$$

Al tomar el módulo de Z y reescribir en términos de Z' y Z'' se tiene:

$$(Z'')^2 + \left(Z' - \frac{R}{2} \right)^2 = \left(\frac{R}{2} \right)^2 \dots\dots\dots(\text{IV.5})$$

que define precisamente un semicirculo en el plano Z'' - Z' con centro en $R/2$ sobre el eje real.

De esta forma, se tiene que la Z_T describe en el plano complejo tres semicirculos generados por las tres mallas RC en paralelo, como se indica en la siguiente figura:

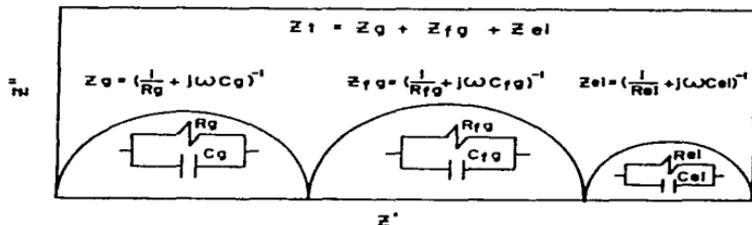


Fig. IV.3. Representación esquemática del circuito equivalente representativo de la respuesta eléctrica de un material policristalino, con electrodos metálicos en sus extremos (Pera-Bedolla, et. al. 1995).

En cada semicírculo es posible calcular un valor de C y R asociados a la geometría del semicírculo. En el máximo de la curva $Z'' = Z'' (Z')$ se satisface la relación:

$$\omega_{\max} RC = 1 \dots\dots\dots (IV.6)$$

De donde se calcula $C = 1 / \omega_{\max} R$. R es el diámetro del semicírculo y $\omega_{\max} = 2\pi f_{\max}$, con la f_{\max} como frecuencia experimental máxima. La importancia de esta C es que su orden de magnitud caracteriza la región de la muestra a la que corresponda la curva de dispersión que se obtenga experimentalmente (Irvine, et.al. 1990); los valores de C del orden de picofarad indican que la respuesta experimental corresponde a los granos. Para C del orden de nanofarad la curva describe el comportamiento de las fronteras de grano. Finalmente, si C es del orden de microfarad la dispersión corresponde al desempeño de la región de los electrodos.

Si se hacen experimentos en función de la temperatura, se pueden elaborar curvas de Arrhenius. En ellas se usa la conductividad (σ) que se calcula usando los valores de R del semicírculo correspondiente a cada temperatura, a través de la ecuación $\sigma = \Phi/R$ con Φ un factor geométrico dado por el cociente entre el espesor de la muestra y el área de los electrodos. Al tomar la gráfica $\log \sigma$ vs $1000/T$ es posible calcular la energía de activación para conducción.

También pueden estudiarse propiedades ferroeléctricas del material a través de la constante dieléctrica ϵ' , que se calcula de la curva de impedancias como $\epsilon = \Phi C / \epsilon_0$, donde C es la $C = 1 / \omega_{\max} R$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-14}$ F/m y Φ el factor geométrico ya mencionado. En la curva $\epsilon = \epsilon(T)$ es posible calcular la temperatura de transición ferroeléctrica T_c .

IV. 5. Propiedades magnéticas.

Para el estudio de propiedades magnéticas de materiales es más conveniente usar la permeabilidad compleja μ que la impedancia compleja Z. Ambas están relacionadas por la ecuación:

$$\mu = \frac{k}{\omega} Z \dots\dots\dots(IV.7)$$

$$\text{con } \mu = \mu' + j\mu'' \quad (j = \sqrt{-1}) \dots\dots\dots(IV.8)$$

donde μ' y μ'' son la permeabilidad real e imaginaria respectivamente, k es un factor geométrico y ω la frecuencia angular ($\omega = 2\pi f$).

A nivel de laboratorio, un experimento de espectroscopia de impedancias para estudiar propiedades magnéticas se hace de la siguiente forma: alrededor de la muestra se hace un embobinado de N vueltas cuyos extremos se conectan al analizador de impedancias que le hará circular una corriente alterna, lo que a su vez se traduce en un campo magnético variable $H = H(t)$. La respuesta a este H variable en frecuencia permite la caracterización del material.

Es muy ilustrativo considerar las siguientes gráficas de la permeabilidad real $\mu' = \mu'(f)$ para distintos valores de campo aplicado en cintas amorfas de la aleación a base de cobalto Vitrovac ® 6025; en ella se observa un comportamiento constante a bajas frecuencias, seguida por una dispersión debida a un proceso de relajación:

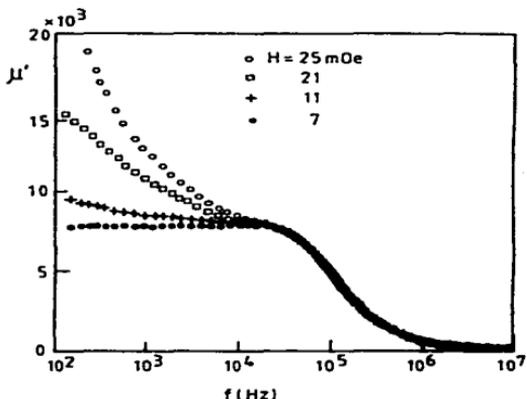


Fig IV.4. Permeabilidad real para la aleación amorfa vitrovac, a distintos H_m aplicados (Irvine & Valenzuela, 1991)

Las diferentes contribuciones a la permeabilidad desaparecen conforme aumenta la frecuencia: a bajas frecuencias y campos mayores a 7mOe, la permeabilidad es función del campo aplicado y decae rápidamente conforme la frecuencia se incrementa. A campos menores de 7mOe y bajas frecuencias, la permeabilidad es independiente del campo aplicado. Para frecuencias de ~ 10 kHz la permeabilidad es independiente del campo aplicado y finalmente, más allá de 10 MHz, permanece un pequeño valor de permeabilidad.

Otra gráfica espectroscópica útil es el plano complejo $\mu'' = \mu'' (\mu')$:

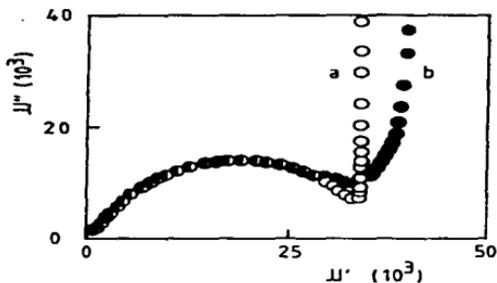


Fig. IV.5. Plano complejo de permeabilidad para vitrovac 6025 (Valenzuela et al., 1994)

Para $H < H_{cr}$, donde H_{cr} es el campo crítico ó campo de propagación, (gráfica a) de la figura anterior), se obtiene una línea vertical que precede a un semicírculo (la frecuencia aumenta de arriba hacia abajo y de derecha a izquierda). Si $H > H_{cr}$ (gráfica b)), la línea vertical se inclina y no coincide con el inicio del semicírculo.

Una tercera gráfica de utilidad es la permeabilidad imaginaria (μ'') en función de la frecuencia f , donde la frecuencia de relajación aparece como un máximo:

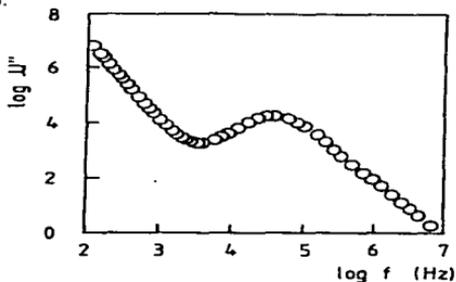


Fig. IV.6. Parte imaginaria de la permeabilidad compleja como función de la frecuencia f y para $H < H_{cr}$ (Valenzuela et al., 1994)

Para entender estos resultados deben considerarse tanto la estructura magnética del material como los mecanismos básicos de magnetización. En materiales suaves como esta aleación Vitrovac 6025, se forma una estructura de dominios (ver Cap. II) para eliminar la contribución magnetostática a la energía total y por tanto hay tres mecanismos para cambiar el estado de magnetización de la muestra: rotación de espines individuales dentro de cada dominio, deformación reversible de paredes y desplazamiento de las mismas. Cada uno de ellos posee una constante de tiempo diferente: la rotación de espines está limitada por el acoplamiento espín-órbita; la deformación reversible de paredes involucra un abombamiento de la pared (la pared está anclada) y el desplazamiento de paredes de dominio implica: deformación elástica, desanclaje, desplazamiento, anclaje, y recuperación de su forma original. Esta complejidad hace que sea el proceso más lento, seguido por la deformación elástica de pared, dejando a la rotación de espines como el mecanismo que subsiste al incremento de la frecuencia al tener la constante de tiempo más corta.

Las dispersiones mostradas en las gráficas anteriores pueden asociarse a : histéresis, deformación elástica y rotación de espines, de las bajas a las altas frecuencias respectivamente. Esto coincide con el hecho de que tanto la permeabilidad debida a la rotación de espines como la debida a la deformación elástica son independientes del campo aplicado H (Si $H < H_c$) mientras que la permeabilidad producida por histéresis si depende de H .

En términos de circuito equivalente y para $H < H_c$, puede modelarse el comportamiento del material con la frecuencia de la siguiente forma: en el plano complejo $\mu'' = \mu''(\mu')$ la línea vertical corresponde a un circuito RL en serie donde L representa la rotación de espines y R se asocia a la resistencia de la bobina. El semicírculo por su parte representa una configuración RL en paralelo, donde L se asocia a la permeabilidad de pared (deformación reversible) y R tiene que ver con procesos disipativos. El circuito completo se ve entonces así:

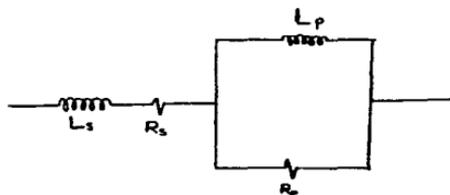


Fig. IV. 7. Circuito equivalente para modelar permeabilidad rotacional y permeabilidad de pared.

Si $H > H_{cr}$ (comportamiento histerético) el comportamiento de la permeabilidad no puede modelarse mediante elementos RL, ya que la línea inclinada de la figura IV.5 involucra impedancias donde la parte real depende de la frecuencia. Se han sugerido impedancias de Warburg ($Z_w = (1+j)\omega^{\delta}A$, donde: δ, A son constantes) (J. Irvine, R. Valenzuela, 1991) para representar este mecanismo.

En el circuito propuesto para $H < H_{cr}$, se puede calcular la impedancia equivalente (Z_e) del arreglo RL en paralelo y en serie:

Sean Z_s la impedancia de la configuración RL en serie

$$Z_s = R_s + j\omega L_s \dots\dots\dots(IV.9)$$

y Z_p la impedancia de la configuración RL en paralelo

$$Z_p = \frac{j\omega L_p R_p}{R_p + j\omega L_p} \dots\dots\dots(IV.10)$$

La Z_e es el resultado de agregar Z_s y Z_p en serie:

$$Z_e = Z_s + Z_p = R_s + j\omega L_s + \frac{j\omega L_p R_p}{R_p + j\omega L_p} \dots\dots\dots(IV.11)$$

Al simplificar esta expresión se llega a :

$$\dot{Z}_e = R_s + \frac{\omega^2 R_p L_p^2}{\omega^2 L_p^2 + R_p^2} + j \left[\omega L_s + \frac{\omega L_p R_p^2}{(\omega L_p)^2 + R_p^2} \right] \dots\dots\dots(\text{IV.12})$$

De estas expresiones, es claro ver que:

Si $\omega \rightarrow \infty$, $\text{Re}(Z_e) \rightarrow R_s + R_p$

Si $\omega \rightarrow 0$, $\text{Re}(Z_e) \rightarrow R_s$

Así que la parte real de la impedancia equivalente en función de la frecuencia se ve así:

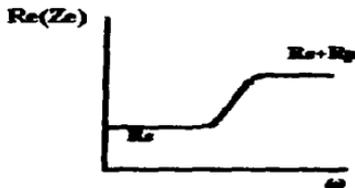


Fig.IV.8. Parte real de la Z_e en función de ω .

Considérese de nueva cuenta el circuito equivalente de la figura IV.7. A frecuencias bajas, la corriente en el nodo A circula por el elemento inductivo L_p ya que la reactancia de L_p es baja. Conforme la frecuencia aumenta, se llega a una frecuencia en la que la reactancia se equilibra con la resistencia y para la corriente es lo mismo circular por el elemento resistivo que por el

elemento inductivo. A esta frecuencia se le llama frecuencia de relajamiento (ω_x) y en ella las reactancias resistiva e inductiva son iguales, por tanto:

$$\omega_x L = R \Rightarrow \omega_x = \frac{L}{R} \dots\dots\dots(IV.13)$$

A esta frecuencia ω_x se manifiesta un proceso dispersivo en el que la respuesta del sistema decae. Esta dispersión es un indicio de que el mecanismo de magnetización en el material cambió: se pasa de un proceso que incluye deformación elástica de pared (capaz de seguir al campo $H(t)$ hasta ω_x) y rotación de espines, a un mecanismo cuyo tiempo de respuesta le permite seguir la $\omega > \omega_x$: únicamente la rotación de espines. Esto es, las paredes magnéticas a ω_x ya no siguen las excitaciones de campo externo.

Esta consideración de que el mecanismo responsable de este proceso de relajamiento es la deformación elástica de pared, está enmarcado en el modelo para la ecuación de movimiento de paredes magnéticas propuesto por R. Valenzuela, et. al. (1994). En él, se representa con x la deformación de pared anclada. Los resultados experimentales pueden representarse por el circuito RL equivalente ya discutido y por la ecuación de movimiento siguiente:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \beta \frac{dx}{dt} + \alpha x = 2M_s H(t) \dots\dots\dots(IV.14)$$

donde m es la masa efectiva de pared, β el factor de amortiguamiento viscoso, α la constante de restitución, M_s la magnetización a saturación, y $H(t)$ el campo dependiente del tiempo.

En este esquema, la permeabilidad inicial μ_0 (asociada a la deformación elástica de pared anclada) se toma a la frecuencia en la que la curva $\mu''(\omega)$ tiene $\mu'' = 0$ y se relaciona con la inductancia L_p del circuito equivalente a través de:

$$\mu_0 = kL \dots\dots\dots(IV.15)$$

con k un factor geométrico.

La permeabilidad depende por tanto de la deformación de la pared, la cual a su vez está en función de la energía de la pared (γ). Por otro lado, una pared anclada a los lados bajo una deformación cilíndrica tiene una permeabilidad μ_0 dada por (Gyorgy, 1975):

$$\mu_0 = \frac{8\pi M_s^2 d}{9\gamma} \dots\dots\dots(\text{IV.16})$$

donde d es la distancia entre los bordes de la pared. La constante α de restitución depende también de γ (Ibid):

$$\alpha = \frac{18\gamma}{d^2} \dots\dots\dots(\text{IV.17})$$

Por tanto:

$$L = \left(\frac{16\pi M_s^2}{kd} \right) \left(\frac{1}{\alpha} \right) \dots\dots\dots(\text{IV.18})$$

Por otro lado, el término de amortiguamiento β debido a su naturaleza disipativa puede asociarse a la resistencia R_p del circuito equivalente. Considerando en la ecuación de movimiento de pared (IV.14) que $m \ll \beta$ se tiene que la frecuencia de relajación (ω_s) ocurre para:

$$\omega_s = \frac{\alpha}{\beta} \dots\dots\dots(\text{IV.19})$$

Combinando con IV.13, IV.16, IV.17 y IV.18 se tiene:

$$R = \left[\frac{16\pi M_s^2}{kd} \right] \left(\frac{1}{\beta} \right) \dots\dots\dots(\text{IV.20})$$

Estas ecuaciones para L y R permiten la evaluación de parámetros microscópicos (energía de pared, amortiguamiento, distancia de anclaje) a través de elementos de circuito, que a su vez se determinan mediante medidas macroscópicas en función de la frecuencia. Queda así de

manifiesto, la versatilidad de esta técnica de espectroscopia de impedancias en la caracterización de materiales dieléctricos y magnéticos.

REFERENCIAS.

Gyorgy, E. M. (1975) "In Treatise in Solid State Chemistry: Defects in Solids". Editor: MB Hannay. Ed. Plenum, Nueva York.

Huanosta, A., Irvine, J.T.S., Amano, E., Valenzuela, R. and West, A. (1989) "Impedance Spectroscopy: a valuable characterization technique for ferroelectric and ferrimagnetic ceramics". X Interamerican Conference on Materials Technology. 19, 21.

Irvine, J., Sinclair, D., West, A. (1990) *Advanced Materials* 2,132.

Irvine, J., Valenzuela, R. (1991) *Mater. Sci. Eng. A* 133, 140.

Macdonald, R. (1987) "Impedance Spectroscopy". Ed. J.Wiley & Sons E.U.A.

Perca-Bedolla, E, Amano, E., Huanosta, A. (1995) " Espectroscopia de Impedancias". *Ciencia*. 46, 183.

Valenzuela, R., Irvine, J.T., Aguilar, G., Amano, E., Quintana, P. (1994) "Equation of motion of domain walls and equivalent circuits in soft ferromagnetic materials " *J. Appl. Phys.* 75, 7000.

Valenzuela, R. (1993) " Inductance Spectroscopy". *Advanced Topics in Materials Science and Engineering*. Editors: J.L. Morán-López & J. N. Sánchez. DE. Plenum Press. E.U.A. 187.

CAPITULO V. TECNICAS EXPERIMENTALES.

V.1. Tratamientos térmicos.

Con el fin de obtener la nanoestructura en las aleaciones de estudio, se realizaron diferentes tratamientos térmicos en un horno conectado a un microcontrolador. A diferencia de lo reportado en la literatura (véase las referencias del Cap. III), los recocidos se hicieron a una temperatura fija, variando el tiempo de exposición de la muestra a dicha temperatura. De este modo, es más fácil estudiar la evolución de la microestructura, en vez de fijar el tiempo y variar la temperatura. Estos tratamientos se efectuaron de acuerdo a los siguientes pasos:

- 1) establecer la temperatura de recocido y lograr la estabilidad de la misma en el interior del horno.
- 2) colocar la muestra en el interior de un tubo de cuarzo de 40 cm de longitud y 6 cm de diámetro sellado en uno de sus extremos. Del otro lado, se tapa con un corcho perforado para permitir: a) la inyección de gas argón (que proporciona una atmósfera inerte), b) la colocación de un termopar, necesario para monitorear la temperatura en la muestra.
- 3) introducir el tubo con muestra y atmósfera inerte al interior del horno

La estabilización de la temperatura en la muestra toma un intervalo de tiempo de entre tres y cinco minutos, suficientes para considerar un calentamiento rápido. De esta forma se asegura que todos los procesos (relajación, nucleación, nanocrystalización, etc), tendrán lugar en el intervalo de tiempo establecido, el cual tiene inicio una vez alcanzada la temperatura de recocido en la muestra.

Para finalizar cada tratamiento térmico, se extrae del horno la muestra y se deposita sobre una superficie a temperatura ambiente. Este templado permite enfriar la muestra en tres minutos para su posterior estudio.

En el caso de Vitrovac 6025 ($\text{Co}_{66} \text{Fe}_4 \text{Mo}_2 \text{Si}_{16} \text{B}_{12}$), las temperaturas de recocido manejadas fueron de 360°C, 380°C y 400°C a tiempos de 0, 5, 8, 10

15, 20, 25, 35 y 40 minutos. Para la composición Metglas 2605 SC ($\text{Fe}_{81}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{13.5}\text{C}_2$) la temperatura de recocido fue de $375\text{ }^\circ\text{C}$, a tiempos de 15, 30, 60, y 90 minutos.

En ambos casos, se incluyeron cintas de material de 7 cm de largo, 7 mm de ancho, $30\ \mu$ de espesor y muestras de $5\text{mm} \times 5\text{mm}$. Las cintas se utilizaron para espectroscopia de impedancias y los cuadritos para determinar campo coercitivo y magnetización a saturación.

V.2. Mediciones de campo coercitivo.

El campo coercitivo (H_c) se determina en pequeñas muestras de forma cuadrada usando un magnetómetro de muestra vibrante LDJ-9600 mediante ciclos de histéresis obtenidos con la muestra orientada de dos maneras: con el campo externo H paralelo a la dirección de fácil magnetización (a lo largo de la cinta) y con H_{ext} perpendicular a la dirección de fácil magnetización (ó dirección difícil). En la dirección fácil no se registran cambios importantes de H_c debido a que sólo se involucra desplazamiento de paredes como mecanismo de magnetización y la anisotropía de forma ayuda a la magnetización de la muestra. En la dirección difícil en cambio, predomina la rotación de espines como proceso de polarización, además de que se necesita vencer también la anisotropía de forma de la cinta, lo que dificulta la orientación de espines en la misma dirección. Es por esto que H_c es más sensible si H_{ext} se aplica en la dirección difícil (que es de la que se reportan resultados en este trabajo). El H_{max} del magnetómetro es de 20, 000 Oe, suficiente para alcanzar la saturación de las muestras en la dirección de difícil magnetización.

V.3. Mediciones de espectroscopia de impedancias.

Usando muestras de material tratadas térmicamente, se realizaron mediciones en un analizador de impedancias HP4192A controlado mediante una computadora. Todas las pruebas se hicieron a temperatura ambiente en un portamuestras de acrílico rectangular con un embobinado de 50 vueltas y las muestras del material en forma de cintas a las que se les aplicó un campo de 29.67 mOe.

La geometría del portamuestras permite calcular el factor geométrico (k) necesario en la ecuación (IV.15) para pasar de la inductancia L a la permeabilidad μ de la muestra de la siguiente forma:

$$k = \frac{l}{N^2 S} \dots\dots\dots(V.1)$$

donde l: longitud del embobinado;
 N²: número de vueltas;
 S: la sección transversal de la muestra.

Una vez conocida la μ del material, se calcula la permeabilidad relativa μ_r de acuerdo a la ecuación:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_o} \dots\dots\dots(V.2)$$

$$\mu_o = 4\pi \times 10^{-7} \frac{H}{m}$$

Para tener una idea más exacta de la respuesta del material al campo externo variable, se puede eliminar la contribución del portamuestras a las curvas de impedancias haciendo la diferencia dato a dato entre la medición del portamuestra con material, y la medición del portamuestra vacío. Esta forma de "limpiar" los datos permite visualizar mejor la información en las gráficas L_i vs $\log f$, L_r vs $\log f$ y L_i vs L_r .

CAPITULO VI RESULTADOS.

Los siguientes resultados registran el comportamiento de los parámetros magnéticos (campo coercitivo, permeabilidad inicial y frecuencia de relajamiento) en función del tiempo de tratamiento térmico y de la temperatura, lo cual permite discernir en los materiales en estudio, estados de ablandamiento-endurecimiento magnético como consecuencia de los recocidos. Las curvas espectroscópicas por su parte, muestran con claridad variaciones en el tiempo y la temperatura que confirman las tendencias en los materiales ya mencionadas.

VI.1. Vitrovac

En la gráfica VI.1 se ilustra un ciclo de histéresis característico obtenido en el magnetómetro de muestra vibrante LDJ-9600. En ciclos como este generados para cada muestra en cada tratamiento térmico, se registra el campo coercitivo para dar seguimiento a su evolución en el tiempo.

En la figura VI.2 por su parte, se muestran los cambios que experimenta el campo coercitivo (H_c) en función del tiempo de recocido. Se incluyen las temperaturas de 360 °C, 380 °C y 400 °C. En esta figura VI.2, se observa de manera clara el aumento que tiene H_c a ciertos tiempos de tratamiento térmico en cada temperatura.

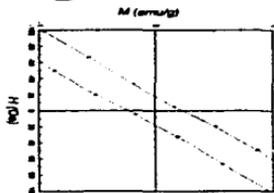
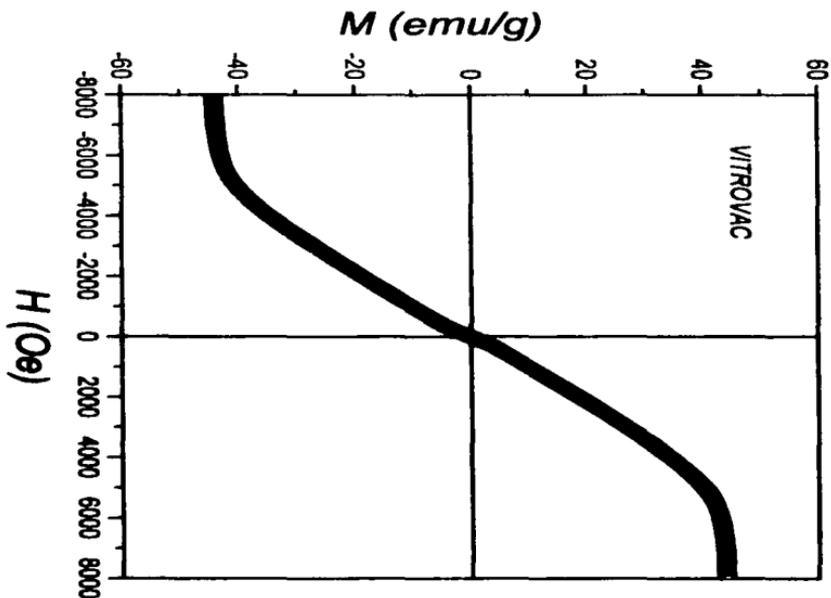


Fig. VI.1. Ciclo de histéresis característico para Vitrovac 6025. Se muestra en detalle la región donde se evalúa el campo coercitivo

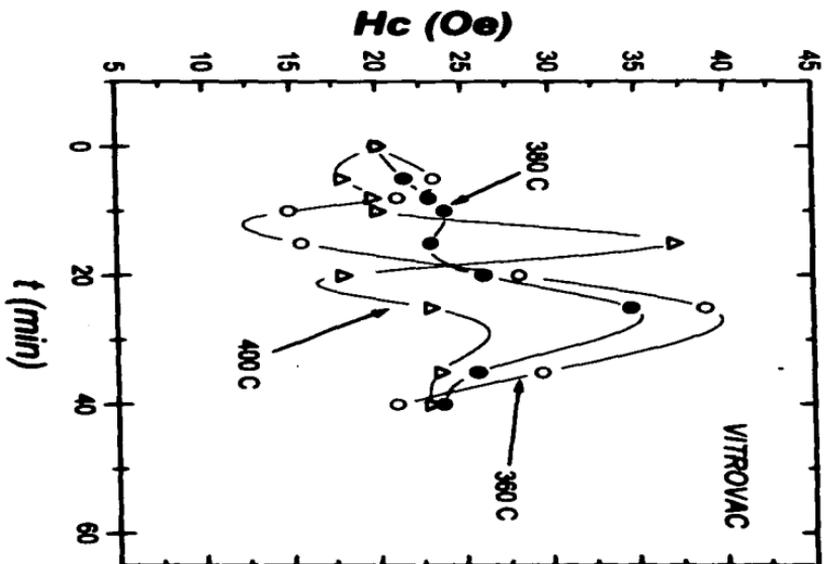


Fig. VI.2. Gráficas H_c vs tiempo de recocido (vitrovac).

A 400°C se observa el siguiente comportamiento del campo coercitivo: Entre 0 y 15 minutos hay poca variación en la magnitud de H_c , lo que puede atribuirse a efectos de relajamiento estructural. A 15 minutos de tratamiento térmico H_c registra un incremento importante en su valor para a continuación (a 20 minutos) disminuir a su valor inicial. Al seguir transcurriendo el tiempo de recocido sin embargo, se observa de nueva cuenta un incremento en el H_c aunque no tan notorio como el inicialmente observado. Estas variaciones en H_c indican que el material a 15 minutos de tratamiento térmico se endurece magnéticamente (porque tiene mayor H_c que el amorfo), en forma previa un ablandamiento (disminución de H_c) registrado a 20 minutos de recocido.

A 380°C por su parte, se observa entre 0 y 20 minutos una tendencia creciente en el valor de H_c (con excepción a los 15 minutos en que se presenta una ligera disminución) para alcanzar finalmente un valor máximo a 25 minutos de tratamiento térmico. Viene a continuación una disminución en su magnitud tanto a 35 minutos como a 40 minutos. En este recocido se observa también una secuencia endurecimiento-ablandamiento magnético asociados al incremento-disminución del valor de H_c en los diferentes tiempos de recocido. Estos tiempos de endurecimiento magnético están, como era de esperarse, recorridos a la derecha respecto a la temperatura anterior.

A 360°C se tiene entre 0 y 15 minutos una disminución del valor de H_c , para a continuación mostrar un importante aumento a 20 minutos, alcanzándose el máximo a 25 minutos de recocido. Después de este tiempo, se presenta una disminución a 35 y 40 minutos en el valor de H_c . Una vez más, el incremento de H_c indica que el material se ha endurecido magnéticamente como consecuencia del tratamiento térmico y a su vez, este mismo tratamiento térmico al continuar en el tiempo, provoca el ablandamiento magnético del material (disminución de H_c).

Estos resultados de campo coercitivo se relacionan con el comportamiento de la anisotropía en el material, ya que al hacerse las mediciones de H_c en la dirección difícil, es precisamente el campo de anisotropía el que se debe vencer para magnetizar la muestra a saturación. Las variaciones en la

microestructura, consecuencia de los tratamientos térmicos, permiten intepretar las variaciones registradas.

En otro tipo de experimentos, los resultados de espectroscopia de impedancias (en los que se estudia la repuesta del material en función de la frecuencia) se muestran en el plano complejo L_1-L_2 (figuras VI.3-5). Cada punto de estas gráficas representa una frecuencia diferente, recorriéndose el intervalo (5Hz, 13MHz). La utilidad de estas curvas espectroscópicas radica en que es posible calcular a cada tiempo de recocido en cada temperatura, la L_1 que define la permeabilidad inicial (μ_0) de baja frecuencia, la cual se asocia a un mecanismo particular de magnetización: la deformación elástica de pared (secc.IV.5). Las posibles variaciones en los valores de este parámetro, son un claro indicio de los cambios microestructurales que han tenido lugar en el material como consecuencia del tratamiento térmico, y que se reflejan también como estados de ablandamiento-endurecimiento magnético del material

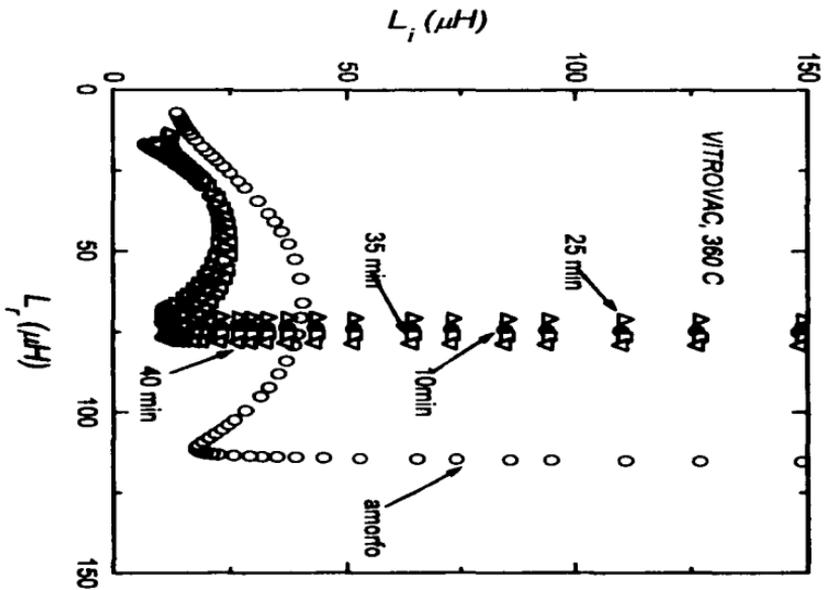


Fig. VI.3. Gráficas en el plano complejo L_i vs L_r , a diferentes tiempos de recocido (vitrovac) $T=360$ °C

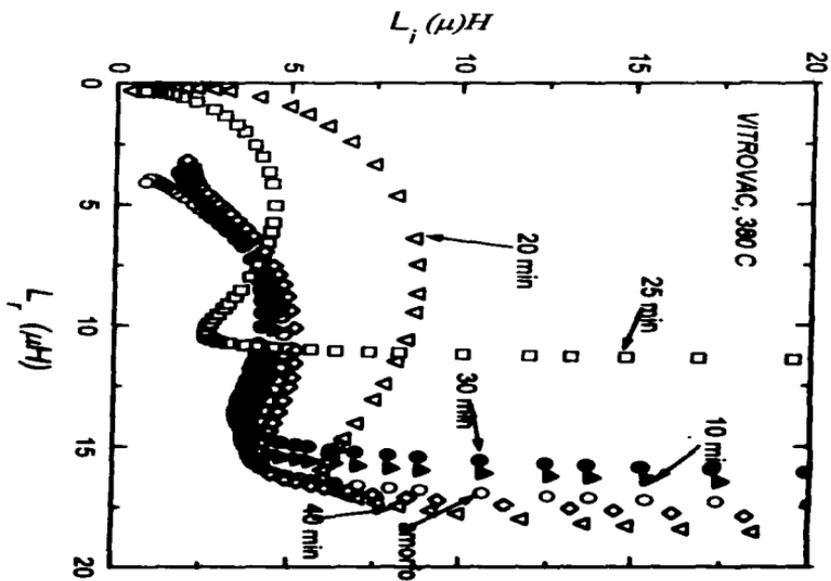


Fig. VI. 4. Gráficas en el plano complejo L_r - L_i para $T=380^\circ\text{C}$

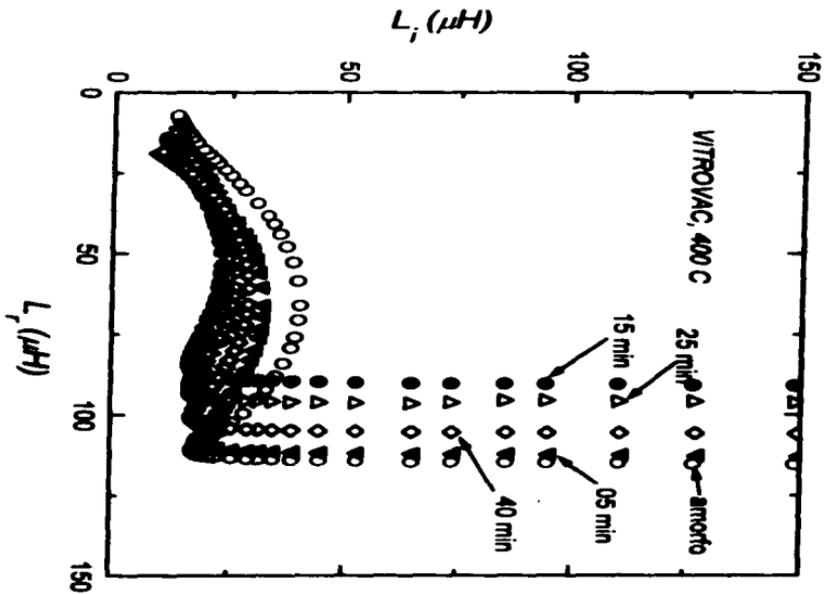


Fig. VI.5. Gráficas en el plano complejo L_i - L_r , para $T=400$ °C

En las gráficas anteriores, se incluye la contribución del portamuestras en la respuesta experimental. La manera de eliminar esta contribución es "limpiar" los resultados a través de la resta punto a punto entre datos experimentales del sistema material-portamuestra menos los datos experimentales del sistema portamuestra (es decir, el solenode vacío). De esta forma, la curva espectroscópica indica sólo la respuesta del material al campo de frecuencia variable, lo que se traduce en semicírculos, como se observa en la figura VI.6:

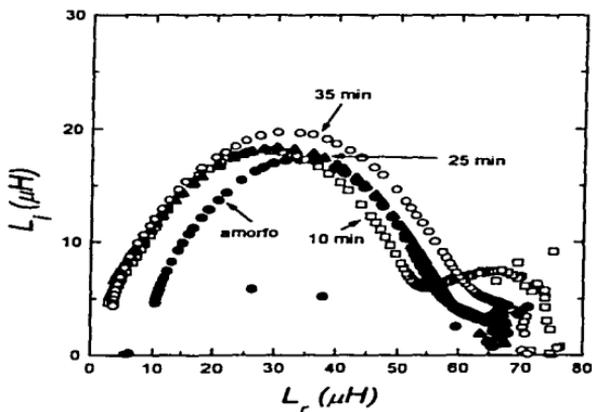


Fig VI.6. Gráficas espectroscópicas "limpiadas" de vitroac recocido a 400 C.

De las gráficas VI.3-VI.5 se toma la permeabilidad real L_r como el diámetro del semicírculo. Este diámetro representa la L_r a la frecuencia en que la parte imaginaria de L (como función compleja) vale cero. Esta L_r es la que se usa para calcular μ_0 de acuerdo a la ecuación IV.15:

$$\mu_0 = kL$$

con k el factor geométrico calculado según la ecuación V.I.

Una vez conocida μ_0 de las gráficas espectroscópicas anteriores, la figura VI.7 muestra las variaciones de μ_0 en cada temperatura y a cada tiempo de tratamiento térmico:

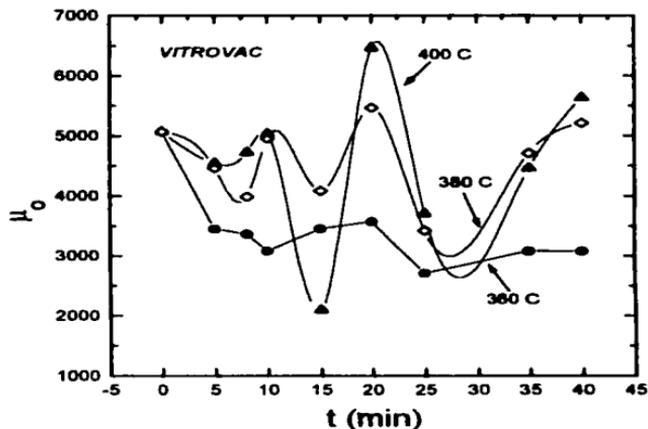


Fig.VI.7. La permeabilidad inicial en función del tiempo de recocido a diferentes temperaturas (vitrovac).

A 400 °C se registra entre 0 y 10 minutos poca variación en el valor de μ_0 . Al tiempo 15 minutos, aparece una fuerte disminución en la magnitud de la permeabilidad inicial, seguida a 20 minutos de recocado, de un importante incremento en μ_0 , para después disminuir paulatinamente al aumentar el tiempo de recocado. El aumento ó disminución de μ_0 indica también estados de ablandamiento-endurecimiento magnético del material, de manera inversa a como lo señala el campo coercitivo: un material duro tiene μ_0 menor que uno blando. En un material magnéticamente duro, se requieren campos externos más intensos para alinear los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado. En un material magnéticamente blando por el contrario, con poco campo externo aplicado H es posible lograr mayor inducción B.

Para 380°C se tiene entre 0 y 10 minutos una disminución en el valor de μ_0 . Se alcanza un valor máximo de esta μ_0 a 20 minutos de tratamiento para a continuación disminuir de manera importante a 25 minutos. Finalmente, a 35 y 40 minutos se tiene una incremento en el valor de la permeabilidad. De acuerdo a este comportamiento, se puede decir que el material se endureció magnéticamente a 25 minutos (disminución en la permeabilidad), para después experimentar un ablandamiento magnético (aumento en la permeabilidad). De esta forma, se tiene la misma secuencia endurecimiento-ablandamiento magnético que en la temperatura anterior, pero recorrida en el tiempo de tratamiento térmico.

A 360 °C por su parte, las variaciones en la permeabilidad son menos claras, aunque es posible distinguir una disminución en el valor de la permeabilidad entre 0 y 10 minutos, para a continuación llegar a un valor mayor a 20 minutos de tratamiento. A 25 minutos se presenta un valor menor de la permeabilidad, registrándose finalmente un aumento a 35 y 40 minutos de recocado. Como en las anteriores temperaturas, puede hablarse de una secuencia endurecimiento-ablandamiento magnético, que a esta temperatura ocurre a 20 y 25 minutos de tratamiento térmico.

El aspecto destacable de estas mediciones es que las variaciones obtenidas de μ_0 ocurren de manera correlacionada con los cambios en campo coercitivo: Análogo a H_c , este parámetro μ_0 refiere también una sucesión endurecimiento-ablandamiento magnético del material, en forma recíproca a

H_c y a los mismos tiempos de recocido. Lo que indica, muy probablemente, un origen común para los cambios observados en ambos parámetros.

Por su parte, la frecuencia de relajamiento (f_x) muestra ser otro parámetro magnético útil en la caracterización de estados de ablandamiento ó endurecimiento magnético del material. Físicamente nos indica la frecuencia a la que las paredes magnéticas ya no siguen las excitaciones de campo externo (secc. IV.5), por lo que al cambiar el material de un estado de ablandamiento a uno de endurecimiento es de esperarse que existan variaciones en esta f_x (no es lo mismo deformar ó desplazar paredes magnéticas en un material suave que en uno duro).

Esta f_x se calcula en el máximo del semicírculo de las gráficas VI.3-VI.5. y de acuerdo a los resultados obtenidos, las gráficas experimentales de la frecuencia de relajamiento como función del tiempo de tratamiento térmico y de la temperatura, confirman un comportamiento congruente con los anteriores parámetros magnéticos en cuanto a evidenciar una secuencia de ablandamiento-endurecimiento como se observa en la figura VI.8:

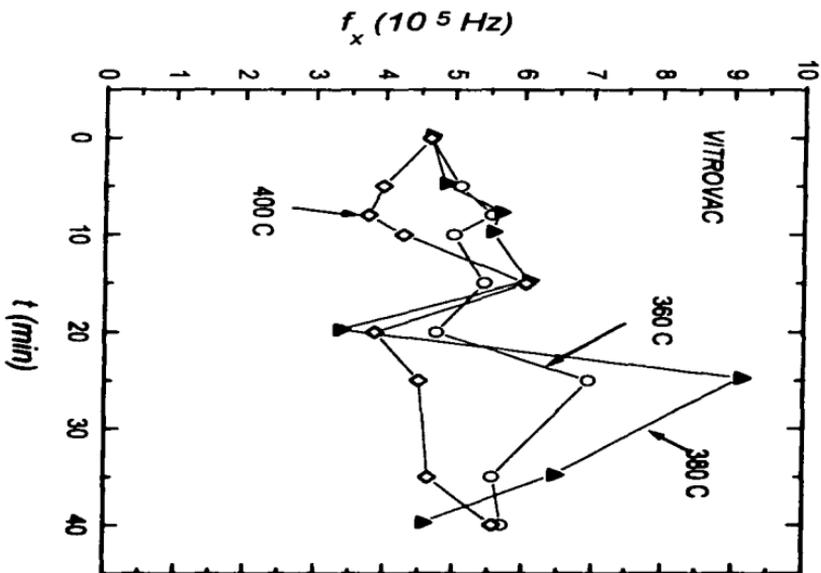


Fig. VI. 8 . La frecuencia de relajamiento a diferentes temperaturas y en función del tiempo de recocido (vitrovac)

Estos resultados en Vitrovac muestran algo que ya se había reportado (Valenzuela, et.al. 1994, Cap III): el ablandamiento magnético de la aleación Vitrovac como resultado de su nanocrystalización. Lo nuevo que aquí se observa es el endurecimiento magnético que antecede al ablandamiento ya conocido. Este endurecimiento magnético es consistente con las diferentes variaciones registradas en campo coercitivo, permeabilidad inicial y frecuencia de relajamiento, ya que estos cambios se presentan de manera correlacionada entre sí, no de manera independiente, lo que hace factible atribuir estos fenómenos a un origen común: el inicio de la nanocrystalización.

VI.2. Metglas.

En el sistema conocido comercialmente como Metglas 2605 SC, se buscaron evidencias de la nanoestructura a través de variaciones importantes en campo coercitivo y permeabilidad, así como de su comportamiento en frecuencia. Las condiciones de tratamiento térmico (150 °C debajo del punto de cristalización y muy encima de la temperatura para considerar sólo relajamiento estructural) así como la magnitud de los cambios en las propiedades macroscópicas ya mencionadas, son características de un material nanoestructurado.

En la figura VI.9 se observa un ciclo de histéresis característico correspondiente a una muestra de Metglas. En cada ciclo de histéresis obtenido para cada tratamiento térmico se calcula el valor de campo coercitivo para seguir su evolución en el tiempo de recocido (375°C a 15, 30, 60 y 120 minutos).

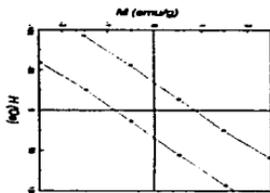
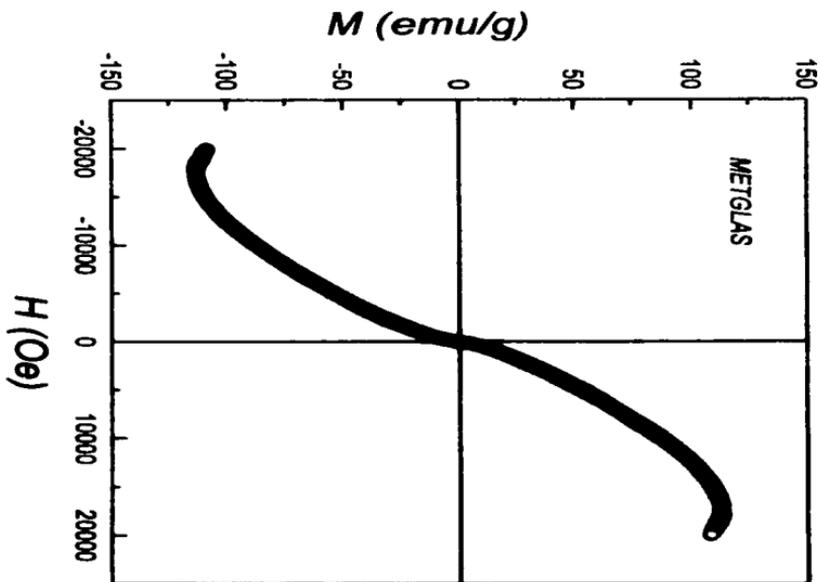


Fig. VI.9 Ciclo de histéresis característico para Metglas 2605 SC. Se muestra en detalle la región donde se destruye el campo coercitivo

En la figura VI.10 se observa la evolución del campo coercitivo en función del tiempo de tratamiento térmico a 375 °C: en la primera parte de la gráfica se registra una disminución continua del valor del H_c que alcanza su valor mínimo a 30 minutos para a continuación presentar una tendencia creciente a tiempos posteriores.

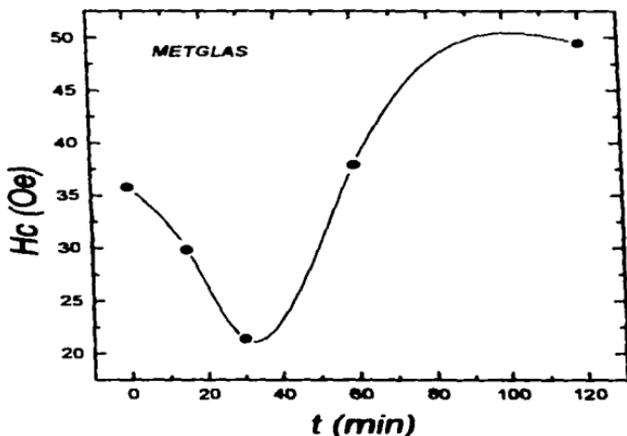


Fig. VI.10. El campo coercitivo en función del tiempo de tratamiento térmico a 375 °C (Metglas).

La notoria disminución de H_c a 30 minutos de recocido es un claro indicio de que la muestra se encuentra en un significativo estado de ablandamiento magnético respecto al material originalmente amorfo, para después endurecerse magnéticamente conforme aumenta el tiempo de recocido.

Por otra parte, la gráfica de permeabilidad en función del tiempo de recocido (Fig.VI.11) confirma el ablandamiento magnético del material como resultado del recocido al presentar el siguiente comportamiento: entre 0 y 30 minutos aumenta de manera sostenida su valor hasta alcanzar su máximo precisamente a 30 minutos de tratamiento térmico para a continuación disminuir paulatinamente conforme transcurre t . Al contrario de H_c , el aumento significativo en la permeabilidad es el que señala un estado de ablandamiento magnético respecto del material originalmente amorfo, en tanto que el endurecimiento magnético se manifiesta a través de la disminución del valor de permeabilidad.

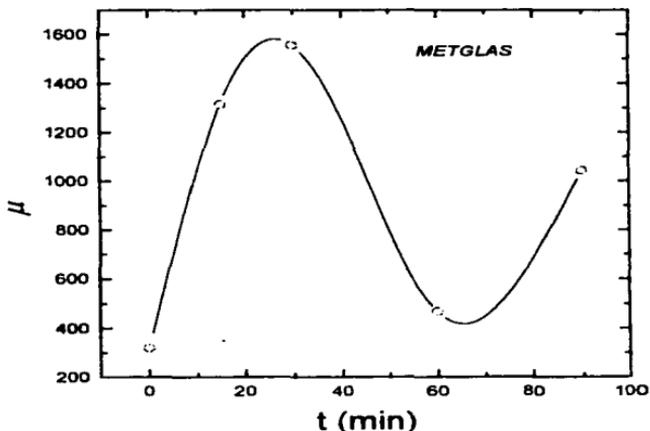


Fig. VI.11. La permeabilidad en función del tiempo de recocido (Metglas).

Los resultados de los experimentos en frecuencia por su parte, se muestran en las figuras VI.12 y VI.13 en las que las gráficas espectroscópicas L_r -log f y L_r -log f manifiestan cambios importantes tanto en la parte imaginaria como en la parte real.

En todos los experimentos realizados, se aplicó al material en cuestión un campo alterno H_{ext} mayor que el campo de propagación (estimado en 29.67 mOe), lo que garantiza que la histéresis se presente en el material (secc. I.6). De esta forma, es posible hacer un seguimiento cualitativo del comportamiento de la histéresis en función del tiempo de tratamiento térmico, lo que a su vez permite discernir estados de ablandamiento-endurecimiento magnético del material: los desplazamientos de pared (responsables de la histéresis, secc.I.6) se facilitan en los materiales suaves y se dificultan en los materiales magnéticamente duros.

En la figura VI.12 se grafica L_r en función de la frecuencia, destacando la aparición de un máximo previo al máximo de la frecuencia de relajamiento, el cual está asociado al comportamiento histerético del material, a su vez relacionado con el estado de ablandamiento ó endurecimiento magnético que tenga el material. Este máximo pasa de aproximadamente $2\mu\text{H}$ en el material amorfo a $7\mu\text{H}$ a 30 min de tratamiento térmico, disminuyendo sensiblemente a tiempos posteriores. Este comportamiento es indicativo de que el material se ha ablandado magnéticamente a 30 minutos de recocido, facilitando la histéresis.

En L_r por su parte, la dependencia con la frecuencia muestra también importantes variaciones al hacerse más pronunciada la pendiente de la primera parte de la gráfica en las muestras recocidas respecto a la inicialmente amorfa. Esta dependencia es nula en ausencia de histéresis (L_r tiene el mismo valor para cualquier frecuencia. Secc. IV.5) y muy sensible a estados de ablandamiento ó endurecimiento magnético del material. Como se observa en la gráfica VI.13, la gráfica más vertical (de mayor pendiente) corresponde a 30 minutos de tratamiento térmico (después de registrar un aumento constante, lo que puede interpretarse como un ablandamiento

magnético constante del material), para después pasar a pendientes sensiblemente menores a tiempos de recocido posteriores (esto es, endurecimiento magnético del material).

Esta secuencia ablandamiento-endurecimiento magnético del material esta estrechamente vinculada con los cambios que ocurren en la microestructura del material. En particular, pueden atribuirse estos cambios en los diferentes parámetros magnéticos a la presencia de la nanoestructura que se forma a partir del recocido hecho sobre la aleación estudiada

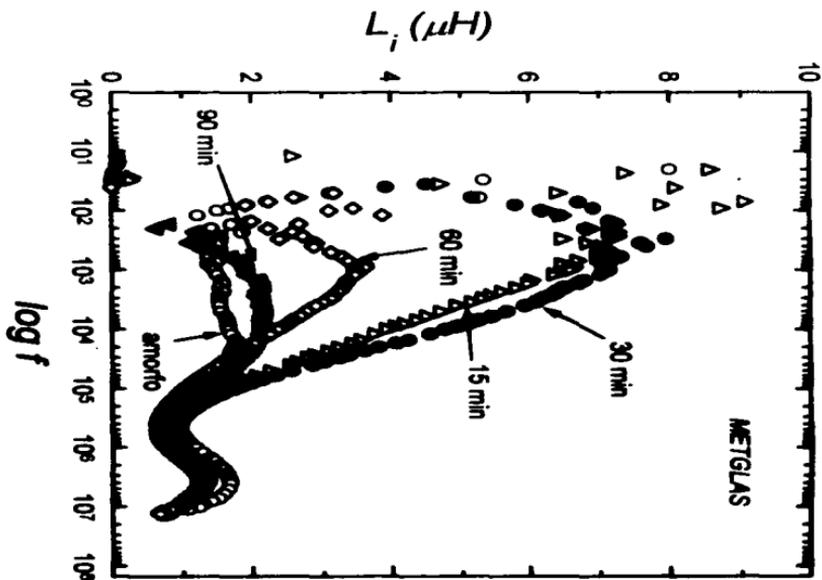


Fig. VI.12. Gráficas L_i - $\log f$, a diferentes tiempos de recocido (Metglas).

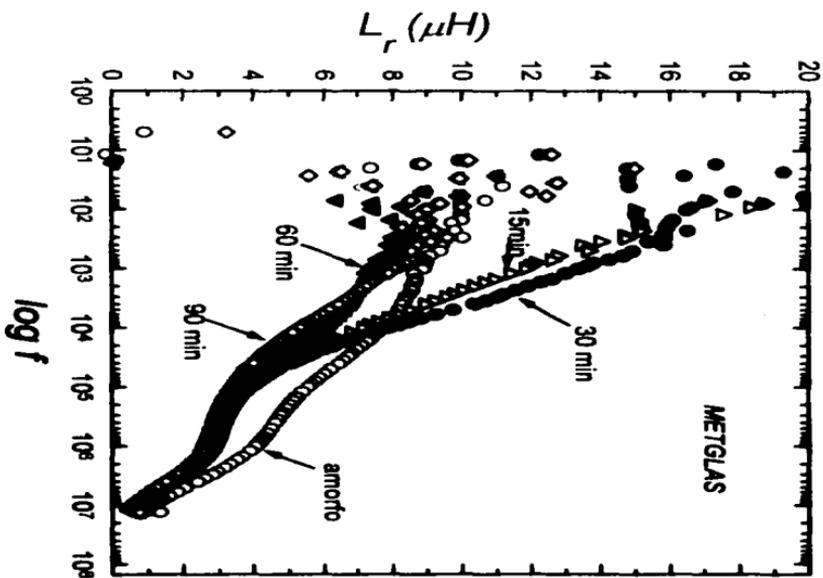


Fig. VI.13. Gráficas L_r - $\log f$, a diferentes tiempos de recocido (Metglas).

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Estos resultados obtenidos en Metglas 2605 SC muestran una clara correlación entre sí, ya que tanto el campo coercitivo como la permeabilidad exhiben variaciones cualitativas (consecuencia del ablandamiento magnético) a los mismos tiempos de recocido, pero de acuerdo a la naturaleza física de cada parámetro.

Los experimentos en frecuencia por su parte (Figs. VI.12, VI.13), señalan cualitativamente variaciones en el comportamiento histerético del material, variaciones que a su vez son resultado del sucesivo ablandamiento magnético del material conforme transcurre el tiempo de recocido. Los tiempos de tratamiento térmico en que se presentan estas fluctuaciones son congruentes con los resultados anteriores, por lo que hay suficientes elementos para atribuir a un origen común estos resultados: la nanoestructura presente en el material debida al tratamiento térmico al que se le ha sujeto. Esta forma de dar seguimiento a las secuencias ablandamiento-endurecimiento magnético de los materiales a través de la histéresis, es novedosa y no se tienen hasta ahora, referencias previas de algún otro trabajo similar.

CAPITULO VII DISCUSION.

Los resultados experimentales muestran variaciones importantes en los diferentes parámetros magnéticos (en función del tratamiento térmico) usados para caracterizar los materiales en estudio; así como diferencias en su comportamiento en frecuencia (también en función del recocido). Estos cambios registrados no ocurren en forma aleatoria, ya que existe una clara correlación entre ellos, lo que permite señalar un origen común de los mismos: la nanocrystalización.

VII.1. *Vitrovac.*

Como se ilustra en las gráficas VI.2, VI.7. y VI.8, existe un endurecimiento magnético del material previo a un ablandamiento importante del mismo. Esta fenómeno se encuentra asociado a los inicios del proceso de nanocrystalización, ya que cuando esta tiene lugar en pleno, los nanocrystalales promedian la anisotropía a cero, dando como resultado un material isotrópico y en consecuencia, blando. Sin embargo, antes de este comportamiento tiene ya lugar la nucleación de los primeros granos, mecanismo que resulta en el efecto contrario: la permeabilidad disminuye y el campo coercitivo aumenta.

Para entender el por qué de este comportamiento del material en los inicios de la nanocrystalización, es preciso suponer que los momentos magnéticos de los granos están acoplados entre sí mediante una interacción de intercambio que tiene lugar a través de la matriz residual amorfa que rodea a los mismos. De esta forma, cuando el material es suave, los momentos magnéticos de los nanocrystalales están acoplados entre sí debido a su cercanía (lo cual implica que tal separación intergranular no excede la longitud de intercambio propia del residuo amorfo), lo que permite el desplazamiento de paredes magnéticas sin dificultad.

Por otra parte, el inicio de la nanocrystalización no se da con la aparición súbita de gran cantidad de granos, sino más bien con la nucleación gradual de los mismos. En este proceso intermedio, la distancia entre granos rebasa la longitud de intercambio característica del residuo amorfo, debido a que hay pocos nanocrystalales y muy separados entre sí, lo que resulta en

momentos magnéticos no acoplados. Al estar desacoplados entre sí, los granos dificultan el movimiento de paredes magnéticas, ya que actúan ahora como centros de anclaje "atorando" el desplazamiento de las mismas, lo que a su vez se traduce en el endurecimiento magnético observado. Conforme transcurre el tiempo de tratamiento térmico, aumenta el número de nanocristales en el material, teniendo como efecto inmediato la disminución de la distancia intergranular y aunado a esto, la posibilidad de que la interacción de intercambio actúe entre granos, resultando así el ablandamiento posterior registrado.

Que el campo coercitivo sea mayor en el material duro que en el material suave es fácil de entender si nos remitimos a la definición de H_c : es el campo necesario para invertir la magnetización en el material. Mayor H_c nos indica más energía para invertir los momentos magnéticos del material, esto es, mayor esfuerzo para desorientar dichos momentos. Decimos entonces que el material es magnéticamente duro.

La permeabilidad por su parte, disminuye en una muestra dura ya que al requerirse mayor campo externo H para conseguir la misma inducción a saturación B_s , el ciclo de histéresis se inclina, afectando el cociente B/H , (esto es, la permeabilidad) de manera que su valor se reduce.

Para entender el comportamiento de la frecuencia de relajamiento (f_x), se hacen las siguientes consideraciones: en un material suave hay pocos puntos de anclaje, lo que propicia paredes magnéticas largas, esto es, distancia entre bordes anclados de pared (d) grande, lo que implica mayor área susceptible de vibrar con las excitaciones de campo externo $H(t)$. Como la anisotropía K a su vez disminuye, hay una disminución de la energía de la pared γ . Entonces, de acuerdo a la ecuación IV.16 se tiene mayor permeabilidad; y según IV.17 y IV.19 menor frecuencia de relajamiento (es una pared más flexible, fácil de deformar). Por el contrario, cuando aparecen muchos centros de anclaje, el material se endurece, lo que disminuye la distancia entre los bordes de pared (d), reduciéndose también el área de pared susceptible de deformación. Aunado a esto, la energía de la pared (γ) también aumenta, por lo que se tiene una mayor frecuencia de relajamiento.

Puede establecerse una analogía entre esta situación y el caso de una cuerda de guitarra que puede cambiar su longitud al presionar los trastes adecuados. Al ser más corta, la cuerda produce un sonido más agudo (de mayor frecuencia), en tanto que si es más larga se escucha lo contrario (sonido más grave, a menor frecuencia).

Teniendo en cuenta la forma de las gráficas espectroscópicas $\mu'' - \mu'$, el circuito equivalente que modela el comportamiento mostrado es el de un arreglo RL (en serie, para la línea vertical) seguido de otro arreglo RL (en paralelo, para el semicírculo).

VII.2. Metglas.

El ablandamiento magnético confirmado (como lo muestran H_c , μ y las variaciones en el comportamiento histerético) del material es atribuible al proceso de nanocrystalización, ya que los recocidos se efectuaron a una temperatura muy por debajo de la temperatura de cristalización (estimada en 550 °C mediante DSC) y muy alta para el relajamiento estructural. Esta nanocrystalización redundó en el abatimiento del valor de la anisotropía K , ya que en el marco del modelo de anisotropía aleatoria, la dependencia $K=K(g)$, (g el tamaño de grano) va como $K \sim g^6$ y como se ve en la siguiente figura:

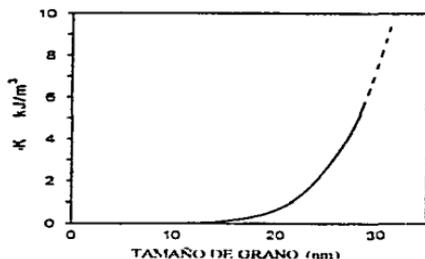


Fig. VII.1. La anisotropía K en función del tamaño de grano (Herzer, G. IEEE Transac. on Mag. 25 (1989) 3327).

entre 10 y 20 nm de longitud, la nanocrystalización ablanda el material al tener $K \sim 0$. En las gráficas VI.10 y VI.11 esta muy clara esta tendencia en el material, ya que se muestra un comportamiento recíproco de H_c y μ en función del tiempo de recocido.

Por otra parte, el comportamiento histerético del material nos da también una idea respecto a si el material es magnéticamente suave o duro, ya que al aplicar un H_{ext} al material superior al campo de propagación, el movimiento de las paredes magnéticas (responsable de la histéresis) es facilitado en un material suave, y dificultado o impedido en uno duro. En las gráficas VI.12 y VI.13 se registran con claridad estas diferencias. En L_r la dependencia con la frecuencia a bajos valores de la misma, es más pronunciada en el material suave que en el duro. Por su parte, en la gráfica de $L_r \cdot \log f$ (Fig. VI.12) es posible detectar procesos de relajamiento como el que ocurre a f_k , en el que las paredes magnéticas ya no siguen las excitaciones de campo $H_{ext}(t)$. En el caso de la histéresis, el desplazamiento de paredes magnéticas varía de acuerdo a que tan suave magnéticamente es el material. Pero este proceso también alcanza una frecuencia a la que ya no es posible para las paredes seguir su desplazamiento a la par de $H_{ext}(t)$, lo que implica la aparición de un primer máximo previo al de la relajación en f_k . La amplitud de este primer máximo en L_r da una idea cualitativa de la suavidad del material.

De esta forma, los resultados obtenidos para $L_r \cdot \log f$ y $L_r \cdot \log f$ permiten confirmar los resultados de permeabilidad y de campo coercitivo, en el sentido de que las variaciones en L_r y L_{rmax} son congruentes con los procesos de endurecimiento y el ablandamiento que presenta el material, resultado a su vez de la nanocrystalización del mismo.

En este caso, el circuito equivalente consiste en un arreglo RL en paralelo para representar la permeabilidad debida a la deformación de pared. Como ya se mencionó (secc. IV.5) la histéresis no tiene equivalente en elementos de circuito simples RL, y en este caso, se empleó la variación del comportamiento histerético con el tratamiento térmico para discernir el ablandamiento magnético del material resultado de la nanocrystalización del mismo.

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES.

En las aleaciones amorfas estudiadas, Metglas Ø 2605 SC ($\text{Fe}_{81}\text{Si}_{13.5}\text{B}_{11.5}\text{C}_2$) y Vitrovac Ø 6025 ($\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Mo}_2\text{Si}_{16}\text{B}_{12}$), el proceso de nanocrystalización se produjo sin necesidad de introducir elementos ajenos a la composición original para iniciar la nucleación ó impedir el crecimiento de grano. Bastó controlar la energía de activación para la cristalización a través de tiempos de tratamiento térmico cortos (para controlar el tamaño de grano) a temperaturas fijas menores a la de cristalización (para evitar la cristalización total del material) y mayores a las necesarias para producir relajamiento estructural.

Las condiciones óptimas de nanocrystalización de la aleación Metglas encontradas fueron: tratamiento térmico de 30 minutos a 375°C en atmósfera inerte.

Se confirma que con la nanocrystalización se obtienen materiales magnéticamente más suaves que los originales amorfos.

En la aleación Vitrovac, ya se había reportado un ablandamiento magnético debido a la nanocrystalización (secc.III.3). Ahora, se encontró un endurecimiento magnético en los inicios de la nanocrystalización, previo al ablandamiento. Este endurecimiento esta íntimamente vinculado a la forma en que el proceso de nanocrystalización tiene lugar.

El uso por primera vez del comportamiento de la histéresis en función del tratamiento térmico como herramienta en la investigación de propiedades magnéticas de materiales, mostró ser de mucha utilidad en la caracterización de estados de ablandamiento ó endurecimiento magnético.

La frecuencia de relajamiento es un parámetro útil en el estudio de materiales magnéticos. Sigue al campo coercitivo en su descripción del desempeño del material y confirma a la espectroscopia de impedancias como una herramienta versátil y poderosa en la caracterización de materiales, ya que ayuda de manera importante a establecer la relación

microestructura-propiedades macroscópicas, esencia del quehacer científico en la ciencia de materiales.

Lista de figuras.

	Pag.
Figura I.1. Curva de Bethe para J_{ex} de materiales de transición.....	6
Figura I.2. Curvas de magnetización para monocristal de hierro.....	7
Figura I.3. Curvas de magnetización para monocristal de níquel.....	8
Figura I.4. Curvas de magnetización para monocristal de cobalto.....	8
Figura I.5. Representación esquemática del origen de la magnetostricción en términos del acoplamiento espinórbita.....	10
Figura I.6. La magnetostricción como función del campo y de la dirección cristalográfica en un monocristal de níquel.....	10
Figura I.7. Reducción de la energía magnetostática debido a la división en dominios magnéticos: a)-b). Eliminación de la energía magnetostática debida a los dominios de cierre: d).....	12
Figura I.8. Modelo de una pared de Bloch de ancho δ_w	12
Figura I.9. Curva de magnetización para una aleación Fe-Ni.....	14
Figura I.10. Curva $B=B(H)$ donde se indican los mecanismos de magnetización en cada intervalo de H.....	16
Fig I.11. Ciclo de histéresis obtenido experimentalmente para una ferrita Ni-Fe. Se indican: Magnetización saturación (M_s), magnetización remanente (M_r), y campo coercitivo (H_c).....	17
Figura II. 1. Diagrama volumen- temperatura. mostrando la rutas de cristalización y transición vítrea.....	20

	Pag.
Figura II.2. Curva volumen-temperatura de un material orgánico en la vecindad de la transición vítrea.....	21
Figura II.3. Calor específico para las formas cristalina, amorfa y líquida de As ₂ S ₃	22
Figura II.4. Variantes de enfriamiento ultrarápido a) interno y externo; b) mediante extracción del fundido, de un crisol o de una barra sólida.....	25
Figura II.5. Ciclos de histéresis con $\lambda_r > 0$ y $\lambda_r < 0$ bajo esfuerzos de tensión σ	30
Figura III.1 . Propiedades magnéticas del sistema Fe _{74.5-x} Cu _x Nb ₃ Si _{13.5} B ₉ como función del contenido de Cu y luego de recocer durante una hora a 764 K (x=0), 843 K (x=1.0), y 833 K (x=1.5).....	34
Figura III.2 .La permeabilidad relativa en función de la frecuencia, para Finemet y otros materiales.....	34
Figura III.3 .Ciclos de histéresis para: A)(Fe-Nb) ₈₃ B ₆ amorfo y B) Nd _{3.5} (Fe- Nb) ₉₃ B _{3.5} nanoestructurado (Hadjipanayis, 1994).....	37
Figura III.4. Campo coercitivo H _c en función de la temperatura de recocido (en cada temperatura, una hora de tratamiento térmico) (Gómez-Polo, 1996).....	37
Figura IV.1. Curvas espectroscópicas para los cuatro formalismos Z, M, A, y e en función de log ω (Macdonald, 1987).....	42
Figura IV.2. Comportamiento espectroscópico ideal de Debye (línea continua) y comportamiento experimental (línea punteada).....	43

Figura IV.3. Representación esquemática del circuito equivalente representativo de la respuesta eléctrica de un material policristalino, con electrodos metálicos en sus extremos(Perea-Bedolla, 1995).....	46
Figura IV.4. Permeabilidad real para la aleación amorfa vitrovac, a distintos H_{ext} aplicados(Irvine, 1991).....	48
Figura IV.5. Permeabilidad compleja para vitrovac 6025.....	49
Figura IV.6. Parte imaginaria de la permeabilidad compleja como función de la frecuencia f y para $H < H_{cr}$	49
Figura IV. 7. Circuito equivalente para modelar permeabilidad rotacional y permeabilidad de pared.....	51
Figura IV.8. Parte real de la Z_c en función de ω	52
Fig. VI.1. Ciclo de histéresis característico para Vitrovac 6025. Se muestra en detalle la región donde se evalúa el campo coercitivo.....	60
Figura VI.2. Gráficas H_c vs tiempo de recocido (vitrovac).....	61
Figura VI.3. Gráficas en el plano complejo L_i vs L_r , a diferentes tiempos de recocido (vitrovac) $T=360^\circ\text{C}$	64
Figura VI.4. Gráficas en el plano complejo L_r-L_i para $T=380^\circ\text{C}$	65
Figura VI.5. Gráficas en el plano complejo L_r-L_i para $T=400^\circ\text{C}$	66
FiguraVI.6. Gráficas espectroscópicas “limpiadas” de vitrovac recocida a 400°C	67
FiguraVI.7. La permeabilidad relativa en función del tiempo de recocido a diferentes temperaturas (Vitrovac).....	68

	Pag.
Figura VI.8. La frecuencia de relajamiento a diferentes temperaturas y en función del tiempo de recocido (vitrovac).....	71
Fig. VI.9 Ciclo de histéresis característico para Metglas 2605 SC. Se muestra en detalle la región donde se distingue el campo coercitivo	73
Figura VI.10. El campo coercitivo en función del tiempo de tratamiento térmico.(Metglas).....	74
Figura VI.11. La permeabilidad en función del tiempo de recocido (Metglas).....	75
Figura VI.12. Gráficas L_r -logf, a diferentes tiempos de recocido (Metglas).....	78
Figura VI.13. Gráficas L_r -logf, a diferentes tiempos de recocido (Metglas).....	79
Figura VII.1. La anisotropía K en función del tamaño de grano (g).....	83

Lista de tablas.

Tabla I.1. Ejemplos de materiales diamagnéticos y paramagnéticos.....	5
Tabla II.1. Propiedades magnéticas de algunos amorfos.....	28
Tabla II. 2. Propiedades magnéticas de aleaciones amorfas para sensores magneto-elásticos.....	31
Tabla II.3. Propiedades de materiales para cabezas magnéticas.....	31

APENDICE A

Unidades en magnetismo. S.I. y c.g.s.

En S.I. :

Parámetro

H : Intensidad de campo magnético

M : Magnetización (momento magnético por unidad de volumen)

I : Intensidad de magnetización. $I = \mu_0 M$, con μ_0 la permeabilidad del vacío. $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$

B : Inducción magnética.

Φ : Flujo magnético. $\Phi = BA$. Con A la sección transversal de área.

χ : Susceptibilidad magnética. $\chi = M/H$

μ : permeabilidad magnética. $\mu = B/H$

μ_r : permeabilidad relativa. $\mu_r = \mu/\mu_0$

En c.g.s.:

Parámetro

H : Intensidad de campo magnético.

M : Magnetización.

Unidades
Ampere/metro (A/m)

Ampere/metro (A/m)

Tesla (T) ó Weber/m²

Tesla (T) ó Weber/m²

Weber (Wb)

Adimensional

Henry/metro (H/m)

Adimensional

Unidades

Oersted (Oe)
 emu/cm^3 .
(emu = 'electromagnetic units'). Si M se expresa como $4\pi M$, la unidad es Gauss (G)

Parámetro	Unidad
σ : Magnetización específica, $\sigma = M/d$. Con d la densidad en g/cm^3	emu/gramo (emu/g)
B : Inducción magnética.	Gauss (G)
Φ : Flujo magnético.	Maxwell.
χ : susceptibilidad magnética	emu/Oe·cm ³
χ_m : susceptibilidad de masa, χ/d Con d la densidad en g/cm^3	emu/Oe·g
χ_M : susceptibilidad molar, $\chi_m W$. Con W el peso molecular	emu/Oe·g·mol
μ : permeabilidad magnética. $\mu = B/H$.	Adimensional.

APENDICE B

Resultados de microscopía electrónica de transmisión. (M.E.T.)

En un trabajo previo (Betancourt, J.I.Tesis. 1994) se realizó un seguimiento de la nanocristalización en Vitrovac a través de M.E.T. En dicho estudio, se obtuvieron las micrografías siguientes:



Muestra amorfa

Muestra con 10 minutos de recocido a 400 C

Tamaño de grano promedio 11 nm





Muestra con 10 minutos de recocido a 400°C
Ejemplo de grano promedio: 22 nm



Muestra con 40 minutos de recocido a 400°C
Ejemplo de grano promedio: 27 nm

BIBLIOGRAFIA.

"Introduction to magnetic materials". B.D. Cullity. 1a. ed. ED. Adison-Wesley. E.U.A. 1972.

"Magnetism, principles and applications".D.C. Craik. 1a. ed. ED. Wiley.E.U.A. 1995.

"Physics of amorphous materials". S. R. Elliot. 2a. ed. ED. Longman Scientific & technical. Inglaterra, 1990.

"Magnetism in the nineties". A. J. Freeman, K.A. Gschneidner. 1a. ed. ED. North-Holland. Holanda, 1991.

"Impedance Spectroscopy". J.R. Macdonald.1a. ed. ED. John Wiley & Sons. E.U.A. 1987.

"Magnetic Ceramics". R. Valenzuela. 1a. ed. ED. Cambridge University Press. Gran Bretaña, 1994.

"Nanostructured and non-crystalline materials". M.Vazquez & A. Hernando. 1a ed. ED.World Scientific. Singapur, 1995.

"The physics of amorphous solids".R. Zallen. 2a. ed. ED. John-Wiley & Sons. E.U.A. 1983.