

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“ESTUDIO DE LA NANOCRISTALIZACIÓN DE ALEACIONES AMORFAS
MEDIANTE RESONANCIA FERROMAGNÉTICA”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERIA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. MIGUEL CHÁVEZ GUTIÉRREZ

Tutor: Dr. Raúl Valenzuela

Mexico, D.F.

2006



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.

“¡Triste época la nuestra! Es más fácil desintegrar
un átomo que un prejuicio”

Albert Einstein

A mi familia por el apoyo recibido para realizar los estudios de maestría.

Al Dr. Raúl Valenzuela por la confianza depositada en mi.

A la Dra. Herlinda Montiel por el esfuerzo que puso en la realización de esta tesis.

Al Dr. Rafael Zamorano y su equipo de trabajo por el apoyo recibido para realizar parte de mi trabajo experimental en el Laboratorio de mediciones magnéticas y biofísica de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional.

Al Dr. Guillermo Alvarez por la enseñanza en la parte experimental.

Al Dr. Israel Betancourt por su apoyo durante la realización de la maestría y por el material empleado en el trabajo.

Al Dr. José Saniger por el apoyo durante mi maestría.

A la Dr. Pilar Gutiérrez por la ayuda en el análisis microestructural.

A los compañeros del laboratorio Manolo, Raúl, Wendy y Sandro.

A mis amigos Janet, Miroslawa, Rodrigo, Gloria, Carlos, Israel, Isela, Diana, Tamara, Thierry, Gabriela, Víctor, Luca, Anderson, Pillar, Marcio, Prince, Maribel, Jocabed, Itze y especialmente a Humberto, los cuales han estado conmigo durante este tiempo en la maestría compartiendo experiencias.

Y a mis alumnos de la EST #114 de los cuales he aprendido lecciones valiosas.

Al CONACYT por el apoyo económico.

INDICE

Índice.....	4
Resumen.....	7
Introducción.....	9
<u>Capítulo 1</u>	
FUNDAMENTOS BÁSICOS	
1.1 Magnetismo.....	12
1.1.1 Momento Magnético.....	13
1.1.2 Campo Magnético y Inducción Magnética.....	14
1.1.3 Magnetización.....	14
1.1.4 Orden Magnético.....	15
1.2 Materiales Diamagnéticos.....	16
1.3 Materiales Paramagnéticos.....	18
1.4 Materiales magnéticamente ordenados	19
1.4.1 Materiales Ferromagnéticos.....	20
1.4.2 Ferrimagnéticos.....	21
1.4.3 Antiferromagnéticos.....	22
1.5 Dominios y Paredes.....	23
1.5.1 Dominios.....	23
1.5.2 Paredes.....	25
1.6 Ciclo de Histeresis.....	26
1.6.1 Campo coercitivo	27
1.7 Energía de intercambio y Anisotropía.....	28
1.7.1 Interacción de intercambio.....	28

1.7.2	Anisotropía Magnética.....	29
1.7.2.1	Anisotropía Magneto-Cristalina.....	30
1.7.2.2	Anisotropía inducida.....	31
1.7.2.3	Anisotropía aleatoria variable.....	32
1.7.2.4	Anisotropía magnética inducida.....	34
1.8	Aleaciones amorfas y nanocristalinas.....	35
1.8.1	Método de preparación de aleaciones amorfas.....	36
1.8.2	Aplicaciones de aleaciones amorfas y nanocristalinas.....	37
	Referencias del Capítulo 1.....	38

Capítulo 2

RESONANCIA FERROMAGNETICA

2.1	Espectroscopias Resonantes.....	39
2.2	Resonancia Ferromagnética.....	40
2.3	Señal a Campo Bajo.....	44
	Referencias del Capítulo 2.....	45

Capítulo 3

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1	Obtención de Aleaciones Amorfas de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{12}\text{Si}_{13}\text{Nb}_4\text{Cu}$....	46
3.1.1	Tratamiento térmico.....	47
3.3	Caracterización Microestructural.....	47
3.2.1	Microscopia de Transmisión (TEM).....	47
3.2.2	Difracción de Rayos X.....	50
3.3	Resonancia Ferromagnética.....	52
3.4	Magnétometría de muestra vibrante.....	56
	Referencias del Capítulo 3.....	58

Capítulo 4

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

4.1 Caracterización microestructural.....59
4.1.1 Microscopia de Transmisión.....59
4.2 Magnetometria de muestra vibrante.....64
4.3 Resonancia Ferromagnética.....67
4.3.1 Respuesta al comportamiento angular en RFM.....69
4.3.2 Deconvoluciones (separación de señales RFM).....77
4.4 Señal a campo bajo.....86
Referencias del Capítulo 4.....90

Capítulo 5

CONCLUSIONES

4.1 Conclusiones.....91

RESUMEN

La presente tesis tiene por objetivo realizar el estudio de desvitrificación en cintas amorfas ricas en Cobalto (Co) mediante Resonancia Ferromagnética. Dichas cintas fueron sometidas a un tratamiento térmico, conociendo que estas presentan un proceso de nanocrystalización en respuesta a los tratamientos térmicos realizados. La finalidad del estudio de desvitrificación es separar el comportamiento magnético de los nanocristales del de la matriz amorfa.

Las cintas de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{12}\text{Si}_{13}\text{Nb}_4\text{Cu}$ preparadas por un método de solidificación ultrarrápida (laminación por rotación o “melt spinning”) son amorfas debido a la alta velocidad de enfriamiento alcanzada (10^6 K/s). Estas aleaciones fueron sometidas a tratamientos térmicos de 5, 10, 15 y 20 minutos a 600 K.

La caracterización fue realizada por microscopía de transmisión (TEM) y difracción de rayos X. Posteriormente se hicieron mediciones de Resonancia Ferromagnética. Estas mediciones consistieron en determinar la evolución de las señales de absorción respecto a los diferentes tratamientos térmicos, por medio de una deconvolución para separar las contribuciones. De acuerdo a este análisis, se encontraron 2 modos de absorción, uno correspondiente a la matriz amorfa y el otro a los nanocristales.

Se determinó que para 10 minutos de tratamiento térmico se presenta un ablandamiento magnético debido al acoplamiento magnético de los nanocristales con la matriz amorfa. Para los tratamientos posteriores, el

crecimiento de tamaño de nanocristal (que se determinó por TEM), hace importante la contribución de la anisotropía magnetocristalina y en consecuencia, se observa un endurecimiento magnético.

Los resultados observados con Resonancia Ferromagnética se confirmaron con la técnica de Magnetometría de Muestra Vibrante, la cual también fue empleada para el análisis del tratamiento térmico de la cinta amorfa.

INTRODUCCION

En 1959 en una conferencia dictada por Richard Feynmann comentó: *"A mi modo de ver, los principios de la Física no se oponen a la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo"*. Es así como el conocimiento humano da mayor importancia a la perspectiva de cómo y con qué observamos la realidad, que a la realidad misma. En palabras de Niels Bohr refiriéndose a la física: *"La física no trata de cómo es el mundo, sino de qué podemos decir sobre el mundo"*[0].

La búsqueda del ser humano por obtener nuevos materiales que puedan satisfacer sus necesidades, lo ha llevado a pensar en materiales que permitan reducir espacio físico. De tal forma que ha trabajado en el desarrollo de la nanotecnología, esto ha sucedido en diversos campos del quehacer humano, desde la creación de pinturas con nanopigmentos hasta nanofármacos que penetren el cuerpo humano y actúen de manera más fácil y rápida. La nanotecnología engloba aquellos campos de la ciencia y la tecnología donde se estudian, sintetizan y utilizan sustancias con tamaño menor a las micras, es decir nanométricas [4].

Los materiales nanocristalinos han sido en los últimos años de gran interés para la comunidad científica e industrial, debido a las propiedades que han presentado y su variedad en aplicaciones tecnológicas, sin olvidar la ventaja de diseñar dispositivos con dimensiones cada vez menores, así como ventajas en sus propiedades por su relación superficie exterior y masa total. En el caso de las propiedades magnéticas, su aplicación principal continúa siendo en los núcleos de transformadores eléctricos debido a las bajas pérdidas de corriente en histéresis magnética en el núcleo y a la alta

permeabilidad magnética que presentan. La industria de los sensores también tiene puestos sus ojos en estos nanomateriales [1].

Para lo anterior es importante conocer ampliamente la dinámica de los espines en presencia de un campo externo; cuando el campo aplicado es igual a 0 hasta el campo de saturación, se presentan procesos de magnetización diferentes como: el abombamiento de pared magnética, el desplazamiento de la pared magnética y la precesión de espin.

En este trabajo se estudiaron aleaciones amorfas ricas en Co. Estos materiales son magnéticamente suaves, caracterizados por tener campos coercitivos pequeños (unidades de Oe). El método de preparación para estas aleaciones amorfas fue la solidificación ultrarrápida, Esta técnica permite la obtención de aleaciones totalmente amorfas o con nanocristales embebidos en la matriz amorfa, dependiendo de las condiciones de preparación de las aleaciones. Las aleaciones amorfas empleadas fueron sometidas a tratamientos térmicos posteriores, con la finalidad de realizar cambios en su estructura, específicamente su devitrificación.

Estudios recientes muestran que al inducir el crecimiento de nanocristales en aleaciones amorfas se pueden mejorar sus propiedades magnéticas, es decir, se puede disminuir su campo coercitivo [1,2,3]. Este trabajo pretende explorar el estudio de estas aleaciones en su proceso de devitrificación, con el objetivo de explicar el cambio en sus propiedades magnéticas en función de la frecuencia, es decir a altas frecuencias (microondas), utilizando la técnica de resonancia ferromagnética, la cual es una técnica muy útil, pues consta de muchas ventajas, como la pequeña cantidad de muestra necesaria para realizar el estudio (1mg), o la cantidad de parámetros que podemos obtener de ella.

REFERENCIAS

- [0] Michael Crichton, "Presa", Plaza and Janes, USA, 2003
- [1] Tesis de Doctorado "Nanocrystalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en Co", H. Montiel, UNAM-IIM, 2004.
- [2] I. J. Betancourt and R. Valenzuela, IEEE Trans. Magn. 33(5), (1997), 3973.
- [3] Tesis de Maestría "Propiedades magnéticas en aleaciones nanoestructurales", J. I. Betancourt, UNAM-IIM, 1997.
- [4] Julia Tagueña, "De la brújula al espin, el magnetismo", Fondo de Cultura Económica, México, 1998.
- [5] P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela, J. T. S. Irvine, J. Appl. Phys, 75 (10), (1994), 6940 – 6942
- [6] C. Gomez-Polo, D. Holzer, M. Multigner, E. Navarro, P. Agudo, A. Hernando, M. Vazquez, H.Sassik, R. Grossinger, Physical Review B, 53 (6), (1996), 3392- 3397

CAPITULO 1

Fundamentos Básicos

1.1 Magnetismo.

El primer material que el hombre conoció como magnético es el mineral sólido llamado magnetita (Fe_3O_4), el cual se encuentra en la naturaleza, fue descubierto por los griegos y posteriormente utilizado en las brújulas, como instrumento de navegación. Lucrecio Caro comienza a estudiar el magnetismo con una teoría de emanaciones basada en la teoría atomista de Epicuro y Demócrito. Desde entonces el hombre ha continuado estudiando el magnetismo, por la importancia de sus aplicaciones (las bobinas de Helmholtz, el galvanómetro, hasta los complicados como la balanza de torsión, los transformadores eléctricos, micro-ondas y computadoras).

Así, desde los descubrimientos de los griegos, los trabajos de Peregrinus (1269 D.C.) y Gilbert (1600 D.C.) los cuales sirvieron para determinar que la tierra es un gran imán. Hasta hombres como; Charles Coulomb, Karl Friedrich Gauss, André Marie Ampère, Joan Baptiste Biot, Michael Faraday, James Clerk Maxwell, Hertz, Ising, Weiss, Zeeman y muchos otros que continuaron estudiando la teoría magnética.

Se sabe que los materiales presentan distintos comportamientos ante un campo magnético, en algunos sus espines son atraídos hacia la dirección en donde el campo es mayor, otros hacia donde disminuye, otros no parecen sentir el intenso campo magnético al cual están sometidos. Esto nos indica la gran variedad de materiales magnéticos que existen. Es conveniente clasificar a los materiales de acuerdo a su comportamiento. Así, los

materiales que sus partículas son repelidas por los imanes son llamadas diamagnéticas, por ejemplo los compuestos orgánicos. Las sustancias que necesitan de campos más fuertes para ser atraídas son llamadas paramagnéticas. Finalmente, las sustancias que se comportan como el hierro y la magnetita en las que sus partículas presentan una atracción son llamadas ferromagnéticas.

1.1.1 Momento Magnético.

El momento magnético de los átomos tiene su origen en las propiedades del electrón en movimiento: el espín de los electrones, el momento orbital angular y el cambio en el momento orbital producido por un campo magnético. Los dos primeros corresponden a una contribución paramagnética, mientras que la tercera a una diamagnética. El momento magnético puede ser expresado (macroscópicamente) como la máxima torca sobre el dipolo magnético (t_{\max}) dividido entre el campo magnético (H)

$\bar{m} = \frac{t_{\max}}{\mu_0 H}$, donde μ_0 es la permeabilidad al vacío. O bien, el momento

magnético de un átomo ó ión (microscópicamente) puede ser representado por:

$$\mathbf{m} = g \hbar J = -g \mu_B J \quad (1.1)$$

Donde $\hbar J$ es la suma de los momentos magnéticos angulares, orbital $\hbar L$ y de espín $\hbar S$. La constante g es la relación entre el momento magnético y el momento angular, conocida como razón giromagnética. En los sistemas electrónicos se define a g como factor de desdoblamiento espectroscópico y a μ_B como el magnetón de Bohr.

1.1.2 Campo Magnético e Inducción Magnética.

Un campo magnético es originado por el movimiento de una carga eléctrica, como el movimiento de los electrones en un alambre. Pensemos en una bobina con n número de vueltas por la cual fluye una corriente eléctrica (I). Se genera entonces el campo magnético H siguiente:

$$H = \frac{nI}{l} \quad (1.2)$$

donde I es la corriente en Amperes y l es la longitud de la bobina en metros. En el SI el campo tiene como unidades al A/m y en el sistema CGS se usan los Oe (Oersted).

La cantidad de líneas de flujo por unidad de volumen es conocido como densidad de flujo o inducción magnética B y es definido como: $B = \mu_0 H$ (en el vacío) mientras que para un material $B = \mu H$ (donde μ es la permeabilidad del material). La unidad en el SI de la inducción magnética es el Tesla (T).

1.1.3 Magnetización.

La magnetización se define como el momento magnético total m por unidad de volumen (V):

$$M = \frac{m}{V} \quad (1.3)$$

Si a un material ferromagnético se le aplica un campo externo (H), los momentos magnéticos individuales se alinean en la dirección del campo externo. Cuando el campo es suficientemente grande, logra que el total de los momentos magnéticos individuales del material estén alineados en la dirección del campo, por lo que decimos que el material está saturado (magnéticamente). Al valor de M al que ocurre esta condición se le denomina Magnetización de saturación (M_S).

La magnetización y el campo magnético contribuyen a la inducción magnética de la siguiente forma:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (1.4)$$

Donde H es el campo magnético aplicado y M es la magnetización.

1.1.4 Orden Magnético

Orden magnético es aquél arreglo en el que se encuentran situados los momentos magnéticos individuales (espines) de un material.

La susceptibilidad (c) es útil para clasificar un material en los diferentes tipos de orden magnético. La susceptibilidad magnética c se define como el cociente entre el Magnetización y el Campo Magnético aplicado:

$$c = \frac{M}{H} \quad (1.5)$$

Así, para sustancias diamagnéticas la susceptibilidad es pequeña y menor que cero ($\chi < 0$) y del orden de -1×10^{-6} . Para materiales paramagnéticos $\chi > 0$. Por último para materiales magnéticamente ordenados como los ferromagnéticos, ferrimagnéticos, etc $\chi \gg 0$.

Otro parámetro importante para clasificar el orden magnético de un material es la permeabilidad relativa, (μ) la cual está definida como:

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (1.6)$$

La susceptibilidad y la permeabilidad se encuentran relacionadas como:

$$\mu = \mu_0(1 + \chi) \quad (1.7)$$

Así, los materiales son clasificados según su orden magnético en Diamagnéticos, Paramagnéticos y Ferromagnéticos.

1.2 Materiales Diamagnéticos.

Existen momentos magnéticos del núcleo que son del orden de 10^{-3} ó más pequeños que el momento magnético de un electrón, por lo que no se toma en cuenta su aportación al momento magnético del material.

Los materiales diamagnéticos son aquellos que no presentan momento magnético neto debido a que todos sus electrones están apareados. Considerando un electrón en una órbita al cual le es aplicado un campo magnético, el movimiento del electrón es equivalente a la corriente

que produce el campo magnético, el flujo a través del anillo induce una fuerza electromotriz (*fem*) de acuerdo a la Ley de Faraday. La *fem* se opone a un cambio en el flujo (Ley de Lenz) lo que conlleva al decremento de la velocidad del electrón y como resultado el del momento magnético. El efecto es reversible, el momento magnético decrece el tiempo que el campo magnético es aplicado. En un circuito desprovisto de resistencia, en un superconductor o en una órbita electrónica dentro de un átomo, la corriente persiste mientras el campo esté presente. El campo magnético producido por la corriente inducida se opone al campo aplicado y el momento magnético asociado con la corriente corresponde a un material diamagnético.

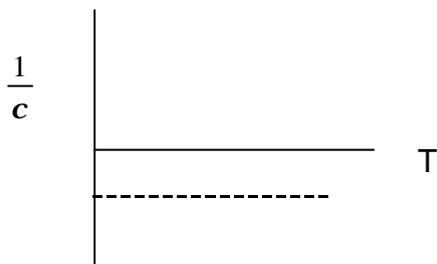


Fig 1.1 Grafica $1/\chi$ en función de la temperatura para un diamagneto.

En la figura 1.1 se presenta la dependencia del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para materiales diamagnéticos, de tal forma estos materiales no presentan cambios en la susceptibilidad al variar su temperatura, la susceptibilidad permanecerá constante. Esta χ adquiere valores típicos de -10^{-6} ; ejemplos de diamagnetos son el cobre, la plata, la alúmina y los superconductores que se consideran como superconductores ideales, pues $\chi = -1$.

1.3 Materiales Paramagnéticos

El paramagnetismo se presenta en materiales como son; elementos de transición, iones que tengan la misma estructura electrónica que los elementos de transición, elementos de las tierras raras y actínidos. La susceptibilidad que presentan es muy pequeña y positiva, sus valores típicos son del orden de 10^{-5} . En estos materiales los momentos magnéticos no interactúan entre sí por lo que requieren de campos muy altos para alinear los momentos magnéticos. En ausencia de campo se orientan en forma aleatoria.

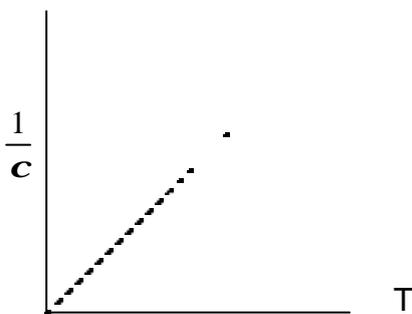


Fig 1.2 Grafica $1/c$ en función de la temperatura para un paramagnético.

En la figura 1.2 se muestra la dependencia del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura. Para estos materiales paramagnéticos se describe una línea recta, en la cual si aumenta la temperatura el inverso aumentará también.

1.4 Materiales Magnéticamente Ordenados.

Las formas en las que se pueden ordenar los momentos magnéticos son las siguientes; ferromagnética, ferrimagnética, antiferromagnética, helicoidal o de forma más compleja. Los ejemplos de éstos son: Los metales de transición como el Fe, Co, Ni, óxidos organometálicos, fluoruros, etc.

1.4.1 Materiales Ferromagnéticos

Un material ferromagnético tiene un momento magnético espontáneo incluso en ausencia de campo magnético; ésto nos dice que los momentos magnéticos de los espines están arreglados en una manera regular. El orden no es necesariamente simple. Los metales de transición como el Fe, Co y Ni, así como sus aleaciones metálicas, presentan orden magnético espontáneo. Estos materiales presentan grandes permeabilidades positivas que pueden llegar a 10^6 .

Si existe una interacción interna que tiende a alinear paralelamente los momentos magnéticos, se tienen un ferromagnético, como se muestra en la figura 1.3

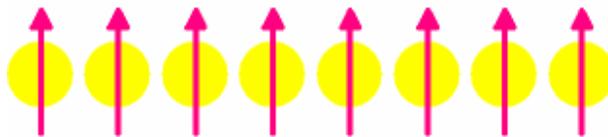


Fig. 1.3 Disposición Ferromagnética

La temperatura de Curie (T_C) es la temperatura por encima de la cual desaparece la magnetización espontánea; se produce así una transición de la fase ordenada ferromagnética ($T < T_C$) a la fase paramagnética desordenada para ($T > T_C$).

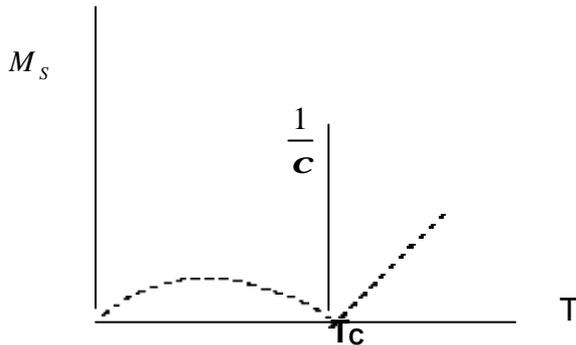


Fig. 1.4 Gráfica $1/c$ en función de la temperatura para un material ferromagnético

La figura 1.4 representa la dependencia del inverso de la susceptibilidad con respecto a la temperatura para $T > T_C$. En la primera parte de la gráfica tenemos el comportamiento ferromagnético (la magnetización de saturación), hasta que alcanza una temperatura crítica (temperatura de Curie T_C), sobre la cual el comportamiento cambia a un estado paramagnético. La figura 1.5 muestra el gráfico de Magnetización en función del cociente de temperaturas, observando que para las condiciones $T < T_C$ se encuentra en una fase ordenada.

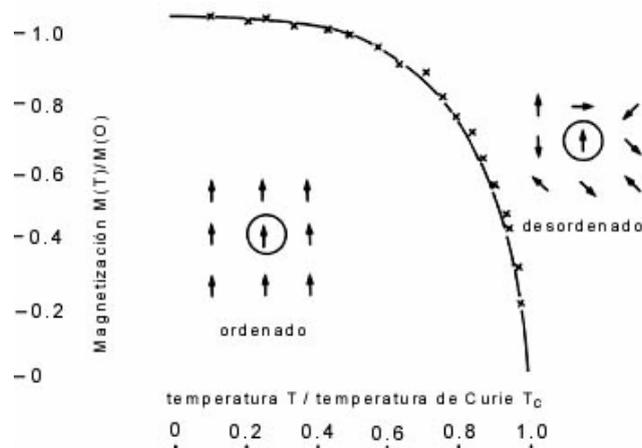


Fig. 1.5 La Temperatura de Curie es el punto que separa la fase ordenada ferromagnética y la fase desordenada paramagnética.

1.4.2 Ferrimagnéticos

Este orden se presenta generalmente en materiales cerámicos. Los momentos magnéticos se orientan antiparalelamente pero no se anulan completamente, por lo consiguiente se tiene una magnetización resultante menor que la de los materiales ferromagnéticos. En la figura 1.6 se muestra un esquema de los espines en disposición ferrimagnética.



Fig. 1.6 Disposición Ferrimagnética

El modelo de esta disposición fue dado por L. Néel con referencia especial a un tipo de óxidos magnéticos llamados ferritas. El término Ferrimagnetismo fue designado originalmente para describir el orden de los

espines de las ferritas y por extensión a la mayoría de las sustancias en las que algunos iones tienen un momento antiparalelo al de los otros iones. Muchos ferrimagnéticos son aislantes eléctricos.

La ferrita tiene la estructura espinela, la cual se ilustra en la figura 1.7. Una característica notable de las espinelas es que favorecen una alineación antiparalela de los espines presentes en la interacción.

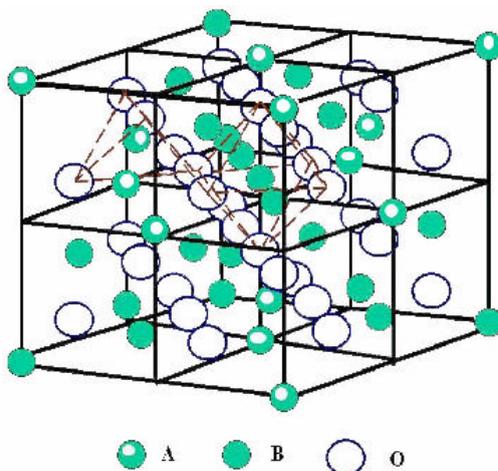


Fig. 1.7 Espinela, donde A corresponde a un ion divalente, B a un metal de transición (ion trivalente) como el Fe y O a oxígenos.

1.4.3 Antiferromagnéticos

En un antiferromagnético los espines se disponen antiparalelamente, lo que da un momento magnético resultante igual a cero por debajo de la temperatura de Néel. El ordenamiento antiferromagnético es un caso especial del ferrimagnético, donde las subredes A y B tienen la misma magnetización de saturación. En la figura 1.8 se presenta la disposición antiferromagnética.

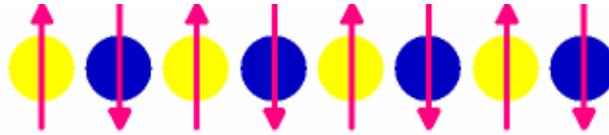


Fig. 1.10 Disposición Antiferromagnética

Ejemplos de materiales antiferromagnéticos son: Cr, Mn, MnO y NiO.

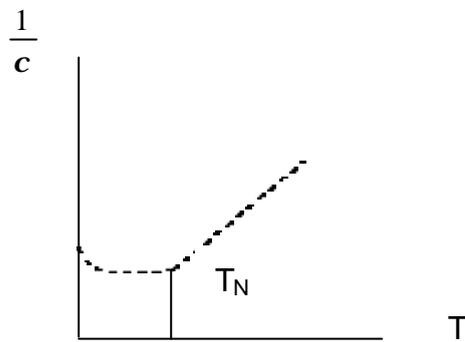


Fig 1.9 Grafica $1/c$ en función de la temperatura para un antiferromagnético.

En la figura 1.9 se muestra la dependencia entre la susceptibilidad y la temperatura para un antiferromagnético, después de la temperatura de Néel, el material tiene un comportamiento paramagnético.

1.5 Dominios y paredes

1.5.1 Dominios

A temperaturas inferiores a la temperatura de Curie, los momentos magnéticos de un sólido ferromagnético están prácticamente alineados, a una escala microscópica. Sin embargo, macroscópicamente el momento

magnético puede ser inferior a la magnetización de saturación y puede ser necesario aplicar un campo magnético exterior para saturar la muestra; ésto se presenta tanto en monocristales como en policristales.

Weiss explicó este comportamiento suponiendo que las muestras reales se componen de un gran número de pequeñas regiones llamadas dominios, en cuyo interior la magnetización local está saturada. La dirección de magnetización no es la misma en los diferentes dominios. En la figura 1.10 se muestra esquemas de la formación de dominios magnéticos.

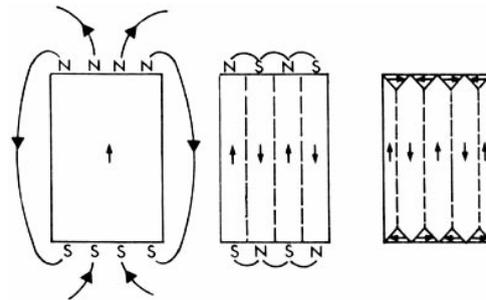


Fig. 1.10 Formación de dominios

La estructura de los dominios tiene siempre su origen en la posibilidad de disminuir la energía de un sistema pasando de una configuración saturada de energía magnética (magnetostática), a otra configuración de dominios con energía menor.

La respuesta magnética de un material magnético sometido a la acción de un campo magnético externo puede suceder mediante dos procesos diferentes: en campos aplicados débiles, el volumen de los dominios que están favorablemente orientados con respecto al campo crece con respecto a los que están desfavorablemente orientados; en campos

aplicados intensos la magnetización gira tratando de orientarse paralela al campo.

1.5.2 Paredes

Una pared es la capa de transición que separa dos dominios magnéticos adyacentes, magnetizados en direcciones diferentes. La variación completa de la dirección del espín no ocurre por un salto discontinuo a través de un solo plano atómico, sino que tiene lugar de forma gradual sobre un gran número de planos atómicos. La energía de intercambio es menor cuando la variación se reparte sobre un gran número de espines.

La pared se haría más ancha sin límite si la energía de anisotropía (ver pág. 27) no interviniera par limitar el espesor de la capá de transición. Los espines dentro de la pared tienen direcciones muy diferentes entre si. Es decir como observamos en la figura 1.11, Δs lo denominaremos como el ancho de la pared y este puede aumentar o disminuir dependiendo la relación entre la anisotropía y la energía de intercambio.

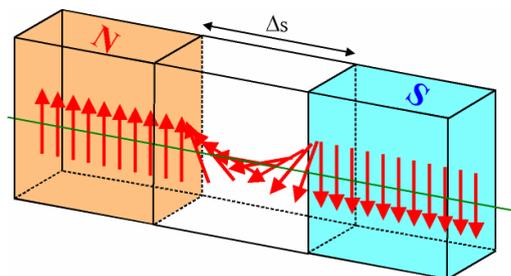


Fig. 1.11 Paredes Magnéticas

1.6 Ciclo de Histéresis.

Una curva de magnetización es producto de los procesos de magnetización. La forma en que se comportan los dominios magnéticos con el campo aplicado cuando este último es variado desde campos positivos hasta campos negativos, da como resultado un ciclo, el ciclo de histéresis. En esta curva se pueden distinguir tres mecanismos de magnetización:

- a) Deformación reversible de paredes magnéticas, (o abombamiento). Este proceso ocurre sin el desplazamiento de la pared, es decir la pared se encuentra anclada y se presenta una deformación elástica. Este proceso es reversible y presenta una permeabilidad constante (permeabilidad inicial). En el ciclo de histéresis se representa en la región inicial lineal. El final de esta región es conocido como campo crítico o campo de propagación.
- b) Desplazamiento de pared. Este proceso se realiza cuando el campo aplicado es mayor al campo crítico, como respuesta la pared presenta un desplazamiento. Los dominios en dirección del campo aplicado crecen con la disminución de los otros. El campo crítico depende de los defectos del material (dislocaciones, fronteras de grano, defectos puntuales, porosidades y superficies), que obstaculizan el movimiento de la pared.
- c) Rotación de espines. Una vez saturado el material, todos los dominios se encuentran reorientados en la dirección del campo aplicado.

En la figura 1.12 se presenta el desarrollo de los procesos anteriores en el ciclo de histéresis, comenzando con la deformación al aumentar el campo, continuando con el desplazamiento de paredes magnéticas, para continuar con el aumento del campo hasta llegar a un punto donde ocurre el proceso de rotación.

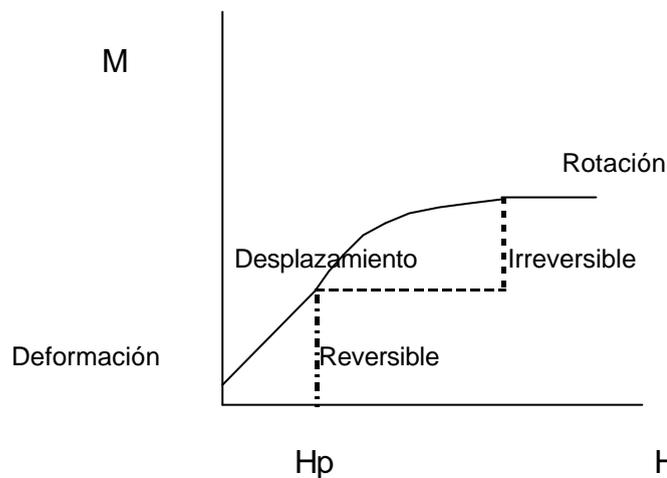


Fig.1.12 Magnetización en función del Campo Magnético.

1.6.1 Campo Coercitivo

El campo coercitivo (H_c) es el campo necesario para reducir a cero la inducción B , en una curva B - H . Es la propiedad más sensible a la microestructura que caracteriza a los materiales ferromagnéticos. Cuando un material se magnetiza fácilmente presenta campos coercitivos muy pequeños. A estos materiales se les denomina como materiales magnéticos suaves. Por otro lado, los materiales con H_c grandes son materiales magnéticamente duros o imanes permanentes que requieren de campos magnéticos muy altos para cambiar su estado de magnetización. En la figura

1.13 podemos observar el punto donde se encuentra el campo coercitivo (H_c), la magnetización de remanencia (M_r), la parte que parte del centro de la gráfica corresponde a la figura 1.12 en un ciclo de histéresis (M-H).

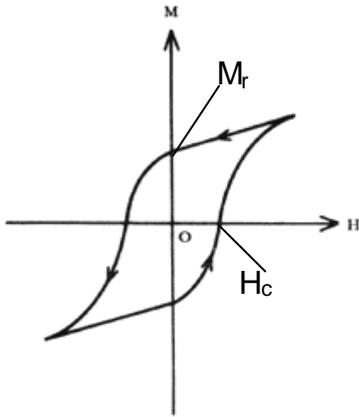


Fig. 1.13 Histéresis Magnética

1.7 Energía de Intercambio y Anisotropía

1.7.1 Interacción de Intercambio

Al considerar que existen interacciones entre los momentos magnéticos, se debe considerar también la existencia de la energía de intercambio. Esta tiene su origen en la mecánica cuántica como resultado de la interacción del espín con sus vecinos cercanos. El campo efectivo producido por dicha interacción es muy grande (del orden de 10^7 Oe).

La energía de intercambio está descrita por la siguiente ecuación [6]:

$$E_{ex} = 2J_{ex} \vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 = -2J_{ex} s_1 s_2 \cos \mathbf{q} \quad (1.8)$$

Donde \mathbf{q} es el ángulo entre los espines, \vec{s}_1, \vec{s}_2 y J_{ex} es la integral de intercambio. Para $J_{ex} > 0$, la energía mínima da origen al orden ferromagnético; para $J_{ex} < 0$, la alineación de los espines es antiparalela para minimizar la energía.

1.7.2 Anisotropía magnética

La anisotropía magnética está determinada por la variación de la energía interna en función de la dirección de la magnetización. La dirección en la cual se alinean los momentos magnéticos espontáneamente se denomina dirección fácil. El campo necesario para desviar los momentos magnéticos a 90° de la dirección fácil es llamado Campo de anisotropía (H_k). Existen distintos tipos de anisotropía:

1.7.2.1 Anisotropía magneto-cristalina.

En un cristal ferromagnético existen las direcciones de fácil magnetización. La energía que orienta la magnetización en dichas direcciones fáciles recibe el nombre de energía anisotrópica magneto-cristalina.

La anisotropía magnetocristalina proviene de la orientación de los orbitales d o f que está acoplada con la red cristalina, lo que da direcciones preferenciales determinadas por la simetría del cristal. En materiales con

estructura hexagonal, los cuales presentan una simetría axial, la ecuación de la energía de anisotropía se escribe de la siguiente forma:

$$E_A = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^4 \theta + K_3 \text{sen}^4 \theta \cos^4 \phi + \dots \quad (1.9)$$

Donde K_n con $n = 1, 2, 3, \dots$ son las constantes de anisotropía, θ es el ángulo entre la magnetización y el eje c y ϕ es el ángulo azimutal. El signo de K_n dependerá del eje de fácil magnetización.

En los materiales ferromagnéticos cristalinos las energías de intercambio y magnetocristalina locales determinan la anisotropía macroscópica total del material. En materiales amorfos no se presenta la anisotropía magnetocristalina debido a la ausencia de arreglos cristalinos, sin embargo presenta una anisotropía inducida y una distribución de anisotropía aleatoria. Herzer [7] presenta este modelo en materiales amorfos, posteriormente realiza adecuaciones para emplearse en aleaciones nanocristalinas.

1.7.2.2 Anisotropía de forma.

La anisotropía de forma o anisotropía magnética dipolar es producida por las interacciones magnetostáticas. Estas interacciones dependen en mayor medida de la forma de la muestra. La anisotropía de forma llega a ser importante en películas y cintas delgadas donde se producen alineamientos de momentos magnéticos en planos. En estos casos se considera que la energía de anisotropía de forma está dada por [8]:

$$E_{KS} = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \cos^2 \theta \quad (1.10)$$

Donde M_s es la magnetización de saturación para la capa, y θ ángulo respecto al plano normal. La energía de anisotropía de forma es minimizada a un ángulo de 90° en el cual se encuentran los momentos en el plano de la capa. Un ejemplo de esto sería una barra o cinta con una longitud mucho mayor que sus otras dimensiones.

1.7.2.3 Anisotropía inducida

En los materiales ferromagnéticos amorfos es posible inducir anisotropías magnéticas (nivel macro) por medios como: tratamiento térmicos, campos magnéticos externos, aplicación de una tensión mecánica, o combinación de los anteriores. Estas anisotropías son generalmente uniaxiales.

La anisotropía inducida con un campo magnético consiste en el ordenamiento de los momentos magnéticos por efecto del campo aplicado y de la temperatura de tratamiento (menor a la Temperatura de Curie del material) para minimizar la energía magnética del sistema. Esta anisotropía tiene carácter de reversible, mediante un tratamiento térmico posterior.

La anisotropía inducida con tensión esta relacionada con las propiedades magnetoelásticas de los materiales y presentan dos contribuciones; la anelástica de carácter reversible con un tratamiento térmico posterior y la plástica de carácter irreversible [18].

1.7.2.3 Anisotropía Aleatoria Variable.

Esta anisotropía se emplea para estudiar los materiales amorfos ferromagnéticos y los materiales nanocristalinos. El modelo fue introducido en 1978 por Alben [10-12]. Éste sugiere que el tamaño de los cristales inmersos en la matriz amorfa promedia a cero tanto a la anisotropía como el campo coercitivo [11], lo que origina las propiedades magnéticas suaves de las aleaciones amorfas.

Las propiedades magnéticas de granos pequeños dentro de una matriz amorfa dependen fuertemente de la energía de anisotropía magnética local y de la energía ferromagnética de intercambio. Para granos más grandes será la anisotropía magnetocristalina quien definirá las propiedades magnéticas. La división entre los dos cosas está dada por la siguiente ecuación:

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{K_1}} \quad (1.11)$$

Donde A es la constante de intercambio, K_1 es la constante de anisotropía, y L_{ex} es la longitud de intercambio.

Cuando los valores de tamaño de grano son considerados suficientemente pequeños, del orden de L_{ex} o inferiores, se aplica el modelo de anisotropía aleatoria variable. A continuación se muestra el esquema que representa el modelo (Fig. 1.15).

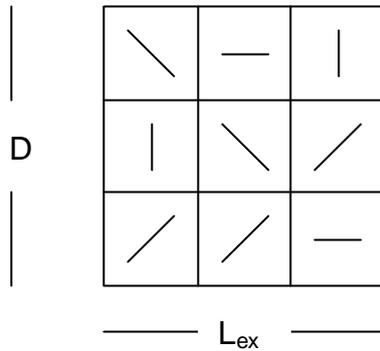


Fig. 1.15 Representación del modelo de anisotropía aleatoria variable.

$$N = \left(\frac{L_{ex}}{D} \right)^3 \quad (1.12)$$

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{N}} \quad (1.13)$$

El esquema representa la conjunción de granos de tamaño D con una anisotropía magnetocristalina K_1 , orientada aleatoriamente. La anisotropía efectiva afecta el proceso de magnetización del promedio de N granos con volumen ($V=L_{ex}^3$); los granos estarán en algunas direcciones fáciles determinadas por las fluctuaciones estadísticas y en consecuencia la densidad de anisotropía estará determinada por la amplitud de fluctuaciones de la energía de anisotropía de los granos.

$$\langle K \rangle = \frac{K_1}{\sqrt{N}} = K_1 \left(\frac{D}{L_{ex}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.14)$$

$$L_{ex} = \sqrt{\frac{A}{\langle K \rangle}} \quad (1.15)$$

$$\langle K \rangle = \frac{K_1^4}{A^3} D^6 \quad (1.16)$$

La última ecuación nos dice que el tamaño de grano tendrá que ser mucho menor que la longitud de intercambio. De lo contrario será la anisotropía magnetocristalina quien controle el proceso. Si el tamaño de grano aumenta, la cinta se hará menos suave. Las siguientes ecuaciones muestran la dependencia de las propiedades magnéticas más representativas para materiales magnéticos suaves.

$$H_c = r_c \frac{\langle K \rangle}{J_s} = r_c \frac{K_1^4 D^6}{J_s A^3} \quad (1.17)$$

$$m_i = r_c \frac{J_s^2}{m_0 \langle K \rangle} = r_c \frac{J_s^2 A^3}{m_0 K_1^4 D^6} \quad (1.18)$$

Donde μ_i es la permeabilidad inicial, μ_0 permeabilidad en el vacío, r_c es la densidad de carga y J_s es la energía de intercambio.

1.7.2.4 Anisotropía Magnética Inducida

La anisotropía inducida con un campo magnético, consiste en el ordenamiento de los momentos magnéticos en una dirección fácil preparada por el campo aplicado a materiales que sufrieron un tratamiento térmico a una temperatura menor de la temperatura de Curie del material, lo que minimiza así la energía del sistema. Tiene un carácter reversible y puede disminuirse por un tratamiento térmico posterior. La anisotropía inducida también puede ser producida por extrusión o laminación. Este tipo de anisotropía generalmente es uniaxial [13].

1.8 Aleaciones amorfas y nanocristalinas.

Los nanocristales son aquellos materiales que están formados por cristales de tamaño 10^{-9} m.

Las combinaciones de metales conocidas como aleaciones mejoran alguna propiedad o permiten una mejor combinación de propiedades. Cuando a un metal se añade un segundo elemento hay que tomar en cuenta una nueva variable termodinámica, la composición, pues el material contiene entonces más de un componente. Si a un material puro sólido se introducen átomos de otra sustancia por algún medio, los átomos de ambos tipos se ajustarán en un arreglo atómico hasta alcanzar el equilibrio termodinámico.

Las aleaciones amorfas no tienen un orden de largo alcance, lo cual las hace diferentes de los materiales cristalinos. El amorfo se encuentra en un estado metaestable separado del estado base termodinámico por una barrera de energía ΔE . El tamaño de ésta da una idea cuantitativa de la estabilidad del estado. Cuando un estado metaestable es sometido a altas temperaturas, se convierte irreversiblemente en un sólido cristalino, con una o más fases cristalinas y/o fases amorfas.

Algunas aleaciones magnéticas amorfas tienen propiedades de materiales magnéticos suaves. Debido a la falta de periodicidad estructural las paredes magnéticas en estos materiales se desplazan con facilidad lo que origina campos coercitivos muy bajos. Las aleaciones de metales de transición-metaloides son las más explotadas por sus características (alta magnetización de saturación, alta permeabilidad y mínima anisotropía)

debidas a la baja presencia de defectos cristalinos. A esto se añade sus excelentes propiedades mecánicas como; alta dureza y resistencia a la fractura. Estos materiales tienen puntos de Curie por arriba de 800°C.

Clasificación de aleaciones amorfas por su composición.

- a) Aleaciones base Fe, (tipo Finemet) con valores altos de M_s (1.7-1.75 T).
- b) Aleaciones base Co, (tipo Vitrovac) con permeabilidades altas y campos coercitivos bajos ($M_s = 0.5-0.8T$).

1.8.1 Métodos de preparación de aleaciones amorfas.

Existen diferentes métodos de preparación de aleaciones amorfas. Los métodos a utilizar dependen del tipo físico de muestras que se requiere, como películas delgadas (método de preparación sputtering), hilos, etc. Para el presente trabajo, se utilizaron cintas, por lo que el método de fabricación que se utilizó es el conocido como solidificación ultra-rápida.

La solidificación ultra-rápida consiste en inyectar el material fundido sobre un disco de cobre, el cual tiene un movimiento giratorio con alta velocidad tangencial (típicamente >40 m/s). La transferencia de calor en el disco de cobre así como el momento angular debido a la rotación, produce rapidez de enfriamiento de 10^6 K, lo que resulta en materiales amorfos o nanoestructurados (es decir materiales policristalinos con tamaño promedio de grano < 60 nm) dependiendo de esta variable (rapidez de enfriamiento).

1.8.2 Aplicaciones de las aleaciones amorfas y nanoestructuradas.

Existe un doble interés en el fenómeno magnético de las aleaciones. Primero por que los materiales magnéticos comerciales como los transformadores de hierro son usados en la industria y se necesitan para minimizar pérdidas por calor; segundo por que el magnetismo explica muchos aspectos de la estructura de la materia.

En materiales nanoestructurados los granos reducidos pueden aumentar la resistencia al esfuerzo, la fatiga y la fractura, en consecuencia sus aplicaciones van desde las que están hechas base Fe para estructuras pasando por las aleaciones base Al en problemas de corrosión, hasta las aleaciones base Cu con características superconductoras. En el caso de los amorfos, se presentan altas resistividades eléctricas, altos límites elásticos y alta resistencia a la corrosión. Una aplicación que requiere de esas propiedades magnéticas y mecánicas son los sensores magnetoelásticos y transductores. Existe un gran interés por estudiar aleaciones compuestas por materiales magnetoelásticos especiales que tengan aplicaciones en sellos metalo-vidriosos, tubos de guía de onda, etc. Otras aleaciones como las Ni-Pt (que es cristalina), y las Fe-B muestran una gran potencialidad para aplicaciones como las anteriores.

Actualmente, las aleaciones de este tipo son las mas explotadas para aplicaciones magnéticas [20] debido a que son ferromagnéticamente suaves, esto es, poseen bajo coercitivo (H_c), alta magnetización a saturación , alta permeabilidad y mínima anisotropía. Estas cualidades son resultado de la ausencia de defectos cristalinos o fronteras de grano que dificultan el movimiento de las 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.

REFERENCIAS

- [0] Cullity, "Introduction to magnetic materials", 1972
- [1] Julia Tagueña, "de la brújula al espin, el magnetismo", Fondo de cultura económica, 1998.
- [2] Tesis de Doctorado "Nanocrystalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en Co", H. Montiel, UNAM-IIM, 2004.
- [3] David Jiles, "Introduction to Magnetism and Magnetic Materials", Ed. John Wiley and Sons, New York, 2000.
- [4] Tesis de Maestría "Propiedades magnéticas en aleaciones nanoestructurales", J. I. Betancourt, UNAM-IIM, 1997.
- [5] Valenzuela R, "Magnetic Ceramics", Ed. Cambridge, 1994.
- [6] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", Ed. John Wiley and Sons, New York, 1996.
- [7] G. Herzer, IEEE Trans Magn., 26, 1397, 1990
- [8] M.T. Johnson. Rep. Prog. Phys., **59**:1409, 1997
- [9] Tesis de Doctorado, "A Mössbauer Spectroscopy and Magnetometry Study of Magnetic Multilayers and Oxides", J. Bland, Department of Physics, University of Liverpool , 2002
- [10] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. 25, 3327, 1989
- [11] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. 30, 4800, 1994
- [12] G. Herzer, Physica Scripta, T49, 307, 1993
- [13] O.V. Nielsen and R. Hiltzinger, Solid State Communication, 35, 1980
- [14] R.S. Biasi, M.L.N. Grillo, FMR study of crystallization in the amorphous alloy $\text{Co}_{69}\text{Fe}_4\text{Ni}_1\text{Mo}_2\text{B}_{12}\text{Si}_{12}$ (Metglas 2705M), Journal of alloys and compounds, 1998
- [15] Askeland Donald R. "Ciencia e ingeniería de materiales", 1994
- [16] Callister W. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales", 2000
- [17] Levine. "Fisicoquímica", 1991
- [18] H. Fujimori, and T. Masumoto, Mtrnas. Japan, Inst. Metals, 17, (1976), 75.
- [19] O. V. Nielsen and H. R. Hiltzinger, Solid State Communication, 35, (1980) 281
- [20] H. Warlimont, R. Boll: J. Mag. Mag. Mater. 26, 97 (1982).

CAPITULO 2

Resonancia Ferromagnética

2.1 Espectroscopías resonantes.

La mayoría de la información sobre los niveles de energía de los átomos y las moléculas provienen de las técnicas espectroscópicas. Estas realizan el estudio de la absorción y emisión de radiación electromagnética por la materia. El estudio de las propiedades magnéticas en función de la frecuencia es importante debido a sus aplicaciones tecnológicas.

El tratamiento mecano-cuántico del problema muestra que el espín de un átomo en el estado estacionario m , expuesto a la radiación electromagnética puede absorber un fotón de frecuencia ν y originar una transición a un estado de energía superior n si la frecuencia de la radiación cumple $E_n - E_m = h\nu$. Sabemos que la energía en radiaciones de microondas está asociadas a movimientos de rotación en los espines. Son estas últimas (las transiciones rotacionales) a quienes corresponde la absorción en la región de microondas [1].

De un espín podemos decir que puede actuar como un pequeño imán. Las propiedades magnéticas del espín pueden ser descritas en términos del momento magnético \vec{m} . En algunas espectroscopías se varía la frecuencia de la radiación electromagnética incidente, hasta observar un máximo de absorción en una frecuencia dada.

La espectroscopía de resonancia ferromagnética observa transiciones entre los niveles de energía mecano-cuánticos del momento magnético del espín de un electrón desapareado en presencia de un campo externo. Un electrón tiene números cuánticos de momento angular de espín $s = \frac{1}{2}$ y $m_s = +1/2$ y $-1/2$. La mecánica cuántica relativista y los experimentos muestran que el valor de g (constante giromagnética) para un electrón libre es $g_e = 2.0023$.

En un material ferromagnético existe una fuerte atracción entre el espín y sus vecinos, de manera que se alinean unos con otros (interacción de intercambio). A 0 K todos los espines están alineados paralelamente produciendo así la magnetización de saturación (M_s). Un momento magnético al que se le aplica un campo magnético H constante realiza un movimiento alrededor de la dirección de éste (precesión) de frecuencia igual a γH donde γ es la constante giromagnética. Para intensidades de campo de cientos de Oe (oersted), la frecuencia de precesión se encuentra en el rango de las microondas, el proceso es llamado “modo uniforme de precesión”, cuando los espines procesan al unísono.

2.2 Resonancia Ferromagnética.

Cuando el momento magnético total de un material precesa alrededor de la dirección del campo magnético, la energía de un campo transversal de microondas se está absorbiendo. Si esta frecuencia es igual a la frecuencia de precesión se presenta una resonancia ferromagnética. La resonancia ferromagnética cumple con las siguientes características:

- a) La permeabilidad transversal es muy grande debida a la magnetización del material ferromagnético en un campo estático
- b) La forma de la muestra tiene una importancia debido a los factores de desmagnetización.
- c) En algunos casos el acoplamiento de intercambio entre los espines tiende a suprimir las contribuciones dipolares en el ancho de línea, por lo cual el ancho de línea en resonancia ferromagnética tiende a ser esbelto [8].
- d) El efecto de saturación se presenta a valores bajos de potencia de absorción.

La siguiente ecuación describe la dinámica de RFM:

$$\frac{dM}{dt} = \mathbf{g}(M \times H_{eff}) + \text{Amortiguamiento} \quad (2.1)$$

Donde M es la magnetización y H_{eff} es el campo magnético efectivo; este incluye el campo magnético aplicado (H_{DC}) y otros campos como: campo de anisotropía (H_K), Campo de desmagnetización (H_D), Campo de interacción de intercambio (H_J) y otros. Sin embargo, para este trabajo solo utilizaremos los anteriormente señalados.

$$H_{eff} = H_{DC} - H_I$$

$$H_I = -H_K + H_D + H_J \quad (2.2)$$

$$H_{eff} = H_{DC} + H_K + H_D + H_J$$

El amortiguamiento generalmente puede ser despreciado para este modelo, recordemos que este parámetro proviene de la ecuación de

Landau-Lifschitz-Gilbert. Este amortiguamiento se debe al intercambio de energía entre una onda con velocidad de fase u_0 , y los espines con velocidad de fase próxima a u_0 o sea, que están en resonancia. Las partículas con velocidad un poco menor que u_0 serán aceleradas por el campo eléctrico de la onda, es decir, ganarán energía de la onda, mientras que las partículas con velocidad un poco mayor a u_0 serán desaceleradas por el campo eléctrico, es decir, van a ceder energía a la onda [2].

La demostración matemática del amortiguamiento de Landau es bastante compleja e involucra la evaluación de integrales de superficie, pero existe una interpretación física que, a pesar de no ser exacta, facilita enormemente la visualización de este fenómeno.

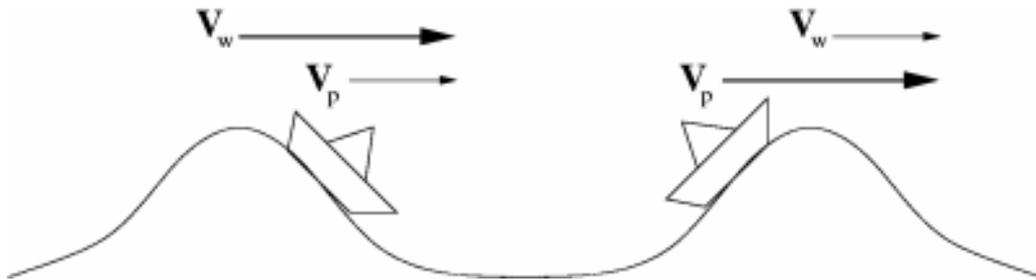


Fig.1 Ejemplo sobre el amortiguamiento de Landau

Podemos imaginar a las ondas (tipo Langmuir) como olas en el mar, y las partículas como barcos, desplazándose en la misma dirección que las olas. Un barco que se desplace por el agua a una velocidad un poco menor que las olas eventualmente será empujado por una de ellas (gana energía), mientras un barco que se desplace un poco más rápido que una ola (tal vez braceando recostado en su tabla, tratando de alcanzar la ola) va a "empujar" la ola (o sea le, transfiere energía).

Obsérvese que sólo los barcos participan en esta interacción de energía con la ola, ya que poseen una velocidad cercana (un poco menor o mayor) a la ola (partículas resonantes). Una pelota flotando en el agua subirá y bajará siguiendo la forma de la ola, sin existir intercambio neto de energía (ni gana ni pierde). Lo mismo ocurre con una lancha desplazándose velozmente por el agua.

Para el caso que nos ocupa la ecuación Landau-Lifschitz-Gilbert es:

$$\text{Amortiguamiento} = \left(\frac{\mathbf{a}}{M_s} \right) \left(M \times \frac{dM}{dt} \right) \quad (2.3)$$

Donde M_s es la magnetización de saturación y \mathbf{a} es la constante de amortiguamiento de Gilbert [3]. Este amortiguamiento causa una precesión amortiguada del momento magnético alrededor del campo a la frecuencia ω_0 .

En RFM, la muestra se sujeta a un campo de microondas de frecuencia a 9.1 GHz (banda X) en presencia de un campo magnético de magnitud variable. A cada valor de campo se mide la potencia absorbida por la muestra. Esta tiene uno o más mínimos o máximos, lo que corresponde a los modos de resonancia. El campo al que ocurre se le denomina campo de resonancia (H_{RES}).

La frecuencia de resonancia ferromagnética (modo uniforme) bajo un campo aplicado H_0 es [4] :

$$\omega_0 = g \left[(H_0 + (N_Y - N_Z)M_s)(H_0 + (N_X - N_Y)M_s) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

Donde N_x , N_y y N_z son los coeficientes de desmagnetización a lo largo de los ejes.

2.3 Señal a Campo Bajo.

Esta técnica que se presenta con los espectrómetros RFM, detecta los perfiles de absorción de microondas en función del campo magnético H_c aplicado, alrededor del campo magnético con valor a 0 (incluso en la región negativa). Es una técnica nueva y su interpretación respecto a los procesos para llevar a cabo la absorción de microondas aún se encuentran en discusión [7,8].

Los espectros pueden tener la presencia de ciclo de histéresis, de tal forma que el material presente una absorción irreversible de la energía de las microondas, que es no resonante. Los ciclos pueden coincidir en su estudio con los ciclos de histéresis magnética en materiales ferromagnéticos.

REFERENCIAS

- [1] I. N. Levine, "Fisicoquímica", McGraw Hill, 1990
- [2] Chen, Francis F. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, Second Edition, Plenum Press, New York, 1984
- [3] J.H. Van Vleck, *Physica*, 15, 197, 1949
- [4] Tesis de Doctorado "Nanocrystalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en Co", H. Montiel, UNAM-IIM, 2004
- [5] Tesis de Maestría. "Estudio MAMMAS, LFS y EPR de materiales superconductores cerámicos de alta Tc", IPN-ESFM, 2000
- [6] L. Landau and E. Lifshitz, *Physica*, 8, 153, 1935
- [7] H. Montiel, G. Alvarez, M.P. Gutiérrez, R. Valenzuela and R Zamorano, *J Alloys comp.* 369, 141, 2004
- [8] G. Alvarez and R. Zamorano, *J. Alloys comp.* 369, 231, 2004
- [9] K. Peng, Y. Tang, L. Zhou, J. Tang, F. Xu, Y. Du, Influence of corrosion on the magnetic properties of amorphous and nanocrystalline FeZrNbBCu alloy, *Physica B*, 366, 2005.

CAPITULO 3

Procedimiento Experimental

3.1 Obtención de Aleaciones Amorphas de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{12}\text{Si}_{13}\text{Nb}_4\text{Cu}$

Las cintas delgadas amorfas de $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{12}\text{Si}_{13}\text{Nb}_4\text{Cu}$ se obtuvieron mediante el método de solidificación ultra-rápida con un espesor promedio de 25 μm . El método consiste en realizar la mezcla según la estequiometría, fundir, para posteriormente enfriar la mezcla sobre un cilindro de cobre en rotación. La transferencia de calor debida al alto coeficiente de transferencia térmica del cilindro de Cu, como el momento angular debido a la rotación permite rapidezces de enfriamiento de 10^6 K/s y con ello la obtención de materiales amorfos. La velocidad tangencial de la rueda fue de 60 m/s. La figura 3.1 muestra un esquema simple del procedimiento de obtención de la cinta.

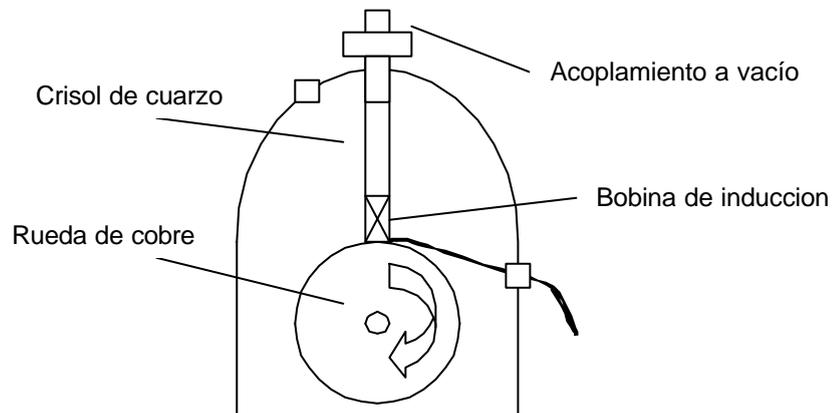


Fig. 3.1 Esquema de sistema de enfriado rápido para cintas amorfas.

3.1.1 Tratamiento térmicos.

Yoshizawa [10] reportó por primera vez una estructura de granos (ultrafina) en una aleación base hierro en la que obtuvo cristales cuyo tamaño promedio era de 20 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.

De estas cintas se seleccionaron 5 muestras. Al tacto que estas se observan quebradizas, lo cual podría ser un indicativo de que están nanocristalizadas. A una de las cintas no le fue realizado tratamiento térmico. A las restantes cuatro se les realizó un tratamiento térmico a la misma temperatura (600 K) con diferente tiempo de exposición; 5, 10, 15 y 20 min. La temperatura fue seleccionada debido a que por arriba de ésta se encuentra la temperatura a la cual la cinta cristaliza (725 K). Se utilizó un Horno Fisher Scientific para realizar los tratamientos térmicos. Las muestras fueron colocadas en un tubo de cuarzo de 40 cm de longitud y 6 cm de diámetro, en atmósfera de aire.

3.2 Caracterización Microestructural

3.2.1 Microscopía de Transmisión (TEM)

La microscopía de transmisión es una técnica capaz de dar un gran cantidad de información sobre la estructura de la muestra como;

identificación de fases, descripción de los defectos y las dislocaciones del cristal.

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones (tamaño de haz de 0.5 a 0.2 nm) para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Una parte de los electrones son refractados y los otros son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden resolver estructuras mucho más pequeñas. Sus partes principales son (Esquema Fig. 3.2):

- a) Cañón de electrones, que emite los electrones que interactúan con el espécimen, creando una imagen aumentada.
- b) Lentes magnéticas, para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- c) Sistema de vacío, parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- d) Placa fotográfica o pantalla fluorescente, se coloca para visualizar para registrar la imagen aumentada.
- e) Sistema de registro, muestra la imagen que producen los electrones (suele ser una computadora).

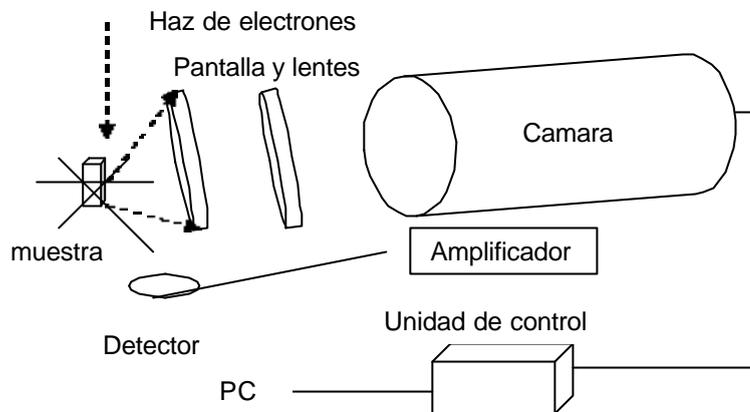


Fig. 3.2 Esquema de Microscopia de transmisión.

Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en secciones muy delgadas, para que los electrones puedan transmitirse a través del material. Esto se logra mediante medios químicos o con un adelgazador iónico. El adelgazamiento de las muestras se llevó a cabo a través de un adelgazador iónico, que permite adelgazar las aleaciones de 25 nm a 15 nm. El equipo utilizado fue un Precision Ion Polishing System de Gatan Inc.

El microscopio empleado fue Jeol JEM-1200EX Electron Mycroscopy a 120Kv. Se obtuvieron con este equipo los patrones de difracción y las micrografías correspondiente a las cintas con y sin tratamiento térmico, con lo que fue posible determinar el estado de desvitrificación de la cintas respecto al tratamiento térmico de cada uno de ellas. Las micrografías fueron procesadas para el cálculo de los tamaños de grano utilizando el software ImagePro.

3.2.2 Difracción de Rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética que es capaz de atravesar cuerpo opacos y de esta forma imprimir placas fotográficas. Esto es utilizado en la técnica de difracción de rayos X para realizar un análisis estructural. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Se realizó un estudio de difracción de rayos X con un difractómetro marca Siemens D-500 utilizando radiación K_{α} del cobre desde $2\theta=15$ hasta $2\theta=95$ a una velocidad de barrido de $0.02^{\circ}/\text{seg}$. En la siguiente figura (3.3) se presentan los difractogramas. Los patrones de difracción de rayos no permiten obtener diferencias claras entre si, debido a que la sensibilidad de la técnica es mayor (micrometros) al tamaño de los nanocristales (nanometros).

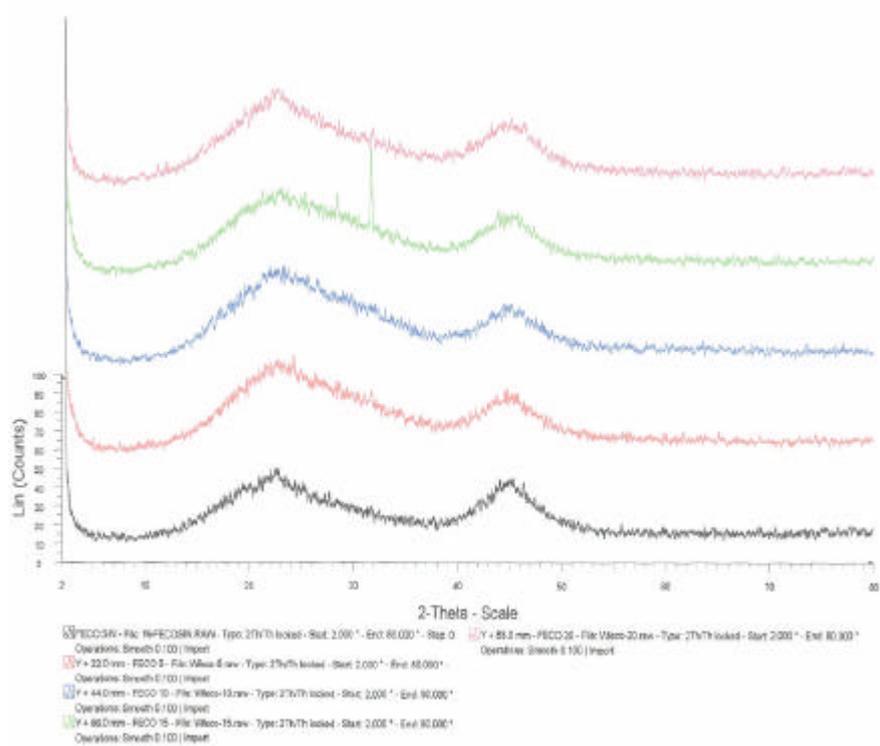


Fig. 3.1 Rayos X para la cinta con tratamiento térmico de 0, 5 10, 15 y 20 minutos, en orden ascendente.

Un trabajo anterior [4] realizó el análisis composicional de estas cintas mediante MEB (Microscopia Electrónica de Barrido) empleando el método cualitativo ZAF (Z = numero atómico, Absorción, Fluorescencia) del cual se determinó que no hubo pérdida de material (Co 65.93% atómico, Fe 3.99% atómico, Si 12.93% atómico, Nb 3.99% atómico, B 11.98% atómico, Cu 1.17% atómico).

3.3 Resonancia Ferromagnética

El equipo es un espectrómetro EPR (resonancia paramagnética electrónica) JEOL modelo JES-RF3X- El sistema consta de un electroimán el cual suministra un campo magnético DC de magnitud variable en una región donde las líneas de campo son uniformes y de una guía de ondas la cual transporta ondas electromagnéticas en la región de microondas. Estas microondas son producidas por un diodo (Schottky) la cual tiene una frecuencia ν_0 de magnitud $9.01 \text{ GHz} \leq \nu_0 \leq 9.80 \text{ GHz}$. A esta región se le denomina Banda X. Estas ondas llegan a una cavidad resonante en donde el material si tiene momentos magnéticos, absorbe la energía $h\nu_0$ de tal forma que se produce una transición energética resonante. Es esta absorción de energía magnética la que se detecta al variar el campo aplicado. Cuando se modula el campo H con un campo magnético de alta frecuencia, la detección del espectro provoca que la señal sea un modelo de tipo armónico (Larmor). La señal medida por el espectrómetro es la primera derivada de la absorción. En la Figura 2.1 se presenta la fotografía del equipo que se utilizó en la experimentación de RFM.

El espectrómetro está formado del siguiente equipo principal:

- a) Fuente de microondas. Presenta una banda X (9.1 GHz) y una banda Q (35 GHz). Cada una de estas fuentes está compuesta por una unidad de microondas con un circuito AFC- Control Automático de Frecuencias y una fuente de voltaje para un diodo Gun oscilador.
- b) Fuente de campo magnético. Compuesto por un electroimán capaz de producir un campo magnético en un intervalo de 0

a 14000G, alimentado por una fuente de corriente de 0 a 200A. El electroimán contiene entre sus polos la cavidad resonante. La uniformidad del campo magnético es del orden de 10^{-4} G.



Fig. 2.1 Espectrometro EPR (resonancia paramagnética electrónica) JEOL modelo JES-RF3X-

- c) Cavidad resonante del tipo TE_{011} , cilíndrica.
- d) Consola de control. Presenta una unidad de control de barrido de campo. Su función es ajustar el centro y barrido del campo magnético. Osciloscopio y su sistema de control, donde se verifica el modo de absorción y muestra gráficamente la señal RFM. Detector y amplificador look-in, amplifica las señales RFM y controla aspectos como frecuencia de modulación, modo de dirección (1 y 2

derivada), fase de señal, ancho de modulación, ganancia y rapidez de respuesta.

Los datos obtenidos se capturan en una PC mediante una tarjeta de datos IEE-488 con una instrumentación estándar GPIB. Las dimensiones de las muestras son de 1 mm x 4 mm, para la parte experimental las muestras deben conservar el plano de la muestra y en base a este realizar los giros.

Debido a la forma de las muestras (cintas rectangulares) se optó por utilizar lo que se ha denominado en trabajos anteriores [4, 10, 11] "Orientación 3" que minimiza la anisotropía de forma, lo que permite hacer estudios angulares dentro del plano. En esta orientación, el eje longitudinal se encuentra perpendicular al campo H_{AC} . Cuando $\theta=0^\circ$ el eje longitudinal es paralelo al campo H_{DC} . Para $\theta=90^\circ$ es perpendicular a H_{DC} . En la figura 3.4 y 3.4b se presenta como se coloca la muestra dentro de la cavidad del experimento en RFM.

Un factor importante es determinar la amplitud de barrido en el campo aplicado, para resonancia ferromagnética los campos fueron variados en un intervalo de 0 a 4000 Oe, en cambio para las señales a campo bajo el barrido es de -400 a 400 Oe. Por lo que los espectros de resonancia ferromagnética son obtenidos por separado de los de a campo bajo.

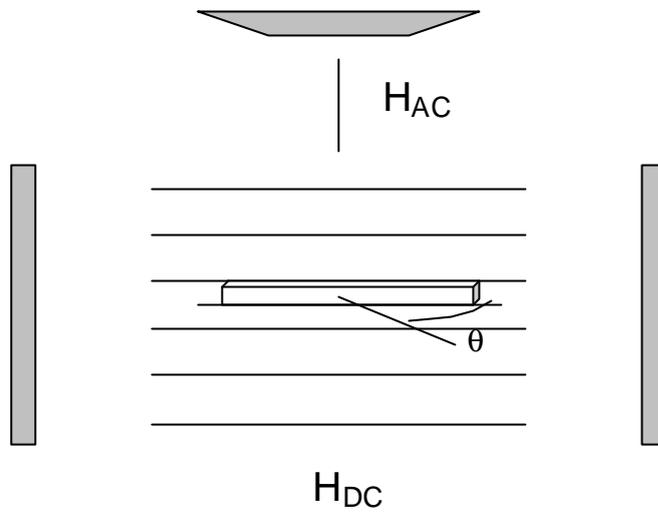


Fig. 3.4 Orientación 3 con $\theta=0^\circ$

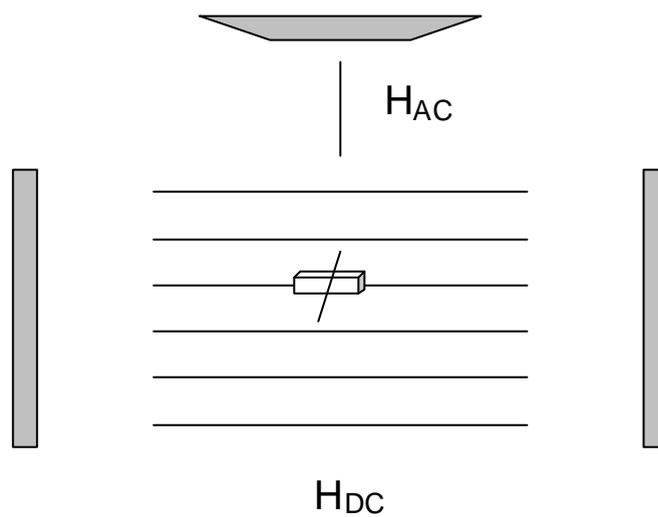


Fig. 3.4b Orientación 3 con $\theta=90^\circ$

En el estudio de dependencia angular, se realizaron mediciones a diferentes ángulos en intervalos de 15° , desde 0° hasta 90°

3.4 Magnetometría de muestra vibrante.

Para esta técnica se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante marca LDJ 9600. Este equipo mide el momento magnético total (magnetización M) de un material en función del campo magnético aplicado (H). La medición se realiza sin alterar la muestra, y pueden analizarse a campos que van de 0 a 10000 Oe. La muestra puede ser líquida ó sólida (polvos, cristales, cintas, hilos, etc). En la figura 3.5 se presenta una fotografía del equipo que se utilizó para los experimentos de magnetometría de muestra vibrante.



Fig. 3.5 Magnetómetro de muestra vibrante Marca LDJ 9600.

El equipo está formado por un electroimán que produce el campo aplicado. La muestra es colocada entre los polos del electroimán y se sujeta

a un brazo que provee una vibración a través de un motor eléctrico. Las vibraciones inducen un voltaje en 2 embobinados monitores y conociendo el peso de la muestra, se alimenta esta información a una PC, entonces se obtienen valores de magnetización. La PC construye y muestra los ciclos de histéresis. A las cintas se les realizó magnetometría de muestra vibrante con el fin de determinar el campo coercitivo y la magnetización de saturación, parámetros que pueden ser obtenidos de los ciclo de histéresis para cada tratamiento térmico. El barrido de campo se efectuó de -10000 Oe a 10000 Oe.

REFERENCIAS

- [1] I. N. Levine, “ Fisicoquímica”, McGraw Hill, 1990
- [2] Chen, Francis F. *Introduction to Plasma Physics and Controlled Fusion*, Second Edition, Plenum Press, New York, 1984
- [3] J.H. Van Vleck, *Physica*, 15, 197, 1949
- [4] Tesis de Doctorado “Nanocristalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en Co”, H. Montiel, UNAM-IIM, 2004
- [5] Tesis de Maestría. “Estudio MAMMAS, LFS y EPR de materiales superconductores cerámicos de alta Tc”, G. Alvarez, IPN-ESFM, 2000
- [6] L. Landau and E. Lifshitz, *Physica*, 8, 153, 1935
- [7] H. Montiel, G. Alvarez, M.P. Gutiérrez, R. Valenzuela and R Zamorano, *J Alloys comp.* 369, 141, 2004
- [8] G. Alvarez and R. Zamorano, *J. Alloys comp.* 369, 231, 2004
- [9] K. Peng, Y. Tang, L. Zhou, J. Tang, F. Xu, Y. Du, Influence of corrosion on the magnetic properties of amorphous and nanocrystalline FeZrNbBCu alloy, *Physica B*, 366, 2005.
- [10] Y. Yoshizawa, S. Oguma, K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64, 6044, (1988)

CAPITULO 4

Resultados y Discusión

4.1 Caracterización microestructural.

En esta primera sección se presenta la caracterización microestructural de la cinta amorfa rica en Co de composición $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{B}_{12}\text{Si}_{13}\text{Nb}_4\text{Cu}$. El análisis se realizó en la aleación amorfa para diferentes tratamiento térmicos a una misma temperatura con un microscopio electrónico de transmisión (TEM) marca JEOL 1200. Los tiempos de tratamiento térmico fueron de : 5, 10, 15 y 20 minutos. El tamaño de grano promedio se determinó mediante el software ImagePro.

4.1.1 Microscopía de transmisión

Para cada tratamiento térmico se realizó un análisis microestructural para determinar la aparición y crecimiento de nanocristales en función del tiempo de tratamiento térmico. En la figura 4.1 se muestra el patrón de difracción de la cinta amorfa sin tratamiento térmico. El patrón corresponde a una muestra amorfa típica, de anillos difusos. Por otro lado, la micrografía muestra una superficie homogénea sin la presencia de nanocristales.

Para la figura 4.2 observamos el patrón de difracción y la micrografía para la aleación con tratamiento térmico de 5 minutos. En este caso, en la micrografía se encuentran algunos nanocristales dispersos de tamaño promedio de 9 nanómetros ($D=9$ nm). Debido a la presencia de esta

población de nanocristales se observa que el patrón de difracción muestra anillos más definidos.

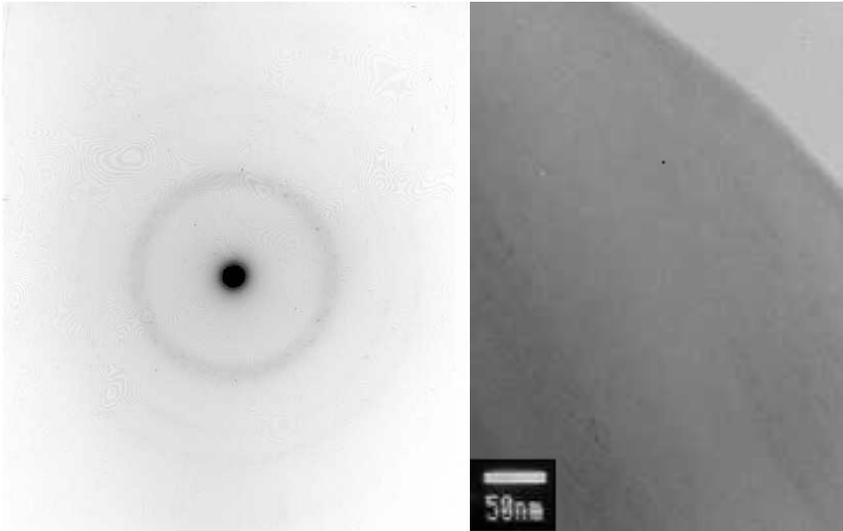


Fig. 4.1 Patrón de difracción e imagen (MET) para la cinta sin tratamiento térmico

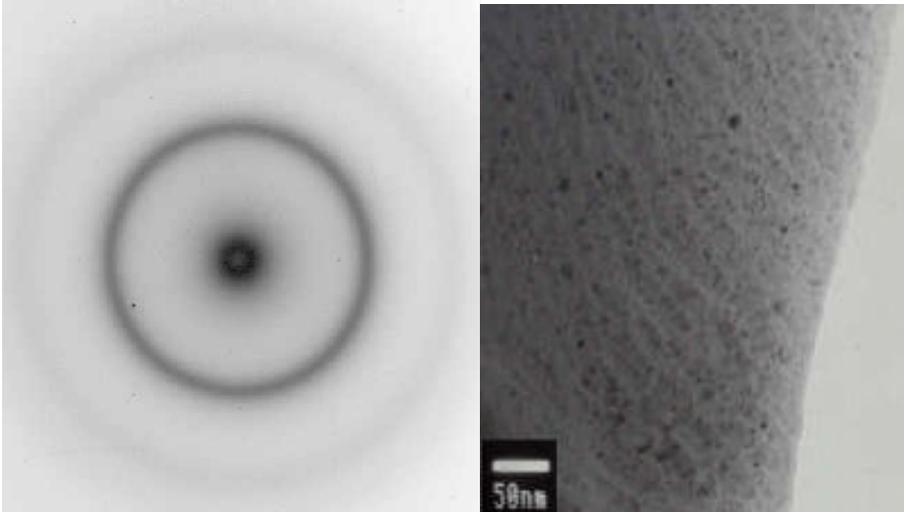


Fig. 4.2 Patrón de difracción e imagen (MET) para al cinta con tratamiento térmico de 5 min.

En la figura 4.3 se muestra la micrografía con tratamiento térmico de 10 minutos. Aquí se pueden observar nanocristales de 16 nm de diámetro, con una población de granos mayor a la de la cinta de 5 min. El patrón de difracción muestra anillos mejor definidos, y con pequeños puntos que corresponden a nanocristales más grandes.

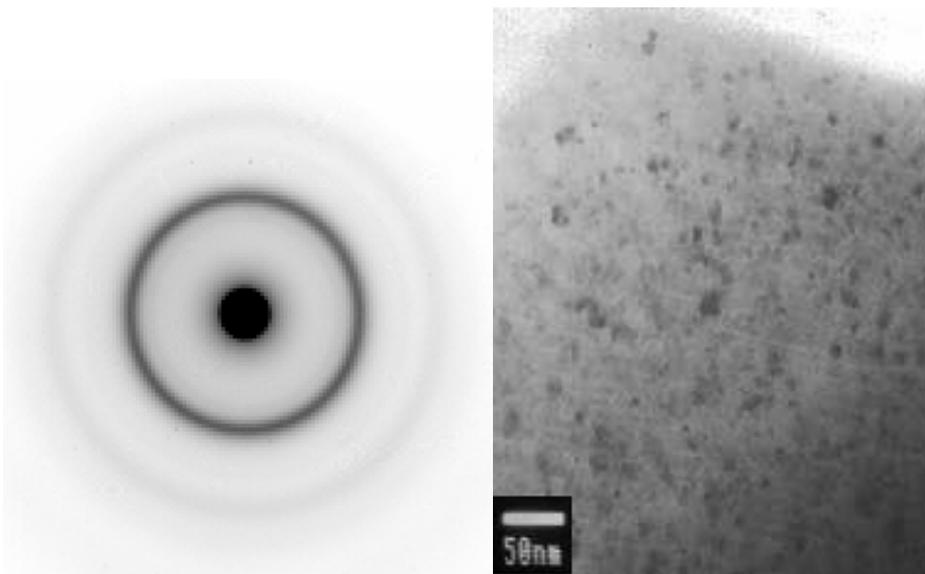


Fig. 4.3 Patrón de difracción e imagen (MET) para la cinta con tratamiento térmico de 10 min.

Por último tenemos la figura 4.4 correspondiente a la aleación con 15 min de tratamiento térmico y la figura 4.5 para la aleación con 20 min de tratamiento térmico. En la micrografía de la Fig. 4.5 se observan nanocristales que se encuentran perfectamente definidos con un diámetro de 69 nm para la Fig. 4.4 de 41 nm. El patrón de difracción presenta anillos bien definidos con puntos muy notables que hablan sobre la clara presencia de nanocristales de mayor tamaño a los anteriores.

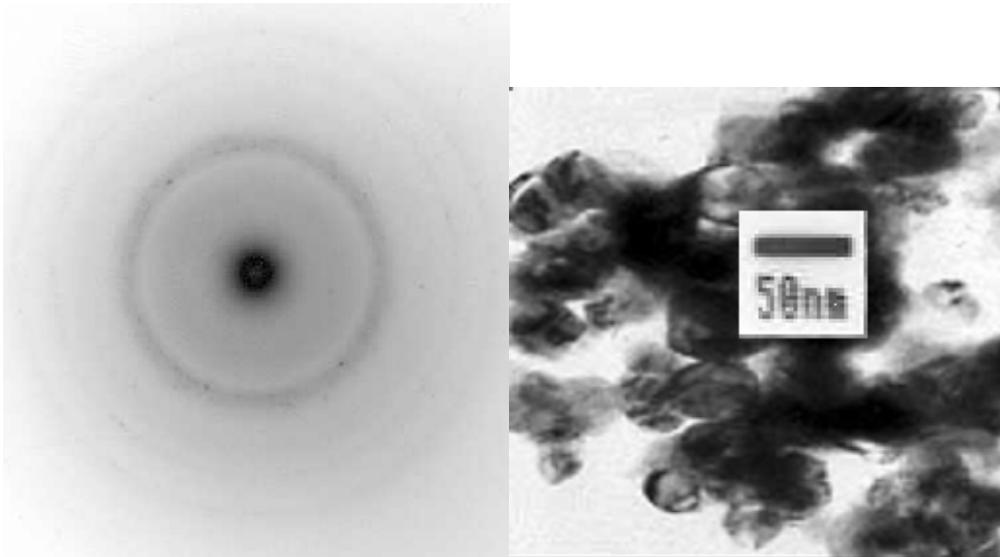


Fig. 4.4 Patrón de difracción e imagen (MET) para la cinta con tratamiento térmico de 15 min.

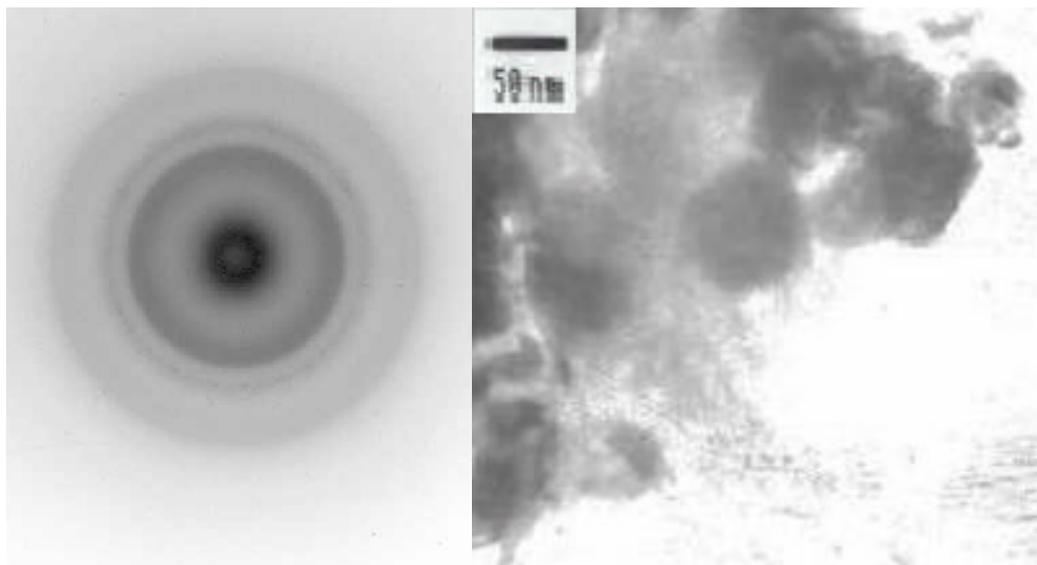


Fig. 4.5 Patrón de difracción e imagen (MET) para la cinta con tratamiento térmico de 20 min.

En la siguiente gráfica (Figura 4.6) se observa la variación y el tamaño de nanocrystal en función del tiempo de tratamiento térmico. La curva muestra que para tiempos mayores de tratamiento térmico aumenta el

tamaño del nanocrystal. Adicionalmente se detectan dos dinámicas diferentes de crecimiento de nanocrystal, esto se deduce a partir de la presencia de dos pendientes diferentes y de un punto crítico correspondiente a 10 minutos de tratamiento térmico.

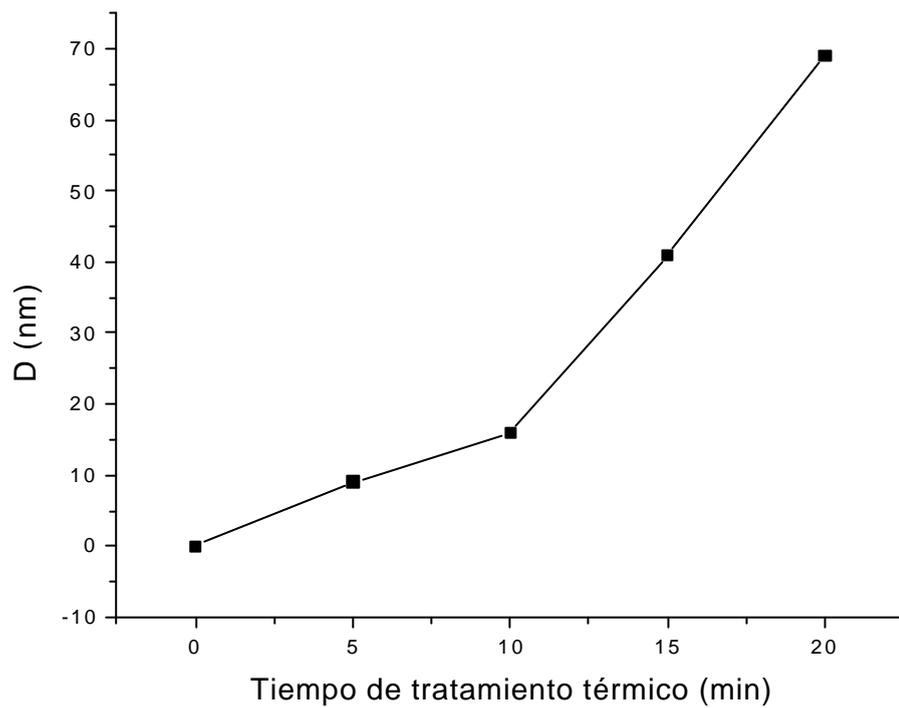


Fig. 4.6 Tamaño de grano en función del tiempo de tratamiento térmico.

De esta forma, se observa que el incremento del tiempo de tratamiento térmico aumenta el diámetro y/o la población de nanocristales.

4.2 Magnetometría de muestra vibrante.

Mediante Magnetometría de Muestra Vibrante se midieron los ciclos de histéresis para cada tratamiento, de los cuales se obtuvieron los campos coercitivos (H_C). H_C se considera un parámetro para detectar cambios en las propiedades magnéticas, como el campo de anisotropía.

En la figura 4.7 se muestra un ciclo de histéresis correspondiente a una de la cintas estudiadas. De este gráfico obtenemos el campo coercitivo, el cual corresponde a la intersección con el eje X, a que campo aplicado H, la magnetización resultante se hace cero.

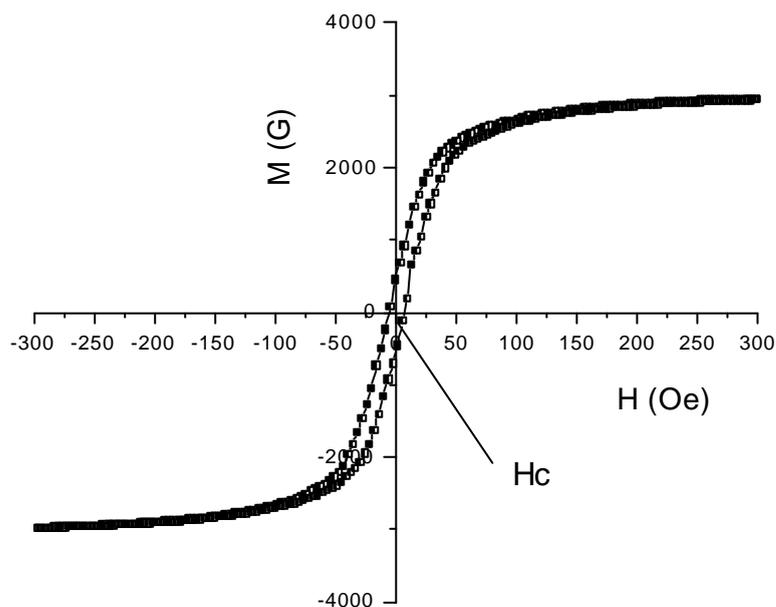


Fig. 4.7 Ciclo de histéresis para una cinta con tratamiento térmico en orientación 3

Para cada tratamiento térmico se obtuvo el ciclo de histéresis y de ellos los valores de campo coercitivo (H_C). En la tabla 4.1 se muestran estos

valores adicionados a los de tamaño de nanocrystal para cada tratamiento térmico. Por su parte la figura 4.8 corresponde a la gráfica de H_c a diferentes tiempos de tratamiento térmico, observándose un mínimo a 10 minutos, lo cual indica un cambio en las propiedades magnéticas considerado como un ablandamiento magnético [10]. Se presenta también un pequeño máximo a 5 minutos, que se puede plantear como un leve endurecimiento que sufre la cinta [11]. Para tiempos mayores de 10 minutos, los valores de campo coercitivo aumentan en función del crecimiento del nanocrystal y como consecuencia, se tiene un endurecimiento magnético progresivo del material.

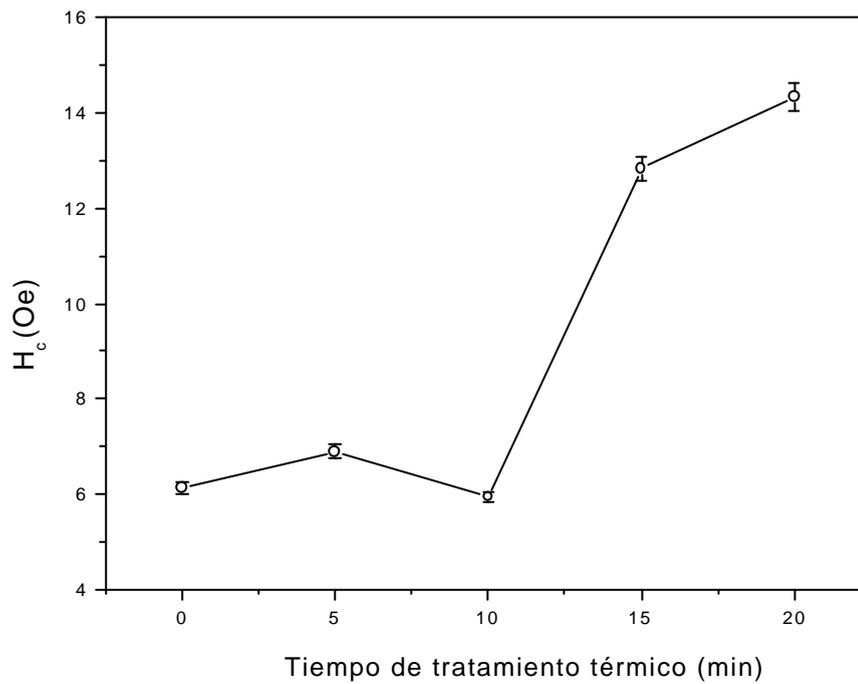


Fig 4.8 Campo coercitivo en función del tiempo de tratamiento térmico.

La figura 4.9 presenta la dependencia del campo coercitivo en función del tamaño de grano. De acuerdo al modelo de Herzer [6], en las primeras etapas de nanocrystalización, el H_c es proporcional al diámetro del nanocrystal a la sexta potencia. En este modelo, la anisotropía está definida por el promedio de la anisotropía de los nanocristales (anisotropía aleatoria variable). Al aumentar el tamaño de los nanocristales con el tratamiento térmico, la curva entonces se describirá como el inverso del diámetro de los nanocristales (D) debido a la presencia de la anisotropía magnetocristalina y entonces observaríamos un caída en el gráfico de la figura 4.9.

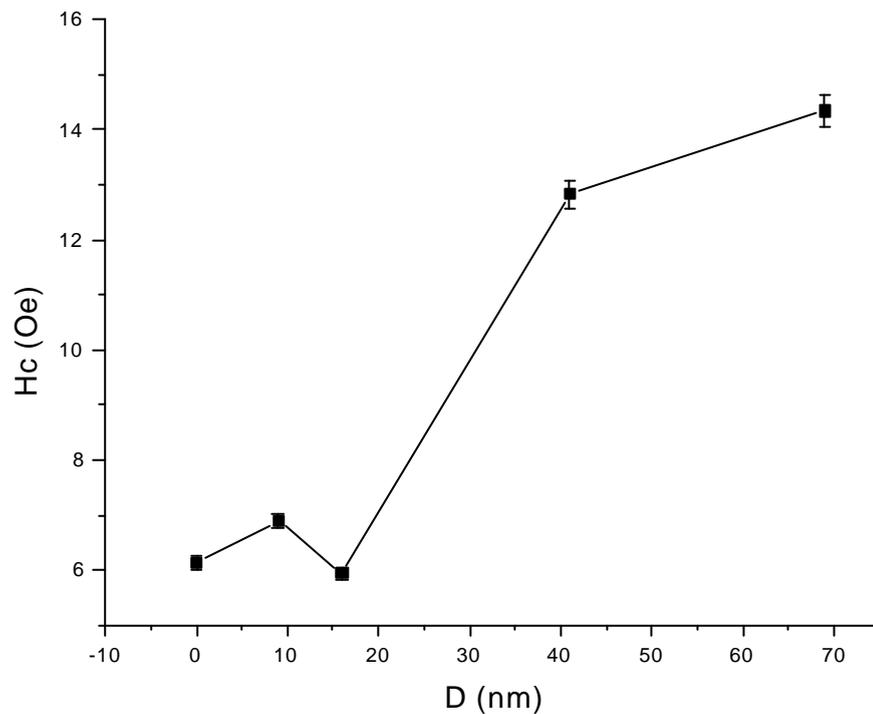


Fig. 4.9 Campo Coercitivo en función del tamaño de grano.

Comparando las figuras 4.8 y 4.9 observamos que tiene la misma tendencia comenzando con un pequeño máximo en el segundo punto, para posteriormente presentar un mínimo en el tercer punto y el aumento en los siguientes, se observa un incremento en el Campo Coercitivo debido al crecimiento del diámetro del nanocristal (Ec. 1.17) lo que significa un leve endurecimiento magnético en la cinta.

En la siguiente Tabla se muestra los valores D y H_c para cada tratamiento.

Tiempo (min)	D (nm)	H_c (Oe)
0	0	6.13
5	9	6.89
10	16	5.94
15	41	12.83
20	69	14.34

Tabla 4.1 Diámetro promedio de nanocristales

4.3 Resonancia Ferromagnética.

Las mediciones en RFM se realizaron variando el ángulo de la cinta; el plano de la cinta es colocado paralelo al campo DC, en la figura 4.10^a se presenta cómo fué colocada experimentalmente la cinta respecto al campo DC, en un equipo EPR a 9.46 GHz (banda X) en campos de 0- 4000 Oe. En estas mediciones se observa la absorción resonante (resonancia ferromagnética) de la aleación amorfa.

Los espectros RFM constan como lo observamos en la Fig. 4.10^b del pico correspondiente a la resonancia ferromagnética, un pico muy delgado y conocido del DPPH el cual es una muestra patrón y la señal a campos bajos.

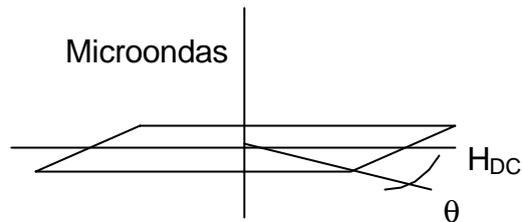


Fig. 4.10^a Orientación 3 con $\theta=0^\circ$

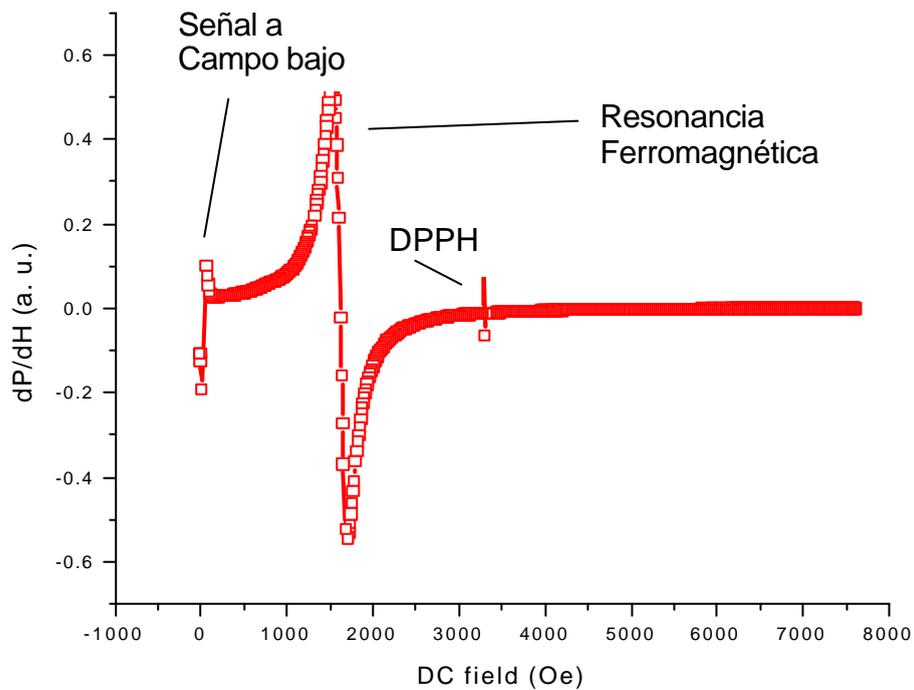


Fig. 4.10^b Espectro obtenido para cintas ricas en Co con tratamiento térmico de 20 min.

En experimentos FMR de láminas muy delgadas es posible medir en tres orientaciones, en las cuales la ecuación de resonancia es analíticamente

soluble. En particular la orientación 3 es elegida por que se minimizan las contribuciones de la anisotropía de forma.

4.3.1 Respuesta al comportamiento angular en RFM.

Los cambios de la absorción debidos a la anisotropía magnética con respecto al campo serán debidos a cambios originados por el cambio de la anisotropía inducida, recordando que la anisotropía inducida es originada por el método de obtención: enfriamiento ultra-rápido y magnetostricción. Las variaciones angulares se realizaron en intervalos de 15° comenzando en 0° hasta 90° , para todos los tratamientos.

A continuación se presenta el análisis angular para los tratamientos térmico de 0, 10 y 20 min. Los gráfico presenta la dependencia angular entre 0° a 180° para cada tratamiento. La tendencia general es la presencia de 2 máximos, esto debido a que geométricamente se presentan como gemelos de 0° a 90° y de 180° a 90° .

En la figura 4.11 se muestra la RFM de la aleación amorfa sin tratamiento térmico para diferentes ángulos. Se observan corrimientos en los campos de resonancia de tal forma que a 0° se presenta un H_{RES} de 1645 Oe mientras que para 90° se tiene un H_{RES} de 1780 Oe. Este cambio es originado por la variación del ángulo entre el eje de fácil magnetización de la cinta y el campo DC.

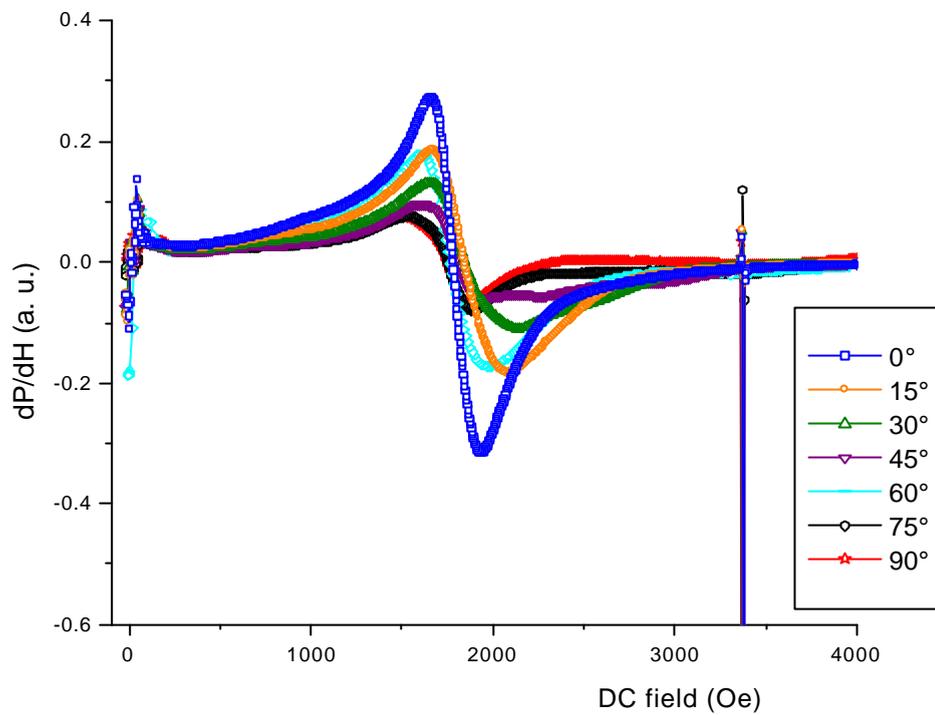


Fig. 4.11 Dependencia angular de la señal RFM para la cinta amorfa rica en Co.

En la figura 4.12 se muestra el gráfico de campo de resonancia en función del ángulo, para la cinta sin tratamiento térmico. Presenta un máximo a 60° y 165°, y mínimos en 0°, 90° y 180°. En consecuencia a 0° y 180° se presenta el eje de fácil magnetización, y los ejes de difícil magnetización en los ángulos 60° y 165°

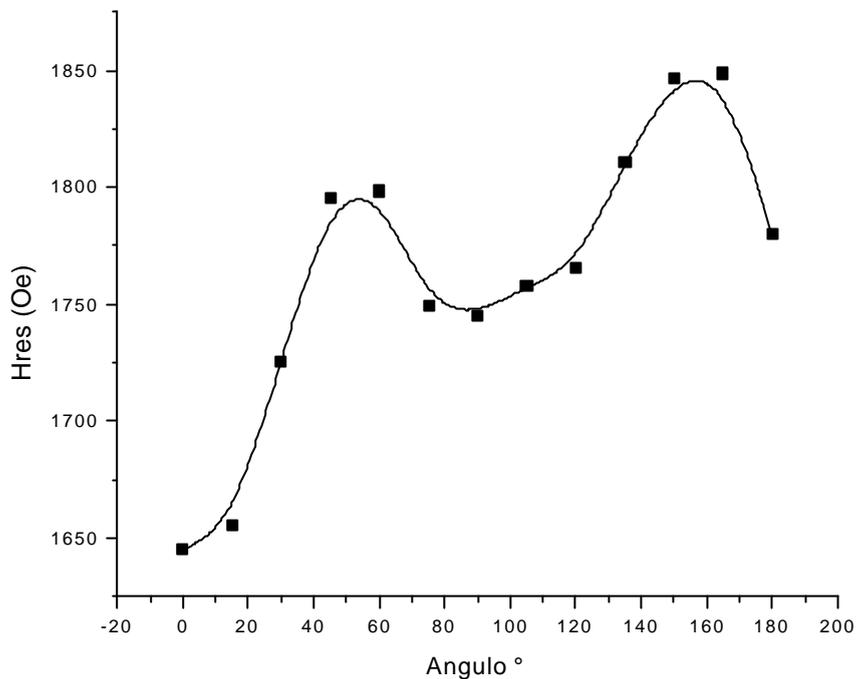


Fig. 4.12 H_{RES} en función del ángulo para la cinta sin tratamiento térmico.

La figura 4.13 muestra el comportamiento angular del H_{res} construida a partir de los valores de la tabla 4.2. Esta curva presenta dos máximos a ángulos de 60° y 135° y dos mínimos alrededor de 90° (1650 Oe), 0° y 180° (1612 Oe y 1649 Oe). A 0° y 180° es cuando la muestra presenta su eje de fácil magnetización debido a que su valor de campo de resonancia es el más bajo. El caso de 90° que se refiere un mínimo también es considerado un eje de fácil magnetización esto debido a la anisotropía de la cinta, podemos observar que en la cinta sin tratamiento térmico el mínimo en 90° se presenta a un campo de resonancia de 1740 Oe y para la cinta de 10 min disminuye a 1650 Oe; en el caso de 0° se tiene que para la cinta sin tratamiento térmico el campo de resonancia es de 1600 Oe y para 10 min de 1650 Oe; esta diferencia es de 50 Oe, en este ángulo la cinta requiere de

menos energía para presentar la Resonancia Ferromagnética, aunque a 90° se obtiene una mayor diferencia (100 Oe) entre los tratamientos térmicos. Para los ángulos de 60° y 135° , el sistema requiere de mayor energía para orientar a los espines en la dirección del campo y en consecuencia, presentar la Resonancia Ferromagnética. Por tanto, estos ángulos son llamados ejes de difícil magnetización.

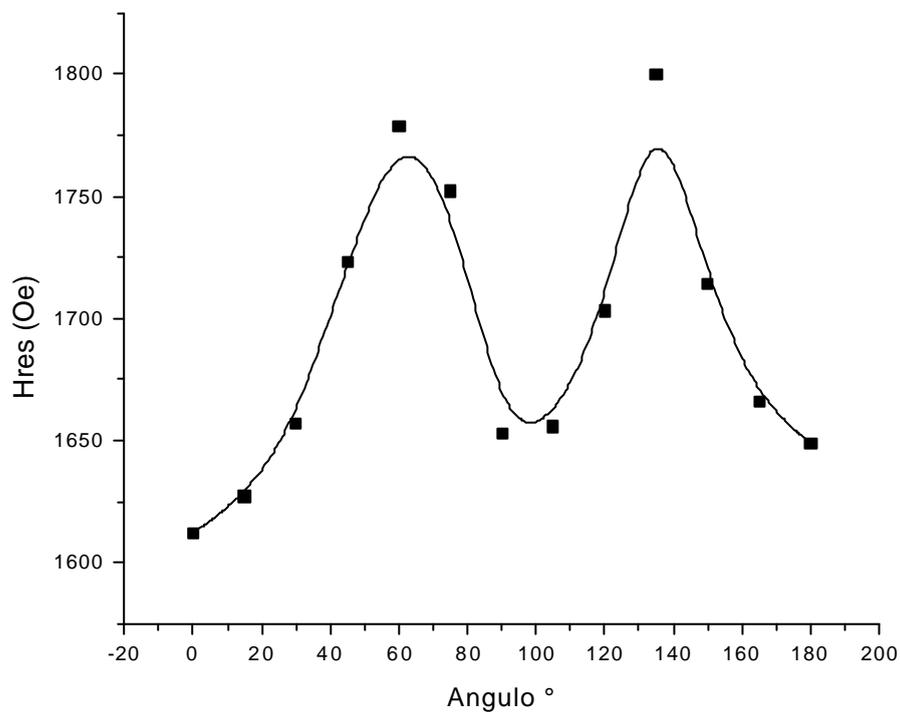


Fig. 4.13 H_{RES} en función del ángulo para una cinta con tratamiento térmico de 10 minutos.

En la figura 4.16 se presenta la gráfica de la cinta con tratamiento térmico de 20 minutos. A este tiempo de tratamiento, la cinta continúa su endurecimiento magnético, por lo que presenta máximos a 75° y 105° estos

ángulos se acercan al ángulo de 90° debido al endurecimiento, teniendo un aumento de campo de resonancia de 1700 Oe a diferencia del tratamiento térmico de 10 min (1650 Oe) esto es debido al mismo fenómeno (el endurecimiento magnético). Los mínimos son 15° y 180° , se presenta este cambio de 0° a 15° en el eje de fácil magnetización, esto varía de acuerdo al cambio que se produce en sus propiedades magnéticas el tratamiento térmico.

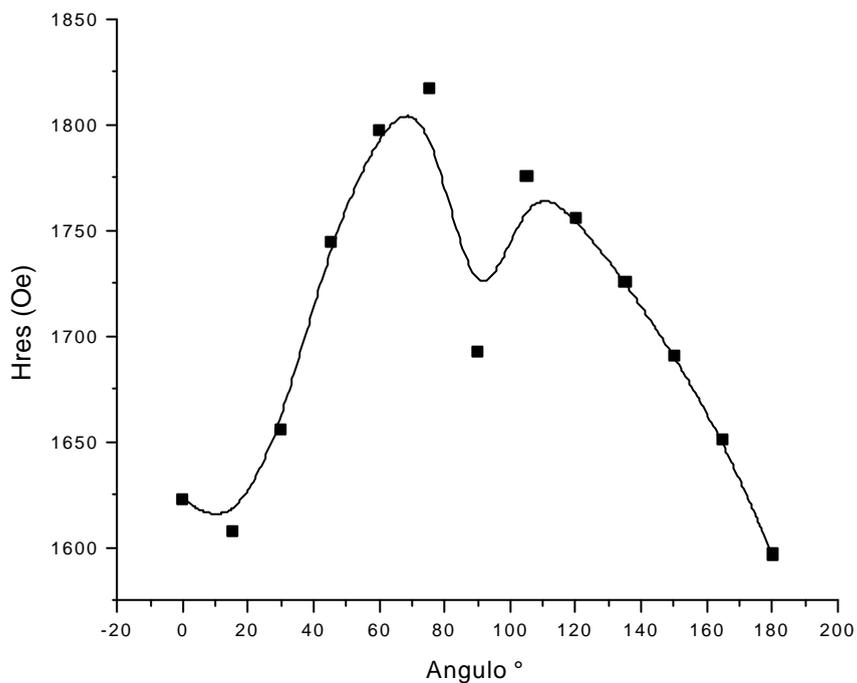


Fig. 4.16 H_{RES} en función del ángulo para la cinta con tratamiento térmico de 20 minutos.

En la tabla 4.3 se muestran los campos de resonancia para el caso en que la cinta se encuentra en ángulo de 0° y 90° con respecto al campo DC.

La diferencia entre estos valores da indicio de la estimación del campo anisotropía (H_K) [9] para 0, 5, 10, 15 y 20 minutos de tratamiento térmico.

Tiempo (min)	$\Delta H = H_{res 0} - H_{res 90}$ (Oe)	$H_{res 0}$ (Oe)	$H_{res 90}$ (Oe)
0	94	1739	1645
5	103	1743	1640
10	38	1650	1612
15	67	1690	1623
20	113	1754	1647

Tabla 4.3 Diferencia de campos de resonancia entre 0° y 90°

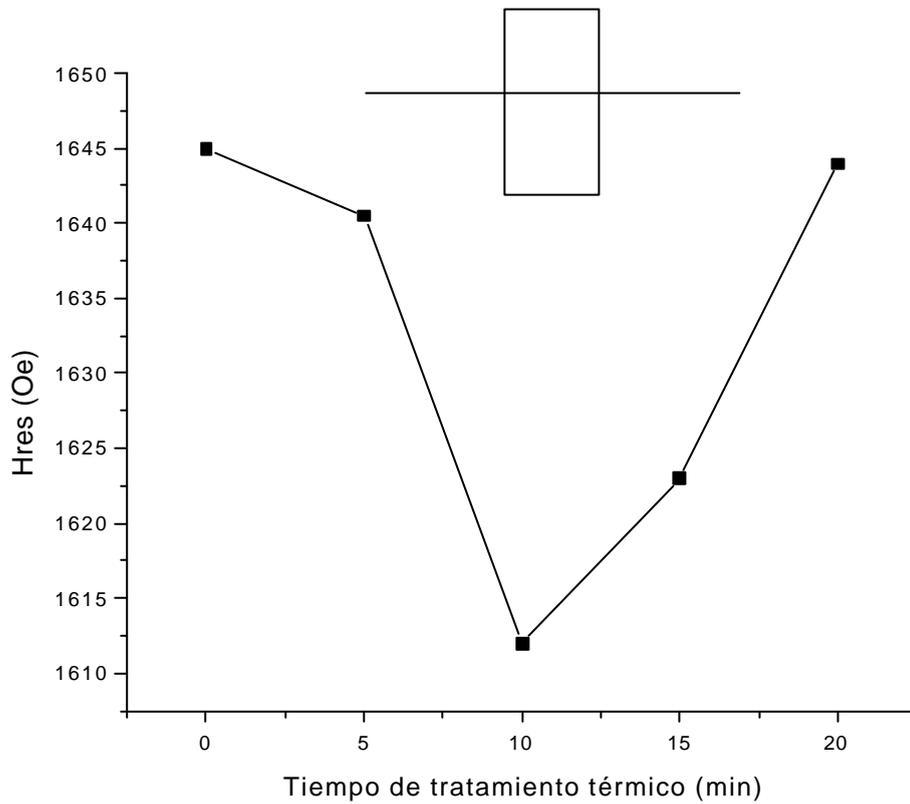


Fig. 4.17 Campo de resonancia en función del tratamiento térmico en el eje de fácil magnetización 90°

En la figura 4.17 se presenta el gráfico de el campo de resonancia en función de los tratamiento térmicos para la orientación de fácil magnetización (0°). En el observamos un mínimo a 10 minutos (1612 Oe) para posteriormente aumentar hasta 1643 Oe en 20 minutos. Esto concuerda perfectamente con los resultados VSM donde presentamos un ablandamiento a 10 minutos (Fig. 4.8); en esta figura el ligero máximo a 5 minutos se presenta como un pequeño cambio en la tendencia.

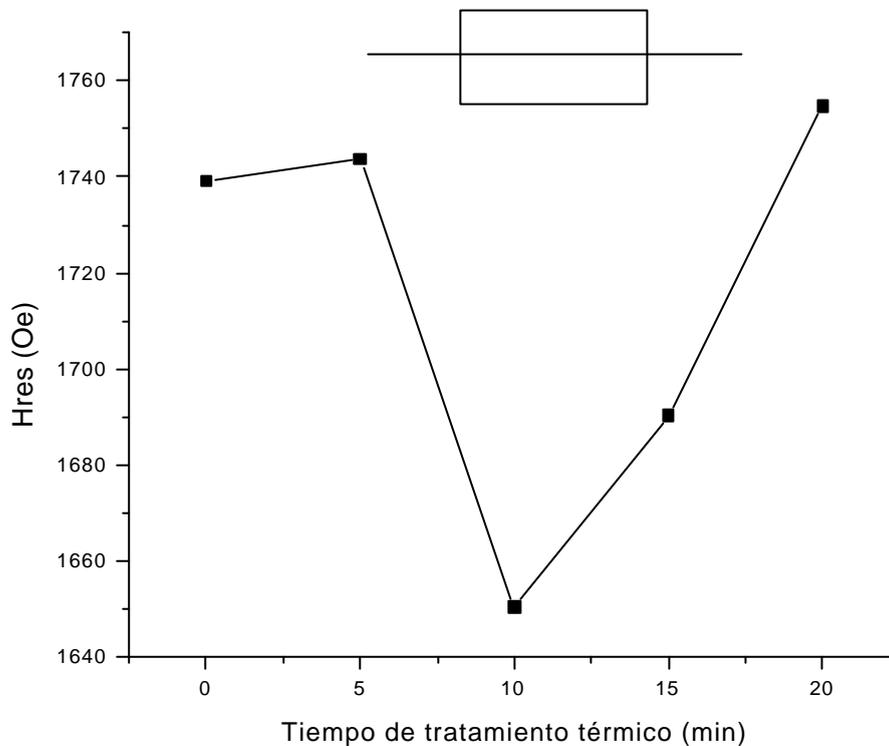
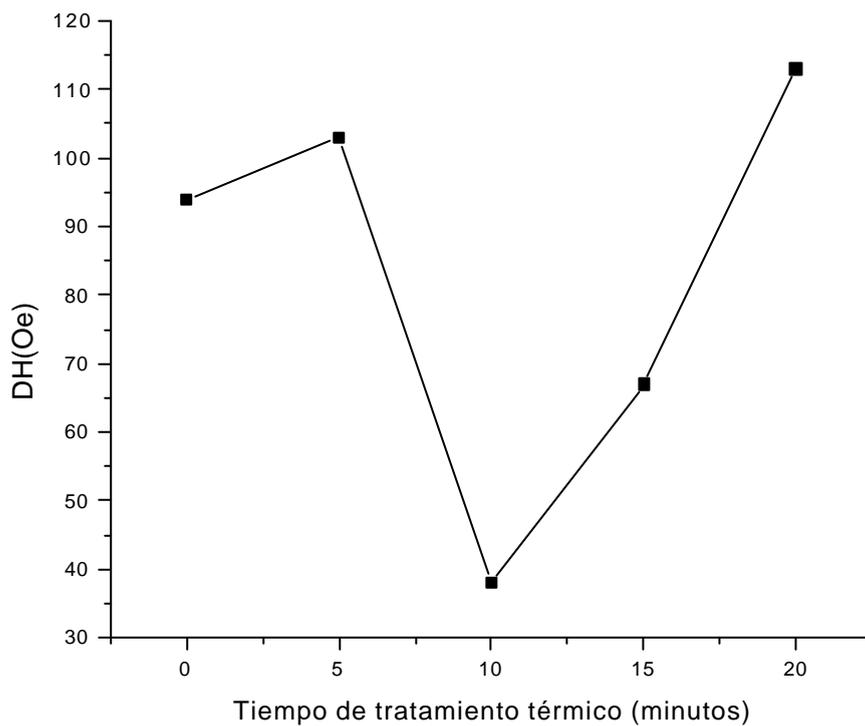


Fig.4.18 Campo de resonancia en función del tratamiento térmico a 0°

Para el ángulo de 90° se muestra H_{res} en función del tratamiento térmico en la figura 4.18. Aquí los campos de resonancia tienen valores más

altos debido a que la energía necesaria para la resonancia es mayor al no ser éstas el ángulo de fácil magnetización. Sin embargo presenta la misma tendencia con un mínimo en 10 minutos y un aumento para los tratamientos térmicos posteriores.

En la figura 4.19 se presenta ΔH en función del tiempo de tratamiento térmico. Esta gráfica presenta un indicio del comportamiento de la anisotropía la cual coincide con las dos graficas anteriores con un mínimo a 10 minutos producto del ablandamiento magnético de la cinta (es decir, un mínimo de la anisotropía).



4.19 Diferencia de campos de resonancia ($DH=H_{res0}-H_{res90}$) en función del tratamiento térmico.

El cambio angular permite establecer que las variaciones entre 0° y 90° son debidas a los tratamientos térmicos que inducen cambios en la anisotropía inducida, tomando en cuenta que la anisotropía de forma no presenta cambios significativos, y debido a los tratamientos térmicos que dan origen a una nueva fase magnética.

4.3.2 Deconvoluciones.

En esta sección se hace el análisis matemático para resolver las fases magnéticas derivadas de la resonancia ferromagnética. Para esto se realizó una variación angular con el objeto de separar fases magnéticas en función del cambio de la dependencia angular. En la figura 4.20, se observan cambios en el modo de absorción respecto al ángulo. Así, para 0° , se observa la presencia de un pequeño hombro mientras que a 90° no se observa. Esto indica la presencia de al menos dos fases que satisfacen las condiciones de resonancia ferromagnética, donde la zona A es el hombro que va desacoplándose conforme varía el ángulo y la zona B corresponde a la RFM presente desde 0° .

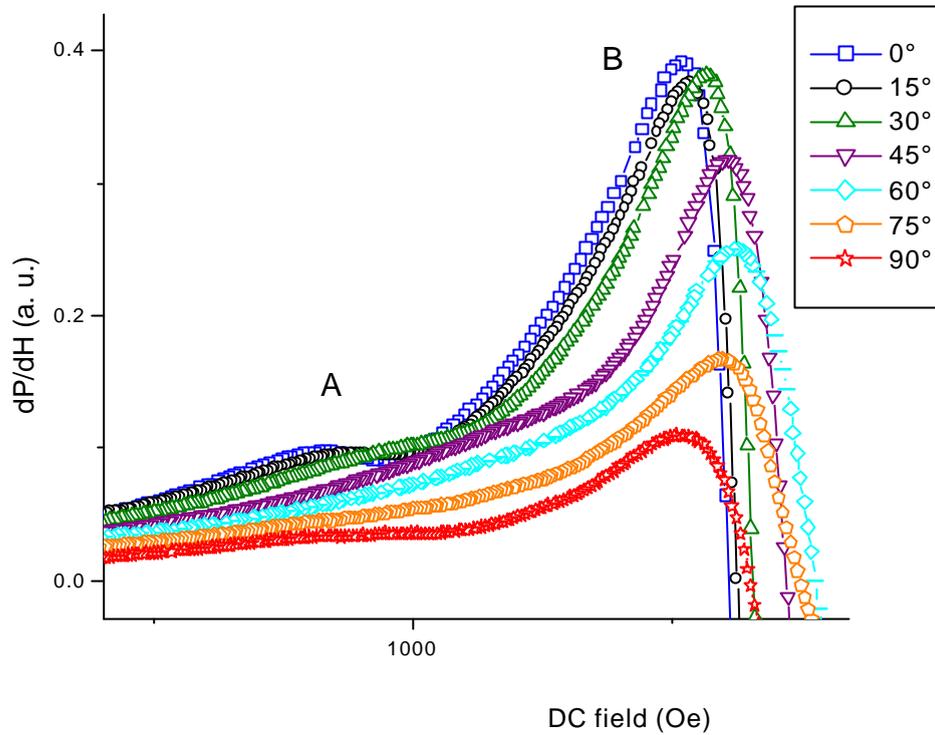


Fig. 4.20 Ampliación de la resonancia ferromagnética para la cinta con tratamiento térmico de 20 minutos.

Con el fin de determinar las fases magnéticas presentes, se realizó la deconvolución de las líneas de absorción para establecer los cambios en los parámetros FMR. Para tal fin se utilizó la siguiente ecuación [8]:

$$\frac{dP}{dH} = \frac{d}{dH} \left\{ \frac{\Delta H_{pp} + a(H - H_{res})}{(H - H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2} + \frac{\Delta H_{pp} + a(H + H_{res})}{(H + H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2} \right\} \quad (4.4)$$

Donde a es el parámetro de asimetría al que le fueron asignados valores cercanos a 1; ΔH_{pp} es el ancho de línea.

Después de derivar la ec 4.4 se realizó la deconvolución con la siguiente ecuación:

$$\frac{dP}{dH} = \frac{\left[(H - H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2 \right] \alpha - 2\alpha \left[(H - H_{res}) + \frac{\Delta H_{pp}}{\alpha} \right] [H - H_{res}]}{\left[(H - H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2 \right]^2} + \frac{\left[(H + H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2 \right] \alpha - 2\alpha \left[(H + H_{res}) + \frac{\Delta H_{pp}}{\alpha} \right] [H + H_{res}]}{\left[(H + H_{res})^2 + \Delta H_{pp}^2 \right]^2}$$

(4.5)

El ajuste numérico fue hecho mediante el software Origin 6.0. El mejor ajuste obtenido muestra que la deconvolución está constituida por dos modos de absorción, por lo que las deconvoluciones se realizaron para dos modos de absorción. El mejor ajuste arrojó los siguientes parámetros (tabla 4.4): P1, P2, P3 y P4 como parámetros de ajuste asignados a la absorción debida a los nanocristales y P6. P7, P8 y P9 como parámetros de ajuste debidos a la absorción de la matriz amorfa. Esta asignación de parámetros se hizo en base a que al tratar térmicamente estas aleaciones, se obtienen precisamente dos fases magnéticas correspondientes a la nanocrystalización y a la matriz amorfa. Dado que la RFM inicial (t=0) es la más intensa de las señales, se asocia a la fase amorfa.

Nanocristales	Amorfo	
P1	P6	Ancho de pico a pico
P2	P7	Campo de resonancia

P3	P8	Amplificación
P4	P9	Ordenada al origen

Tabla 4.4 Variables de ajuste para la ecuación 4.5.

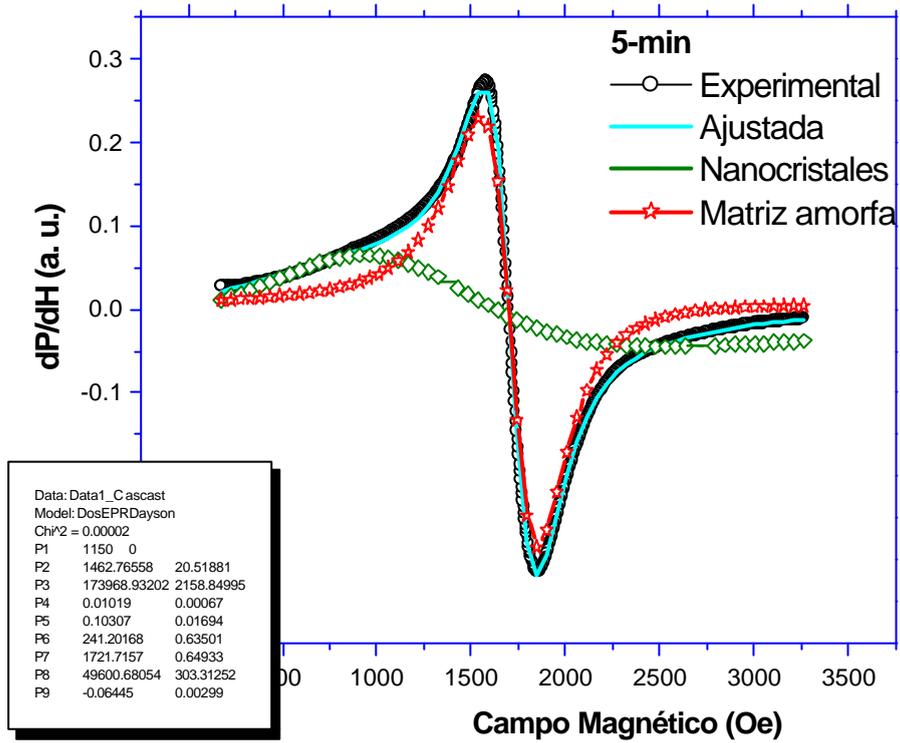


Fig. 4.21 Deconvolución realizada a la cinta con tratamiento térmico de 5 minutos.

La figura (4.21) muestra la deconvolución de la aleación tratada 5 minutos donde se observa la separación de dos modos diferentes que contribuyen a la resonancia ferromagnética. Las estrellas muestran la absorción asociada a la matriz amorfa y los rombos representan la absorción asociada a los nanocristales. La línea continua es el ajuste de los datos experimentales, mientras que la curva experimental de resonancia ferromagnética se muestra en círculos.

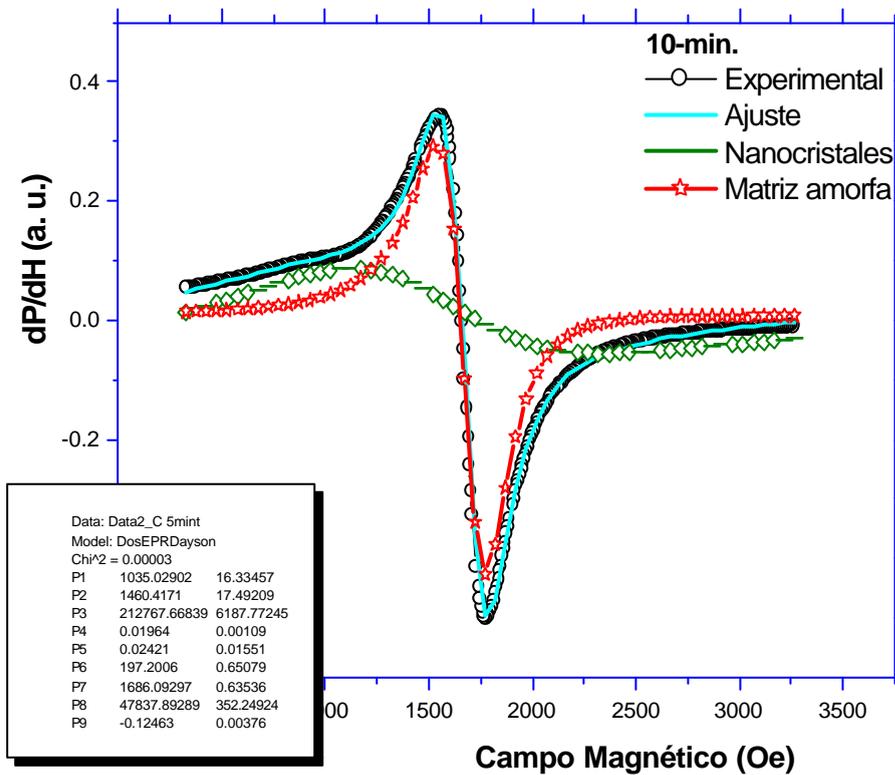


Fig. 4.22 Deconvolución para la cinta con tratamiento térmico de 10 min.

Del ajuste anterior se obtiene que el campo de resonancia para la matriz amorfa (1688 Oe) es mayor que para la señal de los nanocristales (1266 Oe). La curva correspondiente a los nanocristales muestra un absorción menor, lo cual puede asociarse con el área de la curva. Esto sugiere que los centros de absorción debidos a los nanocristales son de una menor población. Esto se corrobora con TEM, ya que para este tratamiento se observa que la población de nanocristales es pequeña y de diámetros pequeños (Fig. 4.6).

A continuación se presenta la deconvolución realizada a la cinta con un tratamiento térmico de 10 minutos (Fig 4.22). La señal de la matriz amorfa tiene un campo de resonancia de 1635 Oe y para los nanocristales es de 917 Oe. Se observa que mientras la matriz amorfa no presenta un cambio significativo en su campo de resonancia, el campo de resonancia de los nanocristales disminuye considerablemente (300 Oe). Como sabemos, es en este punto que las técnicas RFM y Magnetometría de muestra vibrante muestran un ablandamiento magnético (Fig. 4.7 y 4.8), lo cual indica una disminución en la anisotropía de material y en consecuencia una disminución en el campo de resonancia.

En la figura 4.23 se observa la deconvolución de la aleación amorfa tratada a 15 minutos, En este caso los cambios en sus campos de resonancia son pequeños. Para los nanocristales se obtiene un campo de resonancia de 920 Oe y para la matriz amorfa 1680 Oe. Para 20 minutos se observa que el campo de resonancia de los nanocristales es de 932 Oe y 1634 Oe para la matriz amorfa (Fig. 4.24). Como observamos después del tratamiento con 10 min. el campo de resonancia de los nanocristales se mantienen constante.

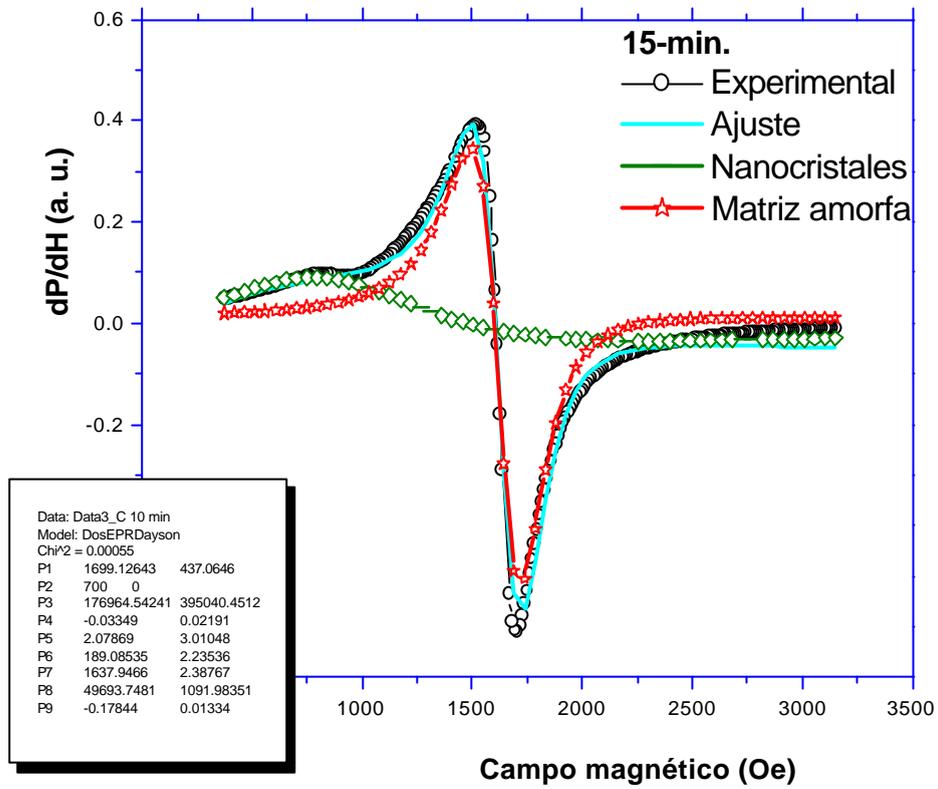


Fig.4. 23 Deconvolución para la cinta con tratamiento térmico de 15 min.

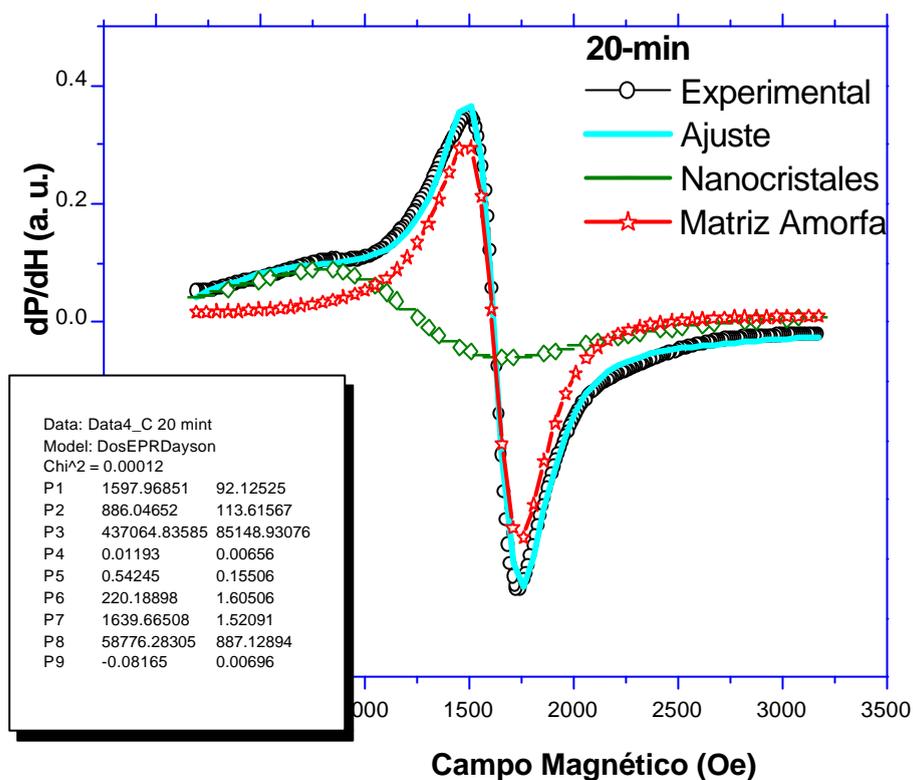


Fig. 4.24 Deconvolución de la cinta con tratamiento térmico de 20 min.

En la figura 4.25 se observa la variación del campo de resonancia para cada tratamiento térmico, presentado para la fase de los nanocristales y para la fase de la matriz amorfa. La curva de la matriz amorfa muestra pequeñas variaciones (100 Oe) en comparación a las variaciones de la curva de los nanocristales (500 Oe). Esta ultima presenta una caída de 500 Oe de la cinta sin tratamiento a la cinta con tratamiento térmico de 10 minutos. Posteriormente, la cinta tiende a permanecer constante en su campo de resonancia. La curva de la matriz amorfa conserva la misma tendencia que la

de los nanocristales, sin embargo se considera que son los nanocristales quienes dominan las propiedades magnéticas de la cintas con tratamiento térmico.

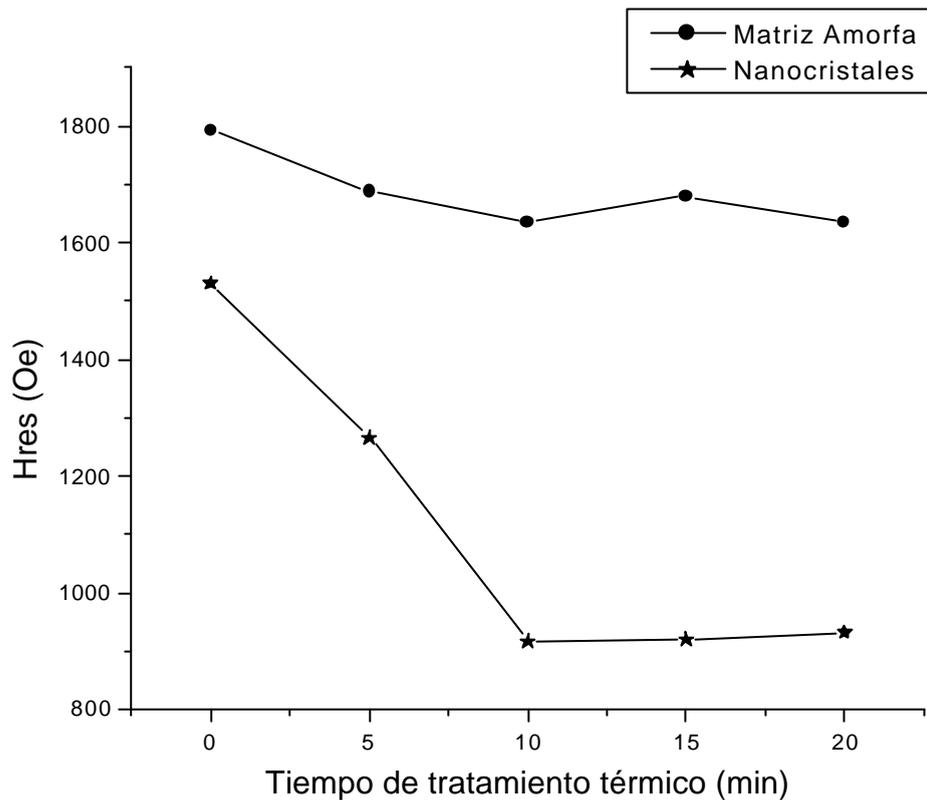


Fig. 4.25 Campo de resonancia vs Tiempo de tratamiento térmicos (deconvolución).

Gracias a la deconvolución podemos establecer la presencia de dos fases aún cuando una de las fases sean precursores de nanocristales para el caso de la cinta sin tratamiento, esto debido a la sensibilidad de la técnica (RFM), que en VSM no puede observarse.

En la tabla 4.5 se presenta un resumen de los parámetros mas interesantes; diámetro, campo coercitivo y campo de resonancia.

Tiempo (min)	D (nm)	H _c (Oe)	H _{resnano} (Oe)	H _{resamorfo} (Oe)
0	0	6.13	1530	1793
5	9	6.89	1266	1688
10	16	5.94	917	1633
15	41	12.83	920	1680
20	69	14.34	932	1651

Tabla 4.5 Propiedades magnéticas para cada cinta

4.4 Señal a campo bajo.

La señal a campo bajo en experimentos RFM ha sido motivo de intenso estudio en los últimos años, sobre todo por conocer el origen de ésta, lo cual aún se encuentra en discusión. En la figura 4.26 se presenta la señal a campo bajo de la muestra con tratamiento térmico de 20 minutos en la orientación 3 para ángulos de 0° y 90°. Se observa una señal a 0° con dos picos el pico que se encuentra a campos positivos tiene una intensidad positiva y el que se encuentra a campos negativos presenta un pico con intensidad negativo, entre estos picos se presenta una histéresis delgada y de gran longitud, lo cual es indicativo de un proceso no resonante. Para el ángulo de 90° la señal presenta los 2 picos como en la del ángulo de 0°, pero estos picos se observan con una menor intensidad; la histéresis entre los picos es diferente a la del ángulo de 0°, esta histéresis tiende a ser mas cuadrada.

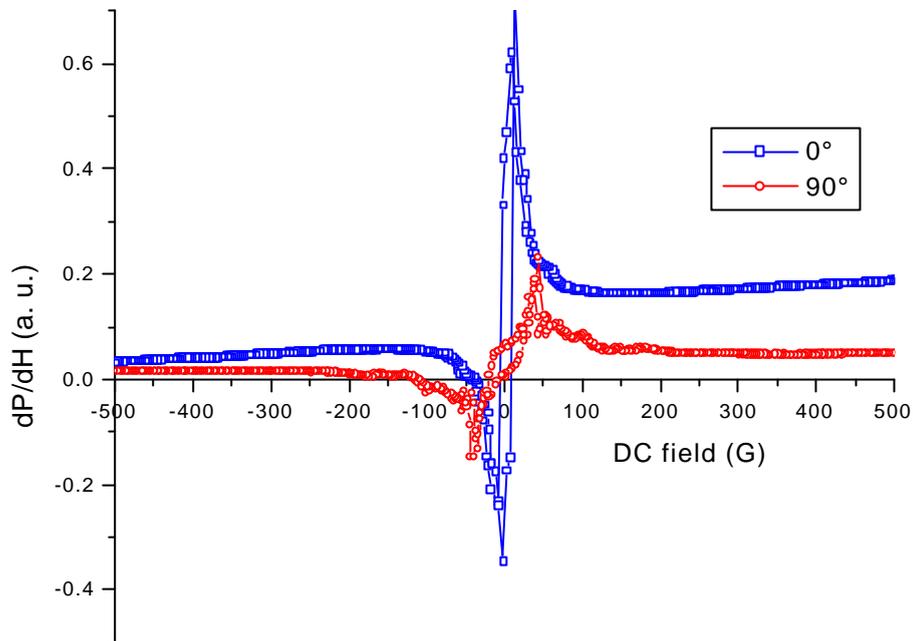


Fig. 4.26 Señal a campo bajo para la cinta con tratamiento térmico de 20 minutos a 0° y 90°

La presencia de histéresis en las señales de campo bajo es un indicativo de procesos de magnetización no resonante [12], ya que no son dependientes de la frecuencia, a diferencia de los procesos de resonancia ferromagnética que se presenta a una determinada frecuencia. La histéresis es un indicativo de que el proceso de magnetización observado se lleva a cabo en una dirección a un campo DC y en la otra dirección en otro campo DC, procesos de desplazamiento o abombamiento de pared.

En el presente trabajo se utilizó esta señal para explicar cómo cambia la anisotropía. La relación entre el mínimo y el máximo de la señal a campo bajo, es decir el ancho de línea, es un parámetro que está asociado al campo de anisotropía [9]. En la figura 4.27 se muestra la dependencia del ancho de

línea con el tiempo de tratamiento térmico para el ángulo de 0° , el cual ha sido presentado en las secciones anteriores como el eje de fácil magnetización. Los valores de campo de anisotropía comienzan en 15.3 Oe para la cinta sin tratamiento térmico; posteriormente tenemos un mínimo para 10 minutos con un campo de anisotropía de 11.8 Oe y finalmente aumenta hasta 15.5 Oe para el tratamiento de 20 minutos. Esto concuerda con las técnicas anteriores en las que se muestra un mínimo a 10 minutos, donde la cinta sufre un ablandamiento debido a que el campo de anisotropía disminuye para 10 minutos.

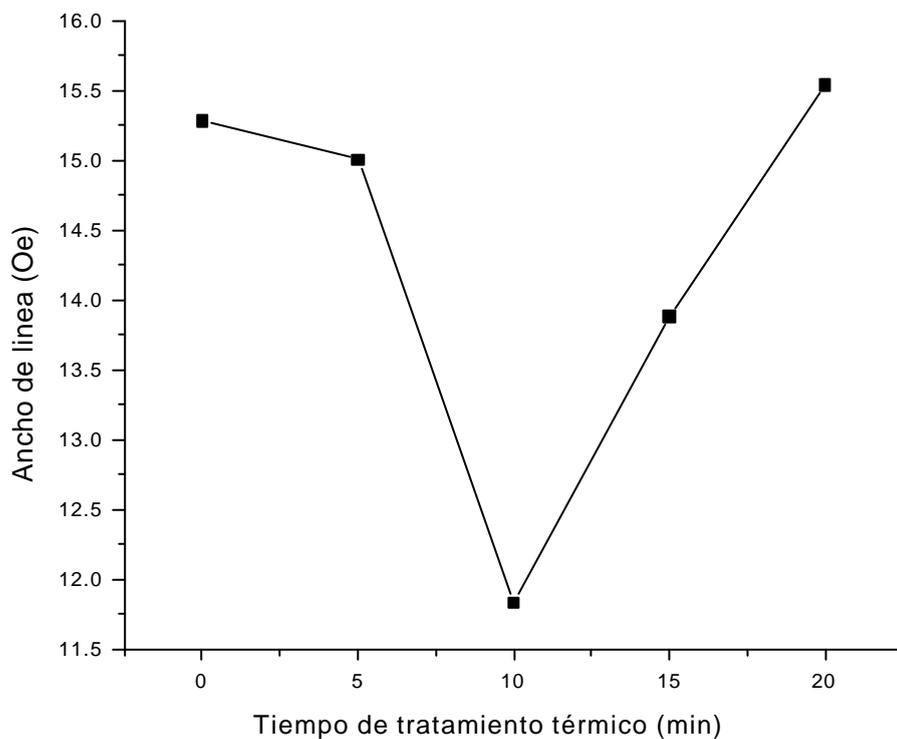


Fig. 4.27 Ancho de línea en función del tratamiento térmico para 0° eje de fácil magnetización

La tabla 4.6 presenta los valores de campo de anisotropía para cada ángulo (0° y 90°) y cada tratamiento térmico a forma de resumen.

Tiempo (min)	H_K (Oe) EJE FACIL 0°
0	15.2
5	15
10	12
15	14
20	15.5

Tabla 4.6 Resumen

CAPITULO 5

Conclusiones

El estudio de la devitrificación de aleaciones amorfas base Co se realizó en dos partes: la primera es referente a la dependencia angular de las cintas con tratamiento térmico vía Resonancia Ferromagnética y apoyado en Magnetometría de Muestra Vibrante. El segundo estudio realiza una separación de las señales de RFM (deconvoluciones) para conocer cual es el origen de ésta.

En la primera parte, las cintas amorfas ricas en Co recibieron un tratamiento térmico para estudiar el proceso de devitrificación y se analizaron mediante Resonancia Ferromagnética y Magnetometría de Muestra Vibrante. El trabajo corresponde al estudio angular en la orientación 3 en la que el H_{DC} es paralelo al plano de la cinta, y varía entre paralelo al eje longitudinal (0°) y perpendicular al mismo (90°). En esta orientación la anisotropía de forma se minimiza. Se concluye entonces que los cambios angulares observados en el Campo de Resonancia (H_{res}) corresponden a variaciones en la anisotropía inducida debida a los tratamientos térmicos.

Los cambios en el campo de resonancia están asociados con el campo de anisotropía. La variación angular determina cuál es el mínimo y el máximo de la anisotropía, es decir cuál es el eje de fácil magnetización de la cinta.

En la segunda parte, a través de las deconvoluciones de RFM, se logra separar la contribución de los nanocristales y de la matriz amorfa. Se establece que los cambios en las propiedades magnéticas están determinados por el surgimiento de una fase nanocristalizada, de tal forma

que cuando se presenta el mayor ablandamiento (campos H_c muy pequeños) se tiene un tamaño de grano de 16 nm y un campo coercitivo de 5.94 Oe, junto con campos de anisotropía de 12 Oe en el eje fácil (0°). En estas condiciones la aleación presenta los valores menores de H_K y H_c .

Por último, en el estudio para señales a campos bajos se establece que los procesos de magnetización en la señal a campo bajo son de tipo no resonante y que la relación entre el máximo y el mínimo en la señal a campo bajo (Ancho de línea) representa el campo de anisotropía. Para el caso del eje de fácil magnetización (0°), los valores del campo de anisotropía son menores (12 G) que para 90° (22.6). La señal a campo bajo muestra que a 10 minutos de tratamiento térmico se tiene un ablandamiento en la cinta debido a que hay un mínimo en el campo de anisotropía. Este resultado concuerda con las 2 técnicas anteriores RFM y Magnetometría de Muestra Vibrante.

REFERENCIAS

- [1] M. Rivoire and J. Suran, J. Appl. Phys. 78(3), 1899, 1995
- [2] O. Kohmoto, J. Magn. Magn. Mat. 280, 262, 2003
- [3] V. Siriguri and S.N. Kaul, J. Phys. Cond. Matter, 8, 4545, 1996
- [4] G. Suran, H. Ouahmane and D.H. Shin, J. Appl. Phys. 91(10), 8429, 2002
- [5] G. Herzer, IEEE Trans. Magn. 25, 3327, 1989
- [6] G. Herzer, IEEE Trans. Magn, 26, 1397, 1990
- [8] V. A. Ivanshin, J Deisenhofer, H. A. Krug von Nidda, A. Loidl, A. Mukhin, J. Balbashov, M. V. Eremin, Phys. Rev. B 61, 6213, 2000
- [9] Tesis de Doctorado "Nanocrystalización y estudio a frecuencia de microondas de aleaciones amorfas ricas en Co", H. Montiel, UNAM-IIM, 2004
- [10] P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela, J. T. S. Irvine, J. Appl. Phys, 75 (10), 6940, (1996).
- [11] C. Gomez-Polo, D. Holzer, M. Multigner, E. Navarro, P. Agudo, A. Hernando, M. Vazquez, H. Sassik, R. Grossinger, 53 (6), 3392, (1996)
- [12] H. Montiel, G. Alvarez, I. Betancourt, R. Zamorano, and R. Valenzuela Appl. Phys. Lett. 86, 072503 (2005)