

Una maravilla de este doctorado, feel poder conocer  
a esa gente como tú

Con todo mi cariño

Veranne





**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS**

---

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**ESTUDIO DEL CAMPO MAGNÉTICO  
HIPERFINO, EN UNA ALEACIÓN AMORFA  
DE METGLAS, POR MEDIO DE  
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE**

---

**DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES**

---

**P R E S E N T A**

**VIVIANNE MARQUINA FÁBREGA**

**EGRESADO DEL PROGRAMA DE DOCTORADO  
EN CIENCIA DE MATERIALES CON EL ACUERDO  
DE RECONOCIMIENTO DE VALIDEZ OFICIAL  
DE ESTUDIOS 965032**



*“El amor no es calidad,  
sino estrellas que conciertan  
las voluntades que aciertan  
a ser una voluntad”.*

*Lope de Vega*

*In memoriam*



*A mi padre*



*"Con miradas de belleza  
y palabras de bondad".*

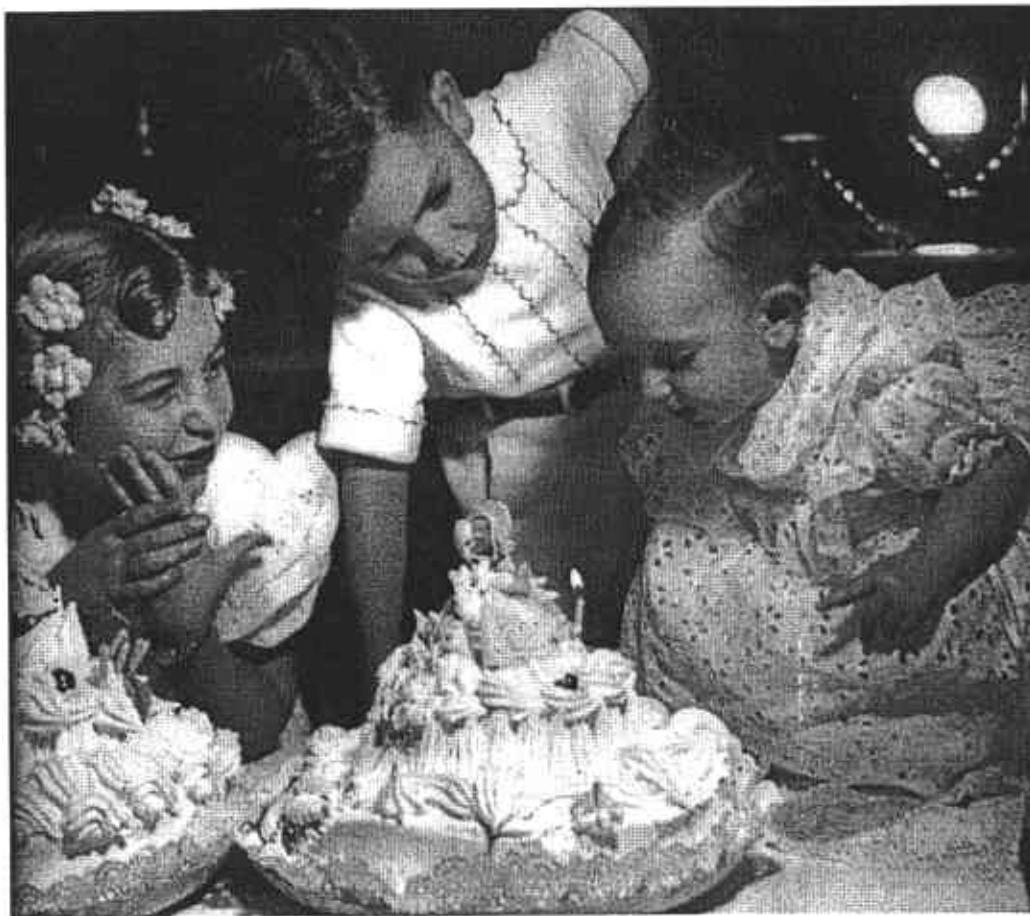
*R. W. Emerson*

*A mis padres*



*“un recuerdo amorosamente fundido  
nos limpia los pulmones nos aviva la sangre  
nos sacude el otoño nos renueva la piel  
y a veces convoca lo mejor que tenemos  
el trocito de hazaña que nos toca cumplir”.*

*M. Benèdetti*



*A Mary y Pepe*



*"Sé que una cosa no hay. Es el olvido  
sé que en la eternidad perdura y arde  
lo mucho y lo precioso que he perdido  
esa fragua, esa luna y esa tarde".*

*J.L. Borges*

*A mis abuelos, la tía Pilar y  
el tío Joño*





*"Hay hombres que luchan un día  
y son buenos.*

*Hay otros que luchan un año  
y son mejores.*

*Hay quienes luchan muchos años  
y son muy buenos.*

*Pero hay los que luchan toda la vida  
esos son los imprescindibles".*

*B. Brecht*

*A Pepe, Mary, Raúl y Rosalía*



*"Tu risa me hace libre,  
me pone alas.*

*Soledades me quita,  
cárcel me arranca.*

*Boca que vuela,  
corazón que en tus labios  
relampaguea".*

*Miguel Hernández*



*A Pepita, Ricardo,  
Ana y Manolo*





*"Los amorosos son locos, sólo locos  
sin Dios y sin diablo".*

*Jaime Sabines*

*A Manuel, Sergio y  
Carlos*

*"Tu justificas mi existencia  
Si no te conozco, no he vivido;  
Si muero sin conocerte, no muero, porque no he vivido".*

*Luis Cernuda*

*A*

*Cata y Adriana;  
papá y mamá Guerra;  
Cecilia y Vicente;  
David, Dinorah y Adriana;  
Annie, Rosaura y Lichi;  
Don Juan, Guillermo Torres y Juan Manuel Lozano;  
Don Paulino;  
Sandra, Emilio y Úrsula;  
Hernán, Maité, Hernancito, Mateo y Nicolás;  
José Luis, Augusto y Angel;  
Boby y Tacho;  
Patsy;  
José Luis y Roger;  
Angel Dacal;  
mi querido Dr. Weisser,  
a todos mis estudiantes,  
y a mi segundo hogar: la Facultad de Ciencias.*

Quisiera agradecer profundamente al CIMAV la oportunidad que me brindó para realizar esta investigación. En particular al Dr. Ríos-Jara por su amistad y ser un motor para motivarme a continuar con mis estudios formales, así como por su dedicación al asesorarme en la realización de esta investigación.

Al Comité Tutorial Dr. Eduardo Benítez, Dr. Luis Fuentes, Dr. Carlos Hernández, Dr. José A. Matutes y Dr. Javier Vega, por sus críticas positivas y sugerencias, a lo largo de todo el desarrollo del presente trabajo.

A mis sinodales Dr. Luis Fuentes, Dr. José A. Matutes, Dr. Guillermo Mendoza, Dr. Mario Miki y Dra. Ma. Inés Rosales por la revisión de la tesis, lo cual permitió enriquecerla.

Al Lic. Stockton por su amistad y todas las facilidades que me ofreció.

A Adriana Necedal por su calidez y cariño incondicional.

A Beatriz y Yolanda Cuellar, por hacer de cada visita a la sucursal del CIMAV, una agradable tertulia.

Este trabajo no se hubiera podido realizar sin la colaboración del Ing. Oscar Ayala, M. en C. Raúl Escamilla, Fís. Manuel Jiménez, Dr. Mario Miki, Ing. Carlos Munive, Dr. Luis Rendón, Ing. Armando Reyes y Quím. Carmen Vázquez. A todos ellos mi más profundo agradecimiento.

Por último quisiera agradecer al M. en C. Raúl Gómez por su cariño al dirigir este trabajo, así como por la formación académica que me ha dado, a lo largo de todos los años que hemos trabajado juntos.

# ÍNDICE

<i>Introducción</i>	1
<i>Capítulo I</i>	
<i>Materiales Amorfos</i>	
<i>Introducción</i>	4
<i>I.1 Modelos Estructurales</i>	4
<i>I.2 Técnicas de Preparación</i>	6
<i>I.3 Aplicaciones</i>	8
<i>I.3.1 Electrónicas</i>	8
<i>I.3.2 Ópticas</i>	9
<i>I.3.3 Magnéticas</i>	9
<i>Referencias</i>	11
<i>Capítulo II</i>	
<i>Espectroscopía Mössbauer</i>	
<i>Introducción</i>	12
<i>II.1 Absorción Resonante</i>	12
<i>II.2 Forma de la Línea de Absorción</i>	14
<i>II.3 Isótopos Mössbauer</i>	15
<i>II.4 Interacciones Hiperfinas</i>	17
<i>II.4.1 Corrimiento Isomérico</i>	17
<i>II.4.2 Interacción Cuadripolar Eléctrica</i>	20
<i>II.4.3 Interacciones Magnéticas</i>	22
<i>II.4.4 Interacciones Combinadas</i>	23
<i>II.4.5 Arreglo Experimental</i>	23
<i>Referencias</i>	26

*Capítulo III*  
*Resultados Experimentales y Discusión*

<i>Introducción</i>	<i>27</i>
<i>III.1 Preparación de la Muestra</i>	<i>28</i>
<i>III.2 Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	<i>29</i>
<i>III.3 Difractometría de Rayos-X</i>	<i>30</i>
<i>III.4 Espectroscopía Mössbauer</i>	<i>35</i>
<i>III.3.1 Estudio del Estado Amorfo</i>	<i>35</i>
<i>III.3.2 Estudio del Estado Cristalino</i>	<i>46</i>
<i>III.6 Microscopía Electrónica por Transmisión</i>	<i>56</i>
<i>Referencias</i>	<i>64</i>
<i>Conclusiones</i>	<i>67</i>
<i>Apéndice</i>	<i>70</i>

# INTRODUCCIÓN

Las propiedades de un material pueden modificarse con diferentes tratamientos (recociéndolo, moliéndolo, recristalizándolo, etc.), intentando remover las imperfecciones de la red para lograr un estado ideal final, *un cristal perfecto*, ó bien intentar incorporar éstas a la estructura y obtener un material con otras características. De hecho, esto último dio lugar a la generación de materiales en estado amorfo, al lograr romper el orden cristalino. Los amorfos se caracterizan por no tener un orden traslacional de largo alcance, ya que durante su fabricación los átomos que lo constituyen pierden rápidamente su movilidad y quedan "congelados" en un estado metaestable. Naturalmente, el proceso mediante el cual alcanzan el equilibrio puede acelerarse haciéndoles un tratamiento térmico adecuado. Sin embargo, la falta de periodicidad no excluye que los átomos puedan tener un orden de corto alcance, ya que existe un alto grado local de correlación entre los átomos vecinos.

Algunos tipos de aleaciones amorfas han despertado gran interés en la comunidad científica, desde el punto de vista de la investigación básica y de las posibles aplicaciones tecnológicas, debido a sus propiedades estructurales y magnéticas. En este sentido, se han utilizado un gran número de técnicas, tanto a escala macroscópica como microscópica, para determinar sus características, y en particular, para intentar dilucidar los arreglos atómicos y la estructura magnética de dichos metales.

Desde el punto de vista tecnológico, las aleaciones amorfas que más expectativas han causado, debido a sus propiedades magnéticas, son las que están constituidas por uno o varios metales de transición (T) y uno o varios metaloides (M) con una composición del tipo  $T_{80} M_{20}$ , algunas de las cuales se consiguen comercialmente y reciben los nombres de Metglas® 2605 SC (USA) y Vitrovac® 6025 (Alemania), cuyas composiciones nominales son  $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$  y  $Co_{66}Fe_4Mo_2B_{16}Si_{12}$ , respectivamente.

Este trabajo tiene como objetivo central el estudio del comportamiento de algunas propiedades magnéticas del sistema  $Fe_{81}B_{13.5}Si_{3.5}C_2$ , al ser sometido a diferentes tratamientos térmicos. La metodología central para este estudio será la espectroscopía Mössbauer ya que, además de ser extraordinariamente sensible (capaz de detectar cambios fraccionales de energía del orden de  $10^{-12}$ ), también es una técnica local, que sensa las vecindades inmediatas de los átomos de hierro. Es decir, puede detectar la presencia de campos eléctricos y magnéticos locales, así como proporcionar información de la asimetría local en la distribución de cargas en torno al núcleo del átomo de Fe, así como determinar su estado iónico.

Es importante destacar que los resultados de espectroscopía Mössbauer, reportados en este trabajo, se obtuvieron *in situ*. Es decir, en todo momento el sistema se mantuvo en las mismas condiciones y la única variable experimental fue la temperatura de la muestra, de tal forma que se pudiera hacer un estudio

sistemático de la variación del campo magnético hiperfino  $H_{hf}$  con la temperatura. Como consecuencia del tratamiento térmico, el material pasa del estado amorfo al cristalino y el estudio incluye ambos estados de agregación. El conocimiento de la variación térmica de  $H_{hf}$  no sólo es importante por su relación con posibles aplicaciones tecnológicas, sino porque puede contribuir al entendimiento de algunos aspectos relacionados con la estructura y propiedades de los vidrios metálicos. En efecto, como se verá más adelante, existen similitudes de comportamiento entre los campos hiperfinos en el estado amorfo y en el cristalino, que favorecen la interpretación de que el amorfo es un sistema en estado intermedio entre un líquido y un sólido cristalino.

El punto de partida para la sistematización de este estudio fue la obtención de una curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC), a partir de la cual se estableció el programa de tratamiento térmico a seguir. Para complementar los resultados obtenidos con espectroscopía Mössbauer, se realizaron estudios de difracción de rayos-x, magnetotermometría y microscopía electrónica por transmisión.

La estructura de la tesis es la siguiente:

En el Capítulo I, se presenta una breve descripción de los materiales amorfos, tanto desde el punto de vista estructural como de sus propiedades y posibles aplicaciones tecnológicas.

El Capítulo II describe la espectroscopía Mössbauer, así como las interacciones que dan lugar a los parámetros Mössbauer y el arreglo experimental de un espectrómetro de este tipo.

En el Capítulo III, que representa la parte fundamental de este trabajo, se muestran y discuten los resultados obtenidos. Se presenta la técnica de preparación de la cinta amorfa y los resultados de calorimetría diferencial de barrido, obtenidos en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por la Quim. Carmen Vázquez, así como los resultados de espectroscopía Mössbauer en el estado amorfo y en el estado cristalino. Estos espectros fueron obtenidos en el Laboratorio de Física Atómica y Molecular de la Facultad de Ciencias de la UNAM, del cual formo parte desde 1975.

Para corroborar los resultados de la espectroscopía Mössbauer, se obtuvieron varios difractogramas de rayos-x, algunos de los cuales se realizaron por el Ing. Armando Reyes en el CIMAV, Chihuahua y el resto en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por el M. en C. Raúl Escamilla. La interpretación de los difractogramas, así como el ajuste Reitveld de ellos, fue realizada por el Dr. Luis Fuentes del CIMAV.

Adicionalmente, se reportan resultados de magnetometría, realizados por el Ing. Oscar E. Ayala, en el CIMAV.



Para determinar el tamaño de grano de los diferentes cristales que se forman al someter la muestra a tratamiento térmico, se realizaron estudios *in situ* de microscopía electrónica por transmisión. Estos resultados fueron obtenidos por el Dr. Mario Miki, en el CIMAV.

Por último, se presentan las conclusiones de este trabajo y las posibles líneas de investigación a futuro así como un apéndice con los cuatro trabajos publicados, que avalan la parte medular de este trabajo.

# **CAPÍTULO I**

## **MATERIALES AMORFOS**

### **INTRODUCCIÓN**

El desarrollo de los materiales amorfos se inicia en 1950 cuando Brenner<sup>1</sup> sintetiza el amorfo NiP por deposición electrolítica. Curiosamente, esta importante investigación no se publica en ninguna revista de circulación internacional, sino que aparece como un reporte interno del National Bureau of Standards. En 1951 se encuentra<sup>2</sup> que elementos semiconductores como Ge, Si, As, Se y Te, pueden producirse en estado amorfo. Es aquí donde empieza uno de los grandes parteaguas en la Ciencia de Materiales.

En la década de los sesentas se refinan los métodos de preparación y aparecen los modelos estructurales, lo cual lleva a que las baterías discursivas se enfoquen al entendimiento de dichos materiales. En los años setenta, la aparición de la técnica de "melt spinning" (rotación de metal fundido) permitió la producción de materiales amorfos a gran escala con bajo costo, lo que generó una avalancha de artículos y conferencias, cuyo propósito era el de caracterizar el estado amorfo y estudiar sus posibles aplicaciones tecnológicas. Baste decir que a principios de esa década, el número de artículos publicados sobre metales amorfos escasamente llegaba a cien por año, mientras que a finales de los años setenta el número se aproximaba a mil.

En las décadas de los ochentas y los noventas se han aplicado una gran cantidad de técnicas para caracterizar las aleaciones amorfas y se han desarrollado un gran número de aplicaciones tecnológicas, las cuales mostrarán, a decir de Gonser<sup>3</sup>, si los amorfos pueden ser considerados como el material del siglo.

### **1.1 MODELOS ESTRUCTURALES**

La palabra amorfo viene del griego  $\alpha$  que es un prefijo privativo y de  $\mu\omicron\rho\phi\eta\omicron$ , forma, es decir, un amorfo es un cuerpo sin forma regular o bien determinada. En este sentido, el uso de la palabra amorfo expresa nuestra ignorancia al pretender definir su estructura; por ello, en la última década un gran número de investigadores ha preferido denominarlos como vidrios metálicos, en lugar de metales amorfos. Un factor que contribuyó a esta designación fue la fabricación de una aleación que se registró con el nombre Metglas, a la cual nos referiremos más adelante.

Pese al significado literal de la palabra amorfo, se han realizado grandes esfuerzos para determinar la estructura de corto alcance de los arreglos atómicos de estos materiales y la pregunta fundamental es si un amorfo consta de pequeñas unidades de tipo cristalino, o es más parecido a un líquido sobreenfriado. En

realidad la respuesta no es clara, pero se sabe que el estado amorfo tiene lugar entre el estado líquido y el sólido.

Uno de los modelos más aceptados para describir la estructura amorfa es el empaquetamiento denso al azar de esferas duras (DRPHS)<sup>†</sup>, propuesto por Bernal<sup>4</sup> en 1960, para intentar describir la estructura de los líquidos. Finney<sup>5</sup> extendió el modelo y actualmente es el más popular para describir a los amorfos. Este modelo lo construyó con 8000 balines, los cuales echó en una "vejiga" de hule que cerró y amasó con vigor para maximizar la densidad. La estructura fue "congelada", vertiendo cera caliente dentro de la bolsa y dejándola enfriar. Las coordenadas de los balines fueron determinadas con un microscopio "viajero" que barría toda la estructura y que fue diseñado especialmente para este experimento; también se hizo con balines de diferentes diámetros. Estas estructuras, que se denominan actualmente como estructuras de Bernal-Finney, presentan un ordenamiento de corto alcance.

A raíz de este modelo se han generado una gran cantidad de algoritmos y simulaciones computacionales para modelar a los materiales amorfos. Fujita<sup>6</sup> propone una representación intuitiva del orden-desorden de la estructura de un amorfo, cuando éste se prepara por medio del templado rápido. En la figura I-1 se muestra la gráfica del volumen libre (que, desde el punto de vista termodinámico, es el volumen promedio disponible para las vibraciones y movimientos de cada átomo) contra la temperatura. Cuando la aleación está en el estado cristalino, el volumen libre ( $V_f$ ), aumenta linealmente con la temperatura, mostrando un coeficiente de expansión térmica constante.

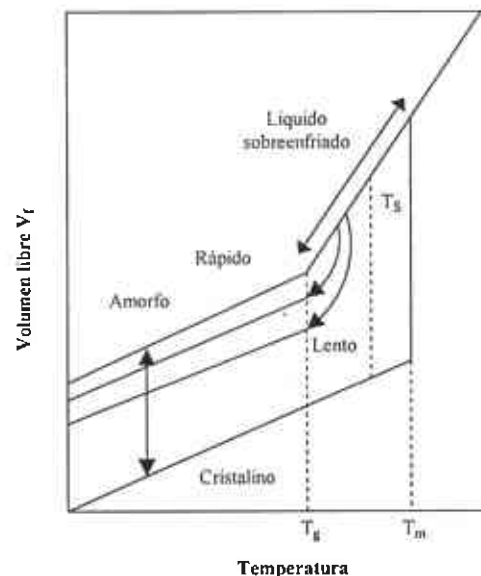


Figura I.1. Diagrama del volumen libre contra la temperatura, donde  $T_s$ ,  $T_g$  y  $T_m$  representan las temperaturas de fusión, de la transición vítrea y del líquido sobreenfriado, respectivamente.

<sup>†</sup> Del inglés *Dense Random Packing of Hard Spheres*.

Al llegar al punto de fusión  $T_m$ , el material se transforma en líquido y hay una gran expansión volumétrica, que se puede explicar en términos de un aumento en las vibraciones atómicas debido a la relajación de los potenciales interatómicos, o bien por una gran cantidad de hoyos que se han formado al pasar al estado líquido. Éstos, a diferencia de las vacancias en un cristal, deben ser deformables y moverse continuamente, intercambiando sus posiciones con los átomos. Ésta es la teoría de hoyos para líquidos, que explica que la expansión térmica en un líquido sea mayor que en un sólido, debido a que la formación de hoyos es mucho más fácil en el primer caso que en el segundo.

Si ahora partimos del estado líquido, enfriándolo lentamente, se forman centros de nucleación que permiten que el cristal crezca en torno a éstos y se lleva a cabo el proceso de cristalización. También es posible, en algunas ocasiones, mantener al líquido en un estado sobreenfriado a una temperatura  $T_s$ , menor que la del punto de fusión, sin que se produzca cristalización. Tagaki<sup>7</sup> logró generar un estado sobreenfriado en el bismuto y mostró, por difracción de electrones, que el halo era mucho más definido y muy diferente del que se obtenía en el estado líquido, arriba del punto de fusión. Lo anterior muestra que cuando se reduce la temperatura, en un líquido sobreenfriado, es posible generar, paralelamente, una estructura semi-ordenada, con una reducción considerable en el volumen libre (figura I-1).

Cuando el líquido es enfriado rápidamente ( $\approx 10^6$  K/s), la pérdida de movilidad repentina conlleva la creación de un estado "congelado" a una temperatura  $T_g$ , que se conoce como la temperatura de transición vítrea, en la cual la alta viscosidad es tal, que impide relajaciones estructurales. A temperaturas menores que  $T_g$ , los movimientos atómicos en este estado sobreenfriado se asemejan más a vibraciones cristalinas que a los movimientos, más o menos caóticos, que se dan en un líquido. Esto puede inferirse del hecho de que su coeficiente de expansión térmica es más parecido al de la fase cristalina. Este estado congelado se identifica con el estado amorfo, y su volumen libre es mayor que el del cristalino, pero menor que el del líquido (ver figura I-1).

Esta descripción del estado amorfo sugiere que el estado líquido es precursor de los arreglos atómicos que dan lugar a la cristalización. Las unidades de estructuras ordenadas deben ser pequeños cúmulos atómicos, que forman "embriones"<sup>6</sup> de cristales y que difieren de los cristales "reales" debido a que tienen un tamaño subcrítico, son inestables y, presumiblemente, son estructuras distorsionadas, según el modelo de Bernal-Finney.

## **1.2 TÉCNICAS DE PREPARACIÓN**

Existen sólidos que en su estado natural son amorfos (como el silicio), cuyas propiedades y aplicaciones son bien conocidas. En 1960, Duwez sintetiza la primera aleación amorfa y, a partir de entonces, se han desarrollado diferentes

métodos para preparar sólidos amorfos, que a continuación se describen brevemente.

**a) *Evaporación Térmica***

Esta técnica se utiliza para la obtención de películas delgadas amorfas y consiste en evaporar al vacío ( $10^{-6}$  torr) el compuesto inicial, para después condensarlo en un sustrato frío. El calentamiento puede realizarse a través de un portamuestras habilitado como elemento resistivo, al que se le aplica una corriente eléctrica, o bien, bombardeando la muestra con electrones de alta energía. Este último método se aplica en el caso de que la aleación tenga alto punto de fusión.

**b) *Rociado***

El método de rociado (sputtering) consiste en bombardear la muestra con iones muy energéticos, generados por un plasma a baja presión, con el objeto de erosionar al material, ya sea átomo por átomo, o conjuntos de átomos, para después depositarlo, en forma de película en un sustrato. La manera más simple de inducir el rociado es aplicando un alto voltaje negativo a la superficie de la muestra, para que atraiga a los iones positivos del plasma. Esta técnica tiene la limitación de que la muestra debe ser un buen conductor, para garantizar su funcionamiento como electrodo.

**c) *Irradiación***

La interacción entre partículas ionizantes de alta energía y sólidos cristalinos puede provocar un daño estructural tal, que genere un estado amorfo. Con la irradiación se producen películas superficiales amorfas, de algunas decenas de nanómetros de espesor. Este proceso es de uso frecuente en la industria de los semiconductores, donde a menudo se requiere contaminarlos para variar sus propiedades electrónicas.

**d) *Solidificación rápida***

Este método consiste en enfriar la aleación fundida lo suficientemente rápido como para impedir que se forme la estructura cristalina. La rapidez de enfriamiento típica requerida es del orden de  $10^6$  K/s. La técnica más utilizada para lograr esta razón de enfriamiento, es la rotación de metal fundido (melt-spinning), que se describe en la sección III.1.

## **1.3 APLICACIONES**

### **1.3.1 Electrónicas**

En este tipo de aplicaciones, los materiales amorfos pueden ser empleados como elementos pasivos en los dispositivos electrónicos<sup>b</sup> (como ejemplo, los amorfos SiO<sub>2</sub> y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se utilizan como aislantes en transistores de película delgada), o bien pueden ser usados como elementos activos. A continuación se detallan algunas de ellas.

#### **a) Xerografía**

En las máquinas fotocopiadoras se incluye una película delgada amorfa de selenio con un porcentaje bajo de arsénico (para mejorar las propiedades mecánicas de la película), que actúa como fotorreceptor, creando el negativo del documento a copiar. Este fotorreceptor de película amorfa satisface las características requeridas, como son: buena resistencia mecánica para evitar procesos abrasivos, químicamente inerte para evitar degradación ante la presencia de luz intensa y alta resistividad eléctrica ( $\rho > 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ), para evitar flujos de carga que dañen el contraste de la imagen.

#### **b) Celdas solares**

Probablemente uno de los desarrollos tecnológicos más importantes en este campo sea la utilización de semiconductores amorfos para transformar la luz solar en energía eléctrica, ya que la eficiencia máxima de una celda fotovoltaica de semiconductor amorfo es de 31%, la cual es apreciablemente mayor que la de sus contrapartes cristalinos, que es de 25%.

#### **c) Transistores de película delgada**

En la actualidad hay una gran demanda de pantallas planas para ser utilizadas en televisores miniatura o en computadoras *lap-top*. Los componentes ópticos utilizados hasta ahora son cristales líquidos, pero en la actualidad se está buscando una alternativa que consiste en utilizar elementos individuales tales como transistores de película delgada (TFT<sup>†</sup>) de materiales amorfos. Los TFT representan una

---

<sup>†</sup> Del inglés Thin Film Transistors.

unidad gráfica o pixel y un arreglo bidimensional de éstos puede dar lugar a una pantalla plana, con mejor resolución que las ya existentes.

### **1.3.2 Ópticas**

Los materiales amorfos se han utilizado como componentes ópticos pasivos (como vidrios de alto índice de refracción), pero recientemente se usan como elementos activos en diodos emisores de luz. Los diodos fabricados a base de películas amorfas de silicio poroso hidrogenado, son electroluminiscentes cuando se contaminan con portadores tipo "p" o "n". Tales dispositivos emiten luz en la región del visible, a temperatura ambiente<sup>9,10</sup>.

### **1.3.3 Magnéticas**

Se han propuesto una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas para explotar las propiedades magnéticas (únicas) de los vidrios metálicos. La existencia de un orden ferromagnético en estos materiales cambió la concepción del ferromagnetismo. Originalmente, se había pensado que este estado requería de un orden traslacional de largo alcance, como en un cristal, sin embargo, la interacción de intercambio entre dos espines, la cual, en último término da lugar al ferromagnetismo, es de corto alcance. Es más, debido a que los alrededores locales en un amorfo son muy parecidos a un cristal, el descubrimiento de que éste pueda existir en un amorfo, tal vez no deba ser tan sorprendente.

Fue Gurbanov<sup>11</sup>, en 1960, quien predijo la posible existencia de ferromagnetismo en el estado amorfo y fue hasta 1962, con el descubrimiento<sup>12</sup> de que la aleación  $Fe_{83}P_{10}C_7$  era ferromagnética, que empieza realmente el estudio de estos materiales. Como ya se mencionó, las aleaciones amorfas que más expectativas han causado, desde el punto de vista tecnológico, son las que están constituidas por uno o varios metales de transición (T) y uno o varios metaloides (M) con una composición del tipo  $T_{80}M_{20}$ .

Los vidrios metálicos exhiben una combinación única de propiedades magnéticas y mecánicas; por lo general son materiales magnéticamente "suaves", es decir tienen bajos campos coercitivos, lo cual refleja una gran homogeneidad estructural e implica que las fronteras de grano, que actúan como centros de anclaje para paredes de los dominios magnéticos, prácticamente no existen. Otra medida de su suavidad es que su anisotropía magnética es muy pequeña y en algunos casos cero. Estas propiedades, aunadas a su dureza, tenacidad y resistencia mecánica, ofrecen grandes posibilidades de aplicaciones que involucren un uso continuo<sup>13</sup> (por ejemplo, cabezas de grabación).

Los metales amorfos tienen otra importante ventaja sobre sus contrapartes cristalinas y es que su magnetización, temperatura de Curie y magnetoconstricción, pueden variarse lenta y continuamente, cambiando ligeramente las proporciones entre los dos metales de transición o los metaloides, siempre y cuando la composición se preserve alrededor de  $T_{80}M_{20}$ .



## ***Referencias Capítulo I***

1. A. Brenner, D.E. Couch and E.K. Williams, J. Res. Natl. Bur. Stand., **44**, (1950), 109.
2. H. Richter and O. Fürst, Z. Naturforsch., **69**, (1951), 38.
3. U. Gonser, Atomic Energy Review, Suppl., **1**, (1981), 5.
4. J.D. Bernal, Nature, **188**, (1960), 908.
5. J.L. Finney, Proc. R. Soc. (London), Ser., **A319**, (1970), 479.
6. F.E. Fujita, Atomic Energy Review, Suppl., **1**, (1981), 173.
7. M. Takagi, J. Phys. Soc. Jpn., **11**, (1956), 369.
8. O. Hamawaka, Non-crystalline Semiconductors, **1**, (1987), 229.
9. D. Kruangam, T. Endo, W. Guang-pu, S. Nonomura, H. Okamoto and Y. Hamakawa, J. Non-Cryst. Sol., **77-78**, (1985), 1429.
10. D. Kruangam, T. Toyama, Y. Hattori, M. Deguchi, H. Okamoto and Y. Hamakawa, J. Non-Cryst. Sol., **97-98**, (1987), 293.
11. A. Gubanov, Fiz. Tver. Tela., **2**, (1960), 502.
12. P. Duwez and S.C.H. Lin, J. Appl. Phys., **38**, (1967), 4096.
13. H.R. Hilzinger, I.E.E.E. Transactions on Magnetics, **21**, (1985), 2020.

## ***Bibliografía Recomendada***

1. S.R. Elliot, *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & Technical. Second Edition, (1990).

# **CAPÍTULO II**

## **ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

### **INTRODUCCIÓN**

En 1957, Rudolph Mössbauer<sup>1</sup> descubrió el efecto que hoy lleva su nombre y que lo hizo merecedor al Premio Nobel en Física en 1961. El efecto Mössbauer no es más que la absorción nuclear resonante de la radiación emitida por un núcleo. Este fenómeno había sido buscado sin éxito durante treinta años antes de que R. Mössbauer realizara, accidentalmente, la primera observación de absorción resonante sin retroceso en <sup>191</sup>Ir.

En el presente capítulo se hace una breve descripción del efecto Mössbauer, del arreglo experimental para observarlo y de las interacciones entre el núcleo absorbedor con su nube electrónica, así como el de éste con los iones que rodean al átomo. A partir de éste análisis, se pueden definir los llamados parámetros Mössbauer, que son las cantidades que se determinan experimentalmente.

### **II.1. ABSORCIÓN RESONANTE**

Para que ocurra la absorción resonante es necesario que durante la emisión y la absorción de la radiación los núcleos correspondientes no reculen, ya que este retroceso toma parte de la energía de la radiación que, en el caso de núcleos libres, produce un corrimiento en la línea de emisión (y de absorción), que generalmente es mayor que el ancho natural de la línea correspondiente a la transición nuclear y que hace que se pierda la "sintonía" del proceso resonante. En la figura II-1 se muestra el corrimiento entre la línea de emisión y de absorción, debido a la energía de retroceso  $E_r$  de los núcleos.

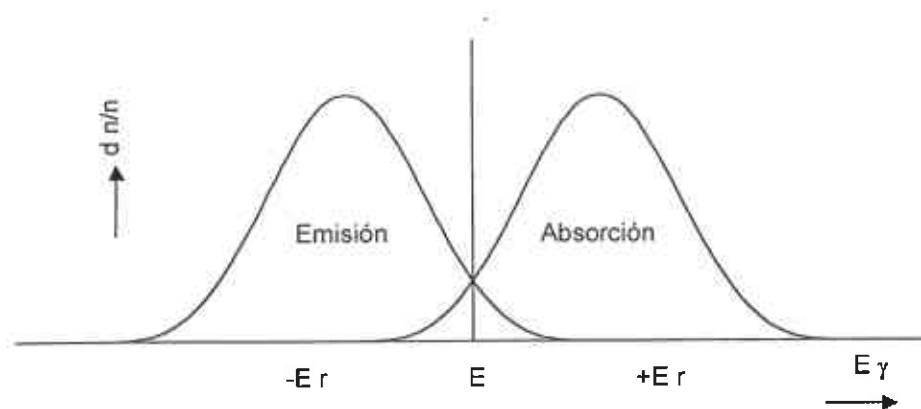


Figura II-1. Corrimiento entre la línea de emisión y de absorción, por la energía de retroceso  $E_r$  de los núcleos. La zona de traslape es en la que ocurre la resonancia.

La condición para que ocurra la resonancia se cumple cuando un átomo está sujeto a la malla cristalina de un sólido (o a una molécula) y la energía de retroceso es tal, que no se altera la estructura cristalina. En este caso, el átomo emisor sólo puede excitar fonones del cristal; sin embargo, también puede ocurrir que la energía de retroceso sea menor que la energía de excitación fonónica y entonces es el cristal, como un todo, el que retrocede, lográndose así que la línea de emisión no sufra corrimiento alguno; esto es, la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la energía de la transición nuclear y puede absorberse en un proceso semejante (absorción sin excitación fonónica), de forma tal que, en promedio, la energía transmitida a la red, a lo largo de muchos procesos, es la energía de retroceso del átomo libre. La fracción de eventos que ocurren sin emisión fonónica (tanto en la emisión como en la absorción del gamma) se conoce como la fracción Mössbauer y viene dada por<sup>3, 4</sup>:

$$f = \exp\left(-\frac{E_r^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right), \quad (1)$$

donde  $\langle x^2 \rangle$  es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación y  $E_r$  la energía del rayo- $\gamma$ . Obviamente, la expresión para  $\langle x^2 \rangle$  depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina y en sólidos reales puede ser muy compleja, pero siempre es posible idealizar el cristal y aplicar el modelo de Debye. En este caso, la expresión que se obtiene<sup>4</sup> para la fracción Mössbauer es:

$$f = \exp\left\{-\frac{6E_r}{k\theta_D} \left[ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]\right\}, \quad (2)$$

con  $E_r$  la energía de retroceso del núcleo,  $k$  la constante de Boltzmann y  $\theta_D$  la temperatura de Debye del cristal. De la ecuación anterior, es claro que  $f$  es grande cuando  $\theta_D$  es grande (es decir, una red con enlaces cristalinos fuertes) y cuando la temperatura  $T$  es pequeña. En el límite, cuando  $T \rightarrow 0$ , la ecuación (2) se transforma en:

$$f_{T \rightarrow 0} = \exp\left\{-\frac{3E_r}{2k\theta_D}\right\}. \quad (3)$$

Es decir, la absorción ó emisión resonante sin retroceso se optimiza si el núcleo está fuertemente ligado a una red cristalina a baja temperatura.

## II.2 FORMA DE LA LÍNEA DE ABSORCIÓN

Para obtener un espectro Mössbauer se utiliza, como fuente de rayos- $\gamma$ , al núcleo emisor en su estado excitado, embebido en una matriz sólida. La radiación es reabsorbida por los núcleos del sistema bajo estudio.

La energía efectiva del rayo- $\gamma$  puede modificarse si la fuente y el absorbedor están en movimiento relativo con una velocidad  $v$ , de tal manera que la energía difiere de  $E_\gamma$  por un pequeño corrimiento Doppler  $\varepsilon = (v/c)E_\gamma$ . Si los valores de  $E_\gamma$  de la fuente y el absorbedor coinciden a una cierta velocidad, la absorción resonante tendrá un máximo y el número de cuentas del detector tendrá un mínimo. A velocidades mayores o menores, la resonancia disminuirá hasta que sea cero. La forma de un espectro Mössbauer, es una gráfica de transmisión versus la velocidad Doppler entre la fuente y el absorbedor, es decir, versus la energía efectiva del rayo- $\gamma$ , (ver figura II-2).

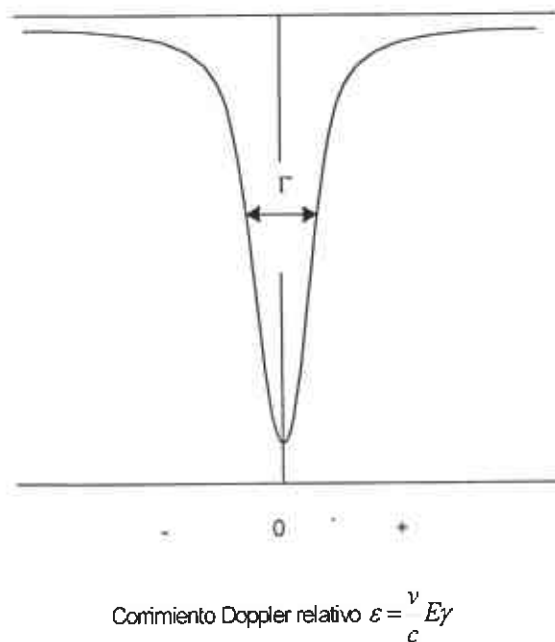


Figura II-2. Espectro Mössbauer de transmisión en función del corrimiento Doppler.

La forma de la línea de absorción es fácilmente derivable. Si la probabilidad de emisión sin retroceso de la fuente es  $f_i$  y la radiación tiene un ancho de línea  $\Gamma$ , la distribución de energías en torno a la energía de los fotones emitidos  $E_\gamma$ , viene dada por la fórmula de Breit-Wigner, que nos conduce a una distribución Lorentziana; esto es:

$$N(E)dE = \frac{f_f \Gamma}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (4)$$

con  $N(E)$  el número de transiciones con una energía entre  $E$  y  $E+dE$ . Análogamente, la probabilidad de absorción resonante tiene un perfil determinado por:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_\gamma)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (5)$$

donde  $\sigma_0$  es una constante nuclear llamada la sección transversal de absorción y viene dada por:

$$\sigma_0 = 2\pi \left( \frac{\hbar c}{E_\gamma} \right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_b + 1} \frac{1}{1 + \alpha} \quad (6)$$

donde  $I_b$  e  $I_e$  son, respectivamente, el espín nuclear del estado básico y del estado excitado y  $\alpha$  es la constante de conversión interna.

### II.3 ISÓTOPOS MÖSSBAUER

Para observar el efecto Mössbauer se deben cumplir varios requisitos:

1. La energía del rayo- $\gamma$  debe estar en el intervalo entre 10 y 150 keV, de preferencia menor que 50 keV, ya que tanto la fracción Mössbauer  $f$  como la sección transversal resonante  $\sigma_0$  decrecen cuando  $E_\gamma$  crece.
2. La vida media del primer estado excitado del núcleo, la cual determina el ancho de línea ( $\Gamma$ ), debe estar entre 1 y 100 ns, ya que si ésta es más grande,  $\Gamma$  es muy estrecha, y cualquier vibración mecánica puede destruir la resonancia; si es mas pequeña, la línea es tan ancha que puede ocultar las interacciones hiperfinas.
3. Para que una fuente tenga utilidad práctica, debe existir un precursor que tenga una vida media larga que pueble el estado excitado.
4. El isótopo en su estado básico debe ser muy abundante.

La resonancia más popular es, sin lugar a dudas, la transición de 14.4 keV del  $^{57}\text{Fe}$ , cuyo precursor es el  $^{57}\text{Co}$ , el cual decae, por captura electrónica, al nivel de 136.4 keV del  $^{57}\text{Fe}$ , que a su vez puebla el primer estado excitado ( $I_e = 3/2$ ), el cual decae al estado básico ( $I_b = 1/2$ ) emitiendo un fotón de 14.4 keV (ver figura II-3). El tiempo de vida de este estado es de  $\tau = 97.7$  ns, así que el ancho de línea, calculado a partir de las relaciones de indeterminación de Heisenberg, es de  $\Gamma_H = 4.67 \times 10^{-9}$  eV. Puesto que las líneas de emisión y de absorción se superponen, hay que convolucionar las curvas y, en ausencia de factores que puedan producir ensanchamientos, el ancho experimental ( $\Gamma$ ) de la línea de  $^{57}\text{Fe}$  es  $2\Gamma_H$ , que en términos de la velocidad Doppler ( $v/c = \Gamma/E_\gamma$ ) es de 0.192 mm/s. Podemos pensar que un corrimiento en la línea Mössbauer, de la mitad del ancho experimental, ya es detectable, de forma que:

$$\frac{\Delta E}{E_\gamma} = \frac{\Gamma/2}{E_\gamma} = \frac{4.67 \times 10^{-9} (\text{eV})}{14.4 \times 10^3 (\text{eV})} = 0.32 \times 10^{-12}$$

De lo anterior vale la pena resaltar la precisión intrínseca de esta técnica experimental, que es capaz de detectar cambios fraccionales de energía del orden de  $10^{-13}$ .

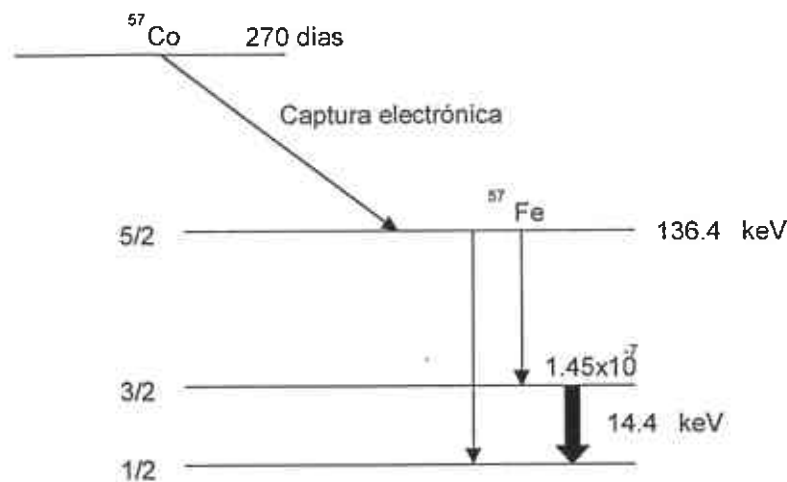


Figura II-3. Esquema de desintegración del  $^{57}\text{Co}$ .

Uno de los aspectos experimentales más importantes es la matriz en la que se monta el núcleo emisor, ya que debe tener una fracción Mössbauer grande y una sola línea de emisión o, lo que es lo mismo, que la línea no se desdoble por las interacciones hiperfinas. Por lo general se escoge una matriz con estructura cúbica de paladio, platino ó rodio y el  $^{57}\text{Co}$  se difunde en el metal.

## II.4 INTERACCIONES HIPERFINAS

El efecto Mössbauer produce una radiación casi monocromática, con una definición tal que es idónea para estudiar las interacciones debidas a la nube de carga y los iones que rodean al núcleo Mössbauer en el material bajo estudio. Las tres principales interacciones son:

1. La interacción coulombiana entre la carga electrónica y la carga nuclear. Este efecto produce un corrimiento de la velocidad cero en la línea de absorción y es conocido como el corrimiento isomérico ( $\delta$ ).
2. La interacción cuadripolar eléctrica entre el momento cuadripolar nuclear y el tensor gradiente de campo eléctrico, generado por los alrededores en el núcleo. Este efecto produce, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , que la línea de resonancia se desdoble en dos.
3. La interacción dipolar magnética entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético, que puede ser interno ó externo. El resultado es un desdoblamiento de la línea en seis líneas (en el caso del  $^{57}\text{Fe}$ ).

### II.4.1 Corrimiento Isomérico

En muchos casos es conveniente considerar la interacción coulombiana entre los electrones y el núcleo con un modelo de cargas puntuales, que predice que no hay cambio en la energía de interacción coulombiana, cuando un núcleo decae de su estado excitado a su estado básico. Sin embargo, el núcleo tiene un tamaño finito y la función de onda de los electrones  $s$  y  $p_{1/2}$  (estos últimos si se toma en cuenta el caso relativista) es diferente de cero en el origen nuclear. Por lo tanto, puede existir un cambio fraccional en la energía durante la transición.

La energía coulombiana para un electrón de carga  $-e$ , moviéndose en el campo de fuerza de un núcleo de carga  $+Ze$ , viene dada por:

$$E_0 = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \int_0^\infty |\Psi(r)|^2 \frac{d\tau}{r} \quad (7)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $r$  la distancia radial y  $-e |\Psi(r)|^2$  es la densidad de carga en el volumen  $d\tau$ . Si el núcleo tiene forma esférica con un radio  $R$ , la ecuación (7) sólo es válida para  $r > R$ ; pero si  $r < R$ , hay que hacer una corrección a la energía ( $W$ ), suponiendo un modelo para la densidad de carga del protón dentro del núcleo<sup>5</sup>. Si ésta se toma como uniforme, se obtiene:

$$W = \frac{1}{10\epsilon_0} Ze^2 R^2 |\Psi_s(0)|^2, \quad (8)$$

donde  $|\Psi_s(0)|^2$  es la función de onda electrónica en el origen nuclear.

Si el radio nuclear sufre un pequeño cambio  $\Delta R$ , durante la transición del estado excitado al básico, habrá simultáneamente un cambio en la energía electrostática dada por:

$$\Delta W = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\Psi_s(0)|^2. \quad (9)$$

El valor  $\Delta R/R$  es característico para cada transición y es del orden de  $10^{-4}$ . Puesto que la espectroscopía Mössbauer compara la diferencia energética de las transiciones nucleares entre la fuente y el absorbedor, el corrimiento isomérico (también llamado químico) observado, viene dado por:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Ze^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left( |\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_F|^2 \right) \quad (10)$$

donde  $|\Psi_s(0)_A|^2$  y  $|\Psi_s(0)_F|^2$  son las densidades electrónicas de los electrones  $s$  (y  $p_{1/2}$ ) en el origen nuclear de la fuente y el absorbedor, respectivamente.

Adicionalmente al corrimiento isomérico, existe otro efecto que desplaza la línea de la velocidad relativa cero, que es mucho más pequeño que el anterior, llamado corrimiento Doppler cuadrático, el cual fue observado por primera vez por Pound y Rebka<sup>6</sup>, en 1960. Éste es debido a que los núcleos, tanto del emisor como del absorbedor, están vibrando en la red cristalina. El periodo de vibración es mucho menor que el tiempo de vida de la transición Mössbauer, y el valor medio del desplazamiento y de la velocidad son efectivamente cero, pero no así el valor cuadrático medio de la velocidad ( $\langle v^2 \rangle$ ).

Si  $\nu_0$  es la frecuencia del fotón emitido por el núcleo en reposo, el corrimiento en frecuencia  $\nu$  por el efecto Doppler, es:

$$\nu = \nu_0 \left( 1 - \frac{v}{c} \cos \alpha \right) \left( 1 - \frac{v^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (11)$$

donde  $v$  es la rapidez relativa entre la fuente y el absorbedor y  $\alpha$  el ángulo entre  $v$  y la dirección de propagación del rayo- $\gamma$ . En un modelo de oscilador armónico, el valor medio de  $v$  es cero; por tanto, sólo el término cuadrático de la ecuación anterior es



el que puede influir en la resonancia Mössbauer. Considerando que  $v \ll c$ , la ecuación (11) se puede aproximar a:

$$v \approx v_0 \left( 1 + \frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2} \right) \quad (12)$$

lo cual produce un corrimiento en la línea Mössbauer

$$\frac{\delta E}{E_\gamma} = \frac{v_0 - v}{v_0} = -\frac{\langle v^2 \rangle}{2c^2}. \quad (13)$$

La descripción del comportamiento del corrimiento isomérico en todo el intervalo de temperaturas depende, evidentemente, del modelo cristalino utilizado. Con frecuencia, el comportamiento real de un cristal no se puede describir con ninguno de los modelos "tradicionales" (oscilador armónico, Einstein, Debye). Sin embargo, el comportamiento de  $\langle v^2 \rangle$  (y, en consecuencia, del corrimiento isomérico) a altas temperaturas, predicho por estos tres modelos, es el mismo:

$$\langle v^2 \rangle_{T \rightarrow \infty} = \frac{3k}{m} T. \quad (14)$$

de tal forma que, sustituyendo en (13), se obtiene:

$$\left( \frac{\delta E}{E_\gamma} \right)_{T \rightarrow \infty} = -\frac{3k}{2mc^2} T \quad (15).$$

De aquí que, al aumentar la temperatura ( $T$ ) del sólido, el corrimiento isomérico decrece linealmente con ésta, por el efecto Doppler cuadrático.

Para poder discriminar entre los diferentes modelos cristalinos es necesario conocer el comportamiento de  $\delta$  a bajas temperaturas. En esta región, el modelo de Einstein predice que:

$$\left( \frac{\delta E}{E_\gamma} \right)_E = -\frac{3k}{4mc^2} \theta_E, \quad (16)$$

donde  $\theta_E$  es la temperatura de Einstein del sólido

Si el modelo es el de Debye, también en el caso  $T \rightarrow 0$ , el corrimiento viene dado por:

$$\left(\frac{\delta E}{E_\gamma}\right)_D = -\frac{9k}{16mc^2}\theta_D, \quad (17)$$

donde  $\theta_D$  es la temperatura de Debye del sólido. De aquí que cuando  $T \rightarrow 0$ , la forma de la curva es más compleja y muy diferente para cada compuesto.

#### II.4.2 Interacción cuadripolar eléctrica

Cualquier núcleo con un espín mayor que 1/2 tiene una distribución de carga asimétrica. La magnitud de la deformación de ésta se conoce como el momento cuadripolar nuclear  $Q$  y viene dado por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) d\tau \quad (20)$$

donde  $e$  es la carga del protón,  $\rho$  la densidad de carga nuclear en el elemento de volumen  $d\tau$ , que está localizada a una distancia  $r$  desde el centro del núcleo y formando un ángulo  $\theta$  con el eje de cuantización del espín nuclear.

El potencial electrostático ( $V$ ) en el núcleo, debido a una carga  $q$  localizada a una distancia  $r$  de él, viene dado por  $V = q/4\pi\epsilon_0 r$ , donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío. El hamiltoniano que describe la interacción del momento cuadripolar nuclear con la distribución de carga electrónica puede escribirse como:

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{6} eQ \cdot \nabla E, \quad (21)$$

donde  $\nabla E$  es el gradiente de campo eléctrico

$$\nabla E = -V_j = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (22)$$

Escogiendo un sistema de ejes principales, para que el tensor sea diagonal, tal que el eje  $z$  esté en la dirección de la máxima componente del gradiente de campo eléctrico ( $V_{zz} = eq$ ) y tal que  $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ , la ecuación (21) se transforma en (tomando en cuenta la ecuación de Laplace ( $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ )):

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx} I_x^2 + V_{yy} I_y^2 + V_{zz} I_z^2] = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 + \eta(I_x^2 - I_y^2)] \quad (23)$$

donde  $I^2$ ,  $I_x$ ,  $I_y$  e  $I_z$  son los operadores del espín nuclear y  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  es el llamado parámetro de asimetría. Si  $\eta$  es cero, los niveles energéticos vienen dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] \quad (24)$$

donde  $m_z$  es el número cuántico de espín y puede tomar los valores de  $I, I-1, \dots, -I$ . En el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , el estado excitado ( $I_e=3/2$ ) se desdobla en dos subniveles, rompiéndose parcialmente la degeneración: uno para  $m_z = \pm 3/2$  y una energía  $+e^2 q Q/4$  y el otro para  $m_z = \pm 1/2$  y una energía  $-e^2 q Q/4$ , mientras que en el estado básico ( $I_b=1/2$ ) no se rompe la degeneración y, por lo tanto, no sufre desdoblamiento alguno.

En el caso que  $\eta$  sea mayor que cero, sólo existe solución exacta para  $I=3/2$  y ésta es:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}, \quad (25)$$

En el caso del  $^{57}\text{Fe}$ , el espectro resultante es un doblete (ver figura II-4) con una separación

$$\Delta Q = (e^2 q Q / 2) (1 + \eta^2 / 3) \quad (26)$$

que es el llamado desdoblamiento cuadrupolar

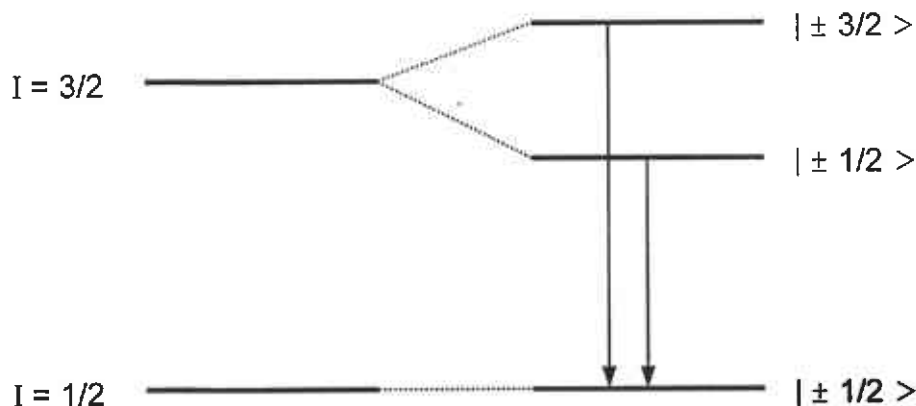


Figura II-4. Desdoblamiento cuadrupolar para la transición del estado  $I_e=3/2$  al estado  $I_b=1/2$ .

### 11.4.3 Interacciones magnéticas

La segunda de las interacciones hiperfinas es el efecto Zeeman nuclear, que se produce cuando existe un campo magnético en el núcleo. Este campo magnético puede ser producido por la red cristalina, vía interacciones de intercambio, o bien por un campo externo aplicado.

El hamiltoniano que describe la interacción dipolar magnética viene dado por:

$$\mathcal{H} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} = -g\mu_N \mathbf{I} \cdot \mathbf{H} \quad (18),$$

en donde  $\mu$  es el momento magnético nuclear,  $I$  es el espín nuclear,  $g$  el factor de Landé nuclear ( $g = \mu / I \mu_N$ ) y  $\mu_N$  el magnetón nuclear de Bohr. Suponiendo que  $\mathbf{H}$  está sobre el eje  $z$ , los valores propios del hamiltoniano vienen dados por:

$$E_m = -\frac{\mu H m_z}{I} = -g\mu_N H m_z, \quad (19)$$

donde  $m_z$  es el valor propio de  $I_z$  ( $m_z = I, I-1, \dots, -I$ ); es decir, la interacción rompe totalmente la degeneración y desdobra un nivel con espín nuclear  $I$  en  $2I+1$  subniveles. Las reglas de selección en el caso de transiciones dipolares magnéticas ( $\Delta m_z = 0, \pm 1$ ), determinan el número de líneas observadas. Por ejemplo, en el caso del  $^{57}\text{Fe}$  (la transición Mössbauer es del estado  $I_e = 3/2$  al  $I_b = 1/2$ ) sólo pueden ocurrir seis de las ocho transiciones posibles (ver figura II-5).

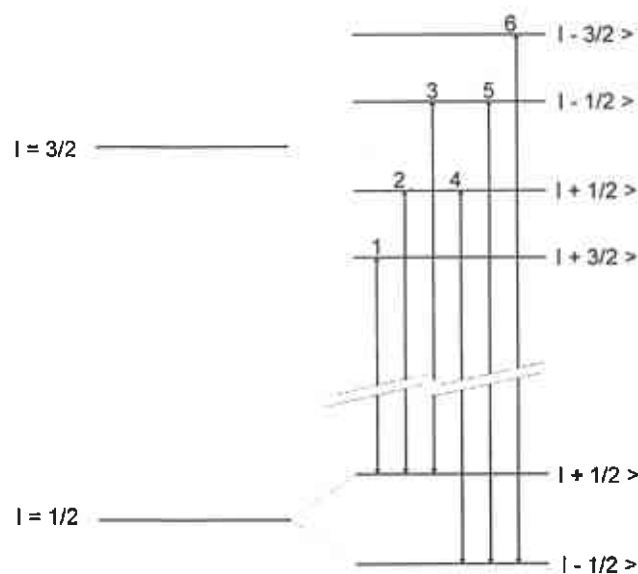


Figura II-5. Desdoblamiento magnético para la transición del estado  $I_e = 3/2$  al estado  $I_b = 1/2$ .

#### **II.4.4 Interacciones combinadas**

Cuando están presentes tanto la interacción magnética como la cuadripolar, no es de sorprender que el espectro hiperfino se complique considerablemente, ya que ambas tienen que ver con la orientación del momento cuadripolar nuclear respecto de la dirección del gradiente de campo eléctrico y de la dirección del campo magnético y puesto que los ejes principales no son necesariamente colineales, el efecto resultante puede ser muy complejo.

El hamiltoniano, que es la suma de las dos interacciones, no tiene solución general sólo existen soluciones particulares; por ejemplo, para la transición  $1/2 \rightarrow 3/2$ , cuando la interacción cuadripolar es mucho más débil que la magnética y puede ser tratada como una perturbación a esta última. En este caso, los niveles energéticos vienen dados por:

$$E_{QM} = -g\mu_N H m_z + (-1)^{|m_z|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (27)$$

en donde  $\theta$  es el ángulo entre la dirección del campo magnético y el eje z del tensor gradiente de campo eléctrico.

Por suerte, en el sistema estudiado en el presente trabajo, el desdoblamiento cuadripolar promedio es cero, por lo que no ahondaremos más en este tema.

#### **II.5 ARREGLO EXPERIMENTAL**

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer se muestra en la figura II-5 y consta de:

1. Fuente Mössbauer de  $^{57}\text{Co}$  (radiación  $\gamma$ ).
2. Servosistema de movimiento.
3. Absorbedor ó muestra.
4. Horno o crióstato.
5. Detector.
6. Sistema de amplificación.
7. Tarjeta de multicanal.
8. Computadora.

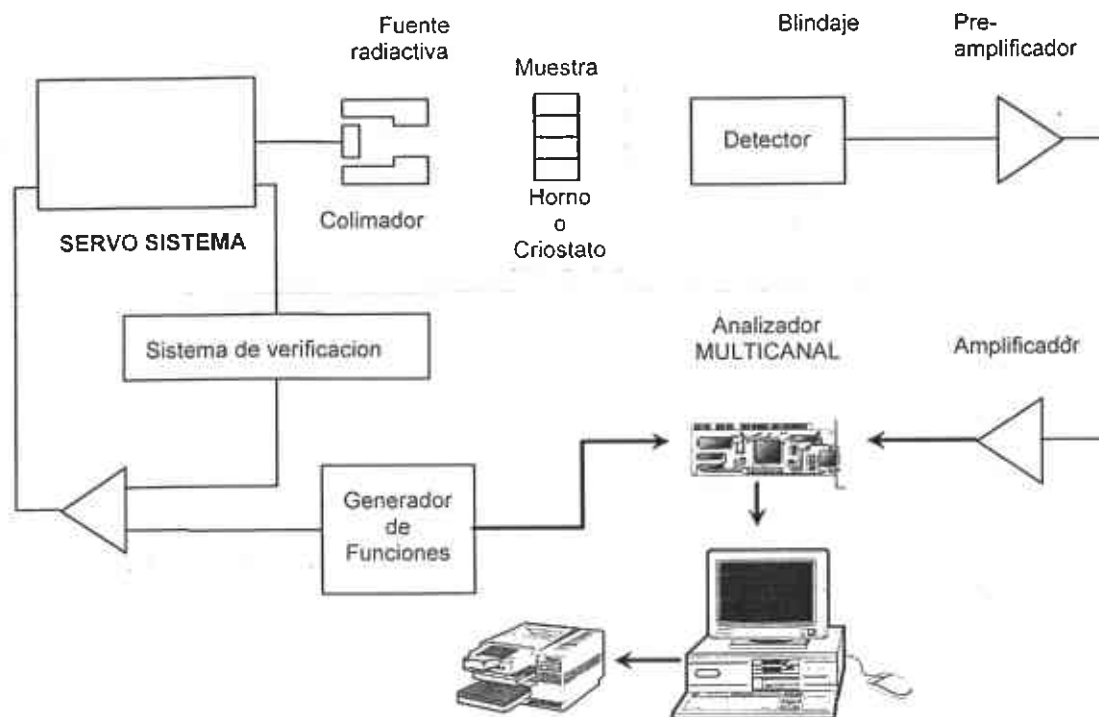


Figura II-6. Diagrama en bloques de un espectrómetro Mössbauer.

La observación de un espectro Mössbauer requiere de una comparación entre la intensidad transmitida por el absorbedor, en y fuera de resonancia. Para lograr esto, es necesario que exista un movimiento relativo entre la fuente y el absorbedor. Una manera de lograrlo es moviendo la fuente radiactiva con aceleración constante en sincronía con el barrido de los canales del multicanal, de tal forma que con cada canal se pueda asociar esencialmente una velocidad.

La fuente está fija en el eje de un motor y se cubre con un blindaje de plomo, de tal manera que solamente hay una abertura (colimador) que permite el paso de la radiación al absorbedor y de éste al detector.

El absorbedor puede colocarse en un crióstato o en un horno para variar su temperatura, ya que la variación con la temperatura de las diferentes cantidades medidas, puede relacionarse con procesos físicos importantes, como transiciones magnéticas, transiciones estructurales, etc.

La radiación transmitida a través del absorbedor es recibida por un detector, que es un contador proporcional, y la señal se preamplifica y amplifica. Estos pulsos pasan a la tarjeta multicanal (la cual puede operar en forma de análisis de altura de pulsos o bien como multiescalador) que está instalada en una computadora, en la cual se hace la discriminación de la radiación, operándola como analizador de altura de pulsos; con ello se pueden eliminar los pulsos de energías mayores y menores

que la de 14.4 keV. Hecho lo anterior, la tarjeta se opera en forma de multiescalador y los datos se registran y almacenan en la computadora.

## ***Referencias Capítulo II***

1. R. Mössbauer, *Z. Physik*, **151**, (1958), 124.
2. H.J. Lipkin, *Ann. Phys.*, **9**, (1960), 332.
3. J. Petzolt. *Z. Physik*, **163**, (1961), 71.
4. H. Fraunfelder, *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin Inc., N.Y., (1962).
5. G. Breit, *Rev. Mod. Phys.* **30**, (1958), 507.
6. R.V. Pound and G.A. Rebka, *Phys. Rev. Letters*, **4**, (1960), 274.

## ***Bibliografía Recomendada***

1. V.I. Goldanskii and R.H. Herber, *Chemical Applications of Mössbauer Effect*, Academic Press, N.Y., (1968).
2. H. Fraunfelder, *The Mössbauer Effect*, W.A. Benjamin Inc., N.Y., (1962).
3. N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, (1971).
4. T.C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, (1976).
5. L. May, *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, Plenum Press, (1968).
6. J.M. Blatt and V.F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, John Wiley and Sons, (1952).
7. G.K. Wertheim, *Mössbauer Effect: Principles and Applications*, Academic Press, (1964).
8. C. Kittel, *Introducción a la Física del Estado Sólido*, Editorial Reverté, (1981).



# **RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

## **CAPÍTULO III INTRODUCCIÓN**

Las aleaciones amorfas son un excelente material para producir nanocristales, ya que la formación de las diferentes fases cristalinas puede controlarse mediante un tratamiento térmico. En 1988, Yoshizawa et. al.<sup>1</sup> reportan, por primera vez, que la adición de pequeñas cantidades de Cu y Nb en aleaciones del tipo FeSiB, mejora las propiedades magnéticas de la cinta, tanto en el estado amorfo como en el cristalino. La formación de una fase nanocristalina con estructura cúbica de Fe(Si) centrada en el cuerpo (bcc<sup>†</sup>) y con un tamaño de grano promedio entre 10 y 15 nm, se obtuvo al calentar el amorfo a temperaturas entre 793 y 923 K. La cristalización de esta fase, contrario a lo esperado (ya que la formación de cristales dificulta el desplazamiento de las paredes magnéticas, afectando parámetros tales como la permeabilidad magnética<sup>2</sup>), mejora las propiedades magnéticas de la muestra, reduciendo el campo coercitivo, aumentando la permeabilidad y disminuyendo la magnetoconstricción. La estructura es estable y homogénea, aún después de ser tratada térmicamente a temperaturas entre 853 y 873 K, lo que se ha asociado con la presencia de átomos de Cu y Nb que inhiben el crecimiento de los cristales, lo cual provoca un ablandamiento magnético, debido a que el tamaño de los cristales es pequeño comparado con la longitud de intercambio, que es aproximadamente de 40 nm. Este ablandamiento magnético se ha tratado de explicar<sup>3</sup> en términos de desplazamientos de las paredes, que conduce a una reducción de las fuerzas de anclaje (pinning).

Cuando la muestra se somete a temperaturas más altas ( $T > 873$  K), ésta presenta un drástico endurecimiento magnético, que aumenta el campo coercitivo en dos o tres órdenes de magnitud. De un análisis teórico, Herzer<sup>4, 5</sup> encuentra que la dependencia de la coercitividad ( $H_C$ ) con el tamaño de grano ( $D$ ) viene dada por  $H_C \propto D^6$ . Esto indica que un pequeño aumento en  $D$  puede provocar grandes cambios en la coercitividad. Consecuentemente, el endurecimiento magnético puede ser debido al cambio en el tamaño de grano de los nanocristales, aunque después de un tratamiento térmico a 893 K, se ha detectado la precipitación de una fase nanocristalina Fe<sub>2</sub>B, que puede ser la responsable de este endurecimiento.

Recientemente se ha observado<sup>6,7</sup> ablandamiento magnético en Vitrovac y Metglas, lo que indica que este comportamiento no se puede deber a que los átomos de Cu y Nb inhiban el crecimiento de los cristales. Esto lleva a pensar que el proceso de nanocristalización no está entendido completamente y el estudio de estas aleaciones adquiere una relevancia especial.

---

<sup>†</sup> De aquí en adelante se utilizará la nomenclatura internacional bcc (body centered cubic) para designar a una fase cúbica centrada en el cuerpo.

En el presente trabajo se analizan las transiciones magnéticas y estructurales, en la aleación de Metglas® 2605 SC ( $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$ ), que se presentan desde el estado amorfo hasta el cristalino. El estudio consiste, principalmente, en el análisis de la cinta amorfa por medio de espectroscopía Mössbauer, y adicionalmente se realizaron e interpretaron estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM<sup>†</sup>), calorimetría diferencial de barrido (DSC<sup>†</sup>), rayos-x y magnetometría. Estas técnicas nos permiten dar una interpretación lo más completa posible del estado amorfo, así como de las propiedades magnéticas, una vez cristalizada la muestra.

### **III.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA**

La técnica más común para preparar las aleaciones amorfas es la de "rotación de metal fundido" (melt spinning)<sup>8</sup>, que consiste en enfriar la aleación fundida con una rapidez tal que no permite el arreglo de los átomos en su configuración de mínima energía (el estado cristalino), dando lugar al estado amorfo, que por lo general es metaestable. Esta técnica se basa en la inyección de una aleación fundida (fig. III-1) sobre una rueda de cobre que gira rápidamente, con velocidades tangenciales del orden de 30 m/s. De esta manera, el sólido amorfo emerge de la rueda en forma de cintas, cuyo espesor varía entre 20-100  $\mu\text{m}$ . El espesor de nuestra muestra se determinó con un vernier digital y fue de 25  $\mu\text{m}$ , aproximadamente.

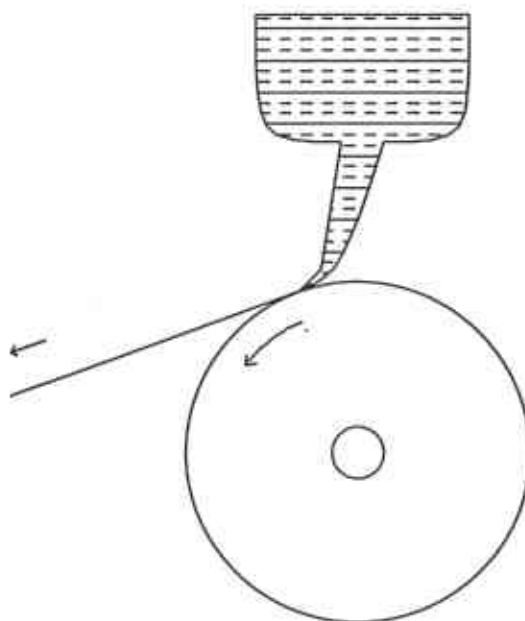


Figura III-1. Representación esquemática del proceso de "melt spinning" para producir cintas amorfas en forma continua.

<sup>†</sup> Del inglés Transmission Electron Microscopy.

<sup>†</sup> Del inglés Diferencial Scanning Calorimetry.

### III.2 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El punto de partida para la sistematización de este estudio fue la obtención de una curva de DSC, a partir de la cual se estableció el programa de tratamiento térmico a seguir. Las medidas fueron realizadas en un calorímetro Dupont 2100, con un flujo de calor de 15 K / min, en fragmentos del material de estudio, de aproximadamente 2 cm de largo por 1.5 cm de ancho. La curva obtenida (fig. III-2) revela dos grandes picos exotérmicos, localizados a las temperaturas  $T_{X1} \approx 820$  K y  $T_{X2} \approx 826$  K. El primero se asocia<sup>9-11</sup> con la transformación parcial de la fase amorfa a una fase bcc de  $\alpha$ -Fe y el segundo refleja el cambio estructural de lo que queda de la fase amorfa, a una mezcla de compuestos de Fe-B con  $\alpha$ -Fe<sup>9</sup>. Adicionalmente, se observa un pico ancho entre 673 K y 725 K, que probablemente está asociado con la transformación del estado ferromagnético a uno paramagnético, es decir, con la temperatura de Curie del amorfo. Para la identificación de estas transiciones de fase, la información que brinda la curva de DSC no es suficiente, por lo que es necesario hacer un estudio sistemático de la variación del campo magnético hiperfino con la temperatura, por medio de espectroscopía Mössbauer.

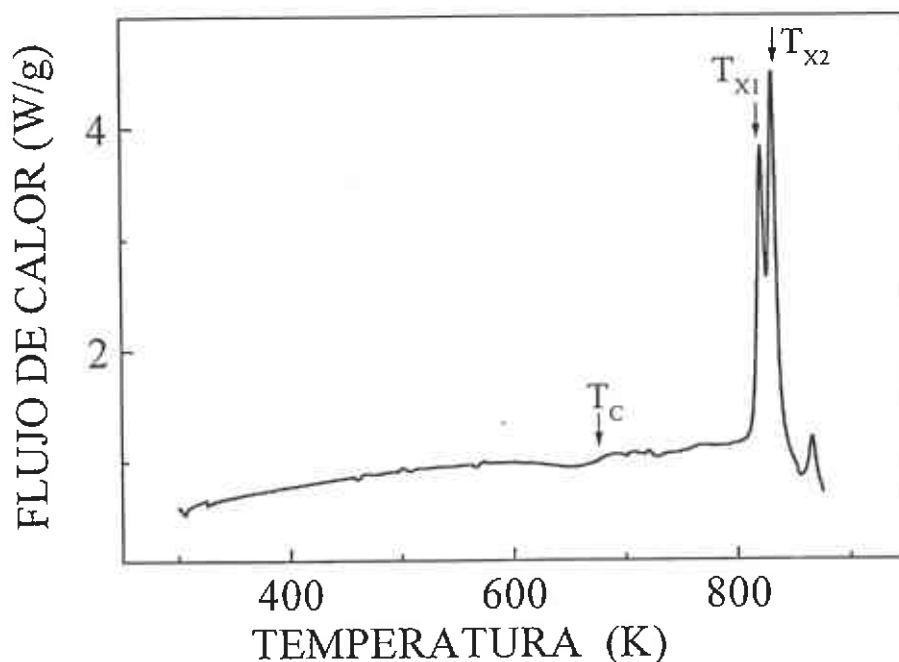


Figura III-2. Curva de calorimetría diferencial de barrido, donde  $T_c$  es la temperatura de Curie del amorfo,  $T_{X1}$  y  $T_{X2}$  las temperaturas de cristalización de la muestra.

La espectroscopía Mössbauer es una de las técnicas más sensibles para detectar cambios fraccionales de energía, en las vecindades de los núcleos de hierro, pero requiere de tiempos grandes de acumulación para lograr una buena estadística en los espectros. Esto representa un inconveniente cuando se quiere realizar un estudio *in-situ*, en un sistema dinámico, que tiene transiciones de fase que dependen de la temperatura y del tiempo de calentamiento.

En el presente trabajo, el objetivo primordial es estudiar la variación del campo magnético hiperfino con la temperatura, tanto en el estado amorfo como en el estado cristalino, para lo cual es necesario determinar las condiciones (temperatura y tiempo) bajo las cuales, el material está en su fase amorfa ó en su fase cristalina y evitar así mezcla de fases, que tan sólo complicarían la descripción. Por lo anterior, se realizó un estudio de difracción de rayos-x, para generar el programa de calentamiento de la muestra.

### **III.3 DIFRACTOMETRÍA DE RAYOS-X**

Con el objeto de establecer la dinámica de la cristalización, se realizó un estudio de difracción de rayos-x, para lo cual, se cortaron cuatro pedazos de cinta de Metglas de aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$ , de los cuales tres se recoció en un horno de atmósfera controlada. Para evitar la oxidación, el calentamiento se realizó en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ), a una temperatura de 753 K (80 K arriba de la temperatura de Curie de la fase amorfa, a juzgar por la curva de DSC) durante tiempos de 12, 18 y 48 horas, para posteriormente dejarlas enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. En la figura III-3 se muestran los difractogramas de la muestra tratada térmicamente, así como el de la cinta *as-cast* (es decir, sin ningún tratamiento).

Los difractogramas se obtuvieron en un difractómetro Siemens D-5000, con un voltaje de operación de 30 kV y una corriente de 35 mA. La radiación utilizada fue la de la línea  $K_\alpha$  del cobre, monocromada con un filtro de grafito.

Como puede observarse de la figura III-3, el difractograma de la cinta *as-cast* presenta un pico muy ancho, que refleja el carácter amorfo del material<sup>12-16</sup>.

En los difractogramas de la muestra calentada a 753 K durante 12 y 18 horas, se observa la evolución paulatina del sistema de su estado amorfo hacia el cristalino, el cual sólo se alcanza, a juzgar por los difractogramas, después de 48 horas de tratamiento térmico.

Es importante resaltar que en el difractograma de la muestra *as-cast*, el pico ancho, asociado con el estado amorfo, aparece centrado en  $2\theta \approx 45$ , que es donde al cristalizar la cinta aparece el pico más intenso. Esto indica, como se mencionó en el Capítulo I, que el estado amorfo es precursor del estado cristalino. Esto es más

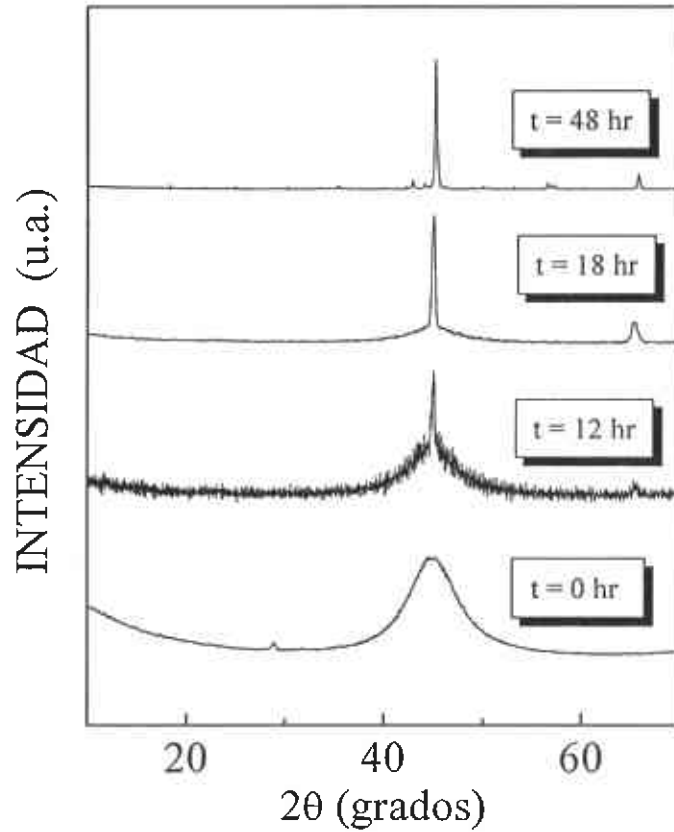


Figura III-3. Difractogramas de rayos-x del Metglas as-cast y tratada a 753 K, durante 12, 18 y 48 horas.

evidente de la figura III-4, en la cual aparecen superpuestos los difractogramas de las muestras tratadas térmicamente durante 18 y 48 horas, donde la señal del estado amorfo envuelve los picos del estado cristalino.

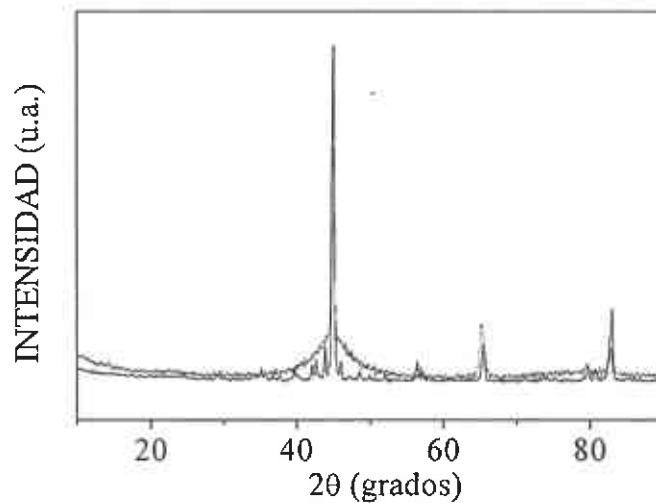


Figura III-4. Difractogramas superpuestos de las muestras calentadas 18 y 48 hr.

Para lograr la identificación de las fases presentes, se comparó el difractograma de la muestra calentada durante 48 horas con diferentes patrones cristalinos. Al realizar este análisis, el resultado obtenido es que la muestra cristaliza en tres diferentes fases:  $\alpha$ -Fe en una fase cúbica,  $\text{Fe}_2\text{B}$  en una fase tetragonal y  $\text{Fe}_3\text{Si}$  en una fase cúbica. En la figura III-5 se muestra el difractograma de la cinta cristalizada y la posición de los picos de las fases presentes.

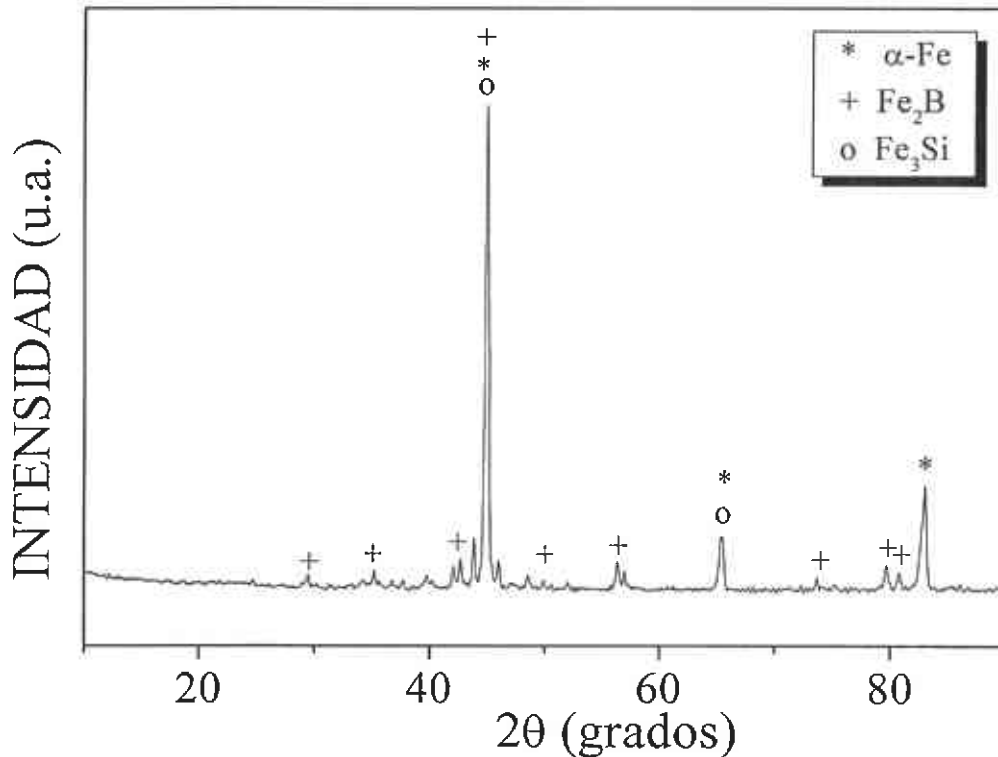


Figura III-5. Difractograma de la muestra cristalizada.

Para determinar el tamaño de los "embriones" cristalinos en el estado amorfo, así como la fracción cristalina, resultante de someter la muestra a diferentes tratamientos térmicos, se realizó un refinamiento Reitveld de los difractogramas del material *as-cast* y de las cintas tratadas a 753 K durante 12, 18 y 48 hr. En la figura III-6, se presenta el difractograma de la cinta *as-cast*, el patrón calculado y la diferencia entre ambos. El resultado del refinamiento indica que es una solución sólida amorfa de Fe, B, Si y C, con un tamaño de dominio ordenado o coherente de aproximadamente 1.5 nm y un rasgo no identificado que aparece alrededor de 30 grados.

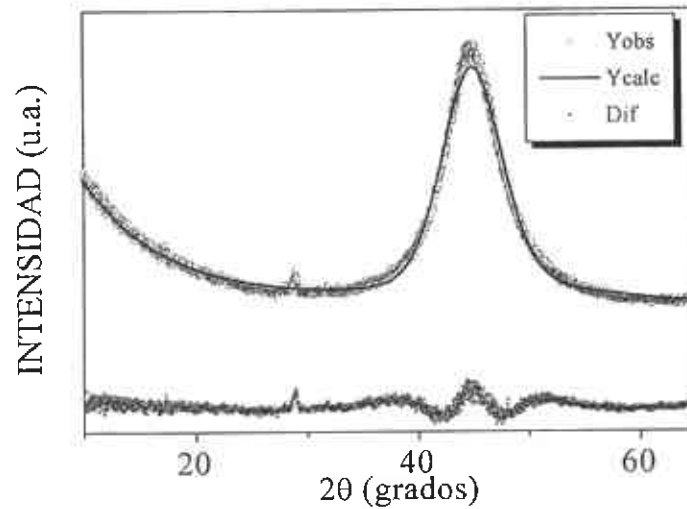


Figura III-6. Ajuste Reitveld de la cinta *as-cast*, donde se muestran los datos experimentales ( $Y_{obs}$ ), el ajuste ( $Y_{calc}$ ) y la diferencia entre ambos (Dif).

Pese a que el difractograma de la muestra calentada durante 12 hr tiene muy poca estadística, se logró realizar el Reitveld (fig. III-7), para lo cual primero se realizó un ajuste de la línea base. El modelo Reitveld del patrón indica la presencia de la fase amorfa en una concentración relativa de aproximadamente 93 %, siendo el resto una fracción cristalina, cuyos parámetros de red coinciden básicamente con la estructura de  $\alpha$ -Fe, con una posible solución sólida de B y Si.

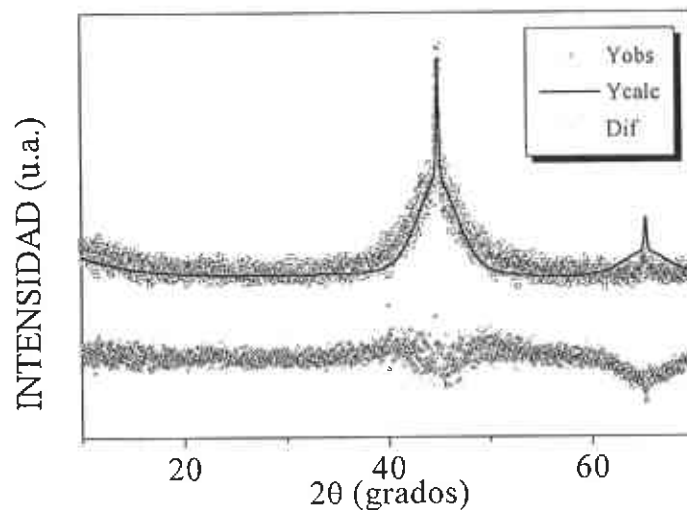


Figura III-7. Ajuste Reitveld de la cinta calentada a 753 K durante 12 hr, donde se muestran los datos experimentales ( $Y_{obs}$ ), el ajuste ( $Y_{calc}$ ) y la diferencia entre ambos (Dif).

En el caso de la cinta calentada durante 18 hr, el refinamiento Reitveld (fig. III-8) indica la presencia de dos fases, una de ellas -la amorfa- en una concentración relativa de aproximadamente 57%, y una fracción cristalina que posee

la estructura básica de  $\alpha$ -Fe, con una posible solución sólida de B y Si.

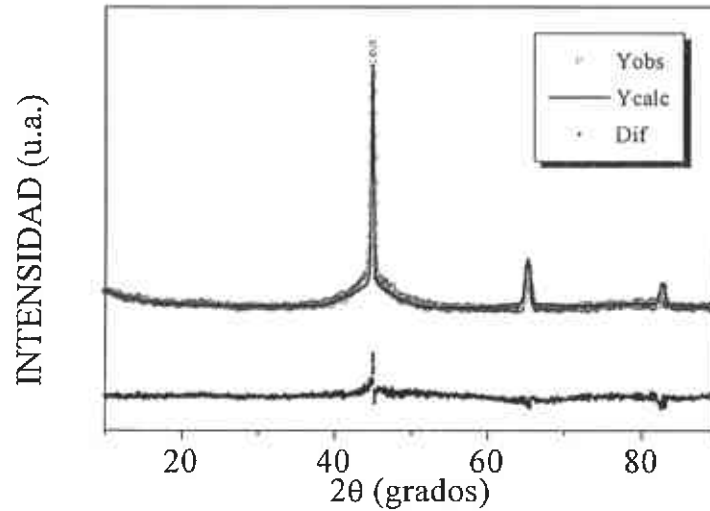


Figura III-8. Ajuste Reitveld de la cinta calentada a 753 K durante 18 hr, donde se muestran los datos experimentales ( $Y_{obs}$ ), el ajuste ( $Y_{calc}$ ) y la diferencia entre ambos (Dif).

A las cuarenta y ocho horas de calentamiento, la cinta está totalmente cristalizada y el ajuste (fig. III-9) indica que está constituida por el 23 % de  $Fe_2B$  y el 77% de una solución sólida de  $\alpha$ -Fe y Si. En esta última fase, el experimento de rayos-x no permite discernir entre una fase pura de  $\alpha$ -Fe, una solución sólida de Si en  $\alpha$ -Fe y una mezcla de  $\alpha$ -Fe con  $Fe_3Si$  en una estructura  $DO_3$ , ya que para estas tres fases, coinciden las líneas de los difractogramas.

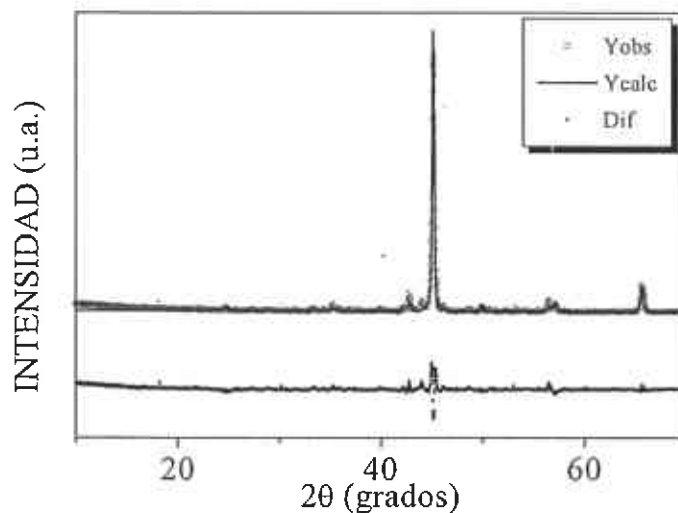


Figura III-9. Ajuste Reitveld de la cinta calentada a 753 K durante 48 hr, donde se muestran los datos experimentales ( $Y_{obs}$ ), el ajuste ( $Y_{calc}$ ) y la diferencia entre ambos (Dif).

De este último ajuste, se obtuvieron los parámetros de red para las dos fases mayoritarias  $Fe_2B$  y  $\alpha$ -Fe, las cuales se muestran en la tabla I.



	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Fe <sub>2</sub> B	5.0985	5.0985	4.2297
α-Fe	2.8440	2.8440	2.8440

Tabla I. Parámetros de red de las fases cristalinas

Aunque en este caso el factor de ajuste  $R_p=21$  parece grande, hay que recordar que es más importante la forma en que tal factor va disminuyendo durante el refinamiento, que su valor final. Con esta información de rayos-x, ya es posible establecer el programa de calentamiento a seguir, para el estudio de espectroscopía Mössbauer.

### **III.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER**

#### **III.4.1 Estudio del estado amorfo**

Los espectros Mössbauer (EM) se obtuvieron en un espectrómetro de aceleración constante, como el que se muestra en la figura II-6, con una fuente radioactiva de Co<sup>57</sup> en una matriz de Rh, que se mantuvo a temperatura ambiente. Las muestras se montaron en el portamuestras de un horno que trabaja al vacío y que permite obtener los espectros *in situ* a las diferentes temperaturas. También se cuenta con un crióstato de helio de ciclo cerrado, para analizar la muestra a bajas temperaturas. Se realizó un programa de calentamiento de la muestra que consistió en colocar un pedazo de Metglas, holgadamente, en el portamuestras del horno, para evitar efectos mecánicos provocados por éste. Una vez montada la muestra, se hizo vacío ( $10^{-4}$  torr) y se corrió el espectro a temperatura ambiente durante 12 hr. Hecho esto, se procedió a subir la temperatura a 440 K, a un ritmo de calentamiento de 100 K / min y se tomó el EM de la muestra a dicha temperatura. Para que la historia del calentamiento no afectara el experimento, se cambió la muestra, se colocó en el horno y se llevó al sistema a la siguiente temperatura y así subsecuentemente, hasta el último espectro, que se tomó a 673 K. El tiempo de acumulación mayor fue a temperatura ambiente, que fue de 12 hr, y para el resto de temperaturas, éste varió desde 1 a 7 hr, con lo cual es posible asegurar, de manera contundente, basándonos en los difractogramas de rayos-x y el ajuste Reitveld de estos, que la muestra se encontraba en el estado amorfo. Estos tiempos fueron determinados en función de la relación señal a ruido, es decir el conteo se detenía, en el momento en que la estadística era la adecuada para realizar un buen ajuste. Adicionalmente, y para tener la evolución completa del campo magnético, se tomó otra muestra de Metglas y se colocó en el portamuestras de un crióstato de helio de ciclo cerrado y se bajó la temperatura a 13 K. El espectro se muestra en la figura III-10. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua el ajuste de éstos, el cual fue realizado con un programa de mínimos cuadrados restringido. El espectro presenta seis líneas claramente definidas y fue ajustado con un solo sexteto, al que se le permitió tener anchos de línea grandes (comparados con el ancho natural de la línea del Fe). Puesto que la estructura magnética de un material

amorfo está formada por pequeños dominios<sup>17</sup> (de aproximadamente 25  $\mu\text{m}$ ), con los espines orientados preferentemente en el plano de la cinta, los parámetros Mössbauer de estos dominios son muy parecidos y, en consecuencia, dan lugar a una distribución de campos hiperfinos que pueden ser simulados con un sexteto<sup>18</sup>, a partir del cual se puede determinar el campo magnético promedio de los núcleos de hierro en el estado amorfo. El desdoblamiento cuadrupolar ( $\Delta Q$ ) promedio resultó prácticamente cero en el ajuste.

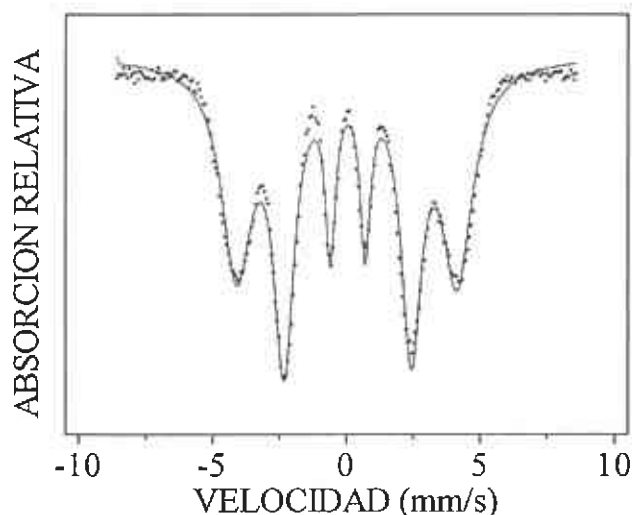


Figura III-10. EM a 13 K (12 hr)

En la figura III-11 se muestra el EM del Metglas a temperatura ambiente y al vacío, observándose que es muy parecido al de baja temperatura, sólo que el campo magnético promedio es menor, como era de esperarse.

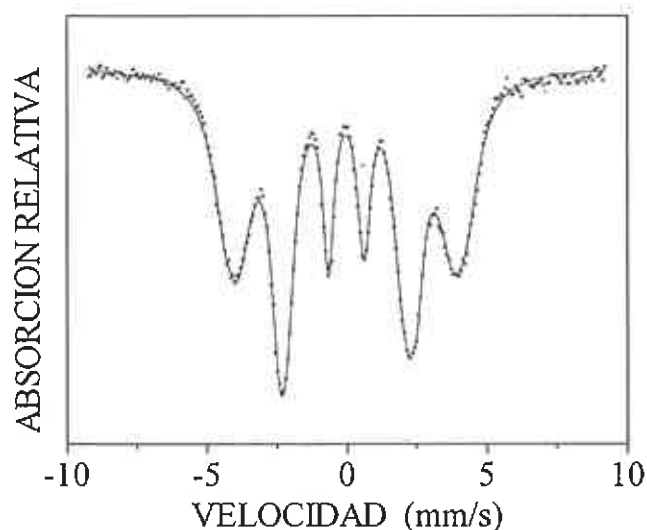


Figura III-11. EM del Metglas en el horno al vacío ( $10^{-4}$  torr) durante 12 hr, a temperatura ambiente.

Lo primero que llama la atención en el espectro es la intensidad relativa de las líneas, ya que éstas no cumplen con la relación 3:2:1::1:2:3, lo cual debería esperarse, si los espines de los núcleos de Fe estuvieran orientados al azar, como ocurre en una muestra policristalina. Este comportamiento es el que se ha asociado con una textura de espín<sup>17-20</sup>, es decir, con la existencia de un "orden" espacial en la distribución de espines, que no está determinado por la estructura cristalina, puesto que el material es amorfo, sino que debe asociarse con el proceso de fabricación de las muestras y con la anisotropía de las fuerzas magnetoconstrictivas.

Cuando se calienta la muestra a 650 K, por un tiempo entre 10. y 30 minutos, en atmósfera inerte, y posteriormente se enfría a temperatura ambiente, se observa que la magnitud del campo magnético promedio, prácticamente no cambia. Sin embargo, las intensidades relativas de las líneas se modifican<sup>21</sup>, lo cual indica que la dirección del campo hiperfino promedio, varía con el tratamiento térmico.

La figura III-12 corresponde al EM del Metglas mantenido a 440 K durante 7 hr. En esta puede observarse un cambio en la forma del espectro con respecto al de temperatura ambiente, lo cual está asociado con la reducción del campo magnético hiperfino, como se muestra en la Tabla II, donde aparecen los valores de los campos magnéticos promedio desde 13 hasta 673 K y los tiempos de acumulación de cada uno de los experimentos. En ésta no se incluye el valor del

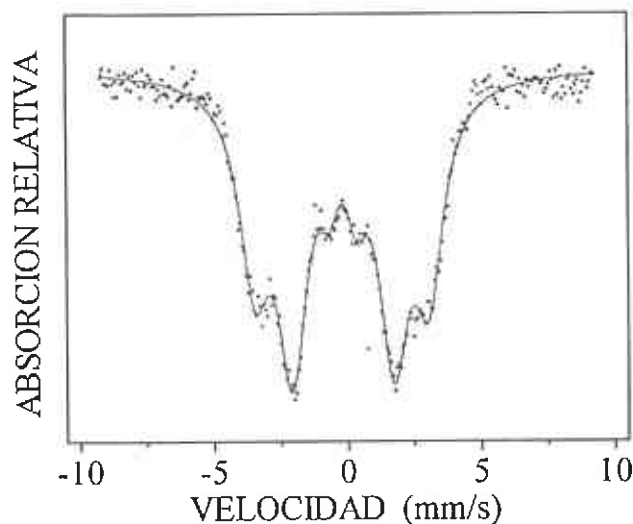


Figura III-12. EM a 440 K (7 hr).

desdoblamiento cuadrupolar promedio  $\Delta Q$ , pues como se indicó, es prácticamente cero para todas las temperaturas.

T(K)	$\delta$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kG)	t(hr)
13	0.16	257	12
300	0.04	239	12
601	-0.17	106	6
663	-0.19	25	1.5
673	-0.28	20	1.0

Tabla II. Se muestran los parámetros Mössbauer de los ajustes -el corrimiento isomérico ( $\delta$ )\_con respecto al Fe y los campos magnéticos promedio ( $H_{hf}$ )- del Metglas a diferentes temperaturas así como el tiempo de acumulación de cada espectro. El desdoblamiento cuadrupolar es prácticamente cero en todos los casos.

Para estudiar la variación del campo hiperfino con la temperatura, se tomó el EM de otro pedazo de Metglas a 601 K por 6 hr. Este espectro consta de dos líneas y se ilustra en la figura III-13. Algunos autores<sup>22</sup> han ajustado erróneamente este tipo de espectros, obtenidos en otros sistemas amorfos, suponiendo la existencia de una distribución de gradientes de campo eléctrico, a pesar de que a menores temperaturas sus ajustes no conllevan gradiente de campo alguno, lo cual también sucede en el sistema bajo estudio. La única razón para que al calentar la muestra, súbitamente apareciese un gradiente de campo eléctrico, sería por una redistribución de cargas (iónicas y electrónicas) de una magnitud tal, que se tendría que producir un cambio estructural que, a su vez, sería detectable en la curva de DSC. Una explicación más plausible, desde el punto de vista físico<sup>23</sup>, es pensar que el campo magnético continúa reduciéndose de tal forma que el espectro observado se debe al colapso del sexteto. Es decir, el sistema se aproxima a la temperatura de Curie, en la cual dejaría de ser ferromagnético, para pasar a un estado paramagnético. Con esta suposición se realizó el ajuste del espectro de la figura III-13.

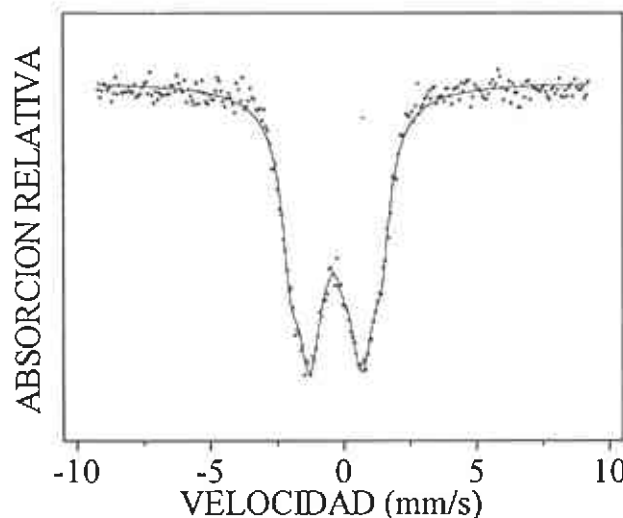


Figura III-13. EM a 601 K ( 6 hr).

Para corroborar la hipótesis, se tomó el EM a 663 K (fig. III-14) durante 1.5 hr. Éste muestra dos picos muy cercanos, lo cual implica que nuestro modelo es válido ya que si se hubiera ajustado con una distribución de gradientes de campo eléctrico, no habría ninguna explicación física para justificar la reducción del desdoblamiento cuadrupolar al subir la temperatura y no se podría explicar este espectro.

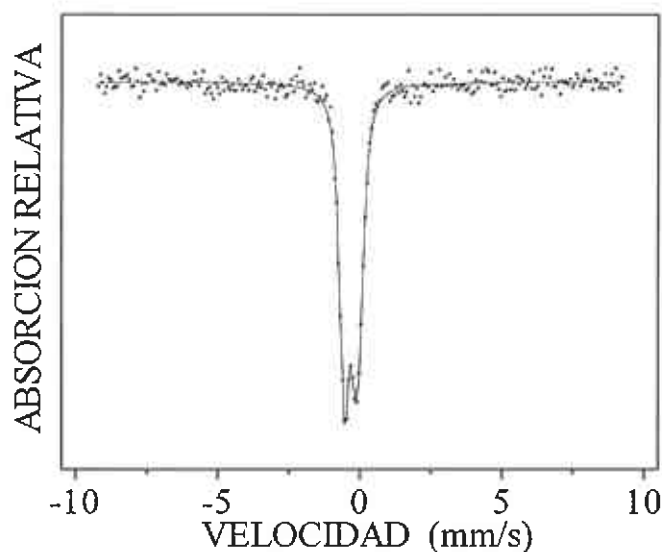


Figura III-14. EM a 663 K (1.5 hr).

De acuerdo al modelo con el cual se han analizado los resultados experimentales anteriores, al continuar subiendo la temperatura, el EM se debe colapsar a una línea, es decir, el amorfo pasaría de una fase ferromagnética a una paramagnética (se llega a la temperatura de Curie).

Para determinar a qué temperatura ocurre la transición, la temperatura se fue incrementando, monitoreando en todo momento el experimento y, a 673 K (lo cual concuerda con los resultados de DSC), apareció el pico paramagnético.

Para corroborar que el mantener la muestra a 663 K durante 1.5 hr e ir subiendo la temperatura poco a poco, no afecta la forma del espectro, se tomó otra muestra de Metglas y se la llevó de temperatura ambiente a 673 K, con un ritmo de calentamiento de 100 grados por minuto y se dejó acumular por una hora. El espectro no sufrió ninguna modificación (figura III-15), y se ajustó con un solo sexteto, con una magnitud de campo magnético pequeña ( $\approx 10$  kG).

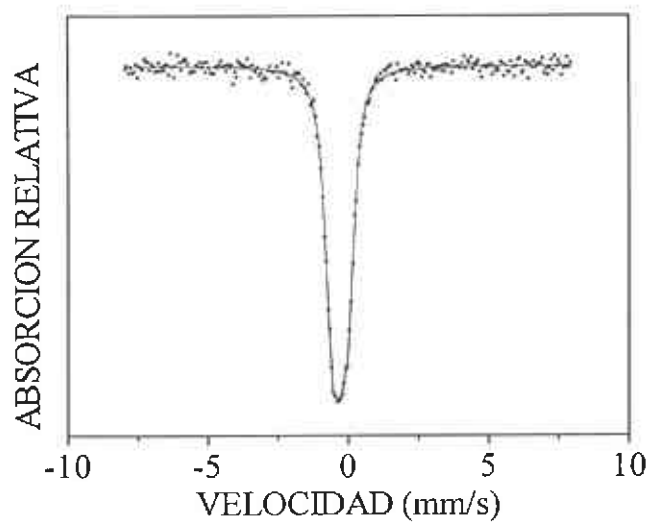


Figura III-15. EM a 673 K (1 hr).

Hasta este punto, existe la certeza, por los resultados de rayos-x y el tratamiento térmico que se realizó, que el sistema se ha mantenido en el estado amorfo.

Para estudiar la dinámica de la cristalización se decidió mantener el sistema a 673 K durante 12 hr. Como se puede observar en la figura III-16, la muestra empezó a cristalizar<sup>24</sup>, pues aparece una estructura magnética superpuesta al pico paramagnético.

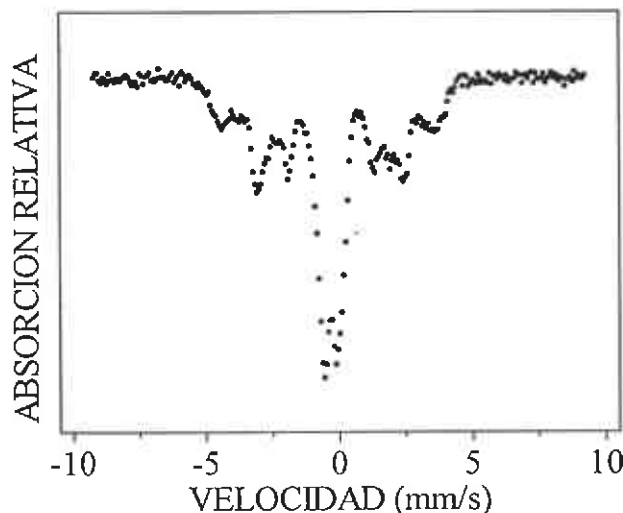


Figura III-16. EM a 673 K (12 hr).

Es de esperar que la aparición de esta fase sea debida a la formación de nanocristales de  $\alpha$ -Fe, como sucede<sup>25</sup> en las aleaciones conocidas como FINEMET<sup>TM</sup> (FE-Si-B-M con M = Cu, Nb, Mo, W, Ta, etc.), pero para determinarlo de

manera precisa, hay que estudiar la evolución del campo magnético de la estructura cristalina con la temperatura, generando un programa de calentamiento que permita asegurar que la muestra está totalmente cristalizada, pues de los datos que arrojan los rayos-x, es de suponer que el espectro anterior corresponda a una mezcla de fases.

En la figura III-17 se muestra la variación del corrimiento isomérico (con respecto al hierro) con la temperatura (los datos aparecen en la Tabla II). Como se puede observar, la dependencia es lineal (tal como se esperaba, ya que esta variación es debida al efecto Doppler cuadrático), excepto para la temperatura de 673 K que, como se observa en la figura, queda ostensiblemente fuera de la recta. El ajuste se realizó por regresión lineal y la pendiente de la recta ajustada es de  $-5.4 \times 10^{-3}$  mm/s, que difiere de la predicha por los modelos cristalinos -de oscilador armónico, Einstein y Debye (ec. 15)- a alta temperatura, que es de  $-7.2 \times 10^{-3}$  mm/s. Esto no es de extrañar pues el sistema es amorfo. Lo más sorprendente, sin embargo, es que la pendiente calculada con nuestros datos coincide con la obtenida por F. van der Woude<sup>26</sup> para  $\alpha$ -Fe.

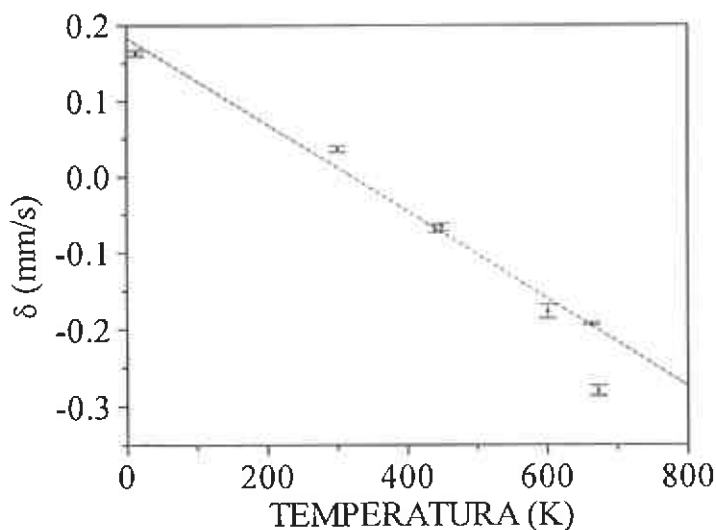


Figura III-17. Corrimiento isomérico ( $\delta$ ) con respecto del hierro, como función de la temperatura.

Por otro lado, la discontinuidad cerca de la temperatura de Curie en  $\alpha$ -Fe, ha sido reportada por varios autores<sup>26, 27</sup>, aunque la razón de ésta no es muy clara. En nuestro caso, una posible explicación es que al llegar al estado paramagnético, la liberación de la energía asociada con el acoplamiento de largo alcance entre los momentos magnéticos, pueda producir una redistribución espacial de los electrones 3d del hierro, con un cambio concomitante en el factor de apantallamiento que producen sobre los electrones s. Desde luego, se trata de una hipótesis que requiere de mayor investigación (teórica y experimental).

En la figura III-18, se muestra la gráfica del campo magnético hiperfino promedio, como función de la temperatura.

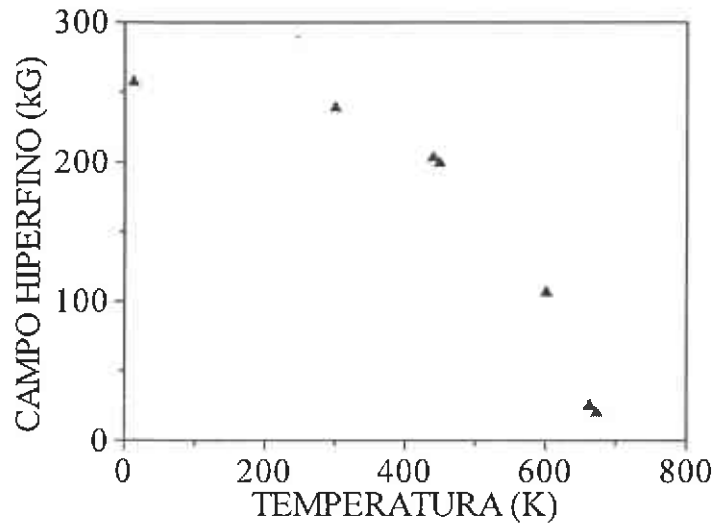


Figura III-18. Campo magnético hiperfino vs temperatura.

En aleaciones amorfas ferromagnéticas dopadas con Cu y Nb, algunos autores<sup>28, 29</sup> ajustan la curva anterior suponiendo que el cambio fraccional del campo magnético promedio es proporcional a  $(T/T_C)^{5/2} + (T/T_C)^{3/2}$ , donde  $T_C$  es la temperatura de Curie del amorfo. Se realizaron varios intentos de ajustar nuestros datos a este modelo y la curva experimental difería mucho de la teórica, así que se decidió intentar con la teoría de Weiss de campo molecular (teoría del campo promedio), donde la suposición es que el campo magnético hiperfino tiene el mismo comportamiento que la magnetización<sup>30</sup>, es decir:

$$\frac{H_{hf}(T)}{H_{hf}(0)} = B_J(x), \quad (1)$$

donde  $B_J(x)$  es la función de Brioullin:

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\left(\frac{1}{2J}\right)x\right], \quad (2)$$

donde  $J$  es el momento angular total de los átomos y  $x = g\mu_B H J / kT$ , con  $T$  la temperatura,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr,  $g$  el factor de Landé,  $H$  el campo magnético y  $k$  la constante de Boltzmann. La curva teórica fue generada numéricamente en la forma usual<sup>31</sup>, para diferentes valores del momento angular total y el mejor ajuste se obtuvo para  $J=5/2$ . Los resultados se muestran en la figura III-19.



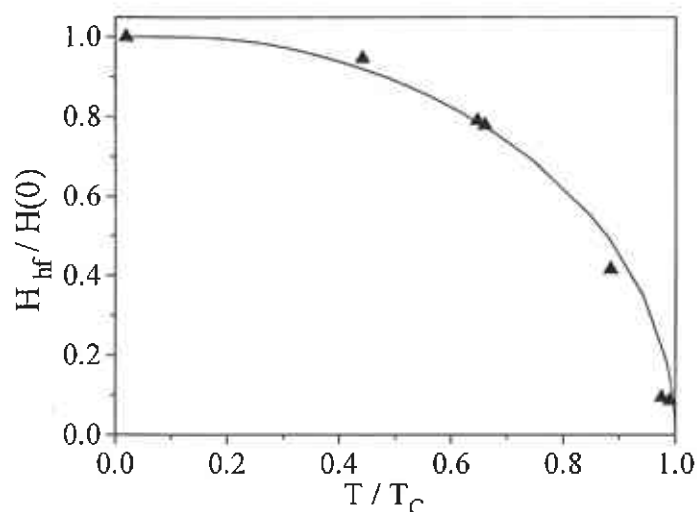


Figura III-19. Campo hiperfino normalizado vs. la temperatura normalizada.

Es interesante resaltar que en esta gráfica, al igual que en la del corrimiento isomérico con la temperatura, los valores experimentales se desvían de la curva teórica cerca de la temperatura de Curie  $T_C$ . Esto puede ser debido a la misma causa que se señaló anteriormente, o bien, a que, para dichas temperaturas, una fracción pequeña del amorfo haya empezado a cristalizar. Pese a que no hay evidencia de ello en los espectros Mössbauer, puede pensarse que debido a que el tamaño de los cristales es muy pequeño, no hay acoplamiento magnético entre éstos y el resto de átomos del sistema. Después de un tiempo suficientemente grande (12 hr a 673 K), la distancia intergranular se vuelve menor que la longitud de correlación (40 - 50 nm) y la señal de la fase cristalina es evidente en los EM (fig. III-16).

Para corroborar los resultados obtenidos con espectroscopía Mössbauer, con relación a la variación del campo hiperfino con la temperatura, se consideró adecuado hacer un estudio de la variación de la magnetización de una muestra de 0.043 g de Metglas amorfo, como función de la temperatura, utilizando un magnetómetro de muestra vibracional LDJ 9600 VSM, a un ritmo de calentamiento de 15 K / min. Como el magnetómetro sólo opera de temperatura ambiente hacia altas temperaturas, el magnetotermograma (fig. III-20) cubre un intervalo de temperaturas desde 323 K hasta 925 K. En la curva se puede apreciar que el sistema se vuelve paramagnético a 773 K, permaneciendo en ese estado hasta 820 K. A dicha temperatura, la magnetización empieza a aumentar de nuevo, indicando que el proceso de cristalización ha llegado a un punto tal que se empieza a manifestar macroscópicamente el acoplamiento de los momentos magnéticos.

Cabe hacer notar que la temperatura de Curie, determinada por el magnetotermograma, no coincide con los resultados de calorimetría diferencial (entre 673-726 K), ni con los de Mössbauer (673 K), y tampoco con los del fabricante (643 K). Esto puede ser debido a que los ritmos de calentamiento son

muy distintos en cada una de las técnicas, y que se refieren a mediciones dinámicas.

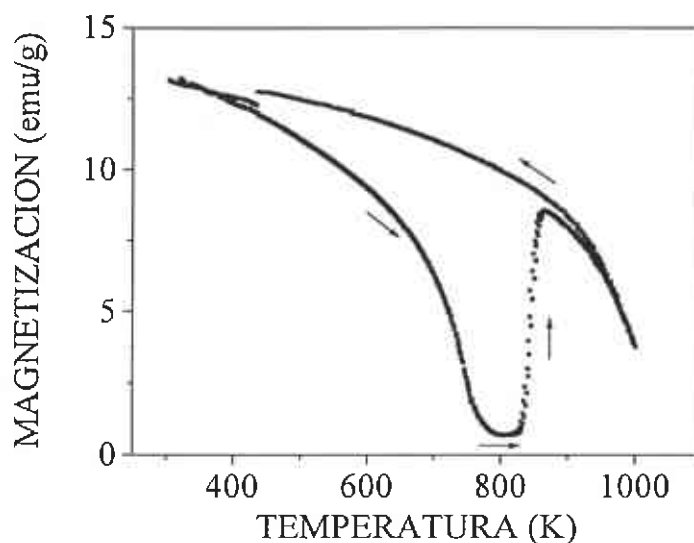


Figura III-20. Magnetización como función de la temperatura.

La parte de la curva de magnetización en la cual se va subiendo la temperatura, que corresponde al intervalo de temperaturas de 373 a 773 K, se ajustó con la curva teórica del campo molecular de Weiss y los resultados se muestran en la figura III-21. Pese a que se carecía de datos experimentales a bajas temperaturas, el valor de la magnetización, a cero Kelvin, se tomó de una extrapolación de la propia curva de magnetización.

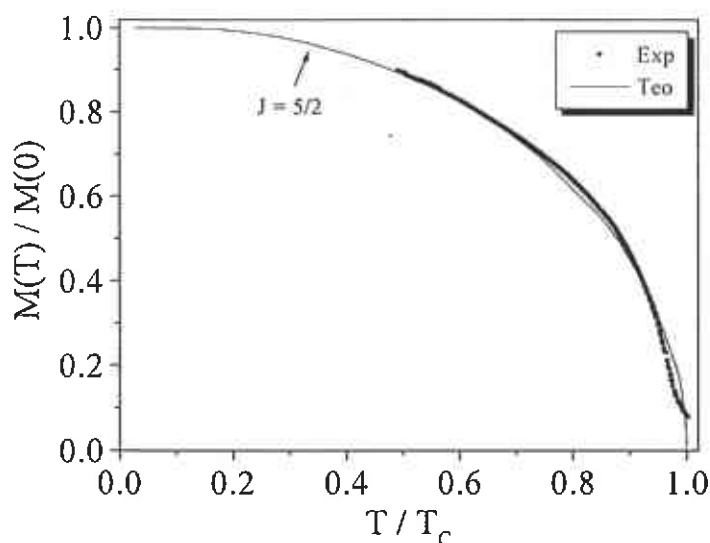


Figura III-21. Magnetización normalizada vs temperatura normalizada.

De nuevo, el mejor ajuste se obtuvo con  $J = 5/2$ , confirmando, por un lado, la hipótesis de que el campo magnético interno promedio en el estado amorfo, tiene el mismo comportamiento de la magnetización, y que ambos se ajustan a una curva universal.

Pese a que la magnetización en el Fe cristalino se ajusta<sup>31</sup> a una curva universal con  $J=1/2$ , es decir bajo espín, no hay que olvidar que esto se debe a que la interacción del campo cristalino es fuerte<sup>32</sup>. En este caso, el estado iónico del hierro es  $Fe^{3+}$ , cuya configuración electrónica es  $[Ar]3d^5$ . Si el átomo se encuentra en una malla con un campo ligante fuerte, el término espectral de mínima energía es  $^2S$ , lo cual implica  $J=1/2$ ; pero si el campo cristalino es débil y en un material amorfo, ni siquiera se puede hablar de cristal, el término de mínima energía corresponde al de máxima multiplicidad, que en el caso del  $Fe^{3+}$  (que es el estado iónico que tiene el hierro en el estado amorfo, a juzgar por los valores del corrimiento isomérico<sup>33</sup>), es el  $^6S$ , que tiene un momento angular total de  $5/2$ . Es interesante notar que el valor al que tienden las extrapolaciones de ambas ramas del magnetotermograma es el mismo. Como este valor corresponde a la magnetización de saturación, la cual está determinada, en última instancia, por el valor máximo de  $J$ , no sería extraño obtener, en el ajuste de la rama de enfriamiento, un valor  $J = 5/2$ ; esto significaría, que al menos en alguna de las fases cristalinas, los átomos de hierro deben estar en una configuración de alto espín. Sin embargo, no se hará este ajuste por no contar con datos experimentales suficientes.

Del comportamiento del campo magnético hiperfino con la temperatura, en el estado amorfo, podemos concluir, que si bien en este estado la interacción no es de largo alcance, ya que no existe periodicidad en el sistema, los espines se acoplan vía la interacción de intercambio, dando lugar a un estado ferromagnético. El problema radica en que esta aseveración no es ni con mucho trivial. El hamiltoniano de interacción viene dado por:

$$H_{ef} = -2 \sum_{i>j} J_{i,j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (3)$$

donde  $J_{i,j}$  es la integral de intercambio, que se relaciona con el traslape de las funciones de onda electrónicas ( $\phi_i$ ), y  $\mathbf{S}_i$ ,  $\mathbf{S}_j$  son los operadores de espín de cada uno de los electrones.

El cálculo de las integrales de intercambio requiere del conocimiento de todas las funciones de estado electrónicas, lo cual no ocurre en general. Si estas funciones son ortogonales, se puede esperar que las integrales de intercambio sean positivas. Cuando las funciones de estado no son ortogonales, las integrales de intercambio resultan generalmente negativas. El hecho de que los electrones que comparten un mismo estado  $|n, l, m_l\rangle$  en un átomo tengan espines antiparalelos, implica que la energía del sistema es menor. Así, se podría esperar que las

integrales de intercambio entre electrones de átomos diferentes sean, en general, negativas.

Sin embargo, es bien conocido que Fe, Co y Ni son ferromagnéticos y por tanto, el valor de la integral de intercambio debe ser positiva, y que en el caso del Cu ésta debe ser negativa, pues el material es antiferromagnético. Hasta hace poco tiempo, nadie<sup>34</sup> había podido obtener una  $J > 0$ , en el caso del Fe, ni una  $J < 0$ , para el Cu, debido a que al tomar una gran cantidad de contribuciones positivas y negativas, intentando calcular la integral no sólo a primeros vecinos, éstas tienden a anularse. Cálculos más modernos<sup>35</sup> ya dan cuenta del signo de la integral de intercambio, pero la magnitud de ésta difiere considerablemente del valor experimental. Es más, los resultados teóricos no pueden predecir la posibilidad de que, en determinadas circunstancias, el Cu pueda ser ferromagnético<sup>36</sup>. Es decir, no es posible hasta la fecha, determinar, de primeros principios, el valor de la integral de intercambio en metales ferromagnéticos. Lo que se suele hacer es tomar a la integral de intercambio como un parámetro<sup>37</sup> cuyo valor se ajusta de los datos experimentales.

En el caso de que el material sea amorfo, se complica aún más la descripción. A decir de Anderson<sup>38</sup>, para explicar los sistemas amorfos es necesario desarrollar una nueva estructura conceptual, que no se base en la simetría traslacional ni en la teoría de bandas convencional, sino que se requiere de nuevas ideas, tales como percolación, interacciones de intercambio que varíen azarosamente, etc., que den, como resultado de la teoría, que el material sea ferromagnético. Esta idea ha sido aplicada con éxito por Ahaori<sup>39</sup> para explicar, suponiendo una distribución gaussiana de la integral de intercambio, algunas características de las curvas de magnetización en materiales amorfos.

### ***III.3.2 Estudio del estado cristalino***

Para poder realizar un estudio de las fases cristalinas que se forman por el tratamiento térmico, se decidió establecer un programa de calentamiento, que permita asegurar que la muestra está totalmente cristalizada. Para esto, se colocó un pedazo de Metglas, holgadamente, en el horno, se hizo vacío, y se subió la temperatura hasta 900 K ( $\approx 75$  K por arriba de la temperatura de cristalización, a juzgar por la curva de DSC), con un ritmo de calentamiento de 100 K /min y se mantuvo a esa temperatura por 24 hr. Una vez hecho esto, se enfrió lentamente dentro del horno y se tomó el espectro a temperatura ambiente, sin moverla del horno. A partir de aquí, se recoció la muestra a diferentes temperaturas, ya con la certeza de que no existen mezclas de fase. En la figura III-22 se muestra el espectro del Metglas a temperatura ambiente, después del tratamiento térmico.

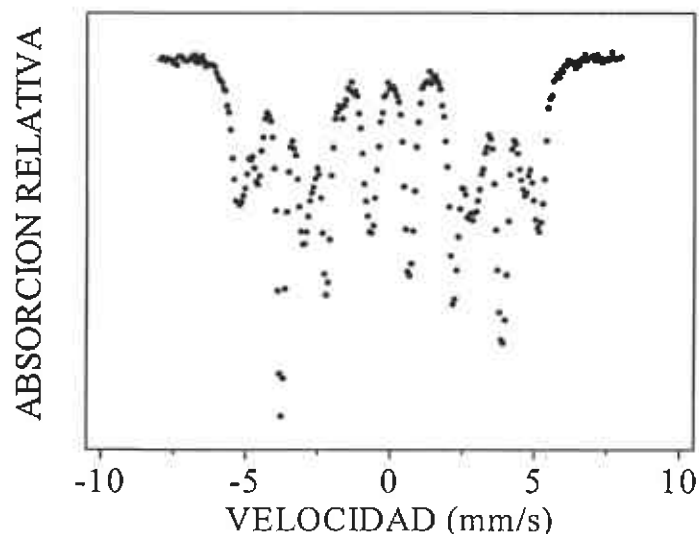


Figura III-22. EM de la muestra tratada a 900 K durante 24 hr y bajada a T.A.

De una inspección a simple vista se puede inferir que el espectro consiste de tres sextetos, por el número de líneas que se observan, lo cual sugiere la presencia de tres fases magnéticas. Estas fases no son visibles en la curva de DSC y tal vez se deba a que las temperaturas de transición sean muy cercanas y no se resuelvan debido a la rapidez de calentamiento que se utilizó, pero si son evidentes por los resultados de difracción de rayos-x. El ajuste del espectro anterior (en línea continua) se muestra en la figura III-23, junto con los tres subespectros (en línea punteada) que componen el EM.

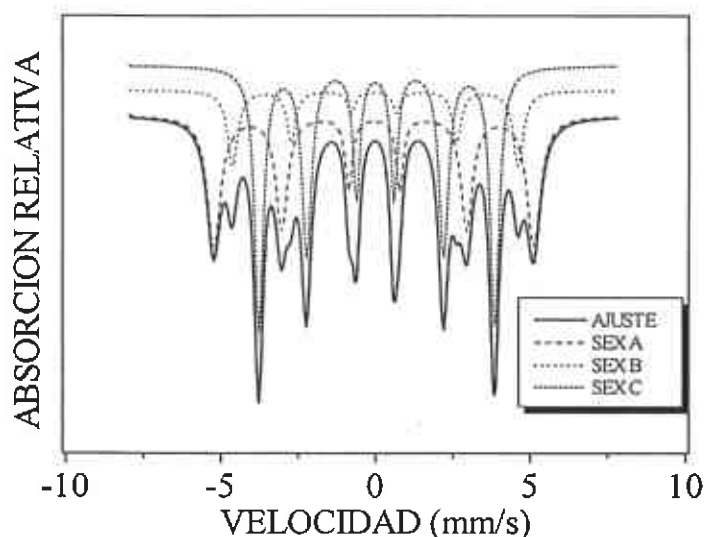


Figura III.23. Ajuste del EM (en línea continua) de la muestra tratada a 900 K y llevada a T.A. Las líneas punteadas muestran los tres subespectros que componen al espectro Mössbauer.

Cabe hacer notar que los anchos de línea de los tres sextetos, que se obtienen del ajuste, son del orden de 0.28 mm/s, lo cual indica que la muestra está totalmente cristalizada y que está en un estado estable, ya que si no fuera así, se observarían anchos de línea anómalos.

Para tener la evolución completa del campo magnético hiperfino de la fase cristalizada como función de la temperatura, se decidió recocer la muestra, sin sacarla del horno, a 376 K, 476 K y 601 K, durante 12 hr cada uno. Los espectros se muestran en las figuras III-24, III-25 y III-26.

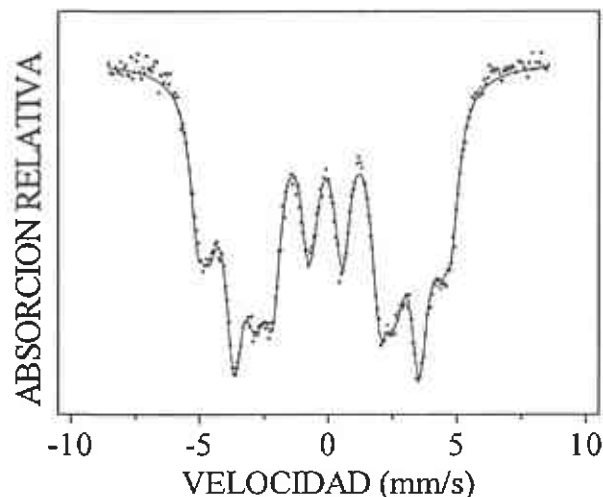


Figura III-24. EM de la muestra a 376 K (12 hr), después de ser calentada a 900 K.

Como era de esperarse, los EM son totalmente diferentes a los del estado amorfo, en el mismo intervalo de temperatura. Esto nos indica que la muestra está totalmente cristalizada, pues si no fuera así, en el EM estaría presente la señal de la fase amorfa.

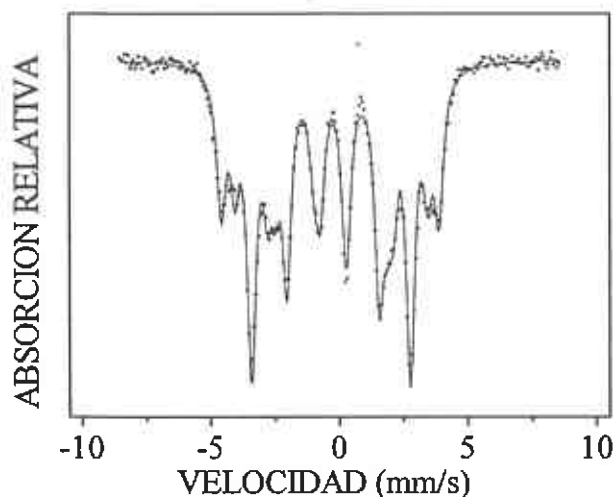


Figura III-25. EM de la muestra a 476 K (12 hr), después de ser calentada a 900 K.

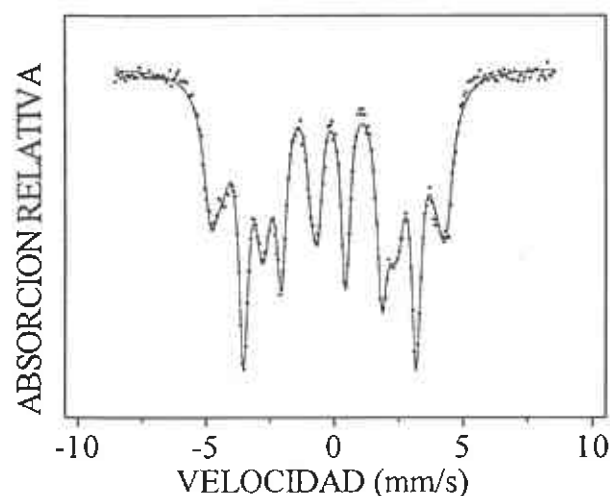


Figura III-26. EM de la muestra a 601 K (12 hr), después de ser calentada a 900 K.

Cabe hacer notar que el ajuste de estos espectros es mucho más complejo que los correspondientes del estado amorfo, ya que son tres sextetos con campos magnéticos muy cercanos. Esto implica considerar dieciocho líneas, que se superponen unas con otras.

Puesto que el campo magnético hiperfino de las tres fases magnéticas se va reduciendo, se decidió continuar subiendo la temperatura, para determinar la temperatura de Curie de las tres fases cristalizadas. En la tabla III, se muestran los valores del campo magnético hiperfinos para los tres sextetos.

Temperatura (K)	$H_{hf}$ (SEX. A) (kG)	$H_{hf}$ (SEX. B) (kG)	$H_{hf}$ (SEX. C) (kG)
300	321	286	237
376	310	280	224
476	287	256	209
601	263	233	192
673	245	212	168
743	214	195	157
793	130	180	148
818	124	175	142
843	80	139	129
893	10	86	73
933	--	--	9

Tabla III. Campo magnético hiperfino (kG) en función de la temperatura, para los tres sextetos.

En las figuras III-27 y III-28 se muestran los espectros Mössbauer del Metglas, recocido a 673 K y 743 K.

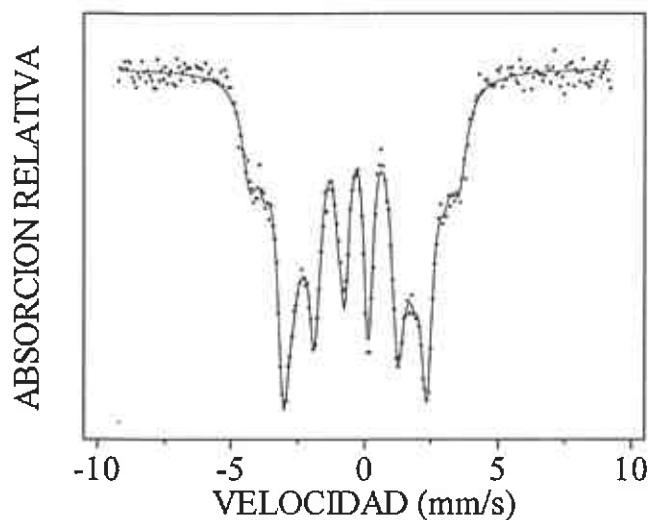


Figura III-27. EM a 673 K (12 hr), después de ser calentada a 900 K.

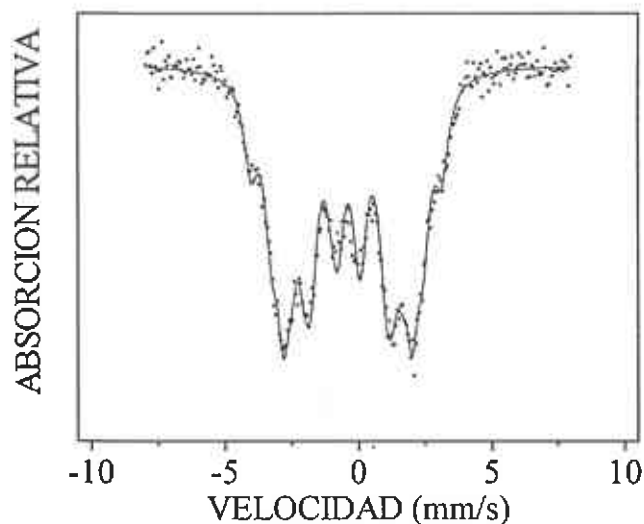


Figura III-28. EM a 743 K durante 4.5 hr, después de ser calentada a 900 K.

En la figura III-29 se muestra el EM del Metglas calentado a 793 K durante 12 hr. Es claro (ver Tabla III) que los campos magnéticos de las tres fases se van reduciendo.



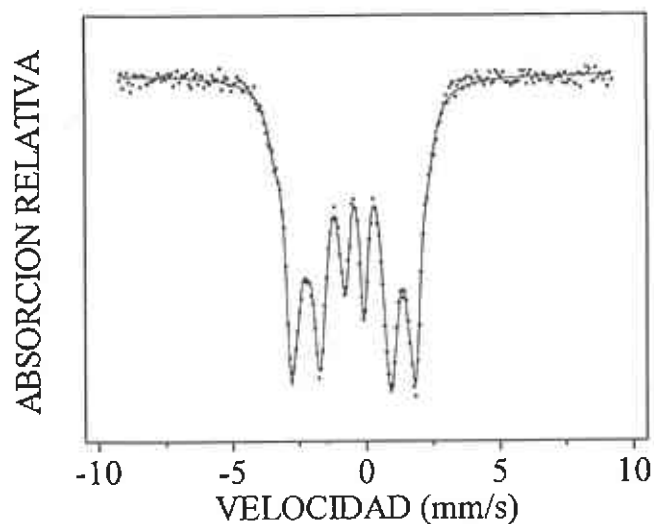


Figura III-29. EM a 793 K durante 12 hr, después de ser calentada a 900 K.

En la figura III-30 aparece el EM de la muestra calentada a 818 K, durante 15 hr. Como puede observarse, el campo magnético continúa disminuyendo y, dada esta tendencia, se siguió aumentando la temperatura para determinar la temperatura de Curie de las tres fases cristalinas.

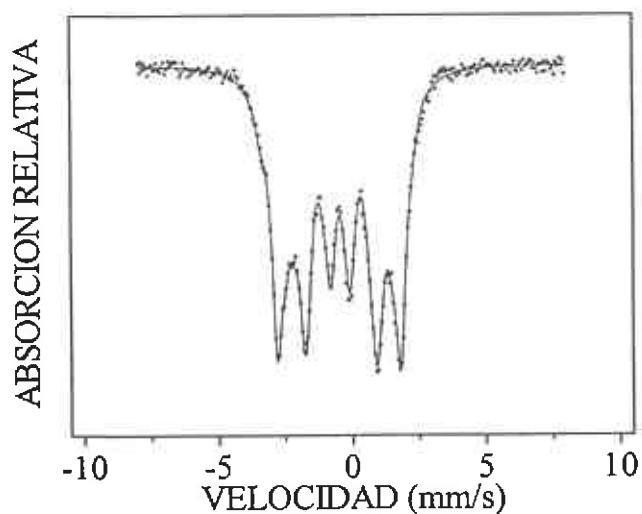


Figura III-30. EM a 818 K durante 15 hr, después de ser calentada a 900 K.

En la figura III-31 se muestra el EM del Metglas calentado a 843 K, durante 12 hr.

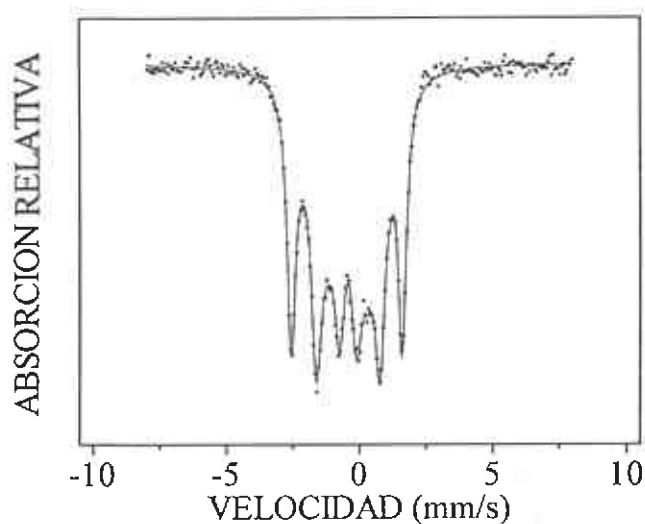


Figura III-31. EM a 843 K durante 12 hr, después de ser calentada a 900 K.

Al continuar subiendo la temperatura, a 893 K aparece un pico paramagnético con dos sextetos superpuestos (figura III-32). Este espectro fue ajustado con tres sextetos, uno de los cuales, el asociado al pico central, tiene un campo magnético muy pequeño ( $\approx 10$  kG).

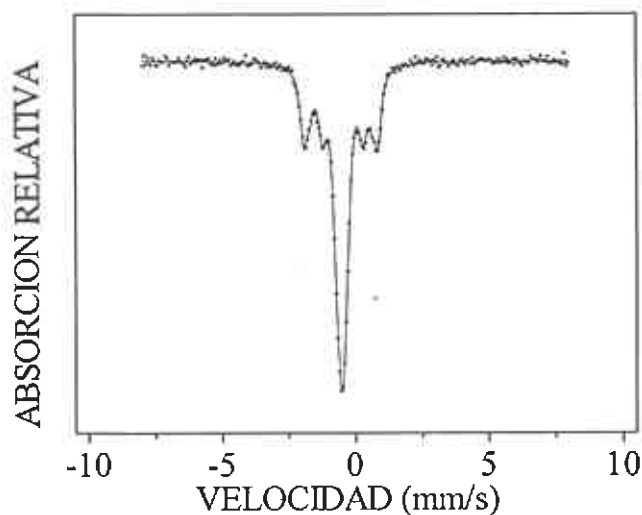


Figura III-32. EM a 893 K durante 12 hr, después de ser calentada a 900 K.

A partir de aquí, se fue monitoreando el espectro, subiendo la temperatura en intervalos de 10 K, para determinar a qué temperatura aparecía el pico paramagnético, lo cual ocurrió a 933 K. Una vez detectado, se tomó el EM a esta temperatura durante 12 hr (figura III-33). Puesto que aparece sólo una línea, el

espectro se ajustó con un solo sexteto y un campo magnético pequeño. Para determinar las temperaturas de Curie de las tres fases cristalinas, se extrapolaron las curvas de la variación del campo magnético con la temperatura.

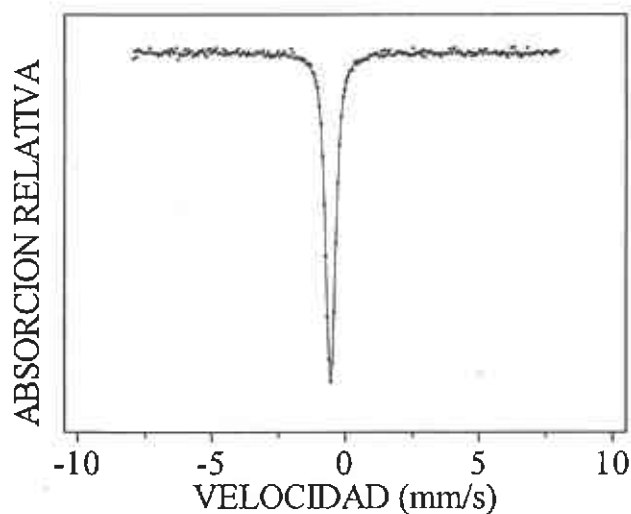


Figura III-33. EM a 933 K durante 12 hr, después de ser calentada a 900 K.

En la figura III-34, se muestra la gráfica de los campos magnéticos hiperfinos para las tres diferentes fases cristalinas.

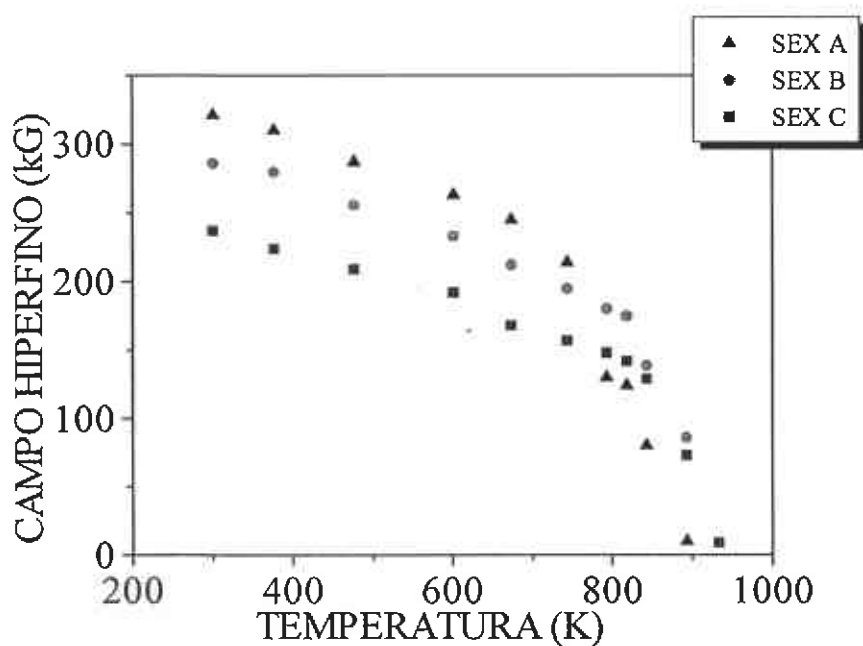


Figura III-34. Variación del campo magnético hiperfino de los tres sextetos en función de la temperatura.

Es claro que el comportamiento de las tres fases cristalinas es semejante al de la fase amorfa, por lo que no es de extrañar que se puedan ajustar con la teoría de Weiss del campo molecular. Se calculó la curva teórica para los posibles valores del momento angular total de los átomos de hierro. En el caso del sexteto A, el mejor ajuste de los datos experimentales se obtuvo para  $J=3/2$  (Fig. III-35). Los valores que se utilizaron de la temperatura de Curie y del campo hiperfino valuado en cero, para normalizar los datos experimentales ( $T_{CA} = 900$  K y  $H_A(0) = 330$  kG, para el sexteto A), se obtuvieron extrapolando las curvas de la figura III-34.

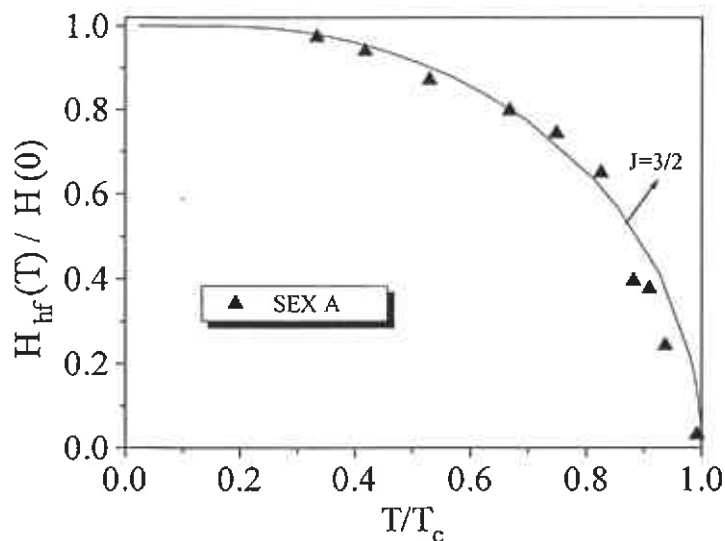


Figura III-35. Campo hiperfino normalizado para el sexteto A vs la temperatura normalizada.

Para el sexteto B, el mejor ajuste se obtuvo para  $J=5/2$  y se muestra en la figura III-36. En este caso, los valores de la temperatura de Curie y del campo hiperfino valuado en cero, que se utilizaron para normalizar la curva, fueron  $T_{CB} = 940$  K y  $H_B(0) = 300$  kG.

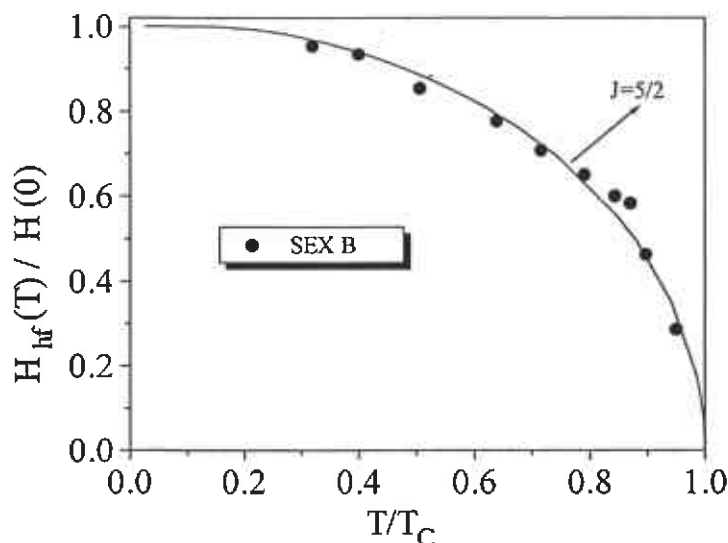


Figura III-36. Campo hiperfino normalizado para el sexteto B vs la temperatura normalizada.

En la figura III-37 se muestra el ajuste para el sexteto C. Como en el caso anterior, el mejor ajuste se obtuvo para  $J=5/2$ . Los valores utilizados para normalizar la curva fueron  $T_{CC} = 935$  K y  $H_C(0) = 250$  kG.

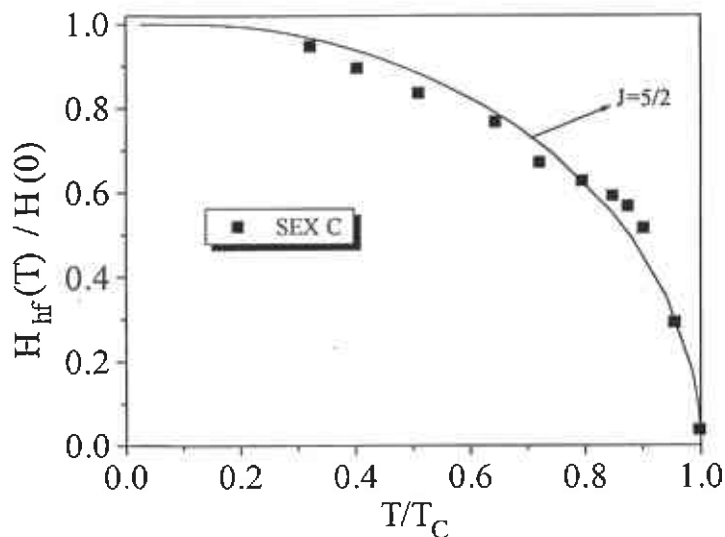


Figura III-37. Campo hiperfino normalizado para el sexteto C vs la temperatura normalizada.

Para intentar identificar las fases cristalinas, en la Tabla IV se presentan los parámetros Mössbauer de los espectros a temperatura ambiente, después de cristalizar la muestra.

	$\delta$ (mm/s)	$H_{hf}$ (kG)
Sex A	0.07	321
Sex. B	0.10	286
Sex. C	0.13	237

Tabla IV. Campos magnéticos hiperfinos ( $H_{hf}$ ) y corrimientos isoméricos ( $\delta$ ) de la muestra a T.A., después de calentarse a 933 K. Los corrimientos isoméricos están medidos con respecto al Fe.

Comparando con los datos reportados en la literatura, podemos asociar el sexteto A con una fase bcc  $\alpha$ -Fe ( $H_{hf} = 330$  kG y  $\delta = 0$  mm/s <sup>40, 41</sup>) y el sexteto C con una fase  $Fe_2B$  en una estructura tetragonal ( $H_{hf} = 237$  kG y  $\delta = 0.12$  mm/s <sup>42</sup>). En el caso del sexteto B, la asignación no es tan clara como en los dos anteriores. De los datos de espectroscopía Mössbauer obtenidos por otros autores <sup>43,44</sup>, aunados a los resultados que se obtuvieron de difracción de rayos-x (fig. III-5), podemos concluir que la tercera fase magnética sólo se puede asociar a una solución sólida de  $\alpha$ -Fe y Si, o bien a  $Fe_3Si$  en una estructura cúbica.

Hay que resaltar que las temperaturas de Curie (obtenidas por extrapolación de las curvas universales de Brillouin) de las tres fases cristalinas que se forman al calentar el Metglas, son mucho menores que las de sus contrapartes cristalinas (por ejemplo, en el caso del  $\alpha$ -Fe, la temperatura de Curie es de 1042 K<sup>45</sup>): Este resultado aunado con los valores del momento angular total<sup>46</sup>, que se obtuvieron en el ajuste ( $J=3/2$ ,  $J=5/2$  y  $J=5/2$ , para el sexteto A, el B y el C, respectivamente), indica que a pesar de que el material amorfo ha cristalizado, los campos cristalinos de las diferentes fases son más débiles que los correspondientes a las fases cristalinas comunes (en el  $\alpha$ -Fe cristalino, la curva universal se ajusta con  $J=1/2$ , es decir bajo espín). Una posible razón para explicar este hecho, es que como se verá en la siguiente sección, durante el proceso de cristalización del amorfo no se forman cristales macroscópicos, sino que sólo aparecen nanocristales. Esto quiere decir que en el caso de los cristales que se forman al tratar térmicamente al amorfo, se requiere menos energía térmica para desaparecer a los electrones y, consecuentemente, la temperatura de Curie es mas baja que en sus contrapartes cristalinas<sup>46</sup>.

Por los valores del corrimiento isómerico obtenidos, el hierro entra con una valencia 3+ en las tres estructuras cristalinas, pero con diferentes términos en la configuración. En el caso del  $\alpha$ -Fe ( $J=3/2$ ), el término espectral es  $^2P$ , mientras que en los otros dos casos es  $^6S$ .

### **III.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA POR TRANSMISIÓN**

Para determinar el tamaño de los cristales que se forman al someter la muestra a tratamiento térmico, se utilizó microscopía electrónica por transmisión. Para su observación en el microscopio electrónico, se cortó un pedazo de cinta *as-cast* en forma de disco de 3 mm de diámetro, y se sometió a un desbaste iónico para adelgazarla, en un sistema PIPS-691. La muestra se bombardeó con un doble haz de argón con un ángulo de incidencia superior e inferior de 4°, acelerado con un voltaje de 5 kV. El análisis se realizó en un microscopio electrónico CM - 200, a un voltaje de 200 kV, con un goniómetro de entrada lateral. La resolución punto a punto es de 0.27 nm.

Para observar el proceso de cristalización de la cinta amorfa, una vez adelgazada, se montó en un portamuestras de calentamiento de Pt - Rh, que a su vez se colocó en el microscopio electrónico por transmisión y se fue elevando la temperatura a un ritmo de 100 K / min, hasta llegar a 673 K, tomando imágenes y patrones de difracción, tanto antes de calentar la muestra como a 673 K, con diferentes tiempos de permanencia a esta temperatura.

Las figuras III-38 y III-39 corresponden al patrón de difracción (PD) y la imagen de la cinta, respectivamente, antes de iniciar el calentamiento. Como puede observarse, el patrón de difracción es un halo difuso, que indica que la cinta está en

un estado amorfo. Así mismo, la imagen no presenta ninguna evidencia de estructura cristalina.

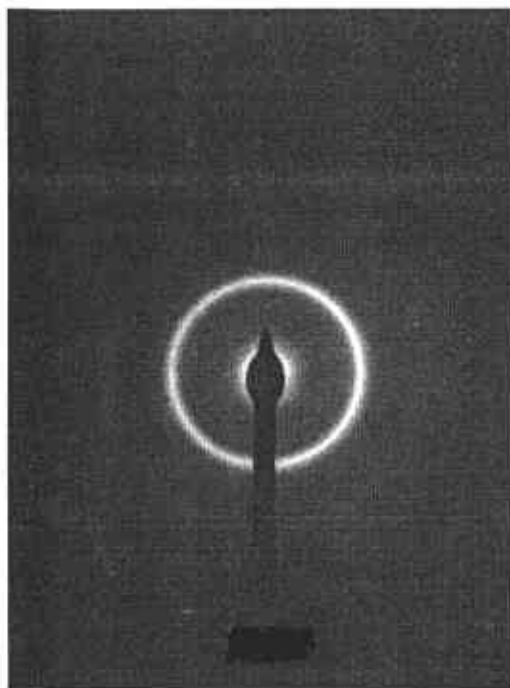


Figura III-38. Patrón de difracción de la cinta amorfa.

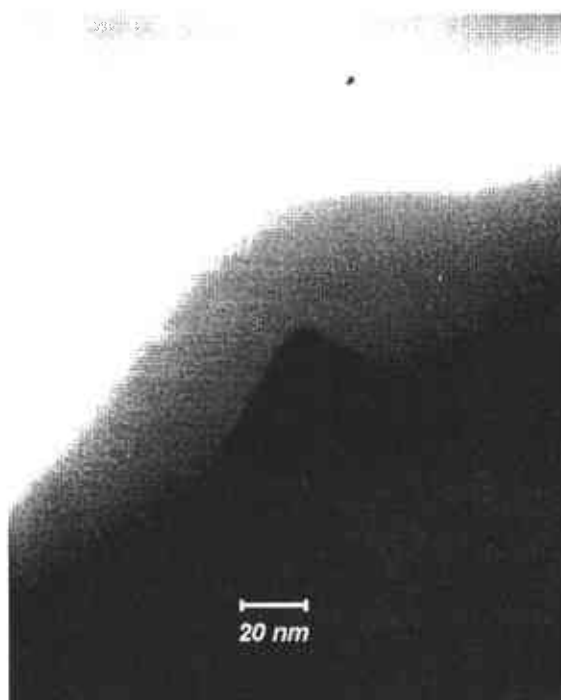


Figura III-39. Imagen de la cinta amorfa.

En la figura III-40 se muestra el PD del Metglas, calentado a 673 K durante 3 min. Como puede observarse, el segundo círculo empieza a mostrar una fragmentación, lo cual indica que el proceso de cristalización se ha iniciado.



Figura III-40. Patrón de difracción de la muestra calentada a 673 K ,durante 3 min.

Inmediatamente después (5 min de calentamiento), se tomó la imagen en la cual se empiezan a notar evidencias de nanocristalización (fig. III-41).



Figura III-41. Imagen del Metglas calentado a 673 K, durante 5 min.



Se continuó con el tratamiento y en las figuras III-42 y III-43 aparecen el PD y la imagen de la cinta calentada a la misma temperatura durante 12 y 13 minutos, respectivamente. La fragmentación de los anillos de difracción ha aumentado, como consecuencia de la evolución del proceso de nanocrystalización.

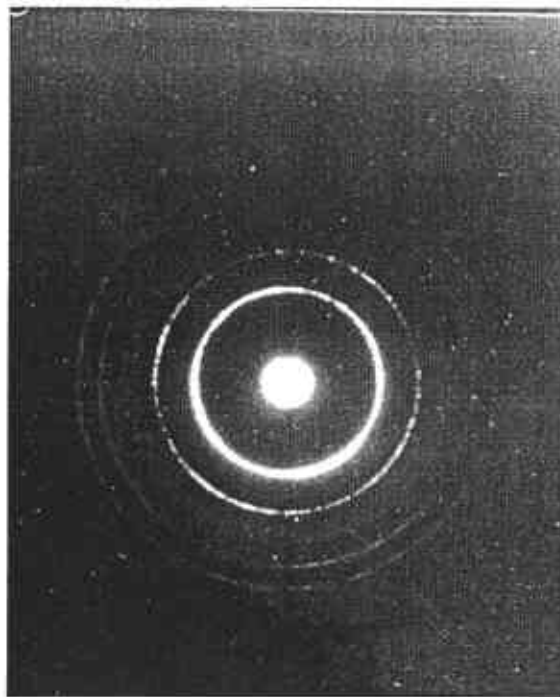


Figura III-42. Patrón de difracción de la muestra calentada a 673 K, durante 12 min.

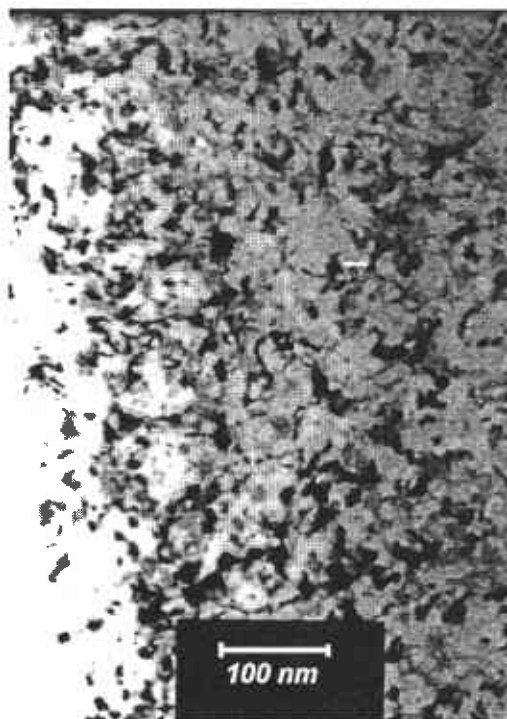


Figura III-43. Imagen del Metglas calentado a 673 K, durante 13 min.

En las figuras III-44 y III-45 se muestra la imagen y el PD del Metglas, sometido a un calentamiento a 673 K, durante 49 y 55 minutos, respectivamente. En la imagen se revela la existencia de nanocristales, con un tamaño que varía aproximadamente desde 10 nm hasta 20 nm.

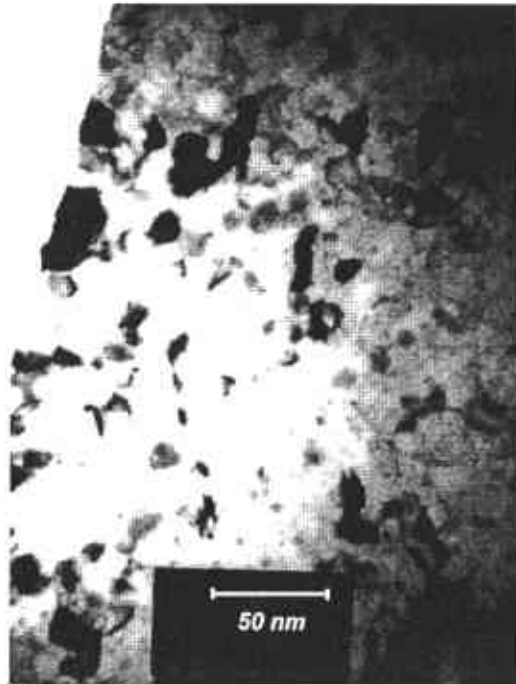


Figura III-44. Imagen del Metglas calentado a 673 K, durante 49 min.

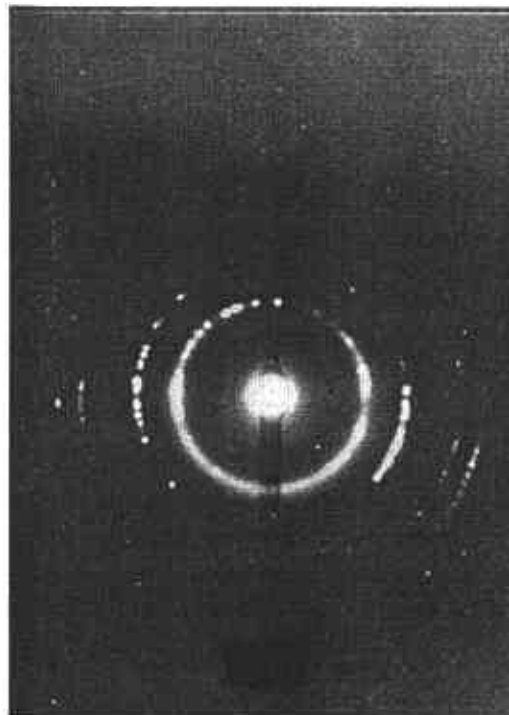


Figura III-45. Patrón de difracción de la muestra calentada a 673 K, durante 55 min.

En las figuras III-46 y III-47 aparecen las imágenes de la muestra calentada a 673 K, durante 60 min, con dos diferentes aumentos (200 nm y 100 nm).



Figura III-46. Imagen de la muestra calentada a 673 K, durante 60 min, en una escala de 200 nm.



Figura III-47. Imagen de la muestra calentada durante a 673 K, 60 min, en una escala de 100 nm.

Finalmente, en la figura III-48 se muestra el PD del Metglas con un tratamiento térmico de 61 min a 673 K. En ella se nota que la densidad de cristales ha aumentado, dando lugar a un PD típico de un nanocristal.

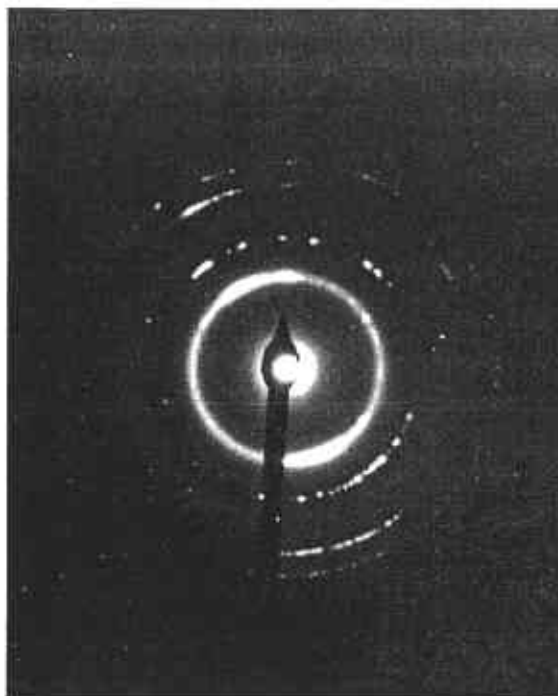


Figura III-48. Patrón de difracción de la muestra calentada a 673 K, durante 61 min.

Para corroborar la asignación que se obtuvo por espectroscopía Mössbauer, se midieron los radios de los anillos en el patrón de difracción de la figura III-48, y así calcular las distancias interplanares  $d$ , mediante la ecuación:

$$d = \frac{L\lambda}{R} \quad (4)$$

donde  $L$  es la constante (longitud) de cámara (1.00 m),  $\lambda$  es la longitud de onda de los electrones incidentes de 200 KeV ( $2.51 \times 10^{-12}$  m) y  $R$  es el radio del anillo medido en el patrón de difracción. Para su identificación, se consultaron las tablas PDF<sup>47</sup> de las tres fases cristalinas ( $\alpha$ -Fe, Fe<sub>2</sub>B y Fe<sub>3</sub>Si), previamente reconocidas por espectroscopía Mössbauer. Las distancias interplanares corresponden a diferentes planos reflectores de las tres fases, corroborando los resultados anteriores. En la tabla V se muestran los radios de los cuatro anillos medidos en el patrón de difracción ( $R_{\text{exp}}$ ) de la figura III-48, las correspondientes distancias interplanares calculadas ( $d_{\text{exp}}$ ), las distancias interplanares de las tarjetas de rayos-x de las tablas PDF, así como los índices de Miller de los planos correspondientes, para las tres fases cristalinas.

$R_{exp}$ (cm)	$d_{exp}$ (Å)	$d(\alpha\text{-Fe})$ (Å)	(h, k, l) ( $\alpha\text{-Fe}$ )	$d(\text{Fe}_3\text{Si})$ (Å)	(h, k, l) ( $\text{Fe}_3\text{Si}$ )	$d(\text{Fe}_2\text{B})$ (Å)	(h, k, l) ( $\text{Fe}_2\text{B}$ )
1.24	2.02	2.01	(1, 1, 0)	2.005	(1, 0, 0)	2.01	(1, 0, 0)
1.75	1.43	1.43	(2, 0, 0)	1.42	(2, 0, 0)	--	--
2.47	1.01	1.01	(2, 2, 0)	--	--	1.05	(3, 3, 2)
2.77	0.90	0.90	(3, 1, 0)	--	--	0.90	(5, 1, 2)

Tabla V. Radios de los anillos del patrón de difracción ( $R_{exp}$ ) de la muestra calentada 61 min a 673 K, distancias interplanares calculadas ( $d_{exp}$ ), distancias interplanares de las tablas PDF e índices de Miller de los planos de reflexión, de las tres fases identificadas.

De los resultados presentados, es evidente que el amorfo empieza a nanocristalizar al mantenerse a 673 K durante 5 minutos. Esto parecería estar en contradicción con los resultados de espectroscopía Mössbauer, en los que encontramos que a 673 K la cristalización sólo se manifiesta después de mantenerla 12 horas a esta temperatura, pero no hay que olvidar que, dado el grosor de la muestra y su naturaleza metálica, los electrones incidentes (que son acelerados con un voltaje de 200 kV) elevan la temperatura de la muestra en aproximadamente 100 K, con lo cual estaríamos midiendo muy cerca de la temperatura de cristalización reportada por calorimetría diferencial de barrido. El tamaño de los nanocristales, medidos de las imágenes de microscopía electrónica, varían entre 10-20 nm, lo cual está en concordancia con lo reportado por varios autores<sup>48-50</sup>, en el sentido de que al aumentar el tiempo de calentamiento, aumenta el número de nanocristales, pero no el tamaño, el cual no sobrepasa los 20 nm.

## ***Referencias Capítulo III***

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamaguchi, *J. Appl. Phys.*, **64**, (1988), 6044.
2. R. Valenzuela, J.T. Irvine, G. Aguilar, E. Amano and P. Quintana, *J. Appl. Phys.*, **75**, (1994), 7000.
3. B. Hofmann, T. Reininger and H. Kronmüller, *Phys. Status. Solidi.*, **134**, (1992), 247.
4. G. Herzer, *IEEE Trans. Mag.*, **25**, (1989), 3327.
5. G. Herzer, *Mat. Sci. Eng.*, **A133**, (1991), 1.
6. I. Betancourt, M. Jiménez, S. Aburto, V. Marquina, R. Gómez, M.L. Marquina, R. Ridaura, M. Miki and R. Valenzuela, *J. Magn. Magn. Mater.*, **140-144**, (1995), 459.
7. P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela and J.T.S. Irvine, *J. Appl. Phys.*, **75**, (1994), 6940.
8. P. Duwez, R.H. Willens and W. Klement, *J. Appl. Phys.*, **31**, (1960), 1136.
9. M. Kopcewicz, A. Gravias, P. Nowicki and D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.*, **79(2)**, (1996), 993.
10. K. Suzuki, A. Makino, A. Inoue and T. Masumoto, *J. Appl. Phys.*, **74** (1993), 3316.
11. K. Suzuki, A. Makino, A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto *Mater. Sci. Eng.*, **A179/A180**, (1994), 501.
12. A.C. Wright, *Adv. Struc. Res. Diffr. Meth.*, **5**, (1974), 1.
13. A.C. Wright and A.J. Leadbetter, *Phys. Chem. Glasses*, **17**, (1976), 122.
14. C.N.J. Wagner, *J. Non-Cryst. Sol.*, **31**, (1978), 1.
15. Hang Nam Ok and A.H. Morrish, *Phys. Rev.*, **B23**, (1991), 2257.
16. C.L. Chien and R. Hasegawa, *J. Phys.*, **37**, (1976), 759.
17. U. Gonser, *Atomic Energy Review.*, Supp. **1**, (1981), 203.
18. I. Betancourt, M. Jiménez, S. Aburto, V. Marquina, R. Gómez, M.L. Marquina, R. Ridaura, M. Miki and R. Valenzuela, *op. cit.*, (1995).
19. U. Gonser, *Nuclear Ins. Meth Phys. Res.*, **B76**, (1993) 1.

20. S. Aburto, M. Jiménez, V. Marquina, M.L. Marquina, R. Ridaura and R. Valenzuela, *Mat. Res. Soc. Symp. Pro.*, **481**, (1998), 495.
21. S. Aburto, M. Jiménez, R. Gómez, V. Marquina, M.L. Marquina, R. Ridaura, P. Santiago, L. Rendón and R. Valenzuela, *Mat. Res. Soc.* **405**, (1996), 507.
22. M. Kopcewicz, A. Graviás, P. Nowicki and D.L. Williamson, *op. cit.*, (1996)
23. V. Marquina, R. Gómez, S. Aburto, M. Jiménez, R. Ridaura, M.L. Marquina and R. Valenzuela, *Mat. Res. Soc. Symp. Pro.*, **481**, (1998), 471.
24. V. Marquina, R. Gómez, S. Aburto, M. Jiménez, R. Ridaura, M.L. Marquina and R. Valenzuela, *op. cit.*, (1998).
25. Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *IEEE Trans. Mag.*, **25(5)**, (1989), 3325.
26. F. van der Woude, *Phys. Stat. Sol.*, **17**, (1966), 417.
27. R.S. Preston, S.S. Hanna and J. Heberle, *Phys. Rev.*, **138**, (1962), 2207.
28. Chul Sung Kim, Sung Baek, J.S. Lee and T.H. Noh, *J. Appl. Phys.*, **79(8)**, (1996), 5459.
29. C.L. Chien and Hasegawa, *Phys. Rev.*, **B16**, (1977), 2115.
30. V. Marquina, R. Gómez, S. Aburto, M. Jiménez, R. Ridaura, M.L. Marquina and R. Valenzuela, *op. cit.*, (1998).
31. K. Scröder, *Electronic, Magnetic, and Thermal Properties of Solid Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, (1978), pp. 198-199.
32. B.N. Figgis, *Introduction to Ligand Field Theory*, John Wiley and Sons, (1966), pp. 50.
33. N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd. London, (1971), pp. 91.
34. C. Herring, Direct exchange between well-separated atoms, in *Magnetism*, Vol. II B, edited by G. Rado and H. Suhl, Academic Press, New York, (1963), pp. 1-181.
35. C.S. Wang, R.E. Prange and V. Korenman, *Phys. Rev.*, **B25**, (1982), 5766.
36. N. Garcia, P. Crespo, A. Hernando, C. Bovier, J. Serughetti and E. Duval, *Phys. Rev.*, **B47**, (1993), 570.
37. A. Aharoni, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Clarendon Press, Oxford, (1996), pp. 44.

38. P.W. Anderson, Survey of Theories of Spin Glass, in *Amorphous Magnetism II*, edited by R.A. Levy and R. Hasegawa. Plenum Press, New York and London, (1977), pp. 1.
39. A. Aharoni, J. M. M. M., **58**, (1986), 297.
40. N.N. Greenwood and T.C. Gibb, op.cit., (1971), pp. 305.
41. R.S. Preston, S.S. Hanna and J. Heberle, op. cit., (1962).
42. L. Takacs, M.C. Cadeville and I. Vincze, J. Phys. **F5**, (1975), 800.
43. I. Vincze and I.A. Campbell, Solid State Commun., **14**, (1974), 795.
44. J.D. Cooper, T.C. Gibb, N.N. Grenwood and R.V. Parish Trans. Faraday Soc., **60**, (1964), 2097.
45. R.S. Preston, S.S. Hanna and J. Heberle, op. cit., (1962).
46. M. Ghafari and R. Gómez Escoto, Hyp. Interact. **110**, (1997), 51.
47. International Centre for Diffraction Data, (1997).
48. P. Quintana, E. Amano, R. Valenzuela and J.T.S. Irvine, J. Appl. Phys., **75** (10), (1994), 1.
49. G. Herzer, op. cit. (1989).
50. I. Betancourt, M. Jiménez, S. Aburto, V. Marquina, R. Gómez, M.L. Marquina, R. Ridaura, M. Miki and R. Valenzuela, op. cit., (1995).



## CONCLUSIONES

Para finalizar y a modo de recapitulación, quisiéramos resaltar, de los resultados de este trabajo, los que consideramos más importantes para la comprensión de sistemas tan complejos como son los vidrios metálicos.

Como consecuencia de la metodología y sistematización del trabajo aquí presentado, considero que los resultados obtenidos en el estudio de espectroscopia Mössbauer in situ son los más confiables y completos de los que se han reportado en estos sistemas hasta la fecha. De hecho, hasta donde sé, ésta es la primera vez que se han realizado estudios in situ con esta técnica.

En el estado amorfo se determinó la evolución del campo hiperfino como función de la temperatura y pudimos asociar una "joroba" en la curva de DSC con la transición al estado paramagnético del amorfo. Se encontró que el campo hiperfino tiene un comportamiento similar a la magnetización, y puede ser descrito con la teoría de Weiss del campo molecular, siendo posible ajustar los datos experimentales a una curva universal de Brioullin con  $J=5/2$  y una temperatura de Curie de 680 K. Conviene recalcar que otras investigaciones han reportado variaciones del campo hiperfino, cuya dependencia con la temperatura no se ajusta a una curva universal de Brioullin. Creemos que esto se puede deber al hecho de que al no realizar sus medidas in situ, sus resultados pudieron verse alterados por factores imponderables.

A través de los parámetros Mössbauer y de la curva universal, se estableció que el estado iónico del hierro es  $Fe^{3+}$ . Por otro lado se determinó, por primera vez, que en el estado amorfo, el corrimiento isomérico varía en forma lineal con la temperatura, como era de esperarse desde el punto de vista teórico. Sin embargo, resulta un tanto sorprendente (ver en la discusión de resultados) el hecho de que la pendiente de la recta ajustada a estos datos, coincida con la medida en una de las fases en las cuales cristaliza posteriormente el amorfo ( $\alpha$ -Fe).

Se observó que el proceso de cristalización se empieza a producir a una temperatura aproximadamente 150 K por debajo de las temperaturas  $T_{X1}$  y  $T_{X2}$  de cristalización determinadas por DSC. Esta observación se produjo después de mantener al sistema a 673 K, durante doce horas.

La aparición de un nuevo espectro magnético sugirió que el proceso de cristalización había empezado, así que se estudió la evolución térmica de los campos hiperfinos presentes, en una nueva muestra, a la que se trató térmicamente para asegurar que no existían mezclas de fase. Como resultado de este estudio:

Se lograron discriminar tres fases magnéticas cuya evolución térmica también queda descrita por funciones de Brillouin, dos de ellas con  $J=5/2$  y una con  $J=3/2$ . Adicionalmente, se determinaron las temperaturas de Curie de las diferentes fases y el estado iónico del hierro. Con esta información, se logró hacer una

pre-identificación de las fases presentes ( $\alpha$ -Fe, Fe<sub>2</sub>B y Fe<sub>3</sub>Si).

Los resultados obtenidos con espectroscopía Mössbauer fueron confirmados, por un lado, con los patrones de difracción de rayos-x y de electrones y, por otro, con la obtención de un magnetotermograma, el cual confirma que la magnetización del material tiene el mismo comportamiento que el campo hiperfino.

Del análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos-x se logró determinar el porcentaje de la fase cristalizada al someter la muestra a 753 K, durante 12, 18 y 48 hr. Por desgracia, el análisis no permitió discernir entre una fase pura de  $\alpha$ -Fe, una solución sólida de Si y  $\alpha$ -Fe y una mezcla de  $\alpha$ -Fe con Fe<sub>3</sub>Si en una estructura DO<sub>3</sub>, ya que para estas tres fases coinciden las líneas del difractograma.

Adicionalmente, los resultados de microscopía electrónica por transmisión, revelan la presencia creciente de nanocristalización al mantener la muestra a 673 K y el patrón de difracción confirma la presencia de nanocristales de las diferentes fases cristalinas. Además, se determinó el tamaño de los nanocristales, los cuales varían entre 10-20 nm, lo cual está en concordancia con lo reportado por varios autores, en el sentido de que al aumentar el tiempo de calentamiento, aumenta el número de nanocristales, pero no el tamaño, el cual no sobrepasa los 20 nm.

### ***Trabajo hacia el futuro***

Como trabajo futuro, se plantea ahondar en el problema de la cinética del proceso de cristalización, de la siguiente manera:

- a) Preparar una serie de muestras de Metglas del mismo espesor y tamaño y someter cada una de ellas a un tratamiento térmico a 673 K, en atmósfera inerte, durante distintos tiempos (12 muestras calentadas con diferencias de una hora). Todas las muestras se someterían al mismo programa de calentamiento y enfriamiento.
- b) Someter otra muestra semejante a una temperatura ligeramente superior a la temperatura de cristalización, por un tiempo lo suficientemente grande como para garantizar que todo el material ha cristalizado.
- c) Obtener el espectro Mössbauer de cada una de las muestras, en las mismas condiciones y durante los mismos tiempos.
- d) Hacer un ajuste muy cuidadoso de los espectros obtenidos, teniendo especial cuidado en que los anchos de las líneas sean iguales en todos ellos.

- e) Con esta información, hacer una simulación teórica del espectro, de tal forma que se pueda hacer una comparación cuantitativa de las intensidades y áreas de los "picos" Mössbauer, respecto de la muestra totalmente cristalizada. Esta información proporcionaría, finalmente, la fracción del amorfo cristalizado para cada muestra.

Por último, considero que los resultados presentados en este trabajo hacen ver que los vidrios metálicos representan materiales de gran interés, no sólo por sus posibles aplicaciones tecnológicas, sino también desde el punto de vista de la Física básica involucrada en sus propiedades. En consecuencia, considero muy importante que en el CIMAV se inicie un programa para fabricar cintas amorfas con diferentes composiciones, lo cual permitiría ampliar los estudios aquí presentados.

# ***APÉNDICE***

## Nanocrystallization studies in Co-rich amorphous alloys

I. Betancourt <sup>a</sup>, M. Jiménez <sup>b</sup>, S. Aburto <sup>b</sup>, V. Marquina <sup>b</sup>, R. Gómez <sup>b</sup>,  
M.L. Marquina <sup>b</sup>, R. Ridaura <sup>b</sup>, M. Miki <sup>a</sup>, R. Valenzuela <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Ciencias, National University of Mexico, Mexico

### Abstract

Nanocrystallization from Vitrovac<sup>®</sup> amorphous ribbons was studied by Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry. Results are interpreted in terms of a crystallization of Co, Co<sub>2</sub>B, and Co<sub>3</sub>B, leading to an increase in Fe content in the residual amorphous phase, which in turn results in an increase in hyperfine field and Curie temperature.

Nanocrystallization in Fe-Nb-Cu-B-Si amorphous alloys (crystallization of grains smaller than 15 nm) leads to a considerable softening in magnetic properties [1]. Co-rich amorphous alloys have also shown a five-fold increase in initial magnetic permeability upon controlled thermal annealing at temperatures considerably lower than the crystallization temperature [2]. In this paper, a study of nanocrystallized Co-rich alloys is presented as a contribution to the understanding of this phenomenon, by using Mössbauer spectroscopy (MS), transmission electron microscopy (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Vitrovac<sup>®</sup> 6025 amorphous ribbons of nominal composition Co<sub>66</sub>Fe<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>B<sub>16</sub>Si<sub>12</sub>, kindly supplied by Vacuum-schmelze GmbH, Germany, were annealed at 400°C in an inert (Ar) atmosphere, for various times in the 5-60 min range. They were analyzed in a standard Mössbauer apparatus at room temperature. Small disks (3 mm diameter) of the alloy in the as-quenched state were thinned by electropolishing in an acid solution, then submitted to the same annealings in a Thermoanalyst 2000 system, with a standard DSC cell. DSC investigation was carried out in this apparatus.

Mössbauer spectra showed a distribution in the hyperfine field  $h$  for the as-quenched sample as well as for the annealed alloys. A reasonable fit to a single six-line pattern was obtained by assuming a continuous distribution of  $h$ , leading to average values. Average hyperfine fields showed a small increase for short annealing times  $t$ , followed by a stabilization for longer times, Fig. 1.

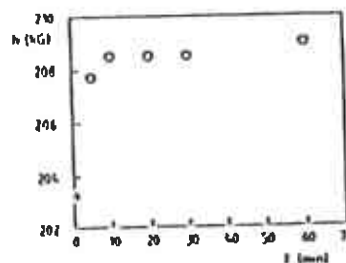


Fig. 1. Average hyperfine field as a function of annealing time at 400°C.

TEM observations confirmed the crystallization of small grains in the 12 nm range for annealings at  $t = 10$  min. The intensity of diffracted rings in electron diffraction patterns was sufficient to allow an identification of the present phases only for  $t > 10$  min, Fig. 2. The phases associated with the measured interplanar distances appear in Table 1.

DSC measurements on samples annealed at various temperatures exhibited an increase in Curie temperature

Table 1  
Interplanar distances in observed diffraction patterns

$d_{obs}$ (Å)	(hkl)	Phase	$d$ (Å) <sup>a</sup>
3.25	101	Co <sub>2</sub> B	3.23
1.95	211	Co <sub>2</sub> B	1.94
1.67	004	Co <sub>2</sub> B	1.66
1.46	102	$\alpha$ -Co	1.48
1.38	112	$\beta$ -Co	1.37
1.28	312	Co <sub>3</sub> B	1.30
1.05	311	$\beta$ -Co	1.06

<sup>a</sup> JCPDS files.

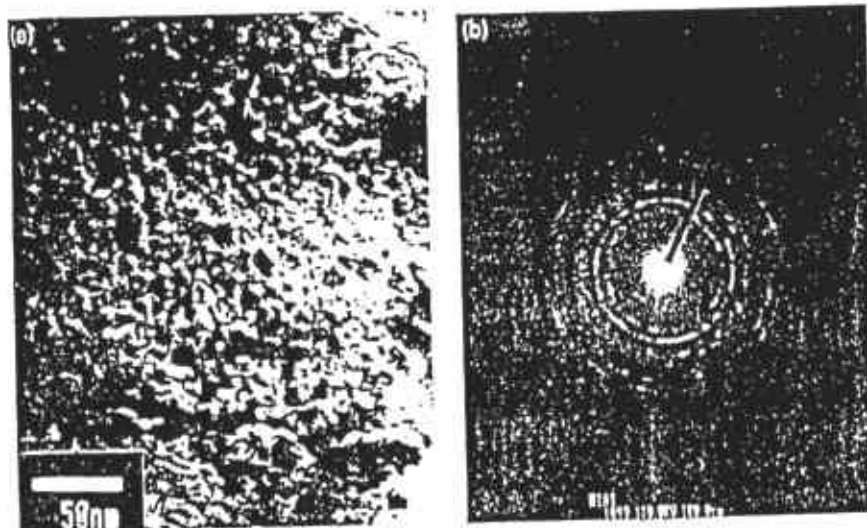


Fig. 2. TEM micrographs of alloys annealed 20 min at 400°C. (a) Image, (b) diffraction pattern.

$T_C$ . Such an increase in  $T_C$  with annealing time could be explained by structural relaxation [3]. This phenomenon is characterized by a  $\ln t$  dependence of the change in a given property [4]; plotting DSC results in the form  $T_C$  vs.  $\ln t$ , Fig. 3, shows that for  $T < 350^\circ\text{C}$ , the main contribution to the change in  $T_C$  can effectively be explained by structural relaxation. However, for  $T > 350^\circ\text{C}$ , there is an additional increase in  $T_C$ , and this relationship is not followed any longer. TEM results (Table 1) can explain these results, since at this crystallization stage, all identified crystals contain no Fe. During Co-rich crystallization phases, the Fe relative content in the residual amorphous phase increases and by comparison with CoFeBSi system [5], the Curie point should increase. The absence of Fe crystallized phases in CoFeB systems with Fe contents lower than 8% has been previously reported [6].

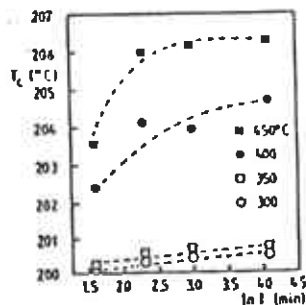


Fig. 3. Curie temperature measured by DSC, as a function of  $\ln t$ .

Mössbauer results are consistent with this interpretation since the increase in Fe content in the residual amorphous phase during crystallization leads to an increase in the number of Fe-Fe interactions, and therefore to an increase in hyperfine fields.

These results are therefore congruent with the current interpretation of magnetic softening [7], which assumes that the presence of magnetic nanocrystals with size smaller than the exchange length results in a significant decrease of macroscopic anisotropy.

*Acknowledgements:* Authors thank Dr. Herzer from Vacuumschmelze GmbH, Germany, for the Vitrovac samples. I.B., M.M. and R.V. thank partial funding from DGAPA-UNAM Mexico (Grant IN101093) for this study and A. Caballero for technical assistance.

## References

- [1] Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) 6044.
- [2] P. Quintana, E. Amato, R. Valenzuela and J.T.S. Irvine, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 6940.
- [3] M.R.J. Gibbs, *J. Magn. Magn. Mater.* 83 (1990) 329.
- [4] G.E. Fish, *IEEE Trans. Magn.* 21 (1985) 1996.
- [5] R.C. O'Handley, R. Hasegawa, R. Ray and C.P. Chou, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 330.
- [6] P. Duhai, P. Svec, M. Durceckova and G. Vlasák, *Mater. Sci. Eng.* 97 (1988) 337.
- [7] G. Herzer, *Mater. Sci. Eng. A* 133 (1991) 1.

## NANOCRYSTALLIZATION STUDIES IN Co AND Fe-RICH AMORPHOUS ALLOYS

S. Ahuero<sup>\*</sup>, M. Jiménez<sup>\*</sup>, R. Gómez<sup>\*</sup>, V. Marquina<sup>\*</sup>, M.L. Marquina<sup>\*</sup>, R. Roldaura<sup>\*</sup>, P. Santiago<sup>\*\*</sup>, J. Rendon<sup>\*\*</sup>, R. Valenzuela<sup>\*\*\*</sup>  
<sup>\*</sup>Facultad de Ciencias. <sup>\*\*</sup>Instituto de Física. <sup>\*\*\*</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Autónoma de México, Circuito Exterior, CU, 04510 México.

### ABSTRACT

Nanocrystallization from Metglas<sup>®</sup> 2605 SC and Vitrovac<sup>®</sup> amorphous ribbons were studied by Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry. The spectra showed spin texture. The relative intensities change to a random distribution of spin orientation. New lines appear indicating new magnetic phases. TEM and DSC observations confirmed the crystallization of nanostructural grains.

### INTRODUCTION

The nanocrystallization of amorphous ferromagnetic alloys such as Fe<sub>80</sub>Ni<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub> (also known as "Finemet" (1)) has raised a strong interest since it leads to a substantial softening in its magnetic properties, presumably by a randomization of magnetic anisotropy, and a decrease in magnetostriction constant (2). A similar decrease in coercive field and increase in permeability has recently been observed (3,4) in Co-based, commercially available ribbons of the Vitrovac type. However, the exact nature of the changes involved in nanocrystallization process are not fully understood.

In this paper, we present an investigation of the effects of crystallization process on the microstructure and magnetic properties of Vitrovac 6025, and also of Metglas 2605 SC amorphous ribbons.

### EXPERIMENTAL

Metglas<sup>®</sup> 2605 SC and Vitrovac<sup>®</sup> 6025 amorphous ribbons of nominal compositions Fe<sub>64</sub>B<sub>11</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and Co<sub>64</sub>Fe<sub>16</sub>Mo<sub>2</sub>B<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>, respectively, were annealed at 550 °C (metglas) and at 450 °C (vitrovac) in nitrogen gas atmosphere, for various times in the 0-60 min range. The DSC curves were recorded in a DuPont 2100 system, with a standard DSC cell. The same samples were analyzed in a Mössbauer spectrometer with constant acceleration with <sup>57</sup>Co in Rh source kept at room temperature. All the Mössbauer spectra were obtained at 300 K. Also the same samples were treated in order to be observed with TEM, with a ME Jem 4000EX of 1.7 Å point resolution. The treatment consists in thinning mechanically the ribbon with different grain size alumina, continuing with ion milling. The samples were cooled with liquid nitrogen to avoid heating.

### RESULTS AND DISCUSSION

Mössbauer hyperfine spectra showed a distribution in the hyperfine field (H<sub>hf</sub>) for the as quenched samples as well as for the annealed ones. A reasonable fit to a single six-line pattern was

obtained by assuming a continuous distribution of  $I(\theta)$ , leading to average values. Mössbauer spectra of as-quenched samples from both amorphous ribbons are presented in Fig. 1.



Fig. 1. As-quenched samples

The magnetic hyperfine spectra indicate a spin texture, since relative line intensities of random oriented spins, 3:2:1:2:3, are not realized. From the strength of  $\Delta m = 0$  lines ( $I_0, I_1$ ) compared with  $\Delta m = \pm 1$  ( $I_2, I_3, I_4$ ), one can deduce that the spins are preferentially oriented in the plane of the amorphous ribbons. A quantitative analysis of the intensities based in Fig. 2 yields an average angle  $\theta$  between the propagation direction of the  $\gamma$ -radiation and the preferred spin orientation representing the domain structure (5).



Fig. 2. Relative line intensities

Fig. 3. Mössbauer spectra of two amorphous metglas samples.

Two Mössbauer spectra of the amorphous metglas are exhibited in Fig. 3. One spectrum was obtained from an annealed (20 °C/min up to 450 °C) sample and the other one from a sample heated (20 °C/min up to 550 °C) and afterwards isothermally kept for 60 min at this final temperature. The spectrum of annealed (450 °C) sample presents changes in the relative intensities of the lines, indicating variations in spin texture and specifically a decrease of average angle  $\theta$ .

The relative intensity lines tend to 3:2:1:2:3, corresponding to a random distribution of spin orientation. These changes are most likely connected with the decrease, or finally the elimination,

of internal stresses of magnetoelastic energies (6). The spectra of the other sample show the existence of new lines, indicating new magnetic phases (see Fig. 4). These new phases were fitted by assuming three sextets. One magnetic phase may be associated with the amorphous material, because of the similar magnetic field = 230 kG and the greatest relative intensities. The other two are new magnetic phases, with magnetic fields around 325 and 300 kG, and small relative intensities. The sextet corresponding to amorphous material, obtained from fitting, present intensities ratios quite similar to 3:2:1:2:3. This behavior indicates a random distribution of spin orientation and the new magnetic phases appear when the internal stresses of magnetoelastic energies were eliminated.

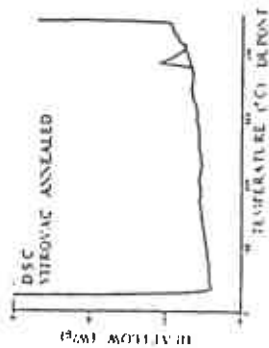


Fig. 5. Vitrovac sample

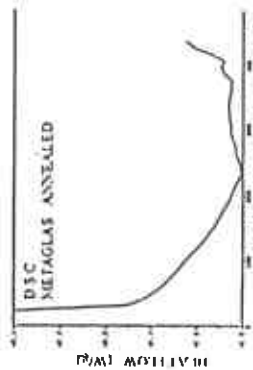


Fig. 6. Metglas sample

The DSC results obtained for Vitrovac and Metglas amorphous ribbons annealed at 450 °C show a clear difference. In the observation of Vitrovac sample (see Fig. 5), a heat flow fluctuation appears at 350 °C, indicating the formation of a new phase. The TEM image confirm these results, showing CoB crystals with grains of 20 to 50 nm in size (3). The Mössbauer spectroscopy studies are consistent with this information. There is not spectrum of the new phase, since this is a Co compound, but a change in the spin texture is observed. As we said before, this can be associate with a decrease of magnetoelastic stresses that could explain the new phase.

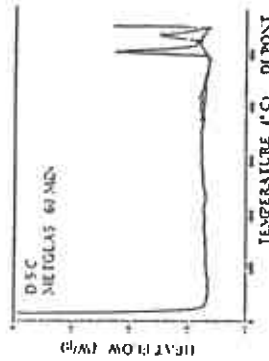


Fig. 7. Metglas sample, 5 min.

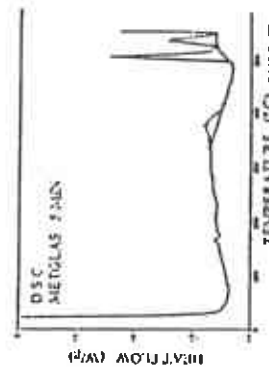


Fig. 8. Metglas sample, 60 min



In the metglas samples, annealed at the same temperature of Vitrovac sample(450 °C), no new phase formation take place (see Fig. 6), only a small change in the spin texture is observed (see Figs. 1 and 3). If new phases would have formed, we would have seen new Fe compound laves, since this amorphous material is iron rich.

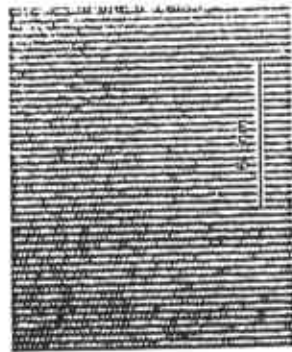


Fig. 9. TEM image Fe<sub>3</sub>B

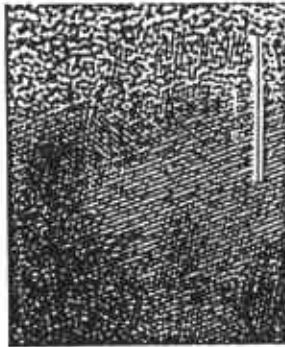


Fig. 10. TEM image Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

However, when the Metglas samples annealed at 550 °C and then kept at this temperature during 5, 30 - 60 minutes, the DSC curves show two heat flow fluctuations, indicating the formation of new phases at around 500 and 530 °C (see Figs. 7 and 8). The TEM image confirm the formation of these phases and two types of nanocrystal are seen: Fe<sub>3</sub>B with tetragonal structure and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> with hexagonal structure. The size of the grains of the first one is 100 nm while the second is 20 to 30 nm (see Figs. 9 and 10)

## CONCLUSIONS

Via Mössbauer Spectroscopy we have been able to detect changes around the Fe atoms as result of heat treatment of amorphous ferromagnetic alloys. These changes are due to two types of nanocrystal formation: Fe<sub>3</sub>B and Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub>. The Mössbauer results are confirmed by DSC and TEM.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Carmen Vazquez for provide the annealed samples.

## REFERENCES

1. Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamachi, *J. Appl. Phys.* 64, 6044 (1988).
2. G. Herzer, *Mater. Sci. and Engin.* A 133, 1 (1991).
3. V. Tichancourt, M. Jiménez, S. Aburto, V. Marquina, R. Gómez, M.L. Marquina, R. Ridaura, M. Miki and R. Valenzuela, *J. Magn. and Mater.*, 140-144, 439 (1995).
4. P. Quintana, E. Amato, R. Valenzuela and J.T.S. Irvine, *J. Appl. Phys.*, 75, 6940 (1994).
5. U. Gonser, *Atomic Energy Review, Supplement No.1. Topical Issue: Application of nuclear techniques to the studies of Amorphous Metal*, Scientific Editor: U. Gonser, 203, (1981).
6. A.M van Diepen, F.J.J. den Broeder, *J. Appl. Phys.* 48, 3165 (1977)

# AMORPHOUS TO CRYSTALLINE PHASE TRANSFORMATION IN METGLAS® STUDIED BY MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

V. MARQUINA\*, R. GÓMEZ\*, S. ABURTO\*, M. JIMÉNEZ\*, R. RIDAURA\*, M.L. MARQUINA\* AND R. VALENZUELA\*\*

\*Facultad de Ciencias, UNAM, Circuito Exterior, CU, 04510 México D.F., México

\*\*Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, Circuito Exterior, CU, 04510 México D.F., México

## ABSTRACT

We present differential scanning calorimetry (DSC) and *in situ* Mössbauer spectroscopy results for Metglas ribbons, to which different heat treatments were made. The Curie temperature of the amorphous phase is determined and the evolution of the magnetic field of this phase is studied as a function of temperature.

## INTRODUCTION

The magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys have attracted the attention of many researchers [1-11], among other things because of their applications: potentiality. Nanocrystallization of amorphous ferromagnetic alloys as a consequence of heat treatments may lead to a substantial softening in their magnetic properties, presumably by a randomization of magnetic anisotropy, and a decrease of their magnetostriction constant [5]. However, the exact nature of the changes involved in the nanocrystallization process are not fully understood.

An advantage of the material studied in this work -Metglas® 2605 SC amorphous ribbons- is its high iron content (nominal composition:  $Fe_{40}Ni_{16}Si_{16}C_2$ ), which allows the use of Mössbauer spectroscopy to study the variations of the internal magnetic field due to different causes, as those produced by thermal or thermomechanical treatments. In addition in the calorimetric measurements, this paper reports the temperature evolution of the internal magnetic field of this material, from 13 K up to its Curie temperature ( $T_c$ ). We also present evidence of an initial nanocrystallization process well below the first crystallization temperature ( $T_{c1}$ ) when the samples are maintained for some time at a temperature slightly above  $T_c$ .

## EXPERIMENTAL

All the measurements were performed on small pieces cut from commercial Metglas. The calorimetric measurements were performed in a Dupont 2100 differential scanning calorimeter, using a heating rate of 15 °C/min. The Mössbauer spectra (MS) were recorded in transmission geometry using a constant acceleration spectrometer, with a  $^{57}Co$  in Rh source kept at room temperature, whilst the absorbers were fixed on the sample holder of a vacuum furnace, or of a closed cycle helium refrigerator. The obtained spectra were fitted using a constrained least squares program.

## RESULTS

The DSC curve for a small sample -about 2 cm long by 1.5 cm width- is shown in Figure 1. Apart from two huge exothermic peaks associated with two crystallization processes that occur

<sup>†</sup>Candidate to Ph.D. at CIMAV, S. C., Chihuahua, México.

at  $T_1 = 820$  K and  $T_2 = 826$  K, there is a broad feature between 673 K and 725 K. As it will be clear in what follows, this feature is associated with the ferromagnetic to paramagnetic phase transformation of the system. Guided by these results, a systematic study of the Mossbauer spectra at different temperatures was carried out. The as-cast room temperature MS exhibited a six line magnetic structure (Fig. 2), with broad lines. To provide more information on the magnetic field evolution, a 13 K spectra was recorded (Fig. 3). In figures 4 to 7 we show the *in situ* recorded spectra at different temperatures, ranging from 440 to 673 K. The time during which each spectrum was taken is indicated in the figure captions. The continuous line in the spectra is the result of the fitting process and, apart from the mentioned wideness of the spectral peaks, it is worth mentioning that the quadrupole splitting is essentially zero.

As the temperature is increased, there is a gradual reduction of the hyperfine field until a paramagnetic singlet appears. The changes in the magnetic field intensities observed in the temperature interval are essentially reversible; nevertheless, the relative intensities of the different hyperfine lines vary slightly. Figure 10 shows the temperature variation of the average magnetic field.

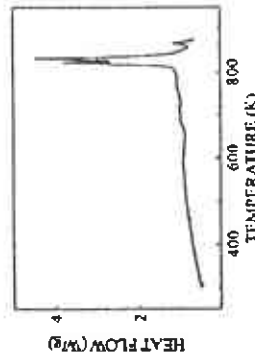


Figure 1. Differential Scanning Calorimetry curve (15 °C/min).

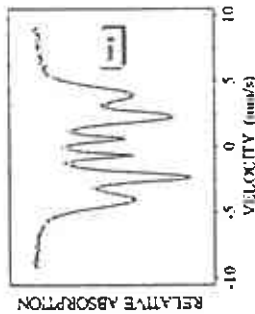


Figure 2. Room temperature MS (12 hs. accumulation).

Figure 8 shows the spectrum of the sample located to 673 K and maintained at this temperature for 12 hs. after the spectrum of figure 7 was recorded. A new magnetic field begins to evolve that superimposes to the paramagnetic one, so a new spectrum was recorded at this temperature and the result is shown in Figure 9. When the MS of this sample was recorded at room temperature, an unexpected three hyperfine subspectra are obtained (Fig. 12), indicating the presence of new magnetic phases.

## DISCUSSION

The fact that the amorphous material shows a magnetic field at room temperature must be associated with an average short range effect of the exchange interactions present on the material. In order to study the behavior of this effect, no restriction was put on the line widths during the fitting process of the MS, in such a way that the magnetic field intensities so obtained represent an average value of the hyperfine field.

As the temperature is raised, the hyperfine field shows a gradual decrease (Figures 4-6), until a paramagnetic peak is obtained at  $T = 673$  K (Figure 7), in good agreement with the first feature observed in the DSC curve. The average magnetic field intensity as a function of temperature is shown in Figure 10. This curve was fitted assuming that the hyperfine field is given by Weiss molecular field theory, i.e., that:

$$\frac{H_{hy}(T)}{T(0)} = B_J(v) \quad (1)$$

where  $B_J(v)$  is the Brillouin function

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left[\left(\frac{2J+1}{2J}\right)x\right] - \frac{1}{2J} \coth\left[\left(\frac{1}{2J}\right)x\right]. \quad (2)$$

$J$  is the total angular momentum of the magnetic atoms with  $x = g\mu_B H / k_B T$ , where  $\mu_B$  is Bohr magneton and  $k_B$  is Boltzmann constant.

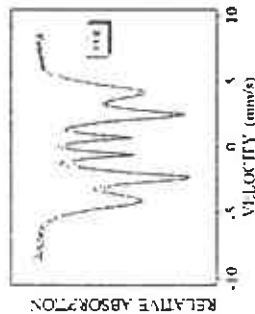


Figure 3. MS at 13 K (12 hs. accumulation)

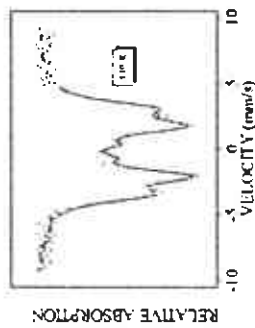


Figure 4. MS at 440 K (12 hs. accumulation)

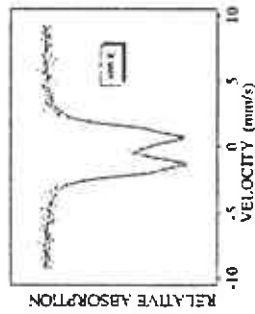


Figure 5. MS at 600 K (12 hs. accumulation)

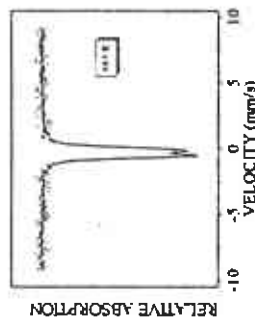


Figure 6. MS at 663 K (2 hs. accumulation)

of three crystalline phases, their identification is in process. Moreover, the magnetic hardening observed when a similar sample was maintained at 648 K during 30 min [9], also points out in the direction that nanocrystallization is taking place. The  $J = 5/2$  value of the total angular momentum obtained in the fitting process implies a  $3+$  ionic state of the iron atoms in which the electron spins are coupled.

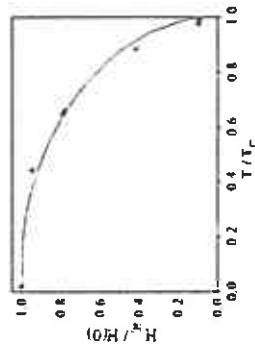


Figure 11. Normalized hyperfine field as a function of normalized temperature.

The MS of the sample annealed at 673 K during 12 hs. is more complex than the ones of the amorphous phase. No good fit could be achieved assuming two magnetic sextets. However, an unexpected result is obtained when the MS of this sample is recorded at room temperature (Fig. 12), now the presence of three magnetic subspectra is evident and a good fit is obtained under this assumption, revealing the presence of three different crystalline phases. As was said above, the identification of these phases is in process, but our preliminary results indicate the presence of  $\alpha$ -Fe and some Fe-B and Fe-C phases.

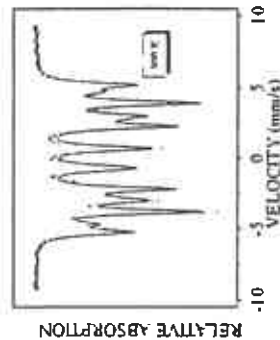


Figure 12. Room temperature MS of the sample annealed at 673 K during 9 hs.

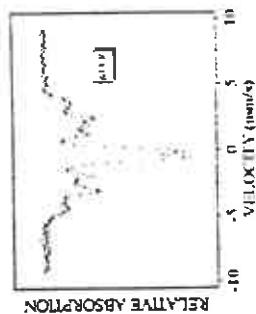


Figure 8. MS at 673 K (1.5 hs. + 12 hs. accumulation)

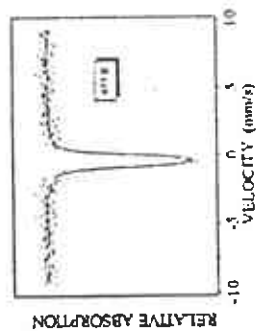


Figure 7. MS at 673 K (1.5 hs. accumulation)

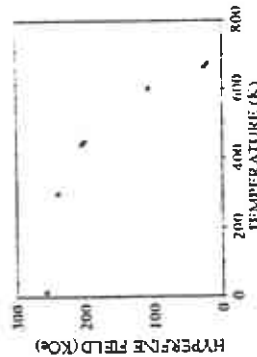


Figure 10. Hyperfine field as a function of temperature.

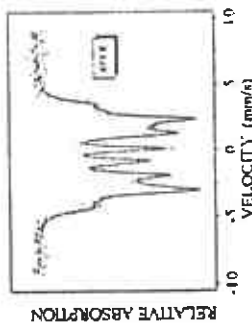


Figure 9. New MS at 673 K, restarting the accumulation after the MS of Fig. 8 was recorded (9 hs. accumulation)

Solving this equation in the usual way [6], the theoretical curve that best fits the experimental data is obtained using  $J = 5/2$  and it is shown in Figure 11. It is interesting to note that the experimental values deviate from the theoretical  $M(T)/M(0)$  curve near  $T_c$  values. One possible reason for this behavior could be that a small fraction of the amorphous phase begins to crystallize, as it is revealed by the presence of a new (different) hyperfine field when the sample is maintained 12 hs. at 673 K (Figure 8) well below the DSC crystallization temperature. The fact that, notwithstanding the intrinsic sensitivity of Mössbauer spectroscopy, no evidence of nanocrystallization is present in the MS near  $T_c$ , indicates that, due to the small size of these crystals, no magnetic coupling takes place between them and the rest of the atoms of the system, until sufficient time has elapsed (12 hs. at 673 K) so as to make the intergranular distances shorter than the exchange correlation length (around 40-50 nm). This nanocrystallization process has been observed in other systems [7, 8] and preliminary results on TEM indeed show the presence

## CONCLUSIONS

The magnetic field originally present in the amorphous phase has a "normal" behavior, in the sense that it can be described by Weiss theory. The total angular momentum of the iron atoms turns out to be  $5/2$  and this implies that the electronic spins are coupled. Once the Curie temperature of the amorphous magnetic phase is achieved, a crystallization process begins, giving rise to three crystalline magnetic phases. The identification of these phases and their magnetic field behavior with temperature will be reported elsewhere.

## ACKNOWLEDGMENTS

The authors like to acknowledge C. Vázquez, for the DSC measurements, and to C. Muñive for his help in preparing the manuscript.

This work was partially supported by DGA/PA, México, Projects IN102896 and IN100996.

## REFERENCES

1. R. Hasegawa, *J. Mag. Mag. Mat.* 100, p. 1 (1991).
2. U. Gonser, *Nuc. Instrum. Meth. in Phys. Research B76*, p. 1 (1993).
3. M. Kopeć, A. Grabias, P. Nowicki and D.L. Williamson, *J. Appl. Phys.* 79, p. 993 (1996).
4. Chul Sung Kim, Sung Daek Kim, J.S. Lee and T.H. Noh, *J. Appl. Phys.* 79, p. 3459 (1996).
5. M. Vázquez, P. Martín, H.A. Davies and A.O. Olofinjana, *Appl. Phys. Lett.* 64, p. 3184 (1994).
6. K. Schröder, *Electronic, Magnetic, and Thermal Properties of Solid Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1978, pp. 198-199.
7. P. Quintana, E. Amato, R. Valenzuela and J.T.S. Irvine, *J. Appl. Phys.* 75, p. 1 (1994).
8. M. Vázquez, P. Martín, H.A. Davies and A.O. Olofinjana, *Appl. Phys. Lett.* 64, p. 3184 (1994).
9. S. Aburto, M. Jiménez, V. Marquina, R. Gómez, M.L. Marquina, R. Ridaura and R. Valenzuela in *Phase Transformations and Systems Driven Far From Equilibrium* (Symposium B), MRS Fall Meeting Program (B11.39), p. 26 (1997).

MAGNETIC SOFTENING AND HARDENING IN METGLAS® 2605SC AT THE ONSET OF NANOCRYSTALLIZATION

S. Abanto\*, M. Jiménez, V. Marquina†, R. Gómez, M.L. Marquina, R. Roldán  
*Instituto de Ciencias, National University of Mexico, México D.F., México*  
R. Valenzuela

*Instituto de Investigaciones en Materiales, National University of Mexico, México D.F., México*  
\*e-mail: sad@hp.ciencias.unam.mx

ABSTRACT

Mössbauer spectroscopy, coercive field and permeability were used to study the transformations produced by annealing at 375°C as-quenched amorphous ribbons of Metglas® 2605 SC of nominal composition  $Fe_{41}B_{13.5}Si_3C_2$ . The coercive field showed a decrease (softening) in the 0-30 min range, followed by an increase (hardening) for annealing times above 30 min. Permeability exhibited the opposite behavior, with a maximum for about 30 min. The Mössbauer magnetic hyperfine spectra showed variations in the intensities ratios, which were related with macroscopic measurements in good agreement with the softening-hardening processes.

INTRODUCTION

Amorphous alloys with high content of transition metals possess very soft ferromagnetic properties. The controlled crystallization of these materials, leading to a variety of microstructures (such as crystals of varying dimensions, from a few nanometers to some microns, for instance, embedded in the amorphous matrix) exhibit an even wider range of magnetic behaviors.

In this paper, an attempt is made to combine macroscopic measurements (coercive field and permeability) with a microscopic one (magnetic hyperfine Mössbauer spectra). A quantitative analysis of the magnetic hyperfine intensities is carried out. From these data, an average angle  $\theta$  between the propagation direction of the  $\gamma$ -radiation and the preferred spin orientation (spin texture) is determined. The observed variations of this angle as a function of annealing time at a constant annealing temperature (375 °C) are related with hardening and softening processes in the material.

EXPERIMENT

Amorphous ribbons (30µm thick, 2.5 cm width) of Metglas® 2605 SC of nominal composition  $Fe_{41}B_{13.5}Si_3C_2$ , prepared by the melt-spinning technique, were kindly supplied in the as-cast state by Allied Signal. Thermal treatments were carried out in pieces 8 cm long and 1 cm wide, in an electrical furnace, the ribbons were placed in a quartz tube and an argon atmosphere was maintained during all the treatment time. A chromel-alumel thermocouple, in close contact with the sample, was used to monitor the temperature. Heating and cooling times were minimized by setting first the furnace, and once stabilized at the desired temperature, the quartz tube containing

the sample was introduced. Typical stabilizing times were 3-4 min. Once the annealing time had elapsed, the quartz tube was pulled off the furnace. Cooling times of 3-4 min were also observed.

Permeability measurements were made at room temperature in a measuring system including a HP 4192 A, in the frequency range 5 Hz - 13 MHz. The permeability values here reported were obtained from the low frequency range, where permeability shows a constant (quasi-static) behavior. Coercive field measurements were carried out at room temperature in small samples (4 x 4 mm), in a 9600 LDI (Foner type) magnetometer, at maximum applied fields of 5000 Oe.

The same samples were analyzed by Mössbauer spectroscopy. A spectrometer with constant acceleration and with  $^{57}\text{Co}$  in Rh source kept at room temperature, were used. All the Mössbauer spectra were obtained at 300 K.

## RESULTS

The coercive field,  $H_c$ , showed a decrease from 36 Oe (for the as-cast sample) to 20 Oe for 30 min of annealing time at 375 °C, Fig. 1. It then increased, reaching values in the 50 Oe range for annealing times of more than 60 min.

The magnetic permeability,  $\mu$ , exhibited an inverse behavior with respect to the coercive field. Fig. 2. A maximum is observed close to 25 min, followed by a decrease and a minimum at about 75 min.

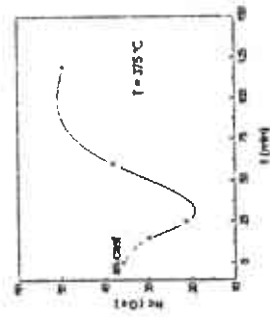


Fig. 1. Coercive field vs annealing time for heat treatments at 375 °C

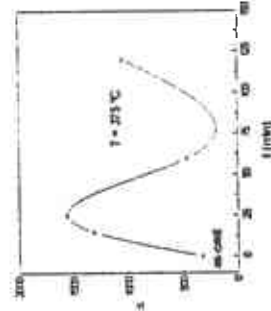


Fig. 2. Magnetic permeability as a function of annealing time, for annealing temperature of 375 °C

The angle,  $\theta$ , between the  $\gamma$ -radiation and the spin preferred orientation appears on Fig. 3, together with the Mössbauer line intensities [1,2] as a function of angle  $\theta$ .

The  $\theta$  variations with annealing time are shown in Fig. 4. A minimum for 45 min and a maximum at about 70 min are observed, quite similar to the behavior of the coercive field.

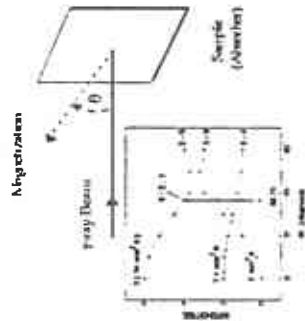


Fig. 3. Definition of angle  $\theta$ . Mössbauer line intensities as a function of angle  $\theta$ .

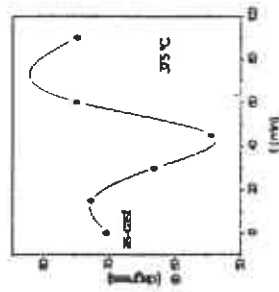


Fig. 4. Variations of angle  $\theta$  as a function of annealing time, at annealing temperature of 375 °C

The Mössbauer spectra for the as-cast sample is compared with the one annealed for 30 min (close to the minimum in Figs. 1 and 4) at 375 °C in Fig. 5. In turn, the latter is compared with the sample annealed for 60 min (close to the maximum in Figs. 1 and 4) in Fig. 6. For each spectra, the axes are given.

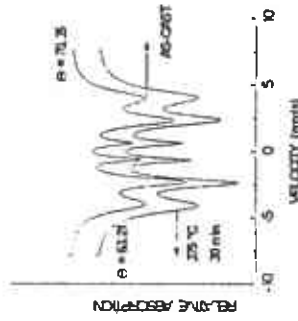


Fig. 5. Mössbauer spectra of as-cast sample and an annealed one for 30 min at 375 °C.

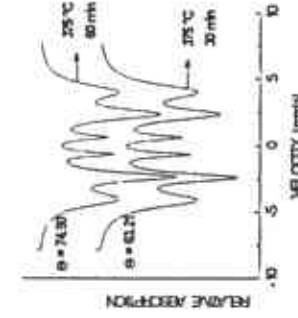


Fig. 6. Mössbauer spectra of samples annealed for 30 min and 60 min at 375 °C.

As is well known [3], when the sample is submitted to a tensile stress, the spin direction is near  $\theta = 90^\circ$ , i.e., the magnetization remains in the sample plane, which is the expected behavior for a positive magnetostriction material. In the as-cast sample, as shown in Fig. 5, the angle is close to the plane ( $\theta = 70.35^\circ$ ), with small deviations due to the quenched stress produced by the preparation method.

Conversely, the angle can become close to  $0^\circ$ , i.e., a magnetization perpendicular to the plane, if a compression stress is applied [3,4,5]. Such a compression stress can be obtained by carrying out a heat treatment in air, to produce an oxidation on the surface of the ribbon. The difference in



Fig. 7 Comparison of Mössbauer spectra of oxidized sample and as-cast ribbon

densities between the oxidized surface and the inner alloy leads to a compression stress, as shown by Ok and Morrish [3]. They also showed the reversibility of this effect, by applying a tensile stress on the compressed ribbon, which resulted in an inversion of the intensity ratio. In order to confirm the angle dependence on the compression stress of our samples, we carried out two experiments. First, we observed an inversion of the intensity ratio between lines 1-6 and 2-5, as a result of surface oxidation, Fig. 7. In the second experiment, a more dramatic effect is observed

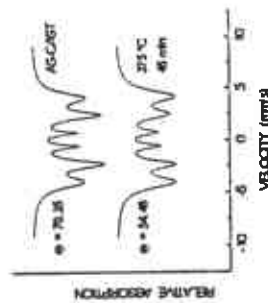


Fig. 9 Mössbauer spectra of a ribbon allowed to expand freely while heated at  $375^\circ\text{C}$  for 45 min

when a sample is fixed and heated so it cannot expand freely, the produced compressive stress leads to a value of  $0$  of  $14.7^\circ$ , Fig. 8. If the ribbon is allowed to expand during the heat treatment, an angle ( $54.48^\circ$ ) close to the random distribution value ( $54.7^\circ$ ) is obtained, Fig. 9.

#### DISCUSSIONS

The macroscopy measurements, coercive field and permeability, clearly show a softening process for the first 30 min of thermal treatment recently reported [6,7] followed by hardening process. Mössbauer spectra results, in particular the variations in the angle between the magnetization direction and the  $\gamma$ -radiation, exhibited a behavior very similar to that of  $H_c$ . These results point to a compression stress on the sample due to the onset of the nanocrystallization process, which produces a tendency of magnetization to decrease its angle, i.e., to leave the ribbon plane, since this is a positive magnetostriction material. As a result of this magnetoelastic process, a randomization of anisotropy occurs, since the angle observed is very close to the total random value. As the annealing process progresses, bulk crystallization leads to a mechanical relaxation of the composite crystallite-amorphous fraction and the spins tend to go back to the ribbon plane. A magnetic hardening occurs because crystallites are big enough to produce domain wall pinning.

#### CONCLUSIONS

We have shown that macroscopic and microscopic measurements are consistent and give a clear insight into the role played by the magnetoelastic nature of nanocrystallization.

#### REFERENCES

1. U. Gonser in Atomic Energy Rev., Supplement No. 1, Topical Issue: Application of nuclear Techniques to the studies of Amorphous Metal. Scientific Editor: U. Gonser, 203-227 (1981).
2. S. Aburto et al., Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 405, 507-511 (1996).
3. J. H. N. Ok and A. H. Morrish, Phys. Rev. B 23, 2257-2261 (1981).
4. A. M. van Diepen and F. J. A. den Broeder, J. Appl. Phys. 48, 3165-3166 (1976).
5. C. A. Osburn and S. Mann, Nucl. Instr. and Meth., 101-102 (1993).
6. C. Gómez-Polo et al. Phys. Rev. B 53, 3136-3141 (1996).
7. M. Vázquez et al. Appl. Phys. Lett. 64, 3184-3186 (1994).

† Candidate to Ph.D. at CIMAV, S.C., Chihuahua, México