

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**Departamento de Física de Materiales**



**MAGNETISMO DE NANOCRISTALES DE COBALTO EN  
UNA MATRIZ AMORFA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

Ana González Jiménez

Bajo la dirección del doctor

Antonio Hernando Grande

**Madrid, 2004**

**ISBN: 978-84-669-2428-3**

**© Ana González Jiménez, 2003**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID



FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES

INSTITUTO DE MAGNETISMO APLICADO  
LABORATORIO SALVADOR VELAYOS

**MAGNETISMO DE NANOCRISTALES DE  
COBALTO EN UNA MATRIZ AMORFA**

memoria presentada por

**Ana González Jiménez**

para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Físicas

Director

**Antonio Hernando Grande**

*A mis padres  
a mis hermanas  
a Juan y  
a Blanca*

## Agradecimientos

En estas líneas me gustaría expresar mi reconocimiento a todas las personas que han contribuido a la realización de esta tesis, y a que este trabajo haya a la vez enmarcado una etapa de mi vida extraordinaria.

En primer lugar, debo agradecer al profesor Antonio Hernando el haberme permitido entrar a trabajar en el Instituto de Magnetismo Aplicado. Le agradezco enormemente su labor como director de esta tesis, sus enseñanzas científicas, y el haberme facilitado las estancias y colaboraciones con grupos de investigación en otros laboratorios, que siempre han resultado ser experiencias muy valiosas. También, en un plano extra laboral, quiero agradecerle lo mucho que he disfrutado de su inteligencia y sentido del humor.

Mi reconocimiento y gratitud a los profesores del Instituto, Guillermo Rivero, Manuel Vázquez, José Alonso, Patricia Crespo, Pilar Marín y Jesús González. A Duxing Chen me gustaría agradecerle el tiempo que me dedicó, pues fue especialmente valioso.

A todos los compañeros que, cuando llegué al Instituto, me descubrieron los misterios del trabajo en un laboratorio y me enseñaron tantas cosas, haciéndolo además con motivación y paciencia infinita: Juan Arcas, Celso Prados, Juan Manuel García-Beneytez, Marta Multigner, David García y Juan José Freijo. A Blanca Sampedro, por alterar totalmente mi vida en el Velayos. A todos vosotros, y a Sergio Puerta, Elena Pina, María Flores, Álvaro Salcedo, Pedro Agudo, Miguel López, Jorge Spottorno, José Alonso, Antonio Hernando-Mañeru, Alfredo Arroyo, Mercedes Alocén, Amparo Morala, Concepción Jurado y Juan José Moreno, me gustaría expresaros mi profundo cariño y mi más sincero agradecimiento por todo lo que hemos compartido. También le agradezco a Manuel Morala su ayuda en tantas labores variadas.

A los profesores Ami Berkowitz, Dino Fiorani y Helmut Kronmüller les estoy muy agradecida por haberme recibido en sus respectivos laboratorios, por el interés que mostraron en mi trabajo y por sus inestimables consejos. Gracias a Marcia Lewitt, por ser lo mejor de mi estancia en San Diego.

Las observaciones de microscopía electrónica realizadas por Achim Zern han sido sin duda imprescindibles en el desarrollo de esta tesis, pero además quiero agradecerle su amistad y los buenos ratos pasados durante las interminables horas de trabajo en el microscopio. También las medidas en el “squid” y los consejos de Marta Multigner me han sido de gran ayuda, especialmente para el capítulo 5. Agradezco asimismo la ayuda de la profesora Cristina Gómez-Polo, así como la contribución del profesor George Hadjipanayis y Yong Zhang a las observaciones de TEM, que me han sido de mucha utilidad.

A la Fundación de Ferrocarriles Españoles le agradezco el interés que depositó en mí al concederme una beca de investigación.

A Luis, Maribel, Isabel, Elena, Inés, Fausto, Maria José, Esther y la pequeña Ana, ya que sin ellos no tendría sentido este trabajo.

Madrid, mayo 2003

# Indice

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1 Aleaciones metálicas amorfas y nanocristalinas.....	3
1.2 Propiedades y aplicaciones del cobalto.....	6
1.3 Descripción de esta memoria.....	8
1.4 Referencias.....	10
<b>2. Técnicas Experimentales</b> .....	11
2.1 Preparación de muestras: enfriamiento ultrarrápido.....	13
2.2 Calorimetría diferencial de barrido.....	15
2.3 Técnicas de caracterización estructural.....	17
2.3.1 Microscopía electrónica de transmisión.....	17
2.3.2 Difracción de rayos X.....	24
2.4 Técnicas de caracterización magnética.....	25
2.4.1 Medidas de permeabilidad AC.....	25
2.4.2 Magnetómetro de muestra vibrante.....	30
2.4.3 Magnetómetro SQUID.....	32
2.4.4 Técnica Kerr.....	38
2.4.5 Microscopía Lorentz.....	40
2.5 Referencias.....	42
<b>3. Cristalización y propiedades magnéticas a alta temperatura del <math>\text{Co}_{80}\text{B}_{20}</math> y <math>\text{Co}_{75}\text{B}_{25}</math></b> .....	45
3.1 Introducción: Cristalización de materiales amorfos.....	47
3.2 El sistema Co-B amorfo.....	48
3.3 Estudio estructural y calorimétrico de la cristalización del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ .....	51
3.3.1 El único pico de cristalización del $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ amorfo.....	53
3.3.2 Las tres transformaciones del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ amorfo.....	54
3.3.2.1 Primera transformación del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ .....	59
3.3.2.2 Segunda transformación del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ .....	67
3.3.2.3 Tercera transformación del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ .....	70
3.3.2.4 Estados cristalinos a altas temperaturas.....	74
3.4 Propiedades magnéticas durante la cristalización del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ .....	76

3.4.1 Dependencia térmica de la imanación .....	76
3.4.2 Evolución térmica de los ciclos y del campo coercitivo .....	87
3.5 Influencia de la nanocrystalización de Co en el $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ .....	90
3.5.1 Cristalización de $\text{Co}_2\text{B}$ y dependencia de las transformaciones con la velocidad de calentamiento .....	90
3.5.2 Descomposición del $\text{Co}_3\text{B}$ .....	91
3.6 Conclusiones.....	93
3.7 Referencias .....	95

#### **4. Interacciones magnéticas en un sistema de nanopartículas**

##### **de Co inmersas en una matriz amorfa ferromagnética.....**

4.1 Introducción: Promedio de la anisotropía y efecto de las fronteras de grano en los materiales nanocrystalinos .....	99
4.2 Descripción del sistema .....	101
4.3 Efecto de los granos de Co sobre la matriz amorfa a temperatura ambiente.....	104
4.4 Dependencia térmica del campo coercitivo y de la susceptibilidad .....	110
4.5 Dependencia térmica de la imanación .....	117
4.6 Discusión de los resultados: Desacoplamiento matriz-granos al aumentar la temperatura.....	122
4.7 Análisis del campo coercitivo: Acoplamiento a través de una interfase paramagnética.....	124
4.8 Conclusiones .....	134
4.9 Referencias.....	135

#### **5. Dependencia anómala de la imanación a bajo campo**

##### **del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ amorfos.....**

5.1 Introducción: Algunos aspectos de la dependencia térmica de la imanación.....	139
5.2 Estudio estructural del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y del $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ as cast.....	143
5.3 Estructura de dominios del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ as cast.....	146
5.4 Mínimo en la dependencia térmica de la imanación: fenomenología.....	147
5.4.1 Medidas enfriando y relajación de la imanación.....	151
5.4.2 Dependencia del mínimo con la forma de las muestras.....	152
5.4.3 Dependencia del mínimo con posibles anisotropías inducidas.....	154
5.4.4 Dependencia con la temperatura mínima de enfriamiento en la medida.....	155
5.5 Discusión de los resultados.....	156

5.5.1 Fluctuaciones de la imanación debidas a tensiones.....	157
5.5.2 Efecto restaurador del campo desimanador sobre el movimiento de las paredes.....	160
5.5.3 Mecanismo físico del mínimo. Influencia del tamaño.....	163
5.6 Conclusiones.....	167
5.7 Referencias.....	169
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>171</b>
6.1 Sobre la cristalización del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ .....	173
6.2 Sobre el sistema de nanocristales de Co.....	174
6.3 Sobre el mínimo de la imanación.....	172

**1**

## **Introducción**



## **1.1 Aleaciones metálicas amorfas y nanocristalinas**

La fabricación de las primeras aleaciones metálicas amorfas, a mediados del siglo pasado, es un ejemplo más de la capacidad humana para cambiar las propiedades de los materiales y adaptar la naturaleza a sus necesidades. Hoy en día, las técnicas de fabricación más avanzadas son capaces de diseñar los materiales a escala atómica.

Los metales y sus aleaciones sólo existen en la naturaleza con estructura atómica ordenada, es decir, en forma cristalina. Por ello, hasta el desarrollo en 1960<sup>1</sup> de una técnica de fabricación que alcanzaba velocidades de enfriamiento de líquidos de hasta  $10^6$  K/s, no se consiguió el primer amorfo metálico, de composición  $\text{Au}_{25}\text{Si}_{75}$ . En este tipo de técnicas lo que se pretende al enfriar tan rápidamente un líquido es que su estructura atómica desordenada quede “congelada” en el estado sólido, es decir, la inhibición de la reacción de equilibrio de la cristalización. Esto es posible gracias a la existencia de barreras de energía para la formación de núcleos cristalinos cuando se enfría el líquido, que hacen que el proceso de cristalización siga una cierta cinética. Si el enfriamiento es suficientemente rápido no da tiempo a la formación de los núcleos cristalinos y no tiene lugar la cristalización, en un proceso totalmente alejado del equilibrio termodinámico.

Algunos factores, como la movilidad de los átomos, tienen una influencia directa en este proceso: cuanto mayor sea la movilidad atómica más rápidamente se desencadena la cristalización y más difícil es amorfizar un material. En este sentido, la naturaleza de los enlaces químicos juega un papel principal, y en aquellos materiales en los que el enlace es de tipo covalente o direccional, como en silicatos y polímeros, las velocidades de enfriamiento necesarios para amorfizar ( $\approx 10^{-2}$  K/s) son muy inferiores a los requeridos en metales, cuyo enlace no direccional limita en menor medida los movimientos atómicos reduciendo la cinética de cristalización. De hecho, no ha sido posible todavía fabricar, mediante técnicas de enfriamiento de líquidos, un metal amorfo puro, para lo que se estima se requieren velocidades de enfriamiento de  $10^{10}$  K/s.

Uno de los grupos de aleaciones metálicas amorfas más importantes es el formado por las aleaciones binarias de un metal de transición (Fe, Co y Ni) y un metaloide (P, B, Si y Al). El importantísimo papel del metaloide en estos casos es el de bajar la temperatura de fusión de la aleación respecto al metal puro, para poder conseguir la amorfización con las velocidades de enfriamiento asequibles, tal y como puede verse en el diagrama de fases de la figura 1.1, que se muestra a modo de ejemplo. El mínimo en la temperatura de solidificación recibe el nombre de temperatura eutéctica. En el sistema FeB, para un porcentaje atómico de B de aproximadamente 17%, toda la fase permanece en estado líquido hasta 1149°C, temperatura a la cual cristaliza por completo en dos fases:  $\gamma$ -Fe y  $\text{Fe}_2\text{B}$ . Nótese que la temperatura de fusión del Fe es de 1534 °C.

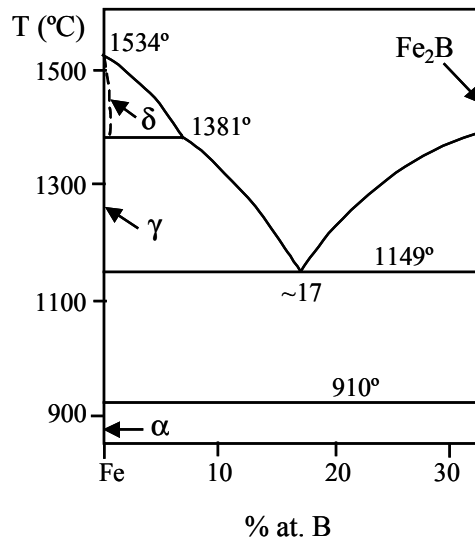


Figura 1.1: Diagrama de fases del sistema Fe-B

La producción de las primeras muestras metálicas amorfas atrajo desde el principio un gran interés científico por estudiar las propiedades fundamentales de este nuevo estado de la materia y contrastarlas con las de los metales cristalinos. Además, el desarrollo de técnicas de fabricación continua de cintas amorfas uniformes y el descubrimiento de propiedades de alto interés tecnológico fueron también decisivos en este sentido. La estructura atómica desordenada confiere propiedades mecánicas, magnéticas y eléctricas únicas a los materiales amorfos. Así, en el aspecto mecánico, se encontró que estos nuevos materiales se deforman elásticamente hasta su rotura<sup>2</sup> y que

su límite de rotura,  $\sigma$ , es del orden de  $Y/50$  ( $Y \equiv$  módulo de Young). Este valor se aproxima al límite teórico,  $\sigma = Y$ , bastante más que en los metales cristalinos ( $Y/10^5 < \sigma < Y/10^2$ ). Este comportamiento está relacionado con el tipo de propagación de las fracturas: mientras que en la red cristalina la fractura se propaga muy rápidamente por medio de dislocaciones, en la estructura amorfa la propagación es mediante deformaciones de cizalladura muy localizadas.

Otro hallazgo interesante fue la comprobación de que el desorden atómico no impedía ni el ferromagnetismo ni la conductividad. Ya se había predicho que un material desordenado puede exhibir orden magnético de largo alcance debido a que éste se basa en una interacción local de próximos vecinos. Los estudios estructurales de los materiales amorfos demostraron que el orden de corto alcance de un amorfo (número de próximos vecinos y distancia con ellos) está bien definido y no se diferencia demasiado respecto al del cristal<sup>3</sup>. El descubrimiento de la conducción eléctrica en amorfos supuso quizá una mayor revolución científica, ya que ésta se había explicado hasta entonces como una consecuencia del carácter metálico y de la periodicidad espacial de los átomos. Pronto se descubrió también que algunos amorfos ferromagnéticos eran candidatos perfectos a utilizarse como núcleos de transformadores, al ser las pérdidas magnéticas en ellos entre 100 y 1000 veces menores que en los metales cristalinos. Esto se debe a la combinación de un carácter magnético más blando que cualquier material cristalino, debido principalmente a la ausencia de anisotropía magnetocristalina, junto con una mayor resistividad eléctrica (por ejemplo,  $1.6 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  el  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  amorfo frente a  $0.45 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$  el  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{50}$  cristalino<sup>4</sup>). Sin embargo, los amorfos más blandos conocidos a finales de los años 80 eran los de composición rica en Co, debido a su baja constante de magnetostricción, y presentaban el inconveniente de tener una imanación de saturación menor que los ricos en Fe. De manera que se continuó la búsqueda de nuevos materiales, hasta que el descubrimiento en 1988 de unas aleaciones ricas en Fe con propiedades magnéticas muy superiores a las de los amorfos<sup>5</sup> abrió un nuevo e importante campo de investigación: las aleaciones metálicas nanocristalinas.

Los materiales nanocristalinos de interés tecnológico en el campo de las aplicaciones magnéticas se caracterizan por contener cristales ferromagnéticos de

tamaño nanométrico, bien sea constituyendo una única fase o bien interconectados por otra fase que puede ser o no magnética. El material fabricado por Yoshizawa y colaboradores en 1988 consistía en un conjunto homogéneo de cristales de *bcc*-Fe(Si) de 10 nm de diámetro rodeados por una matriz amorfa minoritaria, obtenido a partir de la cristalización de un amorfo de composición  $\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$ . Es precisamente la agregación del Cu y el Nb a los amorfos de FeSiB la responsable de la estructura nanocrystalina que confiere las propiedades extremadamente blandas al material. Éstas se deben principalmente a dos motivos. Por un lado, la anisotropía magnetocrystalina del conjunto de los cristales resulta ser cero (al igual que en los amorfos), mediante un proceso de promediado en el que la interacción de canje vence, por decirlo de algún modo, a la energía magnetocrystalina (los detalles se explican en el capítulo 4 de esta memoria). Por otro lado, y también gracias a la estructura nanocrystalina, se produce un promediado de la anisotropía magnetoelástica entre los cristales de Fe(Si) con  $\lambda_s \approx -6 \cdot 10^{-6}$  y la matriz rica en Fe con valores de  $\lambda_s$  altos y positivos<sup>6</sup>. Así, este material tiene valores de campo coercitivo, permeabilidad y pérdidas magnéticas similares a las del amorfo de magnetostricción cero CoFeSiBMo, pero su imanación de saturación es de 1.24 T frente a 0.53 T del amorfo.

A pesar de la enorme cantidad de estudios dedicados a los materiales amorfos en las últimas décadas<sup>7</sup>, quedan aun por comprender aspectos básicos del magnetismo de estos sistemas. Precisamente, el carácter amorfo de su estructura hace muy difícil el estudio de la disposición atómica, conocimiento fundamental para entender las interacciones magnéticas.

## 1.2 Propiedades y aplicaciones del cobalto

El cobalto fue aislado por primera vez en 1735 por el científico sueco G. Brant, quien se inspiró en el nombre de un duende de la mitología nórdica que frecuentaba las minas, Kobald, para bautizar el nuevo elemento. En realidad, hay constancia de su

utilización por los persas para colorear el vidrio, una aplicación todavía en uso, desde el año 2250 a.C. La escasez y los métodos relativamente complejos de obtención del cobalto, hacen que su precio en el mercado sea bastante superior al de otros elementos similares, como el hierro, el níquel o el aluminio. A pesar de esto, el cobalto es utilizado en la industria para multitud de aplicaciones, entre las que destacan: medios de grabación magnética, imanes y aleaciones para aplicaciones de alta temperatura y en todas aquellas en las que se necesite una alta resistencia a la corrosión y al desgaste, por ejemplo: turbinas de aviones, hornos metalúrgicos, materiales inoxidable, etc.

De los tres elementos de transición ferromagnéticos a temperatura ambiente, el hierro, el níquel y el cobalto, este último es el que tiene mayor constante de anisotropía magnetocristalina ( $4.5 \cdot 10^5 \text{ Jm}^{-3}$  frente a  $4.8 \cdot 10^4$  y  $5 \cdot 10^3 \text{ Jm}^{-3}$  del Fe y Ni, respectivamente). Por esta razón, es muy adecuado para fabricar imanes permanentes y medios de grabación. Por otro lado, como el cobalto tiene  $1.7 \mu_B/\text{at.}$  y el hierro  $2.2 \mu_B/\text{at.}$ , las aleaciones ricas en cobalto tienen menor imanación de saturación que las ricas en hierro. Los imanes permanentes de SmCo tienen mayor campo coercitivo que los de NdFeB, aunque no alcanzan la imanación de remanencia de estos últimos. Así, el producto energético del  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=320 \text{ kJm}^{-3}$ , es sensiblemente superior al de un imán de  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ,  $(\text{BH})_{\text{max}}=160 \text{ kJm}^{-3}$ . Además, debido al precio elevado del cobalto, los imanes de NdFeB sustituyen por lo general a los de SmCo, salvo en aplicaciones a temperaturas superiores a 420-450 K, en las que se degradan sus propiedades. Por ser la temperatura de Curie del  $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$  superior a la del  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  (1100 K frente a 580 K), estos imanes se utilizan en el rango de temperaturas comprendido entre 420 y 570 K. Por encima de esta temperatura no existen actualmente imanes permanentes de tan alta calidad.

Las aleaciones amorfas con Fe y Co de constante de magnetostricción nula se cuentan entre los materiales de menor campo coercitivo conocidos<sup>8</sup> (el amorfo de composición  $\text{Co}_{68}\text{Fe}_4(\text{MoSiB})_{28}$  tiene un campo coercitivo de  $3 \cdot 10^{-1} \text{ A/m}$ ). Aunque de nuevo, en la práctica, las industrias que requieren enormes cantidades de materiales ferromagnéticos blandos, como la industria de los transformadores, utilizan aleaciones sin cobalto y basadas en hierro, elemento mucho más abundante y barato.

El cobalto se usa abundantemente en el campo de la grabación magnética, tanto en el soporte magnético donde se almacena la información como en la cabeza grabadora. El disco duro de un ordenador consiste básicamente en una serie de películas delgadas depositadas sobre un sustrato, normalmente de vidrio. La capa magnética que contiene los bits de información consiste en pequeños granos columnares de CoPtCrB de tamaño nanométrico. Para aumentar la densidad de grabación es necesario reducir el tamaño de los granos, sin que disminuya su imanación y alta coercitividad. Esta necesidad ha dado lugar en los últimos años a una fuerte actividad investigadora en el campo de las partículas monodominio con el Co como protagonista. Uno de los temas investigados abundantemente dentro de este campo ha sido la transformación alotrópica del Co y en concreto la influencia del tamaño de grano y de los métodos de fabricación en dicha transformación. El interés en este tema surge del hecho de que cuando el tamaño de partícula es muy pequeño, el cobalto adquiere a menudo la estructura *fcc*, a pesar de que dicha estructura sólo es estable a alta temperatura. Esto es perjudicial para las aplicaciones en grabación magnética debido a que la constante de anisotropía magnetocristalina del Co *fcc* es un orden de magnitud inferior a la del Co *hcp*.

### 1.3 Descripción de esta memoria

El trabajo de investigación presentado en esta memoria se centra en dos aleaciones de Co y B, de composiciones  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ , que originalmente son de estructura amorfa. El motivo inicial que nos llevó a estudiar este sistema fue la búsqueda de fases metaestables intermedias en el proceso de cristalización, que se aproximasen al Co puro amorfo. La idea se basaba en un interesante resultado de un estudio anterior sobre la cristalización del  $\text{Ni}_{80}\text{B}_{20}$ , en el que se descubrió y caracterizó una fase no cristalina de Ni puro en una etapa intermedia del proceso de cristalización de este amorfo<sup>9, 10</sup>. Sin embargo, en las dos composiciones del sistema CoB estudiadas aquí no se ha encontrado Co amorfo, a pesar de lo cual el sistema ha resultado tener una

cristalización y unas propiedades magnéticas a baja temperatura complejas e interesantes.

En el capítulo segundo se describen las técnicas experimentales utilizadas para fabricar las muestras y caracterizarlas magnética y estructuralmente.

En el capítulo tercero se presenta el estudio de la cristalización de los dos amorfos  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ . Para ello se utilizan técnicas clásicas en los estudios de cristalización de amorfos, como son la calorimetría diferencial de barrido y la microscopía electrónica, así como una caracterización magnética que proporciona en algunos casos información muy difícil de obtener mediante las anteriores técnicas mencionadas.

En el capítulo cuarto se estudia un sistema obtenido en la primera etapa de cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ , que consiste en cristales nanométricos de Co dispersos en una matriz ferromagnética de CoB. El estudio se centra en averiguar las características de la interacción magnética entre los granos y la matriz amorfa.

El capítulo quinto describe un comportamiento anómalo que presentan las dos composiciones amorfas, consistente en un mínimo de la imanación a baja temperatura y bajo campo. Se presenta en el capítulo una caracterización experimental detallada de la fenomenología asociada al mínimo, así como una interpretación basada en la existencia de fluctuaciones de la imanación originadas por tensiones internas.

Finalmente, en el capítulo sexto se resumen las conclusiones del trabajo.

## 1.4 Referencias

1. H. A. Davies, en “Amorphous Metallic Alloys”, ed. F. E. Luborsky, Butterworths (1983), 8.
2. H. S. Chen, “Glassy metals”, Rep. Prog. Phys. 43 (1980), 353.
3. A. Hernando, “Nuevos Materiales: Los Vidrios Metálicos”, Eudema Universidad (1987), 49.
4. “Soft Magnetic Materials, The Vacuumschmelze Handbook”, ed. R. Boll (1979) Heyden.
5. Y. Yoshizawa, S. Oguma y K. Yamauchi, “New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafined grain structure”, J. Appl. Phys. 64 (1988) 6044.
6. G. Herzer, “Soft Magnetic Nanocrystalline Materials”, Scripta Metallurgica et Materialia 33 (1995) 1741.
7. “Amorphous Metallic Alloys”, editado por F. E. Luborsky, Butterworths, London (1983).
8. G. Herzer, en “Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials”, ed. G. C. Hadjipanayis, Kluwer Academic Publishers (1997), 711.
9. J. M. Rojo, A. Hernando, M. El Ghannami, A. García-Escorial, M. A. González, R. García-Martínez y L. Ricciarelli, “Observation and Characterization of Ferromagnetic Amorphous Nickel”, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4833.
10. C. Ballesteros, A. Zern, A. García-Escorial, A. Hernando y J. M. Rojo, Phys. Rev. B 58 (1998) 89.

## **Técnicas Experimentales**



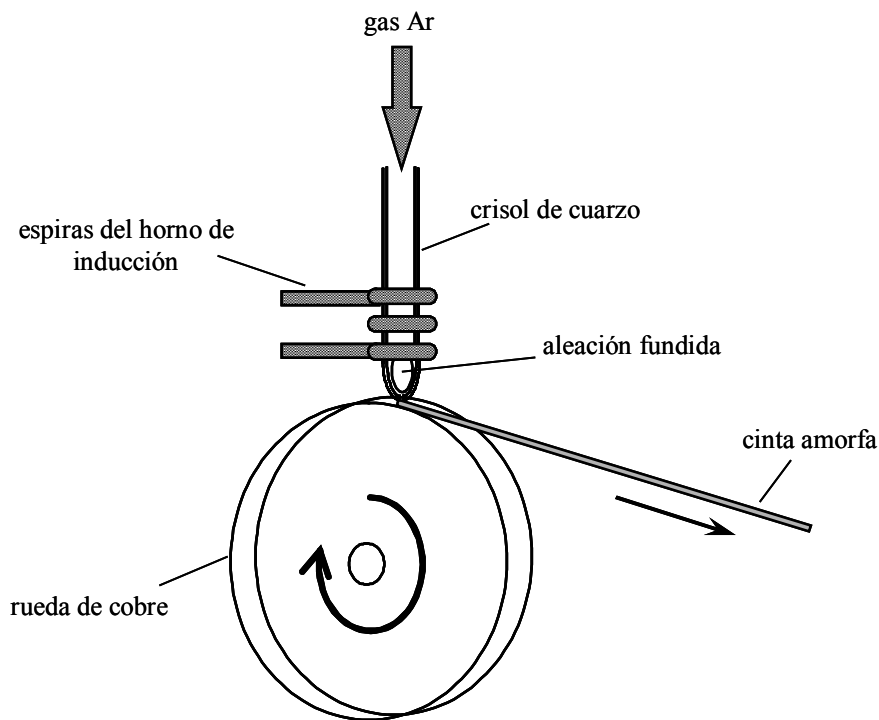
## 2.1 Preparación de muestras amorfas: Enfriamiento Ultrarrápido

Existe una enorme cantidad de técnicas distintas para preparar materiales amorfos. Entre ellas las más numerosas son las basadas en el enfriamiento a gran velocidad del material en estado desordenado (bien sea líquido o gaseoso) hasta condensarlo en estado sólido, “congelando” el desorden atómico<sup>1, 2</sup>. La cinética atómica es la principal responsable de la formación de una sustancia amorfa. Para que un material desordenado cristalice, sus átomos necesitan una cierta movilidad para alcanzar la posición de equilibrio, es decir, para ordenarse espacialmente. Como la movilidad atómica disminuye fuertemente con la temperatura, si enfriamos el material desordenado en un tiempo menor del que necesitan sus átomos para desplazarse la distancia requerida para cristalizar, este proceso no se lleva a cabo.

La técnica de enfriamiento ultrarrápido o “melt-spinning” consiste básicamente en la eyección de material fundido sobre la superficie de una rueda que está girando a gran velocidad. El chorro de aleación fundida solidifica adquiriendo en milésimas de segundo la forma de una cinta de unas pocas micras de espesor. Con esta nueva forma, la proporción de material en contacto con la rueda, de elevada conductividad térmica, y con el aire es muy alta. El hecho de pasar de la temperatura de fusión a la temperatura ambiente en tiempos del orden de 1 milisegundo hace que se alcancen velocidades de enfriamiento de la aleación fundida del orden de  $10^6$  K/s.

El primer paso en el proceso de preparación de las cintas amorfas es fabricar la aleación policristalina de la composición deseada. Para ello se funde en un horno de inducción Co y B en las proporciones adecuadas. En nuestro caso se hicieron dos muestras distintas:  $Co_{80}B_{20}$  y  $Co_{75}B_{25}$ . La fundición, que se lleva a cabo en atmósfera inerte para evitar la oxidación, se realiza dos o tres veces para conseguir una buena homogeneización de los dos elementos. Una vez obtenida la aleación, se introduce en un crisol de cuarzo capaz de soportar temperaturas muy altas. El crisol tiene en su

extremo un orificio con un diámetro del orden de 0.5 mm. Se coloca el crisol en el interior de otro horno de inducción de manera que el orificio de salida queda situado a una distancia de la superficie de la rueda de unos 0.5 mm (ver figura 2.1). En esta situación se enciende el horno, y cuando la aleación se ha fundido se introduce en el crisol una sobrepresión de Ar que expulsa el líquido sobre la rueda que está girando con una velocidad tangencial típicamente de unas decenas de metros por segundo.



*Figura 2.1: Esquema del método de enfriamiento ultrarrápido para la obtención de cintas amorfas.*

Hay una serie de parámetros en este método de fabricación que determinan las dimensiones de la cinta y su grado de amorficidad. Estos factores son: diámetro del orificio del crisol, distancia crisol-rueda, velocidad de la rueda, velocidad de expulsión de la aleación y temperatura del líquido antes de la expulsión.

## 2.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

Esta técnica permite determinar la cantidad de energía que absorbe o emite un material al experimentar una transformación, que puede ser de los siguientes tipos: un cambio de estado físico (líquido  $\leftrightarrow$  sólido), una reacción química, por ejemplo una oxidación, o una transformación estructural, por ejemplo una cristalización o la transformación alotrópica del Co  $hcp \leftrightarrow fcc$ .

Un calorímetro diferencial<sup>3</sup> consiste básicamente en dos crisoles que pueden calentarse independientemente mediante dos resistencias (ver figura 2.2) y a través de los cuales se hace pasar un flujo de Ar. En un crisol se coloca la muestra a analizar y en el otro crisol se coloca un material inerte que hace de referencia. La temperatura de ambos crisoles también se registra de manera independiente mediante dos sensores de Pt.

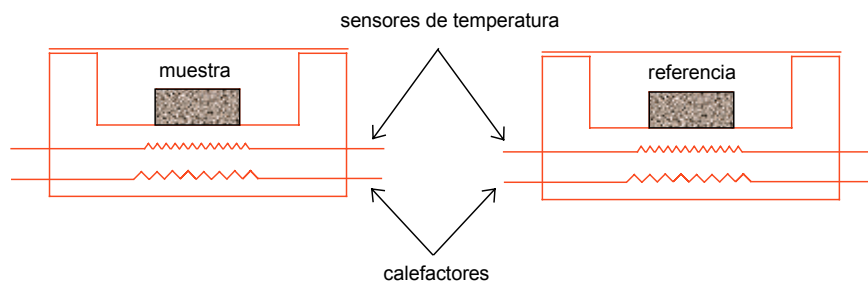


Figura 2.2: Esquema del Calorímetro Diferencial de Barrido

Cuando el material sufre una transformación, absorbe o desprende energía, de manera que su temperatura varía respecto a la de referencia. Se produce entonces una diferencia entre las temperaturas que registran ambos sensores de Pt. El calefactor reacciona suministrando potencia a uno u otro crisol hasta que la diferencia de temperaturas vuelve a ser nula. Esta potencia extra suministrada es proporcional a la variación de entalpía del proceso.

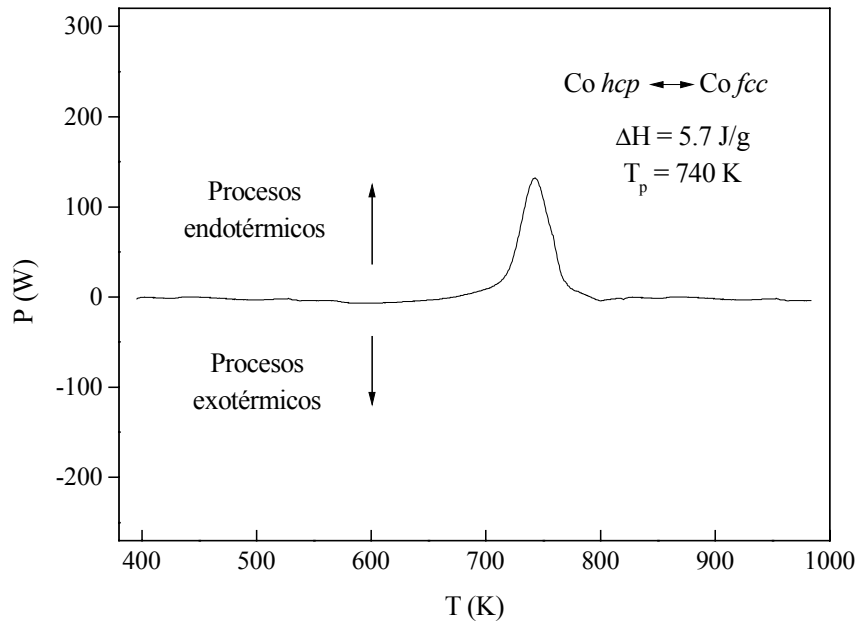


Figura 2.3: Curva de calorimetría de cobalto policristalino obtenida en el modo de calentamiento continuo con una velocidad de 20 K/min. La transformación martensítica del cobalto da lugar a un pico endotérmico con el máximo en  $T_p=740$  K y una variación de entalpía  $\Delta H= 5.7$  J/g

El aparato utilizado en nuestro caso es un calorímetro DSC 7 Perkin Elmer, que trabaja en un rango de temperaturas entre 300 y 970 K y con ritmos de calentamiento entre 1 y 100 K/min. Básicamente se pueden distinguir dos tipos de experimentos realizados con esta técnica:

- **Método de barrido de temperaturas**, en el cual la temperatura de la muestra se aumenta a una velocidad constante. El resultado obtenido es una gráfica cuyo eje de ordenadas es la potencia suministrada por el calefactor y cuyo eje de abscisas es la temperatura de la muestra y de la referencia (que son aproximadamente iguales si la respuesta del aparato es rápida), o lo que es lo mismo, el tiempo transcurrido desde el inicio del barrido. La forma de la gráfica consiste en picos endotérmicos y/o exotérmicos cuyas áreas tienen unidades de energía y corresponde a la variación de entalpía del proceso,  $\Delta H$ . Un ejemplo de este tipo de experimento es el que muestra la figura 2.3, en la que se puede observar cómo el cobalto sufre una transformación

alrededor de 740 K. Esta transformación, que es endotérmica y reversible, consiste en un cambio de la estructura cristalina del material: a temperatura ambiente la forma estable del cobalto es la hexagonal compacta *hcp* mientras que la simetría cúbica centrada en las caras *fcc* es la forma estable a alta temperatura.

- **Método isotérmico**, en el que la muestra y la referencia se someten a una temperatura constante y se registran los cambios en la muestra en el transcurso del tiempo.

## 2.3 Técnicas de caracterización estructural

### 2.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión<sup>4,5</sup> es una de las técnicas más poderosas para estudiar cristalografía, morfología, defectos, y en general, la estructura de prácticamente cualquier material, con resolución atómica. En el estudio de procesos de cristalización de sustancias amorfas, esta técnica es casi imprescindible. El microscopio utilizado en este trabajo fue un JEOL 4000 FX.

En un microscopio electrónico la muestra se irradia con un haz de electrones de la misma energía. Estos electrones se obtienen dentro del propio microscopio y son acelerados por medio de una diferencia de potencial, que en nuestro caso es de 400 kV. Los electrones penetran en la muestra, y una parte de ellos la atraviesa sin variar su dirección ni energía (haz transmitido). Los electrones que sí interaccionan con la muestra tienen a la salida una dirección distinta de la inicial (ver figura 2.4).

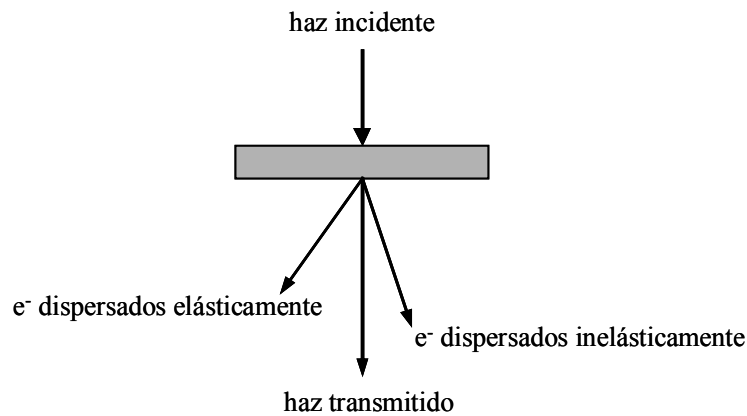


Figura 2.4: Algunos procesos que pueden sufrir los electrones de un haz que se hace incidir sobre un material delgado.

### ***Contraste de amplitud, de fase y de difracción***

Los electrones del haz incidente interactúan con los núcleos y con los electrones de la muestra. De estas dos, la interacción más intensa es la dispersión elástica debido a la interacción coulombiana con los núcleos. Las inhomogeneidades presentes en la muestra hacen que la dispersión elástica no sea igual de intensa en todas las zonas de la misma. Así, la distribución de electrones a la salida de la muestra, no es uniforme, lo que se traduce en cambios de intensidad o contraste en la imagen final. Este contraste recibe el nombre de *contraste de amplitud*. En la práctica, para observar este contraste es necesario introducir una apertura o diafragma que seleccione o bien el haz transmitido (imagen en *campo claro*), o bien uno o varios haces dispersados (imagen en *campo oscuro*).

Los electrones que son dispersados por los electrones del material pierden parte de su energía, y son desviados ángulos más pequeños que aquellos dispersados elásticamente. Dichos electrones ya no se mueven en fase respecto a los no dispersados, y su interferencia con ellos da lugar al denominado *contraste de fase*.

Los dos tipos de contraste mencionados arriba aparecen en cualquier tipo de muestra, pero si ésta es cristalina aparece además un nuevo contraste llamado *contraste*

de difracción. Supongamos que un haz de electrones paralelos incide sobre una familia de planos atómicos cuya separación es  $d$  (ver figura 2.5).

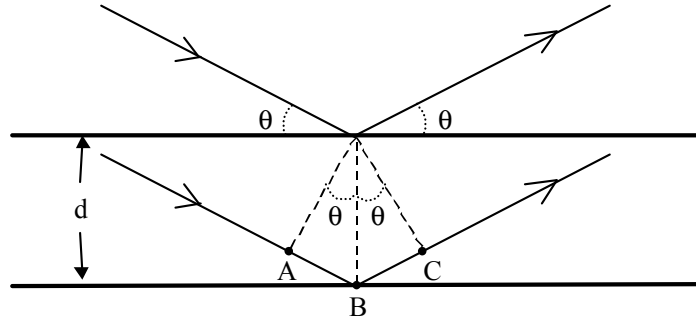


Figura 2.5: Geometría de un haz de electrones paralelos reflejándose elásticamente en dos planos atómicos de la misma familia.

Si la dispersión de los electrones es elástica, el ángulo de incidencia y el reflejado son el mismo:  $\theta$ . Considerando el haz de electrones como una onda, se produce el fenómeno de interferencia entre las ondas reflejadas, debido a que se mantiene la coherencia entre ellas. Esta interferencia es constructiva cuando la diferencia de camino entre las ondas reflejadas por dos planos atómicos adyacentes es un múltiplo entero de su longitud de onda. Este resultado se expresa matemáticamente como la *ley de Bragg*:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad [2.1]$$

En resumen, los electrones, además de ser dispersados como se comentó al hablar de los contrastes de amplitud y de fase, también pueden ser *difractados*, cuando inciden sobre una familia de planos atómicos formando con ellos un ángulo de Bragg. Cuando esto ocurre podemos seleccionar, con ayuda de una apertura, un haz difractado obteniendo así una imagen con contraste de difracción.

Una de las grandes ventajas del microscopio electrónico de transmisión es que además de una imagen aumentada de la muestra, nos permite ver también el patrón de

difracción de la misma. Una vez obtenido dicho patrón, se mide sobre él la distancia  $R$  entre la mancha central y la mancha de difracción (ver figura 2.6).

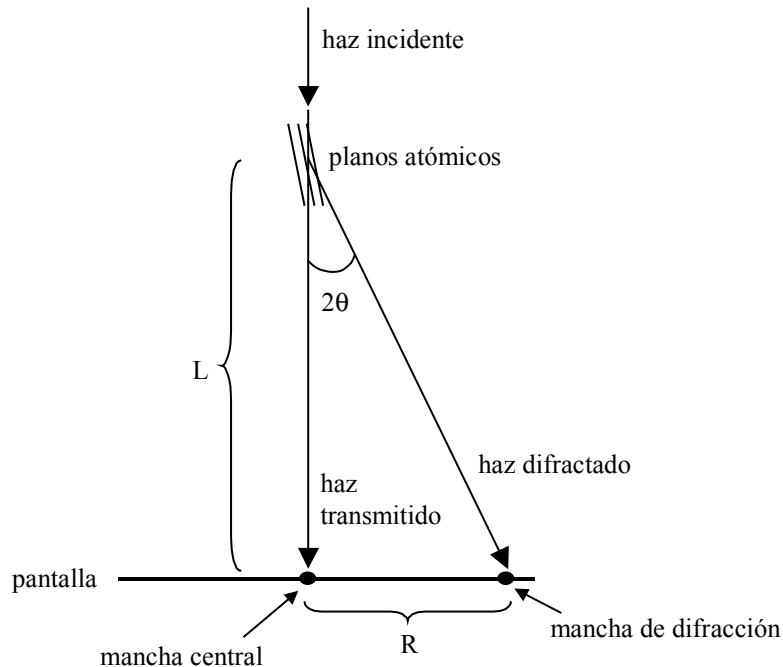


Figura 2.6: Geometría de la cámara de difracción

La distancia  $L$  entre el cristal y la pantalla de visualización del microscopio, denominada *longitud de cámara*, se obtiene con una muestra de calibración. A partir de  $R$  y  $L$  se deduce  $\theta$ , y con ayuda de la ley de Bragg se obtiene finalmente la distancia interplanar  $d$  correspondiente a la familia de planos responsable de la mancha de difracción. Con otra mancha de difracción obtenemos otra familia de planos, y podemos además medir el ángulo formado por ambas familias. Con toda esta información es posible identificar el cristal.

### ***Cómo funciona el microscopio***

Los electrones a la salida de la muestra son recogidos por un sistema de lentes cuya función es, fundamentalmente, aumentar la imagen. Las lentes que recogen y reconducen los electrones son en realidad bobinas que crean campos magnéticos, y que al igual que las lentes ópticas, tienen plano focal, plano objeto y plano imagen. Además,

como hemos visto antes, el microscopio no sólo permite ver una imagen aumentada de la muestra, sino también visualizar el diagrama de difracción, es decir, la distribución angular de los electrones a la salida de la muestra. Estas dos formas de operar del microscopio electrónico se han esquematizado en la figura 2.7.

La primera lente (por lente se entiende en la práctica un conjunto de lentes) que recoge los electrones que han atravesado la muestra se llama *lente objetivo* (l.o.). En el plano focal de esta lente se forma el patrón de difracción y en el plano imagen se forma la primera imagen de la muestra (aumentada entre  $\times 50$  y  $\times 100$ ). A continuación se encuentra otra lente, que llamamos *lente intermedia* (l.i.), cuya intensidad de corriente puede modificarse, con lo que se varía su distancia focal. Si ajustamos esta lente de manera que el plano focal de la l.o. actúe como plano objeto para la l.i., entonces la imagen final que obtenemos es el patrón de difracción. Este es el modo de trabajo esquematizado en el modo A de la figura 2.7. Por otro lado, como se muestra en el modo B de la misma figura, ajustando la l.i. para que su plano objeto sea el plano imagen de la l.o., conseguimos ver al final la imagen de la muestra (que puede llegar a tener un aumento de  $\times 10^6$ ).

### ***Difracción por selección de área***

Recibe el nombre de “difracción por selección de área”, o SAD, una técnica de visualización del patrón de difracción muy útil en microscopía. Se trata de formar el patrón de difracción sólo con los electrones provenientes de una área seleccionada de la muestra. Para ello, se coloca una apertura en el plano imagen de la lente objetivo, lo que es equivalente a colocarla en la misma muestra (ver figura 2.7). Si la apertura tiene un diámetro  $D$ , sólo los electrones que pasan a través de un área de diámetro  $D/M$  de la muestra alcanzan la pantalla, siendo  $M$  el aumento de la lente objetivo. En la práctica es difícil hacer aperturas menores de  $10\ \mu\text{m}$ , con lo que el área seleccionada de la muestra es del orden de varios miles de nanómetros.

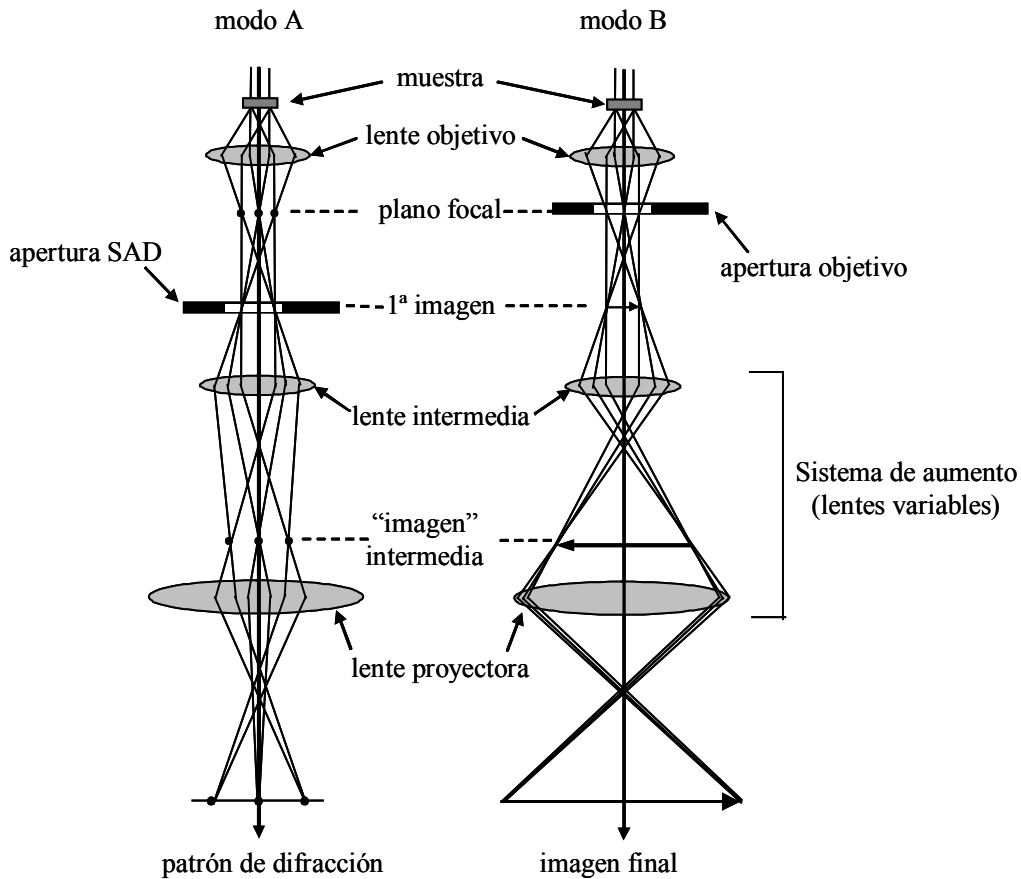


Figura 2.7: Los dos modos básicos de operar del microscopio electrónico de transmisión

### **TEM de alta resolución**

La microscopía de alta o ultra-alta resolución consiste en permitir el paso de muchos haces difractados a través de la apertura objetivo, de manera que la imagen obtenida contiene una gran cantidad de información. De hecho, cuando se cumplen una serie de condiciones para la muestra y el microscopio, las imágenes de alta resolución se pueden interpretar directamente en función de la estructura cristalográfica de la muestra. En este trabajo se han obtenido imágenes de alta resolución que muestran la disposición espacial de los átomos en el cobalto *fcc* y *hcp*.

### ***Preparación de las muestras***

Las muestras deben tener una zona con un espesor tal que el número de electrones que la atraviesen produzca una imagen suficientemente intensa en la pantalla del microscopio en un tiempo razonable. Este requisito es función de la energía de los electrones y del número atómico medio de la muestra, pero en general es del orden de 100 nanómetros. El adelgazamiento de las cintas se llevó a cabo mediante la técnica de *bombardeo iónico*. Esta técnica consiste en hacer incidir sobre la muestra un haz de iones Ar con energías entre 1 y 10 keV, que en el choque son capaces de arrancar átomos de la superficie de la cinta. Durante este proceso la muestra se calienta y pueden producirse fenómenos no deseados, como cristalizaciones locales o defectos. Para evitarlos, la muestra se mantiene a la temperatura del nitrógeno líquido durante el bombardeo.

### ***Obtención del tamaño de grano y fracción cristalina***

El tamaño de grano y la fracción cristalizada se han calculado para muestras nanocristalinas consistentes en granos de cobalto dispersos en una matriz amorfa. Sobre las imágenes obtenidas por TEM se midieron dos ejes perpendiculares en cada grano, y el tamaño de cada grano individual se obtuvo promediando los dos ejes. El tamaño medio de grano de una determinada muestra nanocristalina se obtuvo promediando los tamaños de varios cientos de granos en varias fotografías de distintas zonas de la misma muestra. Por otra parte, la fracción cristalina, es decir, el volumen de los granos de Co dividido por el volumen de la muestra, se obtuvo de las imágenes TEM como la relación entre el área de los granos y el área total de la fotografía. Este método de calcular la fracción volumétrica no es exacta, ya que una imagen de TEM es una proyección de un volumen sobre una superficie, es decir, recoge información del volumen de muestra atravesado por los electrones. Sin embargo, como tras el adelgazamiento de la muestra su espesor es del orden de 100 nm, la aproximación que conlleva este método es suficientemente buena.

### 2.3.2 Difracción de Rayos

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente empleada en el estudio de fases cristalinas. Una descripción exhaustiva de los fundamentos de esta técnica puede verse en el libro de A. Guinier<sup>6</sup>. En este trabajo se ha utilizado fundamentalmente para comprobar la amorficidad de las muestras, identificar las diferentes fases cristalizadas y estimar el dominio de coherencia promedio.

Básicamente, podemos considerar que cuando un haz de radiación electromagnética incide sobre la materia, cada uno de los átomos de ésta se convierte en un centro emisor de radiación de la misma longitud de onda. En el caso de un sólido cristalino los átomos están dispuestos con una periodicidad espacial cuya longitud característica (el parámetro de red) es similar a la longitud de onda de la radiación. Por lo tanto, los haces emitidos por todos los átomos interferirán constructivamente a lo largo de determinadas direcciones definidas por la ley de Bragg [2.1]. Para conseguir una fuerte interferencia constructiva es necesario que el orden atómico se extienda más de 20 Å, por lo que en los materiales amorfos el espectro de difracción no consiste en picos agudos sino en halos anchos.

El dominio de coherencia D se estimó mediante la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde  $\beta$  es la anchura a media altura del pico,  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación

Los difractogramas se realizaron en un difractómetro SIEMENS D5000 con radiación  $K_{\alpha 1}$  del cobre, cuya longitud de onda es  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ . La identificación de las fases se lleva a cabo comparando la posición de los picos de difracción y su intensidad relativa con los de una base de datos ASTM.

## 2.4 Técnicas de caracterización magnética

### 2.4.1 Medidas de Permeabilidad AC

Al aplicar un campo magnético alterno  $H$  a un material ferromagnético, la respuesta del material  $B$  tiene un cierto desfase  $\delta$  respecto al campo excitador<sup>7</sup>.

$$H = H_0 e^{i\omega t} \Rightarrow B = B_0 e^{i(\omega t - \delta)}$$

El desfase de la imanación respecto al campo externo es debido a pérdidas por histéresis y a pérdidas por corrientes inducidas o corrientes de Foucault. La permeabilidad  $\mu$  del material tendrá por tanto una componente real  $\mu'$  (en fase con el campo) y una componente imaginaria  $\mu''$  (desfasada  $90^\circ$  respecto al campo).

$$\mu = \frac{B}{H} = \frac{B_0 e^{i(\omega t - \delta)}}{H_0 e^{i\omega t}} = \frac{B_0}{H_0} e^{-i\delta} = \mu' - i\mu''$$

$$\mu' = \frac{B_0}{H_0} \cos \delta, \quad \mu'' = \frac{B_0}{H_0} \sin \delta$$

Para medir permeabilidad alterna en las cintas de CoB se realizó el montaje esquematizado en la figura 2.8. El objetivo es someter la muestra a un campo alterno y medir su respuesta magnética. El campo externo AC es generado por medio de una bobina primaria alimentada con una corriente alterna. En serie con la bobina se coloca una resistencia de valor conocido  $R$ , y la caída de potencial en sus extremos se utiliza para medir la magnitud del campo externo aplicado.

En el interior de la bobina primaria se coloca la muestra, que previamente se ha introducido en otro bobinado más fino (totalmente ajustado a la forma de la muestra) denominado bobina secundaria. Esta es la bobina encargada de registrar la respuesta del material magnético. La inducción magnética  $B$  de la muestra debida al campo externo  $H$  crea un voltaje en la bobina secundaria proporcional a la variación temporal del flujo magnético (ley de Faraday):

$$V = -\frac{d\phi}{dt} = -NS \frac{dB}{dt} = -NSB_0 i \omega e^{i(\omega t - \delta)} = -NSB_0 \omega e^{i\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right)} e^{i\omega t}$$

En esta expresión  $N$  es el número de vueltas de la bobina secundaria y  $S$  es su sección transversal. Prescindiendo de la variación temporal, y teniendo en cuenta las definiciones de las componentes real  $\mu'$  e imaginaria  $\mu''$  de la permeabilidad, tenemos que el voltaje inducido en el secundario tiene una componente en fase con el campo aplicado,  $V_x$ , que es proporcional a la permeabilidad imaginaria, y una componente desfasada  $90^\circ$ ,  $V_y$ , proporcional a la permeabilidad real:

$$V_x = NS\omega\mu'' H_0$$

$$V_y = -NS\omega\mu' H_0$$

El voltaje inducido en la bobina secundaria es recogido siguiendo la técnica de detección en fase o síncrona, lo cual se realiza en un amplificador de tipo *lock-in* (ALI), que separa y mide con una alta sensibilidad las dos componentes  $V_x$  y  $V_y$  del voltaje. Esto se consigue empleando como referencia en el ALI la caída de potencial en los extremos de la resistencia en serie con la bobina primaria. Estas dos magnitudes son las que mide directamente el ALI, ya que a éste se le fija como referencia de fase la señal de salida, es decir, la del campo aplicado.

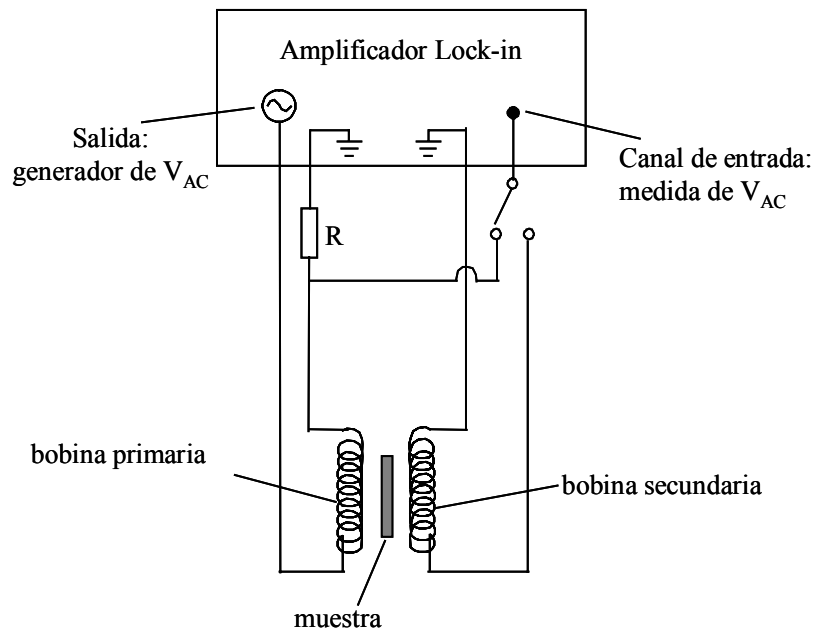
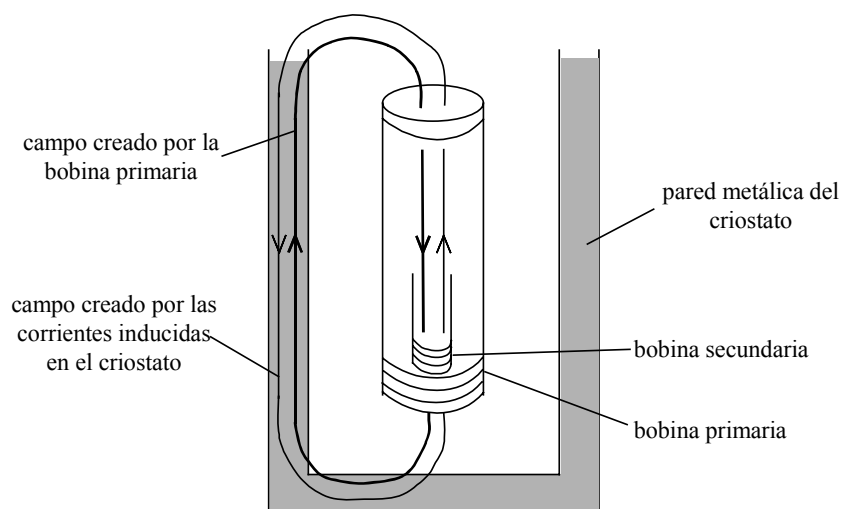


Figura 2.8: Esquema del montaje para medir permeabilidad AC.

Por último, para poder medir la permeabilidad en función de la temperatura se introdujo el sistema de bobinas en un criostato de  $N_2$  líquido y se colocó un termopar junto a la muestra.

### ***Correcciones en las medidas de permeabilidad AC***

Si se hace una medida sin muestra en el secundario, se obtiene un valor de  $\mu$  que corresponde a la permeabilidad del aire. Se encuentra también, como es de esperar, que esta permeabilidad sólo tiene componente real, es decir, que  $\mu''$  es prácticamente despreciable. Sin embargo, al introducir el sistema sin muestra en el criostato encontramos que el voltaje que recoge el secundario varía mucho, sobre todo a altas frecuencias. Este efecto tiene la siguiente interpretación. El campo que crea la bobina primaria penetra en las paredes del criostato, de la forma esquematizada en la figura 2.9. Por ser las paredes metálicas, dicho campo alterno induce corrientes que crean en cada instante un campo opuesto al campo de la bobina. Este campo inducido también penetra en el espacio de la bobina secundaria. De manera que el secundario recoge el voltaje inducido por dos campos opuestos y desfasados entre sí. Como consecuencia, la permeabilidad del aire medida ya no es real, sino que se introduce un desfase, y además el módulo disminuye su valor. Ambos efectos se pueden apreciar en las figuras 2.10 y 2.11.



*Figura 2.9: Bobina primaria para medir permeabilidad AC colocada dentro de un criostato de paredes metálicas.*

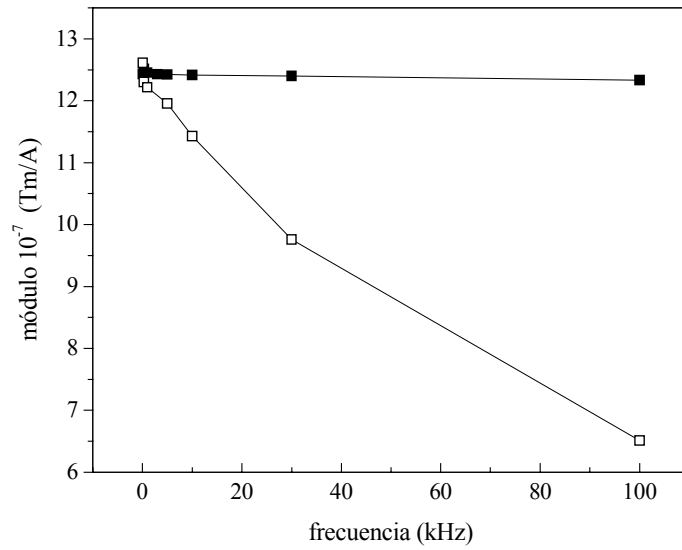


Figura 2.10: Módulo de la permeabilidad aparente del aire en función de la frecuencia del campo externo y a temperatura ambiente. Los cuadrados llenos y vacíos corresponden al secundario fuera y dentro del criostato respectivamente.

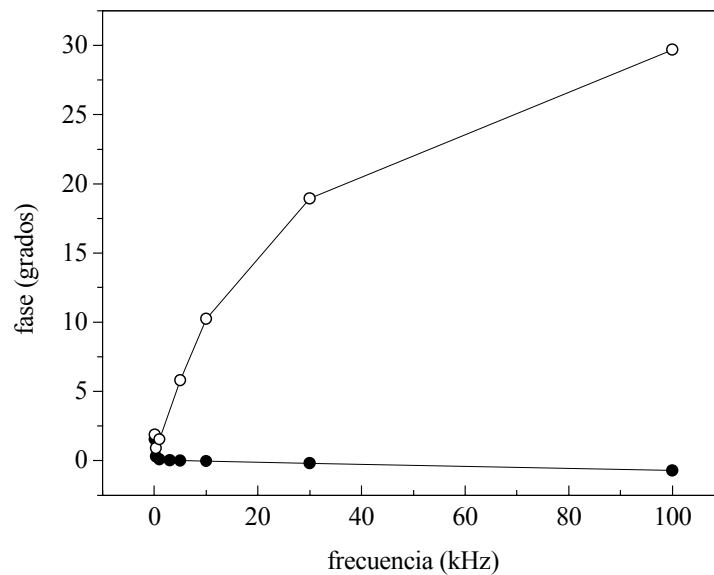


Figura 2.11: Diferencia de fase entre la permeabilidad aparente real y la imaginaria del aire en función de la frecuencia del campo externo y a temperatura ambiente. Los círculos llenos y vacíos corresponden al secundario fuera y dentro del criostato respectivamente.

A continuación se detallan las sucesivas correcciones que hay que realizar para eliminar la contribución del aire y corregir el efecto del criostato. Para ello fue necesario medir la señal del secundario vacío dentro del criostato en todo el rango de temperaturas y de frecuencias. La nomenclatura es la siguiente:  $V_{11}$  es el voltaje medido en la resistencia  $R$  en serie con la bobina primaria.  $V_{21}$  y  $V_{22}$  son los voltajes inducidos en el secundario en fase con el campo y desfasado  $90^\circ$ , respectivamente, y  $V_2$  es el módulo, es decir,  $V_2 = (V_{21}^2 + V_{22}^2)^{1/2}$ . El subíndice “e” indica que la medida corresponde al secundario vacío, y los superíndices “dentro” y “fuera” indican que el voltaje corresponde al secundario vacío dentro y fuera del criostato. Los paréntesis que contienen C1, C2 o C3, indican las correcciones.

### 1. Corrección del aire

$$\frac{V_{21}}{V_{11}}(C1) = \frac{V_{21}}{V_{11}} - \frac{V_{e21}}{V_{e11}}$$

$$\frac{V_{22}}{V_{11}}(C1) = \frac{V_{22}}{V_{11}} - \frac{V_{e22}}{V_{e11}}$$

Con esta corrección lo que en realidad se está haciendo es calcular la **susceptibilidad**  $\chi$  de la muestra a partir de la permeabilidad ( $\mu = \mu_0(\chi + 1)$ )

### 2. Corrección de la fase

$$\delta(C2) = \arctg \frac{V_{21}}{V_{22}} - \arctg \frac{V_{e21}}{V_{e22}}$$

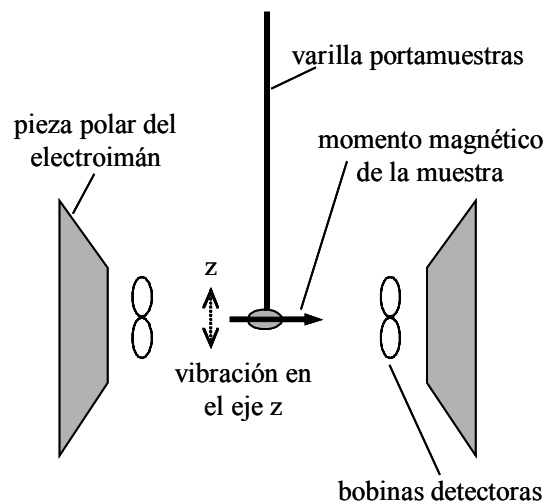
### 3. Corrección del módulo

$$\frac{V_{21}}{V_{11}}(C3) = \frac{V_{e2}^{\text{fuera}}}{V_{e2}^{\text{dentro}}} V_2(C1) \sin[\delta(C2)]$$

$$\frac{V_{22}}{V_{11}}(C3) = \frac{V_{e2}^{\text{fuera}}}{V_{e2}^{\text{dentro}}} V_2(C1) \cos[\delta(C2)]$$

## 2.4.2 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM)

El magnetómetro de muestra vibrante es un instrumento que mide con gran precisión el momento magnético de muestras de pequeñas dimensiones. Su principal ventaja es que, pese a que la muestra es imanada en campo continuo, se obtiene una señal alterna proporcional a su momento magnético, que puede ser medida con una alta relación señal / ruido mediante la técnica de detección en fase o síncrona. Con este sistema se pueden medir momentos magnéticos del orden de  $10^{-4}$  emu. La señal alterna se consigue haciendo vibrar la muestra con una determinada frecuencia y amplitud, método que da nombre a este magnetómetro.



*Figura 2.12: Sistema de vibración en el VSM: la muestra vibra verticalmente en el espacio localizado entre las piezas polares del electroimán y las cuatro bobinas detectoras.*

Como puede observarse en la figura 2.12, la muestra se sujeta en el extremo de una varilla y se sitúa en el espacio que hay entre las piezas polares de un electroimán y entre cuatro bobinas detectoras. El otro extremo de la varilla-portamuestras está unido a un motor que hace vibrar linealmente la muestra, imanada por el campo del electroimán. La variación espacial del momento magnético de la muestra induce un voltaje en las bobinas detectoras, proporcional a la frecuencia y amplitud de oscilación, y por supuesto al propio momento magnético que se desea medir. Esta señal, que puede ser

muy pequeña y con bastante ruido, es detectada de manera síncrona por un *amplificador lock-in* (ALI). Así, mediante comparación con una señal de referencia que tiene la misma frecuencia de oscilación, se extrae la componente fundamental, que es la componente proporcional al momento magnético.

La segunda función del ALI es la de detectar una señal de referencia proveniente de un imán sujeto al otro extremo de la varilla-portamuestras, y que oscila solidario con ésta. El voltaje que induce el imán sobre otro sistema de bobinas es empleado, mediante un mecanismo de retroalimentación, para mantener la amplitud y frecuencia de oscilación constantes, independientemente de la masa de la muestra. De esta forma, la señal medida es proporcional únicamente al momento magnético de la muestra. La constante de proporcionalidad se obtiene de la medida del momento magnético de una muestra de calibración, en este caso una esfera patrón de Ni SRM 772.



Figura 2.13: Magnetómetro de muestra vibrante LDJ modelo 9600

El campo magnético externo es generado por un electroimán alimentado por una fuente de corriente, y es medido mediante una sonda Hall colocada en el entrehierro del electroimán. Estos tres elementos forman un lazo de retroalimentación que produce

campos controlados y precisos, independientemente de fluctuaciones en la línea, de la remanencia y falta de linealidad de las piezas polares, etc.

En el VSM es posible estudiar la evolución de las propiedades magnéticas con la temperatura, ya que se le puede acoplar un criostato y un horno. El criostato es de nitrógeno líquido, lo que permite estudiar el rango de temperaturas entre 77 y 300 K. El horno calienta desde temperatura ambiente hasta 900 K y trabaja con atmósfera inerte. En ambos casos hay un sensor de temperatura colocado cerca de la muestra y una resistencia bifilar, conectados ambos a un controlador de temperatura.

### 2.4.3 Magnetómetro SQUID

Los magnetómetros de tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) son los dispositivos de medida de campo magnético más sensibles que existen, siendo capaces de detectar campos de hasta  $10^{-14}$  Teslas. El elemento sensor de estos magnetómetros es una espira superconductora con una unión débil. Los dos principales fenómenos físicos en los que se basa son la cuantización del flujo magnético y el efecto Josephson, que se describen brevemente a continuación<sup>8,9,10</sup>.

A) *Cuantización del flujo.* Si enfriamos un trozo de metal conductor, que está inmerso en un campo magnético externo, por debajo de su temperatura crítica (pasa a ser superconductor), el campo magnético es expulsado del interior del material. Este efecto, descubierto experimentalmente por Meissner en 1933, da lugar a la cuantización del flujo magnético cuando el material tiene forma de espira (fenómeno predicho por London en 1957). Como se puede ver en la figura 2.14a, si la espira se encuentra en estado conductor normal, las líneas del campo magnético externo la atraviesan. Al bajar la temperatura y hacerse la espira superconductora, se crean corrientes de pares de Cooper en su superficie que crean un campo suficiente para anular el que existía en su interior (figura 2.14b).

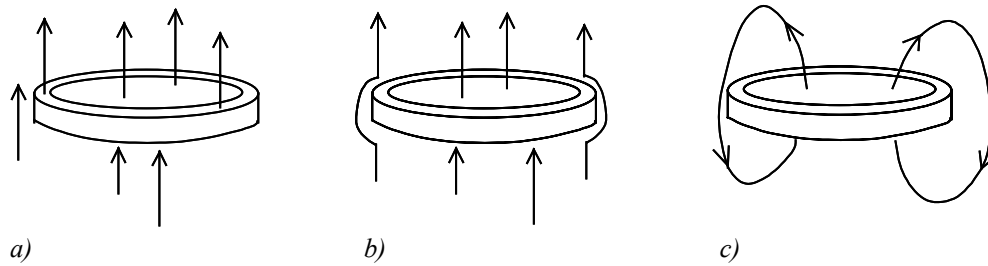


Figura 2.14: Espira superconductora en un campo magnético: a) en estado conductor, b) en estado superconductor, y c) después de quitar el campo externo.

Si ahora quitamos el campo magnético externo, las líneas de campo que atravesaban el agujero de la espira quedan “atrapadas”. El flujo  $\phi$  a través del centro no puede disminuir, porque  $d\phi/dt$  debe ser igual a la integral de línea de  $\mathbf{E}$  alrededor de la espira, que es cero en un superconductor. Lo que ocurre es que de nuevo se crean corrientes en la superficie del superconductor que mantienen el flujo constante (figura 2.14c). Tras aplicar al caso de una espira las ecuaciones de la superconductividad<sup>9</sup> (muy básicamente: 1) que la función de onda de los pares de Cooper se puede escribir como  $\psi(\vec{r}) = \sqrt{\rho(\vec{r})} e^{i\theta(\vec{r})}$  donde  $\rho$  es la densidad de carga y 2) que la densidad de corriente  $\vec{J}$  cumple la ecuación  $\vec{J} = \frac{\hbar}{m} (\vec{\nabla}\theta - \frac{q}{\hbar}\vec{A}) \rho$ , donde  $A$  es el potencial vector), encontramos que el flujo que la atraviesa está cuantizado. Es decir,  $\phi$  sólo puede ser un múltiplo entero de una cantidad fija:

$$2\pi n\hbar = q\phi, \quad n = \text{entero} \quad [2.1]$$

El cuanto de flujo, teniendo en cuenta que las cargas son pares de Cooper  $q = 2e$ , se denomina fluxoide, y su valor es  $\phi_0 = \pi\hbar/e = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Wb}$ .

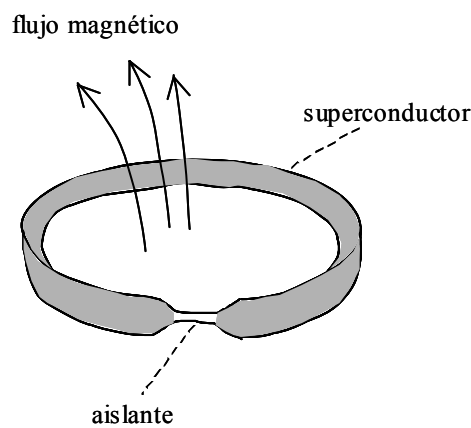
B) *Efecto Josephson*. En 1962 Josephson analizó teóricamente una unión de dos superconductores a través de una lámina aislante muy delgada (esta disposición es un tipo de *unión débil* denominada *unión Josephson*). La lámina aislante debe ser suficientemente delgada ( $\leq 10^{-5} \text{ cm}$ ) como para que los electrones puedan atravesarla por efecto túnel con una amplitud de penetración apreciable. Las conclusiones a las que llegó Josephson pueden resumirse como:

- A través de la unión se establece una corriente constante  $i_s$ , de la forma:

$$i_s = i_0 \text{ sen } \Delta\theta \quad [2.2]$$

sin caída de potencial, es decir, una corriente superconductora.  $\Delta\theta$  es la diferencia de fase de las funciones de onda de los dos superconductores. La corriente crítica Josephson  $i_0$  es el valor máximo que puede alcanzar  $i_s$  para que no aparezca una caída de voltaje en la unión, y su valor depende de las características de la unión.

Consideremos ahora una espira superconductora con una unión Josephson, como se muestra en la figura 2.15.



*Figura 2.15: Elemento básico de un SQUID: espira superconductora con una unión Josephson.*

Como acabamos de ver, a pesar de que la espira superconductora está interrumpida por una parte aislante, por debajo de una cierta intensidad de corriente  $i_0$  la espira al completo se comporta como una espira superconductora. En esta situación (espira completamente superconductora), al aplicar un campo magnético se generan corrientes superconductoras en la superficie de la espira que son capaces de anular totalmente el flujo del campo a través de ella. Sin embargo, la presencia de la unión débil restringe en gran medida la supercorriente (la corriente límite Josephson  $i_0$  es muy pequeña: típicamente del orden de  $10\mu\text{A}$ ), de manera que cuando la intensidad en la unión es superior a  $i_0$  se produce también el paso por efecto túnel de electrones normales (además del paso por efecto túnel de pares de Cooper). En esta nueva situación (espira no completamente superconductora) la supercorriente no puede llegar a

anular totalmente el flujo magnético, que logra penetrar en la espira. Una vez alcanzada la situación estática, quedará un flujo neto  $\phi$  que puede expresarse como:

$$\phi = \phi_{\text{ext}} + L i_s \quad [2.3]$$

donde  $\phi_{\text{ext}}$  es el flujo del campo magnético externo y  $L$  es la autoinducción de la espira.

La corriente  $i_s$  viene dada por [2.2], y  $\Delta\theta$  se calcula de la siguiente manera. Hay que tener en cuenta que la circulación de la diferencia de fase de la función de onda a lo largo de un ciclo completo está cuantizada de la forma:  $\Delta\varphi = 2\pi n$  ( $n$  entero). Esta condición, que es la que condujo a [2.1], se expresa ahora de la siguiente manera, teniendo en cuenta la circulación en la unión:

$$\Delta\varphi = 2\pi n = 2\pi(\phi/\phi_0) + \Delta\theta \quad [2.4]$$

Combinando las ecuaciones [2.2], [2.3] y [2.4] se obtiene la expresión:

$$\phi = \phi_{\text{ext}} - L i_0 \text{sen}[2\pi/\phi_0 (\phi - n\phi_0)] \quad [2.5]$$

que relaciona el flujo magnético que queremos medir con el flujo neto que atraviesa la espira. En la figura 2.16 se ha representado<sup>11</sup> la ecuación [2.5] para tres valores de la corriente  $i_0$ : (a)  $i_0 = \phi_0/4\pi L$ , (b)  $i_0 = \phi_0/2\pi L$  y (c)  $i_0 = \phi_0/\pi L$ .

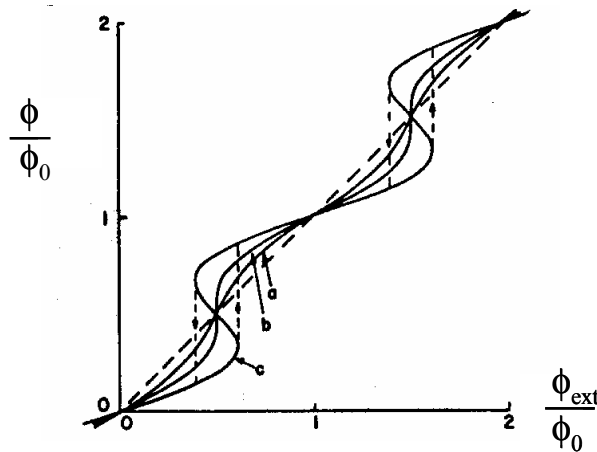


Figura 2.16: Flujo que atraviesa la espira en función del flujo aplicado para tres valores de corriente crítica Josephson  $i_0$ .

Cuando  $i_0 \leq \phi_0/2\pi L$  la función  $\phi$  es univaluada, mientras que para corrientes críticas superiores  $\phi$  es multivaluada. En este último caso, el flujo que atraviesa la espira

presenta histéresis y transiciones bruscas, como se muestra mediante las líneas discontinuas en la figura 2.16. Estas líneas discontinuas representan una transición entre dos estados cuánticos del sistema. Además, para un cierto rango de corriente crítica la transición se produce entre dos estados adyacentes, es decir, se aplica la regla de selección  $\Delta n = \pm 1$ . Es este rango el que se utiliza para detectar flujo magnético.

En un magnetómetro SQUID, la muestra se desplaza con ayuda de un motor a través de unas bobinas secundarias, en las que se induce una corriente proporcional al momento magnético de la muestra. Esta corriente se hace pasar a través de unas *bobinas de entrada* que están acopladas inductivamente al anillo SQUID y generan el flujo externo  $\phi_{\text{ext}}$  que queremos medir. Los anillos SQUID que se utilizan en los magnetómetros están diseñados para que su comportamiento frente al flujo externo sea del tipo (c) en la figura 2.16. Así, cuando la corriente supera la corriente crítica se produce una transición cuántica que conlleva un cambio de energía. En la práctica, para detectar este cambio energético en el anillo SQUID, se acopla éste también a un circuito resonante LC que oscila con una frecuencia RF (circuito tanque) y que lee los cambios que se producen en el anillo. Este circuito induce corrientes RF en el anillo SQUID (superpuestas a la corriente DC inducida por la bobina de entrada con el flujo de la muestra). En la figura 2.17 se ha representado un esquema del anillo SQUID, la bobina de entrada y el circuito tanque.

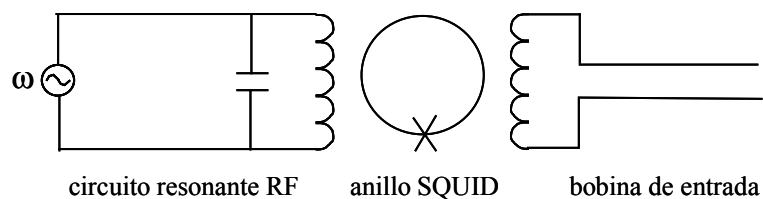


Figura 2.17: Anillo SQUID acoplado a la bobina de entrada y al circuito tanque.

El método de trabajo consiste en ajustar el circuito tanque para que el máximo de corriente que induce en el anillo exceda la corriente crítica  $i_0$ , de manera que en cada ciclo induce transiciones energéticas en el anillo. Cada vez que se produce una

transición cuántica, la impedancia efectiva del circuito tanque cambia bruscamente, reduciéndose el nivel de las oscilaciones. La reducción es temporal, ya que inmediatamente el voltaje del circuito tanque vuelve a crecer hasta alcanzar el nivel inicial, y el proceso se repite.

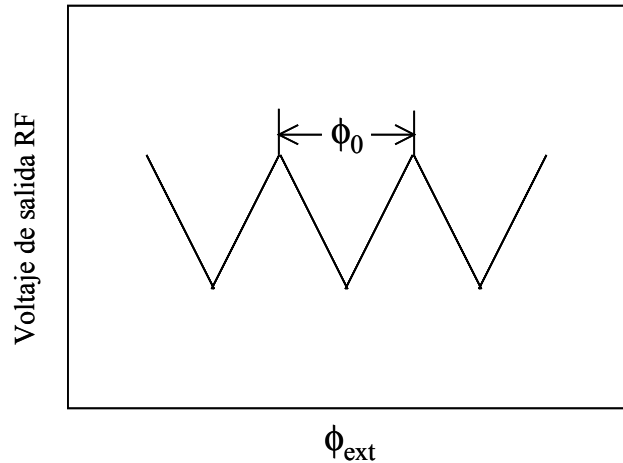


Figura 2.18: Voltaje de salida del circuito tanque en función del flujo magnético de la muestra.

El magnetómetro SQUID utilizado en este trabajo es de Quantum Design, modelo MPMS. La sensibilidad del momento magnético es de  $10^{-7}$  emu. El campo magnético está generado por una bobina superconductora que alcanza 5.5 Teslas. El rango de temperaturas en el que puede trabajar es de 1.7 a 400 K.

El tipo de medida más utilizado en este trabajo recibe el nombre de “ZFC-FC” (zero field cool- field cool). La medida consiste en lo siguiente: 1º) la muestra se enfría hasta la temperatura mínima de medida (normalmente  $T_{\min}=5$  K) en ausencia de campo magnético externo, 2º) se aplica un campo  $H$  y se registra la imanación mientras se aumenta la temperatura hasta alcanzar 300 K (la curva así obtenida se denomina curva o rama ZFC), 3º) sin quitar el campo  $H$  se vuelve a enfriar la muestra hasta  $T_{\min}$  y 4º) se registra de nuevo la imanación bajo el campo  $H$  en función de la temperatura hasta 300 K (rama FC).

## 2.4.4 Técnica Kerr

Un material ferromagnético tiene la propiedad de cambiar el estado de polarización de un haz de luz que atraviese dicho material o se refleje en él. El cambio consiste en el giro del plano de polarización. Si el haz atraviesa la muestra, el efecto recibe el nombre de Efecto Faraday, mientras que si es reflejado en su superficie se denomina Efecto Kerr.

El efecto Kerr se ha utilizado en esta memoria para visualizar la estructura de dominios magnéticos de las muestras. El ángulo  $\theta_{\text{kerr}}$  que gira el plano de polarización de la luz depende de la orientación relativa entre el plano de incidencia de la luz y la dirección de imanación de la muestra. Así, cada dominio de la muestra introduce un ángulo distinto en la luz reflejada. El análisis de la distribución de intensidades de dicho haz, asociada a la distribución de polarizaciones, permite representar los dominios magnéticos. En función de la orientación relativa entre la dirección  $\boldsymbol{\kappa}$  de la onda incidente, la dirección  $\mathbf{M}$  de la imanación y la del vector normal a la superficie de la muestra  $\mathbf{n}$ , se definen los tres tipos de dispositivos Kerr siguientes<sup>12</sup>:

- Configuración polar:  $\mathbf{M} \parallel \mathbf{n}$
- Configuración longitudinal:  $\mathbf{M} \cdot \boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{n} = 0 \Leftrightarrow \mathbf{M} \in \text{plano muestra}, \mathbf{M} \in \text{plano incidencia}$
- Configuración transversal:  $\mathbf{M} \parallel \boldsymbol{\kappa} \times \mathbf{n} \Leftrightarrow \mathbf{M} \in \text{plano muestra}, \mathbf{M} \perp \text{plano incidencia}$

A continuación se describe el dispositivo empleado en este trabajo, que se ha representado esquemáticamente en la figura 2.19.

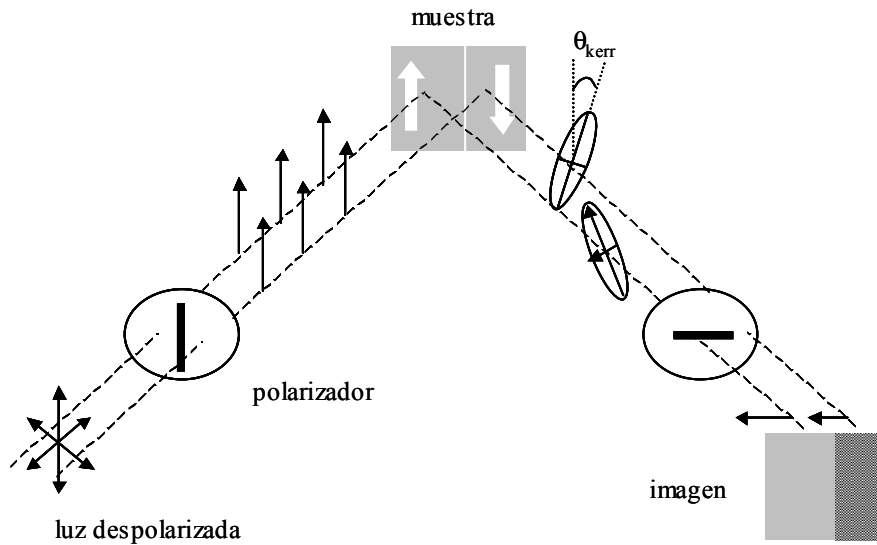


Figura 2.19: Esquema del dispositivo para visualizar dominios magnéticos mediante Efecto Kerr.

La luz procedente de una lámpara de sodio se hace pasar a través de un polarizador, de manera que cuando incide sobre la muestra su polarización es lineal y en una dirección conocida. Tras reflejarse en la superficie de la muestra, el vector del campo eléctrico  $\mathbf{E}$  ha rotado un cierto ángulo, y además aparece una pequeña componente perpendicular, por lo que la polarización ahora es elíptica. Esta luz reflejada se hace pasar por un segundo polarizador cuya dirección es perpendicular a la del primer polarizador. Con esto se consigue que los cambios de polarización se reflejen en cambios de intensidad.

La imagen después del segundo polarizador es recogida por un microscopio metalográfico que permite aumentar considerablemente la resolución de la técnica. Como el ángulo  $\theta_{\text{kerr}}$  es del orden de décimas de grado, el contraste de intensidad que se obtiene es muy débil, y además puede enmascarse con el contraste debido a la topología de la muestra. Para mejorar esta situación la imagen recogida se trata de la siguiente manera. A la imagen de dominios obtenida se le subtrae digitalmente una imagen de la misma muestra magnéticamente saturada. El único contraste que puede tener una muestra saturada es el debido a la topología, por lo que esta operación realiza el contraste magnético. Por otro lado, los métodos de preparación de las muestras

también tienen como finalidad el aumento del contraste magnético, como se explica a continuación.

### ***Preparación de las muestras***

En primer lugar, las cintas se pulen mecánicamente hasta alcanzar una rugosidad menor de 0.25  $\mu\text{m}$ . El segundo paso consiste en depositar, mediante evaporación, una capa de ZnS sobre la superficie de la cinta. La función de esta capa es aumentar el contraste Kerr actuando como lámina cuarto de onda, de la siguiente manera. Una parte de los rayos que inciden sobre la muestra se reflejan sobre la superficie de ZnS sin sufrir variación en su estado de polarización, mientras los rayos que sí atraviesan el ZnS se reflejan en la superficie ferromagnética. Estos rayos tienen una componente que conserva la polarización original, y una segunda componente, componente Kerr, con el plano de polarización rotado. Con el fin de que la componente Kerr constituya la mayor parte del haz reflejado, se escoge un espesor  $d$  de la capa de ZnS de forma que la diferencia de camino óptico entre los dos tipos de rayos sea un número impar de veces  $\lambda/4$ . De esta manera, la interferencia entre el rayo reflejado en el ZnS y la componente del rayo reflejado en la muestra que conserva la polarización original es destructiva, quedando únicamente la componente Kerr. Finalmente, queda por añadir que la resolución espacial de este sistema, que se encuentra en el *Max Planck Institut für Metallforschung* de Stuttgart, es de 1-2  $\mu\text{m}$ .

## **2.4.5 Microscopía Lorentz**

La microscopía Lorentz es un modo de trabajo del microscopio de transmisión de electrones, ya descrito en el apartado 2.3.1, que hace uso explícito del carácter magnético de la muestra. El microscopio utilizado en este trabajo fue un JEOL100-CX trabajando a 100kV que se encuentra en la Universidad de Delaware, Newark..

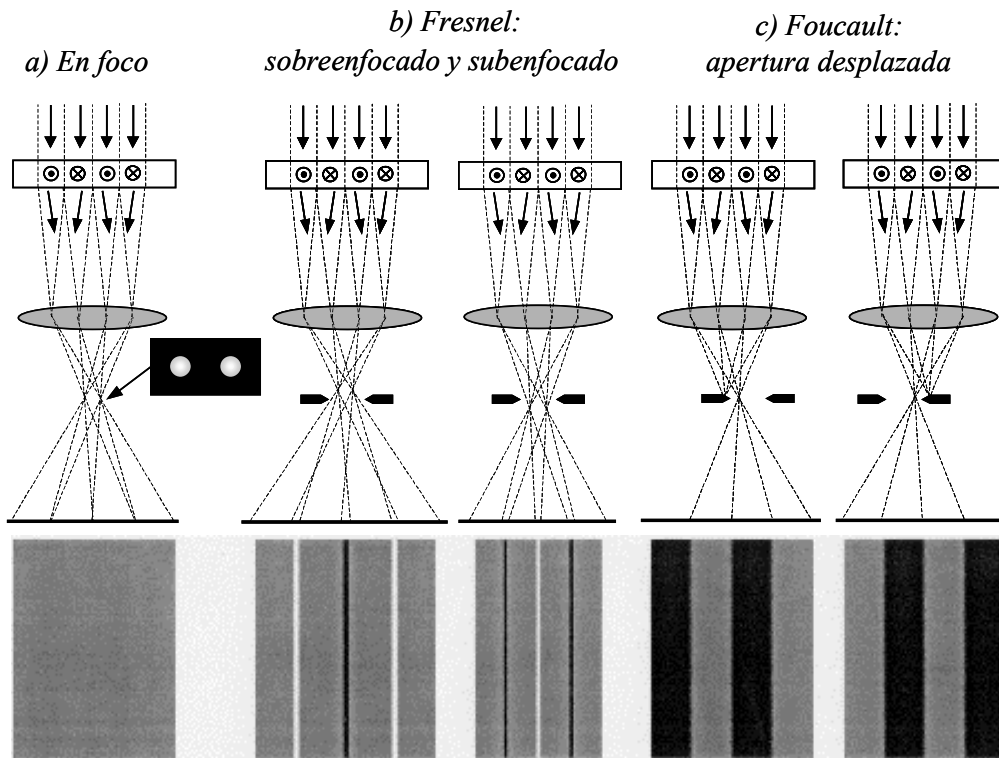


Figura 2.20: Esquemas mostrando la desviación sufrida por un haz de electrones incidiendo sobre una muestra con dos conjuntos de dominios con la imanación en el plano y separados por paredes de  $180^\circ$  (a). Los esquemas (b) y (c) muestran los modos Fresnel y Foucault de trabajo de la microscopía Lorentz.

Cuando un haz de electrones atraviesa una muestra magnética, experimenta una interacción con el campo magnético de dicha muestra,  $\vec{B}$ , a través de la fuerza de Lorentz:  $\vec{F} = e (\vec{v} \times \vec{B})$ , donde  $\vec{v}$  y  $e$  son la velocidad y la carga de los electrones. Dicha fuerza desvía a los electrones de su trayectoria un cierto ángulo que es proporcional a  $\vec{B}$  y al espesor de la muestra. Por otro lado, sólo las componentes de  $\vec{B}$  perpendiculares al haz de electrones producen desviación del haz. En la figura 2.20 se ilustra cómo se desvían los electrones que inciden sobre una muestra que contiene dos conjuntos de dominios imanados en el plano y separados por paredes de  $180^\circ$ . La desviación debida a la fuerza de Lorentz hace que cada punto del patrón de difracción se divida en dos, como se ha resaltado en el esquema (a) de la figura. Hay dos métodos para visualizar la estructura de dominios: el modo Fresnel y el modo Foucault.

En el modo Fresnel la lente objetivo se desenfoca, de manera que la imagen formada está fuera de foco (ver esquema (b) de la figura 2.20). En estas condiciones, las paredes de los dominios aparecen en la pantalla de visualización como líneas alternativamente brillantes y oscuras. Las líneas brillantes aparecen en la posición de las paredes para las que la imanación a cada lado desvía los electrones hacia la pared.

En el modo Foucault la lente objetivo se mantiene en foco, pero uno de los puntos en que se ha dividido cada punto del patrón de difracción se bloquea utilizando una apertura (ver esquema (c) de la figura 2.20). De esta manera, sólo contribuyen al contraste de la imagen los dominios que desvían los electrones en una cierta dirección.

## 2.5 Referencias

1. H. H. Liebermann, "Amorphous Metallic Alloys" ed. F. E. Luborsky, Butterworths (1983).
2. H. S. Chen, "Glassy metals", Rep. Prog. Phys. **43**, 353 (1980).
3. J. L. McNaughton y C. T. Mortimer, "Calorimetría Diferencial de Barrido", reimpresso de IRS Physical Chemistry Series 2, Vol.10, Butterworths (1975).
4. R. González, R. Pareja y C. Ballesteros, "Microscopía Electrónica", Eudema Universidad (1991).
5. D. B. Williams y C. B. Carter, "Transmisión Electron Microscopy", Plenum Press (1985).
6. A. Guinier, "X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies", Dover Publications (1994).
7. S. Chikazumi, "Physics of Ferromagnetism" p.556, Oxford Science Publications (1997).
8. R. L. Fagaly, "Superconducting magnetometers and instrumentation", Sci. Prog., Oxf. 71, 181 (1987).

9. R. Feymann, “Física” Vol.III (Mecánica Cuántica), Addison-Wesley Iberoamericana (1987).
10. M. A. Alario y J. L. Vicent, “Superconductividad”, Eudema Universidad (1991).
11. W. W. Webb, “Superconducting Quantum Magnetometers”, IEEE Trans. Mag. MAG-8, 51 (1972).
12. A. Hernando, J. M. Rojo, “Física de los materiales magnéticos”, Ed. Síntesis (2001) p.102.



**Cristalización y Propiedades Magnéticas a  
Alta Temperatura del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$**



### 3.1 Introducción: Cristalización de materiales amorfos

Las aleaciones metálicas amorfas son materiales que se encuentran en un estado metaestable, fuera del equilibrio termodinámico. Esto es debido a que el estado de desorden atómico es de mayor energía libre que el estado cristalino en el cual los átomos se encuentran ordenados espacialmente. Para reducir su energía libre, el material amorfo evoluciona hacia un estado ordenado, es decir, cristaliza. Sin embargo esta evolución es tan lenta que, en la práctica, es necesario calentar el material para que los átomos adquieran movilidad suficiente y así iniciar el proceso de cristalización. Dicho proceso lleva aparejado cambios en muchas de las propiedades del material, como por ejemplo disminución de la resistividad eléctrica, aumento de la densidad, del campo coercitivo, etc.

Estudiar el proceso de cristalización de un amorfo es interesante en sí mismo, puesto que aún quedan por entender muchos de los mecanismos microscópicos básicos que tienen lugar, pero también es interesante por las consecuencias derivadas de dicho proceso. Por un lado, este estudio nos permite conocer las condiciones en las que podemos utilizar el material sin que cristalice, cuando lo que interesa son sus propiedades físicas en estado amorfo. También puede ser muy útil entender y controlar el proceso de cristalización del material cuando éste da lugar a microestructuras difíciles de obtener directamente mediante cualquier método de fabricación<sup>1</sup>. Por último, el estudio de la cristalización de un sistema amorfo es interesante porque arroja luz sobre la estructura del amorfo, ya que es razonable pensar que los primeros productos de la cristalización están muy relacionados con la estructura atómica local, es decir, con el orden de corto alcance del amorfo<sup>2</sup>.

En general la cristalización de los vidrios metálicos tiene lugar mediante procesos de nucleación y crecimiento, y más concretamente, según uno (o varios) de los siguientes mecanismos de cristalización<sup>3</sup>:

- (a) *Cristalización polimórfica*, es la que da lugar a una única fase cristalina con la misma composición que la fase amorfa inicial.

- (b) *Cristalización primaria*, en la cual parte de la matriz amorfa cristaliza en pequeños granos de composición distinta de la de partida.
- (c) *Cristalización eutéctica*, en la que cristalizan a la vez dos fases distintas. Las dos fases se nuclean y crecen al mismo tiempo e íntimamente relacionadas. Por ejemplo, los dos cristales suelen crecer con una orientación cristalográfica mutua fija.

### 3.2 El sistema Co-B amorfo

El sistema Co-B puede prepararse en estado amorfo en un rango bastante amplio de composiciones: desde 17 a 41% en contenido atómico de boro<sup>4</sup>. Es muy apropiado para estudiar mecanismos de cristalización ya que presenta todos los tipos posibles: cristalización primaria, eutéctica y polimórfica<sup>5</sup>.

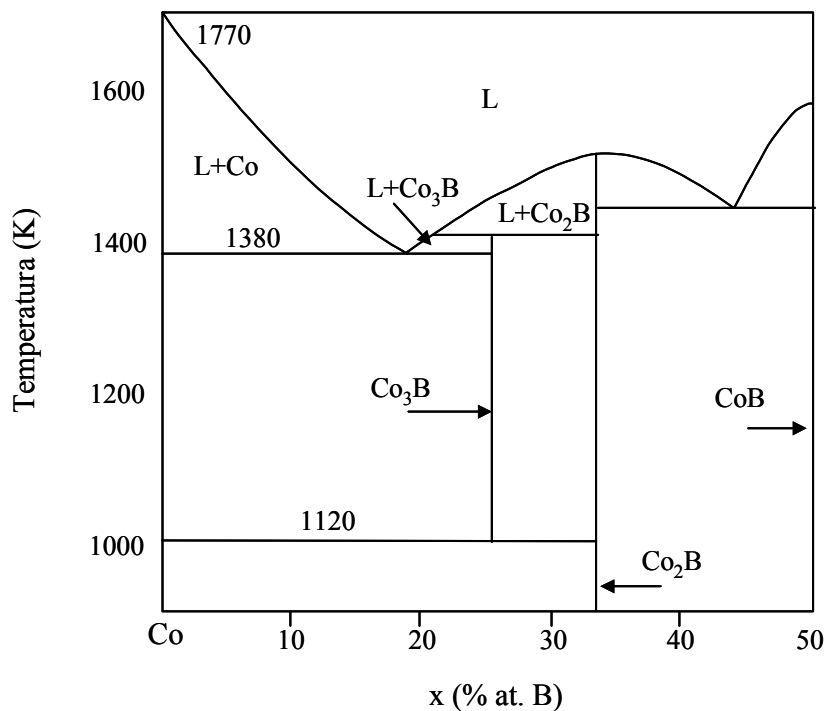


Figura 3.1: Diagrama de fases del sistema Co-B

El diagrama de fases del sistema  $Co_{1-x}B_x$  se presenta en la figura 3.1. En él aparecen todos los compuestos cristalinos de este sistema:  $Co_3B$ ,  $Co_2B$ ,  $Co$  y  $CoB$ . Este último compuesto probablemente no aparecerá durante la cristalización de las muestras aquí estudiadas, ya que está muy alejado de las composiciones  $x = 20$  y  $x = 25$ . Por la misma razón puede deducirse que los otros compuestos tienen muchas probabilidades de aparecer durante la cristalización del  $Co_{75}B_{25}$  y  $Co_{80}B_{20}$ . Otro resultado interesante que se extrae del diagrama de fases es que el compuesto intermetálico  $Co_3B$  no es estable a temperaturas inferiores a  $1120\text{ K}$ <sup>6</sup>. En condiciones de equilibrio termodinámico, cuando dicho compuesto se enfría por debajo de esta temperatura, se produce una descomposición eutéctica en las fases estables  $Co$  y  $Co_2B$ . Más adelante veremos cómo esto influye en las propiedades magnéticas de las muestras.

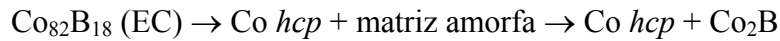
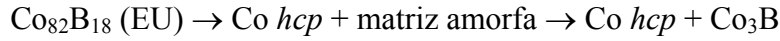
La imanación de saturación a temperatura ambiente junto con la temperatura de Curie de las fases magnéticas cristalinas de este sistema<sup>7</sup>, se presentan en la tabla 3.1 (con la excepción del  $CoB$  que es paramagnético).

	<i>Co fcc</i>	<i>Co<sub>3</sub>B</i>	<i>Co<sub>2</sub>B</i>
$M_S$ (emu/g)	164.8	99.08	67.7
$T_C$ (K)	1388	770	420

*Tabla 3.1: Imanación de saturación a 300 K y temperatura de Curie de las fases magnéticas del sistema Co-B obtenidas de la ref.7.*

Una característica importante de este sistema es la fuerte dependencia de los productos y mecanismos de cristalización con las condiciones de preparación del material amorfo, como puede ser la velocidad de enfriamiento de la aleación líquida<sup>8</sup>. Este resultado se explica generalmente postulando que las diferentes condiciones de preparación producen amorfos con distinto orden de corto alcance, que posteriormente al calentarse seguirán distintos caminos de cristalización. La consecuencia inmediata es que distintos investigadores aun trabajando con composiciones idénticas encuentran resultados muy diferentes. Por ejemplo, Hasegawa<sup>7</sup> al estudiar la composición amorfa  $Co_{75}B_{25}$  llegó a la conclusión de que este amorfo no cristaliza polimórficamente,

mientras que tanto Köster<sup>3</sup> como Brauer<sup>9</sup> sí observaron la cristalización en  $\text{Co}_3\text{B}$ . En otro estudio debido a Khan<sup>8</sup>, se fabricaron muestras de  $\text{Co}_{82}\text{B}_{18}$  con dos técnicas distintas: enfriamiento ultrarrápido (EU) y evaporación y posterior condensación del material a depositar (EC). En la primera técnica la velocidad de enfriamiento es de  $10^2$ - $10^6$  K/s, mientras que en la segunda dicha velocidad es de  $10^6$ - $10^8$  K/s. Ambas muestras cristalizan en dos etapas, pero los productos de cristalización son distintos:



No solamente las condiciones de preparación del amorfo determinan el proceso y los productos de cristalización, sino que también las condiciones de la propia cristalización, en especial la velocidad de calentamiento, juegan un papel muy importante. Pondremos aquí como ejemplo que en algunos estudios de cristalización de este sistema, se ha encontrado que aumentando el ritmo de calentamiento parte del  $\text{Co}_3\text{B}$  no cristaliza en su forma más estable, que es la ortorrómbica, sino en una forma tetragonal más inestable<sup>2,9</sup>.

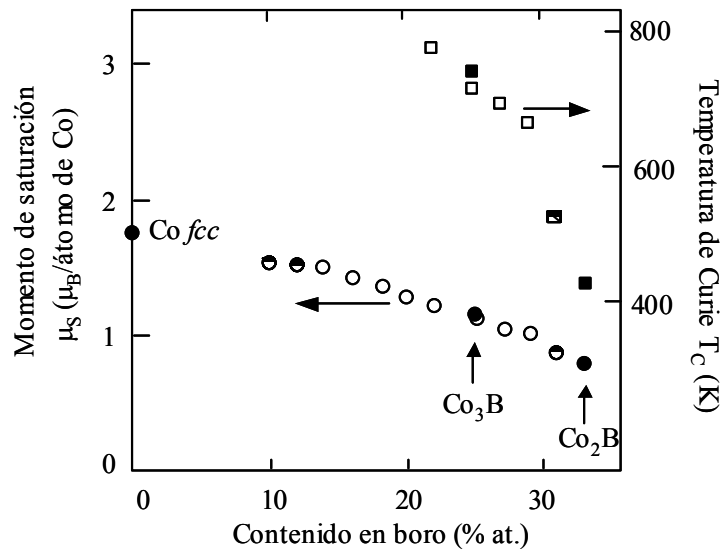


Figura 3.2: Momento magnético de saturación y temperatura de Curie en función del contenido de boro en el sistema amorfo Co-B (de R. Hasegawa). Los círculos y cuadrados llenos corresponden a las fases cristalinas. Los datos de las muestras parcialmente cristalinas se indican mediante símbolos semi-lenos.

Como es general en este tipo de sistemas binarios metal-metaloide, la temperatura de cristalización del amorfo aumenta con el porcentaje atómico de boro<sup>10</sup>. Por último, el momento magnético de saturación por átomo de cobalto,  $m_s$ , y la temperatura de Curie,  $T_c$ , de las composiciones amorfas de Co-B<sup>7</sup> se muestran en la figura 3.2. Puede observarse que tanto  $m_s$  como  $T_c$  decrecen al aumentar la concentración de boro. En la misma figura también se han representado mediante símbolos llenos los datos correspondientes a las fases cristalinas  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$ . Cabe destacar que tanto  $m_s$  como  $T_c$  de los amorfos  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  y  $\text{Co}_{66.7}\text{B}_{33.3}$  son muy similares a las de sus homólogos cristalinos  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$ , lo cual parece indicar que la interacción de canje en este sistema no depende del orden atómico de largo alcance.

### **3.3 Estudio estructural y calorimétrico de la cristalización del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$**

Las dos composiciones estudiadas en este trabajo ofrecen dos ejemplos de procesos de cristalización muy distintos. El  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  cristaliza polimórficamente en el compuesto intermetálico  $\text{Co}_3\text{B}$ . Por el contrario, el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  no cristaliza totalmente en un único proceso sino que lo va haciendo en sucesivas etapas.

En la figura 3.3 se han representado las curvas de calorimetría de las muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  partiendo del estado *as cast* y calentando a una velocidad de  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ . El pico que se observa en la muestra de  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  corresponde al único proceso que experimenta esta composición en el rango de temperaturas estudiado. Este proceso es exotérmico, y su entalpía,  $\Delta H$ , y la temperatura de máxima variación de entalpía (que llamaremos  $T_{\text{pico}}$  o “temperatura del pico”) se presentan en la tabla 3.2.

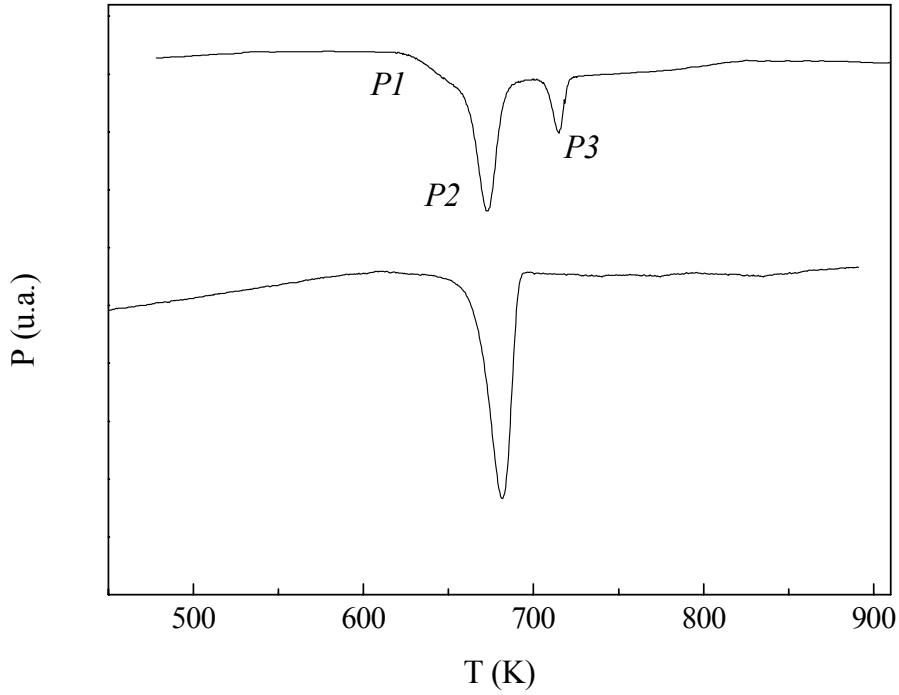


Figura 3.3: Curvas de calorimetría del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  amorfo (arriba) y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfo (debajo) obtenidas calentando a una velocidad de  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ .

		$T_{\text{pico}} \text{ (K)}$		$\Delta H \text{ (J/g)}$
$\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$	P2	668	P1+P2	75
	P3	709	P3	16
$\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$		681		100

Tabla 3.2: Temperaturas de los picos y variaciones de entalpía de los distintos procesos registrados en el DSC calentando a  $5 \text{ Kmin}^{-1}$  las muestras amorfas de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ .

Mientras que el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  experimenta un único proceso, el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  sufre tres transformaciones exotérmicas. Las dos primeras transformaciones ocurren en un intervalo de temperaturas similar, lo que da lugar a la superposición parcial de ambos picos exotérmicos. Sin embargo, es posible distinguir la existencia de dos procesos y no

uno sólo, en la asimetría del primer pico (ver figura 3.3). El pequeño hombro presente a la izquierda de un pico más agudo señala la primera transformación que tiene lugar, y que llamaremos *PI*. A la segunda y tercera transformación se les llamará *P2* y *P3*, respectivamente. En la tabla 3.2. se muestran las temperaturas de los picos, así como sus entalpías de transformación, para un barrido del calorímetro a una velocidad de calentamiento,  $r$ , de  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ . Las entalpías de los procesos *PI* y *P2* no se pueden calcular por separado, así que se calcula la suma de ambas entalpías.

### 3.3.1 El único pico de cristalización del $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ amorfo

En la figura 3.4 se han representado los diagramas de difracción de rayos X de las siguientes muestras: a)  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  *as cast*, b)  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  calentado en el DSC justo hasta después del pico y c)  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  calentado en el DSC hasta 970 K.

Puede observarse en la curva (a) de dicha figura que el material *as cast* es totalmente amorfo, al menos hasta donde permite determinar la resolución de esta técnica. Por otro lado, todos los picos de difracción del difractograma (b), correspondiente a la muestra que ha sufrido la única transformación registrada en el DSC, corresponden a  $\text{Co}_3\text{B}$  ortorrómbico ( $\text{Co}_3\text{B-ort}$ ) y no hay resto alguno de contribución amorfa. Es decir, el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfo cristaliza polimórficamente en  $\text{Co}_3\text{B}$  cuando alcanza una temperatura de alrededor de 700 K (la temperatura de cristalización depende de la velocidad de calentamiento).

Finalmente, el difractograma (c) correspondiente a una muestra calentada hasta 970 K contiene, además de los picos de difracción del  $\text{Co}_3\text{B-ort}$ , las reflexiones (111), (200), (220) y (311) del  $\text{Co fcc}$  (señaladas en la figura mediante líneas discontinuas). Los tamaños de los dominios de coherencia del  $\text{Co}_3\text{B}$  y del  $\text{Co}$  son del orden de 40 y 20 nm, respectivamente. Como hemos dicho anteriormente, el  $\text{Co}_3\text{B}$  no es estable en el rango de temperaturas que estamos estudiando, de manera que después de su formación a unos 700 K, y a medida que aumenta la temperatura, tenderá a descomponerse en  $\text{Co}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$ . La pregunta que surge inmediatamente es por qué no se detecta  $\text{Co}_2\text{B}$  en el

análisis de rayos X. Una técnica muy sensible para detectar la posible existencia de  $\text{Co}_2\text{B}$  en la muestra calentada hasta 970 K, es la medida de la imanación con la temperatura. En el apartado 3.4 se presentará dicha medida, así como todo el resto de medidas magnéticas a alta temperatura con el que se pretende completar el estudio del proceso de cristalización de las dos composiciones amorfas.

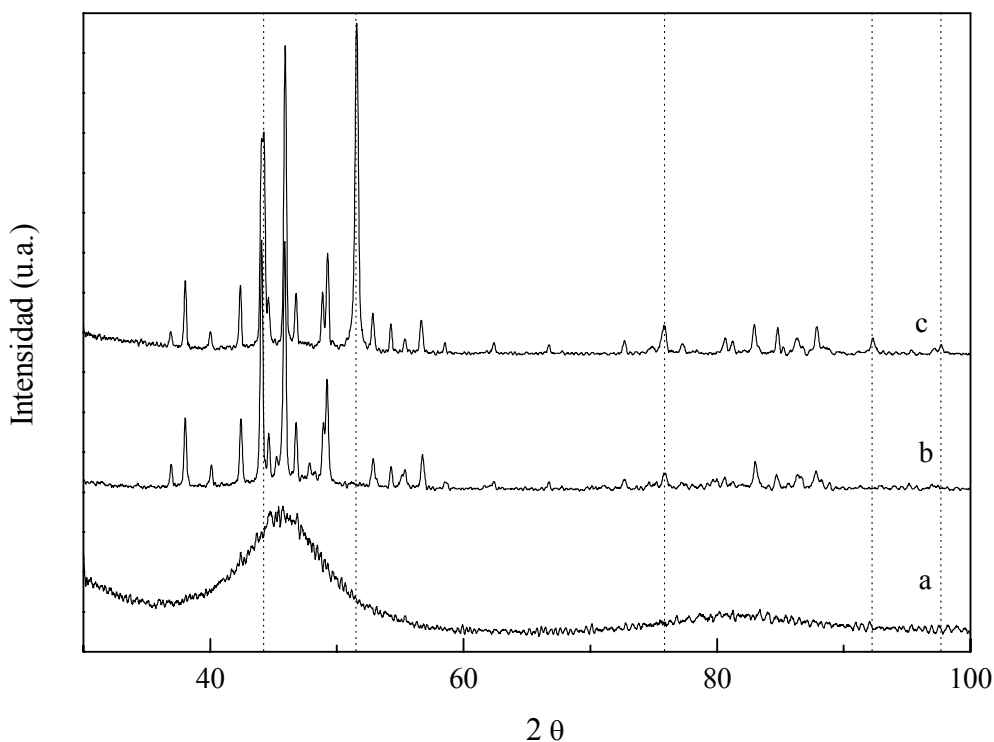


Figura 3.4: Diagramas de difracción, a temperatura ambiente, de las muestras: a)  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  as cast, b)  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  calentado hasta después del pico del DSC y c)  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  calentado hasta 970 K. Las líneas discontinuas señalan las posiciones de las reflexiones del Co fcc.

### 3.3.2 Las tres transformaciones del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ amorfo

Como ya se vio en el DSC de la figura 3.3, el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  cristaliza en tres etapas. Con el fin de analizar en mayor detalle las características de estas tres transformaciones se realizaron en primer lugar barridos en temperatura variando la velocidad de calentamiento. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 3.5, en la que se observa

claramente cómo la temperatura de los picos aumenta al crecer la velocidad de calentamiento y las entalpías de transformación también varían fuertemente.

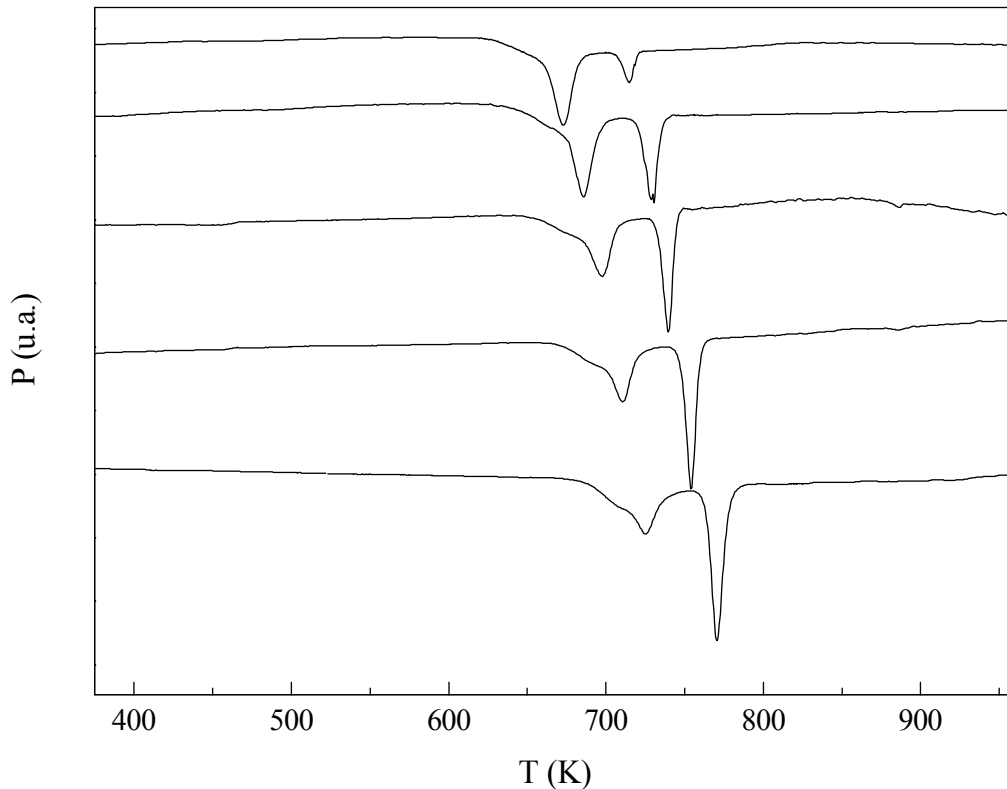


Figura 3.5: Curvas de calorimetría del  $Co_{80}B_{20}$  obtenidas con distintas velocidades de calentamiento, en orden descendente, de 5, 10, 20, 40 y 80  $Kmin^{-1}$ .

La dependencia de  $\Delta H$  y  $T_{pico}$  con la velocidad de calentamiento se muestra en detalle en las figuras 3.6 y 3.7 respectivamente (puntos sólidos). La variación de entalpía conjunta de las transformaciones  $P1$  y  $P2$  disminuye al aumentar la velocidad de calentamiento, mientras que la de la transformación  $P3$  aumenta.

La temperatura de los picos aumenta con la velocidad de calentamiento, que es lo usual en los procesos activados térmicamente, como es el de cristalización. Este resultado se puede explicar cualitativamente como sigue a continuación. La cristalización es la evolución de un sistema metaestable desordenado hacia un sistema ordenado. Dicha evolución requiere una cierta movilidad de los átomos, que tienen que reorganizarse espacialmente para construir la estructura cristalina. Así, el proceso de

cristalización encuentra obstáculos: debido a las interacciones con sus vecinos, los átomos no pueden moverse libremente por el material. Por tanto, aunque el estado final es de menor energía, el sistema tiene que atravesar estados intermedios que tienen mayor energía que el estado inicial. El tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio, es decir, en cristalizar, suele recibir el nombre de *tiempo de relajación*,  $\tau$ . Como las barreras energéticas para el movimiento atómico pueden superarse térmicamente, cuanto mayor sea la temperatura del sistema más rápidamente podrá realizarse el proceso de cristalización. En conclusión, *el tiempo de relajación disminuye al aumentar la temperatura*.

De los resultados de calorimetría se obtiene la temperatura  $T^x$  a la que cristaliza una muestra calentada a una cierta velocidad de calentamiento  $r$ . Aunque en el calorímetro la muestra es calentada continuamente, hacemos la siguiente aproximación: suponemos que las condiciones de cristalización corresponden a recocer la muestra un tiempo  $t = 1/r$  a la temperatura  $T^x$ . El tiempo de relajación en la temperatura de cristalización será igual (o menor) que el tiempo de recocido, de manera que para dos velocidades de calentamiento distintas:

$$t_1 = \frac{1}{r_1} = \tau(T^x_1)$$

$$t_2 = \frac{1}{r_2} = \tau(T^x_2)$$

Si  $r_1 < r_2$  entonces  $\tau(T^x_1) > \tau(T^x_2)$  y por tanto  $T^x_1 < T^x_2$ , ya que como hemos discutido arriba,  $\tau$  disminuye al aumentar la temperatura.

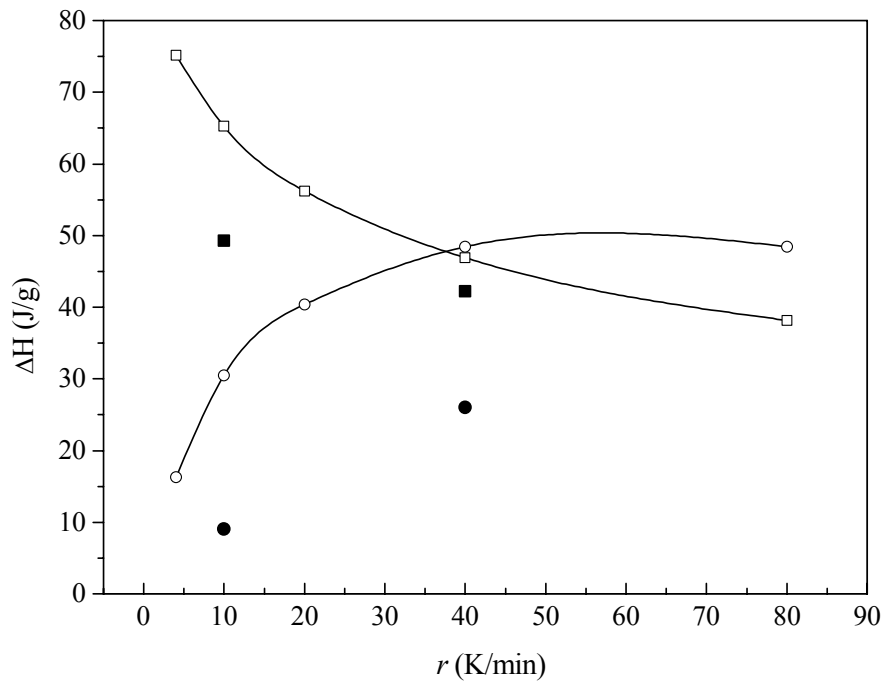


Figura 3.6: Dependencia de la variación de entalpía de las transformaciones (P1+P2) (cuadrados vacíos) y P3 (círculos vacíos) del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast con la velocidad de calentamiento. Los símbolos llenos corresponden a  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido previamente 60 min a 603 K.

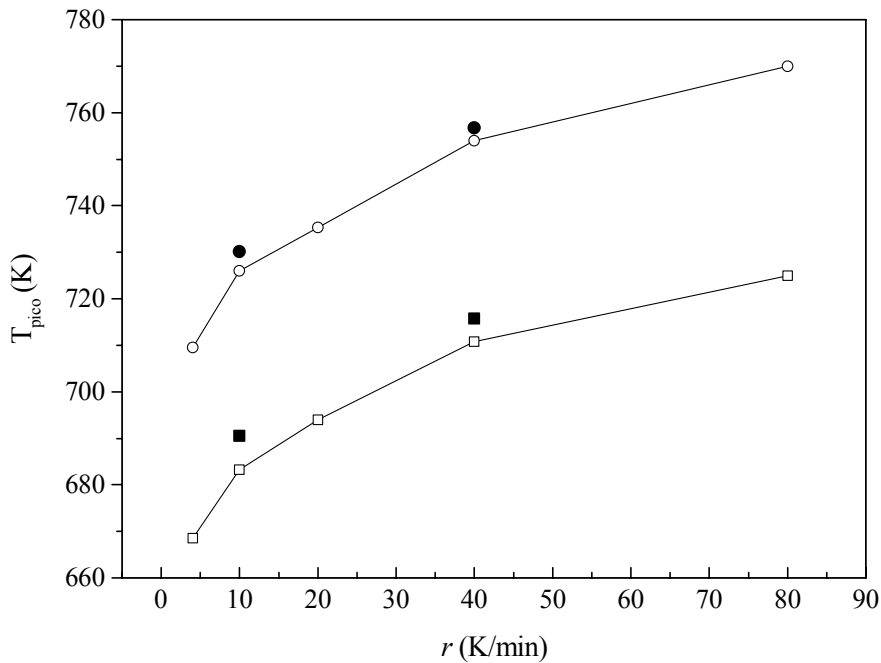


Figura 3.7: Dependencia de la temperatura del pico de las transformaciones (P1+P2) (cuadrados vacíos) y P3 (círculos vacíos) del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast con la velocidad de calentamiento. Los símbolos llenos corresponden a  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido previamente 60 min a 603 K.

El siguiente tipo de estudio realizado consistió en recocer la muestra a temperaturas muy bajas y a continuación analizarla en el calorímetro. De hecho, lo que se perseguía era separar la transformación  $P1$  de la  $P2$ , para lo cual se realizaron tratamientos en el DSC de tipo isoterma a temperaturas inferiores a la temperatura a la cual comienza el proceso  $P1$  (623 K para  $r = 5 \text{ Kmin}^{-1}$ ). De esta manera, calentando el material a 603 K durante 1 hora se consigue desarrollar el proceso  $P1$  (o parte de él) pero no el proceso  $P2$ . Si después de someter la muestra a este tratamiento isotérmico se le hace un DSC en el modo de barrido normal, se obtiene una curva en la que ha desaparecido el hombro del primer pico, como se observa en la figura 3.8. En dicha figura también puede observarse que después del recocido la entalpía del pico  $P2$  disminuye solo ligeramente, mientras que la entalpía del pico  $P3$  se reduce drásticamente. Este resultado se aprecia mejor en las figuras 3.6 y 3.7, donde con símbolos llenos se han representado  $\Delta H$  y  $T_{\text{pico}}$  para distintas velocidades de calentamiento en las muestras recocidas previamente a 603 K durante 60 min. La entalpía de  $P1+P2$  se ha reducido levemente, en parte debido a la desaparición más o menos completa del proceso  $P1$  después del recocido. Sin embargo, la reducción de  $\Delta H$  en  $P3$  es más drástica e indica la existencia de una relación entre este proceso y el proceso  $P1$ , cuyas características se comentarán más adelante.

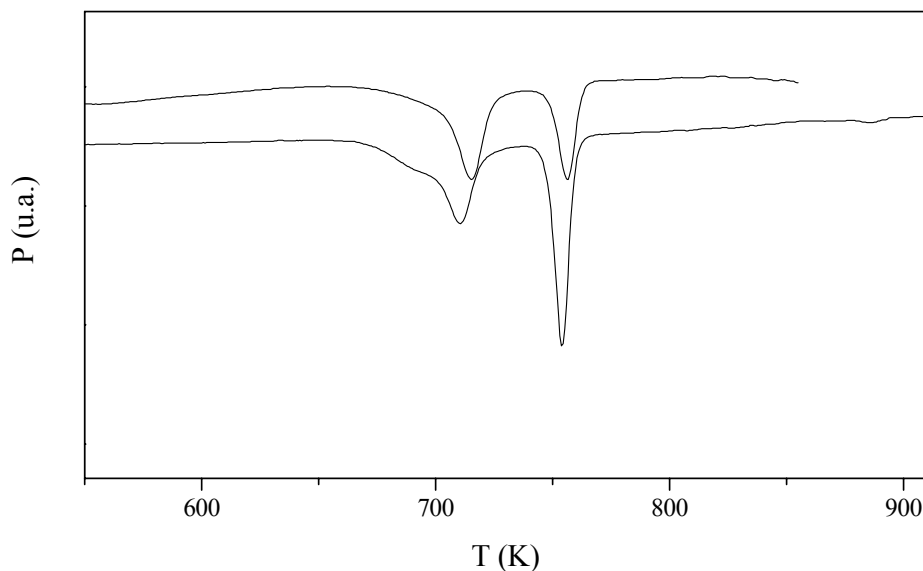


Figura 3.8: Curvas de calorimetría medidas a  $40 \text{ Kmin}^{-1}$  del  $Co_{80}B_{20}$  as cast (abajo) y del  $Co_{80}B_{20}$  recocido 30 min a 603 K (arriba).

En conclusión, a través de las medidas de calorimetría se comprobó que la transformación *P1* del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* se desarrolla total o parcialmente mediante un recocido a temperaturas comprendidas entre 603 y 623 K. De manera que una muestra tratada con estas condiciones se utilizará para estudiar la transformación *P1*, y muestras calentadas en el DSC hasta después del segundo y tercer pico se utilizarán para estudiar *P2* y *P3* respectivamente.

### 3.3.2.1 Primera transformación del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$

El primer paso en la desvitrificación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  amorfo consiste en una cristalización primaria de cobalto. Las figuras 3.9 y 3.10 son imágenes TEM de dos muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocidas a 603 y 623 K, respectivamente.

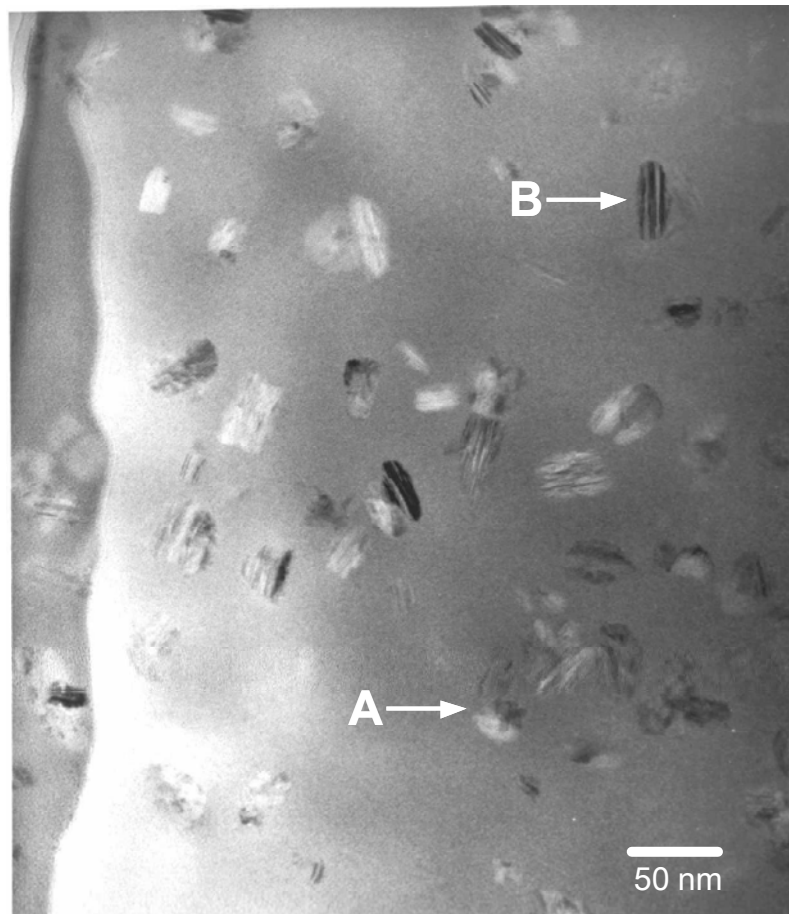


Figura 3.9: Imagen TEM de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K.

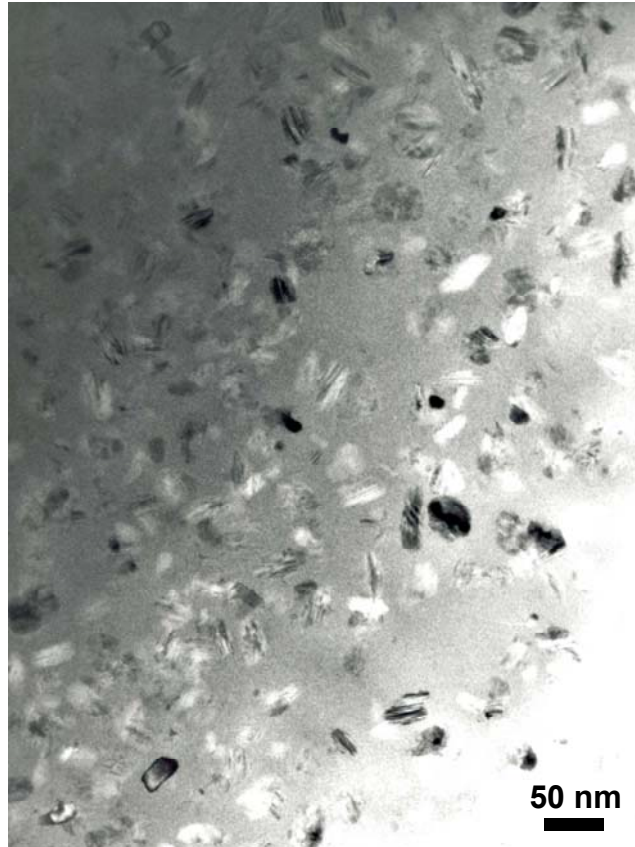


Figura 3.10: Imagen TEM de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623 K

En ambas figuras se aprecia claramente la estructura nanocristalina de la muestra: granos de tamaño nanométrico dispersos en una matriz amorfa. El diagrama de difracción de la muestra recocida a 603 K se presenta en la figura 3.11. En dicho diagrama se puede distinguir un anillo ancho y difuso correspondiente a la matriz amorfa, y además unos puntos de difracción correspondientes a *Co fcc* y *Co hcp*. Estos puntos se han identificado como las reflexiones (111), (220) y (311) del *Co fcc* y las reflexiones (100), (101), (002) y (112) del *Co hcp*.

En la imagen de la figura 3.9, se puede distinguir la presencia de dos tipos de granos. Por un lado hay granos redondos y sin ningún tipo de estructura interna, señalados en la figura con la letra A. El otro tipo de granos, señalados con una B, tienen forma elíptica y unas bandas claras y oscuras en su interior. Un estudio de estos granos utilizando TEM de alta resolución nos permitió caracterizarlos en detalle. Se encontró que algunos granos redondos son *Co fcc* y otros granos redondos son *Co hcp*, y ambos

poseen una estructura bastante perfecta y libre de defectos. En la figura 3.12 se muestran imágenes de alta resolución de dos de estos granos redondos del tipo A.

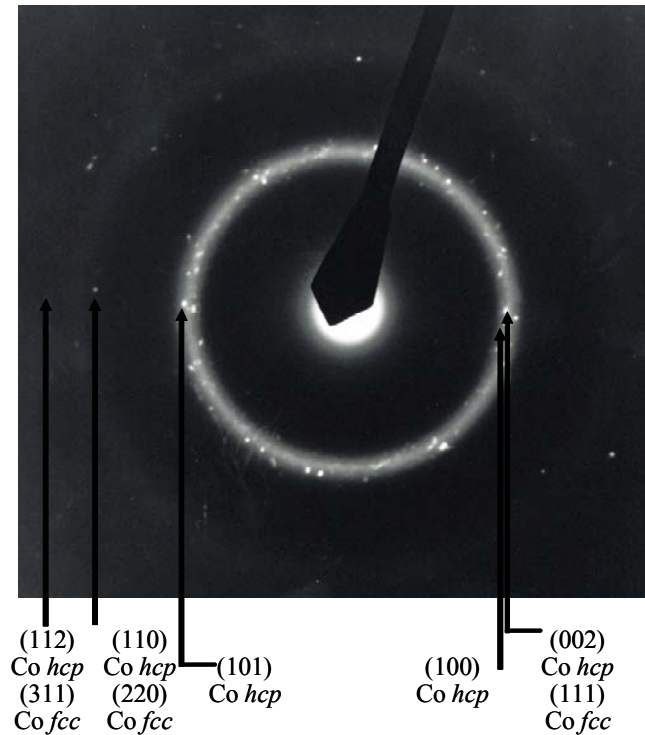


Figura 3.11: Diagrama de difracción del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K.

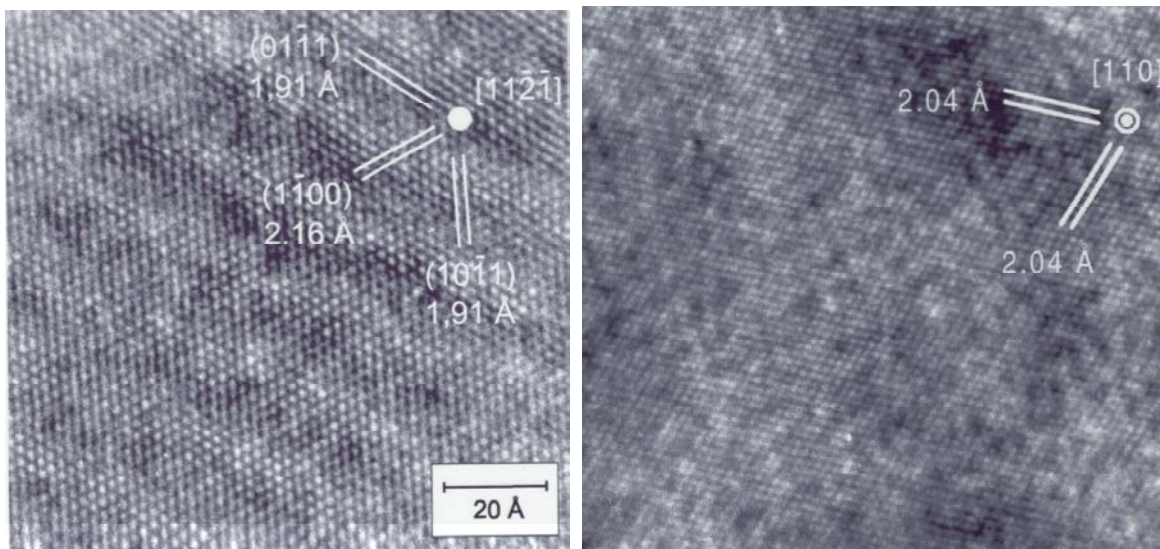


Figura 3.12: Imagen TEM de alta resolución de un grano redondo de cobalto con estructura hexagonal (izquierda) y cúbica (derecha).

El grano de la figura 3.12a presenta orden hexagonal, y en él se han identificado los planos del Co *hcp* ( $01\bar{1}1$ ) y ( $10\bar{1}1$ ) cuya distancia interplanar es 1.91 Å, y el plano ( $1\bar{1}00$ ) con una distancia interplanar de 2.16 Å. En el caso del grano de la figura 3.12b, la estructura es cúbica y muestra los planos (111) a lo largo de la dirección [110]. La distancia interplanar y el ángulo formado por los planos (111) es 2.04 Å y 70.5°, respectivamente, correspondientes al Co *fcc*.

En cambio, el otro tipo de grano, los granos con forma elíptica (señalados con la letra B en la figura 3.9), tiene una estructura cristalográfica muy peculiar e interesante. Su característica morfológica fundamental es una distribución interna en bandas clarooscurecidas. La figura 3.13 es una imagen de alta resolución de dos de estos granos. Por analogía con la figura 3.12b, la orientación en dos direcciones [111] que forman entre sí un ángulo de 70.5° apunta a la simetría *fcc*.

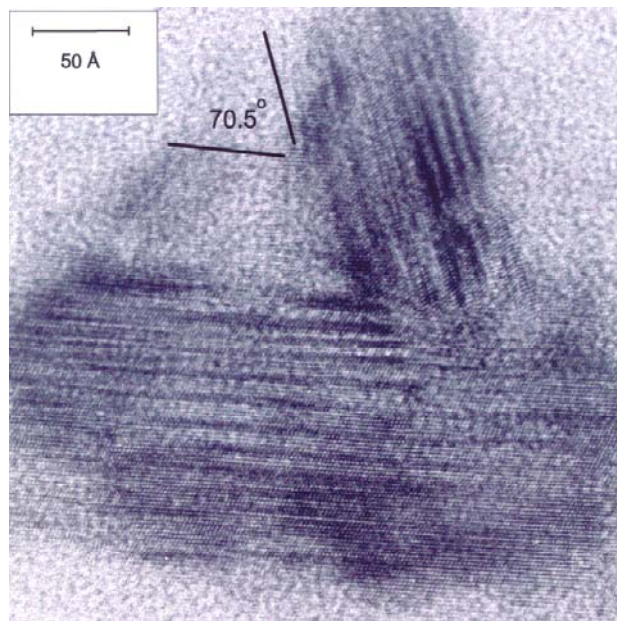


Figura 3.13: Imagen TEM de alta resolución de un grano elíptico.

También se aprecia en esta figura que las bandas están originadas por un tipo de defecto llamado *defecto de apilamiento* que produce un cambio local en la simetría. Estos granos consisten en grupos de 4 o 5 planos atómicos apilados según la secuencia *fcc* (ABCABC...) y separados entre sí por un defecto de apilamiento. Recordemos que

un defecto de apilamiento en los planos (111) de una estructura *fcc* produce localmente un orden de tipo *hcp* (ABAB...). De manera que los granos elípticos son de hecho una mezcla entre *Co fcc* y *Co hcp*, con mayor porcentaje en volumen de *fcc*.

### ***La transformación alotrópica del cobalto***

La estructura cristalográfica del cobalto a temperatura ambiente es la hexagonal compacta *hcp*, mientras que la cúbica centrada en caras *fcc* es la estructura estable a temperaturas altas. La transformación de fase entre una y otra estructura se engloba dentro de las transformaciones denominadas martensíticas. En condiciones de equilibrio dicha transformación de fase tiene lugar a unos 740 K. Sin embargo, la temperatura de transición puede variar bastante debido al carácter remiso o perezoso de esta transformación, atribuido generalmente a que la diferencia de energía libre entre ambas estructuras  $\Delta F_{hcp-fcc}$  no es muy grande. Teniendo en cuenta lo comentado un poco más arriba sobre el papel que juegan los defectos de apilamiento en las estructuras *fcc* y *hcp*, se puede estimar  $\Delta F_{hcp-fcc}$  aproximándola a la energía almacenada en un defecto de apilamiento. En el Co la energía de estos defectos es bastante pequeña: del orden de 20 erg/cm<sup>2</sup>, según Heidenreich y Shockley<sup>11</sup>. Este valor tan bajo confirma además un resultado de Seeger<sup>12</sup> según el cual la energía de enlace del Co se debe fundamentalmente a la interacción direccional de los electrones *d*, lo que implica que la energía de los defectos de apilamiento debe ser pequeña.

Es bastante frecuente encontrar cobalto *fcc* a temperatura ambiente, sobre todo cuando el tamaño de grano es muy pequeño o cuando el cobalto ha sido sometido a deformaciones plásticas y tensiones. Este hecho se explica en parte por la característica ya comentada: la pequeña diferencia de energía libre implicada en el cambio estructural del Co. Pero también se ha buscado una explicación directamente relacionada con el mecanismo microscópico que rige la transformación. Aunque se han propuesto varios mecanismos, el más aceptado es el que postula que la transformación tiene lugar mediante el movimiento de dislocaciones creadas en los planos (111), entre dos de las cuales existe un defecto de apilamiento. El problema de la enorme influencia de los defectos sobre la transformación alotrópica del Co ha sido estudiado por muchos

autores<sup>13,14,15</sup>. En estos trabajos los defectos, que son principalmente *defectos de apilamiento*, se introducen en el Co mediante deformación plástica o mediante aleado mecánico, y en algunos casos se ha observado que la transformación de fase tiene lugar a temperatura ambiente debido a la acumulación de defectos.

La existencia de dos tipos de granos de cobalto en las muestras nanocristalizadas de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  parece indicar que hay dos orígenes distintos para la formación de estos granos. Los granos alargados y llenos de defectos pueden haber crecido a partir de pequeños núcleos de Co formados durante el proceso de fabricación. Debido a que el *melt-spinning* es una técnica de fabricación que genera una gran cantidad de tensiones en el material, estos hipotéticos núcleos de Co estarían bastante deformados. El crecimiento posterior de los mismos, durante el recocido del material, podría dar lugar a la estructura tan distorsionada presente en los granos elípticos. Por otro lado, los granos redondos pueden haber no sólo crecido sino también nucleado durante el recocido del material, es decir, a una temperatura de unos 600 K. A esta temperatura se favorece que los procesos de nucleación y crecimiento del cristal den lugar a una estructura mucho más perfecta y libre de defectos.

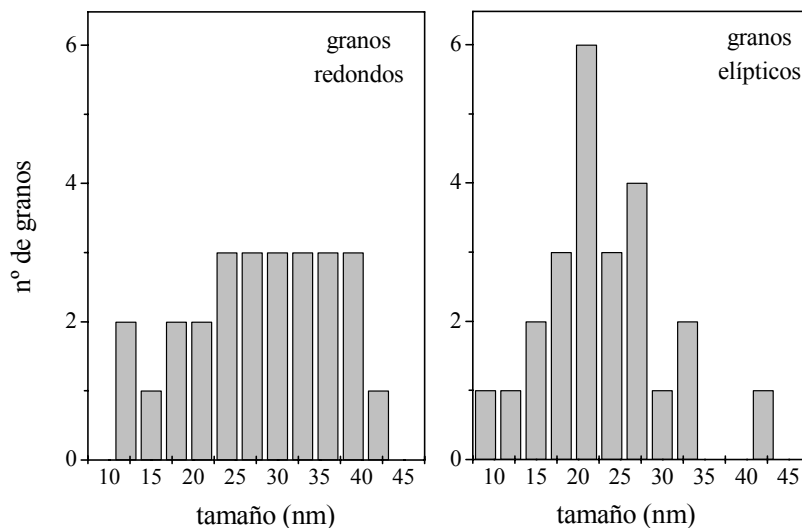


Figura 3.14: Histogramas de tamaños de granos para los dos tipos de granos de cobalto presentes en una muestra de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocida a 603 K.

El hecho de que la distribución de tamaños de grano tenga perfiles distintos para los granos redondos y para los elípticos constituye otro resultado que afianza la hipótesis de dos orígenes distintos para los granos de Co. En la figura 3.14 se muestran los histogramas de tamaños de grano de una muestra de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocida a 603 K distinguiendo entre los dos tipos de granos, elípticos y redondos. El tamaño de los granos se obtiene midiendo sobre la fotografía cada grano a lo largo de dos ejes perpendiculares y promediando. Los histogramas de esta figura corresponden a una sola imagen de TEM, pero se muestra como ejemplo ya que todos los histogramas obtenidos de distintas fotografías dieron resultados análogos. La distribución de tamaño de los granos elípticos tiene un máximo muy pronunciado entorno a 24 nm. Sin embargo la distribución de los granos redondos es muy distinta ya que no presenta un máximo definido, sino que hay aproximadamente el mismo número de granos con tamaños comprendidos entre 10 y 40 nm.

Finalmente, el estudio estructural mediante difracción de rayos X de las muestras nanocristalizadas también ha aportado resultados interesantes. En la figura 3.15 se muestran los diagramas de difracción de rayos X de la muestra *as cast*, y de las muestras recocidas a 603 y 623 K. Asimismo se han representado las posiciones e intensidades relativas de las reflexiones del Co *fcc* y del Co *hcp*, mediante líneas discontinuas y punteadas, respectivamente. En las dos muestras recocidas aparecen, superpuestos al halo amorfo, tres picos de difracción anchos pero claramente definidos, y un pequeño hombro señalado mediante una flecha. A pesar de que la reflexión más intensa del Co *hcp*, la (101), no aparece en los difractogramas, la presencia del Co hexagonal en las muestras se manifiesta en el hombro señalado por la flecha (la reflexión (100)) y en el pico 3. Este pico consiste en realidad en dos picos: uno coincidente con la reflexión (311) del Co *fcc* y el otro con la (112) del Co *hcp*. En el pico 2 también se superponen dos reflexiones del Co *fcc* y *hcp*, pero en este caso no aparece desdoblado debido a que son prácticamente coincidentes. El caso más peculiar es el del pico 1, la reflexión más intensa de las presentes. En el difractograma (b) este pico se encuentra centrado casi exactamente en el ángulo intermedio entre la reflexión (111) del Co *fcc* y la (200) del Co *hcp*, y no presenta desdoblamiento, es decir, es un único pico. Sin embargo, en el difractograma (c) sí que se resuelven dos picos: uno

centrado en la reflexión (111) del Co *fcc* y el otro desplazado hacia la (002) del Co *hcp* pero no tanto como en el difractograma (b). Este pico debe tener contribuciones de ambas formas cristalográficas del Co, pero sobre todo del Co *fcc*, que es mucho más intensa en este ángulo de Bragg. Sin embargo, el enorme desplazamiento del pico desde el ángulo correspondiente al (111) del Co *fcc* hacia ángulos mayores sugiere que la principal contribución proviene de los granos de Co de tipo B descritos anteriormente. Estos granos se caracterizan por una alta densidad de defectos de apilamiento en los planos (111) de la estructura cúbica, lo que explica que se produzca el desplazamiento del pico de difracción (111) y que las demás reflexiones cúbicas, la (220) y la (311), no estén desplazadas.

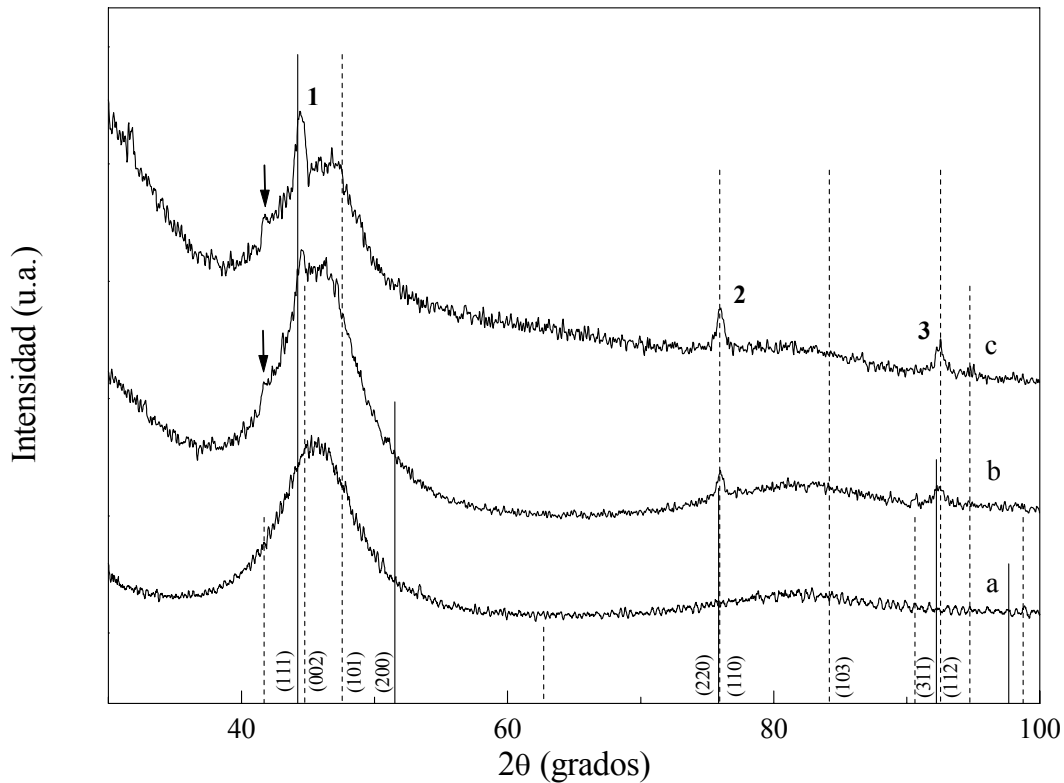
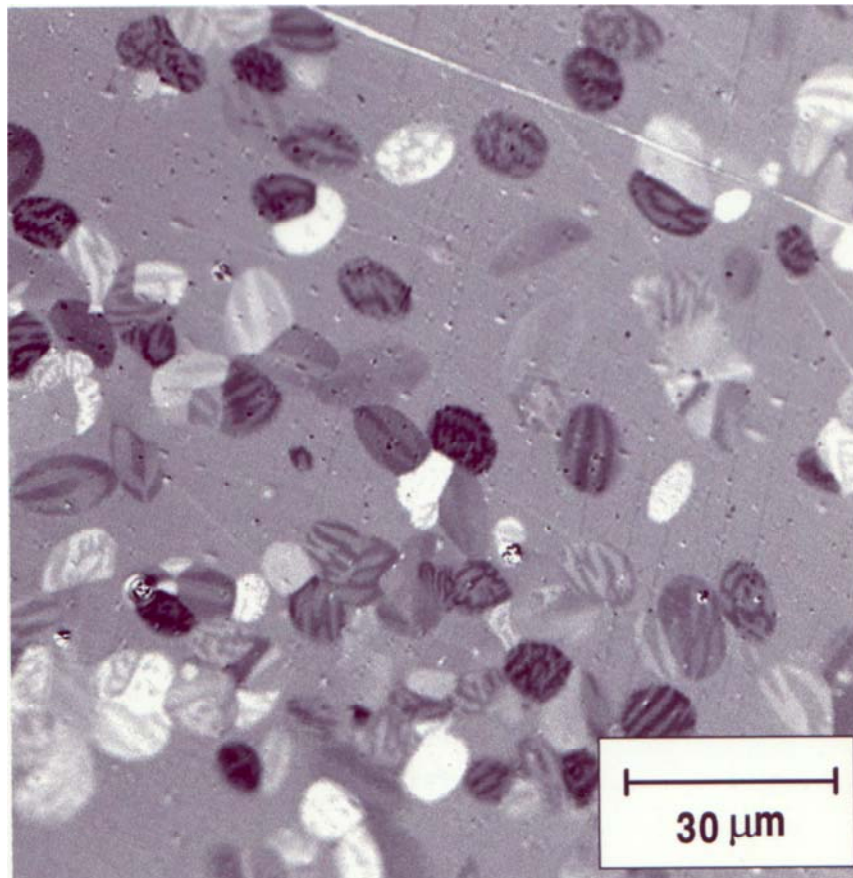


Figura 3.15: Diagramas de difracción, a temperatura ambiente, de las muestras: a)  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast, b)  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K y c)  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623 K. La línea continua señala las reflexiones del Co *fcc* y la línea discontinua las del Co *hcp*.

### 3.3.2.2 Segunda transformación del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$

Durante la transformación *P2* se produce la precipitación de granos de  $\text{Co}_3\text{B-ort}$ . Sin embargo, no toda la fase amorfa que quedaba después de la cristalización primaria de Co (transformación *P1*) se ve afectada en esta segunda transformación, lo cual es un resultado algo sorprendente si tenemos en cuenta la sencillez de este sistema, al menos en cuanto a número de especies atómicas distintas se refiere.



*Figura 3.16: Imagen de efecto Kerr de la muestra  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  P2. Los granos de  $\text{Co}_3\text{B}$  dispersos en la matriz amorfa se reconocen por la estructura de dominios.*

Por lo tanto, en esta etapa el material está formado por 3 fases: las partículas con forma elíptica de  $\text{Co}_3\text{B}$ , la matriz amorfa rodeando dichas partículas, y los nanogranos de cobalto previamente cristalizados inmersos en la matriz amorfa. El patrón de difracción TEM de esta parte amorfa residual consiste en el característico halo amorfo

más las reflexiones del Co *fcc* y *hcp* ya encontradas en las muestras *P1*. A partir de las imágenes TEM de esta región se detectó que en esta etapa los granos de Co primarios han crecido hasta alcanzar un tamaño medio de 29 nm.

La forma y tamaño de las partículas de  $\text{Co}_3\text{B}$  se determinaron mediante efecto Kerr magneto-óptico<sup>16</sup>. En la figura 3.16 se muestra una imagen obtenida mediante esta técnica en la que se aprecia que los granos de  $\text{Co}_3\text{B}$  tienen forma elipsoidal y con dominios magnéticos alargados, predominantemente en la dirección del eje mayor del elipsoide. La anchura de los dominios, unas 2  $\mu\text{m}$  de media, corresponde a un material magnéticamente duro. El tamaño de los granos oscila entre 1.5 y 10  $\mu\text{m}$ , con un valor medio de 7.6  $\mu\text{m}$ .

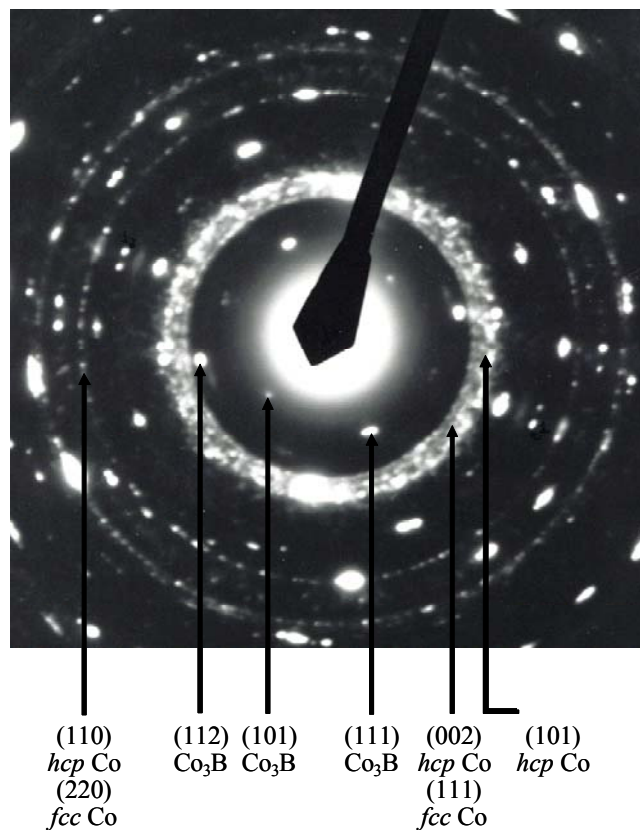


Figura 3.17: Patrón de difracción de un solo grano de  $\text{Co}_3\text{B}$  con inclusiones de Co correspondiente a la muestra  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *P2* (recocido hasta después del segundo pico).

Por otro lado, el patrón de difracción de un solo grano de  $\text{Co}_3\text{B}$  (obtenido haciendo el tamaño del spot del haz de electrones más pequeño que el tamaño del grano) muestra, además de las reflexiones (112), (101) y (111) del  $\text{Co}_3\text{B}$ , las mismas reflexiones del cobalto *fcc* y *hcp* de la muestra *P1* (ver figura 3.17). Esto podría significar que *P2* no es una simple cristalización de  $\text{Co}_3\text{B}$  sino una cristalización eutéctica de Co y  $\text{Co}_3\text{B}$ , en la que ambas estructuras han crecido coherentemente. De todas formas, no se puede descartar que este Co embebido en el  $\text{Co}_3\text{B}$  sea el Co nanocrystalino producido en *P1* y que es atrapado en el interior de las enormes partículas de  $\text{Co}_3\text{B}$  durante su formación.

En la figura 3.18 se muestra el diagrama de difracción de rayos X de la muestra *P2* junto con las posiciones e intensidades relativas del  $\text{Co}_3\text{B}$ , Co *fcc* y Co *hcp*. Este diagrama consiste básicamente en un halo amorfo sobre el que se superponen los picos del  $\text{Co}_3\text{B}$ , cuya intensidad es claramente superior a la del Co. De hecho, ya no es posible distinguir ninguna reflexión del Co *fcc*, y únicamente se distingue la (100) del Co *hcp* en forma de pico muy ancho.

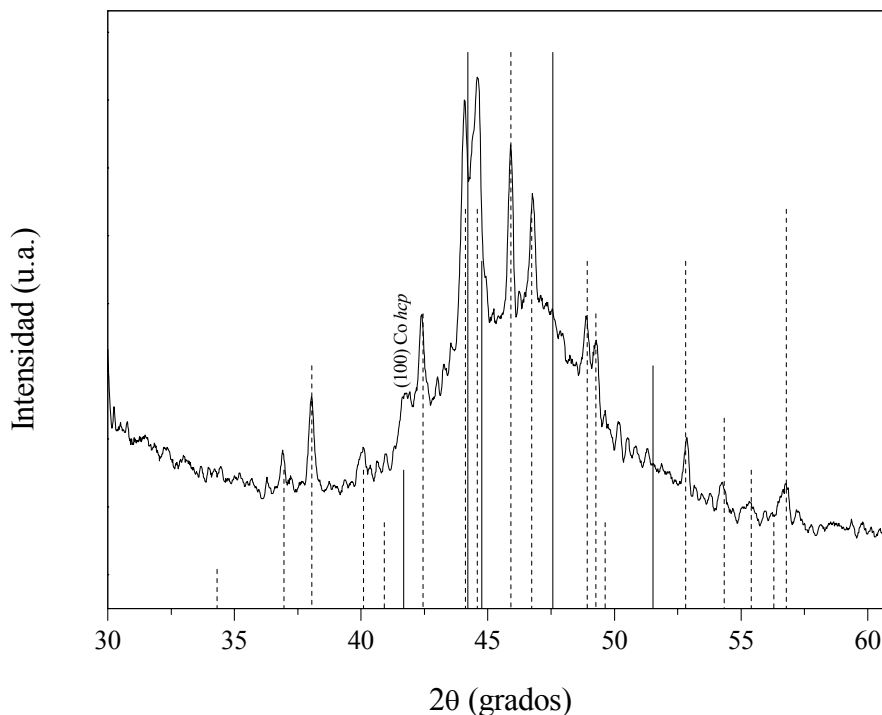


Figura 3.18: Diagrama de difracción a temperatura ambiente de la muestra *P2*. Las líneas discontinuas señalan las reflexiones del  $\text{Co}_3\text{B}$  y las líneas punteadas las del Co *fcc* y *hcp*.

### 3.3.2.3 Tercera transformación del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$

En la tercera y última transformación registrada en el DSC tienen lugar importantes cambios en la microestructura que sin embargo son bastante difíciles de detectar mediante difracción de rayos X. En la figura 3.22 se muestra el diagrama de difracción de la muestra *P3* junto con el de la muestra *P2*, con el fin de compararlos. En primer lugar llama la atención su similitud. Puede advertirse que la muestra *P3* presenta los mismos picos del  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co hcp}$  que la muestra *P2*, aunque el halo amorfo presente en el espectro de la muestra *P2* ha disminuido. Además, en la muestra *P3* aparecen unos picos nuevos, muy pequeños y difíciles de distinguir, que corresponden probablemente a  $\text{Co}_2\text{B}$ .

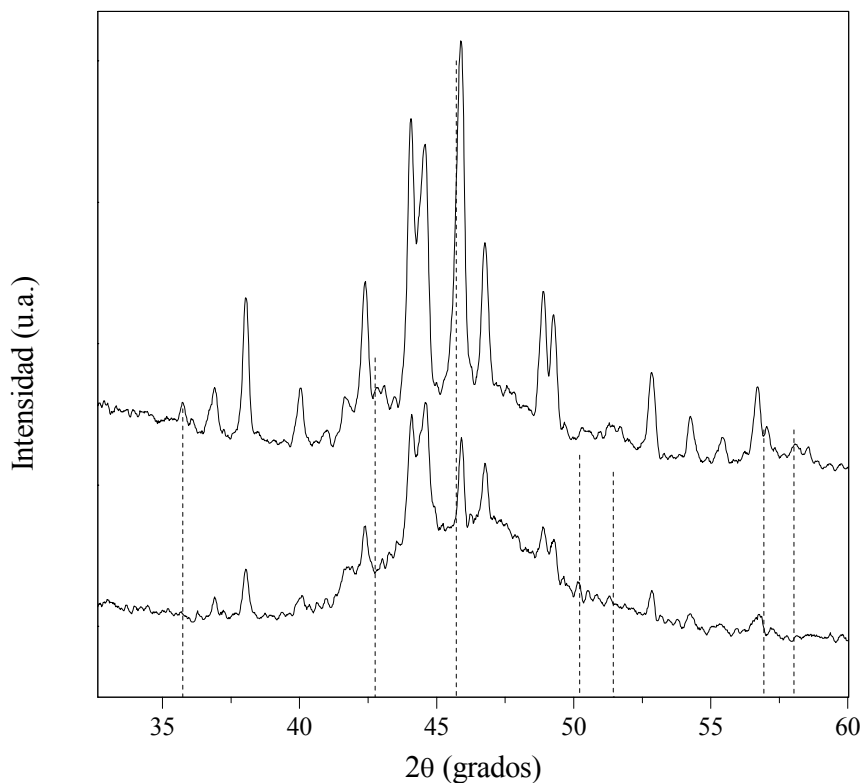
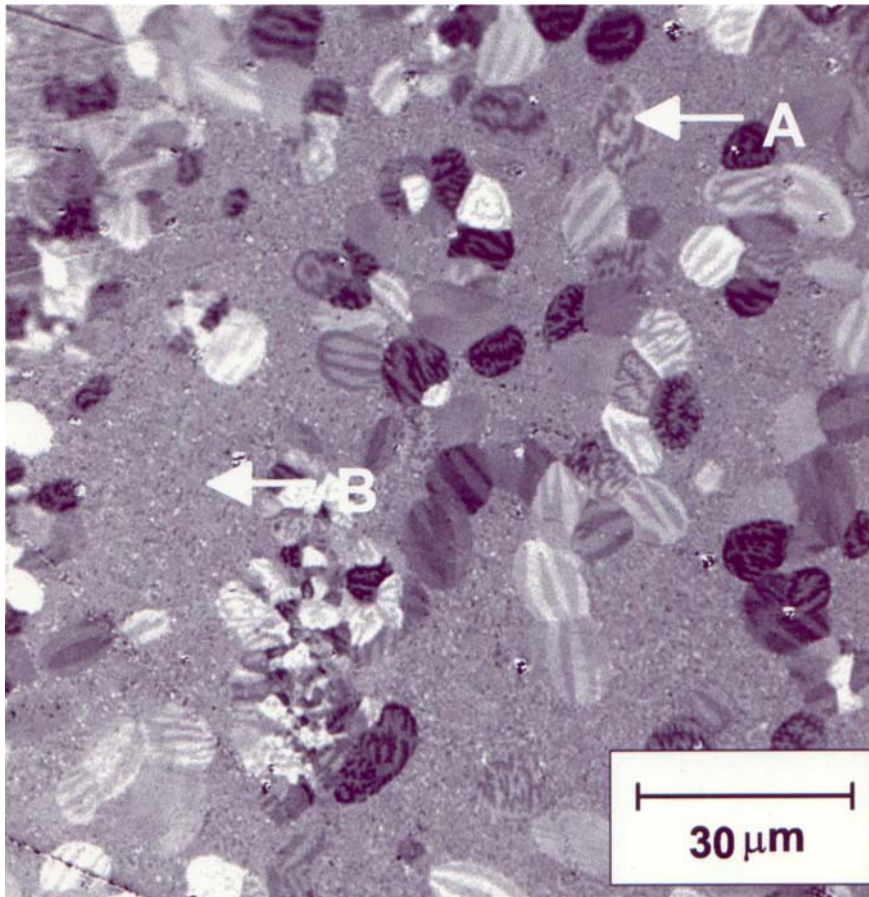


Figura 3.22: Diagramas de difracción, a temperatura ambiente, de las muestras  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *P2* (abajo) y  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *P3* (arriba). Las líneas discontinuas señalan las reflexiones del  $\text{Co}_2\text{B}$ .

Las imágenes obtenidas mediante efecto Kerr (figura 3.19) ponen de relieve un cambio de morfología en la matriz que rodea a los granos de  $Co_3B$  (señalada con la letra B), aunque su estructura no se puede resolver con esta técnica. Sin embargo, sí se puede detectar una ligera disminución del tamaño de las partículas de  $Co_3B$  (señaladas con la letra A), que en esta etapa tienen un tamaño medio de  $6.4 \mu m$ .



*Figura 3.19: Imagen de efecto Kerr de la muestra  $Co_{80}B_{20}$  P3. Se ha señalado con la letra A los granos de  $Co_3B$  y con la letra B la región intergranular.*

Las imágenes de TEM muestran que el área circundante a las partículas de  $Co_3B$ , que antes de P3 consistía en una matriz amorfa con nanogranos de Co dispersos, se organiza ahora en granos nanocristalinos de  $35 \text{ nm}$  de tamaño medio (ver figura 3.20). El patrón de difracción de dicho área, representado en la figura 3.21, revela que está formada por  $Co_2B$  (de estructura tetragonal centrado en el cuerpo) y por  $Co_{fcc}$  y

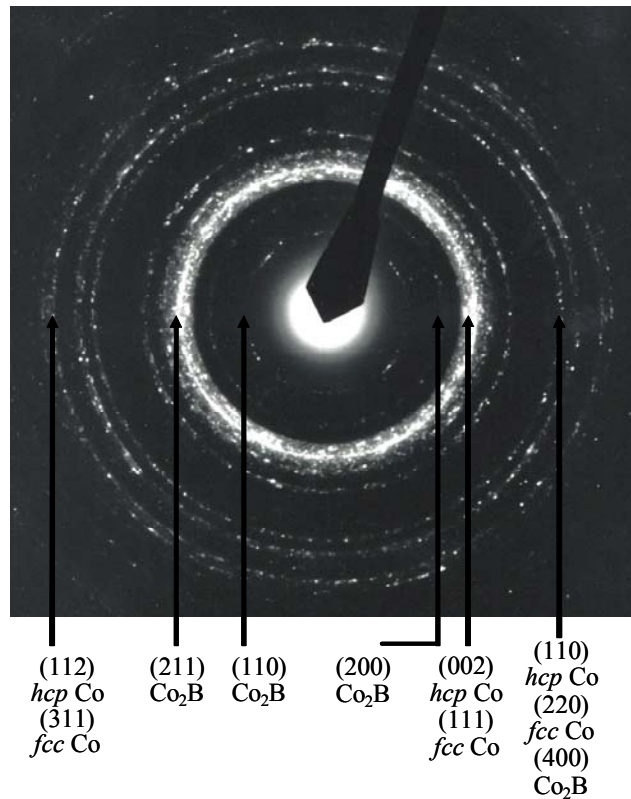
*hcp*. Las reflexiones del  $\text{Co}_2\text{B}$  encontradas son las correspondientes a los planos (002), (211), (110), (200) y (202).



*Figura 3.20: Imagen de TEM de la matriz que rodea a los granos de  $\text{Co}_3\text{B}$  en la muestra  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  P3.*

La cristalización de parte de la matriz amorfa en  $\text{Co}_2\text{B}$  supone un resultado novedoso en este sistema. Según los estudios que se pueden encontrar en la literatura, los amorfos de Co-B cristalizan siempre en dos fases como máximo. Así, dependiendo sobre todo de la composición, aunque también de las condiciones de preparación y de cristalización, tienen lugar los siguientes tipos de cristalización: a) polimórfica en  $\text{Co}_3\text{B}$  o en  $\text{Co}_2\text{B}$ , b) eutéctica en  $(\text{Co}_3\text{B}+\text{Co})$  o en  $(\text{Co}_2\text{B}+\text{Co})$  y c) en varias etapas dando lugar a  $\text{Co}_3\text{B}$  y Co, o a  $\text{Co}_2\text{B}$  y Co. Posteriormente el  $\text{Co}_3\text{B}$  se descompone en  $\text{Co}_2\text{B}$  y Co. Por este motivo, en un principio nos planteamos la posibilidad de que el  $\text{Co}_2\text{B}$  proviniese en realidad de la descomposición del  $\text{Co}_3\text{B}$ , que podría comenzar en el mismo rango de temperaturas en el que tiene lugar la tercera transformación. En este caso P3 consistiría en la cristalización de la matriz amorfa en Co únicamente. Más adelante veremos, con ayuda de las medidas de imanación, que la aparición de  $\text{Co}_2\text{B}$  está ligada al proceso P3

y que la descomposición del  $Co_3B$ , que es un proceso lento que se extiende a lo largo de un rango de temperaturas mucho mayor, no comienza hasta unos 80 K después de la transformación  $P3$ .



*Figura 3.21: Patrón de difracción de la región circundante a los granos de  $Co_3B$  de la muestra  $Co_{80}B_{20}$   $P3$  (recocido hasta después del tercer pico). Esta área consiste en nanocristales de  $Co_2B$  y  $Co$ .*

Finalmente, el hecho de que durante  $P3$  se alcance la cristalización total del material amorfo que no ha cristalizado ni en  $P1$  ni en  $P2$  permite entender la relación existente entre las  $\Delta H$  de los picos de calorimetría que vimos en el apartado anterior. Cuanto menor es la velocidad de calentamiento mayor es la  $\Delta H$  de  $P1+P2$ , es decir, mayor cantidad de material cristaliza durante estas dos transformaciones, y por tanto, menor volumen tendrá la matriz amorfa residual que cristaliza posteriormente en  $P3$ . Un recocido a 603 K durante 30 minutos produce mayor cantidad de  $Co$  nanocristalino que el producido en un barrido continuo del calorímetro, dando lugar a una gran disminución de la  $\Delta H$  de  $P3$ .

### 3.3.2.4 Estados cristalinos a altas temperaturas

Tras la tercera transformación registrada en el DSC el material ya es totalmente cristalino. Sin embargo, al continuar aumentando la temperatura las fases cristalinas evolucionan. La tendencia general es que los granos de  $Co_3B$  disminuyen su tamaño y fracción volumétrica, mientras que los de  $Co$  y  $Co_2B$  aumentan ambas características. Así por ejemplo, mientras que en una muestra recocida a 700 K durante 30 minutos la fracción volumétrica y el tamaño medio de los granos de  $Co_3B$ , obtenidos a partir de imágenes de efecto Kerr, son 45% y 6.4  $\mu m$ , en una muestra recocida a 823 K durante 30 minutos estos parámetros son 20% y 4.7  $\mu m$ , respectivamente. Además, en esta muestra el tamaño de los granos de  $Co$  y de  $Co_2B$  ha aumentado hasta un valor medio de 65 nm, como puede apreciarse en la imagen de TEM de la figura 3.23.



*Figura 3.23: Imagen de TEM de  $Co_{80}B_{20}$  recocido 30 min a 823 K.*

La fracción volumétrica final de Co,  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$  depende fuertemente de la historia térmica, especialmente de la velocidad de calentamiento. De hecho, ya vimos que según los resultados del DSC la cantidad de Co primario depende de la velocidad de calentamiento, y a su vez la fracción cristalizada de Co afecta a las fracciones de  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$  que cristalizan posteriormente. Para analizar la influencia de la velocidad de calentamiento  $r$  se calentaron en el DSC tres muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* hasta 970 K a distintas velocidades: 5, 40 y 80  $\text{Kmin}^{-1}$ . Los diagramas de difracción de rayos X de estas tres muestras se presentan en la figura 3.24

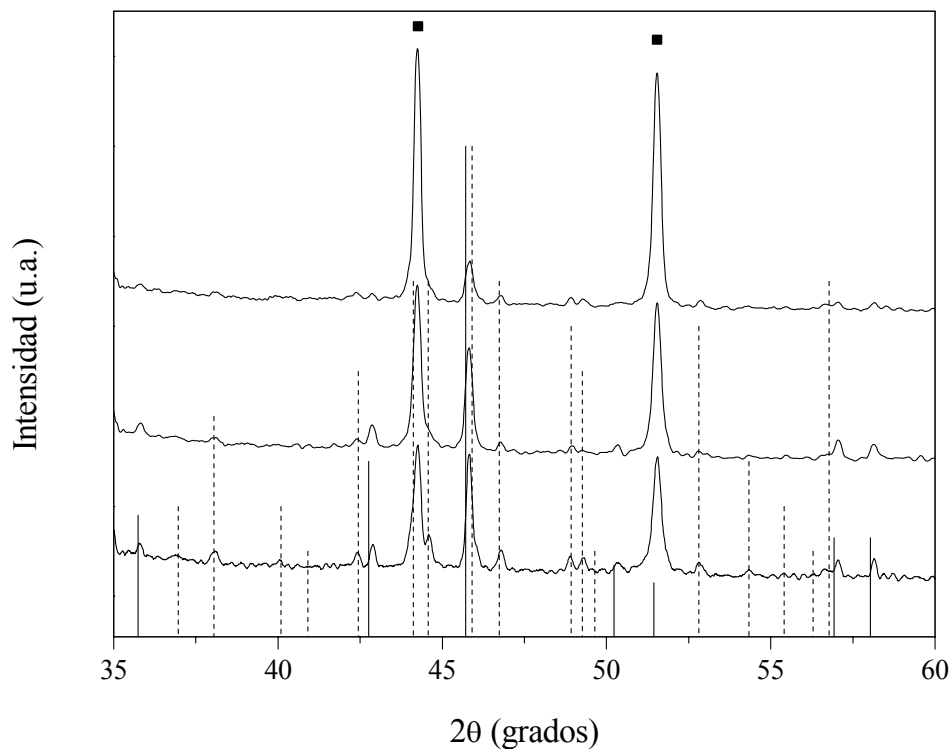


Figura 3.24: Diagramas de difracción, a temperatura ambiente, de tres muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  calentadas en el DSC hasta 970 K a las siguientes velocidades de calentamiento: 5  $\text{Kmin}^{-1}$  (arriba), 40  $\text{Kmin}^{-1}$  (en medio) y 80  $\text{Kmin}^{-1}$  (abajo). Los cuadrados negros, las líneas punteadas y las líneas continuas señalan la posición de los picos de difracción correspondientes a Co fcc,  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$ , respectivamente.

A partir de estos difractogramas es bastante difícil obtener datos cuantitativos, debido a la enorme cantidad de picos de difracción pertenecientes a distintas fases que además por lo general se solapan entre sí. Sin embargo se pueden comparar las estimaciones de las fracciones volumétricas relativas de cada fase en los tres

difractogramas a partir del cociente de las intensidades. Así, observamos cómo a medida que aumenta  $r$ , lo hace también la fracción relativa de volumen de los granos de  $\text{Co}_3\text{B}$ . Esto es debido a que el  $\text{Co}_3\text{B}$  no es estable en este rango de temperaturas. Y como en este rango de temperaturas, su velocidad de descomposición aumenta con  $T$ , cuanto mayor es el tiempo en que se encuentra a alta temperatura (menor  $r$ ) mayor es su velocidad de descomposición. También puede observarse en la figura que la tendencia del  $\text{Co}_2\text{B}$  es la misma que la del  $\text{Co}_3\text{B}$ : su fracción relativa de volumen crece al aumentar la velocidad de calentamiento. Como vimos en el estudio de calorimetría (ver figura 3.6), la entalpía del proceso  $P3$ , que es en el que cristaliza  $\text{Co}_2\text{B}$ , aumenta enormemente con  $r$ .

## **3.4 Propiedades magnéticas durante la cristalización del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$**

### **3.4.1 Dependencia térmica de la imanación**

La cristalización y demás transformaciones estructurales que tienen lugar al calentar el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  *as cast* producen cambios en la imanación macroscópica. En la figura 3.25 se representa la evolución térmica de la imanación de ambas muestras, bajo un campo externo de  $80 \text{ kAm}^{-1}$ . La velocidad de calentamiento durante la medida es de aproximadamente  $4 \text{ Kmin}^{-1}$ , de manera que se puede comparar esta figura con las curvas del DSC obtenidas con la misma velocidad de calentamiento (figura 3.3) para saber en qué rango de temperaturas tienen lugar los distintos procesos. Se han señalado en la figura las temperaturas de los picos de calorimetría, así como las temperaturas de Curie del  $\text{Co}_3\text{B}$  y del  $\text{Co}_2\text{B}$ . Puede observarse que ambas composiciones amorfas cristalizan antes de alcanzar su temperatura de Curie, pero por la inclinación más pronunciada de la curva en el caso del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  se deduce que su  $T_c$  es menor que la del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ , como era de esperar.

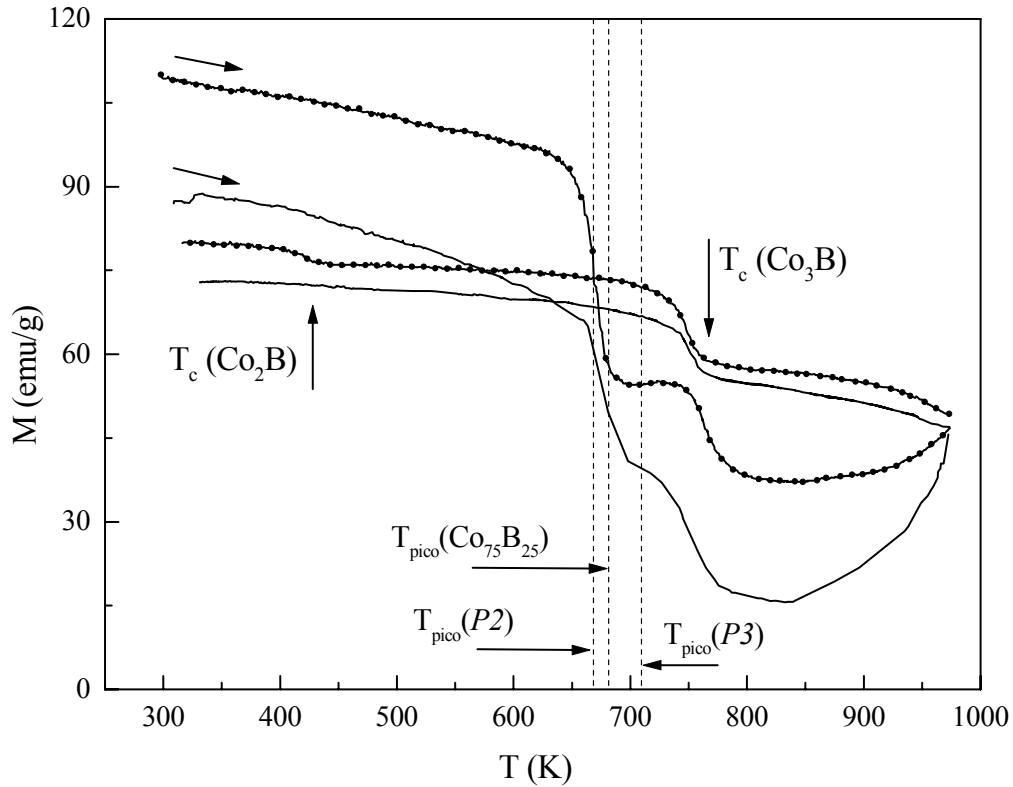


Figura 3.25: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  (línea punteada) y del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  (línea sin puntear) as cast. La medida se realiza calentando la muestra desde 300 K hasta 970 K y a continuación enfriando hasta temperatura ambiente. El campo externo es de  $80 \text{ kAm}^{-1}$ . Se han señalado en la figura las temperaturas de los picos de calorimetría y las temperaturas de Curie del  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$ .

Para ambas muestras, la precipitación de  $\text{Co}_3\text{B}$  (pico  $P2$  del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y único pico de cristalización del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ ) da lugar a un descenso brusco de la imanación. En el caso del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  esta caída no se puede atribuir en su mayor parte a la aparición de una fase con menor imanación de saturación, ya que tanto la imanación de saturación como la temperatura de Curie del amorfo son muy similares a las del  $\text{Co}_3\text{B}$  cristalino (ver figura 3.2). La caída se debe sobre todo a la alta anisotropía magnetocristalina del  $\text{Co}_3\text{B}$ , que hace que la imanación medida a  $80 \text{ kAm}^{-1}$  sea bastante más pequeña que la imanación de saturación. El caso del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  es distinto, ya que después de  $P2$  queda todavía una fase amorfa que, al ser más rica en boro, tiene probablemente una  $T_c$  inferior a la del  $\text{Co}_3\text{B}$ . Por tanto, cuando se repite la medida con un campo externo lo suficientemente alto como para saturar magnéticamente la muestra (ver figura 3.26), se encuentra que aunque el descenso de  $M$  ya no es tan brusco, sigue existiendo una disminución en este

caso sí atribuible a la aparición de una fase con menor imanación y  $T_c$  que la fase inicial.

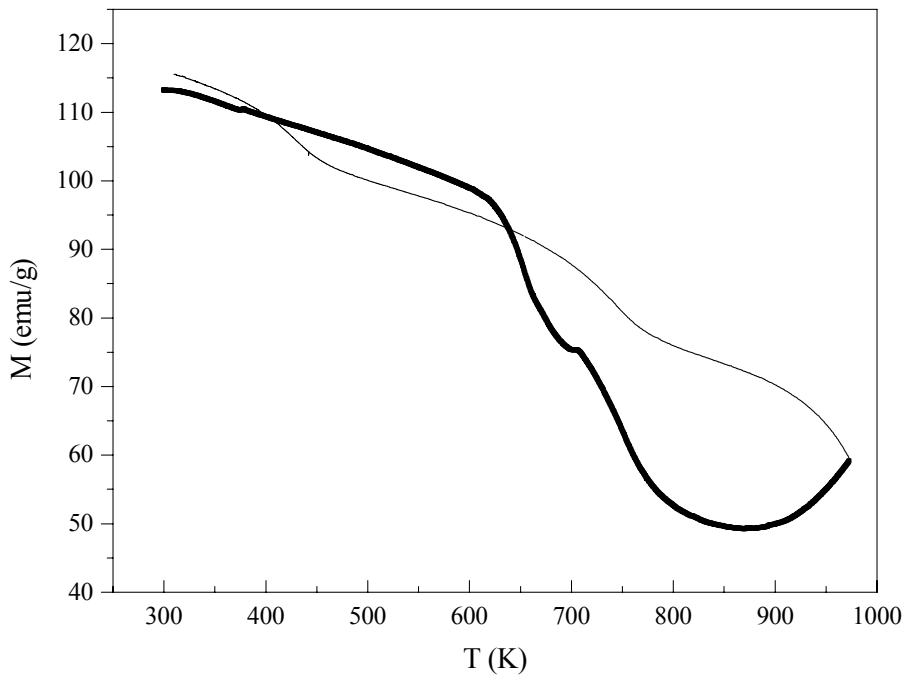


Figura 3.26: Dependencia térmica de la imanación del  $Co_{80}B_{20}$  as cast con un campo externo de  $1600 \text{ kAm}^{-1}$ . La línea gruesa es la medida calentando y la curva de línea más fina se obtuvo enfriando.

Volviendo a la figura 3.25, observamos que la imanación del  $Co_{75}B_{25}$  después de la cristalización vuelve a caer debido a que se alcanza la  $T_c$  del  $Co_3B$ . En este momento la imanación no es cero, sino  $17 \text{ emu/g}$ , lo que implica que a  $790 \text{ K}$  ya hay aproximadamente un  $10 \%$  de  $Co$  formado. Esta cantidad irá creciendo al continuar aumentando la temperatura, como puede deducirse del aumento de la imanación. Es decir, inmediatamente después de su formación, el  $Co_3B$  empieza a descomponerse produciendo  $Co$ . La curva obtenida enfriando desde  $970 \text{ K}$  demuestra que las únicas dos fases magnéticas presentes son  $Co$  y  $Co_3B$ , como ya se vio en los difractogramas de rayos X (ver figura 3.4). Nótese que la variación de la imanación al alcanzar la  $T_c$  del  $Co_3B$  en la curva enfriando es menor que la variación registrada calentando, lo que indica la desaparición de parte del  $Co_3B$ . El hecho de que se haya formado  $Co$  a partir de la descomposición del  $Co_3B$  pero sin producirse  $Co_2B$  es bastante peculiar, y parece indicar que en vez de producirse la reacción eutéctica<sup>5</sup>  $Co_3B \rightarrow Co_2B + Co$ , en este caso tiene lugar una descomposición de la forma:  $Co_3B \rightarrow Co + B$ .

La curva de imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  se diferencia de la del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  fundamentalmente en dos rasgos:

- Justo después del brusco descenso de  $M$  debido al  $\text{Co}_3\text{B}$ , la imanación aumenta en el rango de temperaturas entre 700 y 740 K en el caso del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  pero no en el del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ .
- En la curva obtenida enfriando se detecta  $\text{Co}_2\text{B}$  en el caso del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ , mientras que no hay rastro de la presencia de esta fase en el caso del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ .

El aumento de la imanación en el pequeño rango de temperaturas indicado y la aparición de  $\text{Co}_2\text{B}$  están asociados al proceso  $P3$ . Como se vio en el apartado anterior, tras las transformaciones  $P1$  y  $P2$ , todavía queda una parte del material en estado amorfo. La composición de esta matriz amorfa residual debe ser bastante más rica en boro que la inicial, teniendo por tanto menor temperatura de Curie que el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ . Dicha temperatura de Curie puede estar cercana a la temperatura a la cual tiene lugar el proceso  $P3$ , 700 K, de manera que en el momento de cristalizar, la imanación de esta matriz es bastante pequeña. Si suponemos que el proceso  $P3$  consiste en la cristalización de esta matriz amorfa dando lugar no sólo a  $\text{Co}_2\text{B}$  (que en este rango de temperaturas es ya paramagnético) sino también a  $\text{Co}$ , entonces la imanación total debe aumentar durante este proceso.

Continuando con el estudio de los procesos de cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y de las fases magnéticas que aparecen, se determinó la dependencia térmica de la imanación de las siguientes muestras:  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$   $P1$  (recocido 30 minutos a 603 K),  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$   $P2$  y  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$   $P3$  (ver figuras 3.27, 3.28 y 3.29, respectivamente).

- **La muestra  $P1$** , consistente en un 8% en volumen de nanogranos de  $\text{Co}$  dispersos en la matriz amorfa, tiene aproximadamente la misma imanación macroscópica a temperatura ambiente que la muestra *as cast*. Su evolución al aumentar la temperatura es también muy parecida a la de la muestra *as cast*, excepto en que el aumento de la imanación debida a  $P3$  es un poco mayor. Este último resultado se explica más adelante.

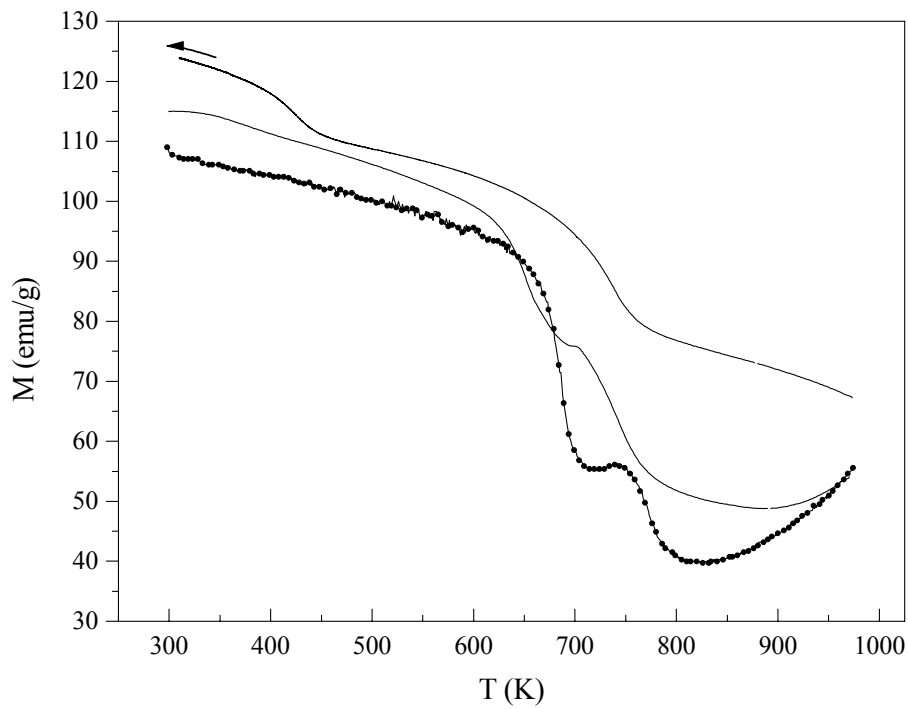


Figura 3.27: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  P1 con un campo externo de  $80 \text{ kAm}^{-1}$  (línea con puntos, sólo calentamiento) y de  $800 \text{ kAm}^{-1}$  (línea lisa, calentamiento y enfriamiento).

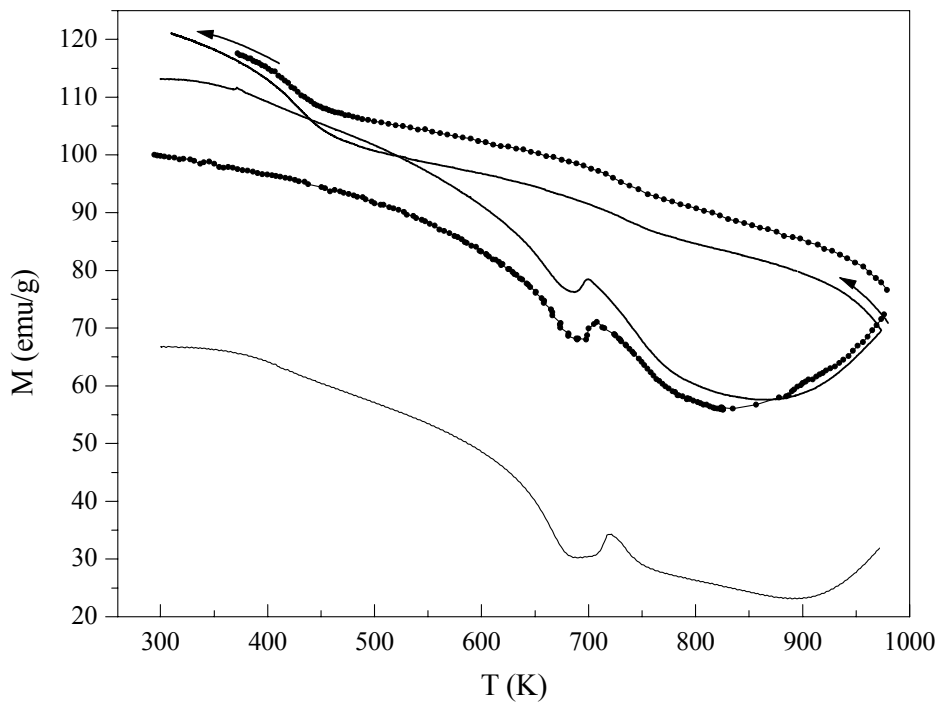


Figura 3.28: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  P2 con un campo externo de  $8 \text{ kAm}^{-1}$  (curva de menor imanación, sólo calentamiento), de  $800 \text{ kAm}^{-1}$  (línea con puntos, calentamiento y enfriamiento) y de  $1600 \text{ kAm}^{-1}$  (línea lisa, calentamiento y enfriamiento).

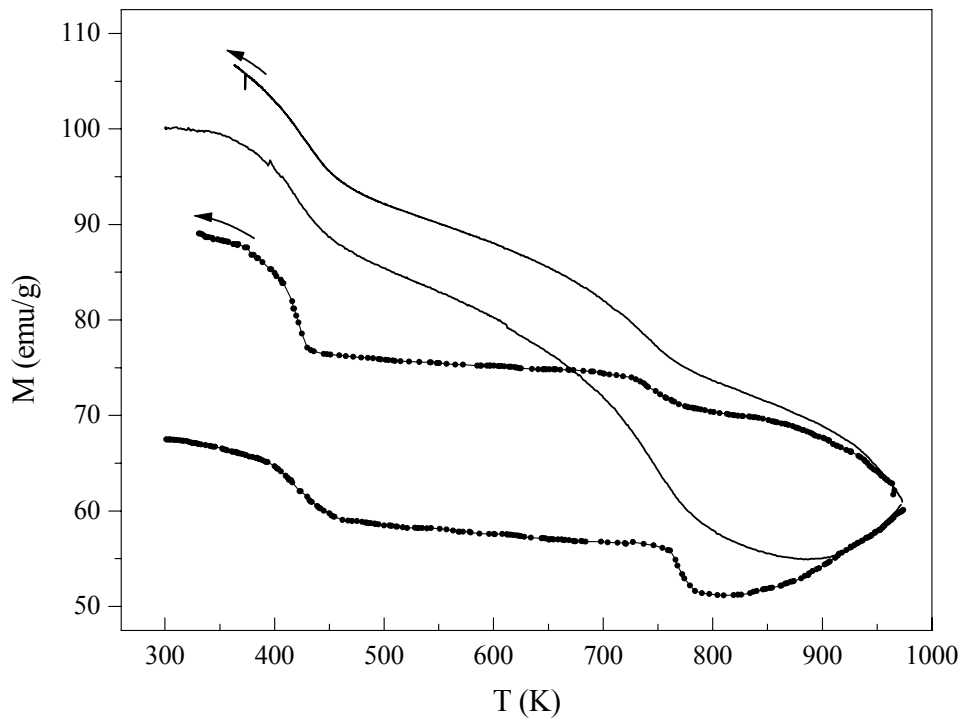


Figura 3.29: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  P3 con un campo externo de  $80 \text{ kAm}^{-1}$  (línea con puntos, calentamiento y enfriamiento) y de  $1600 \text{ kAm}^{-1}$  (línea lisa, calentamiento y enfriamiento).

- **La muestra P2** está compuesta de tres fases distintas: granos micrométricos de  $\text{Co}_3\text{B}$ , nanogranos de Co y matriz amorfa. Su imanación a temperatura ambiente es de  $100 \text{ emu/g}$  a  $800 \text{ kAm}^{-1}$ , algo menor que la del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast*. Sin embargo, las temperaturas de Curie de dos de sus fases, el  $\text{Co}_3\text{B}$  y la matriz amorfa, son mucho menores que la del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast*, por lo que la curva de imanación cae más rápidamente (comparar con la figura 3.26). Por otro lado, la subida de imanación asociada al proceso P3 es para esta muestra mucho mayor que en el caso de las muestras *as cast* y P1. Para cuantificar las diferencias entre esta muestra y la *as cast* se estimaron las cantidades de  $\text{Co}_3\text{B}$ ,  $\text{Co}_2\text{B}$  y Co presentes después de la M(T) hasta 970 K. La dependencia térmica de la imanación de un material ferromagnético monofásico (tanto amorfo como cristalino) se puede describir mediante la ley<sup>17</sup>  $M(T) = M_S (1-T/T_c)^\beta$ , donde el exponente crítico efectivo  $\beta$  toma valores cercanos al valor dado por Heisenberg:  $\beta = 0.36$ . En nuestro caso, una vez que se ha calentado hasta 970 K y la muestra ha cristalizado totalmente, se pueden estimar las fracciones de volumen de las

tres fases cristalizadas ajustando la dependencia térmica de M obtenida enfriando, a la siguiente expresión:

$$M(T) = x_{Co_2B} M_S^{Co_2B} \left(1 - \frac{T}{T_c^{Co_2B}}\right)^{0.36} + x_{Co_3B} M_S^{Co_3B} \left(1 - \frac{T}{T_c^{Co_3B}}\right)^{0.36} + x_{Co} M_S^{Co} \left(1 - \frac{T}{T_c^{Co}}\right)^{0.36}$$

El ajuste se realizó para las muestras Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub> as cast (figura 3.26) y Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub> P2 (figura 3.28), ambas medidas con un campo de 1600 kAm<sup>-1</sup>, y los resultados se muestran en la tabla 3.3. La medida de la muestra as cast se corresponde con un DSC de 5 Kmin<sup>-1</sup>, mientras que la de la muestra P2 se corresponde con uno de 20 Kmin<sup>-1</sup>. Se puede observar que, efectivamente, la cantidad de Co<sub>3</sub>B que cristaliza en P2 disminuye enormemente con la velocidad de calentamiento, lo contrario de lo que sucede con el Co<sub>2</sub>B. Por otro lado, la cantidad de Co se mantiene aproximadamente constante en estas dos cristalizaciones. No se pudo realizar el ajuste en la muestra P1 (figura 3.27) debido a que esta muestra se mantuvo a 970 K unos 2 minutos antes de empezar la medida enfriando, de manera que se produjo una descomposición adicional del Co<sub>3</sub>B.

	<i>Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub> as cast</i>	<i>Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub> P2</i>
$x_{Co}$	0.61	0.69
$x_{Co_3B}$	0.21	0.048
$x_{Co_2B}$	0.15	0.31

*Tabla 3.3: Fracciones de volumen de las tres fases cristalizadas tras calentar hasta 970 K una muestra as cast (1ª columna) y una muestra previamente calentada en el calorímetro a una velocidad de 20 Kmin<sup>-1</sup> hasta P2 (2ª columna).*

Todos los resultados anteriores, tanto de calorimetría como magnéticos, indican que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento se produce el siguiente cambio en la cristalización del Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub>: **parte de la matriz amorfa que antes cristalizaba en Co<sub>3</sub>B en P2 ahora lo hace en Co<sub>2</sub>B y Co en P3.**

La composición de la matriz amorfa residual de P2 depende de las cantidades de Co<sub>3</sub>B y Co cristalizadas, que a su vez varían enormemente con la velocidad de calentamiento: cuanto mayor es dicha velocidad menor es la variación de entalpía de las

transformaciones  $P1$  y  $P2$  (ver figura 3.6). A su vez, cuanto menos cantidad de  $\text{Co}_3\text{B}$  cristaliza en  $P2$  más rica en boro es la matriz residual y menor es su temperatura de Curie, y viceversa. La muestra  $P2$  de la figura 3.28 se ha preparado en el calorímetro calentando a una velocidad de  $20 \text{ Kmin}^{-1}$ , lo que da lugar a  $\Delta H(P1+P2) = 56 \text{ J/g}$ , mientras que la muestra *as cast* (figura 3.26) se ha calentado a unos  $4 \text{ Kmin}^{-1}$ , con lo que  $\Delta H(P1+P2) = 75 \text{ J/g}$ . La matriz amorfa residual de la muestra  $P2$  y la formada durante la medida de la imanación de la muestra *as cast* tienen por tanto distintas composiciones y temperaturas de Curie: la muestra  $P2$  es más rica en boro y tiene menor  $T_c$ . Al cristalizar estas matrices durante  $P3$  dan lugar a distintas cantidades de  $\text{Co}_2\text{B}$  y  $\text{Co}$ . La matriz más rica en boro produce más  $\text{Co}_2\text{B}$ , como se puede ver en la figura 3.28 por el mayor incremento de  $M$  al enfriar por debajo de la  $T_c$  del  $\text{Co}_2\text{B}$ . Bastaría con que la cantidad de  $\text{Co}$  que cristalizase en este caso fuese igual a la que cristaliza en el caso de la muestra *as cast*, para explicar un aumento mucho mayor de la imanación durante  $P3$ , ya que la temperatura a la que este proceso tiene lugar la matriz de esta muestra está más próxima a su  $T_c$  y su imanación es mucho menor. Pero además, como hemos visto antes, en la muestra  $P2$  cristaliza mucho más  $\text{Co}$  durante  $P3$  que en la muestra *as cast*.

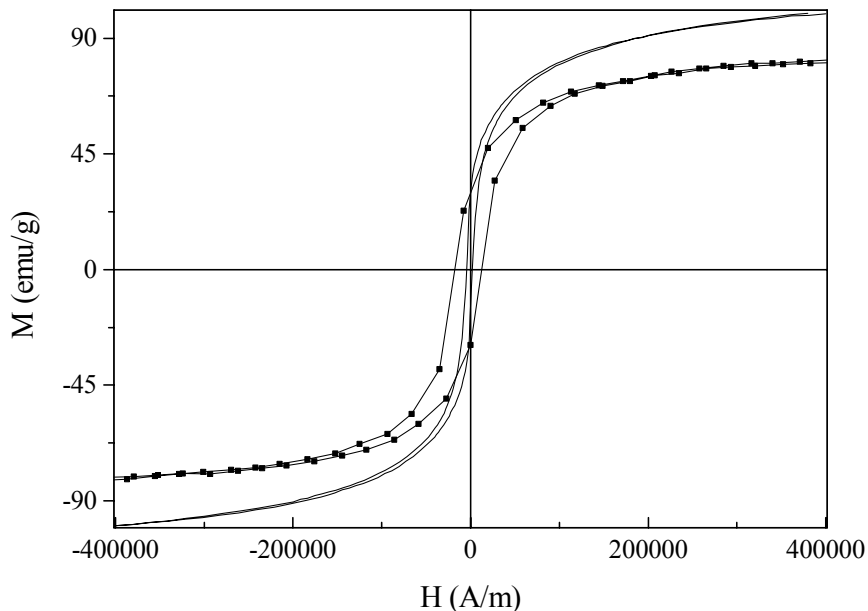


Figura 3.30: Ciclos de histéresis del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$   $P2$  a temperatura ambiente (línea sin puntear) y a  $670 \text{ K}$  (línea punteada).

En la figura 3.30 se muestran dos ciclos de histéresis realizados a temperatura ambiente y a 670 K del Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub> P2 (preparado a 5 Kmin<sup>-1</sup>). Es bastante llamativo que el campo coercitivo de la muestra aumente con la temperatura: 3200 Am<sup>-1</sup> a 300 K y 16000 Am<sup>-1</sup> a 670 K. Esto probablemente es debido a que la matriz amorfa que rodea los granos de Co<sub>3</sub>B está contribuyendo a ablandarlos magnéticamente, y a 607 K ya no puede realizar este papel tan eficazmente al estar muy próxima a su temperatura de Curie<sup>18</sup>.

- **La muestra P3** de la figura 3.29 es totalmente cristalina, y está formada por las fases Co<sub>3</sub>B, Co<sub>2</sub>B y Co. De manera que ya en la curva de calentamiento de esta muestra se observan las temperaturas de Curie del Co<sub>3</sub>B y del Co<sub>2</sub>B, y por encima de unos 800 K se puede ver, como siempre, un aumento de la imanación debido a la descomposición del Co<sub>3</sub>B, que produce Co. Se estimaron las fracciones de volumen de las tres fases presentes de igual manera que en las anteriores muestras. Debido a la descomposición del Co<sub>3</sub>B por encima de 800 K, la curva obtenida calentando se ajustó solamente hasta 810 K y a la siguiente expresión:

$$M(T) = x_{\text{Co}_2\text{B}} M_S^{\text{Co}_2\text{B}} \left(1 - \frac{T}{T_c^{\text{Co}_2\text{B}}}\right)^{0.36} + x_{\text{Co}_3\text{B}} M_S^{\text{Co}_3\text{B}} \left(1 - \frac{T}{T_c^{\text{Co}_3\text{B}}}\right)^{0.36} + \left[ \frac{M(810\text{K})^{0.36}}{M_S^{\text{Co}}} \right] \left(1 - \frac{810}{T_c^{\text{Co}}}\right)^{0.36} M_S^{\text{Co}} \left(1 - \frac{T}{T_c^{\text{Co}}}\right)^{0.36}$$

Las fracciones de volumen obtenidas se presentan en la tabla 3.4 Los valores de la columna “*Calentando*” corresponden a las fracciones de volumen de una muestra de Co<sub>80</sub>B<sub>20</sub> P3, puesto que, como veremos más adelante, en esta muestra no se produce ninguna transformación cuando se calienta hasta unos 810 K. Por otro lado, las fracciones de la columna “*Enfriando*” corresponden a la muestra ya calentada hasta 970 K y por tanto indican qué transformaciones ha sufrido el material en este rango de temperaturas. Como se puede observar, el Co<sub>3</sub>B decrece y el Co aumenta, como era de esperar. Pero en este caso, a diferencia del caso del Co<sub>75</sub>B<sub>25</sub>, también aumenta la cantidad de Co<sub>2</sub>B. Hay que recordar que en la muestra de Co<sub>75</sub>B<sub>25</sub>, vimos que el Co<sub>3</sub>B cristalizado y calentado hasta 970 K se descomponía sin dar lugar al Co<sub>2</sub>B. Sin

embargo, parece que en el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  sí se está produciendo la reacción  $\text{Co}_3\text{B} \rightarrow \text{Co}_2\text{B} + \text{Co}$ .

	<i>Calentando</i>	<i>Enfriando</i>
$x_{\text{Co}}$	0.47	0.60
$x_{\text{Co}_3\text{B}}$	0.27	0.12
$x_{\text{Co}_2\text{B}}$	0.18	0.25

*Tabla 3.4: Fracciones de volumen de las tres fases cristalizadas en una muestra  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  P3 obtenidas a partir de la  $M(T)$  calentando y enfriando.*

Además de las medidas de imanación calentando hasta 970 K, se realizaron otras tres medidas similares en las que se alcanza sólo ciertas temperaturas clave y se enfría inmediatamente para averiguar qué fases se han formado. Estas medidas se describen a continuación.

1) En la figura 3.31 se presenta la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* calentando hasta 663 K, tratamiento que induce los procesos  $P1$  y  $P2$  en la muestra. En la medida enfriando se observa que no hay  $\text{Co}_2\text{B}$ .

2) Sin embargo, en una muestra *as cast* calentada hasta 760 K sí ha cristalizado  $\text{Co}_2\text{B}$ , como puede observarse en la curva de enfriamiento de la figura 3.32. En este caso el tratamiento térmico ha desarrollado exactamente las tres transformaciones, es decir, no se ha calentado más allá de la tercera transformación. Es pues claro que el  $\text{Co}_2\text{B}$  aparece durante la tercera transformación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  amorfo.

3) En la figura 3.33 se presenta la evolución de  $M$  de una muestra  $P3$  (que ya ha experimentado los tres procesos  $P1$ ,  $P2$  y  $P3$ ) entre temperatura ambiente y la temperatura a la que termina la transformación  $P3$ , unos 780 K. El resultado más importante de esta medida es que las cantidades de  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$  presentes en esta muestra no varían al calentarse hasta los 780 K. Es decir, **por debajo de esta temperatura no se produce la descomposición del  $\text{Co}_3\text{B}$** . Sin embargo, después de calentar esta misma muestra hasta 970 K se observó (ver figura 3.29) que al enfriar el material hay menos  $\text{Co}_3\text{B}$  y más  $\text{Co}_2\text{B}$ .

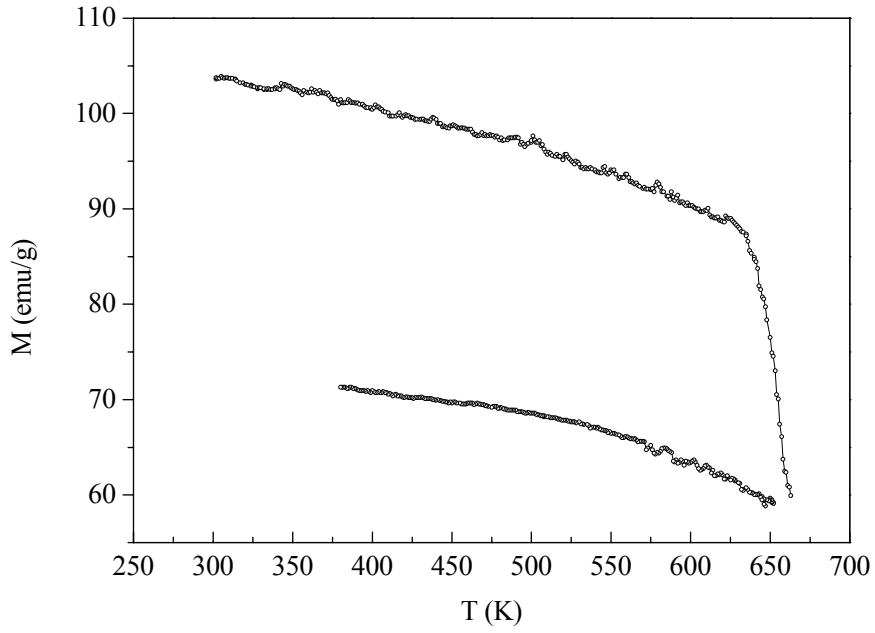


Figura 3.31: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast medida calentando hasta 663 K y su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. El campo externo es de  $80 \text{ kAm}^{-1}$ .

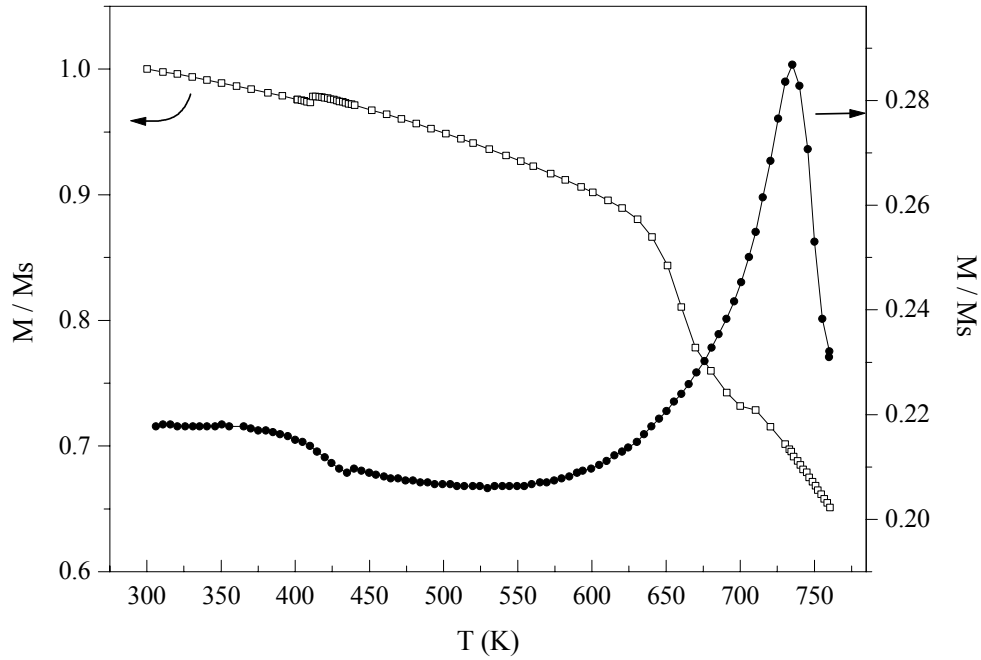


Figura 3.32: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast medida calentando desde temperatura ambiente hasta 760 K con un campo externo de  $4900 \text{ kAm}^{-1}$  (cuadrados) y posteriormente enfriando con un campo externo de  $1.6 \text{ kAm}^{-1}$  (círculos).

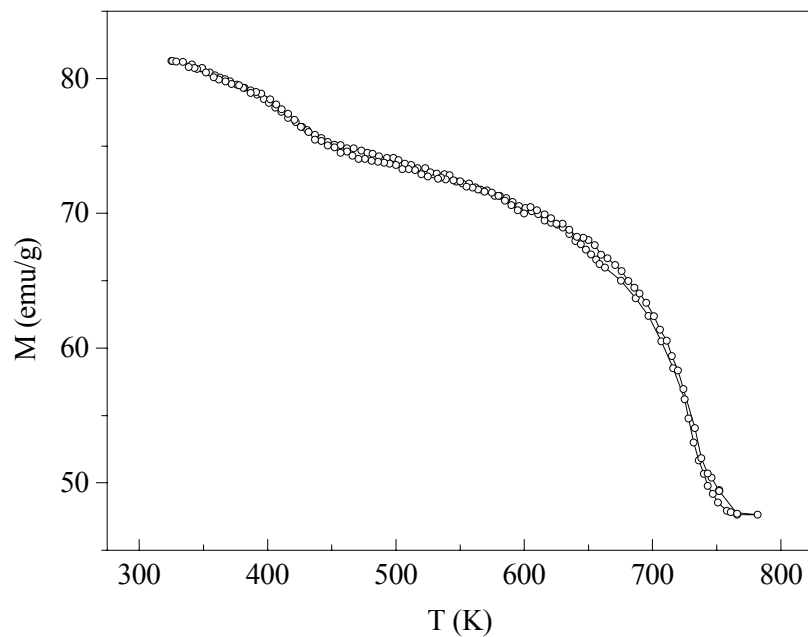


Figura 3.33: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  P3 registrada calentando hasta 780 K y su posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente con un campo externo de  $80 \text{ kAm}^{-1}$  (las dos curvas se encuentran casi totalmente superpuestas).

### 3.4.2 Evolución térmica de los ciclos y del campo coercitivo

Se realizaron ciclos a distintas temperaturas partiendo de las muestras *as cast* a 300 K hasta alcanzar la temperatura de 970 K. A partir de los ciclos se obtuvieron la evolución del campo coercitivo y la de la imanación a  $80 \text{ kAm}^{-1}$ , lo cual se presenta en las figuras 3.34 para el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  y 3.35 para el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ . En las dos composiciones el campo coercitivo aumenta bruscamente al cristalizar el  $\text{Co}_3\text{B}$ : pasa de tener un valor aproximado de  $80 \text{ Am}^{-1}$  en ambas muestras a  $4 \text{ kAm}^{-1}$  y  $14.9 \text{ kAm}^{-1}$  en el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  y  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  respectivamente.

En el caso del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ , después del aumento debido a la cristalización del  $\text{Co}_3\text{B}$ , el campo coercitivo sigue aumentando con la temperatura hasta alcanzar un valor máximo de  $13.9 \text{ kAm}^{-1}$  a 750 K. A partir de esta temperatura  $H_c$  disminuye

constantemente, aunque en el intervalo comprendido entre 875 y 935 K aumenta de nuevo ligeramente. En la figura 3.36 se muestran algunos ciclos representativos de la evolución térmica de este amorfo.

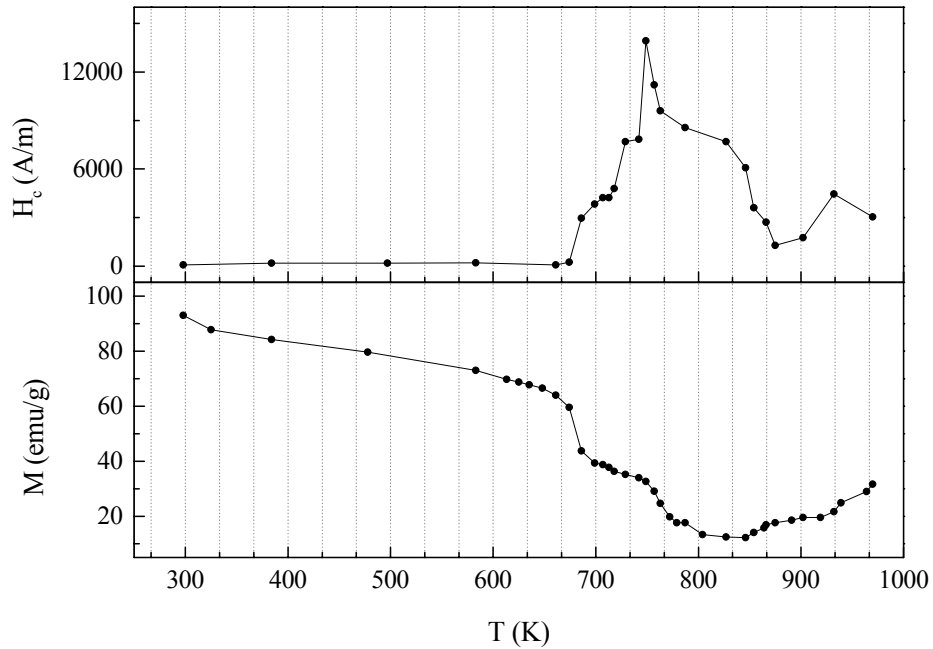


Figura 3.34: Evolución del campo coercitivo y de la imanación a  $80 \text{ kAm}^{-1}$  del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  as cast obtenidos a partir de ciclos de histéresis.

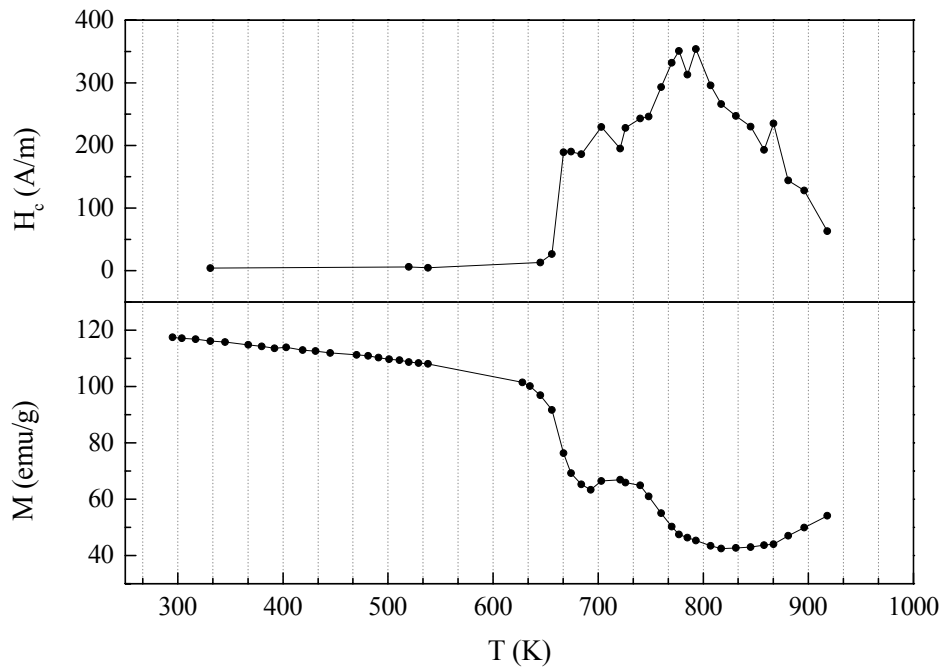


Figura 3.35: Evolución del campo coercitivo y de la imanación a  $80 \text{ kAm}^{-1}$  del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast obtenidos a partir de ciclos de histéresis.

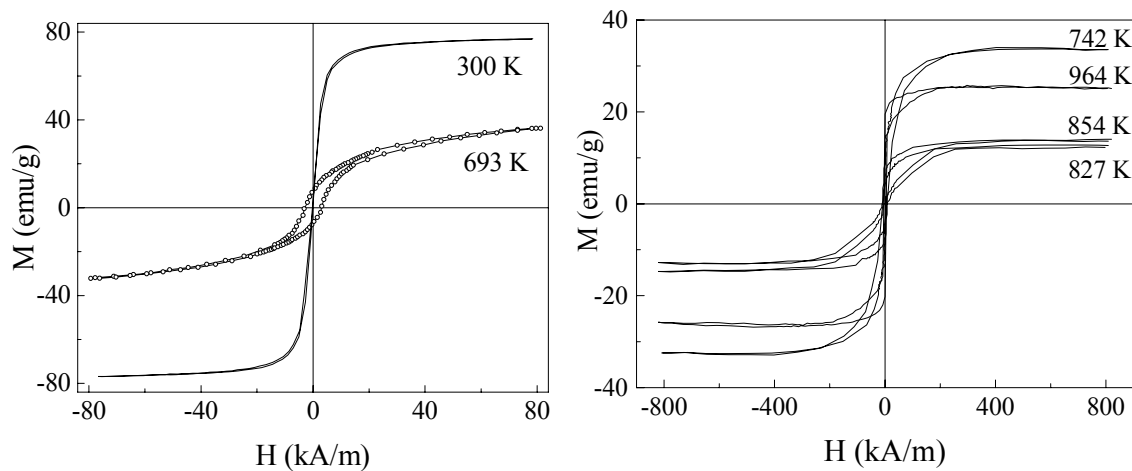


Figura 3.36: Ciclos de histéresis del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  tomados a diferentes temperaturas, partiendo de la muestra as cast a temperatura ambiente.

Puede observarse el efecto de la cristalización en los dos ciclos de histéresis de la parte izquierda de la figura 3.36. El ciclo del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfo a 300 K es el de una muestra magnéticamente muy blanda ( $H_c = 88 \text{ Am}^{-1}$ ). Cuando el amorfo cristaliza polimórficamente a  $\text{Co}_3\text{B}$  (ciclo tomado a 693 K) se hace magnéticamente duro, ya que  $H_c$  aumenta bruscamente hasta unos  $4 \text{ kAm}^{-1}$  y la imanación continua creciendo para campos altos, del orden de  $100 \text{ kAm}^{-1}$ . Los ciclos a temperaturas mayores de 693 K presentan otra característica distinta: tienen dos fases claramente diferenciadas. Por encima de 770 K estas fases sólo pueden corresponder a dos tipos de cobalto, uno blando y otro duro. La diferencia entre la dureza magnética de las dos fases de cobalto podría deberse al tamaño de los granos. Sin embargo esto implicaría que el cobalto existe fundamentalmente en granos de dos tamaños bastante bien definidos, para lo cual no se ha podido encontrar una explicación.

El campo coercitivo del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  aumenta primero bruscamente con la cristalización de  $\text{Co}_3\text{B}$ , y luego algo más suavemente hasta alcanzar un valor máximo de  $350 \text{ Am}^{-1}$  a una temperatura de 790 K (aproximadamente la  $T_c$  del  $\text{Co}_3\text{B}$ ). Algunos de los ciclos realizados durante el calentamiento del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  amorfo se muestran en la figura 3.37. Los dos ciclos de la derecha en dicha figura representan la cristalización del  $\text{Co}_3\text{B}$  y son muy similares a los del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ , teniendo en cuenta que los ciclos de la figura 3.36 están tomados con un campo máximo de  $80 \text{ kAm}^{-1}$ . Sin embargo, los ciclos

a temperaturas superiores a 700 K son muy distintos en el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  con respecto al  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ . En este caso los ciclos no muestran dos fases tan claramente diferenciadas como en el caso anterior.

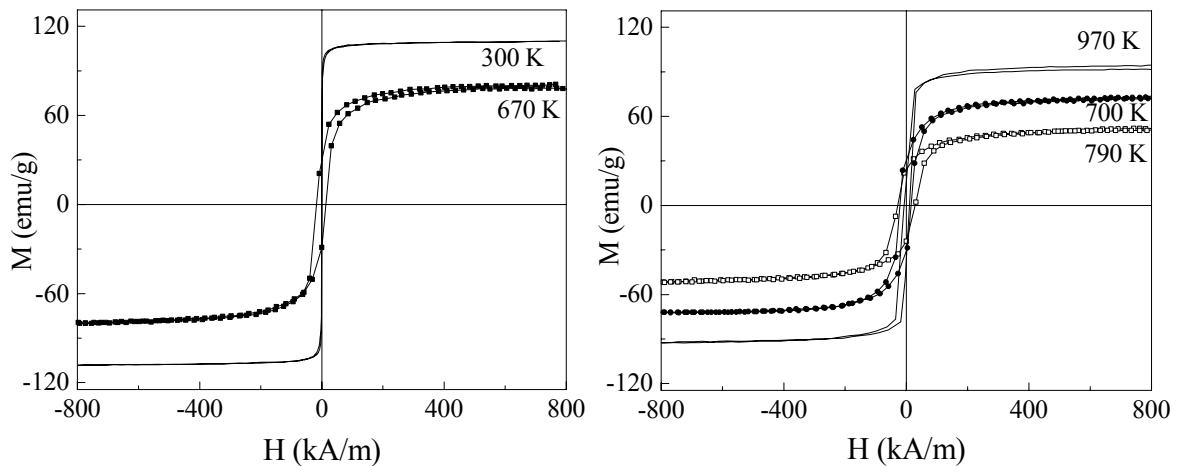


Figura 3.37: Ciclos de histéresis del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  tomados a diferentes temperaturas, partiendo de la muestra as cast a temperatura ambiente

## 3.5 Influencia de la nanocrystalización de cobalto

### 3.5.1 Cristalización de $\text{Co}_2\text{B}$ y dependencia de las transformaciones con la velocidad de calentamiento

Como se comentó en el apartado 3.3.2.1, la cristalización de tres fases distintas a lo largo de varias etapas es un resultado sorprendente en el sistema binario Co-B. Dicho resultado sólo ocurre en el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ , que es la composición que experimenta una segregación de Co que no se produce en el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ . La cristalización primaria de Co nanocrystalino tiene dos consecuencias sobre la matriz amorfa: su composición promedio deja de ser  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y se produce una redistribución atómica que la hace más heterogénea. Es probablemente esta heterogeneidad la que explica que en *P2* no

cristalice toda la matriz amorfa en  $\text{Co}_3\text{B}$  y Co, sino que sólo lo hagan las regiones que se aproximan composicionalmente a la proporción de Co y B favorable para esta transformación.

Uno de los aspectos más llamativos de la cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  es la peculiar dependencia de la entalpía de las transformaciones con la velocidad de calentamiento ( $r$ ). A lo largo del capítulo, y sobre todo mediante las medidas de calorimetría y de la dependencia térmica de la imanación, se han puesto de manifiesto las características cinéticas de la cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ , las cuales se pueden resumir de la siguiente manera: al aumentar la velocidad de calentamiento una fracción del amorfo que a menor  $r$  cristalizaba en  $\text{Co}_3\text{B}$ , lo hace en  $\text{Co}_2\text{B}$  y Co a una temperatura unos 50 K superior.

Es bien sabido que los procesos de cristalización, al ser térmicamente activados, se desplazan hacia temperaturas superiores cuando aumenta la velocidad de calentamiento, pero ¿por qué además en este caso hay una fracción importante del material que ya no cristaliza en la misma transformación? Los resultados sugieren que la nanocristalización de Co determina la cantidad de  $\text{Co}_3\text{B}$  que se forma en  $P2$ . Es decir, la cantidad de  $\text{Co}_3\text{B}$  que cristaliza en  $P2$  depende tanto de la composición promedio como de la distribución atómica de la matriz amorfa en el momento del inicio de la transformación. Y estas características de la matriz están determinadas por la cristalización primaria de Co. Solamente se forma  $\text{Co}_3\text{B}$  en las regiones de la matriz que son composicionalmente favorables. El resultado final es que cuanto más Co ha precipitado en  $P1$  mayor cantidad de  $\text{Co}_3\text{B}$  cristaliza en  $P2$ . La composición promedio de la matriz que no cristaliza en  $P2$  es aun más rica en B y por tanto más estable térmicamente, por lo que hasta que la temperatura no aumenta unos 50 K más, no cristaliza esta última región amorfa.

### **3.5.2 Descomposición del $\text{Co}_3\text{B}$**

El  $\text{Co}_3\text{B}$  sólo es estable para temperaturas superiores a 1120 K, como se puede observar en el diagrama de fases en equilibrio termodinámico del sistema Co-B (figura

3.1). Si durante la cristalización de un amorfo aparece  $\text{Co}_3\text{B}$  a una temperatura inferior, éste debe tender a descomponerse en las fases de equilibrio  $\text{Co}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$ . La velocidad de descomposición del  $\text{Co}_3\text{B}$  crecerá primero al aumentar la temperatura y luego empezará a disminuir al aproximarse la temperatura a los 1120 K.

En el proceso de cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  aparece  $\text{Co}_3\text{B}$  a 668 K y 681 K, respectivamente (para una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ ). En las medidas descritas en el apartado anterior se ha puesto de manifiesto que la evolución del  $\text{Co}_3\text{B}$  es la siguiente:

- $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ . El  $\text{Co}_3\text{B}$  formado a 668 K se descompone en  $\text{Co}_2\text{B}$  y  $\text{Co}$  cuando se calienta a temperaturas por encima de los 780 K. (Esta temperatura es bastante superior a la de la última transformación registrada en el DSC, durante la que aparece también  $\text{Co}_2\text{B}$ , así que **hay dos orígenes distintos para el  $\text{Co}_2\text{B}$** .)
- $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ . El calentamiento hasta 970 K del  $\text{Co}_3\text{B}$  formado a 681 K produce la aparición de  $\text{Co}$  y la disminución de la cantidad de  $\text{Co}_3\text{B}$ . No aparece nada de  $\text{Co}_2\text{B}$ , con lo que hay que concluir que una parte del  $\text{Co}_3\text{B}$  se ha descompuesto en  $\text{Co}$  y  $\text{B}$ .

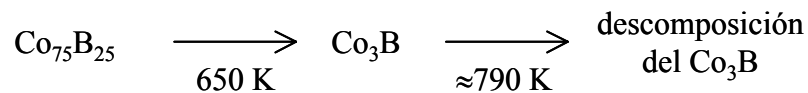
Hay una diferencia muy importante entre los compuestos de  $\text{Co}_3\text{B}$  que se forman en las dos muestras. En el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  el  $\text{Co}_3\text{B}$  es la única fase presente, mientras que en la muestra de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  el  $\text{Co}_3\text{B}$  está en forma de policristales de tamaño micrométrico que contienen nanocristales de  $\text{Co}$ . Es decir, aquí el  $\text{Co}_3\text{B}$  está íntimamente unido al  $\text{Co}$ : incluso ha podido crecer eutécticamente con él, como vimos en el apartado 3.3.2.2. Parece por tanto que la reacción de equilibrio  $\text{Co}_3\text{B} \rightarrow \text{Co}_2\text{B} + \text{Co}$  es una reacción bastante perezosa y se ve activada o favorecida por la presencia de  $\text{Co}$  estrechamente ligado al  $\text{Co}_3\text{B}$ . Los granos nanométricos de  $\text{Co}$  estarían actuando como núcleos para la reacción. En la muestra de  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  tiene lugar la reacción de no-equilibrio  $\text{Co}_3\text{B} \rightarrow \text{B} + \text{Co}$ , pero este  $\text{Co}$  formado no sirve de núcleo para la reacción de equilibrio puesto que debe ser muy distinto morfológicamente. Probablemente sea necesario calentar el  $\text{Co}_3\text{B}$  de esta muestra a temperaturas superiores a 970 K para activar la reacción de descomposición de equilibrio. En la literatura se puede encontrar que, aunque por lo general el  $\text{Co}_3\text{B}$  formado durante la cristalización de amorfos de  $\text{Co-B}$  empieza a

descomponerse en  $\text{Co}_2\text{B}$  y  $\text{Co}$  en el rango de temperaturas 700-900 K, también hay casos en los que dicha descomposición no comienza hasta los 1000 K<sup>2</sup>.

### 3.6 Conclusiones

A continuación se resumen algunas de los resultados más importantes del estudio de la cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfos.

■ El  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfo cristaliza por completo en un único proceso que comienza a una temperatura de 650 K (para una velocidad de calentamiento de 5 Kmin<sup>-1</sup>). Este proceso es una transformación polimórfica, que convierte el amorfo en el compuesto intermetálico  $\text{Co}_3\text{B}$ -*ort*. Puesto que el  $\text{Co}_3\text{B}$  sólo es estable por encima de 1120 K, después de haberse formado a una temperatura inferior, tiende a descomponerse. Esquemáticamente:



■ El  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  cristaliza en tres etapas. La primera etapa es una cristalización primaria de cobalto de tamaño nanométrico. Este cobalto consiste en granos de dos tipos:

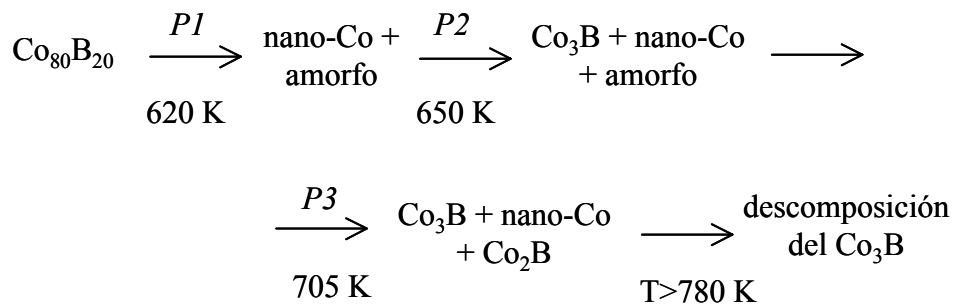
- 1) granos esféricos con estructura perfecta que pueden ser *fcc* y *hcp*.
- 2) granos elípticos con una estructura muy defectuosa debido principalmente a defectos de apilamiento. Estos granos tienen una estructura mixta entre la *fcc* y la *hcp*.

La cantidad de cobalto primario formado depende mucho de las condiciones de tratamiento térmico. A su vez, la cantidad de cobalto cristalizado en esta primera etapa afecta a las dos transformaciones siguientes.

La segunda etapa es o bien una cristalización eutéctica de  $\text{Co}_3\text{B}$  y Co o bien una cristalización de  $\text{Co}_3\text{B}$  únicamente (con las técnicas experimentales utilizadas aquí no se ha podido distinguir entre estas dos posibilidades).

La tercera etapa es la cristalización de la matriz amorfa que no había sido afectada por las dos transformaciones anteriores. Esta matriz cristaliza en  $\text{Co}_2\text{B}$  y Co, pero las cantidades de estos dos compuestos muestran una fuerte dependencia con la cantidad de Co primario y de  $\text{Co}_3\text{B}$  formados anteriormente.

Al igual que en el caso del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ , el  $\text{Co}_3\text{B}$  formado en la segunda transformación se descompone a temperaturas superiores a unos 830 K. Esquemáticamente la cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  es la siguiente (las temperaturas de comienzo de las etapas de cristalización corresponden a una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ Kmin}^{-1}$ ):



■ Uno de los aspectos más llamativos de la cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  es el hecho de que cristalicen hasta tres fases distintas en otros tantos procesos bien diferenciados. Este resultado está además ligado a otra interesante característica del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ : la peculiar dependencia del volumen de material que cristaliza en cada transformación con la velocidad de calentamiento. Para el estudio de esta dependencia ha sido fundamental el empleo de técnicas experimentales en principio poco usuales en los estudios de cristalización, como son las medidas de la dependencia térmica de la imanación.

El análisis de los resultados nos ha llevado a proponer que el cobalto nanocristalino formado en la primera etapa de cristalización juega un papel principal. Dicha cristalización primaria de Co produce una redistribución atómica en la matriz amorfa que la hace mucho más heterogénea, hasta el punto de que en *P2* no cristaliza toda la matriz en  $\text{Co}_3\text{B}$  (o en  $\text{Co}_3\text{B}$  y Co), como era de esperar, sino que sólo lo hacen las regiones que se aproximan composicionalmente a la proporción de Co y B favorable

para dicha transformación. Además, como la composición promedio de la matriz que no cristaliza en  $P2$  es aun más rica en B y por tanto más estable térmicamente, hasta que la temperatura no aumenta unos 50 K más, no tiene lugar la cristalización de esta última región amorfa.

■ La aparición de fases metaestables intermedias en los procesos de cristalización de los amorfos es un fenómeno bastante frecuente. En el  $Co_{75}B_{25}$  se ha observado que la posterior evolución térmica de la fase metaestable  $Co_3B$  no sigue la descomposición eutéctica de equilibrio:  $Co_3B \rightarrow Co + Co_2B$ , como en el caso del  $Co_{80}B_{20}$ , sino que tiene lugar la reacción  $Co_3B \rightarrow Co + B$ . Se propone como hipótesis que los granos de Co nanométrico son los responsables de este peculiar comportamiento.

### 3.7 Referencias

1. J. M. Rojo, A. Hernando, M. El Ghannami, A. García-Escorial, M. A. González, R. García-Martínez and L. Ricciarelli, "Observation and Characterization of Ferromagnetic Amorphous Nickel", *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), 4833-4836.
2. Y. Khan, T. Abbas y S. A. Shaheen, *J. Mat. Sci. Lett.* 3 (1984) 319.
3. U. Köster and U. Herold 1981 *Glassy Metals I*, Topics in Applied Physics, vol.46, edited by H. J. Güntherodt and H. Beck (Berlin: Springer Verlag), p.225.
4. A. Inoue, A. Kitamura and T. Masumoto, *Trans. JIM* 20 (1979), 404.
5. U. Köster, U. Herold, F. Nolte and H. Weissenberg, "Micromechanisms of crystallization in Co-B metallic glasses", *Metallic Glasses: Science and Technology*, vol.2, ed. C. Hargitai (Budapest, 1980).
6. S. Omori and Y. Hashimoto, "Eutectoid Decomposition of  $Co_3B$  and Phase Diagram of the System Co- $Co_2B$ ", *Trans. JIM* 17 (1976), 571-574.
7. R. Hasegawa and R. Ray, "Magnetization of glassy Co-B alloys", *J. Appl. Phys.* 50 (1979), 1586-1588.
8. Y. Khan, "Reminiscent devitrification of the amorphous  $Co_{82}B_{18}$  alloy", *J. Non-Cryst. Solids* 86 (1986) 137-148.

9. S. Brauer, H. E. Fischer, J. O. Ström-Olsen, M. Sutton y A. Zaluska, *Phys. Rev. B* 47 (1993), 11757.
10. M. Takahashi, C. O. Kim, M. Koshimura y T. Suzuki, *Japan. J. Appl. Phys.* 17 (1978), 1911.
11. R. D. Heidenreich y W. Shockley, “Strength of solids”, Rep. on the Conf., Univ. of Bristol, 1954, The Physical Soc., London, p. 57.
12. A. Seeger, Stacking faults in closed packed lattices, in “Defects in crystalline Solids”, Rep. on the Conf., Univ. of Bristol, 1954, The Physical Soc., London, p. 328.
13. J. Y. Huang, Y. K. Wu and H. Q. Ye, “Phase transformation of cobalt induced by ball milling”, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995), 308-310.
14. F. Cardellini and G. Mazzone, “Thermal and structural study of the hcp to fcc transformation in cobalt”, *Philosophical Magazine A* 67 (1993) 1289-1300.
15. S. Kajiwara, S. Ohno and K. Honma, “Martensitic transformations in ultra-fine particles of metals and alloys”, *Philosophical Magazine A* 63 (1991) 625-644.
16. A. Zern, I. Kleinschroth, A. González, A. Hernando and H. Kronmüller, “Transmission electron microscopy investigation of the microstructure of rapidly quenched  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  alloys”, *J. Appl. Phys.* 85 (1999), 7609-7615.
17. G. Herzer, “Grain structure and magnetism of nanocrystalline ferromagnets”, *IEEE Trans. Mag.* 25 (1989), 3327.
18. A. Hernando, M. Vazquez, T. Kulik y C. Prados, “Analysis of the dependence of spin-spin correlations on the thermal treatment of nanocrystalline materials”, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 3581.

**Interacciones magnéticas en un sistema de  
nanopartículas de Co inmersas en una  
matriz amorfa ferromagnética**



## 4.1 Introducción: Promedio de la anisotropía y efecto de las fronteras de grano en los materiales nanocristalinos

En el presente capítulo se estudia un sistema compuesto por dos fases ferromagnéticas: cristales nanométricos de cobalto dispersos en una matriz amorfa de cobalto y boro. La anisotropía magnetocristalina de los granos de Co es uno o dos órdenes de magnitud, dependiendo de si el Co es *hcp* o *fcc*, superior a la anisotropía de la matriz. En sistemas de dos fases en los que una fase es mucho más dura magnéticamente que la otra, es por lo general muy difícil predecir cuál va a ser el comportamiento global. Éste dependerá, fundamentalmente, de las fracciones de volumen relativas de las dos fases, de sus imanaciones y del grado de acoplamiento magnético existente entre ambas. Si además una o las dos fases son nanométricas, entonces cobran especial importancia otros dos factores que comentaremos a continuación: i) el promedio de la anisotropía y ii) las interfases o fronteras de grano.

i) Los materiales nanoestructurados poseen la peculiaridad de que sus distancias características, tanto magnéticas como estructurales, son del mismo orden. Esta situación hace que pequeñas variaciones de estructura y composición produzcan enormes variaciones en las propiedades magnéticas<sup>1</sup>. Un buen ejemplo lo podemos encontrar en dos sistemas nanocristalinos obtenidos a partir de aleaciones amorfas de composición  $\text{Fe}_{79}\text{Zr}_7\text{B}_{14}$  y  $\text{Fe}_{79}\text{Nd}_7\text{B}_{14}$ , que representan dos casos extremos de materiales blandos y duros. A pesar de que su composición sólo se diferencia en un 7% de los átomos, el campo coercitivo del primero es de  $10^{-1} \text{ Am}^{-1}$  mientras que el del segundo es de  $10^6 \text{ Am}^{-1}$ . A continuación se describe cualitativamente lo que ocurre en estos dos sistemas nanocristalinos.

Supongamos, para simplificar, que ambos sistemas están compuestos por una única fase, nanocristales de Fe en el primer caso (con una constante de anisotropía  $K = 10^4 \text{ Jm}^{-3}$ ) y nanocristales de  $\text{Fe}_2\text{Nd}_{14}\text{B}_1$  ( $K = 5 \cdot 10^6 \text{ Jm}^{-3}$ ) en el segundo caso. Como la

dirección de los ejes fáciles de anisotropía fluctúa de grano en grano, y por tanto en distancias del orden de unos nanómetros, en estos sistemas la anisotropía magnetocristalina entra en conflicto con la interacción de canje ferromagnética. Si la interacción vencedora es la de canje, como en el caso de los nanocristales de Fe, entonces los momentos magnéticos de los granos se alinean paralelamente entre sí y no a lo largo de sus ejes fáciles. Esto tiene como consecuencia que la anisotropía promedio del conjunto de granos acoplados sea mucho menor que la anisotropía local de cada grano. Si por el contrario la anisotropía vence al canje, los momentos magnéticos se alinean a lo largo del eje fácil en cada grano, como ocurre en los nanocristales de  $\text{Fe}_2\text{Nd}_{14}\text{B}_1$ . En este caso, la anisotropía magnetocristalina es igual a la de los granos individuales. La línea divisoria entre estas dos situaciones extremas está determinada por la relación existente entre la longitud de correlación del canje,  $L$ , y el tamaño de los granos. La longitud de correlación del canje es la distancia mínima a lo largo de la cual la imanación varía apreciablemente, y se puede estimar mediante la expresión  $L = \sqrt{A/K}$ , donde  $A$  es la constante de rigidez del canje y  $K$  es la anisotropía. Las longitudes de correlación del canje son del orden de unos pocos nanómetros para los ferromagnéticos de alta anisotropía, y de varios cientos de nanómetros para los de baja anisotropía.

Este modelo, desarrollado en primer lugar para los materiales amorfos con el nombre de Modelo de Anisotropía al Azar<sup>2</sup>, fue posteriormente aplicado con éxito a materiales nanocristalinos monofásicos<sup>3</sup> y bifásicos<sup>1,4,5</sup>.

ii) Los materiales nanoestructurados se caracterizan por contener un elevado porcentaje de átomos situados en las superficies o fronteras de grano (en general se denominará interfases a estas regiones) respecto a los átomos del interior. Estos átomos tienen falta de simetría, enlaces rotos, etc, y constituyen una zona donde existe una gran fluctuación en las distancias interatómicas. Lógicamente, esto hace que tanto la anisotropía como el canje en la interfase sean bastante distintas a las del núcleo interno. Debido precisamente al enorme porcentaje de átomos interfaciales presentes en los nanocristales, el comportamiento magnético de la interfase puede hacerse relevante. Por ejemplo, en materiales antiferromagnéticos tales como nanopartículas de  $\text{NiO}$ <sup>6</sup> y

películas delgadas con  $\text{CoO}^7$ , se han observado propiedades totalmente distintas a las de los materiales antiferromagnéticos masivos, atribuibles a los espines de la superficie. Asimismo, el comportamiento de tipo vidrio de espín que presentan dos sistemas tan distintos como el Fe nanocristalino<sup>8</sup> y el FeRh nanocristalino<sup>9</sup>, ambos obtenidos por molienda, se ha atribuido a una transición de vidrio de espín de las fronteras de grano en ambos sistemas.

De las tres muestras nanocristalinas que trata este capítulo se ha estudiado, además de su microestructura, la dependencia térmica de la imanación, campo coercitivo y susceptibilidad. En este tipo de materiales nanoestructurados la anisotropía efectiva, y por tanto, el campo coercitivo, dependen principalmente de la interacción de canje que tiene lugar a través de las fronteras de grano o interfases. Por ello, la determinación experimental del campo coercitivo ha proporcionado muchos detalles sobre las características del acoplamiento magnético en los sistemas nanocristalinos<sup>10</sup>.

## **4.2 Descripción del sistema**

El sistema objeto de estudio de este capítulo se obtiene durante la primera etapa de cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ . Las características de esta cristalización están detalladas en el capítulo 3, aunque aquí vamos a resumirlas brevemente.

Como vimos, el amorfo de composición  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  experimenta en primer lugar una cristalización primaria cuando se calienta hasta temperaturas alrededor de 600 K. Si se continúa aumentando la temperatura, la matriz amorfa cristaliza en otras dos etapas diferenciadas. Sin embargo, lo que nos interesa aquí es precisamente el sistema nanocristalino que se obtiene tras la cristalización primaria. Este sistema nanocristalino consiste en nanopartículas de cobalto dispersas en una matriz amorfa ferromagnética de Co-B. En la figura 4.1 se muestran imágenes TEM de dos muestras obtenidas recociendo el amorfo durante 30 minutos a 603 y a 623 K respectivamente. Puede

observarse que los granos de Co están dispersos bastante homogéneamente en la matriz, y que hay una cierta distribución de tamaños de grano, ya estudiada en el capítulo 3. El número de granos precipitados y su tamaño dependen de las condiciones de tratamiento térmico. A mayor temperatura de recocido mayor es el número de granos de Co, aunque el tamaño no varía apreciablemente para los tres tratamientos térmicos elegidos aquí, como se verá más adelante. A su vez, la composición de la matriz depende, lógicamente, de la cantidad de cobalto cristalizado. A partir del estudio con TEM se obtuvo el tamaño medio de los granos,  $d$ , y la fracción de volumen ocupada por los granos,  $x$  (según el método explicado en el capítulo 2). Con estos datos y los valores de las densidades de los amorfos de Co-B obtenidas por Hasegawa y col.<sup>11</sup>, se puede estimar la composición promedio de la matriz amorfa. También se estimó la distancia promedio entre los granos de cobalto,  $D$ , utilizando la fórmula  $D = d(x^{-1/3} - 1)$ .

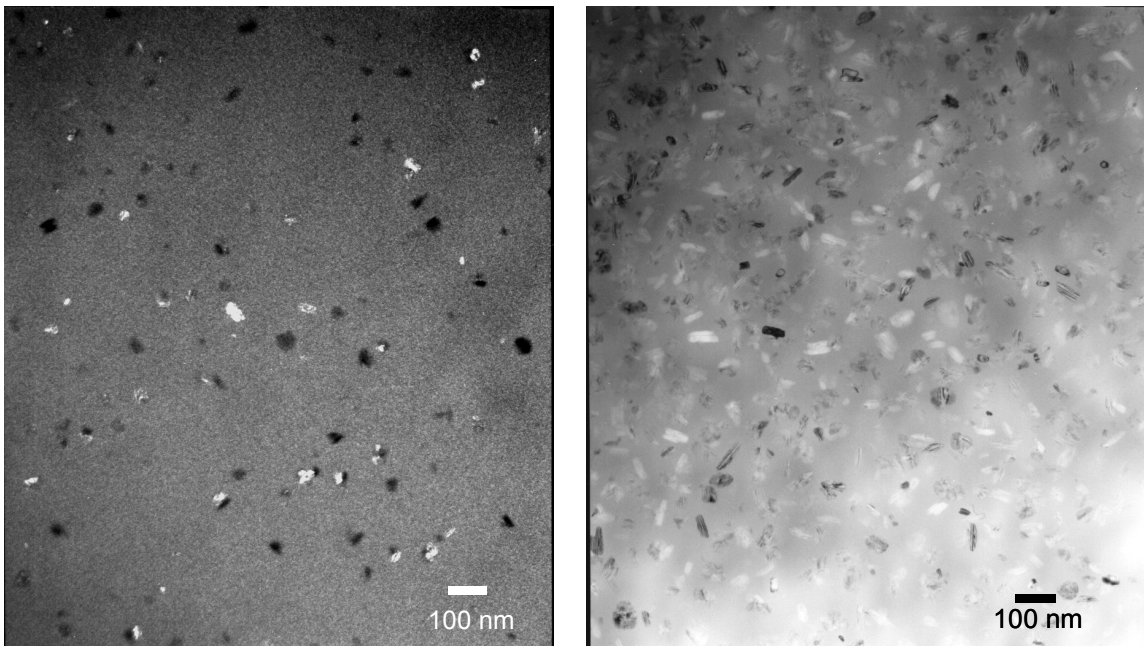


Figura 4.1: Imágenes de TEM de  $Co_{80}B_{20}$  recocido 30 minutos a 603 K (derecha, imagen de campo oscuro) y a 623 K (izquierda, imagen de campo claro).

Las tres muestras nanocristalinas que se estudian en este capítulo se han obtenido mediante recocidos de 30 minutos a 603, 613 y 623 K. Los parámetros estructurales se han determinado para dos de ellas, las recocidas a las temperaturas menor y mayor, y se presentan en la tabla 4.1.

	$T_{\text{rec}}$ (K)	$d$ (nm)	$x$	Composición matriz	$D$ (nm)
muestras	603	23	0.07	$\text{Co}_{79}\text{B}_{21}$	33
	613	-	-	-	-
	623	23	0.16	$\text{Co}_{77}\text{B}_{23}$	19

Tabla 4.1: Algunas características de las tres muestras estudiadas: temperatura de tratamiento para su obtención, tamaño medio de los granos de Co, fracción cristalina, composición promedio estimada de la matriz amorfa y distancia media entre granos.

Las dos fases, cristalina y amorfa, que componen el sistema nanocristalino son muy diferentes, no sólo desde el punto de vista estructural, sino también desde el magnético. La mayor diferencia estriba en la anisotropía magnetocristalina: en la matriz amorfa  $K$  es del orden de  $10^3 \text{ Jm}^{-3}$ , mientras que la anisotropía del Co es del orden de  $10^4$  y  $10^5 \text{ Jm}^{-3}$ , para el Co *fcc* y Co *hcp*, respectivamente. Estos valores, junto con los de la imanación de saturación y la temperatura de Curie, se presentan en la tabla 4.2 (para la fase amorfa se dan los valores de imanación correspondientes a la composición presente en la muestra recocida a 603 K y en la recocida a 623 K, obtenidos de la ref.9).

	$K$ ( $\text{Jm}^{-3}$ )	$M_s$ (Teslas)	$T_c$ (K)
<i>Fase amorfa</i>	$\sim 10^3$	1.07-1.2	$\sim 800$
<i>Fase cristalina</i>	$7 \cdot 10^4 / 4.5 \cdot 10^5$	1.82	1388

Tabla 4.2: Anisotropía magnetocristalina, imanación de saturación y temperatura de Curie de la matriz amorfa y del cobalto cristalino.

Estrictamente hablando, este sistema nanocristalino no está compuesto por dos fases sino por tres o cuatro, ya que una parte de los granos de Co tiene estructura hexagonal y otra parte tiene estructura cúbica. Incluso, como vimos en el capítulo 3, existe un tipo de granos con estructura mixta entre la *fcc* y la *hcp*. Sin embargo, en este capítulo se lleva a cabo la aproximación de considerar todos los granos de Co como del

mismo tipo. Todos los tipos de granos actúan como fase magnéticamente dura respecto a la matriz, por la gran diferencia de anisotropía.

En resumen, el sistema que vamos a estudiar está compuesto básicamente por dos fases magnéticas, ambas con imanaciones de saturación y temperaturas de Curie altas, pero una de ellas mucho más dura magnéticamente que la otra. Además, la fase con alta anisotropía, es minoritaria, representando como máximo un 16% del volumen total.

Debido a que la cantidad de cristales presentes en las tres muestras es muy pequeña, la composición promedio de la matriz amorfa no es muy distinta de la de las cintas de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  amorfo a partir de las cuales se obtienen. Así, a lo largo de este capítulo se realizarán frecuentes comparaciones entre las propiedades de las muestras nanocristalinas y las del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast*. Por el mismo motivo, también se incluirán medidas de  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfo y recocido a temperaturas de hasta 623 K. Como vimos en el capítulo 3, esta composición no experimenta una cristalización primaria, y en el rango de temperaturas en el que en el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  precipitan los granos de Co, el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfo experimenta únicamente procesos de relajación, pero ninguna cristalización.

### **4.3 Efecto de los granos de Co sobre la matriz amorfa a temperatura ambiente**

Una de las primeras preguntas que surgen acerca de los granos de Co es si éstos son monodominio o multidominio. La configuración magnética más estable de cualquier partícula ferromagnética viene determinada por la interacción de canje, la energía de anisotropía y la energía dipolar. El equilibrio final entre estas energías depende del volumen y forma externa de la partícula. Por debajo de un cierto tamaño, llamado tamaño crítico, se estabiliza un estado de imanación uniforme con un único

dominio magnético. Kittel<sup>12,13</sup> realizó una estimación del radio crítico de una esfera de Co *hcp*, resultando ser de 35 nm. Por otra parte, Wersdorfer y col.<sup>14</sup> fabricaron y estudiaron una única partícula de Co elíptica de ejes 50 y 80 nm y espesor 30 nm, y encontraron que era monodominio. Estos datos nos indican que los granos de Co de nuestras muestras, que tienen un tamaño medio de 22 nm, son probablemente monodominio.

¿Podrían estas partículas de Co ser superparamagnéticas? La temperatura de bloqueo (temperatura por encima de la cual la partícula es superparamagnética) se puede estimar mediante la expresión

$$T_B = \frac{KV}{25k_B} \quad [4.1]$$

donde K y V son la anisotropía y el volumen de las partículas, respectivamente, y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. En el caso de granos de Co de 22 nm de tamaño, las temperaturas de bloqueo calculadas son tan altas (970 y 7300 K para Co *fcc* y Co *hcp* respectivamente) que permiten descartar que estas partículas puedan ser superparamagnéticas en el rango de temperaturas estudiado. Pero además, hay que considerar también que existe una cierta distribución de tamaños en los granos de Co. Los granos más pequeños presentes en la muestra recocida a 603 K tienen un tamaño de 9 nm. Para este tamaño de partícula las temperaturas de bloqueo estimadas son de 33 y 250 K para Co *fcc* y Co *hcp*, respectivamente, lo que significa que los granos más pequeños podrían ser superparamagnéticos. Sin embargo, se debe tener en cuenta que: 1) la expresión [4.1] es válida para partículas aisladas, y en nuestro caso los granos de Co están inmersos en una matriz ferromagnética que seguramente dificulta el superparamagnetismo, y 2) la cantidad relativa de granos del orden de 9 nm es muy pequeña. Así, aunque de momento no podemos descartar que una fracción muy pequeña de los granos sea superparamagnética, consideraremos que los granos son en su mayoría monodominio y no superparamagnéticos, es decir, bloqueados. Más adelante volveremos a discutir la posibilidad de superparamagnetismo en las partículas más pequeñas.

El efecto de endurecimiento magnético que ejercen los granos de Co (bloqueados) sobre la matriz amorfa puede dividirse en dos tipos:

i) Por un lado, los granos de Co actúan como centros de anclaje para el movimiento de las paredes de la matriz. Este efecto, que también se produciría si los granos no fuesen magnéticos, depende de la relación entre la distancia intergranular y el espesor de las paredes.

ii) Un segundo efecto, ligado al carácter magnético de los granos, es la transmisión parcial de la anisotropía de los granos en la matriz amorfa debido al acoplamiento por canje entre ambas fases.

En la figura 4.1 se muestran los ciclos de histéresis, realizados a temperatura ambiente, del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* y del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623 K. En el gráfico pequeño de la figura, donde se muestran los ciclos completos, se observa que tanto el campo coercitivo como la remanencia de estas muestras son muy pequeños. La gráfica grande contiene un detalle de los ciclos, donde se pueden observar con mayor precisión las características que nos interesan de ambos. Además, se ha representado en la figura 4.2 la diferencia entre las imanaciones obtenidas disminuyendo y aumentando el campo externo, en el primer cuadrante del ciclo, frente a dicho campo externo para cada ciclo. De la comparación de los dos ciclos y de la figura 4.2 se deduce que el efecto de los granos de Co consiste en una apertura del ciclo. Es decir, el ciclo de la muestra nanocrystalina presenta irreversibilidad hasta campos externos del orden de  $55 \text{ kAm}^{-1}$ . Este valor de campo es demasiado alto para ser debido a anclaje de paredes. Una irreversibilidad de este tipo es más consistente con la inversión de la imanación de partículas monodominio. La apertura del ciclo comienza cuando la imanación es del orden de  $76 \text{ emu/g}$  y termina para campos del orden de  $55 \text{ kAm}^{-1}$ , con una imanación de  $108 \text{ emu/g}$ , constituyendo un 28% de la imanación total. Este porcentaje en imanación se corresponde con un porcentaje de volumen de granos de Co del 19%, aproximadamente. Dicho volumen es bastante aproximado al obtenido mediante TEM para esta muestra (16%). Estos resultados indican que el ciclo de histéresis de la muestra nanocrystalina es un ciclo de dos fases magnéticas: una blanda cuya imanación sigue fácilmente al campo, y otra dura cuya imanación necesita un campo del orden de  $55 \text{ kAm}^{-1}$  para invertirse completamente.

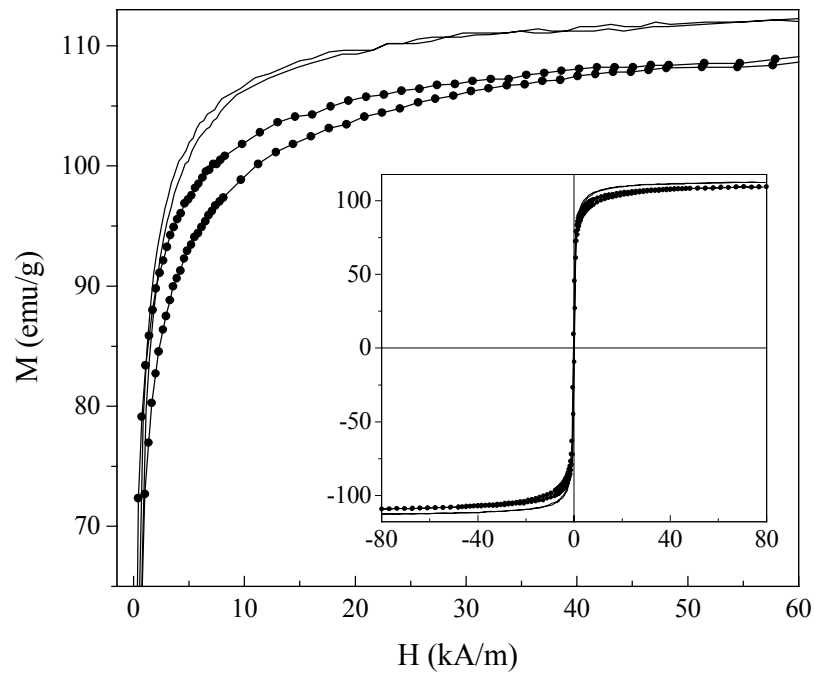


Figura 4.1: Gráfico grande: detalle de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente de las muestras  $Co_{80}B_{20}$  as cast (línea continua) y recocido a 623 K (círculos). Gráfico pequeño: ciclos completos.

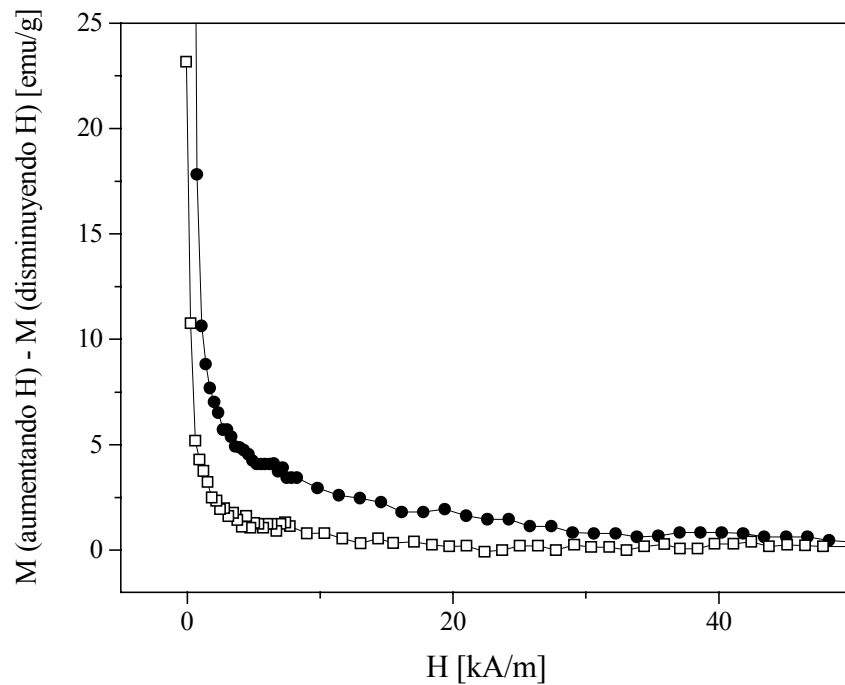


Figura 4.2: Diferencia entre las imanaciones obtenidas aumentando y disminuyendo el campo magnético aplicado, en el primer cuadrante del ciclo, frente a dicho campo externo. Los cuadrados corresponden a  $Co_{80}B_{20}$  as cast y los círculos a  $Co_{80}B_{20}$  recocido a 623 K.

El estudio de la estructura de dominios a temperatura ambiente de las muestras nanocristalinas se llevó a cabo mediante microscopía Lorentz. En la figura 4.3 se presentan los resultados del estudio realizado sobre la muestra de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623 K. En la primera imagen, obtenida “en foco”, se pueden distinguir los granos de Co distribuidos en la matriz amorfa. También se obtuvieron otras dos imágenes, una en modo Fresnel y otra en modo Foucault. En el primer caso, se observa una pared de dominio anclada en los granos de Co, y en el segundo caso se observan los dos dominios magnéticos presentes. El tamaño de los dominios es mucho mayor que el de los granos, de manera que en el interior de cada dominio hay un número enorme de granos de Co. El espesor de las paredes, de unas decenas de nanómetros, es del orden del tamaño de los granos de Co, por lo que el anclaje de éstas en los granos es bastante efectivo.

En resumen, a temperatura ambiente el principal efecto de los granos de Co es el anclaje de las paredes de dominio de la matriz (efecto de tipo i descrito al principio del apartado). El segundo tipo de efecto posible, la transmisión de la anisotropía del Co por acoplamiento por canje con la matriz, parece no ser muy efectivo en este sistema a temperatura ambiente. Esta conclusión se deduce de todo lo anteriormente expuesto, así como del bajo valor del campo coercitivo del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623 K,  $138 \text{ Am}^{-1}$ , comparado con el que tendrían los granos de Co. Este último se puede estimar a partir del campo necesario para invertir la imanación de los granos de Co en estas muestras, y también de la literatura existente sobre partículas nanocristalinas de Co. Así por ejemplo, los campos coercitivos de una única partícula de  $\text{Co}^{15}$ , de un conjunto de partículas de  $\text{Co}^{16}$ , y de un sistema de partículas de Co dispersas en  $\text{SiO}_2^{17}$ , en los tres casos con tamaños de partícula de alrededor de las decenas de nanómetros, son todos del orden de varias decenas de  $\text{kAm}^{-1}$ .

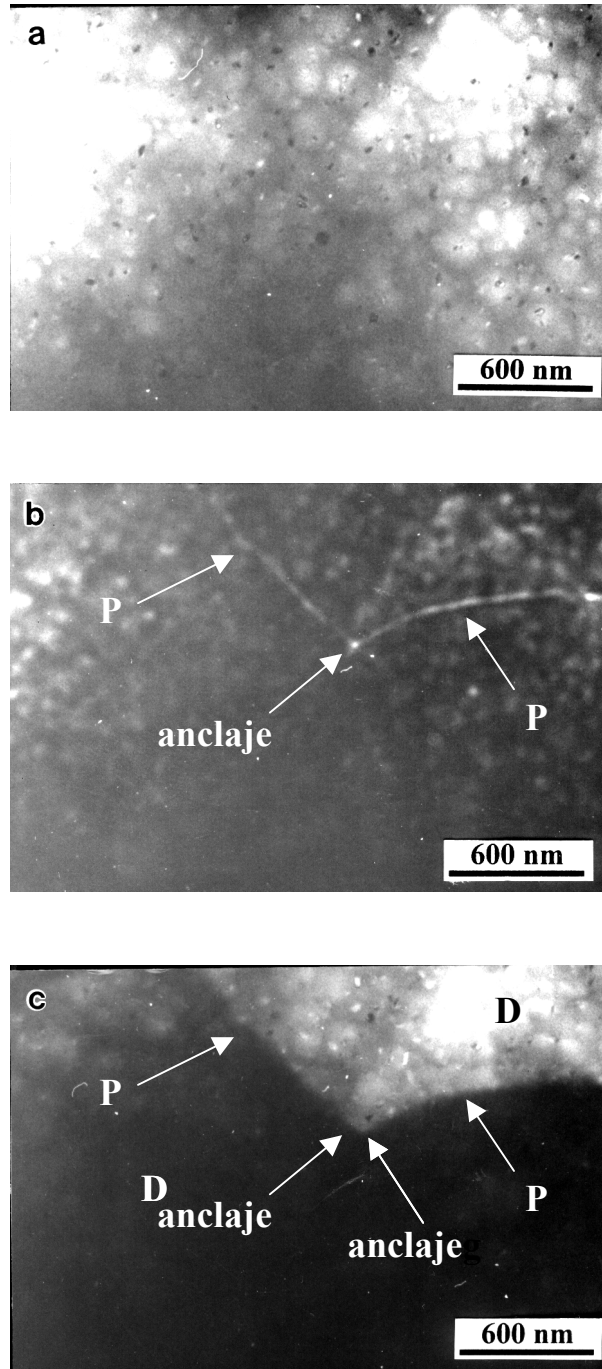


Figura 4.3: Estructura de dominios a temperatura ambiente del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623K: a) imagen en foco en la que se aprecian los granos de Co dispersos en la matriz amorfa, b) imagen Fresnel con una pared de dominio (P) anclada en el Co, y c) imagen Foucault mostrando dos dominios magnéticos (D).

## 4.4 Dependencia térmica del campo coercitivo y de la susceptibilidad

El campo coercitivo se obtuvo a partir de ciclos de histéresis realizados entre 80 y 300 K. En la figura 4.4 se representa la evolución térmica de  $H_c$  para las muestras  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* y  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603, 613 y 623 K. También se incluye en la misma figura el campo coercitivo del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  *as cast* y recocido a 603 K, así como el de una pieza de Co puro masivo. El campo coercitivo de las muestras de Co puro se ha normalizado al valor de  $H_c$  a 80 K correspondiente a la muestra  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623 K.

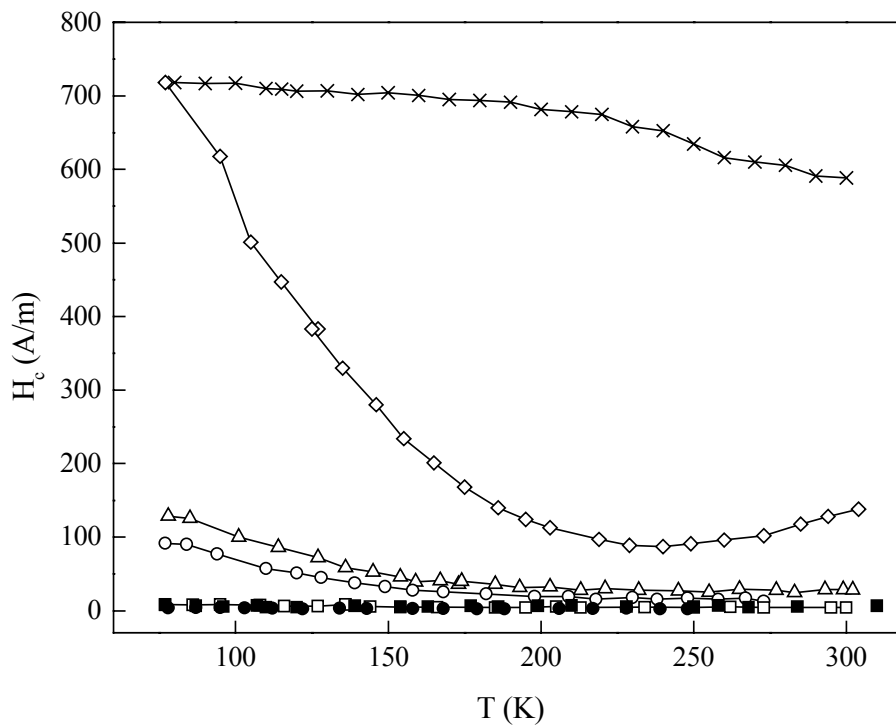


Figura 4.4: Dependencia térmica del campo coercitivo de las muestras:  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* (cuadrados vacíos) y  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K (círculos vacíos), 613 K (triángulos) y 623 K (rombos),  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  *as cast* (cuadrados llenos),  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  recocido a 603 K (círculos llenos) y Co puro masivo (cruces).

En la evolución térmica del campo coercitivo de las tres muestras nanocristalinas pueden distinguirse dos regímenes o comportamientos claramente diferenciados. Entre 80 y 200 K, el campo coercitivo decae bruscamente al aumentar la temperatura, mientras que para temperaturas superiores a 200 K la dependencia de  $H_c$  con la temperatura es mucho más débil.

En el resto de las muestras, todas ellas constituidas por una sola fase, la evolución consiste en un suave decrecimiento de  $H_c$  al aumentar la temperatura, con una pendiente de caída aproximadamente constante en todo el rango de temperatura. **La variación relativa de  $H_c$ ,  $\frac{H_c(80K) - H_c(300K)}{H_c(80K)} \times 100$ , en el rango estudiado, es mucho mayor en las muestras nanocristalinas (del orden de un 85%) que en las monofásicas (18% para el Co puro).**

La susceptibilidad AC de las muestras se determinó mediante dos técnicas: i) utilizando un susceptómetro comercial, y ii) mediante el dispositivo experimental descrito en el apartado 2.4.1. En primer lugar presentamos las medidas del susceptómetro comercial, realizadas con un campo externo de amplitud  $80 \text{ Am}^{-1}$  y frecuencia 80 Hz. En la figura 4.5 se muestra la dependencia térmica de la susceptibilidad real e imaginaria del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K. Como se puede observar, a temperatura ambiente  $\chi_{\text{real}}$  es del orden de 2000, pero a medida que la temperatura desciende por debajo de 200 K la susceptibilidad cae drásticamente hasta el valor de 86 a 5 K. A su vez,  $\chi_{\text{imaginaria}}$  presenta un máximo en el rango de temperaturas donde tiene lugar el brusco descenso de  $\chi_{\text{real}}$ . Además,  $\chi_{\text{real}}$  presenta un máximo bastante ancho a altas temperaturas, centrado en 240 K.

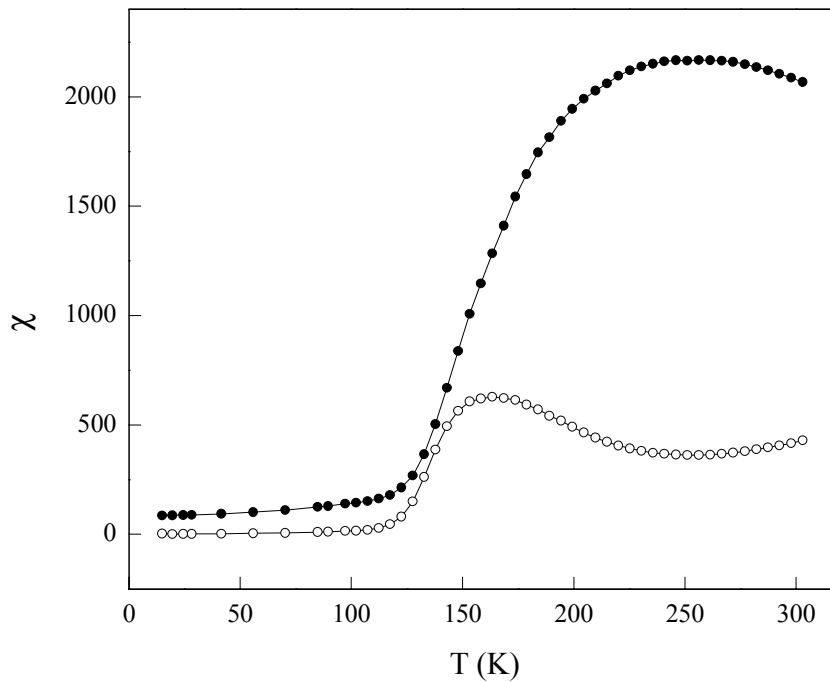


Figura 4.5: Dependencia térmica de la susceptibilidad real (símbolos llenos) y de la imaginaria (símbolos vacíos) del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K. La medida se realizó con un campo externo de  $80 \text{ Am}^{-1}$  y 80 Hz.

Debido a la similitud estructural y composicional entre la matriz amorfa de las muestras nanocristalinas y el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* y el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  *as cast* y recocido a 603 K, el estudio de éstas últimas nos permite averiguar, por comparación, el papel que ejercen los granos de Co en las muestras nanocristalinas. Los resultados, tanto para la parte real de la susceptibilidad como para la imaginaria, se presentan en la figura 4.6. Como antes, la amplitud del campo magnético externo es de  $80 \text{ Am}^{-1}$  y la frecuencia fija en 80 Hz.

La susceptibilidad de las muestras amorfas monofásicas permanece aproximadamente constante en el rango de temperaturas estudiado. La parte imaginaria de  $\chi$  es muy pequeña en las tres muestras.

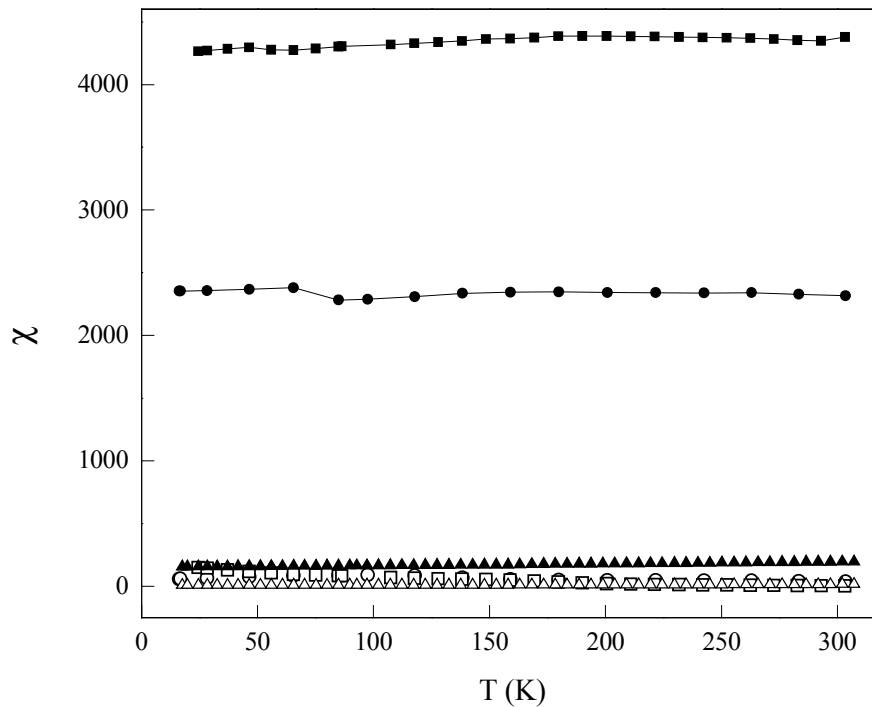


Figura 4.6: Dependencia térmica de la susceptibilidad real (símbolos llenos) y de la imaginaria (símbolos vacíos) del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast (cuadrados),  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  as cast (círculos) y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  recocido a 603 K (triángulos). Las medidas se realizaron con un campo externo de  $80 \text{ Am}^{-1}$  y 80 Hz.

Llama la atención el valor de  $\chi_{\text{real}}$  del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  recocido, por ser muy inferior al de las otras muestras. Por otro lado su  $\chi_{\text{imaginaria}}$  es, al igual que en los otros casos, prácticamente cero. El campo coercitivo de esta muestra es muy parecido al de la muestra *as cast* (ver figura 4.4), y los ciclos de histéresis de ambas muestras son también similares. De manera que, en principio, la susceptibilidad del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  recocido debería ser muy parecida a la del *as cast*. La explicación de la enorme diferencia se encuentra, probablemente, en la anisotropía de forma, que puede jugar un papel importante en las medidas de susceptómetros comerciales debido a que la dimensión de las muestras en la dirección del campo está limitada. En nuestro caso la longitud de las cintas utilizadas es del orden de 6 mm, pero no se determinó con precisión. Si la cinta de  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  recocido utilizada era un par de milímetros más pequeña que las otras, la imanación conseguida para el mismo campo aplicado debe ser también bastante inferior, debido a la energía magnetostática.

En el dispositivo experimental descrito en el apartado 2.4.1 se determinó la susceptibilidad AC de dos de las muestras nanocristalinas (las recocidas a 603 y a 623 K) y de la muestra *as cast*, en este caso no sólo en función de la temperatura sino también de la frecuencia del campo aplicado. Los resultados para la parte real de la susceptibilidad se muestran en la figura 4.7. La frecuencia se varió entre 0.1 y 100 kHz. En estas medidas se utilizaron muestras con una longitud del orden de 100  $\mu\text{m}$ , con lo que los efectos de la anisotropía de forma son totalmente despreciables.

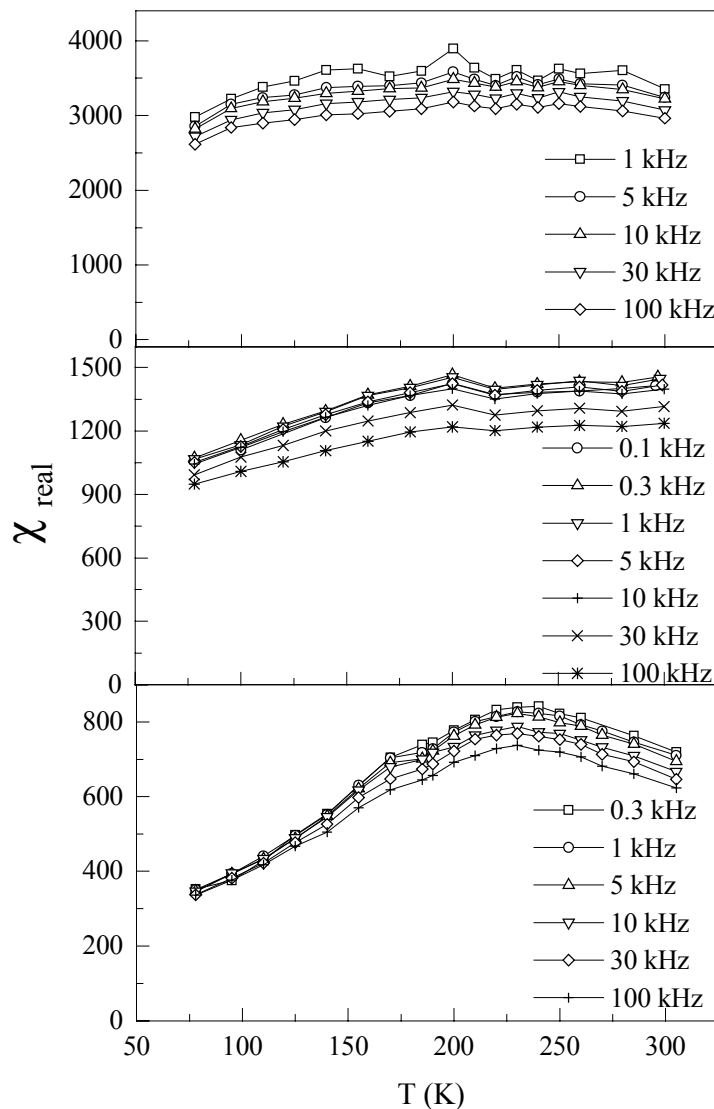


Figura 4.7: Dependencia térmica de la parte real de la susceptibilidad para frecuencias del campo externo comprendidas entre 0.1 y 100 kHz. Las muestras son, en orden descendente:  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* y  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K y a 623 K. La amplitud del campo externo es  $0.7 \text{ Am}^{-1}$  para la primera muestra, y  $16 \text{ Am}^{-1}$  para la segunda y tercera muestras.

Se puede observar de nuevo que la susceptibilidad real de la muestra amorfa se mantiene aproximadamente constante al variar la temperatura. Y, también como antes, que en las dos muestras nanocristalinas  $\chi_{\text{real}}$  decae apreciablemente al disminuir la temperatura por debajo de 200 K, sobre todo en la muestra con mayor número de granos de Co. Sin embargo, el descenso de  $\chi_{\text{real}}$  para  $T < 200$  K no es tan grande como el medido en el susceptómetro comercial, que alcanza un orden de magnitud (ver figura 4.5). Esto es debido a que el campo externo aplicado en aquel caso,  $80 \text{ Am}^{-1}$ , es mayor que  $H_c$  a temperatura ambiente, pero menor que  $H_c$  a 5 K.

En la muestra recocida a 623 K se observa un máximo de la susceptibilidad real centrado en 240 K, similar al medido en el susceptómetro comercial para la muestra recocida a 603 K. Los resultados de la figura 4.7 indican claramente que la temperatura del máximo no varía con la frecuencia del campo aplicado. Por tanto, hay que descartar fenómenos de relajación o de superparamagnetismo asociados con este máximo de  $\chi_{\text{real}}$ .

En general, el comportamiento térmico de la susceptibilidad reproduce el del campo coercitivo: en el rango de temperaturas en el que  $H_c$  se mantiene constante, también lo hace  $\chi$ , y en el rango en el que  $H_c$  cae  $\chi$  sube, y viceversa. Las temperaturas que separan las distintas pendientes existentes en las curvas  $\chi(T)$  de las muestras nanocristalinas no varían con la frecuencia de medida. Esto indica que la caída de  $H_c$  que experimentan las tres muestras nanocristalinas entre 80 y 200 K no se puede atribuir a partículas de Co aproximándose a su temperatura de bloqueo. Habíamos discutido en el apartado anterior la posibilidad de que los granos más pequeños de Co fuesen superparamagnéticos. **Las medidas de susceptibilidad variando la frecuencia permiten descartar que en este sistema haya algún fenómeno de superparamagnetismo.**

Finalmente, en la figura 4.7 se observa que, para una temperatura dada, el valor de la susceptibilidad real no disminuye demasiado al aumentar la frecuencia, sobre todo teniendo en cuenta el amplio rango de frecuencias estudiado. Como vimos en el apartado 2.4.1, el origen de la parte imaginaria de la susceptibilidad AC se encuentra en las pérdidas debidas a i) histéresis magnética y ii) corrientes inducidas. Debido a la alta

resistividad de las muestras y a su pequeño espesor, las pérdidas debidas a corrientes inducidas son muy pequeñas. Esto se puede comprobar haciendo una estimación de la profundidad de penetración de la imanación en la cinta,  $\delta$ , mediante la expresión:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\rho}{\omega\mu}}$$

donde  $\rho$  y  $\mu$  son la resistividad y la permeabilidad de la cinta, respectivamente, y  $\omega$  es la frecuencia angular del campo aplicado. La resistividad se midió en la muestra de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast*, a temperatura ambiente, resultando ser  $1.2 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ . Utilizando este valor y el de la permeabilidad máxima obtenida a una frecuencia  $\omega/2\pi = 100 \text{ kHz}$ ,  $\mu = 3180 \mu_0$ , se obtiene una profundidad de penetración  $\delta = 31 \mu\text{m}$ . Este valor es el doble del espesor de las cintas,  $15 \mu\text{m}$ , por lo que el campo magnético penetra completamente en la muestra. Para las cintas nanocristalinas los valores de  $\delta$  estimados son siempre mayores que para la cinta *as cast*. Por otro lado, las pérdidas debidas a histéresis se han minimizado en estas medidas al elegir una amplitud del campo externo muy pequeña y siempre por debajo del valor del campo coercitivo DC de la muestra. Aún así, pueden apreciarse algunos efectos debidos a la histéresis. En las muestras nanocristalinas,  $\chi_{\text{real}}$  se hace prácticamente independiente de la frecuencia en el rango de temperaturas en que el campo coercitivo crece bruscamente, es decir, por debajo de 200 K. Este efecto es más acusado en la muestra recocida a 623 K, que es la que tiene el campo coercitivo mayor. Sin embargo, en la muestra *as cast*, cuyo  $H_c$  no muestra variaciones bruscas con la temperatura, la diferencia entre el valor de  $\chi_{\text{real}}$  a 1 kHz y a 100 kHz es aproximadamente constante en todo el rango de temperatura.

## 4.5 Dependencia térmica de la imanación

El estudio de la dependencia térmica de la imanación se llevó a cabo mediante curvas ZFC-FC (la descripción de cómo se obtienen estas curvas se encuentra en el apartado 2.4.3). Para cada una de las tres muestras nanocristalinas se realizaron curvas ZFC-FC a distintos campos externos, variando la temperatura entre 5 y 300 K. Los resultados se muestran en las figuras 4.8, 4.9, y 4.10 para el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603, 613 y 623 K, respectivamente.

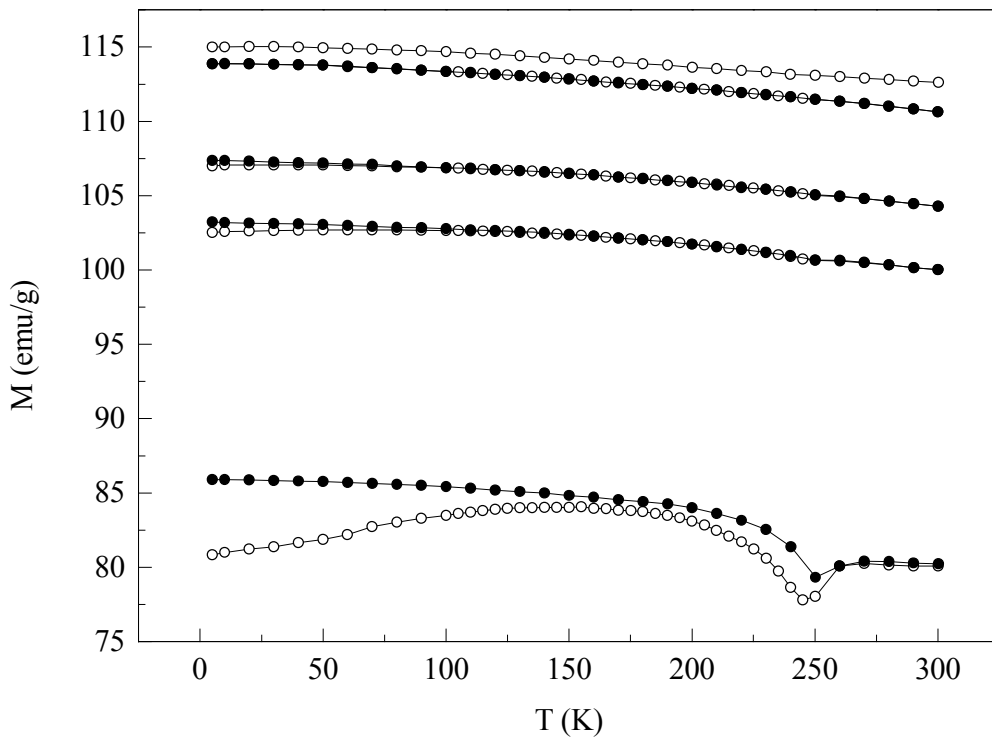


Figura 4.8: Curvas ZFC (símbolos vacíos) y FC (símbolos llenos) del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K con campos aplicados, de abajo a arriba, de 0.8, 8, 80 y 800  $\text{kAm}^{-1}$ .

En las curvas obtenidas pueden distinguirse dos comportamientos generales dependiendo de la intensidad del campo aplicado:

- Para campos superiores a  $8 \text{ kAm}^{-1}$ , la imanación de todas las muestras nanocristalinas decrece suavemente al aumentar la temperatura, en todo el

rango de medida. Además, las dos ramas ZFC y FC están superpuestas en todo el rango de temperaturas.

- Para campos iguales e inferiores a  $8 \text{ kAm}^{-1}$ , hay un rango de temperaturas en el que la imanación aumenta con la temperatura. Este aumento de M a bajo campo se produce entre 5 y 150 K, aproximadamente. Asimismo, las dos curvas ZFC y FC se separan, bien en todo el rango de temperaturas como en el caso del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 y 613 K, o bien entre 5 y 110 K en el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 623 K.

El mínimo de la imanación alrededor de 250 K que presenta la muestra recocida a 603 K cuando el campo aplicado es de  $0.8 \text{ kAm}^{-1}$  es un efecto particular de la fase amorfa que no afecta al tema estudiado en este capítulo, y que será tratado en el capítulo 5.

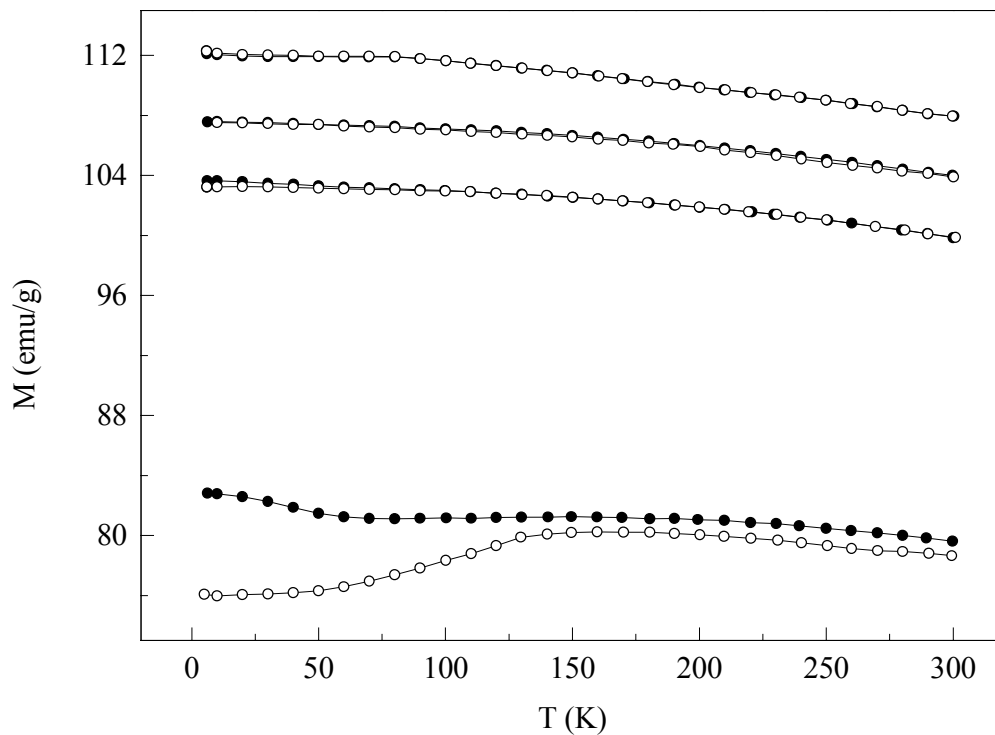


Figura 4.9: Curvas ZFC (símbolos vacíos) y FC (símbolos llenos) del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 613 K con campos aplicados, de abajo a arriba, de 0.8, 8, 80 y 800  $\text{kAm}^{-1}$ .

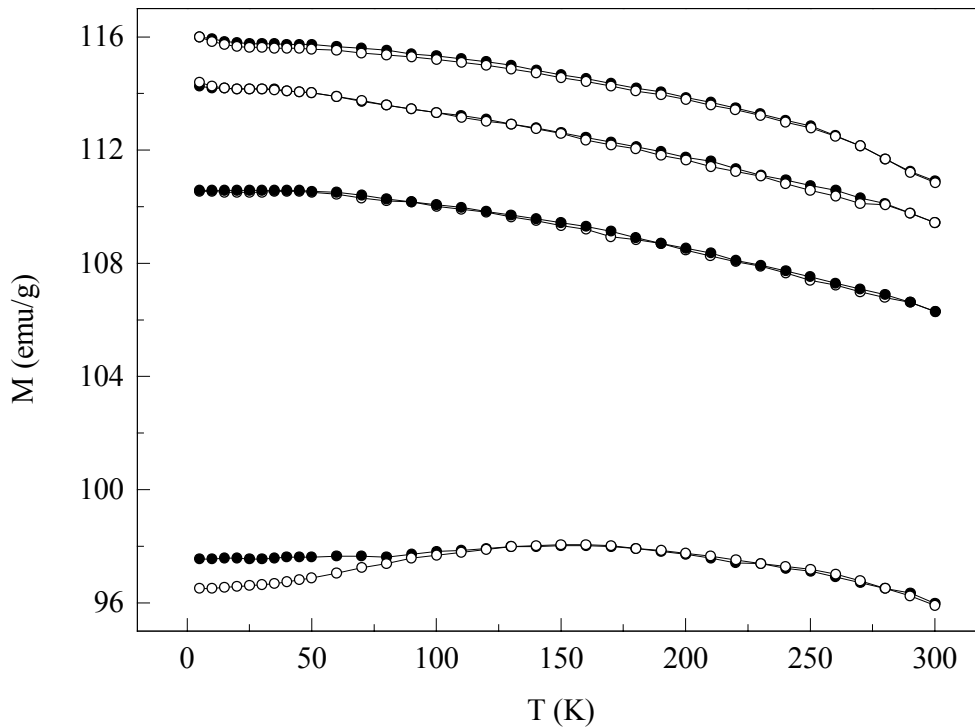


Figura 4.10: Curvas ZFC (símbolos vacíos) y FC (símbolos llenos) del  $Co_{80}B_{20}$  recocido a 623 K. Los campos aplicados son, de abajo a arriba, de 8, 80, 800 y 4000  $kAm^{-1}$ .

Para poder comparar los efectos a bajo campo en las tres muestras nanocristalinas, se han representado en la figura 4.11 las curvas ZFC-FC de todas las muestras obtenidas a  $8 kAm^{-1}$ . Puede observarse que tanto la separación entre las dos ramas ZFC y FC, como el incremento de M con la temperatura, son mayores cuanto mayor es la cantidad de granos de Co cristalizada. En el siguiente apartado se discuten las posibles explicaciones para estos resultados.

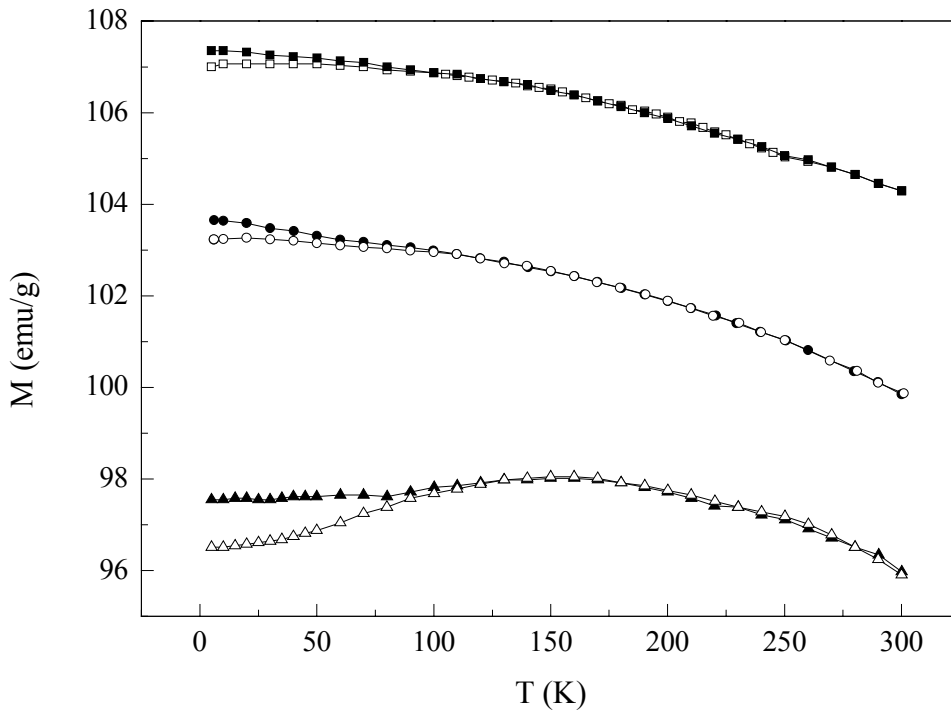


Figura 4.11: Curvas ZFC (símbolos vacíos) y FC (símbolos llenos) obtenidas con un campo de  $8 \text{ kAm}^{-1}$  del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido a 603 K (cuadrados), 613 K (círculos) y 623 K (triángulos).

Por último, se estudió la dependencia térmica de la imanación de dos muestras monofásicas: Co puro masivo y  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast*, con la intención de compararlas con las muestras nanocristalinas. En la figura 4.12 se presentan las curvas ZFC-FC del cobalto obtenidas con campos de  $8 \text{ kAm}^{-1}$ ,  $80 \text{ kAm}^{-1}$  y  $4000 \text{ kAm}^{-1}$ . El campo de  $4000 \text{ kAm}^{-1}$  es capaz de saturar la muestra, de manera que el comportamiento de la imanación consiste en un suave descenso al aumentar la temperatura. La variación total de M,  $\left| \frac{M(5\text{K}) - M(300\text{K})}{M(5\text{K})} \right| \times 100$ , en esta medida es de un 0.9%. Sin embargo, con los campos más bajos, la imanación no disminuye sino que aumenta en todo el rango de temperaturas. La variación de M en estos casos es de un 47% y un 138% para campos externos de  $80 \text{ kAm}^{-1}$  y  $8 \text{ kAm}^{-1}$ , respectivamente. La figura 4.13 muestra las curvas ZFC-FC del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* obtenidas con campos de 8 y  $800 \text{ kAm}^{-1}$ . El campo de  $8 \text{ kAm}^{-1}$  ya es suficiente para saturar prácticamente la muestra. El comportamiento consiste de nuevo en una suave disminución de la imanación al aumentar la temperatura. La variación total de M es de un 3%.

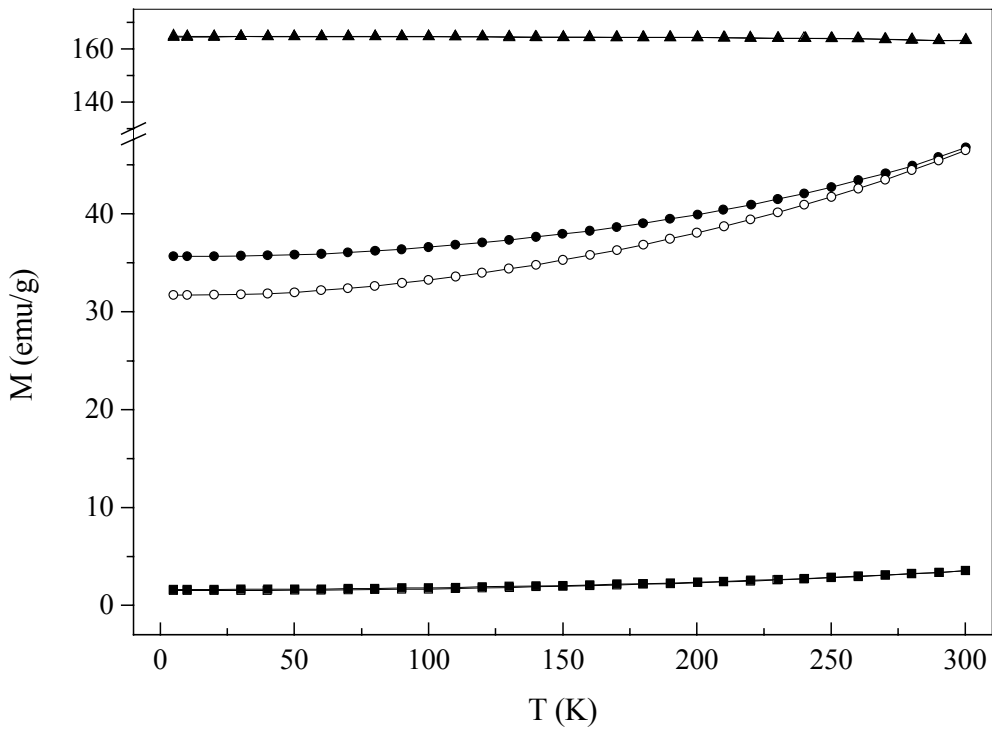


Figura 4.12: Curvas ZFC (símbolos vacíos) y FC (símbolos llenos) de una pieza de cobalto para los siguientes campos aplicados:  $8 \text{ kAm}^{-1}$  (cuadrados),  $80 \text{ kAm}^{-1}$  (círculos) y  $800 \text{ kAm}^{-1}$  (triángulos).

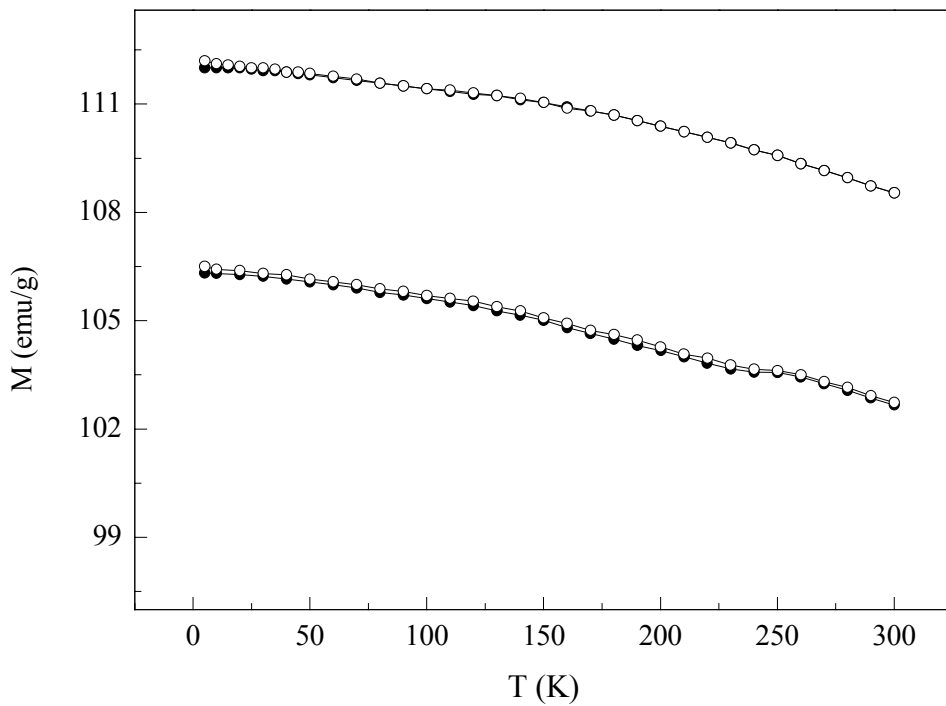


Figura 4.13: Curvas ZFC (símbolos vacíos) y FC (símbolos llenos) del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast con campos aplicados, de abajo a arriba:  $8$  y  $800 \text{ kAm}^{-1}$ .

## 4.6 Discusión de los resultados: Desacoplamiento matriz-granos al aumentar la temperatura

Los resultados descritos anteriormente indican que **el acoplamiento magnético entre la matriz amorfa y los granos de Co, presente a muy bajas temperaturas, se va debilitando a medida que la temperatura aumenta**, de manera que por encima de 200 K el acoplamiento es prácticamente nulo. Esta situación se ha ilustrado esquemáticamente en la figura 4.14.

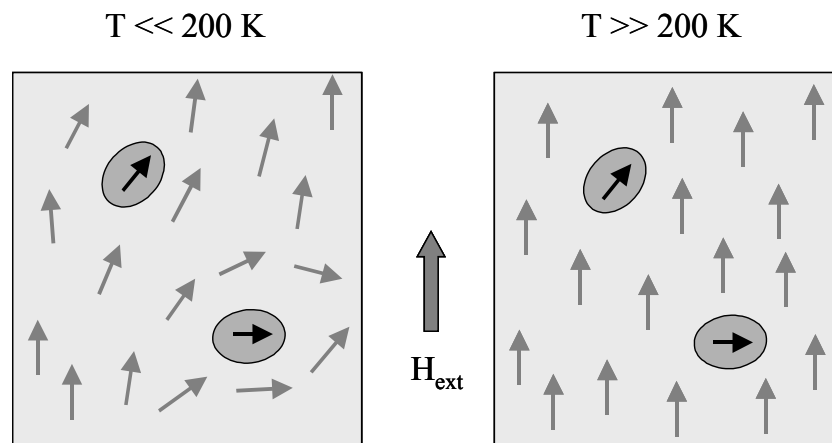


Figura 4.14: Representación esquemática de la distribución de la imanación en los granos de Co y en la matriz amorfa a baja y alta temperatura.

El acoplamiento de canje matriz-granos da lugar a un endurecimiento de la matriz, debido a la transmisión parcial de la alta anisotropía de los cristales de Co a la matriz amorfa. Este endurecimiento se refleja en el aumento del campo coercitivo y la disminución de la susceptibilidad de la matriz, que serán más significativos cuanto más efectivo sea el acoplamiento. Ya vimos en el apartado 4.2 que debido a que la proporción volumétrica de matriz es mucho mayor que la de cristales, el  $H_c$  medido en estas muestras es el de la matriz amorfa. Por eso, el aumento brusco de  $H_c$  al enfriar por debajo de 200 K (ver figura 4.4) indica que la matriz se acopla a los granos. De igual forma, la susceptibilidad en las medidas descritas en el apartado 4.4 corresponde a la susceptibilidad de la matriz, ya que los granos de Co son demasiado duros como para

responder a campos alternos del orden de decenas de  $\text{Am}^{-1}$ . La disminución de  $\chi_{\text{real}}$  en  $T < 200 \text{ K}$  refleja de nuevo el endurecimiento del amorfo.

En el estudio de la dependencia térmica de la imanación se observó que para campos pequeños la imanación aumenta en el rango de temperaturas entre 5 y 150 K aproximadamente (ver figura 4.11). En general, cuando un material ferromagnético no está saturado y su anisotropía disminuye al aumentar la temperatura<sup>18</sup>, se produce un incremento de la imanación al aumentar la temperatura. Hemos visto un ejemplo clásico de esta situación en las medidas de imanación a  $8 \text{ kAm}^{-1}$  y  $80 \text{ kAm}^{-1}$  de una pieza de Co puro (ver figura 4.12). También es el caso de los granos de Co, ya que un campo de  $8 \text{ kAm}^{-1}$  no es capaz de imanarlos a saturación. Así, las curvas ZFC-FC de la figura 4.11 se pueden interpretar de la siguiente manera. En la rama ZFC, al enfriar la muestra sin campo externo, la imanación de los granos queda orientada a lo largo del eje fácil de cada grano, es decir, al azar. A continuación se aplica un campo externo que trata de alinear la imanación venciendo a la anisotropía, pero que sólo lo consigue parcialmente. Al ir aumentando la temperatura, y debido a que la anisotropía disminuye, el campo logra progresivamente una mayor alineación de la imanación. En la rama FC, al enfriar la muestra con un campo aplicado se alcanza una alineación parcial de la imanación algo mayor que en el proceso ZFC y el efecto de aumento de  $M$  con la temperatura ya no es tan grande en este caso. De esta manera se explica que las ramas FC no coincidan con las ZFC, y que su imanación sea siempre superior.

Sin embargo, si este mecanismo fuese el único responsable del aumento de la imanación a baja temperatura y bajo campo, dicho aumento probablemente debería producirse en todo el rango de temperaturas, ya que un campo de  $8 \text{ kAm}^{-1}$  es insuficiente para saturar los granos de Co entre 5 y 300 K. (Vimos en la medida de Co puro que cuando el campo no es capaz de saturar la muestra la imanación crece entre 5 y 300 K debido a que la anisotropía del Co decrece en todo este rango.)

La explicación más completa es la misma que se deduce de las medidas de campo coercitivo y susceptibilidad. A muy baja temperatura parte de la matriz está acoplada por canje a los granos de Co, que le transmiten su alta anisotropía. La

Imanación de estas regiones amorfas está orientada según el eje fácil del grano de Co al que están acopladas. Al disminuir la K del Co, cuando aumenta la temperatura, no sólo la imanación de los granos se orienta más en la dirección del campo externo, sino también la del amorfo sometido a su influencia. De hecho, el aumento de M se debe principalmente al amorfo ya que la contribución de los granos de Co es muy pequeña: la fracción volumétrica es muy baja y un campo de  $8 \text{ kAm}^{-1}$  los imana muy poco. Pero al aumentar la temperatura, a la vez que tiene lugar la disminución de K, se produce el debilitamiento del acoplamiento matriz-granos, lo cual también conlleva un aumento de la imanación. Cuando el acoplamiento es suficientemente débil, el comportamiento térmico de la imanación de la matriz es como el de las muestras amorfas de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ : suave disminución al aumentar la temperatura.

## 4.7 Análisis del campo coercitivo: Acoplamiento a través de una interfase paramagnética

El campo coercitivo de un monocristal o de un policristal monofásico se puede expresar de manera general como<sup>19</sup>:

$$H_c = \frac{2\alpha}{\mu_0} \frac{K}{M} \quad [4.2]$$

donde K es la constante de anisotropía, M es la imanación espontánea y  $\alpha$  es un parámetro que varía entre 0 y 1 dependiendo del proceso de imanación. Como la anisotropía decae con la temperatura más rápidamente que la imanación espontánea<sup>20</sup>,  $H_c$  decrece con la temperatura y se hace cero en la temperatura de Curie,  $T_c$ . Si la muestra está constituida por más de una fase, el campo coercitivo también se puede expresar como [4.2], pero considerando entonces una anisotropía cristalina efectiva o promedio,  $K^*$ .

En el caso de las muestras analizadas aquí, el campo coercitivo es el correspondiente a la matriz, y por tanto se puede expresar como:

$$H_c = \frac{2\alpha_2}{\mu_0} \frac{K_2^*}{M_2}$$

donde  $K_2^*$  y  $M_2$  son la anisotropía efectiva y la imanación de la matriz, respectivamente. De aquí en adelante utilizaremos el subíndice 1 para referirnos a los granos de Co y el subíndice 2 para la matriz amorfa. Como se explicó en el apartado 4.2, el efecto de los granos sobre la matriz puede dividirse en dos tipos: un efecto de anclaje sobre las paredes de la matriz, y un efecto de transmisión de la anisotropía del grano en la matriz por acoplamiento entre ambas fases. En este modelo, el efecto de anclaje se considerará incluido en el valor de  $\alpha_2$ , que debe ser mayor al correspondiente a la matriz sin granos. El segundo efecto se incluye en el valor de la anisotropía efectiva o promedio, como se explica a continuación.

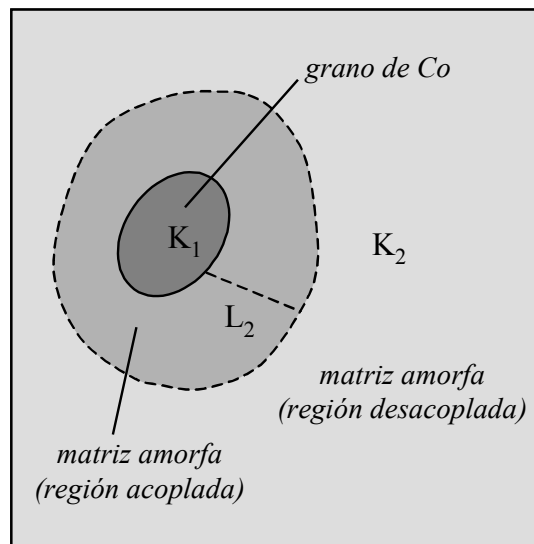


Figura 4.15: Representación esquemática de las tres regiones de diferente anisotropía consideradas en el sistema.

La anisotropía efectiva  $K_2^*$  es mayor que la anisotropía de la matriz aislada,  $K_2$ , debido al efecto endurecedor que ejercen los granos de Co. Cada grano de Co está acoplado, a través de la interfase, a una cierta región de la matriz amorfa con volumen  $v_2$ , que es aproximadamente una región de espesor  $L_2$  perpendicular a la interfase. La distancia  $L_2$  es la *longitud de correlación de canje* de la matriz, o distancia en la que se propaga una perturbación magnética dentro de la matriz. De manera que estamos

considerando dos regiones dentro de la matriz amorfa, como se ilustra en la figura 4.15. Una de ellas es la región que rodea a los granos y que está acoplada a ellos, con un volumen relativo  $nv'_2$  (donde  $n$  es el número de cristales de Co por unidad de volumen). La segunda región es el resto del amorfo, con un volumen relativo  $nv_2 - nv'_2$  ( $nv_2 = 1-x$  es el volumen relativo de toda la fase amorfa), que no está acoplada a los granos y por tanto mantiene un valor de anisotropía igual a  $K_2$ .

El valor que adquiera la anisotropía de la región acoplada depende de lo efectiva que sea la transmisión del canje entre los granos y la matriz. Consideremos entonces una densidad de energía de canje entre el grano y la matriz expresada como  $J^*(1-\bar{u}_1 \cdot \bar{u}_2)$ , donde  $\bar{u}_1$  y  $\bar{u}_2$  son vectores unitarios a lo largo de la imanación espontánea de los granos,  $M_1$ , y de la matriz,  $M_2$ , y  $J^*$  es una constante de canje efectiva para la interfase. De esta manera, las propiedades magnéticas propias de la interfase se introducen en el modelo. Definimos interfase como dos o tres capas atómicas formadas por aquellos átomos que interactúan por canje simultáneamente con el grano de Co y la matriz, y cuya estructura atómica y magnética es distinta de la de ambos. De acuerdo con estas consideraciones, la anisotropía de la región acoplada puede tomar los tres valores siguientes:

- $K_1$ , si  $J^* > K_1$ .
- $J^*$ , si  $K_1 > J^* > K_2$ .
- $K_2$ , si  $J^* < K_2$ .

El valor de  $K_2^*$  se puede obtener directamente como el promedio de las anisotropías efectivas en las dos regiones de la matriz, quedando para los tres casos arriba descritos:

- $K_2^* = K_1 (v'_2/v_2) + K_2 (v_2-v'_2)/v_2$ , si  $J^* > K_1$ .
- $K_2^* = J^* (v'_2/v_2) + K_2 (v_2-v'_2)/v_2$ , si  $K_1 > J^* > K_2$ .
- $K_2^* = K_2 (v'_2/v_2) + K_2 (v_2-v'_2)/v_2 = K_2$ , si  $J^* < K_2$ .

Finalmente, la diferencia entre el campo coercitivo experimental y el campo coercitivo de la matriz cuando está totalmente desacoplada de los granos,  $\Delta H_c = 2\alpha_2(K_2^* - K_2)/\mu_0 M_2$ , tiene los siguientes valores:

- $\Delta H_c = (2\alpha_2/\mu_0 M_2)(K_1 - K_2) (v'_2/v_2)$ , si  $J^* > K_1$

$$\begin{aligned} \blacksquare \quad \Delta H_c &= (2\alpha_2/\mu_0 M_2)(J^* - K_2) (v'_2/v_2), \quad \text{si } K_1 > J^* > K_2 \\ \blacksquare \quad \Delta H_c &= 0, \quad \text{si } K_2 > J^* \end{aligned} \quad [4.3]$$

Es decir, en el modelo propuesto aquí el efecto endurecedor de los granos varía entre cero y su valor máximo dependiendo de la transmisión del canje a través de las interfaces entre los granos y la matriz. A continuación intentaremos describir con este modelo la dependencia térmica del campo coercitivo de las muestras nanocristalinas de la figura 4.4.

El campo coercitivo de las muestras nanocristalinas presenta un decrecimiento muy brusco entre 80 y 200 K que no aparece en las muestras totalmente amorfas de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ . En estas últimas, la dependencia térmica de  $H_c$  viene dada por la dependencia térmica de  $K_{\text{amorfo}}/M_{\text{amorfo}}$ , que en el caso típico y cuando el rango de temperaturas es bastante inferior a la temperatura de Curie, consiste en un suave descenso de  $H_c$  con la temperatura. Teniendo en cuenta que los valores de  $K$  y  $M$  de estos dos amorfos deben ser similares a los de la matriz amorfa de las muestras nanocristalinas, y que sus temperaturas de Curie son del orden de 800 K, el brusco descenso de  $H_c$  no se puede explicar mediante un descenso de  $K_2$ . Igualmente, la anisotropía del Co,  $K_1$ , no varía en este rango de temperaturas tanto como para explicar el descenso de  $H_c$  entre 80 y 200 K.

Por otro lado, la dependencia térmica del efecto de anclaje de los granos sobre las paredes de la matriz tampoco puede dar cuenta de la caída de  $H_c$  entre 80 y 200 K, por las razones que se exponen a continuación. El grado de anclaje que ejercen los granos de Co depende, fundamentalmente, de la relación entre la longitud de correlación de la matriz,  $L_2$ , y la distancia entre granos,  $D$ . El parámetro  $L_2$ , que es una medida de la anchura de la pared, crece al aumentar la temperatura. Si a baja temperatura  $L_2 \approx D$ , las paredes de la matriz se encuentran fuertemente ancladas y la muestra es magnéticamente dura. Esto se debe a que, en estas condiciones, el desplazamiento de la pared implica cambios bruscos de energía. La pared para moverse debe pasar de estar colocada entre los granos, a incluir en su interior un cierto número de ellos. Sin embargo, si al aumentar la temperatura se alcanza la situación en que  $L_2 \gg D$ , entonces

las paredes de la matriz incluyen en su interior un gran número de granos de Co en cualquier posición en la que se encuentren. Esto implica que la energía de la pared no depende de la posición, de manera que el efecto de anclaje es mínimo y la muestra es magnéticamente blanda. Este efecto podría, en principio, explicar un ablandamiento de la muestra al aumentar la temperatura. Sin embargo, la dependencia crítica entre  $L_2$  y D debe producir también una fuerte dependencia entre la temperatura a la que empieza el fuerte crecimiento de  $H_c$  al disminuir T y las tres muestras nanocristalinas, que tienen valores de D muy diferentes: 33 y 19 nm, para las recocidas a 603 y 623 K respectivamente. Esto no es lo que sucede, sino que por el contrario  $H_c$  comienza a aumentar bruscamente en 200 K para las tres muestras nanocristalinas.

Por tanto, una vez descartados los mecanismos anteriores, concluimos que el brusco decrecimiento de  $H_c$  entre 80 y 200 K sólo puede ser atribuido a un decrecimiento térmico de  $J^*$  en este rango de temperaturas. Como veremos más adelante, la curva  $H_c(T)$  se ajusta muy bien a una ley de Curie-Weiss. Para explicar este comportamiento se proponen las siguientes hipótesis:

- a)  $J^*$  es proporcional a la imanación de la interfase.
- b) La interfase es paramagnética.

La imanación de la interfase,  $\vec{M}_i$ , está determinada no sólo por su estructura, sino también por el contacto con el cristal y la matriz, y por el campo externo aplicado. Si la interfase es paramagnética podemos considerar que el efecto de las imanaciones del cristal y la matriz es como el de dos campos magnéticos aplicados sobre la interfase, produciendo una cierta imanación  $\vec{M}_i$ . Estos campos se pueden escribir, dentro de la aproximación de campo molecular, como  $\lambda_1 \vec{M}_1$  y  $\lambda_2 \vec{M}_2$ , donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las constantes de campo molecular. Como la anisotropía de la matriz es despreciable frente a la de los cristales de Co, la dirección de la imanación viene determinada por el eje fácil del grano. Entonces  $\vec{M}_1$  y  $\vec{M}_2$  son paralelos a  $\vec{M}_i$ . El campo molecular total que actúa sobre la interfase,  $\lambda_1 \vec{M}_1 + \lambda_2 \vec{M}_2$ , se puede escribir como  $\lambda \vec{M}_i$ , donde  $\lambda$  es una constante de campo molecular efectiva. Por tanto,  $M_i$  se puede describir mediante la siguiente función de Langevin:

$$M_i = M_i^s L \left[ \frac{m_i (\lambda M_1 + \lambda_i M_i)}{k_B T} \right]$$

donde  $m_i$  y  $M_i^s$  son el momento magnético atómico y la imanación de saturación de la interfase paramagnética, respectivamente. En la expresión se ha introducido el término  $\lambda_i M_i$ , que da cuenta del orden de baja temperatura que exista en la interfase paramagnética.

Como se propuso anteriormente,  $J^*$  es proporcional a  $M_i$ :  $J^* = \kappa M_i$ , y por tanto sigue una ley de Curie-Weiss a alta temperatura. De acuerdo con [4.3]  $\Delta H_c$  presenta la siguiente dependencia térmica:

$$\Delta H_c = \frac{2\alpha_2}{\mu_0 M_2} \left( \frac{C'}{T - \theta} - K_2 \right) \frac{v_2'}{v_2} \quad [4.4]$$

donde  $C' = \kappa \lambda M_1 n_i m_i^2 / 3k_B$ , y  $n_i$  es el número de átomos por unidad de volumen en la interfase.

Para obtener los valores de  $\Delta H_c$ , se sustrajo a los valores de  $H_c(T)$  de las tres muestras nanocristalinas los correspondientes a la muestra de  $Co_{80}B_{20}$  *as cast*, suponiendo que la matriz libre de granos se comporta de manera similar a la de esta muestra amorfa. Las curvas así obtenidas se ajustaron, entre 80 y 200 K, a la expresión [4.4] con tres parámetros de ajuste:  $C'$ ,  $(\alpha_2 v_2' / v_2)$  y  $\theta$ . Para  $K_2$  y  $\mu_0 M_2$  se han tomado los valores  $10^3 \text{ Jm}^{-3}$  y 1 Tesla, respectivamente. En la figura 4.16 se representan los valores experimentales junto con el ajuste para las tres muestras nanocristalinas. En la tabla 4.3 se presentan los parámetros obtenidos del ajuste.

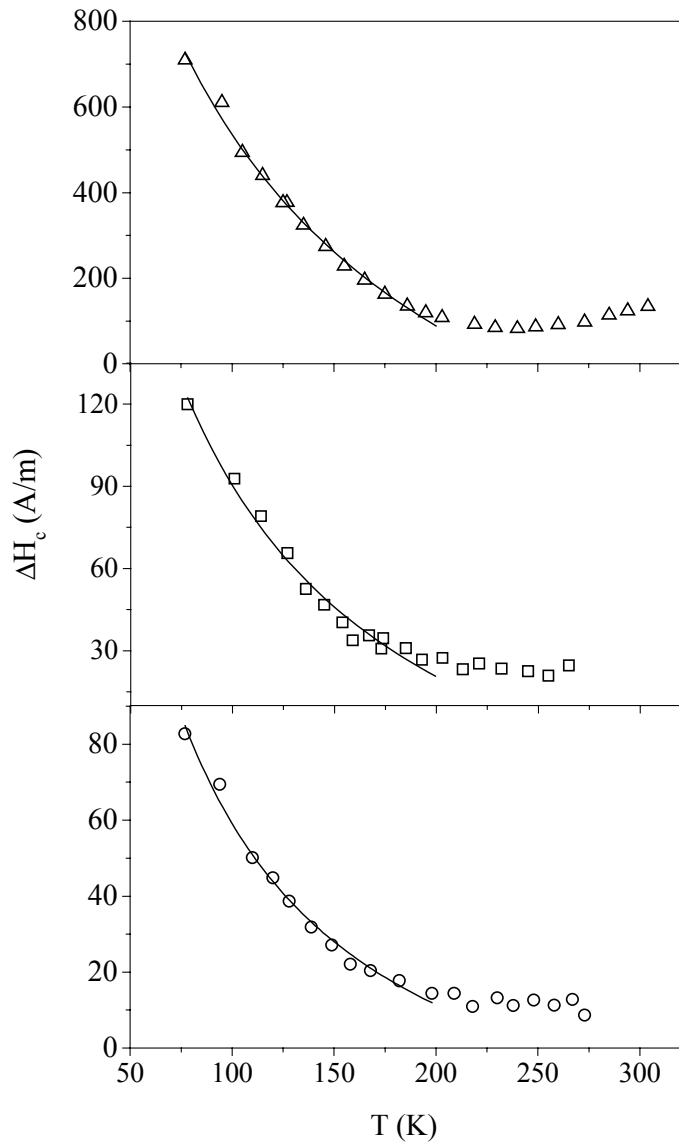


Figura 4.16: Dependencia térmica de  $\Delta H_c$  (símbolos) de las muestras nanocristalinas y ajuste de los datos experimentales, entre 80 y 200 K, a la expresión [4.3] (líneas). Las muestras son  $Co_{80}B_{20}$  recocido a 603 K (círculos), 613 K (cuadrados) y 623 K (triángulos).

Como se observa en la figura 4.16, la ecuación [4.4] se ajusta extraordinariamente bien a los datos experimentales, lo que indica que la ley de Curie-Weiss se satisface para el campo coercitivo de este sistema. El aumento de  $(\alpha_2 v'_2 / v_2)$  con la temperatura de recocido refleja el incremento de  $v'_2$  y, principalmente, de  $\alpha_2$ . Debido al bajo valor de  $K_2$ ,  $L_2$  es probablemente del orden de 20 nm, de forma que  $v'_2 \approx$

$v_2$ . La temperatura de Weiss negativa indica la existencia de interacciones antiferromagnéticas a baja temperatura en la interfase. El valor de  $C'$  se mantiene aproximadamente constante, dentro del error experimental, para las tres muestras estudiadas.

$\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ recocido a $T_{\text{rec}}$ (K)	$\alpha_2 v_2' / v_2$	$\theta$ (K)	$C'$ ( $\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ )
603	0.021	-14	$2.7 \cdot 10^5$
613	0.036	-34	$3 \cdot 10^5$
623	0.33	-70	$3 \cdot 10^5$

Tabla 4.3: Parámetros obtenidos del ajuste de  $\Delta H_c$  de las tres muestras nanocrystalinas a la expresión [4.4].

El ajuste a la ley de Curie-Weiss sólo se ha realizado entre 80 y 200 K porque para temperaturas superiores a 200 K la matriz y los granos están casi completamente desacoplados, y el efecto dominante en el campo coercitivo es el anclaje de las paredes de la matriz en los granos de Co. En este rango de temperaturas el descenso de  $H_c$  es mucho más suave y similar al de las muestras amorfas (aunque de valor superior debido al efecto de anclaje).

En sistemas nanocrystalinos en los que la fase nanométrica ha crecido dentro del amorfo mediante recocidos, como en el caso de las cristalizaciones primarias, se ha puesto de manifiesto en varias ocasiones anteriores la existencia de un gradiente composicional alrededor de los cristales. Esto sucede porque durante la formación de un cristal de diferente composición a la del amorfo original, los átomos que no formarán parte del cristal son rechazados hacia la intercara cristal-matriz. En nuestro caso, es muy probable que la formación de cristales de Co dentro de la matriz de Co y B genere una zona rica en B alrededor de los cristales. Esta zona, que consistiría en 2 o 3 capas atómicas envolviendo los granos, haría el papel de interfase en el modelo aquí propuesto. Por ser tan rica en átomos de B su temperatura de Curie será bastante más baja que la del resto de la matriz amorfa. La literatura sobre los amorfos de Co-B

muestra que la temperatura de Curie en este sistema decrece monótonamente al aumentar el contenido de B<sup>10</sup>. La composición con mayor contenido de B, y cuya temperatura de Curie se ha determinado en la literatura, es Co<sub>70</sub>B<sub>30</sub>. Este amorfo tiene una T<sub>c</sub> de unos 500 K<sup>10, 21</sup>. Aunque no se han conseguido hacer amorfos con un contenido de boro superior a un 41 % atómico<sup>22</sup>, no se puede descartar que en las muestras aquí estudiadas se forme alrededor de los granos una fase metaestable más rica en B y con una T<sub>c</sub> del orden de 70 K o menor.

En una gran cantidad de sistemas nanocristalinos descritos en la literatura, obtenidos todos ellos mediante devitrificación parcial de amorfos, se ha discutido la presencia de una gradiente composicional alrededor de los granos o de una zona interfacial con propiedades distintas tanto a las del interior del granos como a las de la matriz amorfa residual. Por ejemplo, en el sistema nanocristalino obtenido a partir del amorfo Fe<sub>74.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Nb<sub>2.25</sub>Cu<sub>0.75</sub>, la hipótesis de un gradiente composicional agudo de átomos de Nb y otro menos agudo de átomos de B alrededor de los granos de Fe(Si), permite explicar las diferencias encontradas entre la T<sub>c</sub> del amorfo residual y la T<sub>c</sub> de una cinta amorfa de la misma composición<sup>23</sup>. Por otro lado, se ha demostrado más directamente utilizando técnicas muy diversas la existencia de interfases o fronteras de grano con propiedades muy características, en sistemas nanocristalinos obtenidos también tras la devitrificación parcial de composiciones amorfas. Por ejemplo, mediante difracción de neutrones de bajo ángulo<sup>24</sup> en un sistema de nanocristales de Fe(Si) obtenido a partir de la cristalización primaria del amorfo Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>15.5</sub>B<sub>7</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>3</sub>, se observó que la densidad de momentos magnéticos en la superficie de los granos era mucho menor que en el grano y en la matriz amorfa residual. Los resultados de la difracción de neutrones sólo se podían explicar mediante la existencia de una alta concentración de átomos de Nb, no magnéticos, en la superficie de los nanocristales. Asimismo, mediante una técnica local microscópica, como es la espectroscopía Mossbauer<sup>25,26</sup>, se ha probado la existencia de un estado específico de algunos de los átomos de Fe en sistemas nanocristalinos ricos en Fe. Estos átomos se han identificado con los que constituyen la frontera de grano o región interfacial. Así por ejemplo, en nanocristales de Fe obtenidos a partir de la devitrificación parcial de los amorfos de composición Fe<sub>86</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> y Fe<sub>90</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>2</sub>Cu<sub>1</sub>, se observa una región interfacial rodeando

los granos de Fe, rica en Zr y con características propias, de aproximadamente dos capas atómicas de espesor. En un sistema muy parecido consistente en nanocristales de Fe dispersos en una matriz amorfa (obtenido a partir del amorfo  $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ ), los autores también encuentran una componente del espectro Mossbauer característica de la interfase, y la atribuyen a átomos de Fe desordenados formando las superficies de los granos. Además la técnica de Mossbauer combinada con la aplicación de un campo magnético externo, permitió a estos autores averiguar que la estructura magnética de esta región es también desordenada, de tipo vidrio de espín. Hay que resaltar que en este caso la región interfacial mantiene una configuración magnética desordenada a pesar de estar rodeada por dos regiones ferromagnéticas que están acopladas por canje.

Todos los ejemplos arriba expuestos, a pesar de tratar siempre de nanocristales de Fe, tienen bastante en común con los nanocristales de Co de las muestras estudiadas aquí: i) los nanocristales se han creado en un proceso de cristalización primaria dentro del amorfo, y ii) están rodeados por una matriz amorfa ferromagnética.

Por último, queremos discutir brevemente una explicación alternativa a la de la interfase rica en boro. Como ya hemos visto, las diferentes características estructurales y magnéticas de la interfase o frontera de grano, pueden hacer que esta región sea bastante independiente del núcleo del grano y de la matriz que lo rodea. En el caso límite en el que la superficie de los granos fuese totalmente independiente del interior, podríamos comparar sus propiedades magnéticas con las que se han medido en monocapas y bicapas de Co. Se ha observado que la temperatura de Curie de 1.7 capas de Co es de  $200 \text{ K}^{27,28}$ . La transición ferro-paramagnética de la superficie de los granos de Co daría lugar al desacoplamiento granos-matriz y a la caída del campo coercitivo según una ley de Curie-Weiss observados.

## **4.8 Conclusiones**

El sistema objeto de estudio en este capítulo se caracteriza por estar constituido por dos fases, una magnéticamente muy blanda y la otra muy dura, siendo la fase dura de tamaño nanométrico y muy minoritaria. Las medidas de imanación, campo coercitivo y susceptibilidad permiten concluir que el acoplamiento por canje entre los granos y la matriz, que produce un endurecimiento de esta última, se va debilitando al aumentar la temperatura hasta prácticamente desaparecer para temperaturas superiores a 200 K.

El desacoplamiento entre la matriz y los granos produce un descenso anómalo del campo coercitivo cuando la temperatura aumenta entre 80 y 200 K. Para explicar el comportamiento de  $H_c$  se propone un nuevo modelo<sup>29</sup> según el cual la interfase que separa los granos de la matriz es paramagnética y sigue una ley de Curie-Weiss. El modelo también asume que el canje que se transmite a través de la interfase paramagnética es proporcional a la imanación de dicha interfase. Mediante una aproximación de campo molecular, basada en el concepto de penetración del canje, se consigue reproducir perfectamente la dependencia térmica del campo coercitivo.

La existencia postulada de una interfase paramagnética rodeando los granos de Co tiene su explicación más plausible en el gradiente composicional que se forma en los sistemas nanocristalinos en los que la fase nanométrica ha crecido dentro del amorfo como cristalización primaria.

## 4.9 Referencias

1. J. Arcas, A. Hernando, J. M. Barandiarán, C. Prados, M. Vázquez, P. Marín and A. Neuweiler, *Phys. Rev. B* 58, 5193 (1998).
2. R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi, *J. Appl. Phys.* 49, 1653 (1978).
3. G. Herzer, *IEEE Trans. Magn.* 25, 3327 (1989).
4. K. Suzuki and J. M. Cadogan, *Phys. Rev. B* 58, 2730 (1998).
5. A. Hernando, J. M. Rojo, “Física de los materiales magnéticos”, Ed. Síntesis (2001) p.151.
6. R. H. Kodama, S. A. Makhlof and A. E. Berkowitz, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1393 (1997).
7. K. Takano, R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, W. Cao and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 79, 1130 (1997).
8. E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo and A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* 83, 2829 (1999).
9. A. Hernando, E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, G. Filoti, R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* 58, 5181 (1998).
10. A. Slawska-Wanieska, M. Gutowski, H. Lachowicz, T. Kulik, and H. Matyja, *Phys. Rev. B* 46, 14594 (1992).  
A. Hernando, and T. Kulik, *Phys. Rev. B* 49, 7064 (1994).
11. R. Hasegawa and R. Ray, *J. Appl. Phys.* 50 (1979), 1586-1588.
12. D. Givord, Q. Lu, M. F. Rossignol, “Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials” ed. G. C. Hadjipanayis and G. A. Prinz, Plenum Press, New York, 1991.
13. C. Kittel, *Rev. Mod. Phys.* 21, 541 (1949).
14. W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, G. Cernicchiaro, D. Maily, B. Barbara and L. Thomas, *J. Mag. Mag. Mat.* 151, 38 (1995).
15. W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, D. Maily, B. Barbara, A. Benoit, L. Thomas and G. Suran, *J. Mag. Mag. Mat.* 145, 33 (1995).
16. H. Sato, O. Kitakami, T. Sakurai and Y. Shimada, *J. Appl. Phys.* 81, 1858 (1997).

17. M. I. Montero, M. Emura, F. Cebollada, J. M. González, E. M. González nad J. L. Vicent, *J. Mag. Mag. Mat.* 203, 205 (1999).
18. El comportamiento térmico típico de la anisotropía magnetocristalina es disminuir con la temperatura. Ver por ejemplo:  
C. Zener, *Phys. Rev.* 96, 1335 (1954).  
W. J. Carr, *J. Appl. Phys.* 29, 436 (1958).
19. A. Hernando, *J. Phys.: Condens. Mater.* 11, 9455 (1999).
20. G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism* (Academic Press, 1998).
21. Y. Khan and T. Abbas, *Phys. Stat. Sol. (A)* 125, K105 (1991).
22. A. Inoue, A. Kitamura, T. Masumoto, *Trans. JIM* 20, 404 (1979).
23. A. R. Yavari and O. Drbohlav, *Mater. Trans. JIM* 36, 896 (1995).
24. H. Hermann, A. Heinemann, N. Mattern, and A. Wiedenmann, *Europhys. Lett.* 51, 127 (2000).
25. T. Kemény, J. Balogh, I. Farkas, D. Kaptás, L. F. Kiss, T. Pusztai, L. Tóth and I. Vincze, *J. Phys.: Condens. Mater.* 10, L221 (1998).
26. A. Slawska-Waniewska and J. M. Grenèche, *Phys. Rev. B* 56, R8491 (1997).
27. C. M. Schneider, P. Bressler, P. Schuster, J. Kirschner, J. J. de Miguel and R. Miranda, *Phys. Rev. Lett.* 64, 1059 (1990).
28. F. Huang, M. T. Kief, G. J. Mankey and R. F. Willis, *Phys. Rev. B* 49, 3962 (1994).
29. A. González and A. Hernando, “Interface exchange coupling in a system of Co nanocrystals highly diluted in an amorphous matrix: Thermal dependence of coercivity”, *Phys. Rev. B* 65, 094432-1 (2002).

**Dependencia anómala de la imanación a bajo  
campo del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  amorfos**



## 5.1 Introducción: Algunos aspectos de la dependencia térmica de la imanación

La imanación de saturación de cualquier material ferromagnético disminuye al aumentar la temperatura, debido a que la agitación térmica desalinea los momentos magnéticos. En la figura 5.1 se representa, mediante símbolos, los datos experimentales de la dependencia térmica de la imanación del Co, Fe y Ni, mientras que la línea continua es un ajuste calculado a partir de la teoría llamada de *campo molecular* o de *campo medio*, desarrollada por P. Weiss en 1907. Esta teoría se basa en la teoría de Langevin (1905) para el paramagnetismo, e introduce la interacción de canje a través de un campo promedio proporcional a la imanación  $B_m = \mu_0 \lambda M$ .

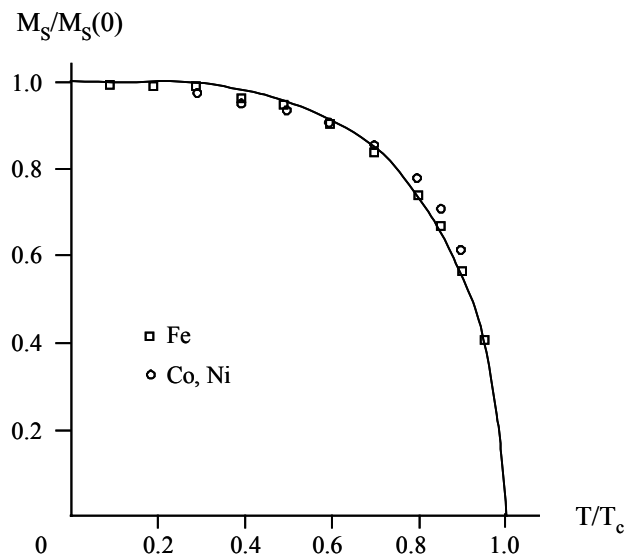


Figura 5.1: Imanación de saturación relativa del Fe, Co y Ni, en función de la temperatura relativa. Los símbolos son los datos experimentales y la línea continua es calculada (obtenido de la referencia [1])

Así, la curva de la figura 5.1, denominada *curva universal* por ser la que siguen todos los ferromagnéticos, se obtiene de resolver la siguiente ecuación implícita:

$$\frac{M}{M(0)} = B\left(\frac{gJ\mu_0\mu_B\lambda M}{k_B T}\right) \quad [5.1]$$

con  $g=2$  y  $J=1/2$ , donde  $g$  es el factor de Landé,  $\mu_0$  la permeabilidad magnética del vacío,  $\mu_B$  el magnetón de Bohr,  $J$  el momento angular total y  $B(x)$  la función de Brillouin<sup>1,2</sup>. Como puede observarse, las curvas de imanación se pueden describir con bastante precisión según esta teoría, que además proporciona una interpretación intuitiva del ferromagnetismo y el canje. Sin embargo, la teoría que aborda este tema sin modelizar la interacción de canje a través del campo medio o campo molecular, sino a partir de su expresión más correcta dada por Heisenberg, es la *teoría de ondas de espín* desarrollada por F. Bloch en 1930. Esta teoría considera que la energía de  $N$  espines de magnitud  $S$  situados a lo largo de una cadena o en un anillo es:

$$E = -2J \sum_{i=1}^N \vec{S}_i \cdot \vec{S}_{i+1}$$

donde  $J$  es la integral de canje. Al estudiar los estados débilmente excitados por encima del estado fundamental se encuentra que estos estados son perturbaciones colectivas de los espines, que se propagan por el material en forma de onda con un bajo coste energético. A la cuantización de las ondas de espín se les denomina magnones. Tras un cálculo estadístico del número de magnones excitados a una cierta temperatura, se llega a la llamada *ley  $T^{3/2}$  de Bloch*<sup>3</sup> para describir la evolución térmica de la imanación:

$$M = M(0) \left(1 - \frac{0.0587}{SQ} \left(\frac{k_B T}{2JS}\right)^{3/2}\right)$$

donde  $Q=1,2,4$  para estructuras *sc*, *bcc* y *fcc*, respectivamente. Con esta ley se pueden ajustar de manera muy precisa las curvas de imanación a baja temperatura, es decir, cuando  $T \ll T_c$ .

En resumen, el comportamiento más intrínseco de la imanación consiste en su disminución cuando aumenta la temperatura. A continuación vamos a ver algunos ejemplos de otros comportamientos de la imanación que podríamos llamar *extrínsecos*.

Cuando el material ferromagnético no está saturado, o próximo a la saturación, es frecuente encontrar que la imanación aumenta con la temperatura. No porque la ley [5.1] deje de cumplirse, sino porque otro factor entra en juego: la anisotropía. La

anisotropía magnética implica la existencia de ejes fáciles de imanación que, al no coincidir todos entre sí ni con la dirección del campo externo, hacen que para campos aplicados suficientemente bajos la imanación no esté paralela a lo largo de todo el material. Una característica importante de la anisotropía magnetocristalina es que disminuye con la temperatura más rápidamente de lo que lo hace la imanación. Debido a esto,  $M$  aumenta con la temperatura en los materiales que no están imanados a saturación. En el capítulo 4 presentamos una medida de la imanación del Co entre 5 y 300 K y a bajo campo, en la que se observa el crecimiento de  $M$  en todo el rango de temperaturas (ver figura 4.12). En la figura 5.2 presentamos también una medida clásica del Co realizada por R. M. Bozorth<sup>4</sup>, que cubre un mayor rango de temperaturas, y en la que puede observarse el comportamiento descrito por [5.1] para un campo de  $800 \text{ kAm}^{-1}$ , así como el crecimiento de  $M$  cuando el campo aplicado,  $32 \text{ kAm}^{-1}$ , está muy lejos de saturar el material. Otro aspecto distinto que merece la pena destacar en esta medida es el mínimo que presenta la imanación, asociado a la transformación de fase del Co entre la estructura hexagonal *hcp* y la cúbica *fcc*.

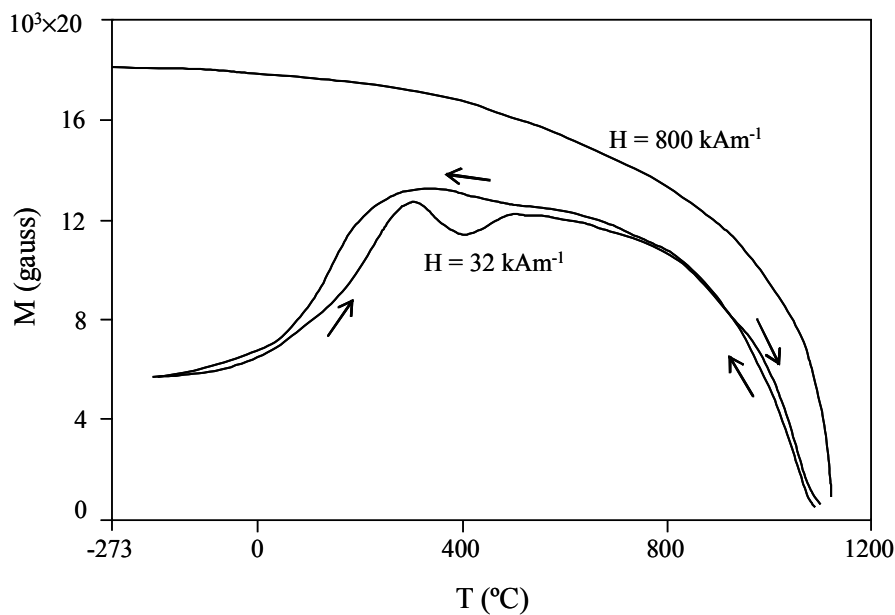


Figura 5.2: Dependencia térmica de la imanación del cobalto puro obtenida por R. M. Bozorth con un campo externo de  $800 \text{ kAm}^{-1}$  y con un campo de  $32 \text{ kAm}^{-1}$  calentando y enfriando.

Los materiales ferrimagnéticos también suelen presentar dependencias térmicas de la imanación inusuales, por ejemplo mínimos, debido a que están constituidos por

dos subredes magnéticas con propiedades y dependencias térmicas distintas. Estos mínimos se han observado incluso en materiales amorfos, cuando contienen tierras raras, como en el de composición  $(\text{Gd}_{0.15}\text{Co}_{0.85})_{0.86}\text{Mo}_{0.14}$  estudiado por R. Hasegawa<sup>5</sup>. Su curva  $M(T)$  con un campo aplicado de  $800 \text{ kAm}^{-1}$  puede observarse en la figura 5.3. En este material, y a pesar del desorden estructural, hay dos grupos de momentos magnéticos, los asociados al Co y los del Gd, que se alinean antiferromagnéticamente. Al igual que en un ferrimagnético cristalino, las dos subredes magnéticas tienen distinta imanación de saturación y dependencia térmica. Si la subred que posee mayor  $M_s$  decae más rápidamente al aumentar la temperatura, se alcanza entonces una cierta temperatura (llamada temperatura de compensación) en la que las dos subredes tienen la misma imanación pero de signo opuesto. Para temperaturas superiores y en presencia de un campo aplicado, la imanación aumenta al invertirse la subred que antes estaba orientada en dirección opuesta al campo. Esto es lo que se observa en la figura 5.3, junto con los cálculos teóricos de la variación térmica de las dos subredes (líneas discontinuas) y la suma de ambas (línea continua).

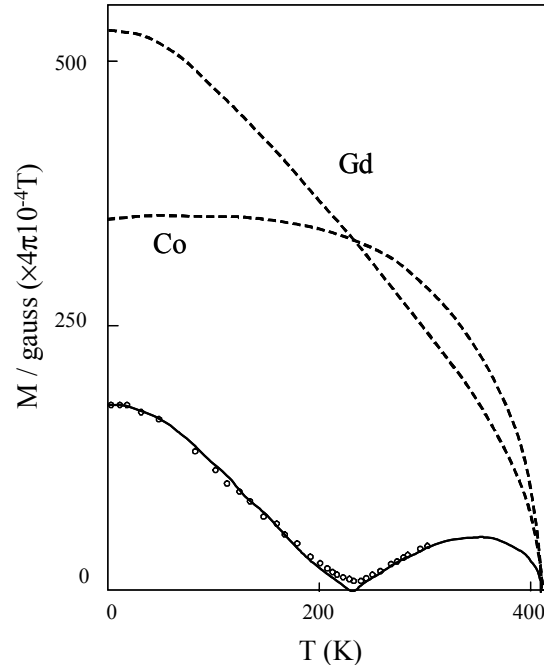


Figura 5.3: Dependencia térmica de la imanación de saturación del amorfo de composición  $(\text{Gd}_{0.15}\text{Co}_{0.85})_{0.86}\text{Mo}_{0.14}$  (círculos), de R. Hasegawa<sup>6</sup>. Las líneas son cálculos teóricos (ver texto).

## 5.2 Estudio estructural del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y del $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ *as cast*

Las dos muestras de composición  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  fueron fabricadas utilizando la técnica de *melt-spinning*, según se explicó en el apartado 3.3. Las cintas así obtenidas, que no han sido sometidas a tratamientos térmicos ni de ningún otro tipo, reciben el nombre de *as cast*. El análisis mediante difracción de rayos X realizado en las dos composiciones *as cast* demuestra su amorficidad, como puede verse en la figura 5.4. No hay ningún pico de difracción, sino solamente halos anchos típicos de la ausencia de orden de largo alcance.

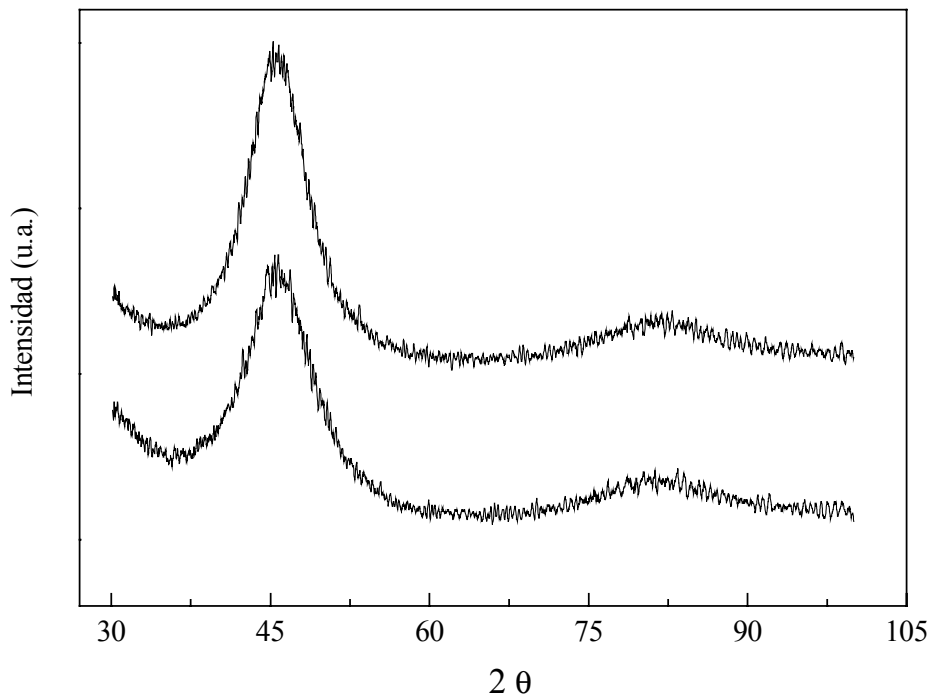


Figura 5.4: Diagramas de difracción de rayos X de las muestras  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* (curva superior) y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  *as cast* (curva inferior).

Asimismo, el diagrama de difracción obtenido mediante microscopía de transmisión de electrones de la muestra  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* es también el característico de una muestra amorfa: anillos difusos cuya intensidad decrece al aumentar su diámetro.

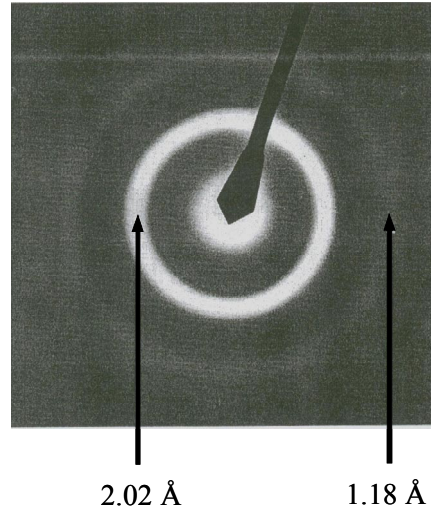


Figura 5.5: Patrón de difracción de TEM de la cinta *as cast* de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ , incluyendo las distancias características calculadas a partir de los diámetros.

Los dos anillos más intensos se muestran en la figura 5.5. A partir del diámetro del anillo principal, medido desde la posición de mayor intensidad, es posible estimar la distancia atómica característica<sup>6</sup>,  $x$ , usando la fórmula  $K\lambda = 2x \sin\theta$ , donde  $K$  es un número generalmente comprendido entre 1.1 y 1.2. Debido a que  $K$  depende de la distribución atómica y no se puede determinar de manera exacta, esta fórmula es sólo aproximada, pero sirve para estimar la distancia mínima característica entre los átomos del amorfo. El resultado obtenido, utilizando  $K = 1.2$ , es  $x = 2.4 \text{ \AA}$ . Esta distancia se debe aproximar bastante a la separación mínima entre átomos de cobalto, que son los más abundantes en el amorfo. Se puede comparar este resultado con el obtenido en amorfos de CoP utilizando la técnica de EXAFS, mucho más apropiada para hacer este tipo de estudios. Por ejemplo<sup>7</sup>, las distancias mínimas entre los pares Co-Co en los amorfos de composición  $\text{Co}_{80}\text{P}_{20}$  y  $\text{Co}_{78}\text{P}_{22}$ , son 2.39 y 2.41  $\text{Å}$ , respectivamente.

A pesar de que tanto para la difracción de rayos X como para la de electrones las muestras *as cast* son amorfas, una imagen de TEM de alta resolución del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  reveló la presencia de unos pocos cristales con un tamaño medio del orden de 3 nm. En la figura 5.6. se muestra una imagen en la que se ha señalado con un círculo uno de los cristalitos, aunque es bastante difícil apreciarlo en esta reproducción. Estos cristales diminutos se han podido crear en el proceso de fabricación de las cintas. En amorfos

fabricados mediante *melt-spinning*, la presencia de cristales demasiado pequeños como para ser detectados con difracción de rayos X o con TEM convencional, ha sido postulada por muchos autores para explicar el origen de algunas anisotropías existentes en las cintas *as cast*<sup>8</sup>, o para explicar los complejos procesos de cristalización que siguen algunos de ellos<sup>9,10,11</sup>. También se han observado en amorfos transformaciones estructurales reversibles<sup>12,13,14,15</sup>, atribuidas a transformaciones del orden de corto alcance de agrupaciones de átomos que tienen una simetría definida. Estos grupos de átomos, que constituyen el amorfo, contendrían del orden de decenas o centenas de átomos, y serían indetectables por la mayoría de las técnicas de caracterización estructural.

Pero por otro lado, los cristalitas también han podido aparecer durante la preparación de la muestra para su observación en el microscopio electrónico. La preparación, es decir, el adelgazamiento, se realiza mediante bombardeo de iones Ar con la muestra sumergida en  $N_2$  líquido (ver apartado 2.4.1), para intentar evitar, precisamente, que el amorfo cristalice. A pesar de esto, no se puede descartar totalmente que no sea éste el origen de los cristales observados.

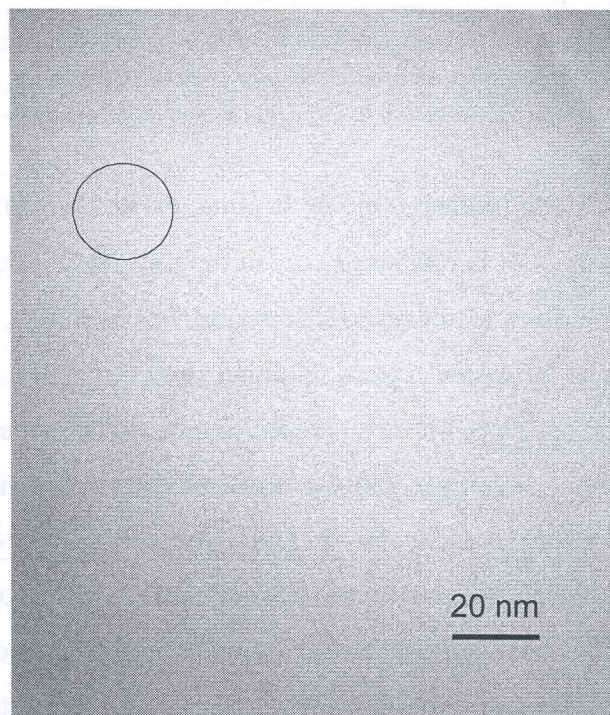


Figura 5.6: Imagen de TEM de alta resolución del  $Co_{80}B_{20}$  *as cast*.

### 5.3 Estructura de dominios del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ *as cast*

Los dominios magnéticos a temperatura ambiente en el plano de una cinta de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* se obtuvieron mediante técnica Kerr, y se muestran en la figura 5.7.

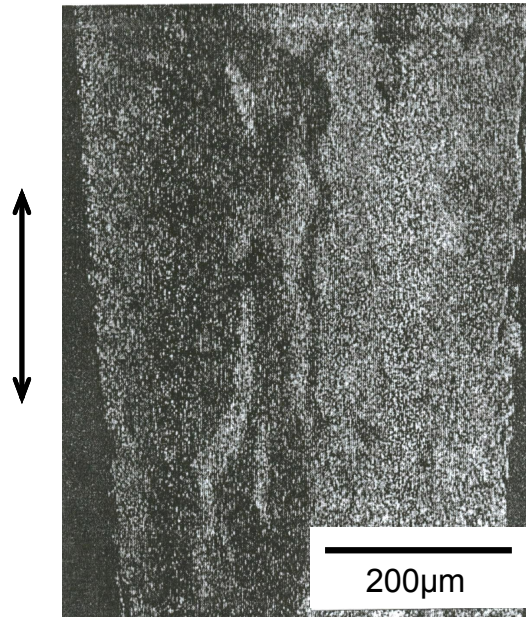


Figura 5.7: Imagen obtenida mediante efecto Kerr magneto-óptico del plano de una cinta de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast*. La flecha señala la dirección del eje de la cinta.

En la dirección longitudinal, o eje de la cinta, existen dos grandes dominios con una dimensión a lo ancho de la misma del orden de  $200\ \mu\text{m}$  cada uno. Estos dominios son probablemente debidos a la anisotropía de forma. Por otro lado, en la zona entre los dos grandes dominios aparecen otros, también longitudinales, pero mucho más estrechos y algo curvados. Estos últimos parecen demostrar la existencia de anisotropías magnéticas locales, que pueden ser debidas al acoplamiento magnetostrictivo entre la imanación y las tensiones creadas en la cinta durante el proceso de fabricación. Recordemos que, en general, las estructuras de dominios de las cintas metálicas amorfas son muy sensibles a las tensiones, debido a que mientras que el desorden estructural conduce a una disminución drástica de la anisotropía magnetocristalina<sup>16</sup>, dicho desorden no tiene un efecto tan grande sobre la constante de magnetostricción  $\lambda_s$ .

Teniendo en cuenta el valor de  $\lambda_s = -4 \cdot 10^{-6}$  del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  amorfo obtenida de la literatura<sup>17</sup>, y el orden de magnitud de las tensiones creadas por la técnica de *melt-spinning*,  $\sigma \approx 100$  MPa, se obtiene un valor para la energía magnetoelástica  $E_{me} = (3/2) \lambda_s \sigma \approx 6 \cdot 10^2 \text{ Jm}^{-3}$ .

## 5.4 Mínimo en la dependencia térmica de la imanación: fenomenología

El  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y el  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  *as cast* presentan un mínimo en la dependencia térmica de la imanación a bajo campo y baja temperatura. En las figuras 5.8 y 5.9 se muestran las curvas ZFC de ambas muestras obtenidas con campos externos comprendidos entre 160 y 2400  $\text{Am}^{-1}$ .

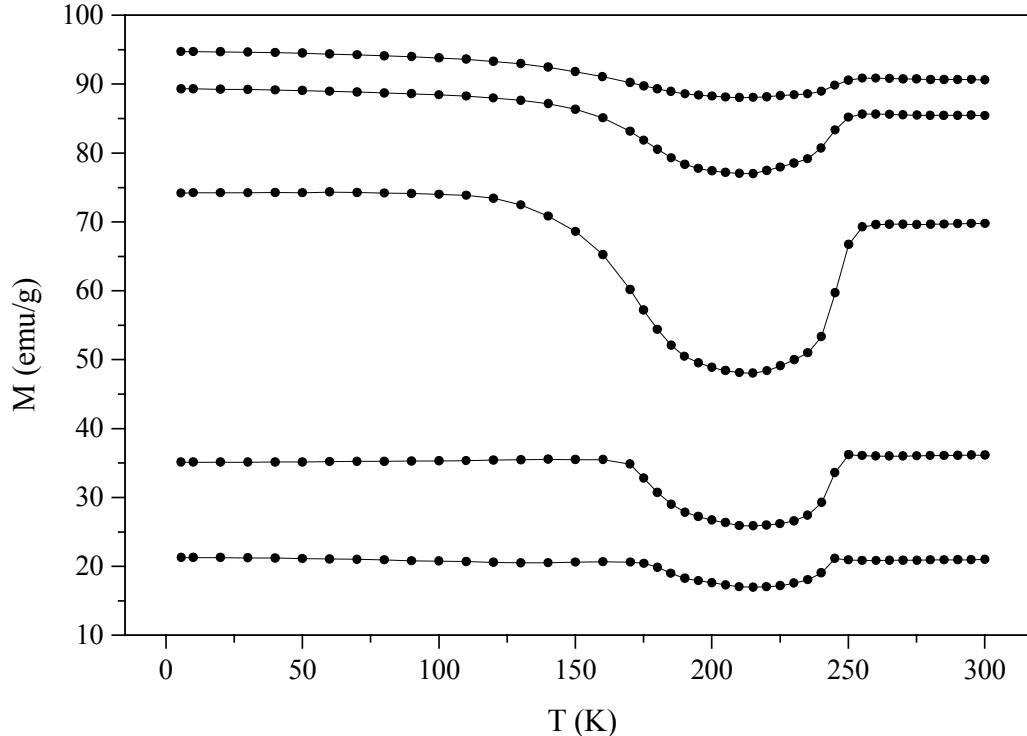


Figura 5.8: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* con los siguientes campos aplicados, de abajo a arriba: 160, 560, 800, 1600 y 2400  $\text{Am}^{-1}$ .

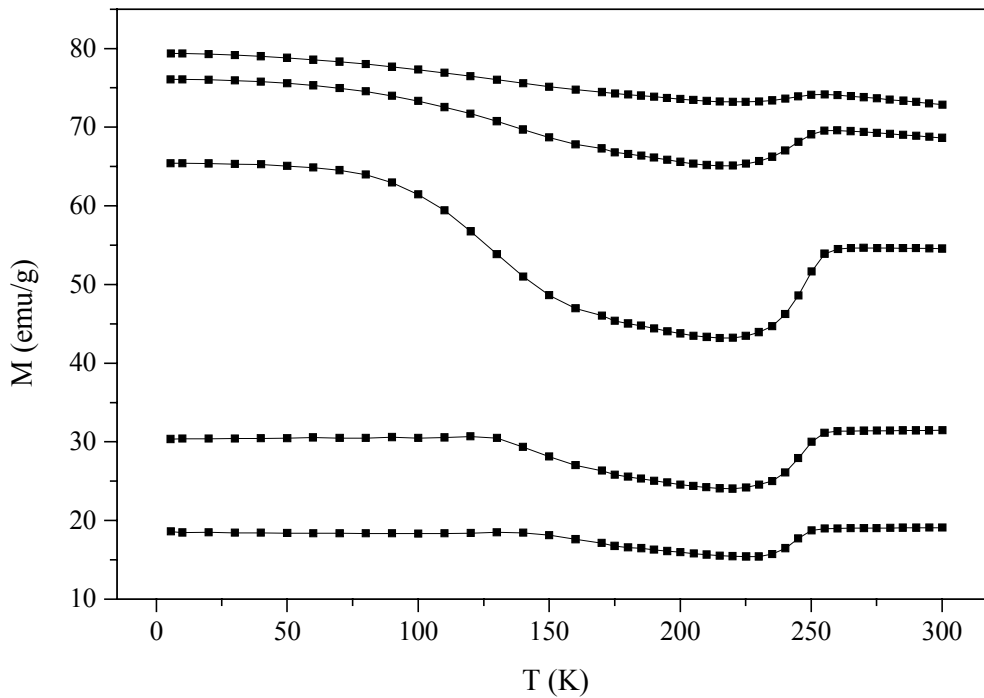


Figura 5.9: Dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  as cast con los siguientes campos aplicados, de abajo a arriba: 160, 560, 800, 1600 y 2400  $\text{Am}^{-1}$ .

También se midieron las curvas FC para los mismos campos, pero no se han representado ya que son prácticamente idénticas a las ZFC. Con campos aplicados superiores a  $8000 \text{ Am}^{-1}$  la imanación sigue la típica dependencia térmica de un ferromagnético en  $T \ll T_c$ : suave disminución al aumentar la temperatura (ver la figura 4.12).

Un mínimo en la variación térmica de la imanación es un fenómeno bastante singular y difícil de explicar. Hemos visto en el apartado anterior que el Co cristalino presenta un mínimo en la imanación a unos 670 K, cuando tiene lugar la transformación alotrópica entre la estructura *hcp* y la *fcc*, y el material no está saturado. En un principio nos podemos sentir tentados de achacar el mínimo de las muestras aquí estudiadas a la transformación  $hcp \leftrightarrow fcc$  de los granos de 3 nm encontrados con la técnica de HRTEM. Es bien sabido que la temperatura a la que se produce esta transformación disminuye sensiblemente al disminuir el tamaño del Co y bajo ciertas condiciones de deformación de la red cristalina (ver capítulo 4), encontrándose incluso Co *fcc* a temperatura ambiente. Sin embargo, es bastante difícil imaginar un descenso de hasta

unos 200 K de la temperatura de transformación. Más aun, la pequeña cantidad de cristalitas detectados por HRTEM hace muy difícil justificar una variación de la imanación tan grande como la encontrada, que llega a ser de hasta un 30%. Habría entonces que suponer que no son los cristalitas sino el propio amorfo el que sufre una transformación estructural. En este caso sería una transformación del orden de corto alcance del amorfo, entre una configuración estable por debajo de unos 200 K y otra estable por encima de esta temperatura. Este tipo de transformaciones ya ha sido medida y analizada por otros autores anteriormente, aunque nunca se ha encontrado a temperaturas tan bajas. Por ejemplo, en un estudio muy interesante de amorfos ricos en cobalto, B. W. Corb y colaboradores<sup>18,19</sup>, encontraron evidencias de una transformación reversible de primer orden centrada en 450 K entre dos configuraciones locales atómicas: la de baja temperatura con simetría trigonal y la de alta temperatura con simetría octaédrica, relacionadas con la fase *hcp* y *fcc* del Co, respectivamente.

También habíamos visto que en algunos materiales ferrimagnéticos, incluso amorfos, se han observado mínimos en la  $M(T)$ . Sin embargo, en el caso del CoB amorfo es bastante difícil justificar la presencia de interacciones antiferromagnéticas intrínsecas. Sería necesario suponer que hay dos configuraciones atómicas de corto alcance en torno al Co, que dan lugar a dos tipos de momentos magnéticos que interaccionan antiferromagnéticamente entre sí. Además, en este caso el mínimo debería aparecer para campos superiores a  $8 \text{ kAm}^{-1}$ .

Para descartar la posible formación de un óxido de Co antiferromagnético en la superficie de las cintas que pudiese ser el responsable del mínimo, se rebajó la superficie de dos muestras mediante inmersión en ácido HCl. Midiendo el espesor de las muestras se comprobó que el ácido había eliminado un 30% del material. Estas muestras presentan también el mínimo de la imanación.

La variación relativa de la imanación en el mínimo aumenta primero con el campo externo y luego disminuye, como se muestra en la figura 5.10, donde dicha variación se ha calculado como  $\Delta M(\%) = \frac{M_{5K} - M_{\min}}{M_{5K}} \times 100$ . La temperatura del

mínimo,  $T_{\min}$ , prácticamente no varía con el campo aplicado. En la figura 5.11 se representa su dependencia, aunque estos datos se deben interpretar con precaución ya que la medida de la imanación en el SQUID se ha realizado cada 5 K, que es un intervalo del orden de la máxima variación de  $T_{\min}$ .

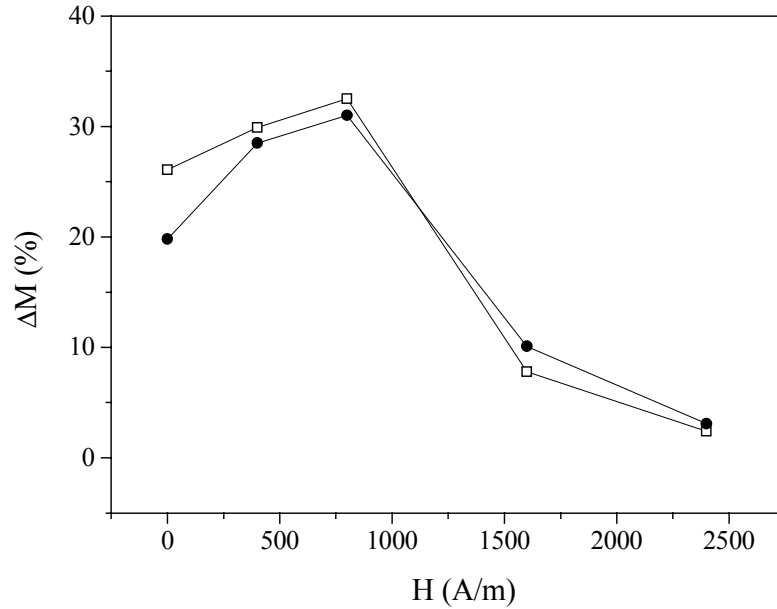


Figura 5.10: Variación relativa de la imanación en el mínimo frente al campo magnético externo para 2 series de medidas de distintas muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast.

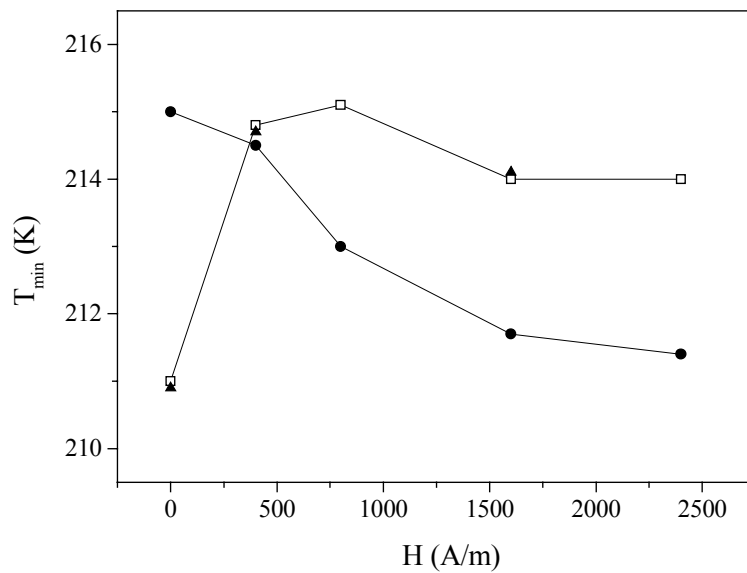


Figura 5.11: Dependencia de la temperatura del mínimo con el campo magnético externo para 3 series de medidas de distintas muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast.

### 5.4.1 Medidas enfriando y relajación de la imanación

El siguiente paso en el proceso de caracterización consistió en realizar la misma medida en el magnetómetro pero enfriando en vez de calentando, para estudiar la reversibilidad o irreversibilidad del mínimo. El resultado se muestra en la figura 5.12, en la que se ha representado también la medida calentando de la figura 5.8, ambas con un campo externo de  $800 \text{ Am}^{-1}$ . El mínimo aparece al disminuir la temperatura pero su forma es bastante distinta a la obtenida al enfriar primero y medir aumentando la temperatura.

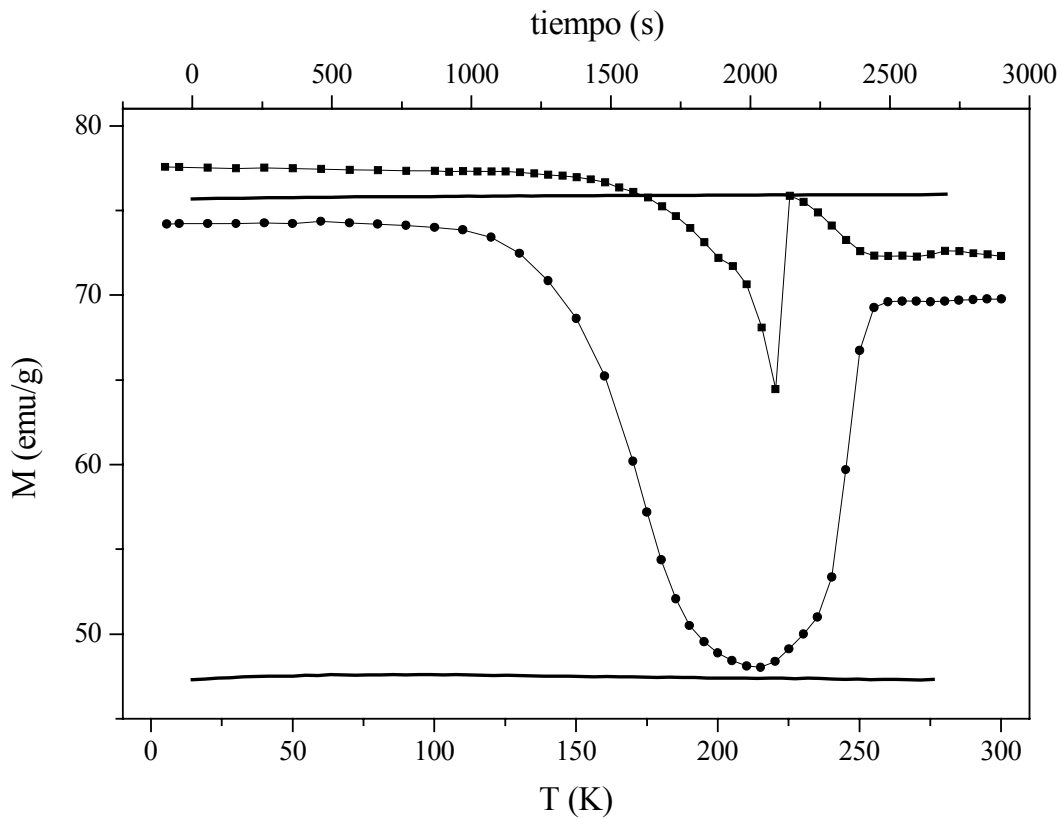


Figura 5.12: Las curvas con símbolos son medidas de la dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast con un campo externo de  $800 \text{ Am}^{-1}$  calentando (círculos) y enfriando (cuadrados). Las líneas continuas son medidas de la imanación en función del tiempo a  $T = 200 \text{ K}$  con el mismo campo externo, la línea de abajo después de calentar desde  $5 \text{ K}$  y la de arriba después de enfriar desde  $300 \text{ K}$ .

Asimismo se realizaron medidas de relajación de la imanación a 200 K según se describe a continuación. En primer lugar se enfrió la muestra hasta 5 K, se aplicó un campo externo de  $800 \text{ Am}^{-1}$  y se calentó rápidamente hasta 200 K. En esta temperatura se registró la imanación durante 50 min, tiempo durante el cual no se aprecia una variación significativa de la imanación, como se puede observar en la figura 5.12. Además, se mantuvo la muestra en estas condiciones de temperatura y campo (aunque sin registrar la imanación) y al cabo de 24 horas se tomó una medida más de la imanación para comprobar que, efectivamente, no había variado. En una segunda medida se registró la imanación frente al tiempo durante otros 50 minutos, después de aplicar el campo de  $800 \text{ Am}^{-1}$  a temperatura ambiente y enfriar rápidamente hasta 200 K. En este caso la imanación tampoco varía apreciablemente.

#### 5.4.2 Dependencia del mínimo con la forma de las muestras

Al investigar la posible influencia sobre el mínimo de la anisotropía magnetostática, se encontró que éste depende de la longitud de la cinta de tal manera que solamente aparece para longitudes menores de 8 mm. En la figura 5.13 se muestran medidas de imanación para 2 muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* de longitudes 8 y 5 mm. Para cada muestra se realiza la misma serie de medidas de la figura 5.8, es decir, 6 medidas ZFC con campos aplicados comprendidos entre 160 y  $8000 \text{ Am}^{-1}$ . En la muestra de 8 mm, así como que en una muestra de 13 mm de longitud cuyas medidas no se muestran por claridad, ya no aparece el mínimo para ningún campo externo.

Se realizó asimismo una medida de una muestra de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* de longitud 5 mm pero con el campo aplicado a lo largo del ancho de la cinta. La imanación se midió en la misma dirección que la del campo externo, cuyo valor era  $800 \text{ Am}^{-1}$ . El resultado se muestra en la figura 5.14.

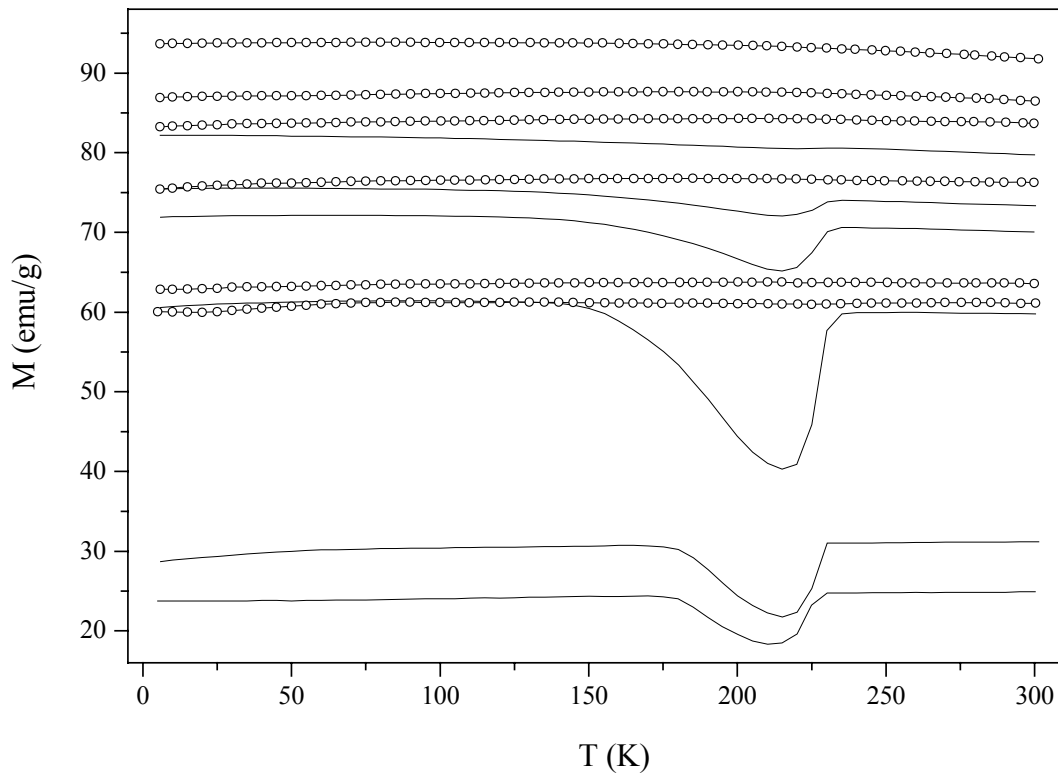


Figura 5.13: Dependencia térmica de la imanación con campos externos, de abajo a arriba, de  $160, 560, 800, 1600, 2400$  y  $8000 \text{ Am}^{-1}$  para tres muestras de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast de longitudes  $8 \text{ mm}$  (líneas con círculos) y  $5 \text{ mm}$  (líneas continuas).

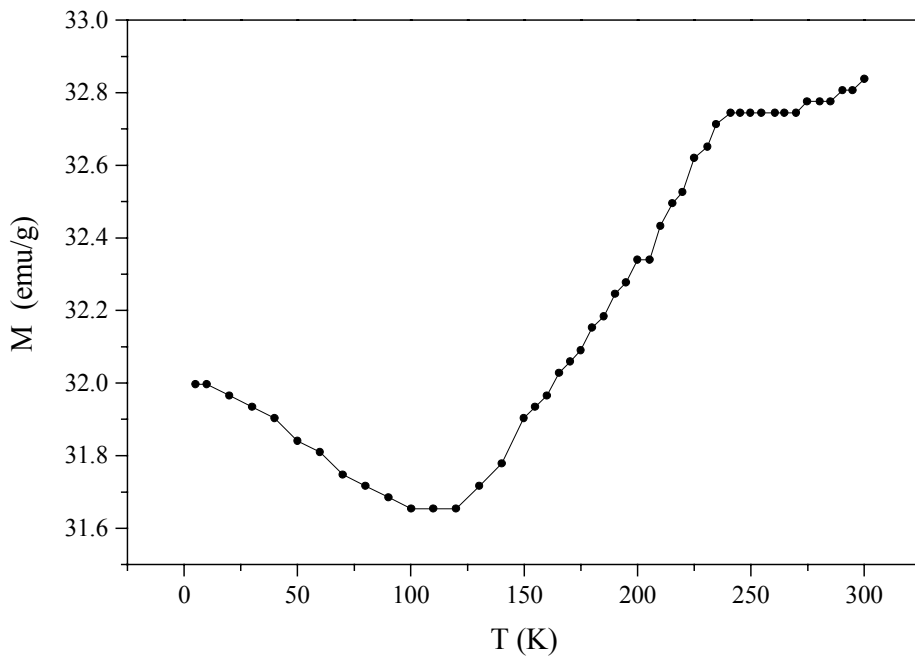


Figura 5.14: Dependencia térmica de la componente de la imanación a lo largo del ancho de una cinta de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast con un campo externo de  $800 \text{ Am}^{-1}$  aplicado en la dirección de medida.

### 5.4.3 Dependencia del mínimo con posibles anisotropías inducidas

Una posible explicación del efecto puede buscarse en la existencia de varias anisotropías en la muestra, incluyendo la anisotropía de forma, con distintos ejes fáciles y distintas dependencias térmicas.

Es bien sabido en el campo de la metalurgia, que al cortar mecánicamente una muestra metálica se introducen defectos en el material que, dependiendo de su estructura, pueden llegar a propagarse varios milímetros en su interior. Estos defectos pueden ser origen de tensiones, que mediante acoplamiento magnetoelástico pueden crear anisotropías en la cinta. Para descartar que éste pudiese ser el origen del efecto observado, se cortó una cinta de  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* sumergiendo sus extremos en ácido  $\text{HNO}_3$ . Se realizó con esta muestra la misma serie de medidas ZFC encontrándose los mismos resultados de la figura 5.8.

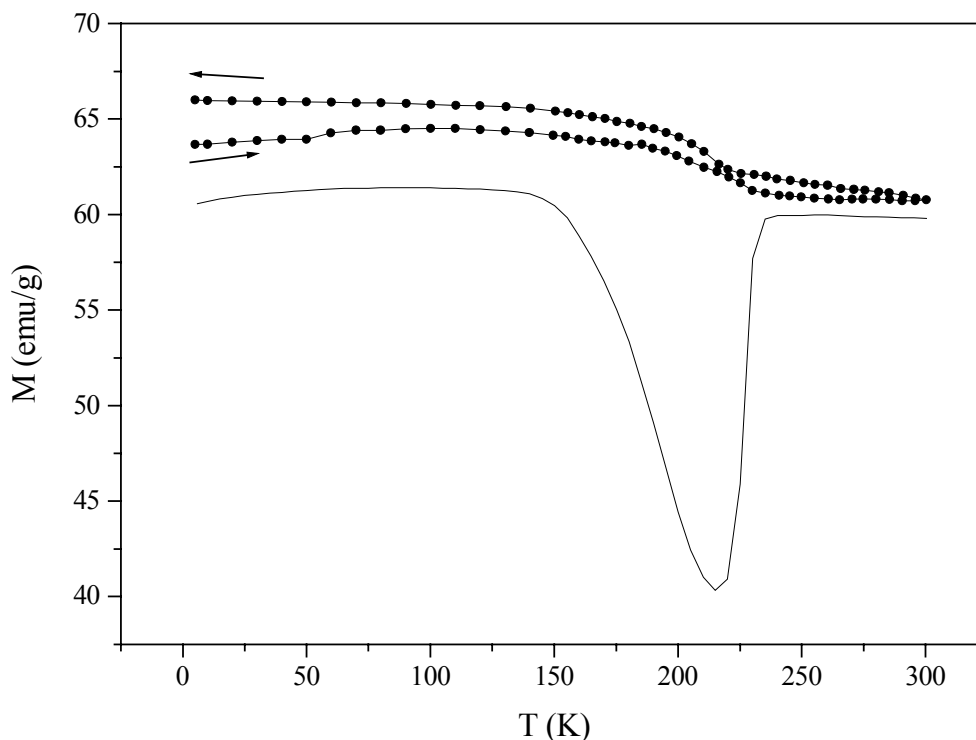


Figura 5.15: Dependencia térmica del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* calentando (línea continua) y del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  recocido durante 1 h a 473 K calentando y posteriormente enfriando (línea con círculos). En ambos casos la muestra se enfrió sin campo y durante la medida se aplicó un campo de  $800 \text{ Am}^{-1}$ .

Por otro lado, como se comentó en el apartado 5.3, durante el proceso de fabricación se crean anisotropías en las cintas amorfas que pueden ser debidas a tensiones locales. Cuando se recuece el material a temperaturas bajas (muy inferiores a la de cristalización), se puede conseguir que parte de estas tensiones internas desaparezcan. Además estos recocidos producen muy frecuentemente procesos de relajación estructural del amorfo. Para relajar estructuralmente el  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* se recoció a 473 K durante 60 min. Esta temperatura es muy inferior a la temperatura de recocido mínima para la cual se detecta cristalización<sup>20</sup>: 598 K. Después del recocido se registró la imanación de la muestra calentando desde 5 hasta 300 K y enfriando hasta 5 K de nuevo, con un campo externo de  $800 \text{ Am}^{-1}$ . El resultado se puede observar en la figura 5.15, junto con la medida de la muestra de 5 mm y con el mismo campo de la figura 5.13, para poder compararlas. Esta muestra ya no presenta el mínimo, aunque sí una bajada de la imanación al calentar, en  $T \approx 225 \text{ K}$ . El proceso es bastante reversible, de manera que al enfriar observamos una subida de  $M$  prácticamente superpuesta a la bajada calentando. Esta subida de la imanación al enfriar recuerda a la obtenida en la muestra *as cast* en la medida enfriando de la figura 5.12.

#### 5.4.4 Dependencia con la temperatura mínima de enfriamiento en la medida

Otra característica importante del mínimo es que presenta una fuerte dependencia con la temperatura mínima a la que se enfría durante la medida de la imanación, como se puede observar en la figura 5.16.

Cuando la muestra se enfría solamente hasta 80 K y se registra la imanación calentando hasta temperatura ambiente, encontramos que aunque el mínimo tiene la misma forma que en la medida enfriando hasta 5 K, la imanación empieza a disminuir a una temperatura algo superior y, sobre todo, que la variación de la imanación  $\Delta M$ , es un 50% menor.

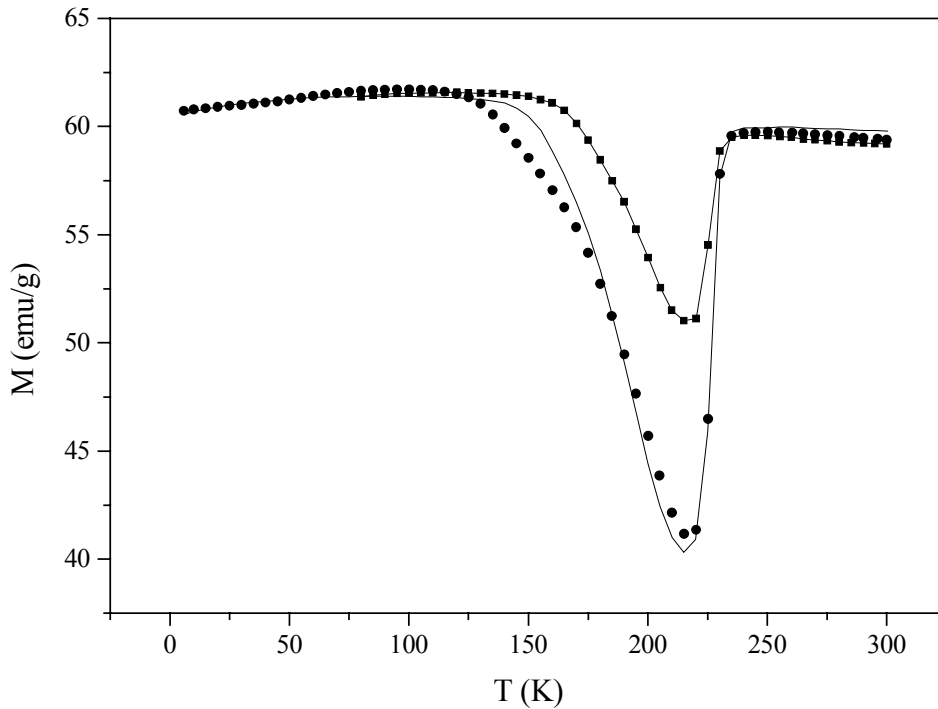


Figura 5.16: Dependencia térmica de la imanación con un campo externo de  $800 \text{ Am}^{-1}$  del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast obtenida calentando después de enfriar 1° hasta 5 K (círculos), 2° hasta 80 K (línea con cuadrados) y 3° hasta 5 K de nuevo (línea continua). El proceso de enfriamiento se realizó sin campo externo.

## 5.5 Discusión de los resultados

Los resultados experimentales presentados en este capítulo constituyen una fenomenología bastante insólita en el campo de los amorfos ferromagnéticos de composición (metal de transición)-(metaloide). Sin embargo, la estructura de dominios de las muestras y, sobretodo, el hecho de que un recocido a temperatura muy inferior a la de cristalización produzca la desaparición del mínimo, induce a pensar que toda la fenomenología está relacionada con las tensiones internas creadas durante el proceso de fabricación de las cintas.

### 5.5.1 Fluctuaciones de la imanación debidas a tensiones

En el interior de un dominio magnético la imanación se encuentra orientada a lo largo del eje fácil macroscópico de anisotropía. Supongamos que existe una distribución de tensiones aleatoria, es decir, una distribución de tensiones cuya dirección varía de un punto a otro dentro del material. En este caso, la imanación no es perfectamente paralela al eje fácil de anisotropía, sino que se desvía ligeramente. El efecto de estas tensiones es producir una suave fluctuación de la imanación en el interior del dominio. Esta situación fue estudiada por primera vez en 1946 por L. Néel<sup>21,22</sup>, que encontró que en algunos casos estas fluctuaciones tienen un efecto importante en el campo coercitivo. Así por ejemplo, Néel pudo explicar satisfactoriamente un máximo en la variación térmica del campo coercitivo del níquel.

Una consecuencia directa de la fluctuación de  $M$  alrededor del eje fácil es la disminución de su componente a lo largo de dicho eje y el aumento de las componentes perpendiculares, dando lugar a un aumento de la susceptibilidad transversal. El resultado presentado anteriormente en la figura 5.14, que muestra que la imanación medida a lo largo de la dirección perpendicular de la cinta presenta un aumento del 5% entre 150 y 250 K, confirma la existencia de fluctuaciones en las muestras.

Las fluctuaciones de la imanación dan lugar a la aparición de polos magnéticos en el interior del material, cuyo efecto es anclar las paredes de dominio, como se ilustra en la figura 5.17. En dicha figura se ha representado una pared que separa dos dominios magnéticos, en uno de los cuales hay una cierta densidad de polos. La energía magnetostática es menor cuando la pared atraviesa una zona con polos, ya que cada zona pasa de estar constituida por polos de un solo signo a dividirse en dos zonas con polos de signos opuestos. Si la distribución de polos magnéticos es  $\rho(\vec{r})$ :

$$\rho(\vec{r}) = -\nabla \cdot \vec{M}(\vec{r})$$

podemos escribir su energía magnetostática asociada como

$$E_d = \vec{M} \cdot \nabla V_d(\vec{r}),$$

donde  $V_d$  es el potencial magnético creado por los polos, llamado *potencial de dispersión*. Aunque esta energía no es muy grande, comparada con las energías

magnetocristalina  $K$  y magnetoelástica  $E_{me}$ , veremos que es muy interesante incluirla en la energía total del material.

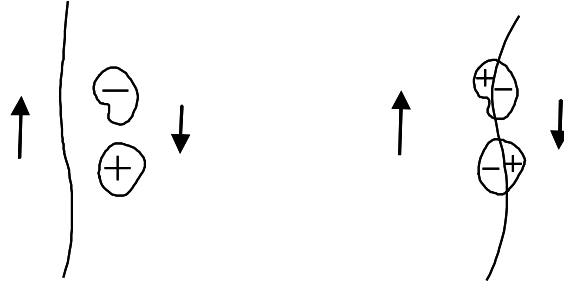


Figura 5.17: Pared de dominio atravesando una región donde existe una densidad de polos magnéticos

Consideremos un dominio en el que la dirección fácil de anisotropía coincide con el eje  $x$ , pero en el que la imanación se desvía localmente del eje fácil debido a tensiones. La componente de la imanación a lo largo de dicho eje es

$$M = M_s(T) \langle \cos\theta \rangle = M_s(0) \varphi(T)$$

donde  $\langle \cos\theta \rangle$  es el promedio del ángulo formado por la imanación local  $M_s(T)$  y el eje de anisotropía en el volumen de la muestra. La dependencia térmica de la imanación sigue una ley de Bloch con coeficiente  $\varepsilon$ , de manera que la función  $\varphi(T)$  consiste en la siguiente expresión:  $\varphi(T) = (1 - \varepsilon T^{3/2}) \langle \cos\theta \rangle$ .

A continuación se presentan los puntos más importantes del cálculo desarrollado por A. Herpin<sup>23</sup>, que se basa a su vez en el modelo de L. Néel para las fluctuaciones de la imanación. La energía magnetoelástica del sistema se aproxima a la forma linearizada:

$$E_{me} = \frac{3}{2} \lambda_s \sigma \left[ r_0 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2) - 2(\alpha_2 \beta_2 + \alpha_3 \beta_3) \right]. \quad [5.2]$$

En esta expresión  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  y  $(\beta_1, \beta_2, \beta_3)$  son los cosenos directores de  $\vec{M}$  y de las tensiones, y son por tanto funciones aleatorias de la posición, ya que la distribución de tensiones dentro del material se ha considerado aleatoria. Es posible representar la posición espacial de dichas tensiones mediante un desarrollo de Fourier con un vector

de onda  $\bar{p}$  que varía entre  $L_0$  y el tamaño del dominio<sup>24</sup>:  $\beta_i = \sum_{\bar{p} \neq 0} \beta_{2,\bar{p}} \exp(i\bar{p}\bar{r})$ .

Utilizando estas representaciones y [5.2] se obtiene la siguiente expresión para  $\langle \cos\theta \rangle$ :

$$\langle \cos\theta \rangle = 1 - P \frac{1}{\left( \frac{K}{\lambda_s \sigma} + r_0 \right)^2}$$

donde  $P$  y  $r_0$  son números, menores que 1, que dependen de la representación matemática que se haya utilizado para la distribución espacial de las tensiones. Puede observarse que si  $K$  decrece con la temperatura más rápidamente que  $\lambda_s \sigma$ , situación usual en la mayoría de los materiales magnéticos, entonces  $\langle \cos\theta \rangle$  es una función decreciente con la temperatura. Esto implica que en presencia de tensiones que produzcan fluctuaciones de la imanación, ésta decae térmicamente a un ritmo mayor que en ausencia de las mismas.

Hemos visto que la existencia de polos creados por las fluctuaciones de la imanación afecta a la energía de la pared de dominio. Estos polos representan una barrera para el movimiento de la pared. El cálculo de la expresión para dicha barrera se resume a continuación. De la condición de equilibrio de la energía total  $E = K + E_{me} + E_d$ , se obtiene la expresión del potencial magnético  $V_d$ . La presencia de una pared en el medio magnético puede tratarse como una perturbación a  $V_d$  y así finalmente se obtiene el potencial de dispersión en presencia de una pared. La pared de dominio tiene una energía extra debido al campo de dispersión, que además depende de su posición. El campo exterior mínimo necesario para desplazarla irreversiblemente es

$$H_{\bar{p}} = -\frac{1}{2\mu_0 M_s} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right)_{\max},$$

donde  $\gamma$  es la energía por unidad de área de la pared. El campo coercitivo se calcula hallando el valor medio de  $H_{\bar{p}}$  para todos los valores posibles de  $\bar{p}$ . La expresión obtenida es compleja pero se puede simplificar en dos casos extremos, el caso de una energía magnetocristalina mucho mayor que la energía magnetoelástica y el caso contrario, quedando las siguientes expresiones ( $v$  es la fracción volumétrica de la muestra sometida a las tensiones):

$$H_c^1 = 0,191 \cdot 10^4 \text{ v} \frac{\lambda_s^2 \sigma^2}{\mu_0 M_s K} \left[ 1.386 + \frac{1}{2} \log \left( \frac{\mu_0 M_s^2}{2K} \right) \right], \quad K \gg \lambda_s \sigma \quad [5.3]$$

$$H_c^2 = 1,035 \text{ v} \frac{\lambda_s \sigma}{\mu_0 M_s} \left[ 1.386 + \frac{1}{2} \log \left( \frac{4,5 \mu_0 M_s^2}{4\pi \lambda_s \sigma} \right) \right], \quad K \ll \lambda_s \sigma \quad [5.4]$$

Las distintas dependencias térmicas de las energías magnetoelástica y magnetocristalina pueden dar lugar a un máximo en la evolución del campo coercitivo con la temperatura, como midió Herpin en el Ni puro. La energía magnetocristalina decae con la temperatura mucho más rápidamente que la energía magnetoelástica, de manera que en general [5.3] es una función creciente con la temperatura mientras que [5.4] es decreciente. Si a baja temperatura se cumple que  $K > \lambda_s \sigma$ ,  $H_c$  crecerá al aumentar la temperatura. Pero puede ocurrir que se alcance una temperatura  $T'$  para la que  $K = \lambda_s \sigma$ . Por encima de esta  $T'$ ,  $K < \lambda_s \sigma$  y  $H_c$  evoluciona según [5.4] es decir, disminuyendo con  $T$ . En el rango de temperaturas en que  $K \approx \lambda_s \sigma$ , cuando el campo coercitivo salta de la rama  $H_c^1$  a la  $H_c^2$ , la derivada de  $H_c$  respecto de  $T$  presenta un máximo agudo.

### 5.5.2 Efecto restaurador del campo desimanador sobre el movimiento de las paredes

Supongamos una muestra en forma de cinta con un eje fácil de anisotropía macroscópico a lo largo del eje principal, y dividida únicamente en dos dominios, es decir, en la cinta sólo existe una pared que se mueve a lo largo de su ancho, como se muestra en la figura 5.18. En ausencia de campo externo la pared se encuentra situada en  $X=0$ , posición que minimiza la energía magnetostática. Consideraremos de aquí en adelante que existe un campo aplicado  $H$  constante, por efecto del cual la pared se desplaza hasta una cierta posición  $X$  para una temperatura determinada. La imanación medida a lo largo del eje principal es  $M=2(X/a)M_s(T)$ , donde  $a$  es el ancho de la cinta.

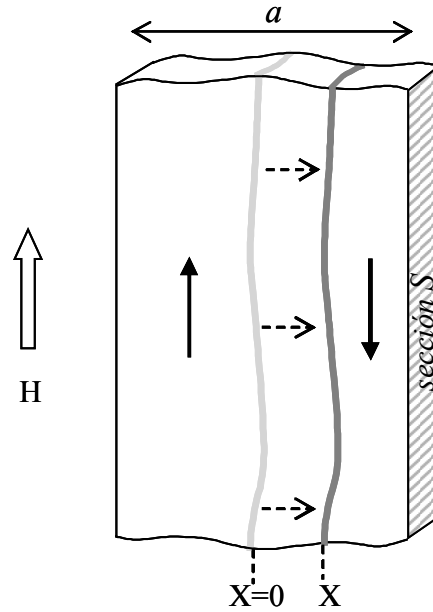


Figura 5.18: Cinta dividida en dos dominios longitudinales por una pared que se mueve a lo largo de su ancho, o eje  $X$ , bajo la acción del campo externo  $H$ .

Supongamos además que existe una distribución aleatoria de tensiones en la muestra que hace que la imanación se desvíe localmente del eje fácil. La componente de la imanación a lo largo de dicho eje es, como ya hemos visto,  $M = M_S(0)\varphi(T)$ . La dependencia térmica de la imanación del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  sigue una ley de Bloch con coeficiente<sup>25</sup>  $\epsilon = 7.10^{-6}$ , de manera que la función  $\varphi(T)$  consiste en  $\varphi(T) = (1 - 7.10^{-6} T^{3/2}) \langle \cos\theta \rangle$ . La imanación medida a lo largo del eje es por tanto

$$M = 2(X/a)M_S(0)\varphi(T) = 2xM_S(0)\varphi(T), \quad [5.5]$$

siendo  $x = X/a$  la posición reducida de la pared.

Utilizando la aproximación del factor desimanador para escribir la energía magnetostática, la energía total del sistema es:

$$E = -\mu_0 H 2x a S M_S(0) \varphi(T) + \frac{1}{2} N_1 \mu_0 (2x M_S(0) \varphi(T))^2 a S + \gamma(x, T) S$$

donde  $S$  es la sección longitudinal de la muestra,  $N_l$  el factor desimanador y  $\gamma$  la energía de la pared por unidad de área. La ecuación de movimiento de la pared ( $dE/dx=0$ ) toma la forma

$$H - 2xN_lM_s(0)\phi = \frac{1}{\phi 2\mu_0 M_s(0)a} \frac{\partial \gamma}{\partial x} \equiv h(x, T). \quad [5.6]$$

La parte izquierda de [5.6] representa el campo efectivo  $H_{ef}$  que ejerce presión sobre la pared, mientras que  $h(x,T)$  es la barrera que encuentra la pared en su movimiento. Es decir, bajo la acción del campo efectivo la pared se desplaza hasta una posición  $x$  de la muestra en la que dicho campo efectivo se contrarresta con el campo en sentido contrario creado por el aumento de la energía de la pared al desplazarse.

A partir de [5.5] se obtiene que una variación diferencial de  $M$  debida a una variación de la temperatura bajo un campo externo constante puede expresarse como

$$\Delta M = 2M_s(\phi \Delta x + x \Delta \phi). \quad [5.7]$$

Merece la pena destacar que en la imanación y su variación con la temperatura hay dos factores muy diferentes: la función  $\phi(T)$ , que varía reversiblemente con  $T$ , y la posición  $x$ , que varía de la manera típica en que lo hacen las paredes de dominio, mostrando una histéresis con la temperatura. Cuando  $h(x,T)=0$ , de la relación [5.6] se obtiene que

$$H = 2xN_lM_s\phi, \quad [5.8]$$

es decir, la presión que ejerce sobre la pared el campo externo se compensa exactamente con la presión en sentido contrario debida a la energía magnetostática. A partir de [5.8] se obtiene  $\phi \Delta x = -x \Delta \phi$ , lo que conduce a  $\Delta M=0$ . Esto es, el campo desimanador actúa en este sistema como una fuerza restauradora, en el sentido de que ante una variación de  $M$  responde con una variación de signo opuesto proporcional a  $N_l$ . En el caso en que  $h(x,T)=0$  el movimiento de la pared compensa exactamente cualquier variación de  $M$ , como por ejemplo, la causada por fluctuaciones debidas a tensiones. En el caso general en el que  $h(x,T)$  no es nulo, sino que representa una barrera para el movimiento de la pared,  $\Delta x$  ya no puede compensar de manera exacta  $\Delta \phi$ , produciéndose entonces una disminución reversible de  $M$ . Es decir, al aumentar la temperatura, si  $x$  permanece fijo debido a la existencia de una barrera, la función  $\phi$  -y por tanto  $M$ - disminuyen a causa de las fluctuaciones. Como consecuencia, el campo efectivo  $H_{ef}$  aumenta

progresivamente (ver ecuación [5.6]), y puede suceder que en una cierta temperatura  $H_{ef}$  alcance el máximo de la barrera  $h$  y entonces se produzca un salto irreversible de la pared,  $\Delta x$ , que recupera el valor de  $M$ . Este efecto es el responsable del mínimo de la imanación en las muestras aquí estudiadas.

La variación diferencial de  $M$  obtenida de [5.6] puede escribirse con la ayuda de [5.7] de la siguiente manera:

$$\Delta M = \left( \frac{(h - MN_1\phi) \phi'_T - \phi h'_T}{N_1\phi^2 + 1/\chi} + \frac{M}{\phi} \phi'_T \right) \Delta T \quad [5.9]$$

donde  $\chi = 2M_S(0)/h'_x$  es la susceptibilidad diferencial (normalizada al ancho de la cinta), y  $h'$  y  $\phi'$  son las derivadas parciales respecto del subíndice. Vemos de nuevo que cuando  $h(x,T)$  y sus derivadas  $h'_x$  y  $h'_T$  son cero se obtiene  $\Delta M = 0$ . De todas formas, como el valor máximo de  $h(x,T)$  es del orden del campo coercitivo,  $30 \text{ Am}^{-1}$ , y para una cinta de 5 mm de larga  $N_1$  es del orden<sup>26</sup> de 0.005,  $h(x,T)$  es despreciable frente a  $N_1M$  cuando  $M$  es mayor de  $10^5 \text{ Am}^{-1}$  o mayor de  $0.1M_S(0)$ . Como se aprecia en la figura 5.8 éste es el caso aquí tratado por lo que podemos considerar  $h(x,T) = 0$ . Así, la ecuación [5.9] puede escribirse como se muestra a continuación:

$$\frac{\Delta M}{\Delta T} = \frac{-\chi \phi^2 h'_T + M \phi'_T}{\phi(1 + \chi N_1 \phi^2)} \quad [5.10]$$

Nótese que en este sistema, a pesar de que los campos aplicados para hacer las medidas  $M(T)$  son mucho mayores que el campo coercitivo, el material no está saturado debido al factor desimanador, es decir, a la energía magnetostática.

### 5.5.3 Mecanismo físico del mínimo. Influencia del tamaño de la cinta.

Hasta aquí hemos podido establecer una serie de comportamientos, que se resumen muy brevemente a continuación. La presencia de tensiones en un material magnético produce fluctuaciones de la imanación que, según las dependencias térmicas típicas de las anisotropías presentes, se traducen en una disminución de la  $M$  longitudinal con la temperatura a un ritmo mayor del que experimentaría en ausencia de

dichas tensiones. Sin embargo, debido a la presencia del campo desimanador, que actúa como fuerza restauradora, esta disminución de  $M$  por fluctuaciones puede verse aproximadamente compensada por el movimiento de las paredes, bajo ciertas condiciones de la función  $h(x,T)$ . Por otro lado, cuando  $h(x,T)$  o sus derivadas adquieren un valor muy alto, la pared se queda anclada y no puede compensar la disminución de  $M$  debido a las fluctuaciones, por lo que se observa un decrecimiento reversible de la imanación.

Los resultados mostrados en la figura 5.8 o 5.13 indican que, en el rango de temperaturas  $T < 125$  y  $T > 240$  K,  $\Delta M/\Delta T$  es muy pequeño, lo que implica que  $h'_x$  y  $h'_T$  son cero. En realidad  $h'_x$  no puede ser cero, ya que  $\chi$  no es infinita, pero sí tiene un valor muy grande que hace que  $\Delta M/\Delta T = M\phi'_T / (\phi(1 + \chi N_I \phi^2))$  sea prácticamente despreciable. También se observa que *el rango de temperaturas en el que  $\Delta M/\Delta T$  es diferente de cero, es el mismo independientemente del valor de  $M$* . Es decir, la barrera con la que interactúa la pared no está localizada en un determinado  $x$ , sino que está relacionada con un rango de temperaturas. En dicho rango  $h'_T$  es diferente de cero, siendo despreciable fuera de él. También mediante la expresión [5.10] se explica que la variación relativa de  $M$  en el mínimo sea máxima para campos externos comprendidos entre 600 y 1000  $Am^{-1}$  (ver la figura 5.10), ya que estos campos corresponden al máximo de la susceptibilidad  $\chi$ , como se puede observar en la figura 5.18. En esta figura se ha representado  $M/H$  frente a  $H$ , a partir de los datos de la figura 5.13, para 3 temperaturas: 25 K, 100 K y 200 K. La susceptibilidad obtenida para el campo más pequeño, 160  $Am^{-1}$ , es falsa debido a que la muestra no se desimanó previamente. Si prescindimos de este primer punto, la susceptibilidad presenta un máximo frente al campo externo, típico de todos los ferromagnéticos. El máximo se encuentra para campos comprendidos entre 600 y 1000  $Am^{-1}$ , coincidiendo con el rango de máxima variación relativa de la imanación en el mínimo,  $\Delta M$ .

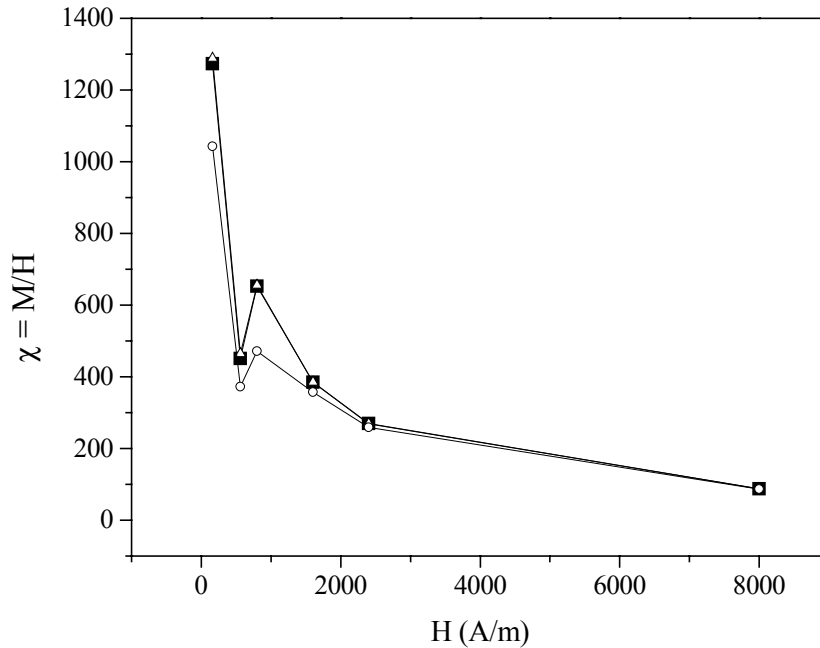


Figura 5.18: Susceptibilidad  $M/H$  frente a campo aplicado del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  as cast de 5 mm de longitud. La susceptibilidad se ha calculado a partir de los datos de la figura 5.13 para tres temperaturas diferentes: 25 K (cuadrados), 100 K (triángulos) y 200 K (círculos).

Como vimos en el apartado 5.5.1,  $h'_T$  experimenta un máximo con la temperatura al cambiar  $h(x,T)$  de la rama  $H_c^1$  a la  $H_c^2$  cuando se alcanza una temperatura  $T_{\min}$  a la cual  $K \approx \lambda_s \sigma$ . El fuerte crecimiento de  $h'_T$  da lugar a una disminución de  $M$ , según [5.10], que efectivamente tiene lugar entre 125 y 200 K. Sin embargo, el aumento que experimenta  $M$  a continuación hasta restaurarse el antiguo ritmo de lento decaimiento necesita explicarse con ayuda del campo desimanador. Como vimos al analizar la ecuación [5.6] la disminución progresiva de  $M$  aumenta el campo efectivo  $H_{\text{ef}}$  hasta que se produce un salto irreversible de la pared que tiende a recuperar el valor de  $M$ . Este o estos saltos irreversibles de la pared son responsables de la histéresis mostrada en la medida enfriando de la figura 5.12, ya que la posición de la pared en  $T_{\min}$  no será la misma en el proceso de enfriamiento que en el de calentamiento.

Para que tenga lugar el máximo agudo en  $h'_T$  es necesario que  $\lambda_s \sigma$  decaiga con la temperatura más rápido que  $K$  (ver apartado 5.5.1), y además que  $K > \lambda_s \sigma$  a 5 K. La

energía de magnetostricción decae con la temperatura<sup>27</sup> como  $(m^3)$ , siendo  $m=M_S(T)/M_S(0)$  la imanación reducida. Recordemos que  $K$  es la energía de anisotropía que determina un eje fácil macroscópico en la dirección longitudinal de la cinta, de manera que consta en realidad de dos términos:  $K = \langle K \rangle + K_d$ . El primero de ellos es la energía de anisotropía magnetocristalina efectiva, que en un amorfo es bastante inferior a la energía magnetocristalina local o atómica,  $k$ . Su valor se puede estimar mediante la expresión  $\langle K \rangle = k^4 D^6 / A^3$ , donde  $D$  es la longitud de correlación estructural y  $A$  es la energía de canje entre dos momentos adyacentes dividida por la distancia interatómica. El ritmo de decrecimiento de  $K$  con la temperatura<sup>28</sup> es de  $(m^{10})$ , mientras que  $A$  decae a un ritmo de  $(m^2)$ . Con estos datos, vemos que  $\langle K \rangle$  decrece con  $T$  como  $(m^{34})$ . El segundo término,  $K_d$ , es proporcional a la energía de forma o magnetostática, y describe la diferencia de energías entre la configuración de dominios longitudinal y la transversal. Aunque este término es difícil de estimar, sabemos que será una fracción de  $(1/2)\mu_0 N_I M^2$ , y además que aumenta con la longitud de la cinta y que decrece térmicamente como  $(m^2)$ . El que se alcance  $T_{min}$  o no dentro del rango de temperaturas del experimento depende del valor de  $K_d$  a 0 K.

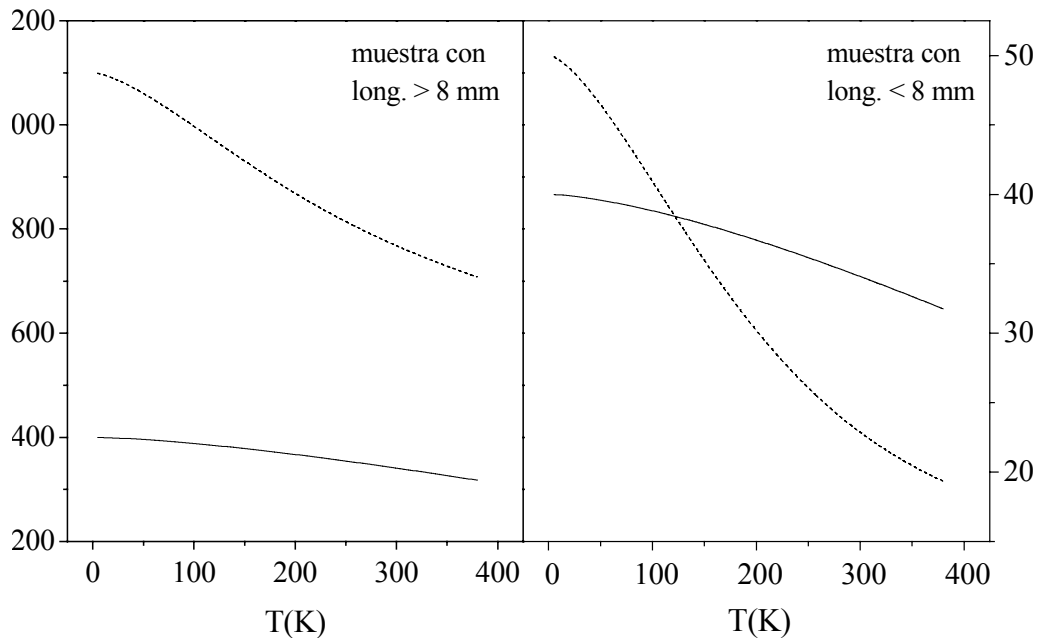


Figura 5.19: Dependencia térmica de  $\lambda_s \sigma = 400m^3$  (línea continua) y  $K = \langle K \rangle + K_d$  (línea discontinua) con  $\langle K \rangle = 600m^{34}$  y  $K_d = 800m^2$  en la gráfica de la izquierda y  $K_d = 800m^2$  en la gráfica de la derecha ( $m = 1 - 10^{-5} T^{3/2}$ ).

Consideremos los siguientes parámetros a 0 K:  $\lambda_s = -4 \cdot 10^{-6}$ ,  $\sigma = 100$  MPa,  $\langle K \rangle = 600 \text{ Jm}^{-3}$ , y para  $K_d$  los dos siguientes casos:  $K_d = 800 \text{ Jm}^{-3}$  y  $K_d = 200 \text{ Jm}^{-3}$ . En el primer caso,  $K$  es mayor que  $\lambda_s \sigma$  en todo el rango de temperaturas, de manera que no se produce el máximo de  $h'_T$  ni por tanto el mínimo de  $M(T)$ . Esta es la situación de las cintas de longitud 8 mm y mayores. En el segundo caso sí que hay una transición entre las dos ramas ya que  $K \approx \lambda_s \sigma$  en una temperatura próxima a  $T_{\min}$ . Este es el caso de las cintas de 5 mm, que tienen una energía de forma menor que las de longitud mayor. En la figura 5.19 se han representado las dependencias térmicas de  $\lambda_s \sigma$  y  $K$  con los parámetros anteriores.

## 5.6 Conclusiones

Las dos composiciones amorfas  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  presentan, en el estado *as cast*, un mínimo de la imanación con la temperatura cuyas principales características son las siguientes:

- El mínimo aparece solamente para campos inferiores a  $8 \text{ kAm}^{-1}$  y para longitudes de la muestra inferiores a 8 mm
- La variación relativa de  $M$  en el mínimo tiene un máximo para campos externos comprendidos entre  $800$  y  $1000 \text{ Am}^{-1}$
- Tras un recocido a temperaturas inferiores a la de cristalización el mínimo desaparece
- El mínimo presenta una histéresis con la temperatura: su forma y variación relativa no es la misma cuando se mide enfriando que calentando. Sin embargo, la imanación a una temperatura fija del rango del mínimo permanece constante en el tiempo, tanto si dicha imanación se ha alcanzado enfriando como calentando
- La variación relativa de  $M$  en el mínimo depende de la temperatura mínima alcanzada en la medida.

El modelo desarrollado para explicar la fenomenología se basa en la coincidencia en estas muestras de dos efectos simultáneos:

- Fluctuaciones de la imanación debidas a tensiones internas
- Presencia de campo desimanador debido a la forma de las muestras

El análisis detallado de la ecuación de movimiento de una pared en nuestro sistema ha llevado a concluir que el campo desimanador juega un importante papel como fuerza restauradora sobre el movimiento de las paredes, tendiendo a mantener invariable la imanación al aumentar la temperatura. Todo ello en una situación de no saturación y con el campo externo constante. Por otro lado, la teoría del campo coercitivo en materiales con fluctuaciones de la imanación, desarrollada por L. Néel en 1946 y cuyos puntos fundamentales se explican en el apartado 5.5.1, conduce a la existencia de un máximo agudo en la dependencia térmica de la derivada respecto a la temperatura del campo coercitivo, bajo ciertas condiciones de las constantes de anisotropía y magnetostricción. Este máximo impide el movimiento de la pared y da lugar al descenso de la imanación por fluctuaciones en la primera mitad del mínimo. El subsiguiente aumento de  $M$  es debido a saltos irreversibles de la pared, que tienden a contrarrestar la disminución de la imanación, y que son inducidos por el campo desimanador.

Este modelo teórico predice que si la anisotropía macroscópica en el eje de la cinta,  $K$ , es mayor que la magnetostricción,  $\lambda_s\sigma$ , para cualquier temperatura de medida, entonces no se observa el mínimo de la imanación. Esto es efectivamente lo que se observa, ya que esta condición se consigue bien aumentando  $K$  a través del aumento de la longitud de la cinta, o bien disminuyendo  $\lambda_s\sigma$  a través de la relajación de tensiones internas mediante tratamientos térmicos.

Finalmente, queda añadir que se han encontrado en la literatura<sup>29</sup> mínimos en la dependencia térmica de la imanación con una forma muy similar a los estudiados en este capítulo, pero en compuestos cristalinos de ThFe. Estos mínimos se han atribuido a comportamientos de *ferromagnetismo re-entrante*, aunque actualmente es todavía una

cuestión abierta. Sería quizá interesante intentar explicar dichos resultados de acuerdo con el modelo propuesto aquí.

## 5.7 Referencias

1. D. B. Cullity, "Introduction to Magnetic Materials" (1972) Addison-Wesley, pag.123.
2. A. Hernando y J. M. Rojo, "Física de los Materiales Magnéticos" (2001) Síntesis, p.49.
3. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics" (1996) John Wiley & Sons, pag. 455.
4. R. M. Bozorth, "Ferromagnetism", D. Van Nostrand Company, Princeton (1968), p.265.
5. R. Hasegawa et al., AIP Conf. Proc., 24 (1974) 110.
6. A. Guinier, "X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies", Dover Publications (1994).
7. A. García-Arribas, M. L. Fdez-Gubieda, and J. M. Barandiarán, Phys. Rev. B 61, 6238 (2000).
8. H. Fujimori, "Amorphous Metallic Alloys", ed. F. E. Luborsky, Butterworths, p.300 (1983).
9. Y. Khan, J. Non-Cryst. Sol. 86, 137 (1986).
10. Y. Khan, T. Abbas, S. A. Shaheen, J. Mat. Sci. Lett. 3, 319 (1984).
11. P. Duhai, P. Svec, M. Durcekova and G. Vlasak, Mat. Sci. and Eng. 97, 337 (1988).
12. B. W. Corb, R. C. O'Handley, J. Megusar and N. J. Grant, Phys. Rev. Lett. 51, 1386 (1983).
13. R. C. O'Handley, B. W. Corb and N. J. Grant, J. Appl. Phys. 55, 1808 (1984).
14. J. M. Rivero and R. Pareja, Phys. Rev. B 34, 2029 (1986).
15. J. M. Rivero, Phys. Rev. B 37, 7731 (1988).
16. R. Alben, J. J. Becker and M. C. Chi, J. Appl. Phys. 49, 1653 (1978).
17. O'Handley, Amorphous Magnetism II, eds. R. A. Levy y R. Hasegawa, Plenum Press, New York p. 379 (1997).

18. B. W. Corb, R. C. O'Handley, J. Megusar and N. J. Grant, "First-order, structural transformations in metallic glasses", *Phys. Rev. Lett.* 51 (1983), 1386.
19. R. C. O'Handley, B. W. Corb and N. J. Grant, "Reversible structural transformation in cobalt-base amorphous alloys", *J. Appl. Phys.* 55 (1984), 1808.
20. A. Zern, I. Kleinschroth, A. González, A. Hernando and H. Kronmüller, "Transmission electron microscopy investigation of the microstructure of rapidly quenched  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  alloys", *J. Appl. Phys.* 85 (1999), 7609-7615.
21. L. Néel, *Annales Univ. Grenoble*, 22 (1946), 299.
22. H. Kronmüller, *J. Magn. Mag. Mat.* 24 (1981), 159.
23. A. Herpin, "Theorie du Magnetisme", Presses Universitaires de France (1968), pp 822-831
24. Las fluctuaciones de las tensiones con longitud de onda menor que la longitud de correlación del canje  $L_0$  son promediadas por la interacción de canje, como en el caso de la anisotropía magnetocristalina, y no inducen fluctuaciones de la imanación.
25. El coeficiente  $\epsilon$  se ha obtenido de un ajuste a la ley  $M_S(T)=M(0)(1-\epsilon T^{3/2})$  de la  $M(T)$  del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  *as cast* con un campo externo de  $800 \text{ kAm}^{-1}$ . Esta medida se presentó anteriormente en la figura 4.13.
26. D. X. Chen, E. Pardo and A. Sanchez, *IEEE Trans. Magn. MAG* 38 (2002), 1742.
27. M. Vazquez, E. Ascasibar, A. Hernando and O. V. Nielsen, *J. Magn. Magn. Mat.* 66 (1987), 37.
28. R. C. O'Handley, "Modern Magnetic Materials", John Wiley and Sons, Inc (2000) pag. 99 y pag. 406.
29. C. H. de Groot, K. H. J. Bushow, F. R. de Boer, *J. Magn. Magn. Mat.* 157 (1996), 641.

**6**

## **Conclusiones**



A continuación se resumen brevemente los resultados más destacables del trabajo realizado. Unas conclusiones algo más detalladas pueden encontrarse al final de cada uno de los capítulos.

## 6.1 Sobre la cristalización del $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ y $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$

La cristalización del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  es sorprendentemente compleja ya que a lo largo de todo el proceso aparecen hasta tres compuestos distintos, Co,  $\text{Co}_3\text{B}$  y  $\text{Co}_2\text{B}$ , en otras tantas transformaciones bien diferenciadas, siendo esto inusual en un sistema binario. Algunas características de la cristalización, como por ejemplo el origen del  $\text{Co}_2\text{B}$ , la descomposición del  $\text{Co}_3\text{B}$  y la peculiar dependencia con el ritmo de calentamiento de las fracciones volumétricas cristalizadas en cada una de las transformaciones, sólo han podido ser bien determinadas mediante técnicas que no se suelen utilizar en este tipo de estudios, como son las medidas de la dependencia térmica de la imanación. En la primera etapa de cristalización aparecen unos granos de Co de tamaño nanométrico, algunos de los cuales tienen una interesante estructura microscópica: la disposición atómica es *fcc* con una densidad de defectos de apilamiento en los planos (111) muy alta, que le da al cristal un carácter mixto entre las estructuras *fcc* y la *hcp* del cobalto cristalino.

El  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  experimenta un proceso de cristalización mucho más sencillo, ya que lo hace polimórficamente en  $\text{Co}_3\text{B}$ . Sin embargo, la posterior evolución de esta fase de  $\text{Co}_3\text{B}$  al aumentar la temperatura no sigue la reacción de descomposición de equilibrio  $\text{Co}_3\text{B} \rightarrow \text{Co}_2\text{B} + \text{Co}$ , sino la reacción  $\text{Co}_3\text{B} \rightarrow \text{B} + \text{Co}$ .

Las peculiaridades encontradas en ambos sistemas se han podido explicar a partir del papel que juega la presencia, en el caso del  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$ , o ausencia, en el caso del  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$ , de los granos nanocristalinos de Co.

## 6.2 Sobre el sistema de nanocristales de Co

Este sistema, consistente en un conjunto de partículas nanocristalinas de Co dispersas en una matriz amorfa ferromagnética, ha sido en primer lugar caracterizado estructuralmente con gran precisión. Dadas las peculiaridades magnéticas del sistema (fase nanocristalina magnéticamente dura y minoritaria rodeada de una fase extremadamente blanda) el estudio posterior se ha centrado en analizar la interacción magnética entre ambas fases.

La disminución anómala del campo coercitivo con la temperatura, así como el comportamiento térmico de la de la imanación y susceptibilidad y la forma de los ciclos de histéresis, son debidos al debilitamiento del acoplamiento por canje entre los granos y la matriz al aumentar la temperatura. Se propone que dicho debilitamiento es debido al carácter paramagnético de la interfase granos-matriz, y en base a esta hipótesis se desarrolla un modelo del campo coercitivo que reproduce con precisión los resultados experimentales.

## 6.3 Sobre el mínimo de la imanación

Las dos composiciones amorfas  $\text{Co}_{80}\text{B}_{20}$  y  $\text{Co}_{75}\text{B}_{25}$  presentan, en el estado *as cast*, una fenomenología peculiar y compleja a baja temperatura y bajo campo, consistente principalmente en un mínimo de la imanación con la temperatura. Se han establecido experimentalmente las características de dicho mínimo, como por ejemplo, su irreversibilidad térmica y su dependencia con el campo externo, con la forma de las muestras, y con diversos tratamientos térmicos.

Se ha desarrollado una explicación de la fenomenología encontrada que se basa en los dos siguientes puntos:

- la existencia de fluctuaciones de la imanación debidas a tensiones internas

- el papel del campo desimanador como fuerza restauradora sobre el movimiento de las paredes.

La teoría de las fluctuaciones de la imanación, desarrollada por L. Néel en 1946, conduce a la existencia de un máximo agudo en la dependencia térmica de la derivada respecto a la temperatura del campo coercitivo, bajo ciertas condiciones de las constantes de anisotropía y magnetostricción. En nuestro sistema, este máximo da lugar al descenso de la imanación por fluctuaciones en la primera mitad del mínimo. El subsiguiente aumento de  $M$  es debido a saltos irreversibles de la pared, que tienden a contrarrestar la disminución de la imanación, y que son inducidos por el campo desimanador.

El modelo desarrollado predice que si la anisotropía macroscópica en el eje de la cinta,  $K$ , es mayor que la magnetostricción,  $\lambda_s\sigma$ , para cualquier temperatura de medida, entonces no se observa el mínimo de la imanación. Esto es efectivamente lo que se observa, ya que esta condición se consigue bien aumentando  $K$  a través del aumento de la longitud de la cinta, o bien disminuyendo  $\lambda_s\sigma$  a través de la relajación de tensiones internas mediante tratamientos térmicos.