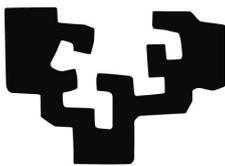


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Caracterización estructural y magnética de aleaciones intermetálicas Fe-Al-Si mediante espectroscopia Mössbauer

MEMORIA presentada por
Estibaliz Legarra Saez
para optar al grado de Doctor
por la UPV/EHU

Diciembre de 2010

Agradecimientos

En estas líneas quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que con su apoyo han contribuido a la elaboración de este trabajo. Espero que todas ellas aparezcan en estas líneas.

En primer lugar, quiero agradecer a mis directores de tesis Fernando Plazaola y Estibaliz Apiñaniz tanto la oportunidad de poder realizar este proyecto, como su interés y dedicación por el mismo.

A la Universidad el País Vasco por su financiación y al Departamento de Electricidad y Electrónica de la UPV/EHU, en especial a Patricia y a Olalla, por estar ahí todos los días.

En esta investigación también han existido personas que han colaborado de manera inestimable tanto en la realización como en la interpretación de los datos. En primer lugar, quisiera agradecer a Damian haberme enseñado a utilizar el espectrómetro Mossbauer. Así mismo, tampoco puedo olvidar la inestimable ayuda brindada por Jose Antonio Jiménez del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, no sólo por la realización de las medidas de difracción de rayos X, sino también por su ayuda en la interpretación de las medidas, su tiempo y sus agradables conversaciones. A Jose Angel García le quiero agradecer su ayuda en el laboratorio, en especial con el Mössbauer de baja temperatura que tantos quebraderos de cabeza nos da.

No quiero dejar de agradecer al grupo de Angel Rodriguez Pierna, del

departamento de Ingeniería Química y Medio Ambiente de la UPV/EHU, la fabricación de gran parte de las muestras utilizadas en esta tesis.

Por último me gustaría agradecer y dedicar este trabajo a toda mi familia, por aguantarme y motivarme en todo el transcurso de esta tesis. En especial a Ibone que es la que más ha sufrido la escritura de esta tesis incluso antes de nacer.

Índice general

Agradecimientos	I
1. Introducción	1
1.1. Breve descripción de las principales fases	2
1.2. Diagramas de fase	5
1.2.1. Fe-Al	5
1.2.2. Fe-Si	7
1.2.3. Fe-Al-Si	9
1.3. Objetivo del trabajo	11
2. Métodos experimentales	15
2.1. Preparación de muestras	15
2.1.1. Fundido por inducción	16
2.1.2. Molienda mecánica	17
2.1.2.1. Molino planetario	18
2.1.3. Descripción de las muestras	19

2.2.	Técnicas de difracción de rayos X	21
2.2.1.	Ajuste e interpretación de los datos de difracción	23
2.2.2.	Método de Rietveld	25
2.2.3.	Parámetro de orden S	26
2.2.4.	Anchura de picos	27
2.3.	Medidas magnéticas	28
2.3.1.	Magnetometría SQUID	28
2.3.2.	Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	30
2.4.	Espectroscopia Mössbauer	32
2.4.1.	Efecto Mössbauer	33
2.4.2.	Espectroscopia Mössbauer	37
2.4.3.	Interacciones hiperfinas	39
2.4.3.1.	Desplazamiento isomérico	40
2.4.3.2.	Desdoblamiento cuadrupolar	42
2.4.3.3.	Desdoblamiento magnético	45
2.4.3.4.	Interacción magnética y cuadrupolar eléctrica combinadas	48
2.4.4.	Ajuste de espectros	50
2.4.4.1.	Estructura A_2	52
2.4.4.2.	Estructura B_2	52
2.4.4.3.	Estructura D_{0_3}	54

3. Cálculos computacionales	57
3.1. Introducción	57
3.2. Bases teóricas	61
3.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	62
3.2.2. Teoría del funcional de la densidad	64
3.2.3. Aproximación de densidad local (LDA)	67
3.2.4. El método TB-LMTO	67
3.2.4.1. La aproximación <i>Tight-Binding</i>	67
3.2.4.2. El método <i>Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO)</i>	69
3.2.4.3. Los orbitales <i>Muffin-Tin</i>	73
3.2.4.4. El Principio Variacional	74
3.3. Cálculos en el sistema Fe-Al-Si	75
3.4. Resultados y Discusión	77
3.4.1. Comparación entre TBLMTO y VASP	82
3.5. Conclusiones	88
4. Caracterización estructural y magnética de las aleaciones ordenadas	91
4.1. $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$	94
4.1.1. Rayos X	94
4.1.2. Espectroscopía Mossbauer	96
4.1.3. Medidas magnéticas	115

4.1.4.	Discusión	116
4.1.5.	Conclusiones	119
4.2.	$Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$	121
4.2.1.	Rayos X	121
4.2.2.	Espectroscopía Mossbauer	124
4.2.3.	Medidas Magnéticas	136
4.2.4.	Discusión	138
4.2.5.	Conclusiones	142
4.3.	$Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$	144
4.3.1.	Rayos X	144
4.3.2.	Espectroscopía Mössbauer	147
4.3.3.	Discusión	151
4.3.4.	Conclusiones	153
4.4.	Comparación de las series	154
5.	Estudio del proceso de desordenamiento	157
5.1.	$Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$	161
5.1.1.	Rayos X	161
5.1.1.1.	Muestras machacadas	161
5.1.1.2.	Muestras molidas a baja energía	164
5.1.1.3.	Muestras molidas a alta energía	166
5.1.2.	Espectroscopía Mössbauer	169

5.1.2.1.	Muestras machacadas	172
5.1.2.2.	Muestras molidas a baja energía	180
5.1.2.3.	Muestras molidas a alta energía	183
5.1.3.	Medidas Magnéticas	188
5.1.4.	Discusión	189
5.1.5.	Conclusiones	194
5.2.	$Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$	195
5.2.1.	Rayos X	195
5.2.1.1.	Muestras machacadas	195
5.2.1.2.	Muestras molidas a alta energía	197
5.2.2.	Espectroscopía Mössbauer	201
5.2.2.1.	Muestras machacadas	201
5.2.2.2.	Muestras molidas a alta energía	207
5.2.3.	Medidas Magnéticas	212
5.2.4.	Discusión	213
5.2.5.	Conclusiones	219
5.3.	$Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$	221
5.3.1.	Rayos X	221
5.3.1.1.	Muestras machacadas	221
5.3.1.2.	Muestras molidas a alta energía	222
5.3.2.	Espectroscopía Mössbauer	225

5.3.2.1. Muestras machacadas	225
5.3.2.2. Muestras molidas a alta energía	228
5.3.3. Discusión	230
5.3.4. Conclusiones	233
6. Conclusiones	235
A. Lista de publicaciones	239

Capítulo 1

Introducción

Las propiedades mecánicas de las aleaciones intermetálicas ordenadas combinadas con el excelente potencial para la resistencia a la corrosión y a la oxidación ha dado lugar a un aumento de la investigaciones en este campo en las últimas décadas [1–3]. Estos materiales se utilizan en múltiples aplicaciones, tales como materiales estructurales de altas temperaturas, materiales funcionales para aplicaciones magnéticas, barreras de difusión, contactos y conexiones en microelectrónica [4, 5]. Sin embargo, presentan problemas que dificultan su utilización en ciertas aplicaciones, uno de los principales es su pobre ductilidad a temperatura ambiente [6, 7].

De entre los intermetálicos son de particular interés las aleaciones Fe-Al, Ti-Al y Ni-Al las cuales llamaron la atención cuando se descubrió que las técnicas de solidificación rápida mejoraban su ductilidad a temperatura ambiente [8]. La naturaleza frágil de los intermetálicos a temperatura ambiente se atribuye a una pobre movilidad de las dislocaciones en las redes altamente ordenadas. Es por esto que se considera que la solidificación rápida introduce un desorden que mejora la ductilidad de las aleaciones [9].

Las aleaciones Fe-Al ofrecen una elevada resistencia a la oxidación y a la sulfuración a altas temperaturas debido a la formación de una capa protectora

de Al_2O_3 , muy adherente, y además son mucho más baratas que otros muchos materiales estructurales de altas temperaturas. Otra propiedad interesante es que poseen densidades alrededor de un 30 % menor que materiales comerciales como el acero inoxidable y las superaleaciones de base níquel. En lo que concierne a sus propiedades magnéticas, su alta permeabilidad magnética y gran magnetostricción los capacita como importantes materiales magnéticos blandos [10]. También se ha encontrado que pequeñas variaciones en la concentración y tratamientos térmicos diferentes hacen que las propiedades magnéticas cambien significativamente [11].

El descubrimiento de Aoki e Izuni en 1979 de que la incorporación de pequeñas cantidades de boro mejoraban dramáticamente la ductilidad del Ni_3Al policristalino [12] provocó un aumento de la investigación en materiales intermetálicos. Más recientemente, investigaciones en el uso de aleaciones ternarias combinadas con el uso de técnicas de procesamiento modificadas [3, 9, 13] han dado como resultado mejoras en las propiedades de las aleaciones intermetálicas.

La resistencia a la oxidación es una de las propiedades más importantes que deben presentar las aleaciones intermetálicas para las aplicaciones a alta temperatura. Con lo cual los intermetálicos más atractivos son aquellos que tengan un alto contenido en aluminio, cromo y silicio con el fin de que dispongan de capas protectoras. La introducción de Si en aleaciones Fe-Al no empeora la ductilidad. Por otro lado, la elección de una estructura cristalina es importante para lograr una adecuada plasticidad.

1.1. Breve descripción de las principales fases

Las propiedades físicas y magnéticas de las aleaciones intermetálicas dependen en gran medida de la estructura del material. A continuación se describen brevemente las distintas estructuras que aparecen a lo largo de esta memoria.

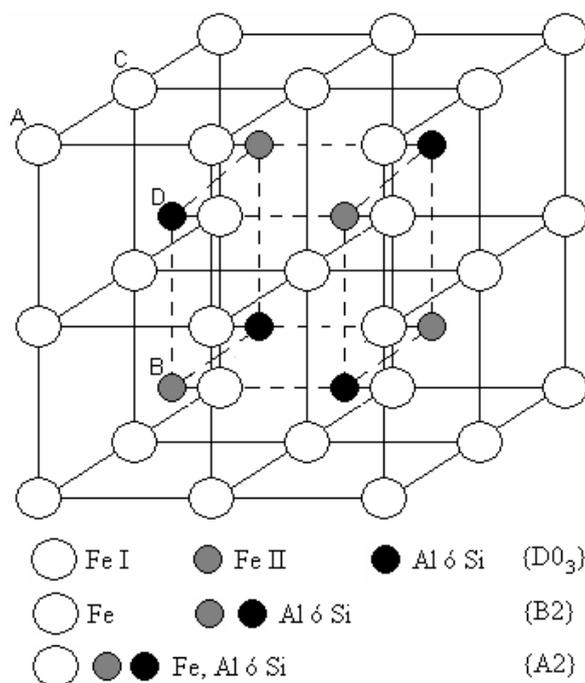


Figura 1.1: Representación esquemática de las estructuras A2, B2 y D0₃. En la estructura A2 los átomos se colocan de manera aleatoria; en la estructura B2 los átomos blancos representan el Fe y los átomos negros y grises el Al/Si y, por último en la estructura D0₃ los átomos blancos y grises representan el Fe y los átomos negros el Al/Si.

En el rango estudiado las estructuras fundamentales que se encuentran son tres (ver figura 1.1), una solución sólida y dos estructuras intermetálicas.

- Estructura A2: En esta estructura los átomos de Fe, Al y/o Si se encuentran en solución sólida, es decir, están dispuestos aleatoriamente en la red formando una estructura cúbica centrada en el cuerpo (en inglés, *body centered cubic*, bcc) y su grupo espacial es el I m-3m. Esta estructura es detectada en las aleaciones más ricas en Fe y a altas temperaturas.

En la figura 1.1 la estructura A2 corresponde a átomos de Fe, Al y Si situados aleatoriamente dentro de la estructura bcc (indistintamente átomos blancos, negros y grises). La celda unidad es una de las celdas de la figura.

- Estructura $B2$: En esta estructura los átomos están dispuestos en una estructura de tipo CsCl. De esta manera mientras un tipo de átomos (Fe ó Al/Si) ocupa los vértices de la celda unidad, el otro tipo ocupa el centro de la celda. La concentración estequiométrica es del 50 % atómico de Fe. La superestructura formada es cúbica simple (en inglés, *simple cubic*, *sc*) y su grupo espacial es el $P\ m-3m$.

En la figura 1.1 la estructura $B2$ corresponde a átomos de Fe situados en los vértices de la celda bcc (átomos blancos en la posición $(0\ 0\ 0)$) mientras que los átomos de Al/Si se sitúan en el centro del cubo (átomos grises y negros en la posición $(1/2\ 1/2\ 1/2)$). La celda unidad es una de las celdas de la figura, al igual que la estructura $A2$.

- Estructura $D0_3$: Esta es la estructura más compleja de las tres, ya que el volumen de su celda unidad es ocho veces mayor que el de las dos estructuras mencionadas anteriormente (y por lo tanto, su parámetro de red es el doble). La concentración estequiométrica es de 75 % atómico de Fe. La superestructura formada consiste en cuatro subredes cúbicas centradas en las caras (en inglés, *face centered cubic*, *fcc*) interpenetrantes, en tres de las subredes se colocan los átomos de Fe y en la cuarta subred los átomos de Al/Si. Su grupo espacial es el $F\ m-3m$.

En la figura 1.1 la estructura $D0_3$ corresponde a que los átomos de Fe situados en 3 de las subredes fcc, las dos subredes de las esquinas de la celda (átomos blancos en las posiciones $(0\ 0\ 0)$ y $(1/2\ 1/2\ 1/2)$) y en una de las subredes del centro (átomos grises en $(1/4\ 1/4\ 1/4)$). Los átomos de Al/Si están situados en la cuarta subred restante (átomos negros en $(3/4\ 3/4\ 3/4)$). La celda unidad es la correspondiente a la figura entera.

En las aleaciones Fe-Si estudiadas aparecen dos estructuras adicionales que se describirán con detalle en el capítulo correspondiente a las aleaciones

ordenadas, ya que son exclusivas de este sistema. Estas dos estructuras son la estructura $D8_8$ correspondiente al Fe_5Si_3 estable únicamente a altas temperaturas y en un rango muy pequeño de concentración y la estructura $B20$ correspondiente al $FeSi$, estable entre un 49.0 y un 50.8 % atómico de Si.

1.2. Diagramas de fase

Las estructuras descritas en el apartado anterior están presentes en los tres tipos de aleaciones estudiadas (Fe-Al, Fe-Si y Fe-Al-Si). Sin embargo, los rangos de concentraciones y de temperaturas en los que aparecen varían de unas a otras. Para conocer estos rangos es necesario observar los diagramas de fase de equilibrio de las distintas aleaciones.

1.2.1. Fe-Al

El hierro y el aluminio son miscibles en todo el rango de concentraciones y su diagrama de fases se muestra en la figura 1.2 [14]. En las aleaciones con mayor concentración de Fe la estructura es la cúbica centrada en el cuerpo (bcc), la misma estructura que la observada en el $\alpha - Fe$. En cambio, las aleaciones con mayor concentración de Al tienen una estructura cúbica centrada en las caras (fcc).

En lo que concierne a la estructura, la zona rica en Fe del diagrama de fases del sistema Fe-Al a temperatura ambiente está caracterizada por un rango de solución sólida cúbica centrada en el cuerpo (estructura $A2$ desordenada) hasta un 19 % atómico de Al. Al aumentar la concentración de Al el diagrama de fases muestra un rango entre 19-23 % atómico de Al donde coexisten las estructuras $A2$ y $D0_3$ a temperatura ambiente. Para concentraciones de Al superiores a un 36 % atómico se forma la estructura $B2$ (ver figura 1.2). Las aleaciones intermetálicas binarias con estructuras $D0_3$ y $B2$ son de especial interés debido a que existen en un amplio rango

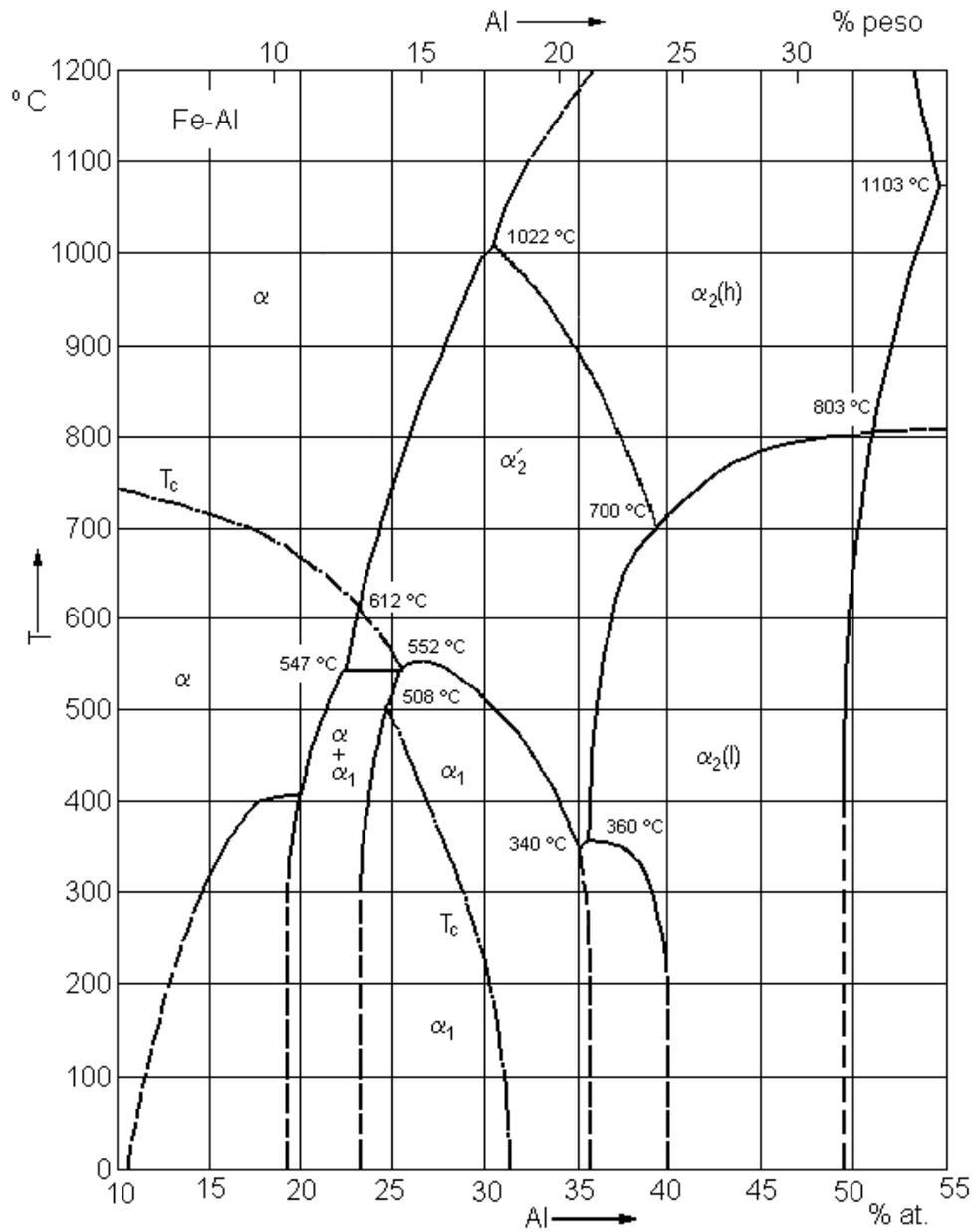


Figura 1.2: Diagrama de fases de la zona rica en Fe del Fe-Al [14] (entre un 10 y un 55% atómico de Al). Las fases denominadas α , α_1 y α_2 corresponden a la estructura A2, D0₃ y B2, respectivamente.

de concentraciones [15], como muestra la figura 1.2. Aunque la ductilidad de la estructura binaria $D0_3$ es mayor que la de la estructura $B2$, ésta sólo es estable hasta $540\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por encima de esta temperatura la estructura estable es la $B2$.

El comportamiento magnético depende en gran medida de la estructura. Así, las aleaciones que se encuentran en la zona $A2$ del diagrama de fases presentan un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente mientras que las aleaciones en la zona $B2$ del diagrama de fases presentan un comportamiento paramagnético en el mismo rango de temperaturas (ver figura 1.2). En cuanto a las que se encuentran en la zona $D0_3$ poseen un comportamiento magnético especial [16].

1.2.2. Fe-Si

El diagrama de fases de equilibrio del Fe-Si [14] (ver figura 1.3) muestra la estructura desordenada tipo $A2$ para concentraciones menores del 10 % atómico en Si a temperatura ambiente. Aumentando la concentración de Si a temperatura ambiente da lugar a un orden $B2$. Al aumentar más la concentración de silicio aparece un orden $D0_3$ (Fe_3Si) hasta un 25 % atómico de Si. Este proceso es el inverso a lo que ocurría en la aleación Fe-Al, en la que primero aparecía la estructura $D0_3$ y después la $B2$.

Por encima de esta concentración de Si tenemos una zona bifásica hasta un 49 % atómico de Si. A temperatura ambiente tenemos una mezcla entre la estructura $D0_3$ ordenada y la estructura $B20$ ($FeSi$), que es del tipo NaCl distorsionada. La estructura $B20$ muestra una región de homogeneidad desde un 49 hasta un 50.8 % atómico de Si. Además, a temperaturas mayores a $825\text{ }^{\circ}\text{C}$ existe otra estructura intermetálica estequiométrica Fe_5Si_3 correspondiente a una estructura hexagonal D_8 .

Todas las estructuras mencionadas de la aleación Fe-Si son ferromagnéticas a temperatura ambiente salvo la estructura $B20$.

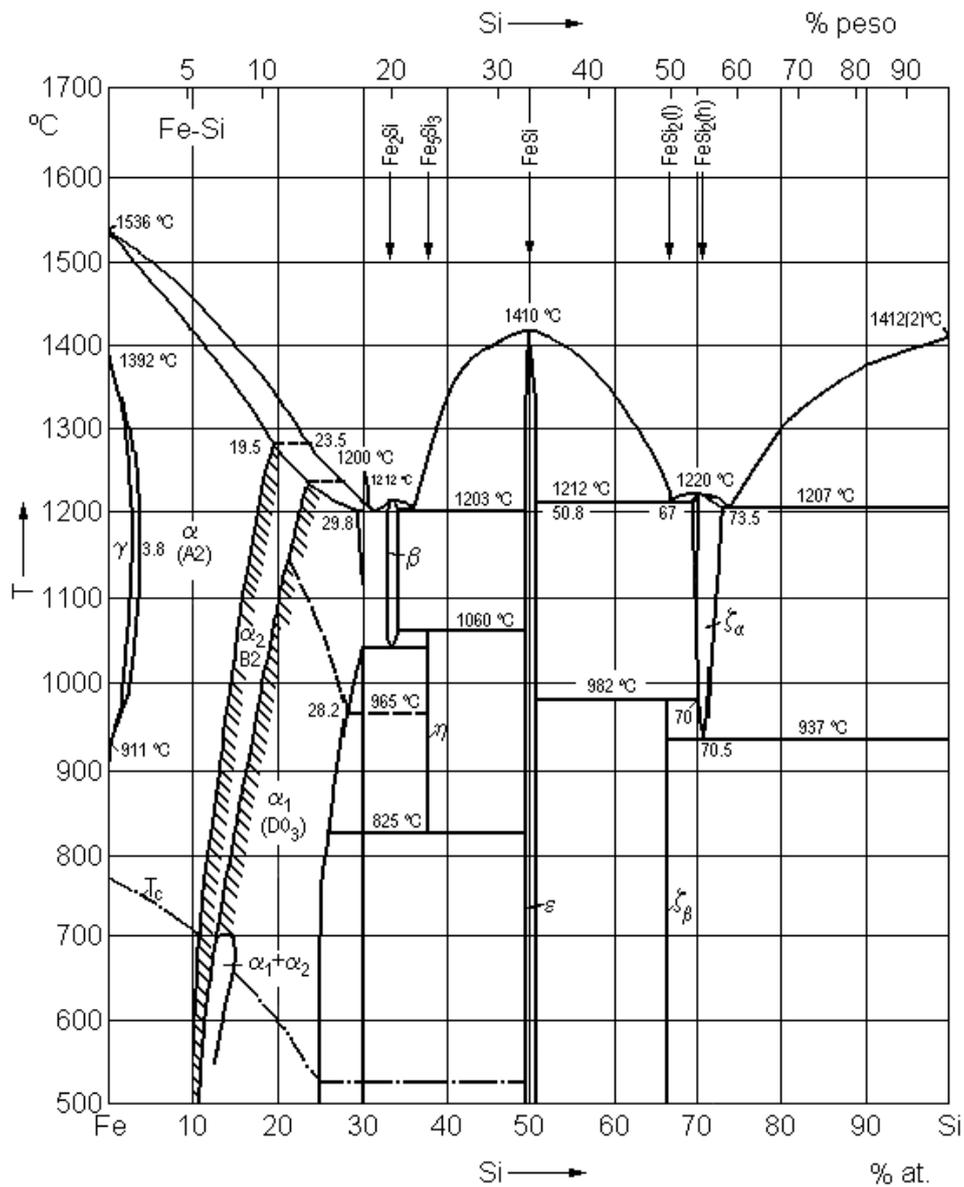


Figura 1.3: Diagrama de fases del Fe-Si [14]. Las fases denominadas α , α_1 y α_2 corresponden a la estructura A2, D0₃ y B2, respectivamente. La estructura B20 (FeSi) se denomina ϵ y la D8₈ (Fe₅Si₃) η .

1.2.3. Fe-Al-Si

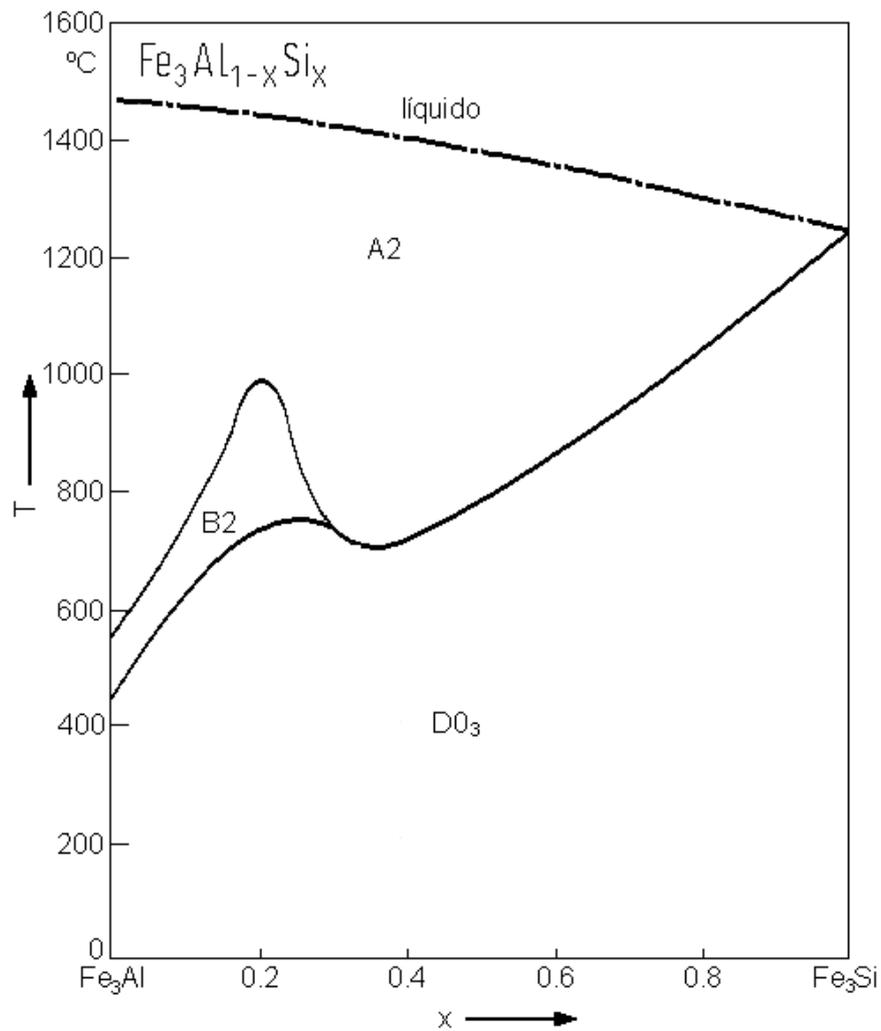


Figura 1.4: Corte del diagrama de fases ternario del sistema Fe-Al-Si para una concentración con 75% atómico de Fe ($Fe_3Al_{1-x}Si_x$). El valor x corresponde a la fracción de átomos de silicio con respecto al total de átomos no metálicos ($Si/Al+Si$).

Este sistema está caracterizado por numerosas fases ternarias y binarias, y al menos diecinueve reacciones invariantes ternarias durante la solidificación, las cuales hacen difícil establecer las fases de equilibrio del sistema [17].

Recientemente, Gupta y Maitra han realizado un estudio del sistema completo [18,19].

En la zona rica en Fe, que corresponde a este estudio, la estructura es más sencilla, ya que no aparece ninguna fase ternaria. Es decir, todas las fases que se analizarán son las binarias mencionadas anteriormente. En particular, la solubilidad mutua entre las aleaciones Fe_3Al y Fe_3Si está bien establecida [20,21]. La existencia de las estructuras ordenadas $D0_3$ y $B2$ a través de la sección $Fe_3Al - Fe_3Si$ fue estudiada por medio de difracción de rayos X a altas temperaturas [22,23]. La transición orden-desorden fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) [24] y medidas magnéticas [25]. Sin embargo, todavía existe cierta controversia sobre la secuencia de la reacción de ordenamiento. Estudios previos [22,23] indican que la secuencia de la reacción de ordenamiento (en enfriamiento) es siempre $A2-B2-D0_3$ a lo largo de toda la sección $Fe_3Al - Fe_3Si$. Estudios posteriores [24,25] indican que la sustitución de más de un 50 % de átomos de Al por átomos de Si transforma directamente de estructura $A2$ a estructura $D0_3$.

Los resultados de difracción de rayos X a altas temperaturas [22,23] indican que la adición de Si en Fe_3Al aumenta la temperatura de transición $D0_3-B2$ mientras que la de $B2-A2$ aumenta hasta cerca de un 12.5 % atómico de Si por encima del cual se estabiliza. Por otro lado, el estudio realizado por Takahasi [25] indica que las temperaturas de transición $A2-B2$ y $B2-D0_3$ inicialmente aumentan hasta un 6 % atómico de Si y después disminuyen (ver figura 1.4). Este aumento inicial de la temperatura de ordenamiento es consistente con observaciones de que la introducción de Si en Fe_3Al provoca un aumento del desorden en algunas de las posiciones de la red [20]. Hay que tener en cuenta que no existe en la figura 1.4 ninguna región bifásica $D0_3+B2$ para aleaciones ternarias con un 75 % atómico de Fe, aunque existe en otros rangos de concentración con mayor cantidad de Fe, entre el 85 % y el 90 % atómico de Fe [26].

1.3. Objetivo del trabajo

El objetivo principal de esta tesis es el estudio de la influencia del silicio en las propiedades tanto estructurales como magnéticas de aleaciones Fe-Al ricas en Fe. Se ha elegido estudiar la introducción de silicio como tercer elemento aleante debido principalmente a 4 razones:

1. El silicio posee un electrón p más que el aluminio, y por tanto se puede comparar mediante cálculos computacionales las diferencias en la estructura de bandas originadas por dicho electrón y su influencia en el magnetismo de estas aleaciones.
2. Al ser el Si un elemento no magnético permite estudiar la influencia diferencial que ejerce la presencia de átomos no magnéticos en los átomos de Fe.
3. Las aleaciones Fe-Al y Fe-Si poseen las mismas estructuras en la zona rica en Fe de ambos diagramas de fases (estructuras $A2$, $D0_3$ y $B2$), siendo fases mutuamente solubles alrededor de la composición $Fe_3Al_{1-x}Si_x$. Aunque su presencia con el incremento en el contenido del elemento no férrico es opuesta.
4. El efecto de la introducción de Si en el complejo magnetismo de las aleaciones binarias Fe-Al ricas en Fe.

El momento magnético de las aleaciones binarias $Fe_{1-x}Al_x$ ordenadas a temperatura ambiente decrece lentamente al aumentar el contenido en Al, de acuerdo con modelos de dilución, hasta $x=0.2$. Al aumentar la concentración de Al el momento magnético disminuye con mayor rapidez anulándose para aleaciones con $x \geq 0.35$. Por el contrario, las aleaciones $Fe_{1-x}Al_x$ desordenadas son ferromagnéticas a temperatura ambiente incluso para $x > 0.35$ [27]. En particular, el magnetismo más complejo se encuentra alrededor de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$. Para este caso las aleaciones ordenadas

presentan un magnetismo débil, produciéndose un reforzamiento del mismo al desordenarlas [28].

Con el fin de cubrir el rango de concentraciones 23-50% atómico de Al correspondiente a las estructuras ordenadas $D0_3$ y $B2$ y determinar el efecto del Si en los comportamientos magnéticos en este rango de concentraciones se han elegido tres series de aleaciones ternarias. La primera ha sido la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ correspondiente a la estructura ordenada $D0_3$ estequiométrica, ya que aleación binaria $Fe_{75}Al_{25}$ se encuentra en el límite en el que el momento magnético empieza a disminuir con mayor rapidez con el aumento del Al. La segunda es la serie $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$, ya que alrededor de la concentración $Fe_{70}Al_{30}$ se encuentra el magnetismo más complejo del sistema Fe-Al. Y, por último, se estudia la serie $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ como representante de la región con estructura $B2$ donde además el momento magnético de la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$ se ha anulado a temperatura ambiente.

Por otro lado, la deformación mecánica desordena las aleaciones; un indicativo de este desorden es la presencia de la estructura $A2$. Tanto el desorden como el aumento del parámetro de red de las aleaciones Fe-Al produce una variación en el magnetismo de las muestras. Por consiguiente, se va a estudiar el efecto del Si en cada uno de estos dos factores, y su importancia en la variación del magnetismo de las muestras deformadas.

Este trabajo se ha organizado como sigue. En primer lugar, en el capítulo 2 se explican los fundamentos de los métodos experimentales utilizados, extendiéndose en la espectroscopia Mossbauer, técnica en la que se basa mayoritariamente el presente estudio. En segundo lugar, en el capítulo 3 se exponen los cálculos teóricos de teoría de bandas realizados para interpretar los resultados experimentales. En último lugar, en los capítulos 4 y 5 se presenta el estudio experimental realizado. En el capítulo 4 se estudia la estructura y el magnetismo de las diferentes aleaciones ordenadas, así como su relación. Además, se presentan dos tipos de evoluciones distintas a tener en cuenta, en primer lugar se estudia la evolución de las aleaciones al aumentar

la concentración de Si en las muestras manteniendo la concentración de Fe constante, es decir, al sustituir Al por Si. En segundo lugar, también se relacionan las variaciones en el magnetismo de las muestras con la variación de la concentración de Fe en las mismas. En el capítulo 5, después de comparar las estructuras ordenadas y desordenadas se realiza un estudio sistemático del proceso de desordenamiento de las muestras relacionando los cambios estructurales y magnéticos. Para la realización de este estudio se han tenido en cuenta distintas formas de deformación que dan lugar a distintos grados de desorden.

Capítulo 2

Métodos experimentales

En este capítulo se describen los métodos experimentales utilizados tanto para la preparación como para la caracterización de las diferentes series de muestras. Dentro de la preparación de muestras se incluyen tanto el fundido por inducción con el que se han aleado, como la molienda mecánica utilizada para conseguir una deformación controlada. Asimismo, se explican las bases de las distintas técnicas experimentales utilizadas. Entre estas técnicas se encuentran las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer y medidas magnéticas (magnetometrías SQUID y VSM). En particular, se hace especial hincapié en la espectroscopia Mössbauer dando una descripción más detallada que del resto de técnicas, ya que es la técnica fundamental en la que se basan la mayoría de los resultados obtenidos en esta memoria. En cada sección se van a especificar los montajes empleados para el procesamiento o la caracterización de los materiales, mencionando las principales condiciones de trabajo.

2.1. Preparación de muestras

En esta tesis se han fabricado muestras en forma de polvo ya que son ideales para la espectroscopia Mössbauer. Además, evita que haya

orientaciones preferenciales en los granos que dificulten la interpretación de los datos de difracción de rayos X.

Las muestras se han fabricado mediante fundido por inducción en dos lugares diferentes (J. A. Jimenez en el *Max Plank Institut für Eisenforschung* (Dusseldorf) y A. R. Pierna en la *Escuela de Ingeniería Técnica Industrial* (San Sebastián) de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

2.1.1. Fundido por inducción

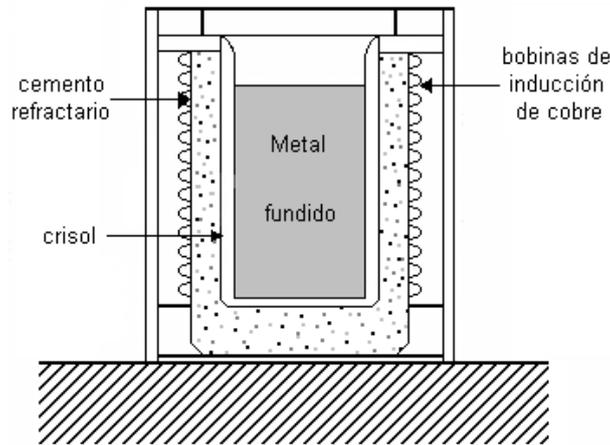


Figura 2.1: Esquema de un horno de inducción.

El principio de operación de un horno de inducción es el fenómeno de la inducción electromagnética, donde una fuente de corriente alterna genera un campo magnético variable obteniéndose una fuerza electromotriz inducida, según la ley de inducción electromagnética de Faraday (ecuación 2.1).

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1)$$

El horno de inducción es, por tanto, un horno eléctrico en el que una corriente alterna fluye a través de una bobina de cobre helicoidal y genera un campo magnético variable. Este campo magnético se concentra en el interior de la bobina, donde se encuentra el crisol con la muestra a fundir,

en general un metal, e induce una corriente eléctrica secundaria en el mismo (ver figura 2.1). La corriente inducida que circula por la muestra produce pérdidas eléctricas por efecto Joule, las cuales la calientan y la funden.

En este trabajo se han utilizado dos hornos de inducción. Uno de ellos es un horno de inducción en vacío (hasta 2×10^{-5} mbar) en el que se obtienen lingotes cilíndricos de 20-40 mm de diámetro y hasta 200 mm de longitud con temperaturas de fusión hasta $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se encuentra en el *Max Plank Institut für Eisenforschung*. El otro es un horno G. H. Hellín de la *Escuela Técnica de Ingeniería Industrial* con un generador de 12kW y una frecuencia de hasta 100 kHz en una atmósfera inerte de argón con el que se han producido muestras en forma de esferas de 5 gramos.

2.1.2. Molienda mecánica

Benjamín, a finales de los años 70, utilizó la molienda intensiva de componentes iniciales como método de síntesis [29,30], si bien no fue hasta los años 80 que se comenzó a valorar como un método versátil que permite obtener todo tipo de fases metaestables (aleaciones mecánicas amorfas y nanocristalinas) [31,32]. El fundamento de esta técnica consiste en comunicar a una mezcla inicial, normalmente en forma de polvo, la energía cinética de un agente mecánico, habitualmente una o varias bolas, estando el conjunto contenido en un recipiente, cuyo movimiento depende del tipo de molino [33]. Los fenómenos más importantes que tienen lugar durante la molienda son las colisiones bola-polvo-bola y bola-polvo-pared. Durante este proceso las bolas chocan repetidamente y las partículas de polvo quedan atrapadas entre ellas. De esta forma la estructura final del material se ve condicionada por los sucesivos procesos de deformación y/o fractura que se producen.

Dependiendo de que los componentes iniciales sean elementos puros o compuestos sintetizados mediante otras técnicas distinguiremos entre Aleado Mecánico (AM) o Molienda Mecánica (MM) [34].

2.1.2.1. Molino planetario

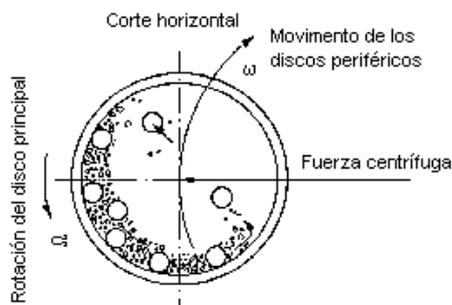


Figura 2.2: Diagrama esquemático del movimiento de bolas y polvo en un molino de bolas planetario. Ω y ω son las velocidades angulares de las jarras alrededor del eje y sobre sí mismas, respectivamente.

Existen distintos tipos de molino: vibratorios, horizontales, planetarios. . . En particular, en el estudio realizado en la presente tesis se utilizó un molino planetario, consistente en un disco principal rotando a velocidad Ω , controlable por el operador, con cuatro discos periféricos rotando sobre sí mismos a velocidad ω , en los cuales van sujetas las jarras que contienen las bolas y componentes iniciales. Un esquema del sistema se muestra en la figura 2.2. El sentido del giro del disco principal y de los discos periféricos es opuesto, de forma que la composición de fuerzas inerciales que se derivan de los movimientos de rotación superpuestos hace que la carga del contenedor se separe de sus paredes. De este modo se consigue un polvo homogéneo y por el otro unos rendimientos de molienda muy elevados. Las precauciones generales que hay que tener en cuenta al realizar la molienda son dos: asegurar una buena fijación de los recipientes a los soportes y hacer la molienda simultáneamente en jarras del mismo material y dimensiones, cargándolos con pesos iguales.

Con el fin de caracterizar el proceso de síntesis en un molino planetario diversos autores han desarrollado modelos teóricos que dan cuenta del tipo de impacto (frontal y/o tangencial), frecuencia y efectividad en la transferencia de energía [35–38]. Durante el proceso de molienda la transferencia de

energía depende del tamaño y número de bolas, el tamaño de las jarras y el movimiento que sufren. Por ejemplo, si hay muchas bolas el camino de las partículas antes de la colisión se reduce pero el número de colisiones aumenta, por otro lado si hay menos bolas el camino que realizan es mayor pero habrá menos colisiones. Por lo general en los molinos planetarios se utilizan relaciones de masa de bolas a masa de polvo entre 4:1 y 10:1. Se ha comprobado empíricamente que estas condiciones ofrecen un buen compromiso entre la energía aportada por las bolas y su frecuencia de colisión [39].

El molino utilizado en la preparación de las diferentes muestras que aparecen en esta tesis es un molino planetario modelo Retsch PM4. Se realizaron dos tipos de molienda, una de baja y otra de alta energía, las cuales dieron lugar a distintos estados de deformación de las diferentes aleaciones. En ambos casos tanto las jarras como las bolas fueron de acero al cromo, con una relación de masa bolas:polvo de 10:1. En la molienda de baja energía se utilizó una bola de 30 mm de diámetro a 265 rpm; mientras que en la molienda de alta energía se usaron tres bolas de 10 mm de diámetro a 295 rpm. Además, se prestó especial atención en el proceso de molienda para que no se calentase la muestra, ya que al calentarse podría ocurrir un proceso de reordenamiento. Para evitar este problema se programó el molino para que funcionase sucesivamente en periodos de 5 minutos y se detuviese durante los siguientes 10 minutos.

2.1.3. Descripción de las muestras

En este trabajo se han estudiado tres series de aleaciones, cada una con una composición fija de Fe ($Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$, $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$). Dentro de cada serie se han realizado 5 muestras con diferente concentración de Al/Si. Para poder hacer un estudio comparativo se han tomado las mismas concentraciones normalizadas en cada serie de aleaciones, es decir, si llamamos y a la razón de la concentración de Si respecto a la concentración

total de átomos no magnéticos (Al+Si) tenemos que todas las concentraciones corresponden a $y = 0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$. Por consiguiente, las muestras para la concentración correspondientes a un 75 % atómico de Fe serán ($Fe_{75}Al_{25}$, $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$, $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$, $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ y $Fe_{75}Si_{25}$).

Las distintas series han recibido diferentes tratamientos térmicos a la hora de conseguir que el orden intermetálico sea lo más perfecto posible. Por un lado a las series correspondientes a un 75 % y a un 60 % atómico de Fe se les ha aplicado un tratamiento térmico que consiste en recocerlas a 1043K durante 2 horas, mantener la temperatura a 843K durante 10 horas y después enfriarlas hasta temperatura ambiente a una velocidad de 3K/min. Mientras que el tratamiento aplicado a las aleaciones con un 70 % atómico de Fe ha consistido en recocer las aleaciones a 1223K para homogeneizar, enfriar hasta 1023K y mantener la temperatura durante 3 horas para después mantener la temperatura durante 1 semana a 823K. Por último se dejó enfriar libremente. Con estos tratamientos térmicos se quiere conseguir que las muestras presenten orden intermetálico y que haya una baja concentración de defectos. Además, se quiere conseguir que en las concentraciones en las que se detecte la estructura $D0_3$, esta fase sea la mayoritaria. Los tratamientos térmicos aplicados son de larga duración debido a que la cinética de ordenación de la fase $D0_3$ es muy lenta y es difícil obtener muestras monofásicas [40].

Todas las muestras han seguido el mismo proceso de deformación. En primer lugar, las muestras después de fundidas han sido machacadas con un martillo hasta convertirlas en polvo. Este proceso ha sido realizado durante el mismo periodo de tiempo para que la energía de deformación introducida sea similar y poder comparar los distintos estados de desordenamiento. Después se han recocido las aleaciones para reordenarlas y por último, las muestras ordenadas se han deformado por medio de un molino de bolas. Es decir, las muestras estudiadas han sido machacadas antes de recibir los tratamientos térmicos y las molidas después de los mismos.

2.2. Técnicas de difracción de rayos X

El sólido es un conjunto de átomos que forman una red tridimensional, y por lo tanto, al incidir en dicha red una radiación cuya longitud de onda sea comparable a la distancia interatómica dicha radiación es difractada. En este caso, los parámetros de red de los materiales están en el rango 1-10 Å y por lo tanto, es necesario utilizar una radiación con dicha longitud de onda para poder observar la difracción, es decir, radiación X. A través de este proceso se puede obtener información del objeto difractante, en este caso la red cristalina, lo que permite determinar la simetría de dicha red y, por tanto, la estructura cristalina de dichos materiales.

Al incidir radiación sobre los átomos, estos se convierten en emisores puntuales, expandiéndose la radiación emitida por cada átomo en forma de onda esférica. Estas ondas esféricas interfieren con las emitidas por los demás átomos y finalmente la radiación difracta en determinadas direcciones. Estas direcciones coinciden con la dirección de las reflexiones en los planos atómicos de la red y se pueden calcular utilizando la ley de Bragg [41]:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.2)$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar de una familia de planos, λ es la longitud de onda de la radiación incidente y 2θ es el ángulo difractado por la radiación (ver figura 2.3).

Los rayos X son ondas electromagnéticas que son difractadas por la nube electrónica de los átomos. Por lo tanto, los difractogramas crearán un mapa de la densidad electrónica del cristal.

Un difractómetro de rayos X es un aparato que consiste en un generador, un goniómetro, un portamuestras y un detector de rayos X, que bien puede ser una placa fotográfica o un detector. Existen distintas geometrías para poder realizar las medidas de difracción de rayos X, tal y como se muestra

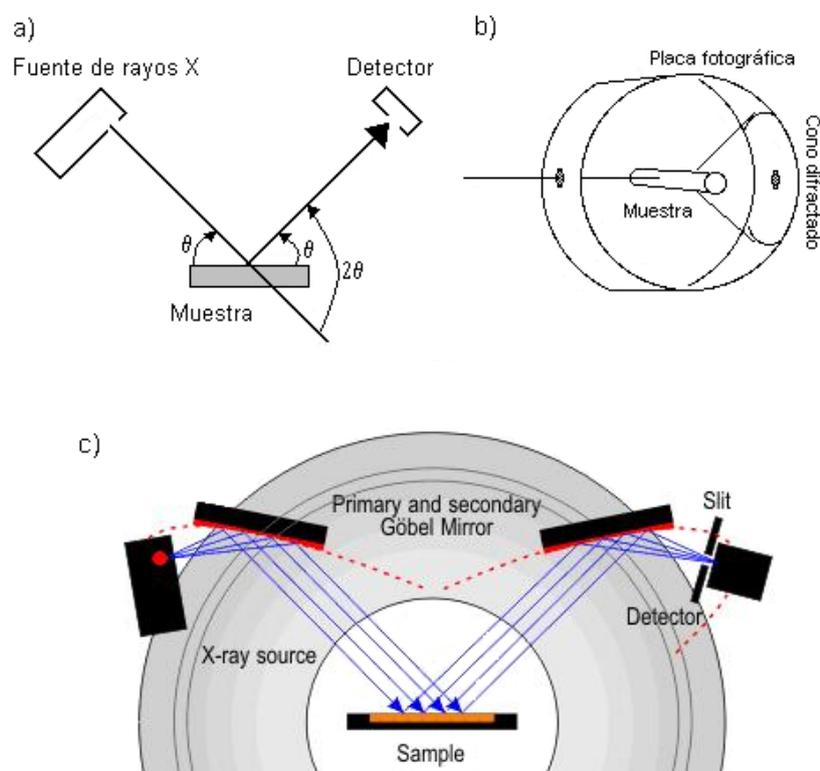


Figura 2.3: Distintas geometrías utilizadas en los experimentos de difracción de rayos X. a) Geometría de Bragg-Brentano, b) Geometría de Debye-Scherrer, c) Espejo Göbel.

en la figura 2.3. La primera (figura 2.3a), es la de reflexión (llamada Bragg-Brentano) en la que tanto el generador del haz como el detector se posicionan simultáneamente formando un ángulo 2θ . La segunda (figura 2.3b) es la geometría de transmisión (llamada de Debye-Scherrer) en el que el haz incidente es fijo y difracta en determinadas direcciones formando conos concéntricos al haz incidente que son recogidos por un detector o una placa fotográfica plana para formar círculos concéntricos. Estos círculos se denominan anillos de Debye. A partir del diámetro de los círculos se calculan los ángulos de los conos, y a partir de éstos se obtienen los ángulos, θ , de la ecuación de Bragg (ecuación 2.2). Por último, los difractómetros más modernos utilizan los llamados espejos Göbel, unos espejos parabólicos cuyo foco coincide con el de la fuente de rayos X (figura 2.3c).

La geometría de Debye-Scherrer es más adecuada para muestras en polvo ya que no necesita una preparación especial de las muestras, y se puede obtener fácilmente un difractograma. Sin embargo, la geometría de Bragg-Brentano es más versátil ya que permite realizar medidas en todo tipo de muestras, ya sean en forma de polvo o en forma de cintas o películas delgadas. La principal desventaja de esta geometría es que requiere utilizar muestras libres de irregularidades o, en el caso de las muestras en polvo, de que dicho polvo sea fino y regular. Sin embargo, los difractómetros que utilizan espejos Göbel consiguen que los rayos del haz incidente sean paralelos a la hora de incidir sobre la muestra, y se obtiene, por tanto un haz difractado paralelo, a pesar de las inhomogeneidades que pueda presentar la muestra (ver figura 2.3c). Es decir, la introducción de espejos Göbel consigue que las irregularidades de la muestra no afecten al difractograma.

En este trabajo se han realizado las medidas en un difractómetro Broker-AXS D8 Discover perteneciente al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid (CENIM) en geometría de Bragg-Brentano y con radiación $Co - K_{\alpha}$. Para evitar los problemas de homogeneidad de los picos de difracción se ha utilizado un detector de área, el cual permite la detección de muchos haces de difracción simultáneamente, ahorrando con ello tiempo, y luego se ha integrado todo el anillo de Debye. Asimismo, se ha utilizado un espejo Göbel para obtener un haz paralelo y evitar el ensanchamiento y el desplazamiento de los picos cuando la superficie no es exactamente lisa.

2.2.1. Ajuste e interpretación de los datos de difracción

Se han utilizado experimentos de difracción de rayos X para caracterizar la estructura principal de cada muestra mediante el método Rietveld. También se ha calculado el parámetro de red promedio y el grado de orden de largo alcance (parámetro S) de las distintas estructuras de las muestras.

En la introducción general se mencionó que las aleaciones Fe-Al-Si tienen diferentes estructuras dependiendo de la temperatura, composición

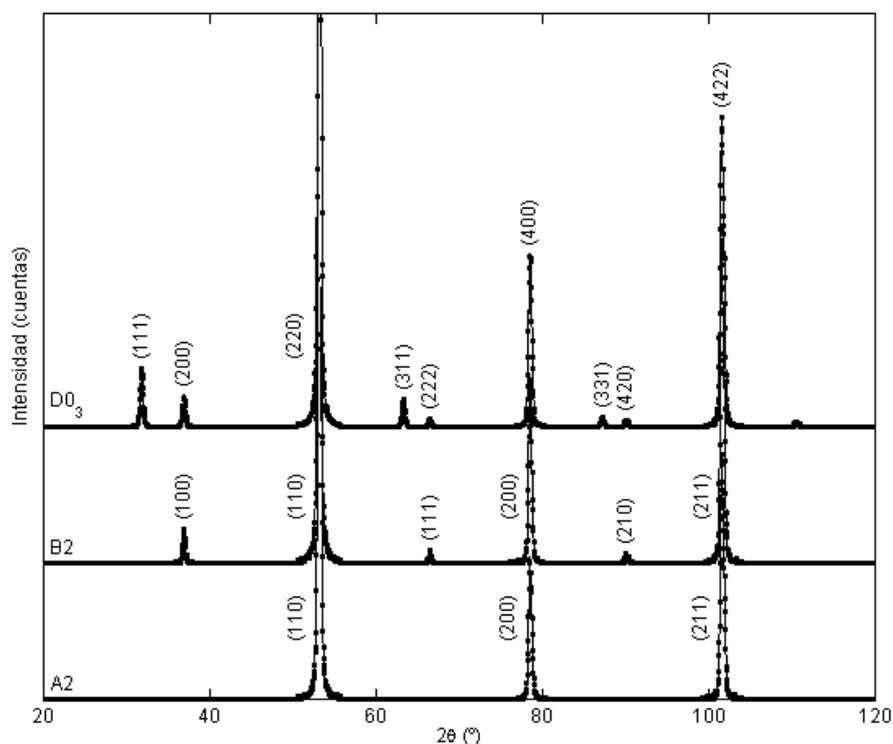


Figura 2.4: Difractogramas teóricos para cada estructura (radiación K_α del Co). Los números son los índices de las reflexiones para cada estructura.

y tratamiento proporcionado a las muestras, dando una descripción de las estructuras $A2$, $B2$ y $D0_3$ [42]. La figura 2.4 muestra los difractogramas teóricos calculados con estos datos para la radiación K_α del Co. Como se puede observar existen algunas reflexiones comunes para las tres estructuras (reflexiones fundamentales) que hacen difícil calcular la cantidad de fase de cada muestra cuando hay más de una fase presente. Cabe mencionar que debido a la simetría de las celdas, el parámetro de red de la estructura $D0_3$ es el doble que el de las estructuras $B2$ y $A2$ y por tanto las reflexiones con la misma posición angular se indexan de forma diferente, por ejemplo, la reflexión (100) de la estructura $B2$ se denomina (200) para la estructura $D0_3$ (ver figura 2.4) o la reflexión fundamental (110) para $B2$ y $A2$ es la (220) para la estructura $D0_3$. De ahora en adelante, para hacer las explicaciones más claras se utilizarán los índices correspondientes a la estructura $D0_3$, es decir, para referirse a la reflexión (110) de la estructura $B2$ se escribirá (220).

2.2.2. Método de Rietveld

El método de Rietveld consiste en ajustar el difractograma con respecto a un modelo propuesto [43]. Los programas basados en este método de ajuste, como el FULLPROF [44], permiten crear modelos complejos en el que se puede especificar la posición de los átomos, la simetría de la red o la forma funcional del pico de difracción entre otros muchos parámetros. De esta manera, se compara el difractograma simulado con el experimental utilizando el método de los mínimos cuadrados para refinar los parámetros.

La forma funcional de los picos de difracción se ha ajustado a una función pseudovoigt, que considera una mezcla de una lorentziana y una gaussiana:

$$\mathfrak{S}(2\theta) = \eta \frac{1}{1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_0}{\Delta}\right)^2} + (1 - \eta) \exp\left(-\frac{(2\theta - 2\theta_0)^2}{\Delta}\right) \quad (2.3)$$

donde el primer término es la función lorentziana y el segundo término la función gaussiana. θ_0 es el máximo de la reflexión, Δ la anchura y η es el parámetro de mezcla que da cuenta de la forma funcional. Si $\eta = 1$ la forma funcional es lorentziana y si $\eta = 0$ es gaussiana.

La anchura a media altura (en inglés *full width at half maximum*, FWHM) en función del ángulo de difracción es determinado por la siguiente fórmula [45]:

$$\Delta_G^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W \quad (2.4)$$

donde U , V y W son los coeficientes de Caglioti. Es necesario recalcar que esta fórmula se obtuvo para el caso de la difracción de neutrones, cuya forma funcional instrumental es gaussiana. Sin embargo, se obtuvo una forma generalizada en la que se tenía en cuenta tanto la parte gaussiana como la lorentziana. De esta manera, la anchura para la parte lorentziana viene

expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta_L = X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \quad (2.5)$$

Se han usado distintos parámetros para refinar los ajustes: los coeficientes de Caglioti (U , V , W), la forma funcional de la reflexión (η), el parámetro de red, los coeficientes térmicos, la escala y el contenido de cada fase entre otros.

2.2.3. Parámetro de orden S

En las siguientes líneas se describe el procedimiento utilizado para calcular el parámetro de orden S . Las reflexiones de la superred que corresponden a las estructuras ordenadas $B2$ y $D0_3$ se comparan con las reflexiones fundamentales para obtener el parámetro de orden S . Es importante tener en cuenta que los dos picos de reflexión deben corresponder a planos paralelos, para que los efectos debidos a la heterogeneidad se minimicen. La ecuación utilizada para calcular el parámetro de orden S es:

$$S^2 = \frac{I_s(exp)}{I_f(exp)} / \frac{I_s(th)}{I_f(th)} \quad (2.6)$$

donde I_s e I_f corresponden a la intensidad integrada de los picos de superred y fundamentales, respectivamente. th y exp se refieren a los parámetros teóricos y experimentales. $I(th)$ está definida por:

$$I(th) = |F|^2 P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad (2.7)$$

donde P es el factor de polarización y F el factor de estructura definido por:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(-2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)) \quad (2.8)$$

y h , k , l son los índices de Miller y f_j es el factor de forma de cada átomo.

Se ha utilizado el programa FULLPROF para calcular los distintos patrones de difracción teóricos y poder hallar así las intensidades integradas teóricas.

Respecto al parámetro de orden de largo alcance $D0_3$, lo ideal sería comparar el plano (111) de superestructura con el fundamental (444) ya que son paralelos, pero esto no es posible ya que en los difractogramas realizados no se llega a observar el pico (444). Por lo tanto, los cálculos deben realizarse con alguno de los tres picos fundamentales que se observan en los difractogramas ((220), (400), (422)). De entre estos tres planos el (422) es el que forma un menor ángulo (19°) con el plano (111) y por tanto el que dará menor error. Por otro lado, el parámetro de orden de largo alcance correspondiente a la estructura $B2$ se ha calculado comparando las intensidades de los planos (200) de superestructura con el (400) fundamental. En este caso los planos son paralelos.

2.2.4. Anchura de picos

Las anchuras de los picos de difracción aumentan de tamaño debido a diferentes contribuciones que apartan al sistema de la situación ideal. Por un lado el aparato dará una contribución instrumental, por otro lado la muestra no es perfecta y esto hará que los picos se anchen. El análisis de la anchura de los picos puede dar información valiosa del estado de la muestra. Al estudiar la contribución proveniente de las imperfecciones de la muestra, podemos hablar de dos contribuciones principales: las tensiones y el tamaño de grano, que pueden relacionarse a una Gaussiana y una Lorentziana, respectivamente. Por lo tanto, si ajustamos los picos con una pseudo-Voigt (ver ecuación 2.3)), el parámetro η nos dará información acerca de la fuente de la anchura de los picos.

Los parámetros más importantes al ajustar los picos son la intensidad (I) (área), la posición del máximo del pico (θ_{max}) y la anchura a media

altura (FWHM o σ). Para corregir el error instrumental se puede usar la aproximación de Gauss (ver ecuación 2.9).

$$\sigma_{\text{corregida}} = \sqrt{\sigma_{\text{muestra}}^2 - \sigma_{\text{standard}}^2} \quad (2.9)$$

donde σ_{standard} es la FWHM de la muestra Standard. La muestra Standard se utiliza para quitar la contribución instrumental de las medidas. Una buena muestra Standard debe tener un gran tamaño de grano, para que el tamaño de los granos no dé ninguna contribución a la anchura. La muestra Standard no debe tener ninguna deformación y la absorción debe ser similar a la de la muestra que se está midiendo. En este trabajo se han medido dos muestras Standard (Fe y Si puros) que contienen todas las reflexiones que aparecen en las medidas del Fe-Al-Si.

2.3. Medidas magnéticas

Las medidas magnéticas son una parte importante de este trabajo, ya que indican cuales son las propiedades magnéticas macroscópicas. Las técnicas utilizadas en esta memoria han sido las magnetometrías de muestra vibrante (VSM) y SQUID utilizadas en la medida de ciclos de histéresis (curvas M(H)).

2.3.1. Magnetometría SQUID

La magnetometría SQUID (en inglés *Superconducting Quantum Interference Device*) es una técnica muy precisa para detectar campos magnéticos e imanaciones muy pequeñas, incluso es posible detectar los campos magnéticos del cerebro que son del orden de 10^{-14} Teslas. Esta técnica experimental es una de las aplicaciones tecnológicas más útiles de la superconductividad y está basado en el llamado efecto Josephson [46]. El dispositivo SQUID consiste en un anillo superconductor con dos uniones Josephson, es decir, dos semianillos unidos por una capa aislante. De este modo, los pares de Cooper, responsables de la superconductividad, pueden atravesar esta unión

por efecto túnel creando una supercorriente cuyo valor está dado por:

$$J = J_0 \text{sen} \delta \quad (2.10)$$

donde δ es la diferencia de fase de las funciones de onda que describen el comportamiento cuántico de los pares a uno y otro lado de la unión. J_0 depende únicamente de la estructura de la unión, mientras que la diferencia de fase depende del potencial aplicado entre los extremos:

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} = \frac{2\pi V}{\Phi_0} \quad (2.11)$$

En la expresión anterior, $\Phi_0 = h/2e$ es el cuanto de flujo cuyo valor es 2.5×10^{-5} Wb. Cuando $V = 0$ la corriente es independiente del tiempo (efecto Josephson DC), mientras que si $V \neq 0$ se produce una modulación periódica de la corriente (efecto Josephson AC). Puede demostrarse que la corriente a través de las uniones varía de forma periódica con el flujo magnético que atraviesa el anillo, siendo el periodo el cuanto de flujo

$$J = J_0 \text{sen} \delta \cos \frac{e\Phi}{h} + \frac{2V}{R} \quad (2.12)$$

Las características $I - V$ de este dispositivo dependen por tanto del flujo magnético. En un SQUID DC, normalmente se establece una corriente fija I_0 a través del dispositivo, recogiendo la variación de la tensión con el flujo. El valor de esta corriente I_0 se escoge de manera que la amplitud de la tensión sea máxima. Habitualmente la medida del flujo magnético se realiza directamente con el dispositivo SQUID. El campo a medir atraviesa una bobina detectora (bobina superconductora), que forma parte de un transformador de flujo (figura 2.5). La supercorriente creada por la variación de flujo en la bobina detectora recorre otra bobina con más vueltas denominada bobina de entrada. El flujo creado por esta bobina es el medido por el SQUID.

El magnetómetro SQUID (*Quantum Design MPMS-7*) utilizado en este estudio, pertenece al Servicio General de Medidas Magnéticas de

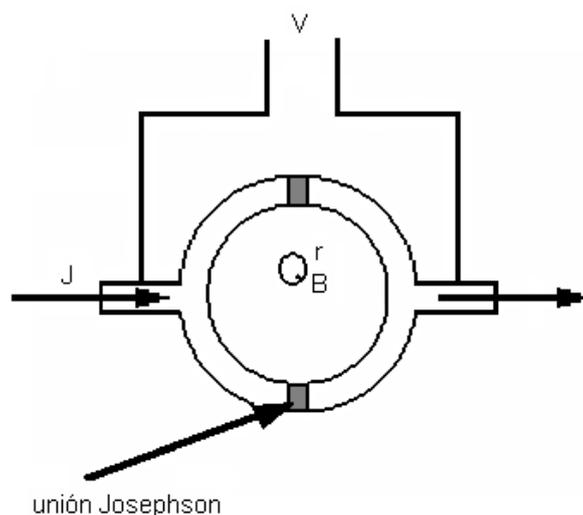


Figura 2.5: Esquema del montaje experimental para el magnetómetro SQUID.

la UPV/EHU. El procedimiento de medida se basa en la técnica de extracción: la muestra se desplaza verticalmente por el centro de la bobina detectora. El cambio de flujo creado por el recorrido de la muestra permite calcular su momento magnético. La relación entre la señal medida y el momento magnético real ha de ser determinada previamente. Para ello, es necesario calibrar el magnetómetro con una muestra de Pd con momento magnético bien conocido. El campo magnético está creado por una bobina superconductor que permite alcanzar los 7 Teslas. El rango de temperaturas accesible para realizar medidas va desde 1.8 hasta 400K. Por lo tanto, es un instrumento experimental ideal en la realización de medidas tanto a temperatura ambiente como a bajas temperaturas.

2.3.2. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

El principio de esta magnetometría es medir la fuerza electromotriz inducida por una muestra ferromagnética cuando está vibrando a una frecuencia constante, bajo la presencia de un campo magnético estático y uniforme, H , creado entre los polos de un electroimán. De acuerdo con la

ley de Faraday, la fuerza electromotriz inducida en una bobina, V_{fem} , es proporcional a la variación temporal del flujo magnético que pasa a través de ella:

$$V_{fem} = -N \frac{d\phi}{dt} \quad (2.13)$$

con N el número de espiras de la bobina, ϕ el flujo magnético y t el tiempo [47, 48].

Si A es el área transversal de la bobina, la inducción magnética, B , puede escribirse como sigue:

$$B = \frac{\phi}{A} \quad (2.14)$$

Por lo tanto,

$$V_{fem} = -NA \frac{dB}{dt} \quad (2.15)$$

Si la muestra vibra con un movimiento sinusoidal se induce una señal eléctrica sinusoidal en el interior de una bobina de detección, que presentará la misma frecuencia de vibración y su amplitud será proporcional al momento magnético, la amplitud y la posición relativa de la muestra con respecto al sistema de bobinas detectoras. Para ello, la muestra se fija en un pequeño portamuestras localizado en el final de una varilla ensamblada en un transductor electromecánico, que genera la vibración. El movimiento del transductor se controla a través de un amplificador de corriente activo mediante un oscilador a una frecuencia determinada. De este modo la muestra vibra a lo largo del eje Z perpendicular al campo magnético constante, induciendo un momento magnético en las bobinas detectoras que se representa como $m(t) = m_0 * \text{sen}(ft)$, con m_0 la amplitud del momento y f la frecuencia. Como $B = \mu_0(H + M)$, $M = m/V$ (siendo B la inducción magnética, M la magnetización y V el volumen de la muestra) y el hecho de que H es constante, dB/dt se convierte en $dB/dt = (\mu_0 m_0 f / V) \cos(ft)$.

Por tanto, la amplitud del voltaje inducido es proporcional a la amplitud del momento magnético de la muestra:

$$V_{fem} \propto f m_0 G(z) \quad (2.16)$$

con $G(z)$ una función que define la dependencia de V_{fem} con respecto a la posición de la muestra. Esencialmente, el VSM mide la diferencia de la inducción magnética entre una región del espacio con la muestra y otra sin muestra, permitiendo el cálculo del momento magnético, m .

Los magnetómetros de muestra vibrante se utilizan de forma habitual para la determinación de las propiedades magnéticas de una gran variedad de materiales. Las ventajas de este tipo de magnetómetros residen en un diseño flexible que combina una alta sensibilidad con un montaje rápido y variable de la muestra.

En este estudio se han realizado medidas en un VSM perteneciente al Servicio General de Medidas Magnéticas de la UPV/EHU. Este equipo presenta una sensibilidad de 10^{-6} emu, y permite aplicar campos de hasta 14 T, en un rango de temperaturas entre 2 y 350 K.

2.4. Espectroscopia Mössbauer

El efecto Mössbauer también llamado absorción resonante de rayos γ sin retroceso es un proceso nuclear que involucra la absorción y emisión de fotones γ sin que el núcleo experimente retroceso haciendo que la energía de emisión de los fotones γ sea exactamente la correspondiente a la transición entre los niveles nucleares correspondientes. Debido a que las anchuras de línea asociadas a estas transiciones son muy pequeñas comparadas con sus energías de desexcitación, ($\Gamma \sim 10^{-8}$ eV, $E_0 \sim 10^4$ eV), el proceso de absorción resonante es altamente sensible a pequeños cambios en las energías de los rayos γ . Su resolución es típicamente del orden de una parte por 10^{12} , proporcionando una técnica potente y bastante simple que permite la

observación de las interacciones hiperfinas del núcleo con su entorno, es decir, información sobre la estructura electrónica del átomo a estudio y su entorno.

2.4.1. Efecto Mössbauer

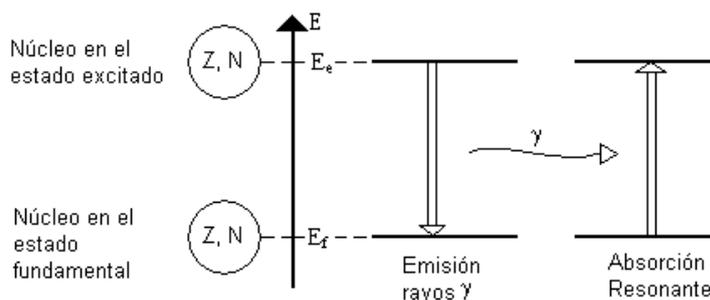


Figura 2.6: Absorción resonante de un fotón entre niveles energéticos nucleares.

Al emitirse un fotón en una transición entre dos niveles energéticos, la frecuencia del fotón tiene una anchura de línea natural, como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg, relacionada con el tiempo de vida media del estado excitado [49]:

$$\Gamma\tau = \hbar \implies \Gamma = \frac{\hbar \ln 2}{t_{1/2}} \quad (2.17)$$

En el caso del ^{57}Fe , el tiempo de vida medio es $t_{1/2} = 97.81\text{ns}$ [50] y la anchura de línea natural, por tanto, $\Gamma = 4.55 * 10^{-9}$ eV. Si este fotón incide en un sistema idéntico que se encuentra en su estado fundamental, existe cierta probabilidad de que sea reabsorbido, haciendo que dicho sistema pase al estado excitado. Esto es a lo que se conoce como absorción resonante de rayos γ (ver figura 2.6).

En una transición, sin embargo, no toda la energía va a parar al fotón. Debido a la conservación del momento lineal parte de la energía se pierde en el retroceso del emisor. De la misma forma, cuando el fotón es absorbido, el absorbente retrocederá. Los centros de las distribuciones de las energías

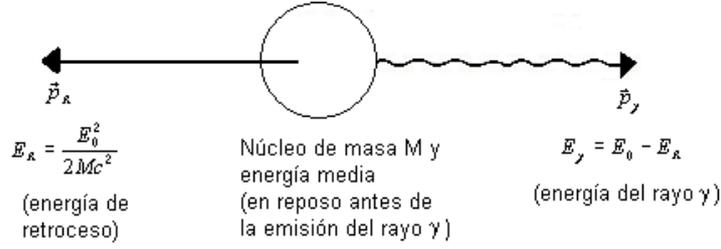


Figura 2.7: Emisión de un fotón por un núcleo aislado.

de emisión y absorción están por tanto separadas en energía una distancia correspondiente a dos veces la energía de retroceso. La probabilidad de que ocurra la absorción resonante es proporcional al solapamiento de estas distribuciones.

Suponiendo que un núcleo de masa M está originalmente en reposo en un estado excitado con una energía de desexcitación E_0 . Como se muestra en la figura 2.7 dicha energía se empleará, siguiendo la ley de conservación de la energía, en emitir un fotón con energía E_γ y en retroceder con un momento p_R y con una energía E_R .

$$E_R = \frac{1}{2}MV_R^2 = \frac{P_R^2}{2M} \quad (2.18)$$

La conservación del momento requiere que el momento del fotón, p_γ , y el momento ganado por el núcleo del sistema que retrocede, p_R , sean iguales en magnitud y opuestos en signo. Debido a la gran masa del núcleo ($E_R \ll Mc^2$) el problema puede ser tratado de manera no relativista.

$$E_R = \frac{P_R^2}{2M} = \frac{P_\gamma^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.19)$$

Como E_R es muy pequeña comparada con E_0 es razonable asumir que $E_\gamma \approx E_0$, (en el caso del ^{57}Fe , $E_0 = 14.4\text{keV}$ [51] y $E_R = 0.002\text{eV}$) y por tanto la energía de retroceso de un núcleo en un átomo aislado es:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (2.20)$$

Como efecto del retroceso aparece un desplazamiento en la línea de emisión de la posición E_0 a energías menores en una cantidad E_R . En el proceso de absorción, para que el fotón sea absorbido por el núcleo requerirá una energía total $E_\gamma = E_0 + E_R$. Por tanto las líneas de transición para la emisión y la absorción están separadas una distancia $2E_R$ en la escala de energía, la cual es del orden de 10^6 veces mayor que la anchura de línea natural Γ [52]. Por tanto el solapamiento entre las líneas de transición y la absorción resonante nuclear no es posible en núcleos aislados.

Siguiendo con el ejemplo de la transición entre el primer estado excitado y el estado fundamental del ^{57}Fe , donde $E_0 = 14.4\text{keV}$ y $E_R = 0.002\text{eV}$, se comprueba que este último valor es seis órdenes de magnitud mayor que la anchura de línea natural en consideración $\Gamma = 4.55 * 10^{-9}\text{eV}$, como se ha predicho. En el caso de transiciones atómicas, las energías de retroceso son pequeñas comparadas con las anchuras de línea naturales (los valores para la transición de las líneas D del sodio son $E_R = 10^{-10}\text{eV}$, $\Gamma = 3.9 * 10^{-8}\text{eV}$) [53]. Por esta razón, existe una probabilidad alta de absorción resonante entre átomos aislados. En el caso de las transiciones nucleares, sin embargo, las energías de los fotones son mucho más altas y las energías de retroceso son mucho mayores que la anchura de línea natural. Por consiguiente, hay muy poco o ningún solapamiento en las probabilidades de energía de transición. Como resultado la absorción resonante no es muy probable entre núcleos aislados.

Al determinar la energía de retroceso de un núcleo que es parte de un sólido, hay que tener en cuenta la interacción con el resto del sólido, esto conlleva que la masa de retroceso no tenga por qué ser únicamente la nuclear. El núcleo transmite la energía de retroceso a la red excitando estados vibracionales a través de la creación de fonones. Si la energía del fotón es suficientemente pequeña, la energía de retroceso del núcleo puede ser menor que la energía del primer estado vibracional del sólido y pueden ocurrir transiciones cero fonónicas, sin que se produzcan excitaciones vibracionales,

y debido a la conservación del momento es el sólido, como un todo, el que retrocede, lográndose así que la línea de emisión no sufra corrimiento alguno; esto es, la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la energía de la transición nuclear y puede absorberse en un proceso semejante (absorción resonante sin retroceso).

Como la excitación vibracional es un proceso cuantizado existe cierta probabilidad no nula de que una transición dada no transfiera energía a la red. Esta probabilidad es la fracción de emisión de cero fonones también denominada fracción de sucesos sin retroceso, la cual viene dada por el factor de Debye-Waller; en el modelo de Debye es función de la temperatura característica de Debye, la energía del rayo γ y la temperatura del emisor y del absorbente.

$$f = \exp \left[\frac{-6E_R}{k_B\Theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (2.21)$$

donde k_B es el factor de Boltzmann y $\Theta_D = \hbar\omega_D/k_B$ la temperatura de Debye. De esta fórmula se tiene que:

1. f aumenta al disminuir la energía de retroceso, es decir, al disminuir la energía de transición;
2. f aumenta al disminuir la temperatura;
3. f aumenta al aumentar la temperatura de Debye.

Existen ciertos isótopos nucleares que cumplen las condiciones anteriores, es decir, núcleos en los que la energía de retroceso es menor que la energía vibracional de la red, y que como consecuencia retrocede todo el sólido en conjunto. Entonces, de la ecuación 2.20, como $M \rightarrow \infty$, entonces $E_R \rightarrow 0$, y toda la energía de desexcitación es transformada en energía del rayo γ ($E_0 = E_\gamma$). A estos isótopos se les denomina núcleos Mossbauer. Para que ocurra esto debe haber un compromiso entre la energía de emisión y la energía del primer estado vibracional del sólido. Nunca puede ocurrir la absorción

resonante sin retroceso en un líquido ni en un gas debido a que las posiciones atómicas no están fijas en un cristal y no existen estados vibracionales de la red, al no existir red.

En la práctica, para poder observar resonancia Mössbauer se deben cumplir los siguientes requisitos [53]:

- la energía de la radiación γ debe comprenderse entre los 10 y los 150 keV.
- la vida media del primer estado excitado debe ser de 1 a 100 ns.
- el isótopo en el estado estacionario debe ser estable y abundante en la naturaleza.
- debe existir un precursor de vida larga en el estado excitado.

A pesar de estas restricciones se ha descubierto resonancia Mössbauer en 83 isótopos de 44 elementos diferentes, entre ellos el núcleo que ha llevado a un mayor número de estudios es el ^{57}Fe .

2.4.2. Espectroscopia Mössbauer

Hasta ahora se han considerado niveles energéticos del núcleo sin perturbar, pero en realidad utilizamos átomos o moléculas que se encuentran dentro de sólidos. Esto implica que existen cargas eléctricas y momentos magnéticos que interaccionan con los del núcleo y que afectan profundamente los niveles energéticos nucleares. De tales interacciones dependerá la forma de la estructura de los niveles nucleares y, por tanto, las energías de absorción o emisión nucleares. De la misma manera, núcleo y entorno están integrados en un único sólido, cualquier cambio físico o químico que se produzca sobre éste deberá reflejarse también de una forma microscópica y ser recogido, por tanto, por el núcleo Mössbauer.

Las interacciones electromagnéticas entre el núcleo y su entorno son mucho más débiles que las responsables de la estructura nuclear, 10^{10} veces menores, por lo que actuarán de forma perturbativa sobre el sistema nuclear. Esta perturbación dará lugar a pequeños desplazamientos o desdoblamientos de los niveles de energía nucleares del orden de 10^{-6} eV. En los núcleos de ^{57}Fe , los desplazamientos energéticos a que dan lugar las interacciones hiperfinas son 3 órdenes de magnitud superiores a las anchuras de las líneas. Así pues, la más mínima diferencia entre los entornos del núcleo emisor y absorbente dará lugar a que las líneas de absorción y emisión dejen de estar solapadas y la resonancia desaparezca. Tenemos que buscar un sistema capaz de solapar de nuevo estos niveles energéticos para que se produzca la absorción resonante.

El espectrómetro Mössbauer se basa en esta idea moviéndose alrededor del rango de frecuencias de interés. La forma más común de variar la frecuencia de emisión o de absorción del fotón es mediante el efecto Doppler. La aplicación de este efecto consiste en dotar al emisor con una velocidad v respecto al absorbente fijo y modificar, así, la energía de los rayos γ emitidos. Si se consigue que la fuente desarrolle, además, un movimiento periódico de aceleración constante alrededor de $E = E_0$, se conseguirá un barrido en energías alrededor de la energía de desexcitación del núcleo emisor, con lo que los rayos γ se emitirán a energías:

$$E_\gamma = \left(1 \pm \frac{v}{c}\right)E_e \quad (2.22)$$

La velocidad necesaria para volver a solapar los núcleos emisor y absorbente dependerá de la naturaleza de estos. Así, para el caso del ^{57}Fe basta con aplicar una velocidad máxima del orden de unos mm/s para evitar el desfase en energías que suponen los diferentes entornos del núcleo emisor y absorbente; en cambio, si lo que interesa son los núcleos de ^{169}Tm la velocidad máxima que se debe comunicar al emisor deberá ser del orden de decenas de cm/s.

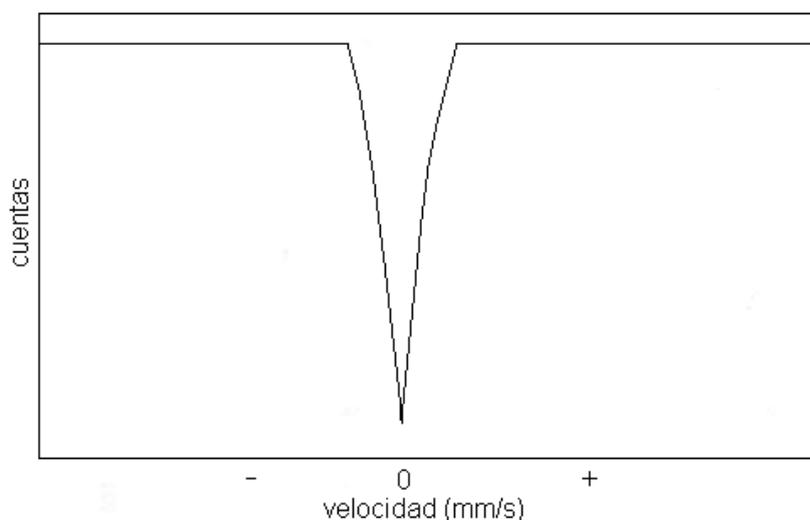


Figura 2.8: Espectro Mössbauer más simple obtenido cuando el emisor y el absorbente están en las mismas condiciones.

Al ser generalmente el núcleo absorbente el núcleo bajo estudio, ha de acomodarse el núcleo emisor en un entorno tal que ofrezca una única línea de emisión, es decir, que no presente ningún tipo de desdoblamiento de los niveles nucleares, y facilite, así, la descripción de las interacciones hiperfinas del núcleo absorbente. Visto que esta descripción depende de las condiciones del núcleo emisor, los datos deben estar siempre referidos a una sustancia patrón, la cual, en el caso de la espectroscopia del ^{57}Fe , suele ser el Fe metálico con estructura bcc.

Si los núcleos emisor y absorbente y sus entornos son idénticos, entonces las energías de transición serán iguales y se produce un espectro con una única línea de absorción, como se muestra en la figura 2.8.

2.4.3. Interacciones hiperfinas

Se denominan interacciones hiperfinas a las interacciones entre un núcleo y su entorno más próximo. Estas interacciones son muy pequeñas comparadas con los niveles energéticos del mismo núcleo pero la extremada resolución del efecto Mössbauer permite que estas interacciones sean observadas. Se suelen

diferenciar dos tipos de interacciones: eléctricas y magnéticas. Las eléctricas son la consecuencia de la interacción electrostática de la carga presente en un núcleo finito con las cargas, iones y electrones exteriores a ese núcleo. Las interacciones magnéticas tienen lugar cuando el núcleo dotado de momento de spin detecta un campo magnético ajeno al núcleo. Este puede ser debido o bien a los momentos magnéticos de los elementos del entorno o bien a los campos aplicados externos.

Un desarrollo en serie de la expresión de la energía de interacción eléctrica en el núcleo, informa de la naturaleza de las diferentes contribuciones a este término. Las contribuciones a las que los niveles nucleares se muestran más sensibles son la monopolar (e_0) y cuadrupolar eléctrica (e_2). La interacción dipolar (e_1) se anula como consecuencia de la invariabilidad que presenta la densidad de carga nuclear respecto al cambio de signo de coordenadas. Un desarrollo similar se puede hacer para la interacción magnética. Sin embargo, la perturbación magnética se reduce a la contribución dipolar (m_1). Las contribuciones de mayor orden (m_3 , e_4) tienen un efecto demasiado pequeño como para poder ser definido en el espectro final. A continuación se detalla la naturaleza y la influencia de cada una de estas contribuciones sobre un espectro Mössbauer.

2.4.3.1. Desplazamiento isomérico

El desplazamiento isomérico es causado por el volumen no nulo del núcleo y la densidad electrónica en su interior. Los electrones con momento angular distinto de cero no tienen probabilidad de encontrarse dentro del núcleo, por tanto los únicos electrones que hay que tener en cuenta son los electrones s . Esto da lugar a una interacción electrostática Coulombiana (interacción monopolar eléctrica) entre la carga nuclear y los electrones s en el interior de la región nuclear, alterando los niveles de energía nucleares.

Cualquier diferencia en el entorno de los electrones s entre el emisor y el absorbente produce un desplazamiento diferente en la energía de los

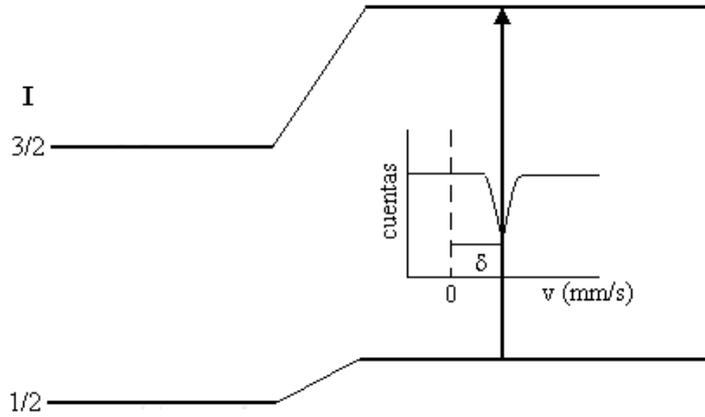


Figura 2.9: Espectro Mössbauer desplazado con respecto a la velocidad cero una distancia δ , correspondiente al desplazamiento isomérico, debido al desplazamiento de los niveles energéticos.

niveles nucleares y por tanto en la energía de resonancia de la transición, como se muestra en la figura 2.9. Esto desplaza el espectro entero positiva o negativamente dependiendo de la densidad de los electrones s en el núcleo emisor y absorbente. En un caso no relativista el desplazamiento isomérico viene dado por la siguiente ecuación:

$$\delta = \left(\frac{Ze^2 R^2 c}{5\epsilon_0 E_\gamma} \right) * [\rho_a(0) - \rho_e(0)] * \left[\frac{\Delta R}{R} \right] \quad (2.23)$$

donde Z es el número atómico, e es la carga electrónica, R es el radio nuclear efectivo, c es la velocidad de la luz, E_γ es la energía del rayo γ Mössbauer, los términos $\rho(0)$ son las densidades electrónicas en el núcleo del absorbente y del emisor respectivamente y $\Delta R = R_{excitado} - R_{fundamental}$.

El factor nuclear $(\Delta R/R)$ representa la variación relativa en el radio nuclear al encontrarse en el estado excitado o en el estado fundamental. Este valor es característico de cada transición, y puede ser positivo o negativo. El signo positivo (negativo) significa que el núcleo se encoge (se agranda) al desexcitarse. Si $(\Delta R/R)$ es positivo, un valor positivo del desplazamiento isomérico, δ , indica un aumento de la densidad electrónica en el núcleo al pasar del emisor al absorbente como muestra la ecuación 2.23; cuando

$(\Delta R/R)$ es negativo, un desplazamiento isomérico positivo implica que la densidad electrónica en el núcleo absorbente es menor que en el núcleo emisor.

En el caso del ^{57}Fe el volumen que presenta el núcleo cuando está en el estado excitado es inferior al que presenta cuando se encuentra en el estado fundamental y el signo de $(\Delta R/R)$ es negativo. Así, un aumento en el valor del desplazamiento isomérico implica un descenso en la densidad de electrones s con respecto a la del núcleo emisor. El desplazamiento isomérico, por tanto, está relacionado con la variación de las densidades electrónicas de un material a otro, y esto es muy útil, entre otras cosas, para determinar los estados de valencia, estados enlazantes, apantallamiento electrónico y el poder de extracción de electrones de los grupos electronegativos. Por ejemplo, las configuraciones electrónicas del Fe^{2+} y del Fe^{3+} son $(3d^6)$ y $(3d^5)$ respectivamente. Los hierros ferrosos tienen menos electrones s en el núcleo debido a un mayor apantallamiento de los electrones d , como consecuencia los iones ferrosos tienen un desplazamiento isomérico mayor que los iones férricos [54].

2.4.3.2. Desdoblamiento cuadrupolar

Si la distribución de carga nuclear es uniforme y simétricamente esférica el momento cuadrupolar es cero y la interacción cuadrupolar eléctrica se anula. Por tanto, interacciones cuadrupolares eléctricas sólo aparecen si existe un momento cuadrupolar nuclear observable y simultáneamente un gradiente de campo eléctrico no nulo en el núcleo. Un núcleo que tiene número cuántico de spin $I > 1/2$ tiene una distribución de carga no esférica. La magnitud de la deformación de la carga, Q , viene dada por:

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1) d\tau \quad (2.24)$$

donde e es la carga del protón, ρ es la densidad de la carga en un elemento de volumen $d\tau$ a una distancia r del centro del núcleo y con un ángulo θ

con respecto al eje del spin nuclear. El signo de Q indica la forma de la deformación. Una Q negativa se debe a un núcleo aplastado a lo largo del eje de spin y un núcleo alargado da una Q positiva.

Una distribución de carga asimétrica alrededor del núcleo provoca un campo eléctrico asimétrico dentro del núcleo, caracterizado por una cantidad tensorial llamada gradiente del campo eléctrico ($\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$). El gradiente de campo eléctrico se obtiene a partir de la segunda derivada del potencial eléctrico:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -V_{ij} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \quad (2.25)$$

El potencial electrostático (V) en el núcleo debido a una carga q localizada a una distancia r viene dado por $V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$, donde ϵ_0 es la permitividad del vacío. Entonces, el Hamiltoniano que describe la interacción del momento cuadrupolar nuclear con la distribución de carga electrónica puede escribirse:

$$H = -\frac{1}{6}eQ\vec{\nabla} \cdot \vec{E} \quad (2.26)$$

Escogiendo un sistema de ejes principales, para que el tensor sea diagonal, tal que el eje Z esté en la dirección de la máxima componente del campo eléctrico ($V_{zz} = eq$), tal que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y teniendo en cuenta la ecuación de Laplace ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$), la ecuación 2.26 se transforma en:

$$\begin{aligned} H &= \frac{eq}{2I(2I-1)} [V_{xx}\vec{I}_x^2 + V_{yy}\vec{I}_y^2 + V_{zz}\vec{I}_z^2] \\ &= \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3\vec{I}_z^2 - \vec{I}^2 + \eta(\vec{I}_x^2 - \vec{I}_y^2)] \end{aligned} \quad (2.27)$$

donde \vec{I}^2 , \vec{I}_x^2 , \vec{I}_y^2 e \vec{I}_z^2 son los operadores de spin nuclear y $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ es el llamado parámetro de asimetría.

Si η es cero, los niveles energéticos vienen dados por:

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] \quad (2.28)$$

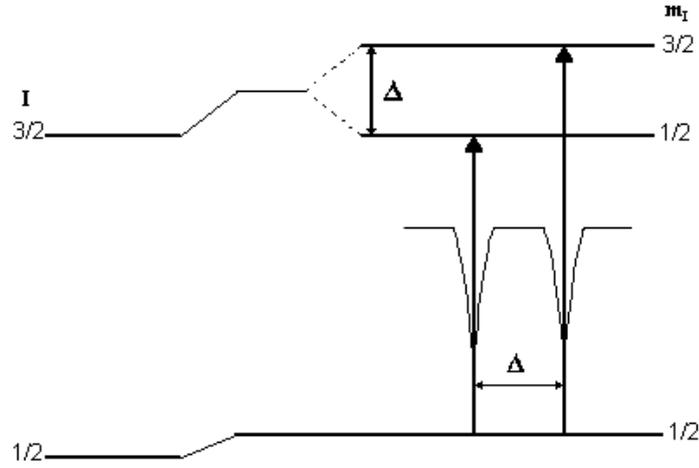


Figura 2.10: Espectro Mössbauer con dos picos (doblete) correspondiente a un desdoblamiento cuadrupolar.

donde m_z es el número cuántico de spin y puede tomar los valores de $I, I - 1, \dots, -I$. En el caso del ^{57}Fe , como se puede ver en la figura 2.10, el estado excitado ($I_e = 3/2$) se desdobla en dos subniveles, rompiéndose parcialmente la degeneración: uno para $m_z = \pm 3/2$ y una energía $+e^2qQ/4$ y el otro para $m_z = \pm 1/2$ y una energía $-e^2qQ/4$, mientras que en el estado fundamental ($I_f = 1/2$) no se rompe la degeneración, y por lo tanto, no sufre desdoblamiento alguno. Como el momento cuadrupolar es fijo alrededor de cada núcleo Mössbauer para cada estado e isótopo esto puede usarse para comprobar la configuración electrónica.

Si η es mayor que cero, sólo existe solución exacta para $I = 3/2$:

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \quad (2.29)$$

Por consiguiente, en el caso del ^{57}Fe , el espectro resultante es un doblete (ver figura 2.10) con una separación dada por el llamado desdoblamiento cuadrupolar:

$$\Delta = (e^2qQ/2)(1 + \eta^2/3) \quad (2.30)$$

El valor del desdoblamiento cuadrupolar depende en gran medida de la simetría de la red alrededor de cada núcleo resonante. Para simetrías cúbicas el momento cuadrupolar se hace prácticamente cero y no aparece desdoblamiento cuadrupolar.

La dependencia angular del desdoblamiento cuadrupolar puede utilizarse, por ejemplo, para determinar la orientación de los spines de las estructuras observadas.

2.4.3.3. Desdoblamiento magnético

Un núcleo atómico en un estado de energía E con número cuántico de spin $I > 0$ posee un momento magnético dipolar μ no nulo que puede interactuar con un campo magnético H en el núcleo. La interacción se denomina interacción dipolar magnética o efecto Zeeman nuclear y queda descrita por el siguiente Hamiltoniano:

$$\vec{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g_N \mu_N \vec{I} \cdot \vec{B}_{ef} \quad (2.31)$$

donde g_N es el factor de Landé, μ_N el magnetón nuclear, I el spin nuclear y B el campo magnético efectivo. Teniendo en cuenta la teoría de perturbaciones la variación en los niveles energéticos nucleares será:

$$\Delta E_m = -g_N \mu_N m_I B_{ef} \quad (2.32)$$

Este campo magnético efectivo levanta totalmente la degeneración y desdobra los niveles nucleares con un spin I en $(2I + 1)$ subniveles (ver figura 2.11). Por ejemplo el estado fundamental del ^{57}Fe se desdobra en dos, y el estado excitado $I = 3/2$ se desdobra en cuatro. Por las reglas de selección las transiciones entre el estado excitado y el fundamental sólo pueden ocurrir cuando m_I varía en 0 ó 1. Esto da seis posibles transiciones para la transición de $3/2$ a $1/2$, apareciendo un sextete como se ilustra en la figura 2.11, con el espaciado entre las líneas más externas siendo proporcional al campo efectivo.

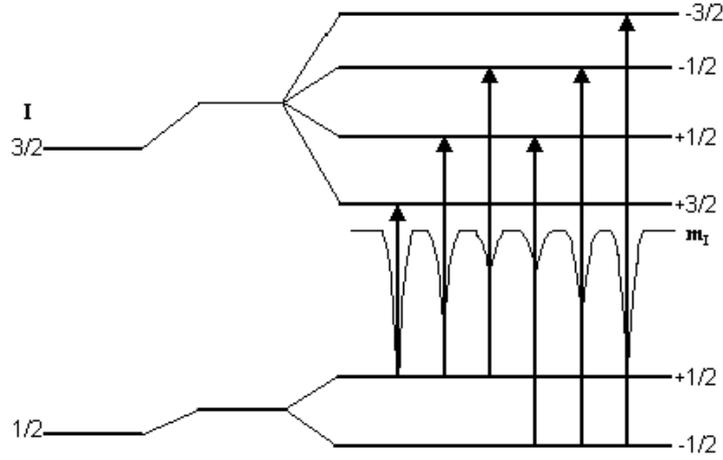


Figura 2.11: Espectro Mössbauer donde aparecen seis posibles transiciones (sextete) correspondiente a un desdoblamiento dipolar magnético (Zeeman).

El núcleo experimenta un campo magnético efectivo, el cual es una combinación de campos del propio átomo, de la red a través de efectos del campo cristalino y de campos externos aplicados. El campo magnético total efectivo en el núcleo, B_{ef} , viene dado por [55]:

$$B_{ef} = B_{contacto} + B_{orbital} + B_{dipolar} + B_{aplicado} \quad (2.33)$$

1. Término de contacto de Fermi

El término de contacto de Fermi viene dado por la expresión:

$$B_{contacto} = -\frac{8\pi}{3} g_e \mu_B \langle \sum (\phi_{ns,0}(1/2) - \phi_{ns,0}(-1/2)) \rangle \quad (2.34)$$

donde g_e es el factor de Landé del electrón, y $\phi_{ns,0}(1/2)$ y $\phi_{ns,0}(-1/2)$ son, respectivamente, las densidades de spin positivo y negativo de los electrones s en el núcleo. Esta contribución se debe al spin de aquellos electrones que se encuentran en capas parcialmente llenas (3d para los metales de transición y 4f para las tierras raras) y polarizan a los electrones s que se encuentran en el núcleo para dar una densidad de spin neta dentro del núcleo.

Si recurrimos de nuevo al ejemplo del ^{57}Fe , los electrones desapareados pueden encontrarse en los orbitales 3d presentando spin 1/2. Estos

interactúan magnéticamente con el resto de los electrones atrayendo hacia ellos a todos los electrones con spin $1/2$, dejando zonas del átomo con mayor presencia de electrones - $1/2$. Este mecanismo resulta ser muy efectivo sobre los electrones s, con gran probabilidad de presencia en el núcleo. Estos quedan polarizados e interaccionan con el núcleo dando lugar a la creación de un fuerte campo en el núcleo, $B_{contacto}$, opuesto en signo al campo generado en el material por los electrones de los orbitales 3d, es decir, al momento magnético del átomo y, por tanto, a la imanación macroscópica. Esta contribución es la más importante en el caso de los metales de transición, pudiendo alcanzar valores de hasta 200 T [56] en ciertos casos.

2. Término orbital

Este término se debe al movimiento de los electrones desapareados alrededor del núcleo. El campo magnético, $B_{orbital}$, generado en el núcleo seguirá la siguiente ley:

$$B_{orbital} = -g_e\mu_B \left\langle \frac{L}{r^3} \right\rangle \quad (2.35)$$

donde el momento orbital, L , queda integrado sobre todo el átomo.

En los metales de transición los electrones desapareados de la capa 3d se encuentran muy expuestos al campo cristalino. Este campo bloquea los momentos orbitales L [57], dando lugar a que la contribución sea nula. En el caso de las tierras raras, en cambio, los electrones magnéticos son los interiores 4f, sobre los cuales la influencia del campo cristalino es secundaria. El término orbital se presenta en el núcleo, entonces, como un campo magnético opuesto en signo al término de contacto y, generalmente, de mayor intensidad que éste [58].

3. Término dipolar de spin

Este término es la contribución de los momentos magnéticos de spin de los electrones desapareados en el exterior del núcleo. Estos generarán sobre el núcleo un campo magnético, $B_{dipolar}$ de origen dipolar, tal que:

$$B_{dipolar} = g_e\mu_B \langle S \rangle \left\langle \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \right\rangle \quad (2.36)$$

aquí S representa el momento de spin.

Experimentalmente puede observarse que en una aleación cuando un átomo magnético que está en el entorno de un núcleo Mössbauer es substituido por uno no magnético causa una disminución del campo hiperfino.

Las posiciones de las líneas están relacionadas con el desdoblamiento de los niveles energéticos pero la intensidad de las líneas está relacionada con el ángulo entre la radiación γ y el momento de spin nuclear. Las intensidades de línea externas, intermedias e internas están relacionadas por:

$$3 : \left(\frac{4\text{sen}^2\theta}{1 + \text{cos}^2\theta} \right) : 1 \quad (2.37)$$

queriendo decir que las líneas internas y externas están en la misma proporción pero las líneas del medio pueden variar en intensidad relativa entre 0 y 4 dependiendo del ángulo de los momentos de spin nuclear con el rayo γ . Cuando las direcciones del campo hiperfino y de la radiación γ son perpendiculares la relación de intensidades que se observarán entre los picos serán de 3:4:1 (figura 2.12b). Si, en cambio, son paralelas las intensidades guardarán la relación 3:0:1 (figura 2.12c). En muestras policristalinas sin campos aplicados este valor promedia a 2 (figura 2.12a) pero en monocristales o bajo campos aplicados las intensidades relativas pueden dar información sobre la orientación del momento y el orden magnético.

2.4.3.4. Interacción magnética y cuadrupolar eléctrica combinadas

Como se ha comentado, las interacciones magnética y cuadrupolar dependen en gran medida de las direcciones del campo magnético y del gradiente de campo eléctrico respectivamente. Cuando ambas interacciones se presentan simultáneamente pudiera ser que las direcciones de las que dependen no fueran colineales. En este caso, los ejes principales del gradiente de campo eléctrico no coincidirían con la dirección del campo hiperfino y la relación entre ambos a través del factor de estructura $S_{\alpha\beta}$ resultaría una

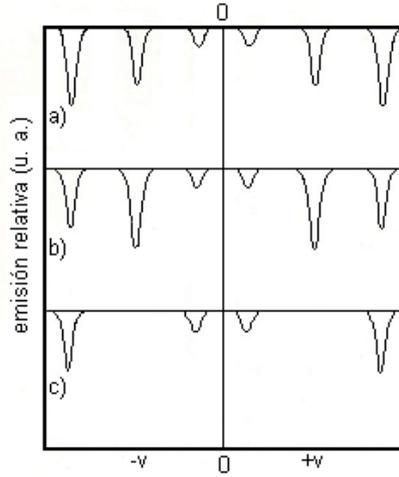


Figura 2.12: Patrón de un espectro magnético hiperfino para una muestra en polvo con a) campo magnético interno distribuido aleatoriamente, b) campo magnético aplicado perpendicular ($\theta = 90^\circ$) a la radiación, c) campo aplicado paralelo ($\theta = 0^\circ$) a la radiación.

expresión complicada. En esta situación las energías de las interacciones magnética y cuadrupolar en el núcleo no serían aditivas y el espectro resultante sería de compleja resolución. Existe, sin embargo, un caso en el que el problema de la existencia combinada de las dos contribuciones al espectro queda muy simplificado. Este caso ocurre cuando la interacción magnética es muy superior a la cuadrupolar de tal manera que $\Delta E_m \gg \Delta E_Q$ y la interacción cuadrupolar puede ser tratada como una perturbación de la magnética. En tal caso de la resolución del Hamiltoniano de la interacción Zeeman perturbado por la interacción cuadrupolar se obtendría que los niveles de energías resultantes están definidos por:

$$\Delta E_{mQ} = -g_N \mu_N m_I B + (-1)^{|m_f|+1/2} \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \quad (2.38)$$

donde θ , ahora, representa al ángulo relativo entre el campo hiperfino y la dirección principal V_{zz} del gradiente de campo eléctrico.

El efecto combinado de ambas interacciones es el de desplazar cada uno de los niveles energéticos obtenidos tras la interacción magnética en una

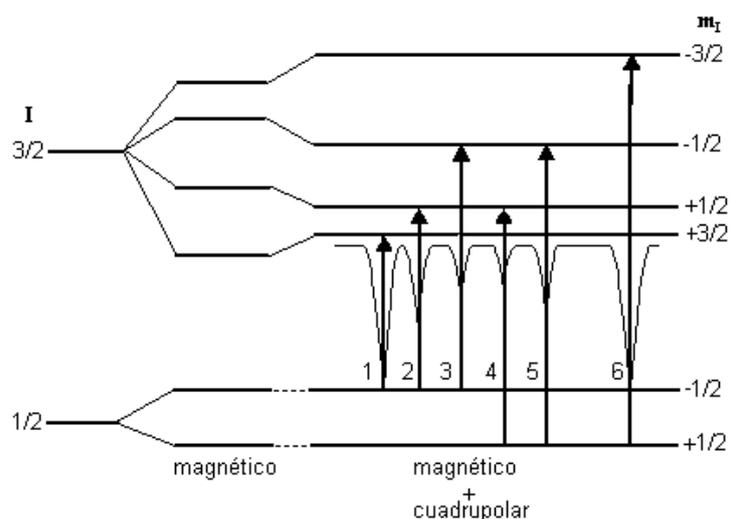


Figura 2.13: Espectro Mössbauer obtenido cuando existen simultáneamente interacción cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética, considerando la eléctrica una perturbación de la magnética.

cantidad:

$$|\varepsilon| = \frac{e^2 q Q}{4} \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) \quad (2.39)$$

tal como se refleja en la figura 2.13.

La interacción cuadrupolar en el núcleo no puede originar nuevos desdoblamientos en el espectro correspondiente a la interacción magnética, ya que esta última rompe totalmente la degeneración y por tal motivo se suele denominar simplemente desplazamiento cuadrupolar. La forma de detectar la existencia de desplazamiento cuadrupolar además de desdoblamiento magnético es la aparición de sextetes asimétricos con respecto al centro, como se observa en la figura 2.13.

2.4.4. Ajuste de espectros

Los espectros Mössbauer obtenidos en este trabajo se han ajustado con el programa NORMOS desarrollado por Brand y col. [59]. Este programa ofrece

dos modos de ajuste. El primero consiste en la utilización de subespectros discretos para el ajuste del espectro total. Este modo de ajuste se realiza mediante el subprograma SITE que es ideal en los espectros Mössbauer en los que las contribuciones, tanto magnéticas como no magnéticas, se encuentran bien definidas. El segundo modo consiste en el ajuste del espectro mediante una distribución de campos hiperfinos basándose en el método de Billard-Chamberod [60]. En el caso de los espectros ajustados en esta tesis, se utilizan subespectros con una anchura y momento cuadrupolar fijos en el que el campo hiperfino cambia a intervalos regulares. El desplazamiento isomérico cambia linealmente en cada subespectro. También se pueden incorporar subespectros discretos al ajuste. Este modo de ajuste se realiza mediante el subprograma DIST que resulta ideal, por ejemplo, en el ajuste de los espectros Mössbauer pertenecientes a materiales amorfos.

En un sólido cristalino los átomos de hierro pueden situarse en diferentes posiciones y por tanto, su entorno cambia. En este caso, se obtendrá un subespectro distinto para cada una de las posiciones de los átomos de hierro y el espectro resultante será la suma de los subespectros independientes obtenidos para cada átomo de hierro en posición no equivalente.

El ajuste de los espectros Mössbauer permite calcular los parámetros de las interacciones hiperfinas y el área de cada contribución. El área del espectro Mössbauer es proporcional al número de núcleos del ^{57}Fe presentes en la muestra. Por lo tanto, el área de cada subespectro representará el porcentaje de núcleos de ^{57}Fe que presentan el entorno local representado en dicho subespectro. Este hecho resulta muy útil ya que, con la ayuda de otras técnicas experimentales, permitirá identificar las distintas estructuras presentes en las muestras analizadas en esta tesis. Por esta razón, es necesario calcular la población de los átomos de Fe en función de su entorno local (número de átomos de Fe como primeros vecinos) en todas las estructuras observadas (A_2 , B_2 y $D0_3$) para poder realizar una comparación con los datos experimentales.

2.4.4.1. Estructura A2

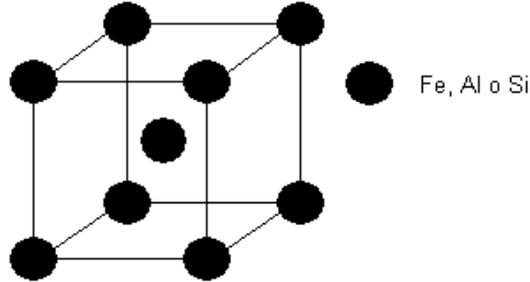


Figura 2.14: Estructura A2.

El caso más sencillo es el de la estructura A2. Los átomos de Fe y de Al se encuentran dispuestos de manera aleatoria en la red bcc (ver figura 2.14). Por esta razón, para calcular las poblaciones de átomos de Fe en función de su número de átomos de Fe como primeros vecinos es necesario utilizar la distribución binomial:

$$P(n, m, x) = \frac{m!}{n!(n-m)!} x^n (1-x)^{m-n} \quad (2.40)$$

donde m es el número de primeros vecinos, es decir, el número de coordinación (para la estructura bcc es 8), n es el número de átomos de Fe como primeros vecinos y x es la concentración de átomos de Fe. Las probabilidades para las distintas concentraciones de Fe estudiadas en esta tesis (75, 70 y 60 % atómico de Fe) se muestran en la Tabla 2.1.

2.4.4.2. Estructura B2

El cálculo de las poblaciones de las estructuras ordenadas es más complejo, aunque está basado en la distribución binomial. En primer lugar, la estructura ordenada B2 estequiométrica (50 % atómico de Fe) presenta dos posiciones inequivalentes, tal y como se puede observar en la figura 2.15. Los átomos de Fe se encuentran en la posición A mientras que los átomos de

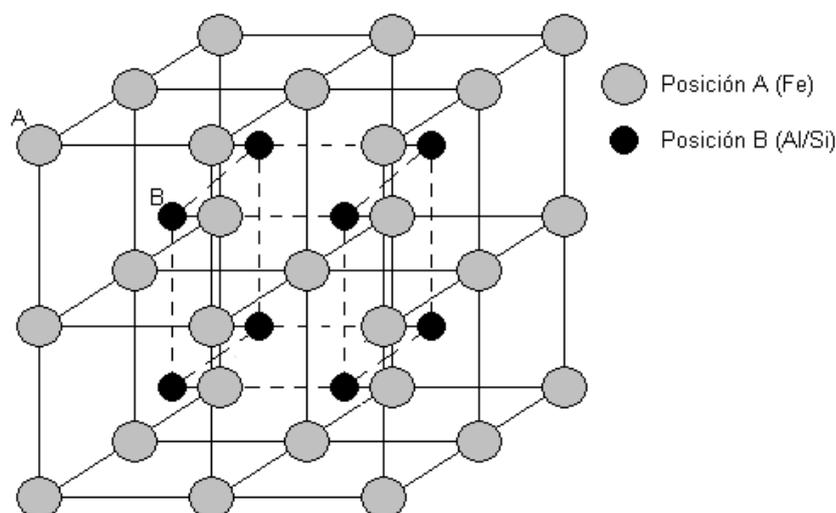


Figura 2.15: Estructura B2 estequiométrica (50 % atómico de Fe).

(Al/Si) se encuentran en la posición B. Al aumentar la concentración de Fe, los átomos en exceso se colocan en las posiciones B. Estos átomos en exceso tienen un entorno local de 8 átomos de Fe como primeros vecinos, que se encuentran en las posiciones A. Por otra parte, para calcular las poblaciones de los átomos de Fe en la posición A se necesita utilizar la distribución binomial, pero en este caso x no representará la concentración de átomos de Fe en la totalidad de la muestra, sino entre los átomos que se encuentran en las posiciones B de la estructura B2. A continuación, es necesario normalizar las poblaciones obtenidas para cada posición inequivalente con respecto al número total de átomos de Fe para conseguir calcular las poblaciones de los átomos de Fe. Por lo tanto, las poblaciones de los átomos de Fe en función de su entorno local para la estructura B2 vienen determinados por la siguiente ecuación:

$$P_{B2}(n, 8, x) = \frac{1 - x_A}{1 - x} P^A(n, 8, x_B) + \frac{1 - x_B}{1 - x} P_B(n, 8, x_A) \quad (2.41)$$

donde P_A y P_B representan las poblaciones de Fe para cada posición inequivalente que se calculan mediante la ecuación 2.40, x_A y x_B representan la concentración de átomos de Fe en cada posición inequivalente.

Como ejemplo vamos a poner una concentración que se utiliza en esta tesis. Para un 75 % atómico de Fe, el 25 % de los átomos de Fe se colocan en la posición B. Por lo tanto, un 50 % de los átomos que se encuentran en la posición B serán átomos de Fe y $x_B = 0.5$. Por otra parte la totalidad de los átomos que se encuentran en la posición A serán átomos de Fe, por lo que $x_A = 1$. En el caso de la estructura B2, $P_B = 1$ cuando $n=8$ y $P_B = 0$ cuando $n \neq 8$.

Tabla 2.1: Probabilidad de que un átomo de Fe esté rodeado por m átomos de Fe como primeros vecinos para cada una de las tres estructuras y para cada una de las tres concentraciones de Fe estudiadas en esta tesis.

1nn	$D0_3$			B2			A2		
	75 %	70 %	60 %	75 %	70 %	60 %	75 %	70 %	60 %
8	33.3	28.5	16.7	33.6	28.6	16.7	10.0	5.8	1.7
7	0	0	0	2.1	0.6	0	26.7	19.8	8.9
6	0	0	0	7.3	3.0	0	31.1	29.6	20.9
5	0	0	0	14.6	8.8	0.8	20.8	25.4	27.9
4	66.7	29.3	2.1	18.1	16.6	3.8	8.7	13.6	23.3
3	0	29.3	12.8	14.6	19.9	12.2	2.3	4.7	12.4
2	0	11.0	28.8	7.3	14.9	24.5	0.4	1.0	4.1
1	0	1.8	28.8	2.1	6.4	28.0	0	0.1	0.8
0	0	0.1	10.8	0.3	1.2	14.0	0	0	0.1

2.4.4.3. Estructura $D0_3$

En el caso de la estructura $D0_3$, las poblaciones se calculan de manera similar al caso de la estructura B2. La concentración estequiométrica para esta estructura es $x = 0.75$ y al disminuir la concentración de Fe se ha considerado que el exceso de átomos de (Al/Si) se colocan evitando la formación de pares (Al/Si)-(Al/Si) como primeros vecinos [61] (ocupan las posiciones B evitando las posiciones A). Por otra parte, es necesario tener en cuenta que los átomos en la posición A han de tener siempre 4 átomos de (Al/Si) como primeros vecinos por la propia definición de la estructura $D0_3$.

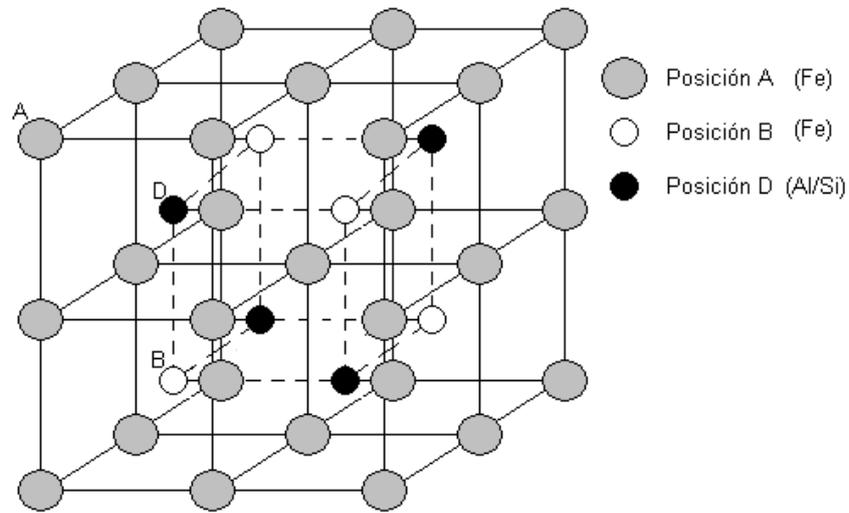


Figura 2.16: Estructura $D0_3$ estequiométrica (75 % atómico de Fe).

De esta manera, en la distribución binomial de los átomos en la posición A, m no es 8, sino 4. De esta manera, la ecuación utilizada para calcular las poblaciones de Fe en la estructura $D0_3$ es la siguiente:

$$P_{D0_3}(n, 8, x) = \frac{1 - x_A}{1 - x} P^A(n, 4, x_B) + \frac{1 - x_B}{1 - x} P^B(n, 8, x_A) \quad (2.42)$$

En el caso de esta estructura ordenada, cuando $n > 4$, $P_A = 0$.

Capítulo 3

Cálculos computacionales

3.1. Introducción

La estructura electronica de la aleación Fe_3Si fue estudiada teóricamente por primera vez por Switendick [62] quien realizó un cálculo de ondas planas aumentadas no polarizadas *augmented plane-wave* (APW) e incluyó un desdoblamiento de intercambio empírico de los niveles locales d para explicar los momentos magnéticos observados. En 1982 Williams et al. [63] hicieron un tratamiento cuantitativo con polarización de spin del Fe_3Si ordenado mediante cálculos ab-initio autoconsistentes con la aproximación de la densidad de spin local *Local Spin Density Aproximation* (LSDA) utilizando el método de ondas esféricas aumentadas *Augmented Spherical Wave* (ASW), y obtuvieron valores de los momentos magnéticos del Fe de $1.36 \mu_B$ para la posición $\{A, C\}$ y de $2.48 \mu_B$ para la posición B, de acuerdo con con los valores experimentales. Posteriormente, Garba et al. [64] calcularon la estructura electronica del Fe_3Si mediante el método de recurrencia en la representación *tight-binding* (TB). También se han estudiado las propiedades cohesivas, estructurales y magnéticas de todas las estructuras intermetálicas ordenadas de las aleaciones Fe-Si por Moroni et al. [65] utilizando el paquete de simulación VASP *Vienna Ab-initio Simulation*

Package con pseudopotenciales ultrasuaves. En este trabajo se utilizaron las aproximaciones *Local Spin Density Aproximation* (LSDA) y *Generalized Gradient Aproximation* (GGA) para el funcional de intercambio-correlación.

La variación de las propiedades magnéticas con la variación de la concentración de Si fue tratada en un modelo fenomenológico por Niculescu et al. [66], de acuerdo al cual el momento del Fe en las posiciones $\{A, C\}$ varía linealmente con el número medio de átomos de Fe en la capa de primeros vecinos, y el Fe en la posición B mantiene el momento magnético de $2.2 \mu_B$, como el del Fe bcc. (En realidad, el momento magnético en la posición B de la aleación Fe_3Si es algo mayor que el valor del Fe bcc). Este modelo fue revisado por Elsukov et al. [67] para una región más amplia de concentraciones en aleaciones Fe-Si desordenadas, y propuso que el momento magnético del Fe decae ligeramente, en aproximadamente $0.06 \mu_B$, para cada uno de los dos primeros átomos de Si en el entorno de primeros vecinos; decreciendo linealmente hasta anularse al aparecer siete átomos de Si como primeros vecinos. Arzhnikov et al. [68] estudiaron la importancia del orden de corto alcance en las propiedades magnéticas de estas aleaciones. Kudrovsky et al. [69] aplicaron la aproximación del potencial coherente *coherent potential approximation* (CPA) en combinación con el método *Tight-Binding Linear Muffin-Tin Orbital* (TB-LMTO) al sistema $Fe_{3+y}Si_{1-y}$, donde el exceso de Fe se colocaba en las posiciones D del Si, mientras que las posiciones $\{A, C\}$ y B sólo estaban ocupadas por Fe y demostraron que el modelo fenomenológico mencionado es consistente con la teoría cuantitativa.

Kulikov et al. [70] estudiaron la influencia del desorden en la estructura electrónica y las propiedades magnéticas mediante el método TB-LMTO para aleaciones ordenadas con estructura $D0_3$ y $B20$ y el método *Korringa Kohn Rostoker Coherent Potential Aproximation* (KKR-CPA) para los cálculos en aleaciones desordenadas. Para la fase $B20$ se han utilizado tanto el método ASW [71] como el método LMTO [72, 73]. La estructura $A2$ ha sido estudiada para aleaciones en el rango de concentraciones 0-25% atómico de Si mediante

el método KKR-CPA por Kulikov et al. [74]. Mediante este último método también se ha realizado una comparación entre la densidad de estados de las aleaciones Fe_3Si y Fe_3Al [75].

El primer estudio de la teoría de bandas en aleaciones Fe_3Al lo realizaron Ishida et al. [76] mediante un método de ondas planas simétricas aumentadas no relativista *Symmetrised Augmented Plane Wave* (SAPW). Obtuvieron que las características generales de la densidad de estados de las aleaciones Fe_3Al y Fe_3Si [62] son similares. Haydock et al. [77] indicaron que el fuerte acoplamiento del Fe-Al es esencial para determinar los momentos magnéticos, pero que son insensibles a los detalles del acoplamiento, por lo que al variar el Al por un elemento similar como el Si los momentos deberían ser similares. Más recientemente, Lechermann et al. [78] compararon las aproximaciones LSDA y GGA para la aleación Fe_3Al obteniendo discrepancias cualitativas al describir el estado fundamental mediante ambos métodos, siendo la aproximación LSDA la que reproducía el estado fundamental obtenido experimentalmente.

Las aleaciones $Fe_{50}Al_{50}$ equiatómicas con estructura $B2$ también han sido ampliamente estudiadas. Se han estudiado las tendencias del enlace químico y la estabilidad de la fase de estas aleaciones con el método del *Full-potential Linearised Augmented Plane-Wave* (FLAPW) [79]. Además, Watson et al. [80], usando el método del *Full-potential Linearised Augmented Slater-type orbital* (FPLASTO), presentaron las energías de formación y el volumen en equilibrio. También, se han calculado las propiedades cohesivas, electrónicas y magnéticas mediante el método TB-LMTO [81], donde encontraron que el $Fe_{50}Al_{50}$ presenta un momento magnético. Estas conclusiones coinciden con los resultados de cálculos previos [82, 83], en desacuerdo con los resultados experimentales [84, 85]. Recientemente varios autores [86,87] han encontrado un estado fundamental no magnético para esta aleación y concentración utilizando una aproximación ulterior a aproximación de densidad local *Local Density Approximation* (LDA), la aproximación

LDA+U donde U es un término de correlación de Hubbard [88] para un rango concreto de valores de U. Reddy et al. [89] obtuvieron mediante el estudio de clusters de $FeAl$ usando la aproximación *Linear Combination of Atomic Orbitals* (LCAO) que el estado fundamental de esta aleación es no magnético, aunque cualquier distorsión, vacante o clusters de Fe estabilizan el estado ferromagnético. Sin embargo, Smirnov et al. [90] utilizaron el formalismo KKR-CPA y concluyeron que el estado fundamental del $Fe_{50}Al_{50}$ con estructura $B2$ ideal es ferromagnético, pero que el orden de largo alcance parcial debido a desorden de antisitio térmico produce $Fe_{50}Al_{50}$ con estructura $B2$ paramagnética. Un estudio sistemático de las propiedades electrónicas, magnéticas y cohesivas de las aleaciones $Fe_{1-x}Al_x$ en el rango $0 \leq x \leq 0.5$ utilizando el método TB-LMTO obtuvo que al aumentar el contenido de Al el momento magnético disminuye debido a una disminución de la transferencia de carga [91].

Finalmente, la mayoría de los trabajos que estudian el desorden se concentran en la estructura $B2$ debido a que experimentalmente la estructura ordenada paramagnética se vuelve ferromagnética con el desorden. La técnica LMTO-CPA se ha utilizado para discutir la transición orden-desorden en aleaciones Fe-Al [92]. A la hora de explicar el reforzamiento del magnetismo varios estudios [93, 94] estudiaron el efecto de los defectos puntuales. El aumento del magnetismo en función de la estructura de los defectos se estudió utilizando el CPA con el método de KKR para el caso desordenado y el TB-LMTO para el compuesto intermetálico [95], donde encontraron la presencia de grandes momentos magnéticos locales asociados al defecto del antisitio del Fe; pero al contrario que los resultados experimentales encontraron una disminución del parámetro de red con el desorden en toda la composición estudiada. Trabajos posteriores de Apiñaniz et al. [96, 97] en aleaciones $FeAl$ y Fe_3Al en los que comparaban aleaciones ordenadas con estructuras $B2$ y $D0_3$ con la estructura desordenada $A2$ mediante el método LMTO indican que al desordenarse estas aleaciones aumenta tanto el magnetismo como el parámetro de red y que el aumento del volumen también contribuye al

reforzamiento del magnetismo siendo en la aleación Fe_3Al una contribución similar a la del desorden. Por último, mientras que las aleaciones binarias han sido objeto de numerosos estudios teóricos de la estructura electrónica y su relación con el magnetismo, la estructura electrónica de la aleación ternaria $Fe_3Al_{1-x}Si_x$ está empezando a ser estudiada en la actualidad [98].

El propósito de este capítulo es estudiar teóricamente por medio del código TBLMTO las propiedades magnéticas y la influencia del parámetro de red en el sistema Fe-Al-Si. Para ello se estudiará en primer lugar la estructura ordenada $D0_3$, para después compararla con la estructura desordenada $A2$ y analizar la influencia del desorden en las propiedades magnéticas del sistema Fe-Al-Si. Este capítulo se divide en dos subsecciones principales. En primer lugar se describen los métodos computacionales utilizados y se muestra cómo se construyen las celdas para las estructuras estudiadas. A continuación se discuten los resultados obtenidos.

3.2. Bases teóricas

Muchas de las propiedades estructurales y dinámicas de los sólidos pueden predecirse mediante cálculos de primeros principios (ab-initio), por ejemplo, de la teoría cuántica fundamental (ecuación de Schrödinger), donde los únicos datos de entrada empíricos utilizados son los números atómicos de los átomos constituyentes y, habitualmente, alguna información estructural. Estos cálculos se realizan normalmente dentro del marco de la *density-functional theory* en la cual el complicado movimiento de muchos cuerpos de todos los electrones se reemplaza por una forma equivalente pero más simple de un único electron moviéndose en un potencial efectivo. Las energías totales calculadas se usan para obtener el parámetro de red de equilibrio, los módulos elásticos, energías, calores de formación, etc. Además, se puede obtener información sobre la densidad electrónica de los estados y densidades de carga. Sin embargo, la teoría de la estructura electrónica necesita y depende de varias aproximaciones que se describen brevemente más adelante.

En esta descripción se utilizan siempre las unidades atómicas de Rydberg, donde $\hbar = 1$, $2m_e = 1$ y $e^2 = 2$, y donde m_e y e denotan la masa y la carga del electrón respectivamente.

En esta subsección se describe el método TB-LMTO, así como las aproximaciones utilizadas para calcular la estructura electrónica de las aleaciones a estudio.

3.2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Con el fin de estudiar tanto las propiedades físicas como químicas de los sólidos, es muy importante la teoría de los estados electrónicos en cristales infinitos, ya que los electrones (a niveles microscópicos) pueden explicar el comportamiento macroscópico de estos materiales. Los electrones son mucho más ligeros que los núcleos y estas diferencias de masas dan lugar a una gran diferencia en sus velocidades. De ahí que pueda considerarse que los electrones se encuentren en un campo de núcleos prácticamente en reposo, esto es, las energías de los electrones y fonones están bien separadas. Esta aproximación se denomina *aproximación de Born-Oppenheimer* ó *aproximación adiabática*. De acuerdo con esto, se pueden estudiar separadamente los electrones y los núcleos, y por tanto simplificar el sistema en gran medida.

Las propiedades de los sólidos dependen del comportamiento de los electrones, los cuales, al mismo tiempo, siguen las leyes de la mecánica cuántica. En otras palabras, cualquier sólido de dimensiones macroscópicas contiene un enorme número de núcleos atómicos y electrones. Y existe una gran diferencia entre la masa de un electron y la de un núcleo. Como resultado, los electrones responden casi instantáneamente a variaciones en las posiciones de los núcleos. Por tanto, en una buena aproximación, en cualquier instante los electrones se encuentran en un estado estacionario en los campos de los núcleos en sus posiciones en ese instante y responden adiabáticamente al movimiento nuclear. Por consiguiente, los núcleos se consideran como partículas clásicas y sus posiciones pueden tomarse como parámetros que

aparecen en el potencial de la parte electrónica de la ecuación de Schrödinger. Esta es la esencia de la *aproximación de Born-Oppenheimer* que permite separar el movimiento iónico y electrónico, al considerar cada uno de ellos como un sistema autónomo y estudiarlos separadamente. Sin embargo, siendo una aproximación, existen importantes fenómenos en los sólidos donde esta aproximación falla.

La siguiente ecuación muestra el Hamiltoniano completo para un sistema molecular:

$$H = T^{elec}(r) + T^{nucl}(R) + V^{nucl-elec}(R, r) + V^{elec}(r) + V^{nucl}(R) \quad (3.1)$$

Teniendo en cuenta la *aproximación de Born-Oppenheimer*, el Hamiltoniano “electrónico” (el que desprecia el término de la energía cinética de los núcleos) se escribe de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2} \sum_i^{elec} (\nabla_i^2) - \sum_i^{elec} \sum_j^{nucl} \left(\frac{Z_j}{|R_j - r_i|} \right) + \sum_i^{elec} \sum_{j<i}^{elec} \left(\frac{1}{|r_i - r_j|} \right) + \\ & + \sum_j^{nucl} \sum_{k<j}^{nucl} \left(\frac{Z_j Z_k}{|r_j - r_k|} \right) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Aquí R son las posiciones instantáneas de los núcleos atómicos y r la posición de los electrones. El primer término denota la energía cinética de los electrones, el segundo el potencial experimentado por el electrón i en el campo de todos los núcleos, en la posición R_j , con el número atómico Z_j . El tercer término representa la interacción electrostática electrón-electrón y el último la interacción electrostática núcleo-núcleo.

Teniendo en cuenta esta aproximación los estados de los electrones se describen mediante la ecuación de Schrödinger de varios electrones no relativistas, es decir, el movimiento de los electrones en un campo de núcleos fijos es:

$$H^{elec} \Psi^{elec}(r, R) = E^{elec}(R) \Psi^{elec}(r, R) \quad (3.3)$$

3.2.2. Teoría del funcional de la densidad

Para resolver la ecuación de Schrödinger de varios cuerpos mostrada anteriormente se han utilizado diferentes aproximaciones, una aproximación eficaz al problema de varios electrones es la teoría del funcional de la densidad *Density Functional Theory (DFT)*. Esta teoría es una aproximación extremadamente exitosa para la descripción del estado fundamental de los metales, semiconductores y aislantes. La idea principal del DFT es describir un sistema interactuante de fermiones por medio de su densidad en lugar de la función de onda de varios cuerpos.

En 1964 Hohenberg y Kohn [99] comprobaron que la energía total de un sistema de electrones es funcional de la densidad electrónica, y este funcional es único. En este teorema, donde no se realizó ninguna aproximación, si se conoce la energía ($E[n]$) en función de la densidad, $E[n]$ puede minimizarse de tal manera que la densidad de electrones del estado fundamental es calculada. Teniendo en cuenta esta suposición, el Hamiltoniano de varios electrones puede escribirse de la siguiente manera:

$$H = T + U + V = \sum_i^M (-\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M \frac{2}{r_{ij}} + \sum_i^M V_{ext}(\mathbf{r}_i) \quad (3.4)$$

donde T es la energía cinética, el segundo término es la interacción electrón-electrón y el último es el potencial externo. Siguiendo el teorema de Kohn-Sham [100] esta energía puede escribirse en términos de la densidad electrónica como:

$$E[n] = T[n] + \int n(\mathbf{r}) \left(V_{ext} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) d\mathbf{r} + E_{ic}[n] \quad (3.5)$$

donde $T[n]$ es la energía cinética y la interacción electrón-electrón se ha dividido en dos términos: energía de *Coulomb* y energía de *intercambio-correlación* ($E_{ic}[n]$). Este último término ha sido añadido para tener en

cuenta los efectos cuánticos de las interacciones electrón-electrón. El potencial de intercambio-correlación describe los efectos del principio de Pauli y el potencial de Coulomb más allá de interacciones electrostáticas puras de los electrones.

Khon y Sham comprobaron [100] que el problema de varios electrones es equivalente al Hamiltoniano de un electrón moviéndose en un campo potencial efectivo (V_{eff}). Por tanto, el problema de varios electrones se reduce y en cambio hay que resolver la ecuación de Schrödinger de un electron independiente. Esta es la aproximación de un electron:

$$[-\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r})]\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \varepsilon_i(\mathbf{k})\Psi_i(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (3.6)$$

donde ε_i es la energía propia de la partícula, y Ψ_i es la función propia.

El *potencial efectivo* es entonces:

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{ic}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.7)$$

El primer término de esta ecuación es el potencial externo; el segundo es el potencial Coulombiano entre electrones y el tercero es el potencial de intercambio-correlación. El último término (potencial de intercambio-correlación) no se conoce; poseer el potencial de intercambio-correlación exacto significaría que el problema de muchos cuerpos podría ser resuelto exactamente, desafortunadamente esto no es posible y deben realizarse aproximaciones para resolver la ecuación, estas aproximaciones se explican en la siguiente subsección.

Una vez que la ecuación de Schrödinger está resuelta, la densidad electronica puede calcularse siguiendo esta fórmula:

$$n = \sum_j^{occ.} |\Psi_j|^2 \quad (3.8)$$

Las últimas tres ecuaciones (3.6, 3.7, 3.8) deben resolverse de una manera *autoconsistente*, es decir, si V_{eff} es conocida, la ecuación puede resolverse y la energía del estado fundamental para un electron puede calcularse. Sin embargo, generalmente, es muy difícil conocer V_{eff} , ya que es el potencial formado por el resto de los electrones, y para obtenerlo, debe calcularse primero la ecuación de onda de todo el resto de los electrones. Por tanto, a la hora de realizar este tipo de cálculos se usan *métodos autoconsistentes*. En estos métodos se supone un V_{eff} y se resuelve la ecuación de Scrödinger de un electron. Es decir, si se tiene V_{eff} puede resolverse la ecuación de Scrödinger y obtener las funciones propias, se utiliza esta función para calcular la densidad y la densidad para calcular un nuevo potencial efectivo y con este nuevo potencial de nuevo la ecuación de Schrödinger. Este proceso se repite hasta que se obtiene la convergencia, es decir, hasta que el potencial efectivo utilizado sea el mismo, dentro de la tolerancia exigida, que el obtenido. Una vez que se alcanza la convergencia puede calcularse la energía total utilizando la ecuación 3.5.

La teoría del funcional de la densidad que reduce el problema de encontrar el estado fundamental de muchas partículas interactuantes a un sistema de una partícula tiene muchas ventajas, y por esto es ampliamente utilizado.

El formalismo del funcional de la densidad puede expandirse al formalismo del funcional de la densidad de spin, donde las densidades spin arriba y spin abajo ($n^\uparrow(r)$ y $n^\downarrow(r)$) son variables independientes. En función de estas variables la densidad electrónica puede escribirse de la siguiente manera:

$$n(\mathbf{r}) = n^\uparrow(\mathbf{r}) + n^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

El desarrollo puede realizarse de la misma forma, pero la minimización de la energía tomará ambas densidades en cuenta, y habrá un funcional para cada densidad. De esta manera se realizarán cálculos de spines polarizados en esta memoria.

3.2.3. Aproximación de densidad local (LDA)

Como ya ha sido mencionado no se conoce el potencial de intercambio-correlación y se necesita alguna aproximación para obtenerlo. En un sistema de un electron la aproximación más sencilla es la aproximación LDA [101]. Dentro de esta aproximación se calcula la energía de intercambio-correlación que corresponde a la densidad de ese punto. De tal manera que la energía de intercambio-correlación total es:

$$E_{ic} = \int \varepsilon_{ic}[n(\mathbf{r})]n(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.10)$$

donde $\varepsilon_{ic}[n(r)]$ es la energía de intercambio-correlación para cada electrón, calculada para un gas de electrones homogéneo con densidad n .

Se han realizado varios intentos de mejorar el LDA. En la aproximación GGA [102] se utiliza una expresión similar a la propuesta por Khon y Sham, pero la función local de la densidad se reemplaza por una función local de la densidad más la magnitud de su gradiente. Es esperable que resulte una mejor descripción al incorporar información adicional contenida en el gradiente local. El GGA se ha hecho popular, ya que es fácil de implementar hasta en cálculos autoconsistentes debido a que mejora significativamente las propiedades del estado fundamental de átomos ligeros y metales de transición $3d$, pero las energías de polarización de spin de los metales de transición $3d$ pueden ser sobreestimadas. Además, se ha encontrado un aumento en los parámetros de red de algunos materiales que contienen elementos pesados, lo cual degrada el acuerdo con los experimentos respecto al LDA [103].

3.2.4. El método TB-LMTO

3.2.4.1. La aproximación *Tight-Binding*

La mayoría de los materiales utilizados en la tecnología actual exhiben varios tipos de desviaciones con respecto a la periodicidad tridimensional y en

comparación con sistemas ideales, su simetría se reduce considerablemente. Debido a la falta de invariancia traslacional el teorema de Bloch no se mantiene y deben aplicarse otros métodos.

Uno de los tipos más sencillos de desorden es el encontrado en aleaciones de sustitución aleatoria denominado desorden sustitucional. Este sólido todavía se caracteriza por un red periódica subyacente pero los átomos que ocupan las posiciones atómicas de la red pueden ser de distinta naturaleza. Otro tipo de problemas interesantes son los defectos de la red de varios tipos (vacantes, impurezas sustitucionales e intersticiales, dislocaciones, regiones de interfase...). La periodicidad tridimensional completa está creada a menudo artificialmente insertando el defecto a intervalos regulares en una superred cristalina, cuya celda unidad contiene, entonces, varias celdas unidad de material libre de defectos y regiones con defectos. Si el espaciado entre defectos es suficientemente grande, pueden considerarse como no interactuantes y los cálculos dan las características del defecto aislado. En el caso de aleaciones desordenadas, se simulan varias configuraciones mediante una repetición periódica de superceldas suficientemente grandes [104].

En la aproximación del *Tight-Binding* (*TB*) se supone que la interacción electrónica entre los átomos en un sólido es relativamente pequeña y que los electrones están ampliamente localizados en las inmediaciones de los átomos. La aproximación de primeros principios del *Tight-Binding* se utiliza en muchos estudios de sistemas con simetría reducida. Es entonces una buena aproximación para escribir funciones de onda electrónicas como combinación lineal de algunos orbitales localizados centrados en cada posición atómica.

Este método se usa habitualmente para describir los electrones internos, porque las funciones de onda de los electrones de valencia normalmente se superponen unas a otras y por lo tanto poseen una función de onda completamente diferente. Es decir, se necesitará otra aproximación para describir los electrones de valencia, que son los que describen las propiedades electrónicas y por consiguiente es muy interesante ser capaz de describir

estos electrones. La aproximación TB puede utilizarse también en forma de primeros principios donde todos los parámetros TB son calculados. Aquí, las funciones de onda de los electrones se expresan como combinaciones lineales de orbitales atómicos (LCAO), gaussianos (LCGO), orbitales del tipo Slater lineales aumentados (LASTO) u orbitales *TB linear muffin-tin (TB-LMTO)*. En este trabajo se usará el último método.

3.2.4.2. El método *Linear Muffin-Tin Orbital (LMTO)*

En el caso de átomos, moléculas y sólidos, donde los problemas de un electrón efectivo pueden resolverse dentro de la aproximación de densidad local, son muy importantes los métodos numéricos para resolver la ecuación de Schrödinger de un electrón [103]. Además, la complejidad del problema así como la necesidad común de un entendimiento de las propiedades de sistemas de muchas partículas por medio de conceptos físicos transparentes a menudo requieren adoptar modelos simples aunque realistas para el potencial $V(r)$ de un electrón.

Como se describe en el título en este método el potencial utiliza la forma del *muffin-tin* por el cual el potencial $V(r)$ se aproxima a un grupo de potenciales esféricamente simétricos dentro de esferas *muffin-tin* no solapadas centradas en los núcleos individuales y un potencial constante V_{MTZ} en la región intersticial entre las esferas *muffin-tin*. Las soluciones de las correspondientes ecuaciones de Schrödinger son entonces proporcionadas por la teoría de dispersión múltiple. Esta teoría separa el problema en una integración de la ecuación radial de Schrödinger dentro de cada esfera *muffin-tin* y una evaluación de las constantes estructurales que contienen información del potencial de un electrón, pero que son independientes del volumen y la energía y dependen sólo de la estructura cristalina; por tanto, dependen sucesivamente de la energía cinética $E - V_{MTZ}$ de los electrones libres en la región intersticial y contienen información acerca de las posiciones de las esferas *muffin-tin*.

En este método TBLMTO se ha utilizado un método incluso más simple, el método *aproximación de esferas atómicas (ASA)*. La esencia del ASA consiste en el uso de potenciales esféricamente simétricos dentro de esferas atómicas que llenan el espacio ligeramente solapadas (Weigner-Seitz) centradas en los núcleos individuales despreciando la energía cinética electrónica $E - V_{MTZ}$ en la región intersticial. Desde el punto de vista numérico, este método elimina las regiones intersticiales inconvenientes y reemplaza las integrales en todo el espacio por la suma sobre esferas de Wigner-Seitz, las cuales pueden considerarse como aproximaciones de las verdaderas celdas de Wigner-Seitz.

A continuación se describe el desarrollo del método LMTO para un potencial *muffin-tin* general. El potencial cristalino ($V(r)$) que aparece en la ecuación de Schrödinger se aproxima a un potencial *muffin-tin* definido como esféricamente simétrico dentro de esferas de radio S_{MT} y de valor constante V_{MTZ} , el *muffin-tin* cero, en la región intersticial entre las esferas. Este potencial se escoge para realizar el acoplamiento de funciones de onda más fácil de celda a celda a través de la suposición de que los electrones se propagan libremente entre las esferas con un número de onda constante $k = \sqrt{E - V_{MTZ}}$. Este supuesto es válido sólo si la longitud de onda $2\pi/k$ es grande comparada con el espesor de la región intersticial. Como en la mayoría de las aplicaciones se está interesado sólo en aquellos electrones que apenas se mueven de celda a celda, es decir con energía cinética k^2 , aproximadamente de $-1Ry$ a $1Ry$, el criterio del número de onda se satisface en todos los sólidos con empaquetamiento compacto, y la construcción del *muffin-tin* se emplea por tanto en los métodos KKR y APW.

En el futuro, se considerará por simplicidad, un cristal con un átomo por celda primitiva, y dentro un único pozo *muffin-tin*. Se define entonces el potencial:

$$V_{MT}(r) = \begin{cases} V(r) - V_{MTZ} & r \leq S_{MT} \\ 0 & r \geq S_{MT} \end{cases} \quad (3.11)$$

donde $V(r)$ es la parte esféricamente simétrica del potencial cristalino. El Hamiltoniano menos la energía de un sistema de pozos *muffin-tin* superpuestos es:

$$H - E = -\nabla^2 + \sum_{\mathbf{R}} V_{MT}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) - k^2 \quad (3.12)$$

donde la suma se extiende por todo el cristal, y la energía cinética k^2 en la región intersticial viene definida por:

$$k^2 \equiv E - V_{MTZ} \quad (3.13)$$

El siguiente paso es encontrar una solución a la ecuación diferencial de Schrödinger

$$[-\nabla^2 + V_{MT}(r) - k^2]\Psi_L(E, \mathbf{r}) = 0 \quad (3.14)$$

para todos los valores k^2 para un electron moviéndose en un potencial desde un pozo *muffin-tin* aislado alojado en el potencial plano V_{MTZ} . En este caso la simetría esférica se extiende a través de todo el espacio y las funciones de onda son:

$$\Psi_L(E, \mathbf{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \Psi_l(E, r) \quad (3.15)$$

donde los números cuánticos l y m se han combinado en un subíndice denominado L . Por razones de notación también se ha incluido un factor de fase i^l y los armónicos esféricos $Y_l^m(r)$ tienen la fase definida por Condon y Shortley [105].

Dentro del pozo del *muffin-tin* la parte radial de la función de onda $\Psi_l(E, r)$ debe ser regular en el origen (esféricamente $\Psi \propto r^l$) para que sea normalizable. Se obtiene mediante integración numérica de la ecuación radial de Schrödinger:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_{MT}(r) - k^2 \right] r \Psi_l(E, r) = 0 \quad (3.16)$$

En la región del potencial constante las soluciones de la ecuación 3.14 son ondas esféricas con número de onda k , y sus partes radiales satisfacen la ecuación 3.16 con $V_{MTZ}(r) = 0$, es decir:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - k^2 \right] ry_l(kr) = 0 \quad (3.17)$$

esta bien conocida ecuación de onda de Helmholtz posee dos soluciones linealmente independientes que se toman como las funciones esféricas de Bessel $j_l(kr)$ y Neuman $n_l(kr)$, respectivamente. En los límites de kr pequeño:

$$\left\{ \begin{array}{l} j_l(kr) \rightarrow (kr)^l / (2l+1)!! \\ n_l(kr) \rightarrow -(2l-1)!! / (kr)^{l+1} \end{array} \right\} kr \rightarrow 0 \quad (3.18)$$

y para las formas asintóticas:

$$\left\{ \begin{array}{l} j_l(kr) \rightarrow \frac{\text{sen}(kr+l\pi/2)}{kr} \\ n_l(kr) \rightarrow \frac{\text{cos}(kr-l\pi/2)}{kr} \end{array} \right\} kr \rightarrow \infty \quad (3.19)$$

Se puede concluir que en el origen sólo $j_l(kr)$ es regular mientras que ambas $j_l(kr)$ y $n_l(kr)$ son regulares en el infinito.

En el futuro se escribirán las expresiones explícitamente para el caso de energía cinética positiva k^2 . Este es el rango de estados continuos no ligados.

Si se tiene en cuenta la solución en la región intersticial entonces se consigue la siguiente onda parcial:

$$\Psi_L(E, k, \mathbf{r}) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \left\{ \begin{array}{ll} \Psi_l(E, r) & r \leq S_{MT} \\ k[n_l(k, r) - \cot(n_l)j_l(kr)] & r \geq S_{MT} \end{array} \right. \quad (3.20)$$

que está formada igualando la solución de la región intersticial (la cola) y la solución dentro de la esfera *muffin-tin* en el límite de la esfera. Como la ecuación de Schrödinger es de segundo orden, $\Psi_L(E, k, \mathbf{r})$ es una solución de la ecuación 3.14 a la energía E en todo el espacio, siempre que $\Psi_l(E, S_{MT})$

y la constante de integración $\cot(n_l)$ se escojan de tal manera que la onda parcial sea continua y diferenciable en todo el espacio. Esto requiere que:

$$\cot(n_l(E, k)) = \frac{n_l(kr)}{j_l(kr)} \cdot \frac{D_l(E) - krn'_l(kr)/n_l(kr)}{D_l(E) - krj'_l(kr)/j_l(kr)} \Big|_{r=S_{MT}} \quad (3.21)$$

donde $D_l(E)$ es una derivada logarítmica. La forma asintótica de la onda parcial es:

$$\Psi_l(E, k, r) \propto -\frac{\text{sen}(kr + n_l(kr) - l\pi/2)}{r\text{sen}(n_l)} \quad (3.22)$$

Esto muestra que la solución en el límite de r grandes puede ser visto como una onda esférica del espacio libre con un corrimiento de fase n_l debido al potencial *muffin-tin*.

3.2.4.3. Los orbitales *Muffin-Tin*

Los orbitales *Muffin-Tin* se introdujeron por Andersen [106] para obtener funciones base que sean aproximadamente independientes de la energía, razonablemente localizadas y normalizables para todos los valores de k^2 . Esto se logra parcialmente añadiendo una función esférica de Bessel que cancele la parte divergente de $\Psi_l(E, r)$ y simultáneamente reduzca la dependencia energética y potencial de las colas dadas por la ecuación 3.13.

Los orbitales *Muffin-Tin* son por tanto:

$$\chi_L(E, k, r) = i^l Y_l^m(\hat{r}) \begin{cases} \Psi_l(E, r) + kcot(n_l)j_l(kr) & r \leq S_{MT} \\ kn_l(k, r) & r \geq S_{MT} \end{cases} \quad (3.23)$$

Una característica importante de esta definición es que las funciones dentro del pozo son regulares en el origen y también la cola en el infinito.

Si el potencial cristalino se aproxima a un conjunto de pozos *Muffin-Tin* no solapados como en la ecuación 3.12, los orbitales *Muffin-Tin* dependientes de la energía (ver ecuación 3.23) pueden usarse en conjunción

con la cancelación de la cola (que requiere que las colas *Muffin-Tin*, es decir las regiones intersticiales, se cancelen unas a otras) para obtener las denominadas ecuaciones KKR, las cuales proporcionan soluciones exactas para la geometría de las *Muffin-Tin*. Computacionalmente sin embargo, son bastante ineficientes y es por tanto deseable desarrollar un método basado en el *Principio Variacional* y una serie de bases fijas eficientes computacionalmente, que conduzcan al problema de valores propios.

El LMTO es un método de bases fijas basado en el Principio Variacional. Sin embargo, para utilizar los orbitales *Muffin-Tin* en un Proceso Variacional deben ser independientes de la energía, para que la ecuación de valores propios sea lineal con la energía, y ortogonal a los estados internos, para que los valores propios converjan a valores no internos.

En el método KKR se utiliza la destrucción de la cola, pero dentro de este método se utiliza la combinación lineal de orbitales *Muffin-Tin* conjuntamente con el principio variacional. Así se tiene un problema de valores propios y se pueden añadir a los potenciales perturbaciones de tipo no *Muffin-Tin*. Entonces se obtiene la matriz de la combinación lineal de orbitales *Muffin-Tin* (LCMTO). Si entonces se aplica ASA, se obtiene la matriz utilizada en el método TB-LMTO.

3.2.4.4. El Principio Variacional

El *Principio Variacional* [107, 108] proporciona el punto de partida para casi todos los métodos que pretenden encontrar una solución aproximada a la ecuación de Schrödinger, por medio de este principio el valor esperado de un Hamiltoniano, H , se calcula utilizando la verdadera función de onda del estado fundamental Ψ_0 . Por consiguiente, una estimación precisa de la energía puede obtenerse usando una función de onda menos precisa. Se puede indicar como sigue:

El valor esperado de un Hamiltoniano, H , calculado utilizando una función de onda prueba, Ψ_T , nunca es menor en valor que la energía del estado fundamental real, ε_0 , la cual es el valor esperado de H calculado utilizando la función de onda del estado fundamental real, Ψ_0 .

Esto significa que el valor real de ε_0 está ligado por:

$$\varepsilon_0 \leq \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (3.24)$$

Obviamente esto es extremadamente valioso porque significa que es siempre posible encontrar un límite superior para la energía del estado fundamental.

También es posible utilizar métodos variacionales para estudiar estados excitados, pero la potencia real de este principio recae en encontrar energías de estados fundamentales.

Los cálculos variacionales dependen de hacer una suposición físicamente plausible para la forma de las funciones de onda de los estados fundamentales, Ψ_T , del Hamiltoniano, H .

3.3. Cálculos en el sistema Fe-Al-Si

En la sección anterior se describió el código LMTO-ASA, en esta sección se describirá la entrada así como las aproximaciones utilizadas. Por medio de este código se han calculado el parámetro de red, la energía total, la densidad de estados (DOS) y el momento magnético de aleaciones Fe-Al-Si.

La entrada utilizada ha sido el número atómico, el grupo espacial o la posición de cada átomo en la red (en el caso de las estructuras desordenadas) y el parámetro de red. Como se ha explicado anteriormente, el programa usa estos datos para crear radios *muffin-tin* y expandirlos para formar esferas de Wigner-Seitz que rellenan todo el volumen.

ASA asume potenciales esféricos dentro de las esferas de Wigner-Seitz. Esta aproximación requiere que el volumen (V) de la celda unidad sea dividido en esferas atómicas constituyentes de Wigner-Seitz con radios tal que la suma de las esferas ocupe todo el volumen.

Para obtener el momento magnético de la aleación se ha usado la parametrización de von Barth y Hedin [109] para la aproximación de densidad de spin local (LDA), la cual es una buena aproximación para estos cálculos [96]. Notar que otras aproximaciones, como la aproximación del gradiente generalizado (GGA), han sido satisfactoriamente utilizadas para estudiar aleaciones intermetálicas parecidas [110]. Sin embargo, esta aproximación ha fallado en reproducir el estado fundamental en el sistema FeAl [111].

Se ha utilizado el método de integración del Tetraedro [106, 112] para resolver la densidad de estados y una malla de puntos k de $16 \times 16 \times 16$. Para una buena descripción de la densidad de estados, es mejor utilizar un número grande de puntos k para que se obtengan todos los detalles, sin embargo el tiempo computacional también debe tenerse en cuenta. La estructura $D0_3$ ha sido construida siguiendo Schmidt y Binder [42].

Se han realizado los cálculos para sistemas no polarizados y sistemas con polarización de spin. Primero se obtuvo la convergencia para los cálculos no polarizados y después se dividieron los momentos y los potenciales en dos, uno para cada spin y se realizaron los cálculos de nuevo para estos nuevos valores. Merece la pena mencionar que en la mayoría de las estructuras estudiadas los cálculos con polarización de spin presentan una energía menor, y por tanto se puede decir que este sistema es magnético para la mayoría de los sistemas estudiados.

Estos cálculos se realizaron para diferentes parámetros de red, después, se ajustaron los resultados obtenidos con la ecuación de estados de Murnaghan [113], de este modo se puede calcular el parámetro de red en equilibrio de la estructura en cuestión.

3.4. Resultados y Discusión

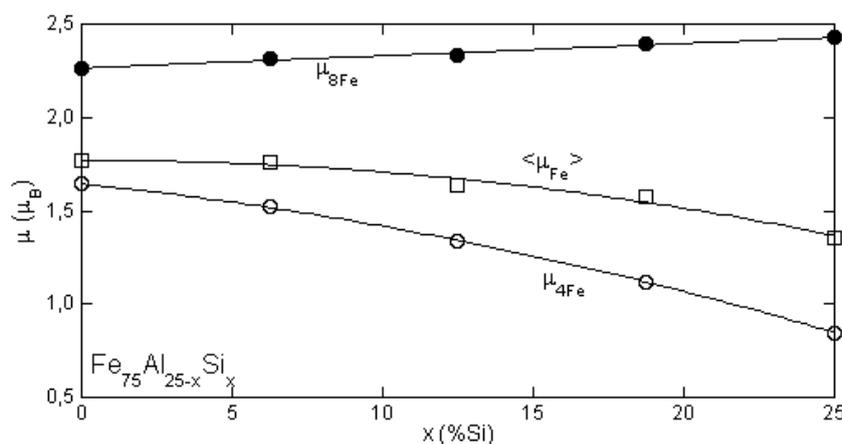


Figura 3.1: (\square) Momento magnético medio, y momento magnético de las posiciones (\bullet) 8Fe y (\circ) 4Fe con la sustitución de Al/Si.

Para empezar se va a comprobar la calidad de los cálculos teóricos, para ello se van a comparar los resultados obtenidos para la aleación $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ con los datos experimentales existentes [114, 115]. A continuación, se va a estudiar la influencia del contenido en Fe mediante el estudio de la composición $Fe_{68,75}Al_{31,25-x}Si_x$.

La figura 3.1 muestra el descenso del momento magnético medio con la sustitución de Al/Si calculado teniendo en cuenta el parámetro de red en equilibrio de las aleaciones. También muestra el momento magnético de las dos posiciones de Fe inequivalentes, 8Fe representa los átomos de Fe rodeados por ocho átomos de Fe y su momento magnético aumenta con la sustitución Al/Si. 4Fe representa los átomos de Fe rodeados por cuatro átomos de Fe y su momento magnético disminuye con la sustitución Al/Si.

El momento magnético medio sigue el mismo comportamiento que los átomos 4Fe, porque en la estructura $D0_3$, el 66.7% de los átomos de Fe están en la posición 4Fe. Los experimentos de espectroscopía Mössbauer [114] también mencionan tendencias de aumento y disminución de los campos hiperfinos de los átomos 8Fe y 4Fe respectivamente para la aleación

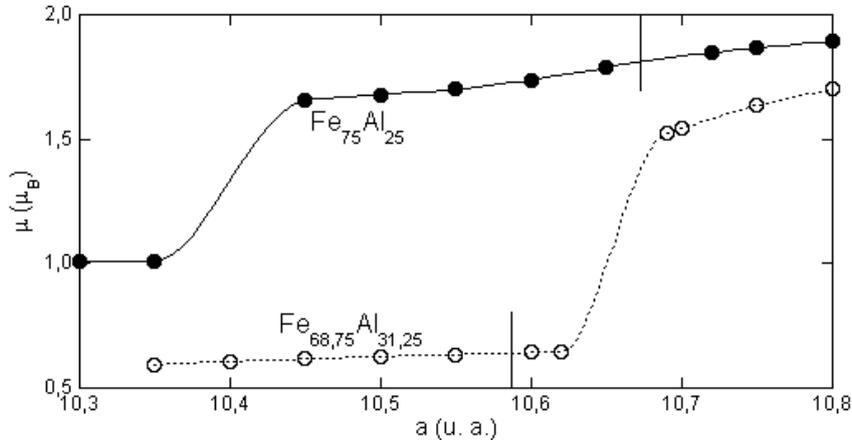


Figura 3.2: Dos ejemplos de la transición desde el estado de bajo spin al estado de alto spin. La línea continua muestra la transición del $Fe_{75}Al_{25}$ y una línea vertical que la corta muestra el parámetro de red de equilibrio para esta composición. La línea discontinua muestra la transición para el $Fe_{68,75}Al_{31,25}$ y la línea vertical que la corta muestra su parámetro de red de equilibrio.

$Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, aunque las pendientes no coinciden con las obtenidas para los momentos magnéticos.

En lo que concierne a los parámetros de red, el LDA subestima el parámetro de red en equilibrio [96], sin embargo el descenso del parámetro de red obtenido con la sustitución de Al/Si es lineal y con una pendiente muy similar al presentado por Cowdery y Kayser [115]. La figura 3.2 muestra la evolución del momento magnético con el parámetro de red para la aleación $Fe_{75}Al_{25}$. Se observa una clara transición (salto) entre los estados de alto y bajo spin. Este mismo salto se observa para todas las composiciones estudiadas $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ (estructura $D0_3$). Además, los cálculos muestran que el estado de equilibrio es el de alto spin independientemente de la concentración de Si. Para las aleaciones $Fe_{75}Al_{25}$ y $Fe_{50}Al_{50}$ se han obtenido teóricamente transiciones magnéticas similares [97, 116].

Los comportamientos observados en las figuras 3.1 y 3.2 pueden explicarse mediante la densidad de estados. La figura 3.3 muestra la densidad de estados total para tres concentraciones diferentes en el parámetro de red en equilibrio.

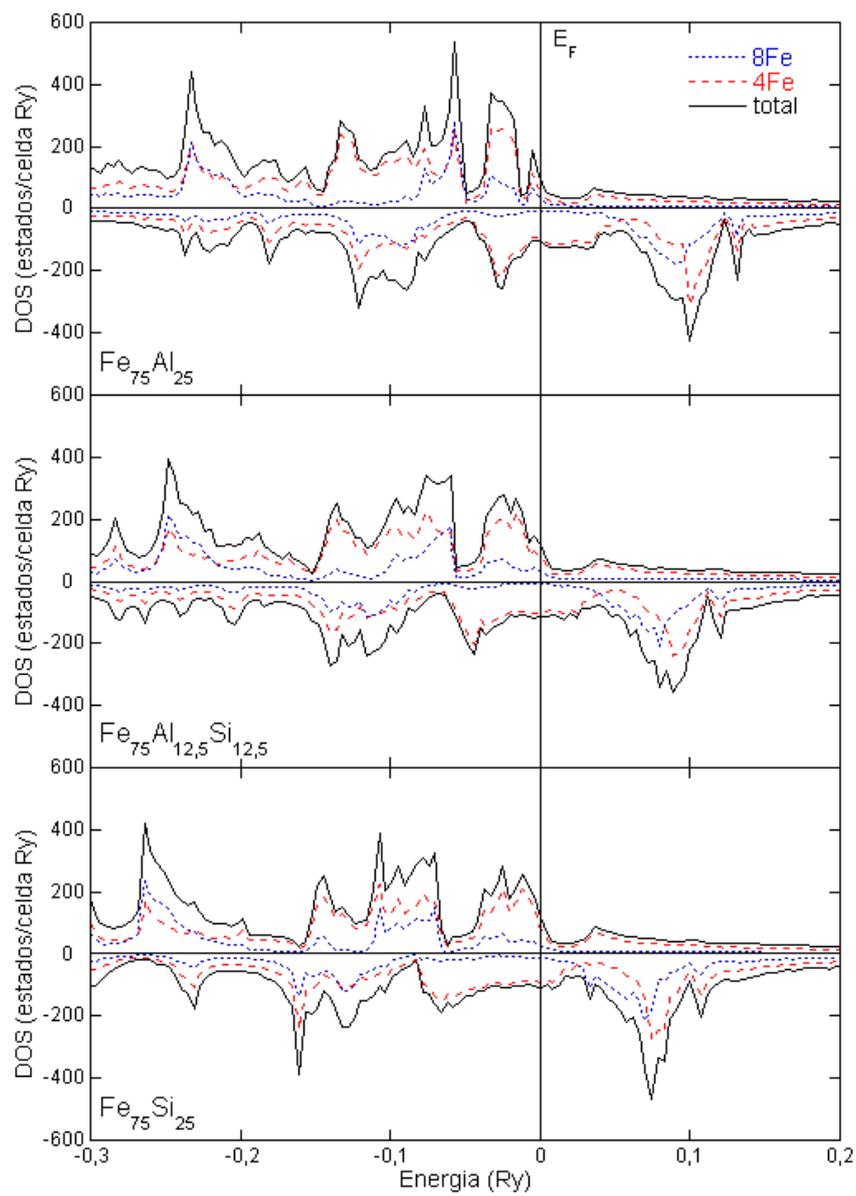


Figura 3.3: Densidad de estados total y parcial.

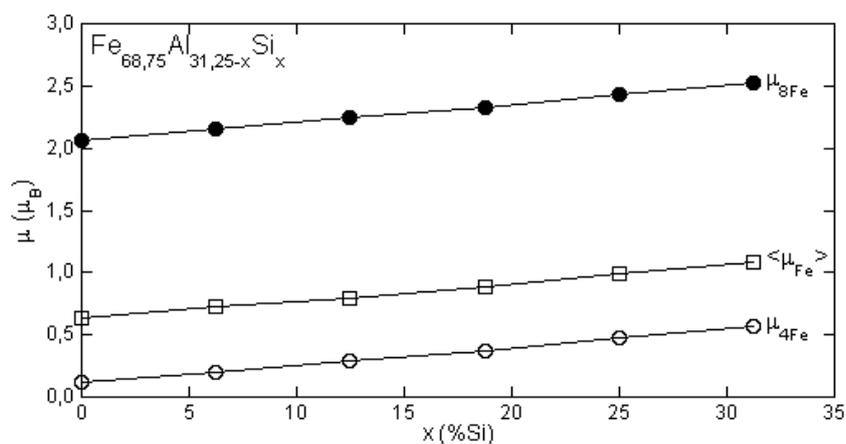


Figura 3.4: (\square) Momento magnético medio y momento magnético de las posiciones (\bullet) $8Fe$ ($8Fe$ como primeros vecinos) y (\circ) $4Fe$ ($4Fe$ como primeros vecinos) con la sustitución de Al/Si .

Al aumentar la concentración de Si , la forma de las subbandas de spin mayoritario cambia.

Para el $Fe_{75}Al_{25}$, aparecen dos picos en la vecindad del nivel de Fermi (E_F), pero estos picos se convierten en uno cuando se sustituye el Al por Si . En lo que concierne a la ocupación de la subbanda de spin mayoritario, no varía prácticamente. En ausencia de Si , el pico principal está prácticamente lleno en el nivel de Fermi y continua lleno al añadir Si . Sin embargo, la subbanda de spin minoritario varía. Con el aumento de la sustitución de Si , tiene lugar una transferencia de carga a la subbanda de spin minoritario. El Si tiene un electrón más que el Al , y por tanto, la sustitución de Al/Si promueve una mayor transferencia de carga a los átomos de Fe . Los cálculos indican que la transferencia de carga está dirigida a la subbanda de spin minoritario. Por consiguiente, la diferencia entre las subbandas mayoritaria y minoritaria disminuye, provocando el descenso del momento magnético.

La figura 3.3 muestra también la densidad de estados parcial de los átomos $8Fe$ y $4Fe$. El $4Fe$ sigue el mismo comportamiento mostrado por la densidad de estados total. La densidad de estados parcial de los átomos $8Fe$, cuyo momento magnético aumenta lentamente, muestra cambios muy pequeños

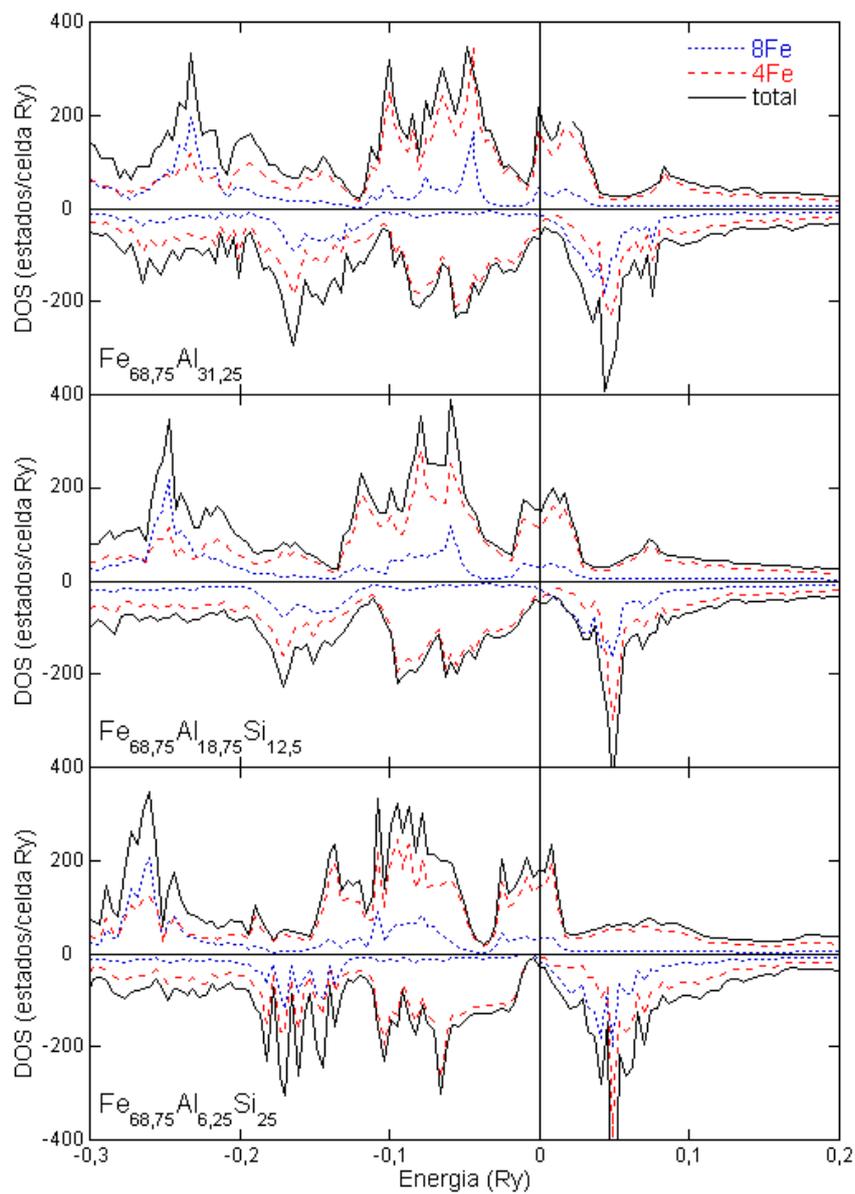


Figura 3.5: Densidad de estados total y parcial.

con la sustitución de Al/Si. Esto indica que la transferencia de carga con la sustitución de Al/Si va principalmente al subbanda de spin minoritario. Esto es lo esperado porque los átomos 4Fe son los que están rodeados por átomos de Al o Si. Este es también el comportamiento de la densidad de estados total ya que el 66.67% de los átomos de Fe son de este tipo.

En las figuras 3.2, 3.4 y 3.5 se representan los resultados de los cálculos realizados para las aleaciones $Fe_{68,75}Al_{31,25-x}Si_x$. La figura 3.4 muestra la evolución del momento magnético con el aumento de la concentración de Si. El comportamiento es completamente diferente al observado para aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$. El momento magnético aumenta con la sustitución de Al/Si. Los resultados muestran que la evolución del momento magnético con el parámetro de red de la serie de aleaciones $Fe_{68,75}Al_{31,25-x}Si_x$ es muy parecida a la observada en $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ (ver figura 3.2). La figura 3.2 también muestra una transición magnética (salto) del estado de alto a bajo spin. Sin embargo, mientras que el estado de equilibrio del $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ es un estado de alto spin, el estado de equilibrio del $Fe_{68,75}Al_{31,25-x}Si_x$ es uno de bajo spin. La figura 3.5 muestra la evolución de la densidad de estados del $Fe_{68,75}Al_{31,25-x}Si_x$ con la sustitución de Si. La subbanda de spin mayoritario, al contrario de lo que ocurre en la aleación anterior, varía con la sustitución de Al/Si. El aumento de la concentración de Si promueve una mayor transferencia de carga a la subbanda de spin mayoritario, mientras que la subbanda de spin minoritario permanece en un mínimo de la densidad de estados (independiente de la concentración de Si). El efecto neto es un leve aumento del momento magnético con el incremento del contenido en Si.

3.4.1. Comparación entre TBLMTO y VASP

Por último se van a comparar los resultados obtenidos para estas aleaciones mediante los métodos TBLMTO [117] y VASP [118]. Hasta ahora los cálculos realizados para estudiar estas aleaciones se han basado en el

TBLMTO, y los resultados obtenidos han sido muy útiles para dar una idea de la tendencia general del magnetismo de estas aleaciones [96]. Hoy en día el programa VASP, con una amplia elección de potenciales, se utiliza habitualmente y por esto se han realizado algunas pruebas con este método para ver qué resultados se pueden obtener. Este último método consume más tiempo, lo cual es una desventaja al realizar cálculos de superceldas; sin embargo, permite introducir vacantes así como relajación de iones de una manera sencilla lo cual puede ser útil para el estudio de estas aleaciones.

Los cálculos de primeros principios de estructura electrónica del tipo densidad funcional se han realizado usando TBLMTO y VASP. El método VASP se ha utilizado con un *projector-augmented wave potential* (PAW) y la energía de intercambio-correlación se ha tratado en una aproximación de gradiente generalizado (Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE)) [119]. Se ha elegido una energía límite de onda plana de 500 eV. Las integraciones de la zona de Brillouin se han realizado utilizando un esquema de Monkhorst y Pack [120] y puntos k de 11x11x11. Para el desorden, se ha utilizado una celda de 16 átomos, la cual da resultados preliminares para siguientes cálculos con mayores superceldas.

La tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos mediante estos métodos así como algunos datos experimentales de rayos X. Se puede ver claramente que con el método VASP se obtienen parámetros de red y momentos magnéticos mayores que con el método TB-LMTO, de acuerdo con el hecho de que el método LDA subestima el parámetro de red en el estado de equilibrio. Los resultados obtenidos con VASP son más cercanos a los valores experimentales.

Al comparar los valores del momento magnético por átomo de Fe dados en la Tabla 3.1 con los obtenidos en estudios experimentales [121, 122] para la aleación Fe-Al se observa que los cálculos electrónicos basados en aproximaciones de densidades no localizadas sobreestiman los momentos magnéticos, aunque dan mejores resultados para los parámetros de red.

Tabla 3.1: Comparación de los resultados de las series de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ y $Fe_{68.75}Al_{31.25-x}Si_x$ para cálculos realizados con TBLMTO y VASP y medidas experimentales de rayos X.

Composición	Estructura	TBLMTO		VASP		Experimental	
		a_0 (Å)	μ_{Fe} (μ_B)	a_0 (Å)	μ_{Fe} (μ_B)	a_0 (Å)	Si (%)
$Fe_{75}Al_{25}$	$D0_3$	5.65	1.77	5.75	2.01	5.79	0
	A2	-	-	5.82	2.20	5.82	
$Fe_{75}Al_{18.75}Si_{6.25}$	$D0_3$	5.62	1.76	5.71	1.93	5.75	7.5
	A2	-	-	5.75	2.15	5.77	
$Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$	$D0_3$	5.59	1.64	5.68	1.85	5.72	12.5
	A2	-	-	5.72	2.12	5.74	
$Fe_{75}Al_{6.25}Si_{18.75}$	$D0_3$	5.56	1.58	5.67	1.78	5.69	17.5
	A2	-	-	5.71	2.12	5.71	
$Fe_{75}Si_{25}$	$D0_3$	5.54	1.58	5.60	1.68	5.65	25
	A2	-	-	5.68	2.15	5.67	
$Fe_{68.75}Al_{31.25}$	$D0_3$	5.60	0.59	5.74	1.63	5.80	0
	A2	-	-	5.81	2.15	5.83	
$Fe_{68.75}Al_{25.2}Si_{6.3}$	$D0_3$	5.58	0.66	5.69	1.62	5.75	9
	A2	-	-	5.78	2.14	5.78	
$Fe_{68.75}Al_{18.9}Si_{12.6}$	$D0_3$	5.56	0.74	5.66	1.39	5.71	15
	A2	-	-	5.75	2.09	5.73	
$Fe_{68.75}Al_{12.6}Si_{18.9}$	$D0_3$	5.55	0.82	5.62	1.13	5.71	15
	A2	-	-	5.73	2.07	5.73	
$Fe_{68.75}Al_{6.3}Si_{25.2}$	$D0_3$	5.53	0.91	5.59	0.99	5.67	21
	A2	-	-	5.70	2.05	5.70	
$Fe_{68.75}Si_{31.25}$	$D0_3$	5.52	0.87	5.57	1.04	5.65	30
	A2	-	-	5.68	2.04	5.66	

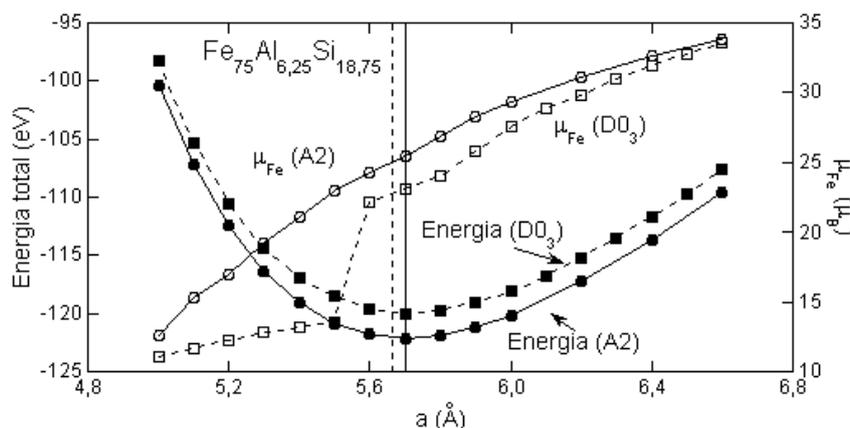


Figura 3.6: Energías totales y momentos magnéticos medios por átomo de Fe de las estructuras desordenada (A2) y ordenada (D0₃) para la composición $Fe_{75}Al_{6,25}Si_{18,75}$. Las líneas verticales indican las posiciones de equilibrio.

Para el $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ con una estructura D0₃, aunque, como se ha mencionado anteriormente, los valores del parámetro de red y el momento magnético son diferentes, la tendencia para esta composición y estructura es la misma en ambos métodos. Es decir, la adición de Si disminuye tanto el parámetro de red como el momento magnético, de acuerdo con el hecho de que el Si tiene un electrón más que el Al y, por tanto, la sustitución Al/Si promueve una mayor transferencia de carga a los átomos de Fe, y decrece sus momentos magnéticos. La evolución de los momentos magnéticos con el parámetro de red muestra una clara transición entre los estados de alto y bajo spin (ver figura 3.6).

Para el $Fe_{68,75}Al_{31,25-x}Si_x$ con estructura D0₃, aunque el aumento del momento magnético con el parámetro de red es similar al de la composición $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, tal y como se observaba en la figura 3.2 (es decir, el método VASP reproduce el mismo comportamiento que el TBLMTO), cuando se añade Si existe una diferencia entre los resultados obtenidos mediante VASP y TBLMTO. Con el método TBLMTO el momento magnético aumenta con la adición de Si (este aumento es muy lento), mientras que con VASP disminuye (ver Tabla 3.1). Esta disminución del momento magnético al aumentar

la concentración de Si también se produce para la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ mediante los dos métodos (ver Tabla 3.1). Como se menciona en [123] el efecto del volumen es muy importante en estas aleaciones, una ligera diferencia de volumen puede dar la diferencia entre estar en un estado de alto spin o un estado de bajo spin. Por consiguiente, es muy importante encontrar un método que dé el estado de equilibrio apropiado, porque una pequeña variación en el parámetro de red puede hacer que el momento magnético cambie en una gran cantidad, si se encuentra cerca del parámetro de red de transición. Ha de tenerse en cuenta que la precisión de la energía obtenida con estos códigos no es tan buena como la obtenida mediante métodos de potencial total [79, 80], los cuales darían mayor precisión al calcular la energía total y por tanto podrían ayudar al decidir acerca de la estabilidad del sistema.

En lo que concierne a la estructura $A2$ la tendencia observada para ambas series de composiciones $Fe_{68,75}Al_{31,25-x}Si_x$ y $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ es la misma que la del FeAl [96]: las estructuras desordenadas muestran mayores parámetros de red que las ordenadas, de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos para $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ y $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ (ver capítulo 5). Como se muestra en la figura 3.6 para la estructura desordenada $A2$, no se observa ningún salto en la evolución del momento magnético con el parámetro de red. Esta estructura favorece el estado de alto spin y para los parámetros de red estudiados, el parámetro de red en equilibrio está siempre en el estado de alto spin; por lo tanto, un aumento en el parámetro de red aumenta ligeramente el momento magnético, pero no se observan cambios significativos en la densidad de estados (ver figura 3.7). El parámetro de red debería reducirse sustancialmente para obtener momentos magnéticos bajos que sean característicos del estado de bajo spin.

El desorden tiene dos contribuciones diferentes; por un lado, el aumento del parámetro de red promueve una menor transferencia de carga y por tanto un mayor momento magnético y, por otro lado, la aparición de estructura

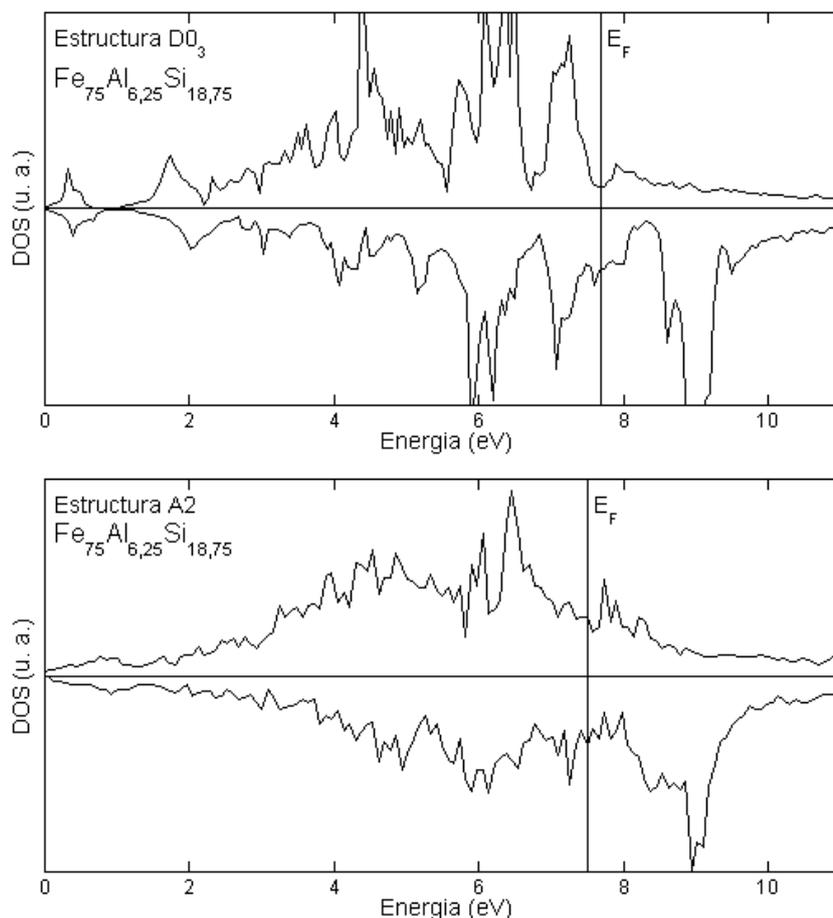


Figura 3.7: Densidad de estados para el parámetro de red de equilibrio de la aleación $Fe_{75}Al_{6,25}Si_{18,75}$ para las estructuras ordenada ($D0_3$) y desordenada ($A2$).

$A2$ produce una variación de la configuración de primeros vecinos dada por la distribución binomial (ver Tabla 2.1). Por consiguiente, hay una menor transferencia de carga y el momento magnético de los átomos de Fe aumenta. Estas dos razones hacen que el parámetro de red en equilibrio esté en la estructura desordenada $A2$ en el estado de alto spin y por tanto la sustitución de Al/Si no afecta significativamente al momento magnético como se muestra en la figura 3.6.

La figura 3.7 muestra la densidad de estados tanto para la estructura ordenada como para la desordenada. En la estructura ordenada, cerca del

nivel de Fermi, la subbanda de spin mayoritario muestra un gran pico que, para el parámetro de red en equilibrio, está lleno, como se ha discutido para las aleaciones FeAl [96]. Cuando la subbanda de spin mayoritario está llena la aleación está en un estado de alto spin y muestra un mayor momento magnético.

Con el aumento del parámetro de red, aparece una pequeña transferencia de carga de la subbanda minoritaria a la mayoritaria (esto es debido a la menor hibridación entre los átomos de Al/Si y Fe), lo que provoca que el momento magnético crezca regularmente. Para parámetros de red menores, la hibridación es mayor; este pico no se encuentra completamente lleno y la diferencia entre las subbandas de spin mayoritario y minoritario no es grande (estado magnético bajo). Es decir, una pequeña variación en el parámetro de red puede provocar un cambio del estado magnético alto al bajo. Por el contrario, la aleación desordenada no muestra una densidad de estados tan picuda, y el pico que se puede observar no está tan cercano al nivel de Fermi como se veía en la aleación ordenada; por consiguiente, ambas subbandas de spin mayoritario y minoritario no varían demasiado con la variación del parámetro de red.

3.5. Conclusiones

Se han realizado cálculos electrónicos autoconsistentes de estructura de bandas para las series $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ y $Fe_{68.75}Al_{31.25-x}Si_x$. Mediante los mismos se ha estudiado la influencia de la introducción de Si tanto en el parámetro de red y en el momento magnético de las correspondientes aleaciones binarias Fe-Al como en el desorden.

En el rango volumétrico estudiado las aleaciones ordenadas presentan una variación pronunciada (salto) del momento magnético al variar el parámetro de red. El parámetro de red en el que ocurre este salto depende de la concentración de Fe en la aleación. A parámetros de red menores que los correspondientes al salto la aleación está en un estado de bajo spin. Por

el contrario, en las aleaciones desordenadas no se observa este salto y las aleaciones se encuentran en un estado de alto spin.

Existe un acuerdo notable entre los valores de los parámetros de red calculados y los experimentales (ver capítulo 4) para la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

La introducción de Si en la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ produce una disminución del momento magnético medio. Sin embargo, el comportamiento de las dos posiciones inequivalentes del Fe es opuesto. La introducción de Si aumenta el momento magnético de la posición 8Fe y disminuye el de la posición 4Fe.

La densidad de estados de la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ indica que hay un aumento de la transferencia de carga al sustituir Al por Si y ésta se transfiere fundamentalmente a la subbanda de spin minoritario de las posiciones 4Fe, que es la que tiene como primeros vecinos átomos de Al/Si.

Los códigos TB-LMTO y VASP producen resultados similares en la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$. Sin embargo, en la serie $Fe_{68.75}Al_{31.25-x}Si_x$ los resultados no concuerdan debido a que el parámetro de red teórico se encuentra en el estado de alto spin para el código VASP y en el de bajo spin para el código TB-LMTO. Este hecho demuestra la importancia del parámetro de red en el estado magnético de estas aleaciones. Por tanto, es muy importante la correcta elección del código al estudiar estas propiedades.

Para las aleaciones desordenadas los cálculos indican que la elección del código no es tan crítica, ya que para el rango estudiado ambas aleaciones se encuentran en el estado de alto spin, independientemente del código empleado.

Los cálculos concluyen que el desorden aumenta el parámetro de red y la introducción de Si disminuye el parámetro de red tanto en las aleaciones ordenadas como desordenadas.

La sustitución de Si por Al produce la disminución del parámetro de red, que unido a que los átomos de Si tienen un electrón p más que los átomos

de Al, promueve el aumento de la transferencia de carga a los átomos de Fe, produciendo la disminución de su momento magnético.

Capítulo 4

Caracterización estructural y magnética de las aleaciones ordenadas

Las aleaciones Fe-Al y Fe-Si han sido ampliamente estudiadas a lo largo de las últimas décadas [124–127]. En particular, se ha prestado gran atención a las aleaciones Fe_3Al y Fe_3Si con estructura tipo $D0_3$ ordenada, así como a las mezclas entre ambas aleaciones [128–132]. El objetivo de estos trabajos, en un principio, fue estudiar la influencia de distintos átomos no magnéticos en el campo hiperfino de los núcleos de hierro, así como el papel de los primeros vecinos en la determinación del momento magnético de los átomos de hierro. El interés en estudiar las aleaciones ordenadas tipo $D0_3$ proviene de la ocupación de las posiciones preferenciales, observadas en primer término en aleaciones basadas en Fe_3Si [133]. Se puede pensar en esta estructura como compuesta por cuatro subredes interpenetrantes fcc originadas en las posiciones $(0, 0, 0)$, $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(1/2, 1/2, 1/2)$ y $(3/4, 3/4, 3/4)$, abreviadas respectivamente por A, B, C y D (ver figura 4.1). En la aleación Fe_3Si los átomos de hierro ocupan las posiciones A, B y C (las posiciones A y C son simétricas, y por tanto equivalentes) y los átomos de silicio la posición D.

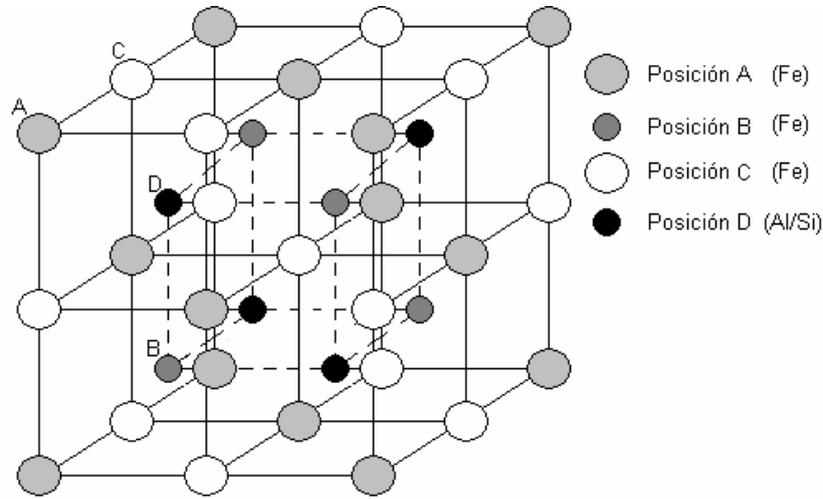


Figura 4.1: Posición de los átomos de la estructura $D0_3$.

Al introducir distintos metales de transición en sustitución de átomos de hierro en las aleaciones Fe_3Si , estos ocupan preferencialmente una de las dos posiciones inequivalentes del hierro (A ó B). Pickart et al. [133] concluyeron que mientras los átomos de V, Cr y Mn ocupan las posiciones B rodeándose de 8 átomos de Fe como primeros vecinos, el Co ocupa las posiciones A rodeándose de 4 átomos de Fe y 4 átomos de Si como primeros vecinos. Este efecto se puede explicar cualitativamente basándose en la estructura de bandas del Fe_3Si [62]. En cambio, de acuerdo con la teoría de bandas, la posición preferencial ocupada en la aleación Fe_3Al no resulta tan clara [134].

Al desviarse las aleaciones Fe-Si con defecto de Si de la composición estequiométrica Fe_3Si , el exceso de Fe reemplaza al Si en las posiciones D, como única alternativa. En cambio, en aleaciones con exceso de Si, existen varias posibles configuraciones. Es decir, el Si puede sustituir aleatoriamente a los átomos de Fe ocupando indistintamente posiciones A y B, o puede colocarse en una posición preferencial, tal y como ocurre con los metales de transición [133]. Según Arzhnikov et al. [61] los átomos de Si en exceso reemplazan aleatoriamente a los átomos de Fe evitando la formación de pares Si-Si como primeros vecinos. Por tanto, ocupan las posiciones B, evitando colocarse en posiciones A. De la misma forma, Dobrzynski et al. [135]

comprobaron mediante estudios de dispersión de neutrones de aleaciones $Fe_{3-x}Al_xSi$ que los átomos no ferrosos se colocan preferencialmente en la posición inequivalente B, con posibilidad de colocarse en posiciones A(C) no mayores al 1 % (error estadístico).

Por otro lado, al estudiar aleaciones Fe-Si no estequiométricas también se observan claramente, mediante espectroscopia Mössbauer, influencias de segundos y hasta terceros vecinos en los campos hiperfinos [61, 135–137]. En particular, Arita et al. [137] introdujeron una relación semiempírica entre los valores de los campos hiperfinos y el número de átomos de Si como primeros vecinos, considerando también la influencia de la configuración a segundos vecinos. Teniendo en cuenta el trabajo de Yelsukov et al. [138], en el que se considera que el campo hiperfino y el momento magnético de los átomos de Fe son proporcionales, se tiene que el momento magnético de los átomos de Fe de las aleaciones Fe-Si depende de la configuración de segundos y hasta terceros vecinos. En la introducción se ha tratado detenidamente el magnetismo de las aleaciones $Fe_{1-x}Al_x$, que es complejo, en particular para composiciones entorno a $Fe_{70}Al_{30}$. La adición de un elemento no ferroso como el Si, con un electron más que el Al puede servir para entender mejor este comportamiento. Razón por la cual es interesante el estudio de la adición de Si al Fe-Al.

Mientras que existen varios estudios tanto de tipo estructural como magnético de aleaciones FeAlSi para la concentración estequiométrica $D0_3$ no existen estudios sistemáticos de las otras dos series de aleaciones, que completen la influencia de la introducción de Si en todo el rango de concentraciones. En este capítulo se van a caracterizar estructural y magnéticamente las tres series de aleaciones ordenadas, comparando tanto la evolución de las propiedades con el aumento de la concentración de Si, como con la disminución de la concentración de Fe. Los resultados obtenidos se muestran en tres apartados, uno para cada serie de aleaciones. En el último apartado, se comparan las principales propiedades de cada serie hallando la evolución de las mismas con la disminución de la concentración de Fe.

4.1. $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$

4.1.1. Rayos X

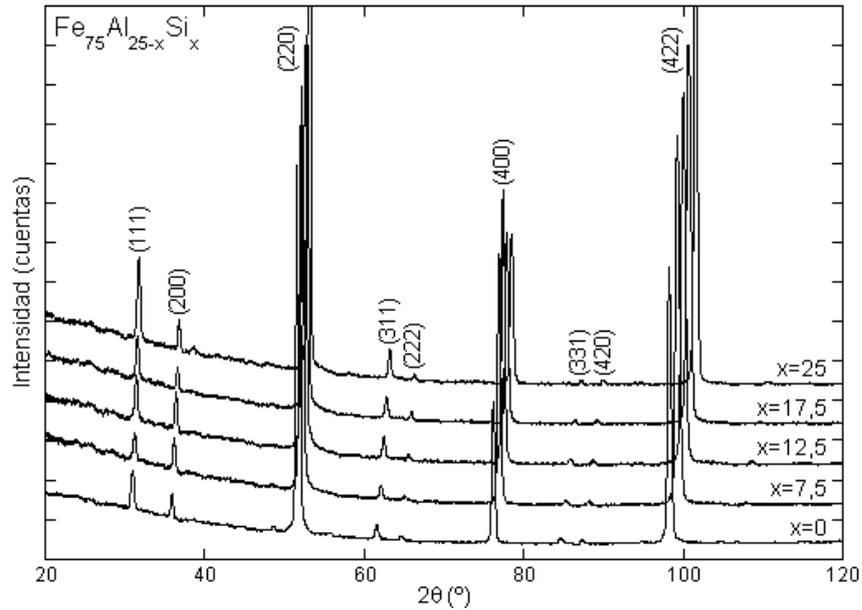


Figura 4.2: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

La figura 4.2 muestra los difractogramas de rayos X de las aleaciones ordenadas tomados a temperatura ambiente. Según lo observado, todas las muestras poseen una estructura $D0_3$, ya que son claramente apreciables las reflexiones de superestructura (111) y (311) características de esta estructura.

Los valores del parámetro de orden $S(111)$ de largo alcance de la estructura $D0_3$ (ver figura 4.3) indican que todas las aleaciones se hallan en un estado altamente ordenado. Aunque se observa que mientras los valores de las aleaciones binarias son prácticamente 1, las aleaciones ternarias poseen valores ligeramente inferiores, lo que indica que el grado de orden de las aleaciones ternarias es ligeramente inferior.

Por otro lado, la evolución de los difractogramas con el aumento de la concentración de Si muestra un desplazamiento de los picos hacia

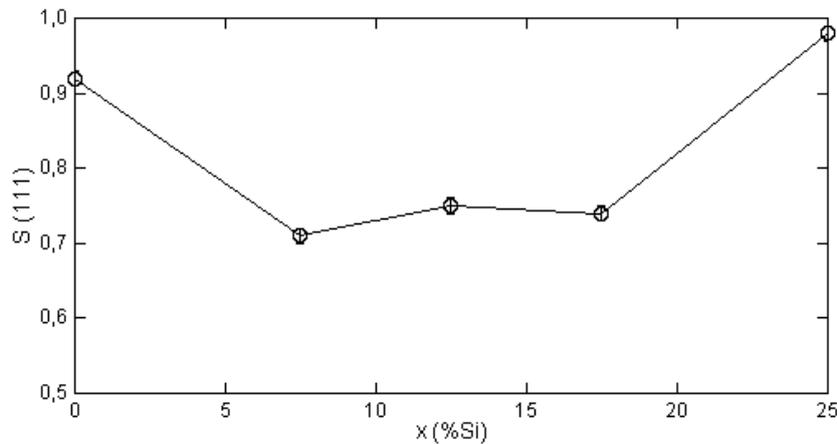


Figura 4.3: Parámetro de orden de largo alcance $S(111)$ frente al contenido de Si.

valores mayores de 2θ , más fácilmente observable a ángulos mayores. Este desplazamiento indica una disminución del parámetro de red con el incremento de la concentración de Si en las muestras. Esta disminución del parámetro de red también la obtuvieron Cowdery et al. [115] y la ajustaron mediante mínimos cuadrados como una función polinómica de tercer grado dependiente de la concentración. Esta curva es prácticamente lineal con una pequeña desviación negativa con respecto a la ley de Vegard [139], la cual propone una relación lineal entre el parámetro de red de una aleación y las concentraciones de los elementos que la forman.

La figura 4.4 muestra que los valores experimentales de los parámetros de red obtenidos de los ajustes de los difractogramas de rayos X son siempre ligeramente mayores (entre un 0.05% y un 0.07%) que los valores obtenidos por Cowdery et al. [115]. Este hecho puede ser un indicio de una pequeña falta de estequiometría en las aleaciones estudiadas con concentraciones de Fe ligeramente superiores al 75% o de una falta de orden completo. Si fuese debido únicamente a una falta de orden se debería observar que los parámetros de red de las aleaciones binarias coinciden con las de Cowdery, y sólo las ternarias serían mayores, dados los valores de $S(111)$ de la figura 4.3. En cambio, esta diferencia de parámetros de red es constante para todas las

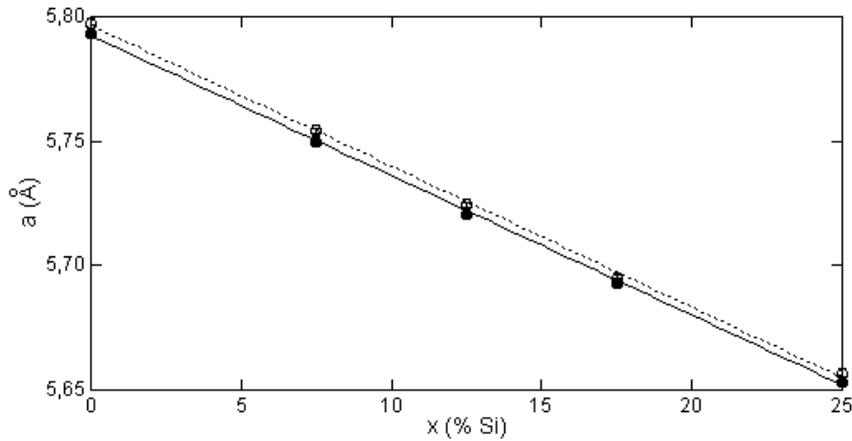


Figura 4.4: Comparación de los parámetros de red frente a concentración de Si, (\circ) valores experimentales, (\bullet) valores obtenidos de la función de Cowdery et al. [115].

concentraciones estudiadas, y ligeramente superior al error experimental de las medidas.

4.1.2. Espectroscopía Mossbauer

En la red ordenada estequiométrica ($Fe_{75}Si_{25}$), existen dos posiciones inequivalentes del hierro que tienen configuraciones atómicas diferentes. Una de las posiciones se denomina posición A y posee cuatro átomos de hierro y cuatro átomos de silicio como primeros vecinos y seis átomos de hierro como segundos vecinos. La segunda posición inequivalente es la posición B, la cual posee ocho átomos de hierro como primeros vecinos y seis átomos de silicio como segundos vecinos (ver figura 4.1).

Estudios previos [61, 124, 136] realizados mediante espectroscopía Mössbauer han encontrado dos subespectros con campos hiperfinos de valores cercanos a 20 T y 31 T. En estos estudios se relaciona la posición B, con mayor número de átomos de hierro como primeros vecinos, con el valor de mayor campo hiperfino, mientras que la posición A corresponde al valor de menor campo hiperfino. En este estudio los valores de los campos hiperfinos son 31.34 T y 20.11 T respectivamente, lo que concuerda con la bibliografía.

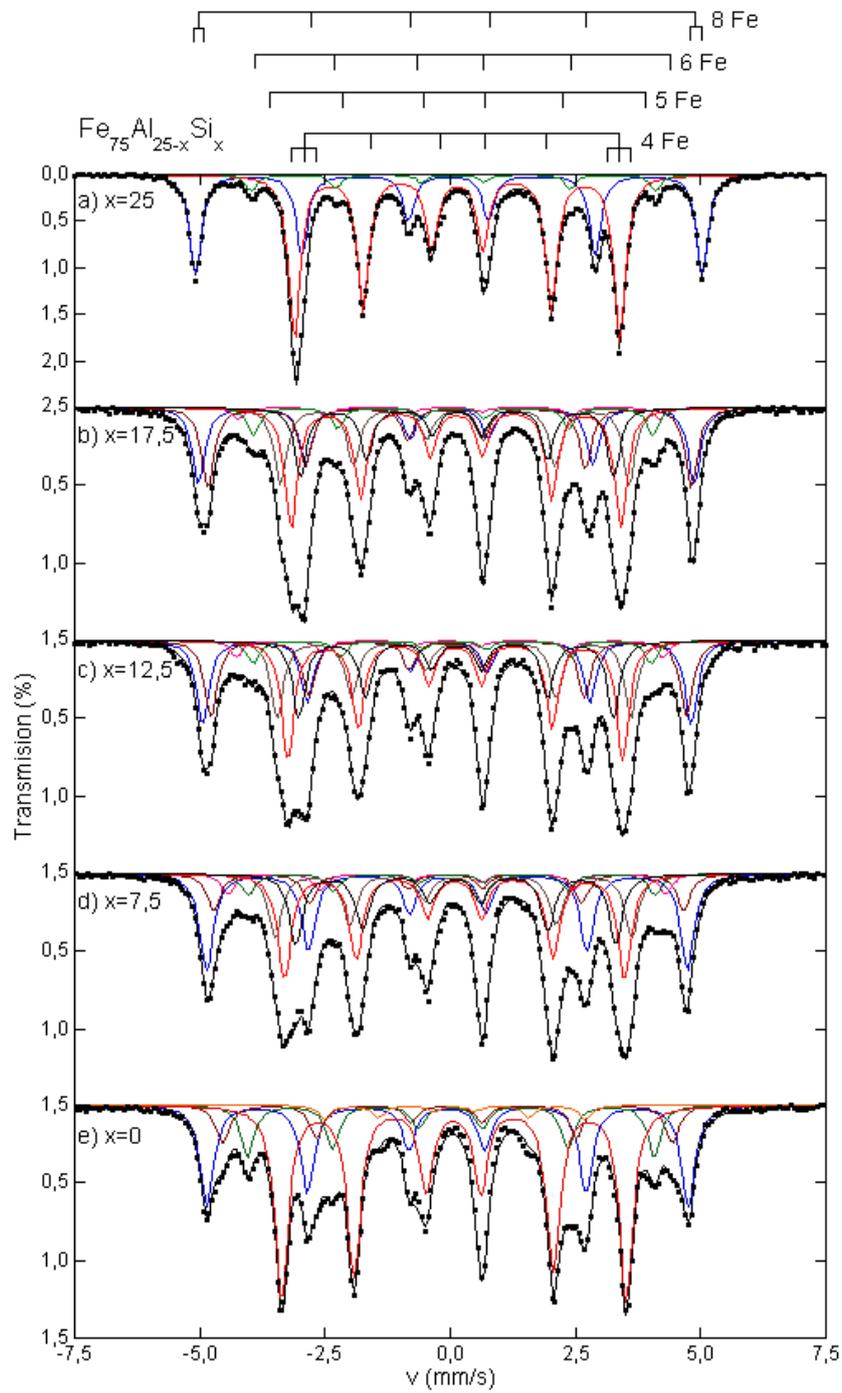


Figura 4.5: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, a) $Fe_{75}Si_{25}$, b) $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$, c) $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$, d) $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$, e) $Fe_{75}Al_{25}$ ordenadas.

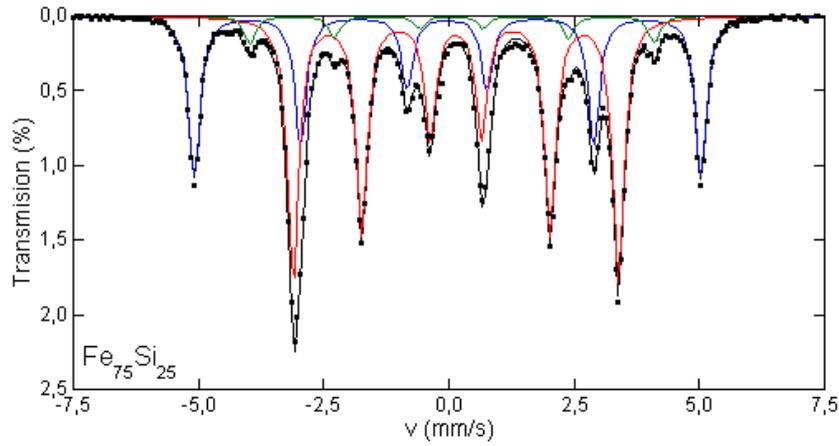


Figura 4.6: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ ordenada, ajustada con tres subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por 8Fe (azul), 5Fe (verde) y 4Fe (roja).

La figura 4.5 muestra los espectros Mössbauer de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ ordenadas, con sus respectivos ajustes. En la parte superior de la figura 4.5 se muestra la posición aproximada de los distintos sextetes.

El espectro de la figura 4.6 (aleación $Fe_{75}Si_{25}$) se ha ajustado con dos subespectros correspondientes a los átomos de Fe en las posiciones inequivalentes A y B, indicando que la aleación se encuentra en un estado altamente ordenado tal y como se observa en los difractogramas de rayos X. Sin embargo, aparece un débil subespectro adicional cuyo campo hiperfino se encuentra entre los dos valores mencionados anteriormente. Este sextete puede deberse a una falta de estequiometría y/o a una falta de orden completo, tal y como sugerían los parámetros de red obtenidos de los difractogramas de rayos X. Por otro lado, como el parámetro de orden de largo alcance S(111) de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ es prácticamente 1, este sextete debiera producirse fundamentalmente por una falta de estequiometría. Este subespectro adicional puede originarse en condiciones no estequiométricas en las cuales la concentración de Si sea menor que el 25 % atómico. Entonces, el exceso de Fe ocupa parte de las posiciones D correspondientes al Si, dando lugar a nuevas posiciones de Fe con más de 4 átomos de Fe como primeros

Tabla 4.1: Comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ ordenada (Area) con las probabilidades calculadas mediante la distribución binomial para distintas concentraciones de Fe. nFe es el número de átomos de Fe como primeros vecinos.

nFe	Area (%)	75.6 %Fe	75.7 %Fe	76.2 %Fe
8+7+6	35.2 ± 0.1	34.1	34.2	35.2
5	6.1 ± 0.1	5.9	6.8	10.9
4	58.7 ± 0.1	60.0	59.0	53.9

vecinos. Por consiguiente, aparecen subespectros con valores intermedios entre 20 T y 31 T, como es el caso de la figura 4.6. Las probabilidades de las distintas posiciones inequivalentes se calculan utilizando la distribución binomial correspondiente a la estructura $D0_3$ (ver capítulo 2).

Para comparar los resultados experimentales obtenidos de los ajustes Mössbauer con los valores obtenidos mediante el cálculo de probabilidades de la estructura $D0_3$ no estequiométrica se han calculado las probabilidades variando la concentración desde 0 hasta 50 % de Si en intervalos de 0.1 %. Según estos cálculos aparecen nuevas posiciones inequivalentes de átomos de Fe rodeados por 5, 6 y 7 átomos de Fe como primeros vecinos. Para valores cercanos a la estequiometría (75 % Fe) se tiene que las probabilidades de las posiciones 6Fe y 7Fe son menores del 1 % y por consiguiente es muy difícil distinguirlos en un espectro Mössbauer. Es por esto que sólo aparece un subespectro adicional correspondiente a 5Fe. Por otro lado, el campo hiperfino es 25.01 T, el cual está entre los valores de 25.4 T obtenido por Rixexker et al. [136] para una aleación de 75.5 % Fe y 24.8 T obtenido por Arita et al. [137] para una aleación de 76.7 % Fe.

En la Tabla 4.1 se comparan los valores de las áreas experimentales de los subespectros Mössbauer y las probabilidades teóricas para tres concentraciones cercanas al 75 % Fe. Para compararlos han de tenerse en cuenta los porcentajes teóricos de las posiciones 7Fe y 6Fe, los cuales han sido sumados a la probabilidad de la posición 8Fe. Se ha calculado así debido

Tabla 4.2: Comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ ordenada (Area) con las probabilidades calculadas mediante la distribución binomial para distintos porcentajes de estructura A2. nFe es el número de átomos de Fe como primeros vecinos.

nFe	Area (%)	5 %A2	14 %A2	29 %A2
8+7+6	35.2 ± 0.1	35.1	38.2	43.4
5	6.1 ± 0.1	1.0	2.9	6.0
4+3+2+1+0	58.7 ± 0.1	63.9	58.0	50.6

a que los valores de campos hiperfinos de las posiciones 7Fe (30.9 T) y 6Fe (28.3 T) (valores obtenidos mediante una relación semiempírica dada por Arita et al. [137]) son cercanos a los valores de la posición 8Fe. Esto implica que el subespectro correspondiente a la posición 8Fe englobará el área de los subespectros correspondientes a las posiciones 7Fe y 6Fe. De la Tabla 4.1 se observa que no existe ninguna concentración de Fe teórica cuyos resultados concuerden con los valores experimentales.

Una vez descartada la opción de que el sextete se deba únicamente a una falta de estequiometría se va a comprobar si se puede deber a una falta de orden estructural. Para ello, se calculan las probabilidades de la estructura ordenada $D0_3$ y de la estructura desordenada A2 estequiométricas (75 % atómico de Fe). Con estos valores para átomos de Fe rodeados por 0-8 átomos de Fe como primeros vecinos de las dos estructuras, se ha calculado una mezcla progresiva de las dos estructuras mediante la relación:

$$P(m) = (1 - x)P(m)_{D0_3} + xP(m)_{A2} \quad (4.1)$$

donde x es el tanto por ciento de la estructura A2 en la mezcla. La variación de x ha sido en intervalos de 0.1 %.

Debido a que la estructura A2 posee cierta probabilidad de que existan todas las posiciones atómicas al ser una solución sólida, en los valores teóricos aparece cierta probabilidad de que existan posiciones 3Fe, 2Fe, 1Fe y 0Fe.

Tabla 4.3: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ ordenada. B_{HF} (campo hiperfino), δ (desplazamiento isomérico), Δ (desdoblamiento cuadrupolar) y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada mediante la distribución binomial (P) de una aleación $Fe_{75.6}Si_{24.4}$ que posee un 97 % de estructura $D0_3$ y un 3 % de estructura $A2$. El desplazamiento isomérico viene dado respecto al Fe bcc.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
8+7+6	31.34 ± 0.01	0.079 ± 0.001	0.01 ± 0.01	35.2 ± 0.1	35.1
5	25.01 ± 0.03	0.170 ± 0.003	0.01 ± 0.01	6.1 ± 0.1	6.3
4+3+2+1+0	20.12 ± 0.01	0.249 ± 0.001	0.00 ± 0.01	58.7 ± 0.1	58.6

Aunque la suma de sus probabilidades no llega en ningún caso a ser del 3 %, y por consiguiente se suman al subespectro 4Fe, que es el de menor campo hiperfino de entre los observados en el espectro Mössbauer.

En la Tabla 4.2 se muestran los valores de los cálculos de probabilidad más cercanos a los experimentales y de nuevo no se consigue una buena correspondencia. Por tanto, la última opción que queda es que existan las dos contribuciones, es decir, que haya falta de estequiometría y cierto desorden.

A la hora de introducir ambos factores se calculan las probabilidades teóricas de cada posición inequivalente, de la estructura ordenada $D0_3$ y de la estructura desordenada $A2$ para cada concentración de Fe y se utiliza el mismo cálculo que el realizado para la mezcla de fases de la concentración estequiométrica. Se han construido de esta manera varias tablas desde 75 hasta 76 % atómico de Fe aumentando la concentración en intervalos de 0.1 % atómico de Fe. En esta ocasión se observa una gran correspondencia entre los cálculos de probabilidades y los valores experimentales (ver Tabla 4.3). Por lo que se concluye que el espectro de la figura 4.6 corresponde a una aleación de estequiometría $Fe_{75.6}Si_{24.4}$ con un 97 % de estructura $D0_3$ y un 3 % de estructura $A2$. Estos resultados corroboran que la muestra está altamente ordenada con un orden prácticamente perfecto. Asimismo, indican la capacidad de la espectroscopia Mössbauer para determinar la concentración y el grado de orden de estas aleaciones.

En las aleaciones ternarias $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ los espectros Mössbauer presentan sextetes adicionales tal y como se muestra en la parte superior de la figura 4.5. Todos estos espectros han sido ajustados con siete subespectros, los cuales pueden agruparse en cuatro bloques con distinto número de átomos de hierro como primeros vecinos. Estos bloques corresponden a las posiciones inequivalentes 4Fe, 5Fe, 6Fe y 8Fe. No ha sido posible distinguir en el espectro Mössbauer la posición 7Fe debido a dos hechos, el primero es que la probabilidad teórica de esta posición es menor del 2%, y la segunda es que el valor del campo hiperfino de esta posición es muy parecido a los valores de la posición 8Fe, por lo que está englobado dentro de dicha posición.

Debe tenerse en cuenta que ha sido necesario introducir un subespectro correspondiente a átomos de Fe rodeados por 6 átomos de Fe y 2 átomos de (Al/Si) como primeros vecinos. Este subespectro no aparecía en el espectro Mössbauer de la aleación binaria (ver figura 4.6). Teniendo en cuenta que la concentración de Al/Si debiera ser similar en todas las muestras, al haberlas preparado mediante el mismo método, esta nueva contribución no debiera ser causada por variaciones de composición sino por variaciones en el grado de orden. De hecho, esta nueva contribución aparece debido a un mayor porcentaje de estructura A2 que el obtenido para la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ de acuerdo con los valores del parámetro S(111) de la figura 4.3.

Para una mayor claridad, a partir de ahora se van a analizar los espectros Mössbauer de las aleaciones ternarias individualmente. En la figura 4.7 se observa que en el espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ ordenada las posiciones 5Fe y 6Fe se ajustan correctamente mediante un único subespectro, mientras que las posiciones 4Fe y 8Fe es necesario ajustarlas con un mayor número de subespectros. A continuación, se razonan las causas de esta multiplicidad de subespectros.

El primer bloque desdoblado corresponde a átomos de Fe con 8 átomos de Fe como primeros vecinos. A la hora de ajustar los espectros aparecen claramente al menos dos contribuciones. En la figura 4.7 se puede observar

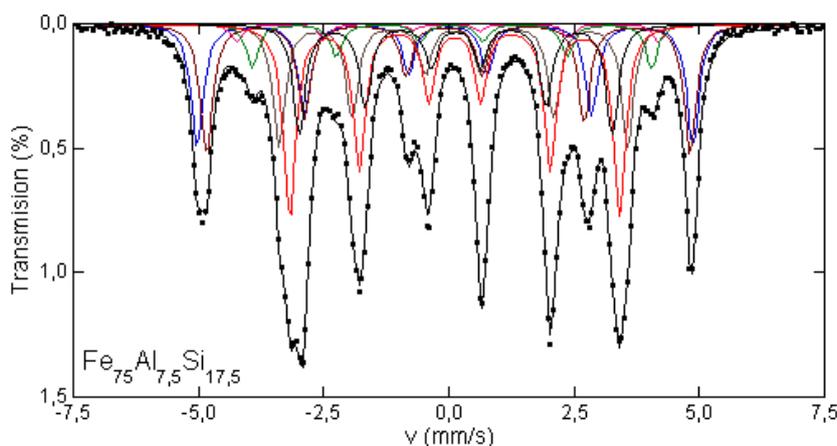


Figura 4.7: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$, ajustada con siete subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por $[8Fe1n+(1Al+5Si)2n]$ (azul), $[8Fe1n+(2Al+4Si)2n]$ (marrón), 6Fe (rosa), 5Fe (verde), $(4Fe+2Al+2Si)$ (gris), $(4Fe+1Al+3Si)$ (rojo) y $(4Fe+4Si)$ (negro).

que los picos más externos correspondientes a la posición 8Fe no son simétricos, ya que el de la derecha es más profundo y el de la izquierda es más ancho, este hecho es el que nos indica que deben existir al menos dos contribuciones a la posición 8Fe. Sin embargo, en este caso sólo hay átomos de Fe como primeros vecinos, por consiguiente, el efecto que se observa es debido a una contribución a segundos vecinos.

En el caso de la estructura $D0_3$ perfecta los segundos vecinos de la posición 8Fe son 6 átomos de Al/Si. Por otro lado, al tener en cuenta la falta de estequiometría encontrada en las muestras analizadas existe un exceso de átomos de Fe que se colocan en la posición D (ver figura 4.1) sustituyendo a átomos de Al/Si. Es decir, aparecen átomos de Fe como segundos vecinos de la posición 8Fe; las posibles configuraciones son $[6(Al,Si)]$, $[1Fe+5(Al,Si)]$, $[2Fe+4(Al,Si)]$, $[3Fe+3(Al,Si)]$, $[4Fe+2(Al,Si)]$, $[5Fe+1(Al,Si)]$ y 6Fe. Sin embargo, al observar la figura 4.6 en la que aparece el espectro Mössbauer correspondiente a la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ nominal ($Fe_{75.6}Si_{24.4}$ real) se puede ver que los picos más externos son simétricos, es decir, sólo aparece una contribución debida a 8Fe como primeros vecinos sin observarse las diferentes configuraciones de segundos vecinos. Por consiguiente, la falta de

Tabla 4.4: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)
81	30.66 ± 0.02	0.066 ± 0.002	-0.06 ± 0.01	16.5 ± 0.4
82	29.90 ± 0.02	0.060 ± 0.002	0.08 ± 0.01	17.6 ± 0.4
6	26.10 ± 0.05	0.08 ± 0.01	0.02 ± 0.01	2.5 ± 0.2
5	24.71 ± 0.03	0.170 ± 0.003	0.00 ± 0.01	5.9 ± 0.2
41	21.57 ± 0.02	0.199 ± 0.002	0.01 ± 0.01	16.5 ± 0.3
42	20.40 ± 0.02	0.230 ± 0.001	0.00 ± 0.01	26.1 ± 0.4
43	19.35 ± 0.02	0.250 ± 0.002	0.00 ± 0.01	14.9 ± 0.4

estequiometría no puede ser la causa del desdoblamiento de la posición 8Fe. Existe una segunda opción para explicar el desdoblamiento de los picos más externos relacionada con una diferente contribución de los átomos de Al y Si como segundos vecinos. Es decir, que la espectroscopía Mössbauer sea capaz de resolver las posibles configuraciones de Al/Si a segundos vecinos. En esta situación hay siete posibles configuraciones (6Al, [5Al+1Si], [4Al+2Si], [3Al+3Si], [2Al+4Si], [1Al+5Si] y 6Si). Considerando que la probabilidad binomial viene dada por:

$$P(m) = \binom{6}{m} x^m (1-x)^{6-m} \quad (4.2)$$

donde m es el número de átomos Si y x la relación de Si frente al número total de átomos no magnéticos ($x = 17.5/25$).

De este cálculo se consiguen las siguientes probabilidades: 0.7% 6Al, 1.0% (5Al+1Si), 5.9% (4Al+2Si), 18.5% (3Al+3Si), 32.4% (2Al+4Si), 30.2% (1Al+5Si) y 11.7% 6Si. De entre estas configuraciones en el espectro Mossbauer sólo se pueden distinguir las de mayor probabilidad, es decir, la posición 8Fe se desdobra en dos subespectros correspondientes a [8Fe1n+(2Al+4Si)2n], [8Fe1n+(1Al+5Si)2n] (donde 1n quiere decir primeros vecinos y 2n segundos vecinos). El desplazamiento isomérico en las dos

posiciones 8Fe es similar (ver Tabla 4.4) debido a que los átomos de Al/Si están colocados en las posiciones 8Fe como segundos vecinos. A la hora de distinguir cada posición se tiene en cuenta que los cálculos electrónicos realizados predicen que el momento magnético de la posición 8Fe es mayor en la aleación Fe_3Si que en la Fe_3Al (ver figura 3.1). Esto indica que la posición con mayor número de átomos de Si es la correspondiente al mayor campo hiperfino. Por tanto, el subespectro denominado 81 con 30.66 T corresponde a una posición inequivalente $[8Fe1n+(1Al+5Si)2n]$ y el subespectro 82 con 29.90 T corresponde a la posición inequivalente $[8Fe1n+(2Al+4Si)2n]$. Por último, en este caso tanto el campo hiperfino como el desplazamiento isomérico presentan la misma tendencia que los valores obtenidos por Lin et al. [114].

De una manera análoga se calcula el desdoblamiento de la posición 4Fe. Para esta posición existen diferentes configuraciones posibles de Al y Si, esta vez a primeros vecinos, que son $(4Fe+4Al)$, $(4Fe+3Al+1Si)$, $(4Fe+2Al+2Si)$, $(4Fe+1Al+3Si)$ y $(4Fe+4Si)$. Para un correcto ajuste de los espectros de las aleaciones ternarias se necesita incluir tres subespectros correspondientes a la posición 4Fe. Para estimar las distintas probabilidades debe usarse de nuevo el modelo de la distribución binomial:

$$P(m) = \binom{4}{m} x^m (1-x)^{4-m} \quad (4.3)$$

donde m es el número de átomos Si y x la relación de Si frente al número total de átomos no magnéticos ($x = 17.5/25$).

Para la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ las probabilidades de ocupación de las posiciones inequivalentes son 0.81 % $(4Fe+4Al)$, 7.56 % $(4Fe+3Al+1Si)$, 26.46 % $(4Fe+2Al+2Si)$, 41.16 % $(4Fe+1Al+3Si)$ y 24.01 % $(4Fe+4Si)$. Por tanto, las posiciones que aparecen en el espectro Mössbauer son las posiciones $(4Fe+3Al+1Si)$, $(4Fe+2Al+2Si)$ y $(4Fe+4Si)$. Para distinguir las posiciones se consideran los cálculos electrónicos, al igual que para la posición 8Fe. Según estos cálculos el momento magnético de la posición 4Fe es mayor

Tabla 4.5: Relación de posiciones inequivalentes del espectro de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ ordenada y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidad para una aleación con un 75.5 % Fe y un 93 % de estructura $D0_3$ y un 7 % de estructura $A2$.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
81	$[8Fe1n+(1Al+5Si)2n]$	16.5 ± 0.4	16.5
82	$[8Fe1n+(2Al+4Si)2n]$	17.6 ± 0.4	17.6
6	$[6Fe+2(Al/Si)1n]$	2.5 ± 0.2	2.3
5	$[5Fe+3(Al/Si)1n]$	5.9 ± 0.2	6.0
41	$[(4Fe+2Al+2Si)1n]$	16.5 ± 0.3	16.6
42	$[(4Fe+1Al+3Si)1n]$	26.1 ± 0.4	25.9
43	$[(4Fe+4Si)1n]$	14.9 ± 0.4	15.1

en la aleación Fe_3Al que en la Fe_3Si , y además el momento magnético medio sigue el mismo comportamiento. Este descenso del momento magnético al aumentar la concentración de Si viene producido por un aumento de la transferencia de carga hacia la subbanda de spin minoritario que disminuye la diferencia de los niveles de ocupación entre las subbandas. Por consiguiente, al aumentar la transferencia de carga a los átomos de Fe se produce un incremento del blindaje de los electrones de tipo s, con lo que el desplazamiento isomérico se vuelve más positivo respecto al Fe bcc al aumentar la concentración de Si. Debido a estos hechos podemos relacionar el subespectro con mayor campo hiperfino y menor desplazamiento isomérico con la posición inequivalente $(4Fe+2Al+2Si)$. Y, por el contrario, el subespectro con menor campo hiperfino y mayor desplazamiento isomérico está relacionado con la posición $(4Fe+0Al+4Si)$.

La Tabla 4.5 da una relación entre los subespectros ajustados y sus posiciones inequivalentes. Además en esta tabla se pueden comparar las áreas experimentales de los subespectros y las probabilidades de una aleación $Fe_{75.5}(Al, Si)_{24.5}$ con un 93 % de estructura $D0_3$ y un 7 % de estructura $A2$. Esto corrobora que la falta de estequiometría de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ no es mayor que la del $Fe_{75}Si_{25}$ nominal, sino un 0.1 % más cercana a

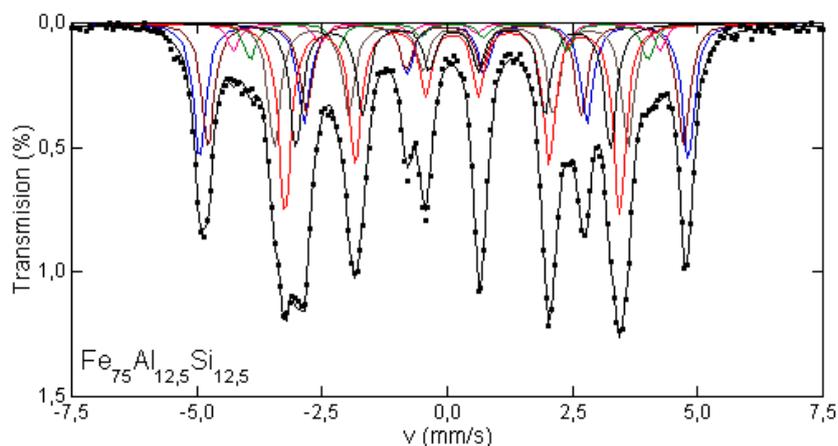


Figura 4.8: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$, ajustada con siete subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por $[8Fe1n+(3Al+3Si)2n]$ (azul), $[8Fe1n+(4Al+2Si)2n]$ (marrón), $6Fe$ (rosa), $5Fe$ (verde), $(4Fe+3Al+1Si)$ (gris), $(4Fe+2Al+4Si)$ (rojo) y $(4Fe+1Al+3Si)$ (negro).

la estequiométrica, mientras que es el porcentaje de estructura $A2$ el que provoca la aparición del subespectro correspondiente a $6Fe$, tal y como indicaban los valores del parámetro de orden de largo alcance $S(111)$ (ver figura 4.3). Sin embargo, un 7% de estructura $A2$ sigue siendo un valor bastante bajo, por lo que se puede considerar que la muestra está ordenada.

La figura 4.8 muestra el espectro Mössbauer ajustado de la aleación $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ mediante siete subespectros del mismo modo que la aleación anterior. Es decir, dos subespectros para la posición $8Fe$, un subespectro para las posiciones $6Fe$ y $5Fe$ y tres subespectros para la posición $4Fe$. Los subespectros de la posición $4Fe$ se resuelven mediante la ecuación 4.3 con $x = 12.5/25$ y se obtienen los siguientes porcentajes; 6.25% ($4Fe+4Al$), 25% ($4Fe+3Al+1Si$), 37.5% ($4Fe+2Al+2Si$), 25% ($4Fe+1Al+3Si$) y 6.25% ($4Fe+4Si$). Con lo que para la posición $4Fe$ los subespectros corresponden a las posiciones ($4Fe+3Al+1Si$), ($4Fe+2Al+2Si$) y ($4Fe+1Al+3Si$). Al introducir mayor número de átomos de Al las posiciones inequivalentes con mayores probabilidades son posiciones con mayor número de átomos de Al como primeros vecinos. También se observa que al ser $x = 0.5$ las

Tabla 4.6: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)
81	30.21 ± 0.03	0.061 ± 0.002	-0.03 ± 0.01	17.8 ± 0.5
82	29.41 ± 0.02	0.061 ± 0.002	0.04 ± 0.01	16.3 ± 0.5
6	26.38 ± 0.05	0.069 ± 0.005	0.07 ± 0.01	3.6 ± 0.2
5	24.61 ± 0.05	0.178 ± 0.005	-0.06 ± 0.01	4.9 ± 0.2
41	21.88 ± 0.02	0.187 ± 0.002	0.00 ± 0.01	16.2 ± 0.4
42	20.71 ± 0.02	0.212 ± 0.001	0.00 ± 0.01	24.9 ± 0.5
43	19.44 ± 0.02	0.235 ± 0.002	-0.01 ± 0.01	16.3 ± 0.4

Tabla 4.7: Relación de posiciones inequivalentes del espectro de la aleación $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ ordenada y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidad para una aleación con un 75.3 % Fe y un 89 % de estructura DO_3 y un 11 % de estructura A2.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
81	$[8Fe1n+(3Al+3Si)2n]$	17.8 ± 0.5	17.7
82	$[8Fe1n+(4Al+2Si)2n]$	16.3 ± 0.5	16.3
6	$[6Fe+2(Al/Si)1n]$	3.6 ± 0.2	3.5
5	$[5Fe+3(Al/Si)1n]$	4.9 ± 0.2	5.0
41	$[(4Fe+3Al+1Si)1n]$	16.2 ± 0.4	16.4
42	$[(4Fe+2Al+2Si)1n]$	24.9 ± 0.5	24.7
43	$[(4Fe+1Al+3Si)1n]$	16.3 ± 0.4	16.4

probabilidades son simétricas, por lo que las áreas de los subespectros 41 y 43 deben ser idénticas, tal y como indica la Tabla 4.6.

Por otro lado, al resolver la ecuación 4.2 de la distribución binomial para la posición 8Fe resulta que los porcentajes de las probabilidades también son simétricos: 1.56 % 6Al, 9.37 % (5Al+1Si), 23.44 % (4Al+2Si), 31.25 % (3Al+3Si), 23.44 % (2Al+4Si), 9.37 % (1Al+5Si) y 1.56 % 6Si. Sin embargo, la figura 4.8 se ha ajustado únicamente con dos subespectros, en vez de tres, que es lo que señala el cálculo de probabilidades. Este efecto se

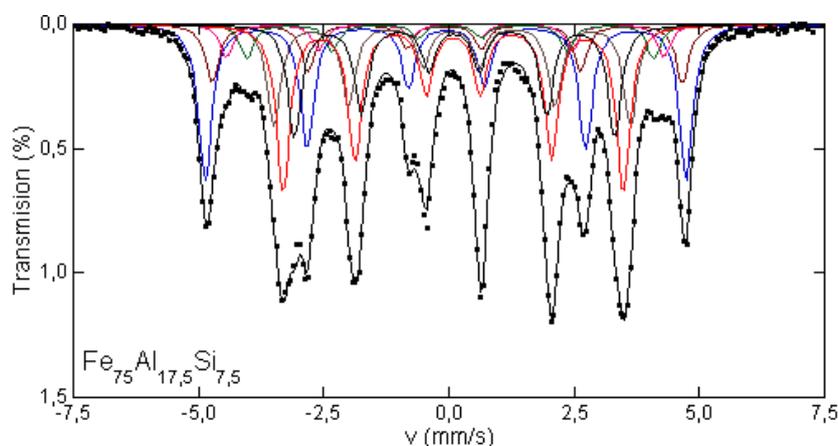


Figura 4.9: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$, ajustada con siete subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por $[8Fe1n+(5Al+1Si)2n]$ (azul), $[8Fe1n+6Al2n]$ (marrón), $6Fe$ (rosa), $5Fe$ (verde), $(4Fe+4Al)$ (gris), $(4Fe+3Al+1Si)$ (rojo) y $(4Fe+2Al+2Si)$ (negro).

explica por la influencia de la posición inequivalente $7Fe$. Si se considera que el subespectro $7Fe$ posee un campo hiperfino similar al de la posición $[8Fe1n+(4Al+2Si)2n]$, que en este caso es de 29.41 T, a la hora de comparar las áreas experimentales con los cálculos de probabilidad habrá que sumar la probabilidad de la posición $7Fe$ a la de la posición $[8Fe1n+(4Al+2Si)2n]$ (En la Tabla 4.7 esta posición corresponde a la suma de las dos). Esto provoca que la posición $[8Fe1n+(2Al+4Si)2n]$ tenga una probabilidad mayor que la posición $[8Fe1n+(2Al+4Si)2n]$, y que además sea similar a la de la posición de mayor probabilidad $[8Fe1n+(3Al+3Si)2n]$, explicando que en el espectro Mössbauer de la figura 4.8 aparezcan sólo dos subespectros de áreas similares. Si se realizan los cálculos teniendo en cuenta lo anterior se obtiene un gran acuerdo entre los valores experimentales y los probabilísticos (ver Tabla 4.7) para una concentración de un 75.3% de Fe y un 11% de estructura A2. Como ocurría para la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ ha aumentado el porcentaje de estructura A2 con respecto a la aleación binaria $Fe_{75}Si_{25}$.

La figura 4.9 muestra el espectro Mössbauer de la última de las aleaciones ternarias estudiadas $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$, al igual que en los anteriores casos se ha ajustado con siete subespectros. A la hora de ajustar este espectro llama

Tabla 4.8: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)
81	29.75 ± 0.01	0.054 ± 0.001	-0.01 ± 0.01	23.4 ± 0.5
82	29.10 ± 0.01	0.049 ± 0.004	0.06 ± 0.01	9.0 ± 0.5
6	27.06 ± 0.04	0.041 ± 0.004	-0.01 ± 0.01	4.9 ± 0.2
5	25.17 ± 0.03	0.134 ± 0.003	0.01 ± 0.01	5.2 ± 0.1
41	22.05 ± 0.03	0.170 ± 0.002	0.01 ± 0.01	15.2 ± 0.5
42	21.03 ± 0.02	0.198 ± 0.001	0.00 ± 0.01	25.4 ± 0.5
43	19.79 ± 0.02	0.217 ± 0.001	0.01 ± 0.01	16.9 ± 0.4

Tabla 4.9: Relación de posiciones inequivalentes del espectro de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ ordenada y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidad para una aleación con un 75.4 % Fe y un 92 % de estructura $D0_3$ y un 8 % de estructura A2.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
81	8Fe 1n + (5Al+1Si) 2n	23.4 ± 0.5	23.3
82	8Fe 1n + 6Al 2n	9.0 ± 0.5	9.1
6	6Fe+2(Al/Si) 1n	4.9 ± 0.2	4.8
5	5Fe+3(Al/Si) 1n	5.2 ± 0.1	5.3
41	4Fe+4Al 1n	15.2 ± 0.5	15.1
42	4Fe+3Al+1Si 1n	25.4 ± 0.5	25.8
43	4Fe+2Al+2Si 1n	16.9 ± 0.5	16.6

la atención el aumento del área de la posición 6Fe con respecto a las otras dos aleaciones ternarias. Este área es del orden de un 5 % (ver Tabla 4.8), mientras que en los ajustes anteriores no llegaba al 4 %. Para obtener este valor con los cálculos probabilísticos es necesario sumar las probabilidades de las posiciones 6Fe y 7Fe. En los cálculos electrónicos se observa que el momento magnético de la posición 8Fe disminuye, mientras que el de la posición 4Fe aumenta al disminuir el contenido de Si. La evolución de los campos hiperfinos al disminuir el contenido de Si es similar, disminuyen los campos hiperfinos de la posición 8Fe y aumentan los campos hiperfinos de

las posiciones 6Fe, 5Fe y 4Fe. Esta aproximación entre los valores de las posiciones 8Fe y la posición 6Fe hace que la posición 7Fe esté englobada dentro del área de la posición 6Fe en lugar de en la posición 8Fe.

Este mismo hecho, la disminución de los campos hiperfinos al aumentar la concentración de Al, provoca que el ajuste de las posiciones 8Fe no sea el de mayor probabilidad, tal y como ocurría en los casos anteriores. De hecho, si se tienen en cuenta los valores probabilísticos 11.7% 6Al, 30.2% (5Al+1Si), 32.4% (4Al+2Si), 18.5% (3Al+3Si), 5.9% (2Al+4Si), 1.0% (1Al+5Si) y 0.7% 6Si, los espectros se deberían ajustar con las posiciones $[8\text{Fe}1\text{n}+(5\text{Al}+1\text{Si})2\text{n}]$ y $[8\text{Fe}1\text{n}+(4\text{Al}+2\text{Si})2\text{n}]$, que son las de mayor probabilidad, en cambio no es posible ajustar los picos más externos de la figura 4.9 con dos subespectros de áreas similares. En su lugar se consigue un subespectro de gran área y otro 2.6 veces menor. Al comparar estos ajustes con los cálculos probabilísticos aparece una gran correspondencia con las posiciones $[8\text{Fe}1\text{n}+(5\text{Al}+1\text{Si})2\text{n}]$ para el grande y $[8\text{Fe}1\text{n}+6\text{Al}2\text{n}]$ para el pequeño, cuya relación es de 2.58 (ver Tabla 4.9). El ajuste realizado para la aleación $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{17.5}\text{Si}_{7.5}$ corresponde a un 75.4% Fe con un 92% de estructura $D0_3$ y un 8% de estructura $A2$.

El espectro Mössbauer de la última aleación estudiada de la series $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25-x}\text{Si}_x$ se muestra en la figura 4.10 y corresponde a la aleación binaria $\text{Fe}_{75}\text{Al}_{25}$. Al igual que la aleación $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{25}$, se debería poder ajustar con dos subespectros debidos a las posiciones 8Fe y 4Fe. Sin embargo, esto no es posible y el mínimo número de subespectros necesarios para un buen ajuste es cinco. De entre los cinco subespectros hay uno que no había aparecido hasta ahora, con un campo hiperfino de 16.07 T (ver Tabla 4.10). Este valor es el menor aparecido hasta el momento, por lo que debe corresponder a una posición con menos de 4 átomos de Fe como primeros vecinos. En particular, se debe a una posición inequivalente con 3 átomos de Fe como primeros vecinos. Por un lado, la aparición del subespectro 3Fe con un 3.5% de área implica que no pueden existir simultáneamente una falta de estequiometría

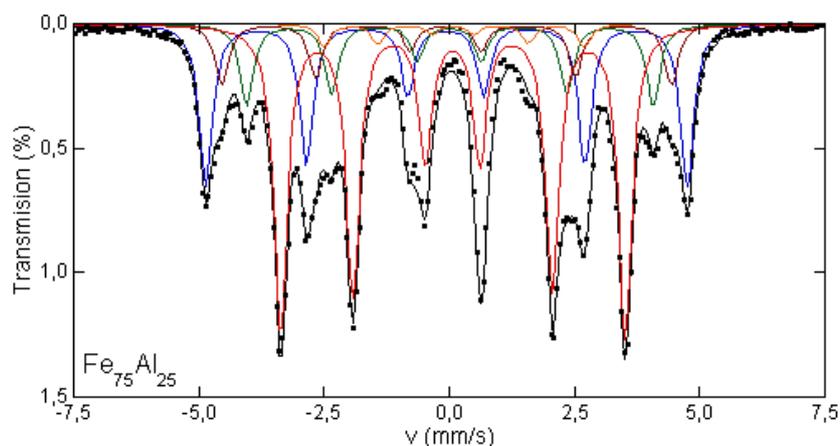


Figura 4.10: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Al_{25}$, ajustada con cinco subspectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por $[8Fe1n+6Al2n]$ (azul), $[8Fe1n+(5Al+1Si)2n]$ (marrón), 5Fe (verde), 4Fe (rojo) y 3Fe (naranja).

correspondiente a un exceso de Fe y presencia de estructura $A2$, como se observa de la Tabla 4.11 porque la máxima contribución de este subspectro no llega al 1%. Por consiguiente, para que exista presencia de estas dos estructuras ($D0_3$ y $A2$) esta aleación debería tener un defecto de Fe. Aunque esta opción tampoco da una buena relación entre áreas experimentales y probabilidades debido a que las probabilidades de las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe tendrían contribuciones apreciables (ver Tabla 4.11). Por lo tanto, si los resultados no concuerdan con un exceso ni con un defecto de Fe combinado con estructura $A2$, debe considerarse la existencia de alguna otra estructura presente que promueva la aparición de esta posición inequivalente. De acuerdo con el diagrama de fases del FeAl [14] la única estructura posible para esta concentración es la $B2$.

Por otro lado, también se ha ajustado el espectro de la figura 4.10 con dos subspectros correspondientes a la posición 8Fe. Al ser una aleación binaria, es decir, como átomo no magnético sólo existe Al, este desdoblamiento de la posición 8Fe no puede ser causado por la distinción entre átomos de Al y átomos de Si como segundos vecinos tal y como ocurría con las aleaciones ternarias. Por consiguiente, lo más lógico sería pensar que es un efecto de

Tabla 4.10: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)
81	29.75 ± 0.01	0.049 ± 0.001	0.02 ± 0.01	25.3 ± 0.1
82	27.80 ± 0.02	0.049 ± 0.002	0.02 ± 0.01	9.6 ± 0.1
5	25.14 ± 0.01	0.117 ± 0.001	0.01 ± 0.01	12.9 ± 0.1
4	21.31 ± 0.01	0.181 ± 0.001	0.01 ± 0.01	48.7 ± 0.1
3	16.07 ± 0.03	0.197 ± 0.005	0.03 ± 0.01	3.5 ± 0.1

Tabla 4.11: Probabilidades de cada posición inequivalente para distintas concentraciones de Fe conteniendo distinta relación entre estructuras $D0_3/A2$.

nFe	76.3 %Fe 100 % $D0_3$ +0 %A2	75 %Fe 70 % $D0_3$ +30 %A2	74.7 %Fe 73 % $D0_3$ +27 %A2
8	34.8	26.3	26.8
7	0.1	8.0	7.1
6	1.6	9.4	8.4
5	14.3	6.2	5.7
4	49.2	49.3	49.0
3+2+1+0	0	0.8	3.1

Tabla 4.12: Relación de posiciones inequivalentes del espectro de la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ ordenada y comparación del área experimental (Area) con los cálculos de probabilidad para una aleación con un 73.9 % Fe y un 84 % de estructura $D0_3$ y un 16 % de estructura B2.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
81	[8Fe1n+6Al2n]	25.3 ± 0.1	25.2
82	[8Fe1n+(1Fe+5Al)2n]	9.6 ± 0.1	9.7
5	[(5Fe+3Al)1n]	12.9 ± 0.1	12.9
4	[(4Fe+4Al)1n]	48.7 ± 0.1	48.9
3	[(3Fe+5Al)1n]	3.5 ± 0.1	3.3

Tabla 4.13: Resumen de las posiciones inequivalentes obtenidas de los espectros Mössbauer de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ ordenadas e intensidades obtenidas mediante la distribución binomial.

Aleación	Posiciones inequivalentes	Intensidades experimentales	Intensidades teóricas
$Fe_{75}Si_{25}$ 75.6 %Fe 97 %D0 ₃ +3 %A2	[8Fe1n+6Si2n] [(5Fe+3Si)1n] [(4Fe+4Si)1n]	35.2 ± 0.1 6.1 ± 0.1 58.7 ± 0.1	35.1 6.3 58.6
$Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ 75.5 %Fe 93 %D0 ₃ +7 %A2	[8Fe1n+(1Al+5Si)2n] [8Fe1n+(2Al+4Si)2n] [(6Fe+2(Al/Si))1n] [(5Fe+3(Al/Si))1n] [(4Fe+2Al+2Si)1n] [(4Fe+1Al+3Si)1n] [(4Fe+4Si)1n]	16.5 ± 0.4 17.6 ± 0.4 2.5 ± 0.2 5.9 ± 0.2 16.5 ± 0.3 26.1 ± 0.4 14.9 ± 0.4	16.5 17.6 2.3 6.0 16.6 25.9 15.1
$Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ 75.3 %Fe 89 %D0 ₃ +11 %A2	[8Fe1n+(3Al+3Si)2n] [8Fe1n+(4Al+2Si)2n] [(6Fe+2(Al/Si))1n] [(5Fe+3(Al/Si))1n] [(4Fe+3Al+1Si)1n] [(4Fe+2Al+2Si)1n] [(4Fe+1Al+3Si)1n]	17.8 ± 0.5 16.3 ± 0.5 3.6 ± 0.2 4.9 ± 0.2 16.2 ± 0.4 24.9 ± 0.5 16.3 ± 0.4	17.7 16.3 3.5 5.0 16.4 24.7 16.4
$Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ 75.4 %Fe 92 %D0 ₃ +8 %A2	[8Fe1n+(5Al+1Si)2n] [8Fe1n+6Al2n] [(6Fe+2(Al/Si))1n] [(5Fe+3(Al/Si))1n] [(4Fe+3Al+1Si)1n] [(4Fe+2Al+2Si)1n] [(4Fe+1Al+3Si)1n]	23.4 ± 0.5 9.0 ± 0.5 4.9 ± 0.2 5.2 ± 0.1 15.2 ± 0.5 25.4 ± 0.5 16.9 ± 0.4	23.3 9.1 4.8 5.3 15.1 25.8 16.6
$Fe_{75}Al_{25}$ 76.1 %Fe 84 %D0 ₃ +16 %B2	[(8Fe)1n] [(6Fe+2Al)1n] [(5Fe+3Al)1n] [(4Fe+4Al)1n] [(3Fe+5Al)1n]	25.3 ± 0.1 9.6 ± 0.1 12.9 ± 0.1 48.7 ± 0.1 3.5 ± 0.1	25.2 9.7 12.9 48.9 3.3

la presencia de átomos de Fe como segundos vecinos. En las aleaciones ternarias la falta de estequiometría era demasiado pequeña para distinguir un efecto de este tipo, por lo tanto su presencia indica una mayor falta de estequiometría. Es decir, el espectro Mössbauer de la figura 4.10 indica tanto la presencia de estructura $B2$ como un mayor defecto de Fe que en las aleaciones anteriores. Teniendo en cuenta estos últimos factores se produce un gran acuerdo entre los valores experimentales y las probabilidades para un defecto de un 73.9 % Fe con un 84 % de estructura $D0_3$ y un 16 % de estructura $B2$ (ver Tabla 4.12).

Finalmente, la Tabla 4.13 ofrece una comparación entre los valores de las intensidades experimentales obtenidos de las áreas de los subespectros Mössbauer y las intensidades teóricas obtenidas mediante cálculos probabilísticos para cada una de las distintas posiciones inequivalentes. De estos datos se extrae la composición y el desorden para cada una de las aleaciones.

4.1.3. Medidas magnéticas

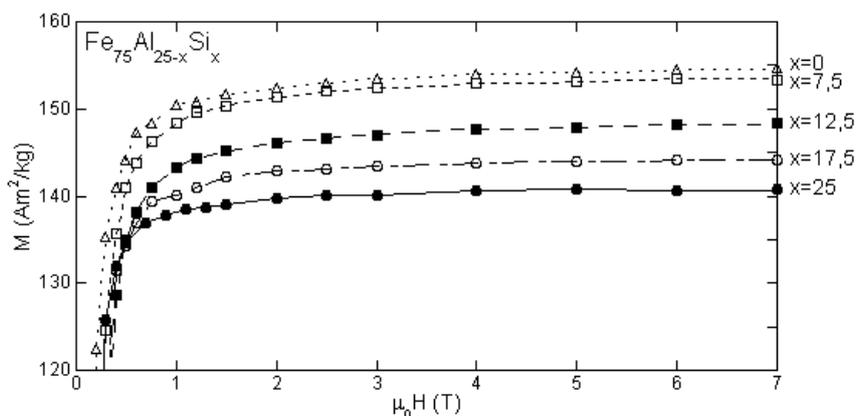


Figura 4.11: Ciclos $M(H)$ de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

La figura 4.11 presenta las medidas de imanación realizadas a temperatura ambiente en las muestras de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ frente al campo aplicado. Estas medidas muestran que a 7 T todas las aleaciones han alcanzado la saturación y que la imanación de saturación disminuye linealmente al aumentar la concentración de Si (ver figura 4.12c).

4.1.4. Discusión

La figura 4.12 muestra la evolución del momento magnético teórico, el campo hiperfino y la imanación de saturación frente a la concentración de Si. Tanto el momento magnético medio como el campo hiperfino medio (cuadrados blancos) disminuyen con el aumento de la concentración de Si. Asimismo, la imanación presenta el mismo comportamiento. Los cálculos electrónicos muestran que el momento magnético de la posición 8Fe (círculos negros) aumenta mientras que el de la posición 4Fe (círculos blancos) disminuye con la concentración de Si, de acuerdo con los resultados de los campos hiperfinos obtenidos mediante la espectroscopía Mössbauer. El hecho de que tanto el momento magnético medio como el campo hiperfino medio evolucionen como los parámetros de la posición 4Fe es debido a que en la estructura DO_3 perfecta el 67% de los átomos de Fe ocupan las posiciones 4Fe, mientras que sólo el 33% ocupa las posiciones 8Fe.

Aunque las pendientes de los distintos parámetros son distintas se observa el mismo comportamiento en todos ellos. Según los cálculos electrónicos, al tener el Si un electrón más que el Al el incremento de la concentración de Si promueve una mayor transferencia de carga a la subbanda de spin minoritario de los átomos de Fe. Esto produce una disminución de la diferencia en la ocupación de los estados entre las subbandas, provocando un descenso del momento magnético. Además, esta transferencia de carga influye principalmente en los átomos de Fe en posiciones 4Fe, que son los que están rodeados por átomos no magnéticos, mientras que en los átomos de Fe en la posición 8Fe rodeados únicamente por átomos de Fe como primeros vecinos la influencia es menor. Este mismo comportamiento fue encontrado por Mou-Ching Lin et al. [114]. Estos autores realizaron un estudio sobre la serie estequiométrica $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ sin diferenciar el Al del Si, ya que ajustaron los espectros Mössbauer únicamente con dos subespectros correspondientes a la situación ideal debido a la dificultad de los ajustes de las aleaciones ternarias. Concluyeron que al aumentar la concentración de Si el campo

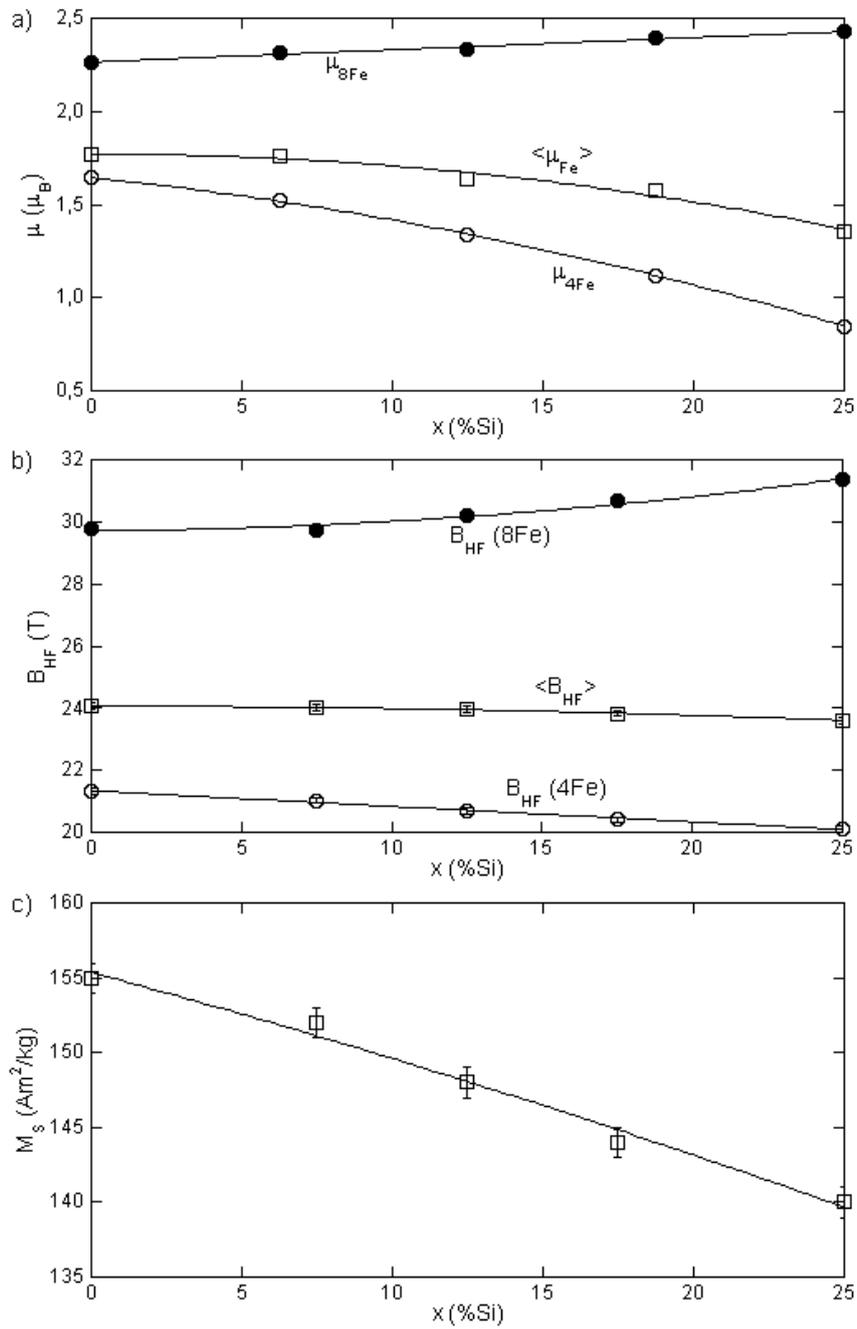


Figura 4.12: a) Momentos magnéticos obtenidos mediante cálculos electrónicos, b) Campos hiperfinos y c) Imanación de saturación frente a la concentración de Si en las aleaciones intermetálicas $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

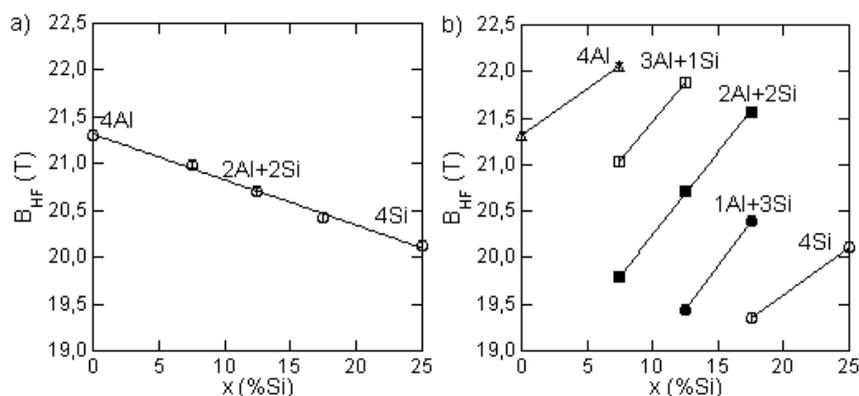


Figura 4.13: Campo hiperfino medio (a) y de las cinco posiciones inequivalentes con 4 átomos de Fe como primeros vecinos frente a la concentración de Si (b).

hiperfino de la posición inequivalente 8Fe aumentaba mientras que el de la posición 4Fe disminuía. Sin embargo, también mencionaron que estos resultados no estaban de acuerdo con los de ^{57}Fe NMR spin-echo [20], en los que el campo hiperfino de ambas posiciones aumentaba.

La figura 4.13b (figura 4.14b) indica claramente que en cada posición inequivalente 4Fe (4Fe+4Al, 4Fe+3Al+1Si, 4Fe+2Al+2Si, 4Fe+1Al+3Si y 4Fe+4Si) aumenta (disminuye) el campo hiperfino (el desplazamiento isomérico) al aumentar el número de átomos de Si alrededor del Fe. Sin embargo, la figura 4.13a (figura 4.14a) parece indicar lo contrario, ya que el aumento de la concentración de Si produce una disminución (aumento) del campo hiperfino medio (desplazamiento isomérico medio) de la posición 4Fe. Sin embargo estos valores medios corresponden a posiciones inequivalentes 4Fe con distinto número de átomos de Si/Al como primeros vecinos. Es decir, el valor medio corresponde al de las distintas posiciones inequivalentes 4Fe, cada una de ellas con una probabilidad diferente. Por ejemplo, en el caso $x=12.5$, las posiciones con mayor probabilidad son (3Al+1Si) con un 25%, (2Al+2Si) con un 37.5% y (1Al+3Si) con un 25%. El valor medio del campo hiperfino (desplazamiento isomérico) da lugar a unos valores $\langle B_{HF}(4Fe) \rangle \sim 20.7T$ ($\langle \delta(4Fe) \rangle \sim 0.211\text{mm/s}$). Sin embargo, en el caso de las aleaciones binarias, por ejemplo la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ la única posición

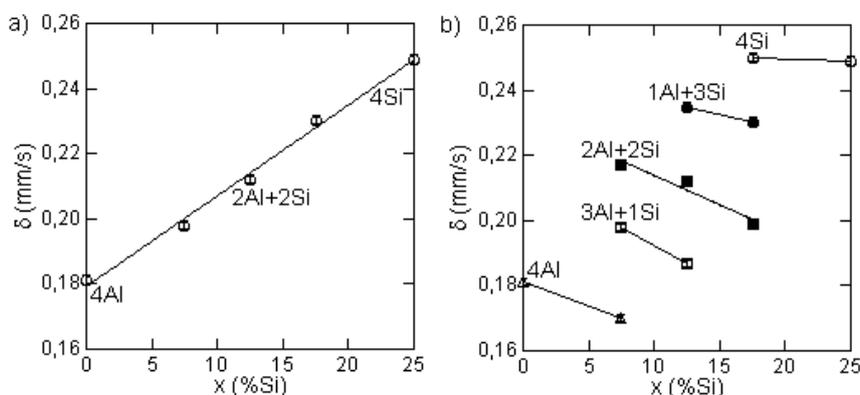


Figura 4.14: Desplazamiento isomérico medio a) y de las cinco posiciones inequivalentes con 4 átomos de Fe como primeros vecinos frente a la concentración de Si b).

inequivalente 4Fe corresponde a la posición (4Al+0Si) con valores de campo hiperfino (desplazamiento isomérico) $B_{HF} = 21.31T$ ($\delta = 0.181mm/s$), que resulta mayor (menor) que los valores obtenidos para la aleación con un contenido de un 12.5% de Si. Por lo tanto, no existe ninguna contradicción ya que los átomos rodeados por 4Fe+4Si tienen un campo hiperfino menor (desplazamiento isomérico mayor) que los rodeados por 4Fe+4Al, y al poseer la aleación mayor concentración de Si, el campo hiperfino medio (desplazamiento isomérico medio) de la posición 4Fe disminuye. Además, hay que señalar que la figura 4.13a está de acuerdo con los cálculos electrónicos. Por tanto, la capacidad de la espectroscopía Mössbauer de distinguir átomos de Si/Al como primeros vecinos ha permitido entender el desacuerdo previo entre medidas Mössbauer y NMR.

4.1.5. Conclusiones

Se ha estudiado por medio de difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y medidas magnéticas la estructura de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ ordenadas. Esta serie corresponde a una estructura $D0_3$ estequiométrica, sin embargo las aleaciones estudiadas en esta memoria también presentan estructura A2, además de una ligera falta de estequiometría. Estos

resultados han dejado patente la capacidad de la espectroscopía Mössbauer para determinar tanto la concentración como la proporción de las estructuras con gran precisión. También se ha obtenido que la aleación binaria $Fe_{75}Al_{25}$ posee un 16 % de estructura $B2$. En el resto de las aleaciones no se ha observado ningún indicio de la presencia de esta estructura.

El magnetismo global de las muestras disminuye con el aumento de la concentración de Si. En particular, tanto la imanación de saturación como el campo hiperfino medio disminuyen. Sin embargo, el campo hiperfino de la posición 8Fe aumenta mientras que el de la posición 4Fe disminuye. Todas estas evoluciones están de acuerdo con los cálculos electrónicos realizados, en los que se observa que el aumento de la concentración de Si promueve una mayor transferencia de carga hacia la subbanda de spin minoritario, disminuyendo la diferencia en la ocupación de los estados entre subbandas y provocando un descenso del momento magnético, que coincide con la disminución del parámetro de red al aumentar el contenido de Si.

Gracias a la espectroscopía Mössbauer ha sido posible distinguir efectos a primeros vecinos con mismo número de átomos de Fe y distinto número de átomos de Al/Si. Esto ha hecho posible observar la evolución de cada una de las cinco posiciones inequivalentes con 4Fe como primeros vecinos (4Fe+4Al, 4Fe+3Al+1Si, 4Fe+2Al+2Si, 4Fe+3Al+1Si y 4Fe+4Si) con el aumento de la concentración de Si en las aleaciones. De hecho, el comportamiento del valor medio del campo hiperfino y del desplazamiento isomérico con el aumento de Si es opuesto al de cada una de las posiciones inequivalentes 4Fe.

Mediante el ajuste de los espectros Mössbauer se han resuelto efectos a segundos vecinos para la posición 8Fe. Estos efectos sólo se observan en las aleaciones ternarias ya que son debidos a distinto número de átomos de Al/Si como segundos vecinos. En este caso las posiciones inequivalentes con mayor número de átomos de Si a segundos vecinos poseen mayores campos hiperfinos de acuerdo con los cálculos electrónicos.

4.2. $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$

Unas de las concentraciones más interesantes dentro de las aleaciones binarias Fe-Al ricas en Fe, son las aleaciones con composiciones entorno a un 70% atómico de Fe ($Fe_{70}Al_{30}$). Esto es debido a que presentan comportamientos magnéticos complejos, tal y como se ha descrito anteriormente. El comportamiento magnético de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ es una de las principales razones por las cuales se ha elegido la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ para estudiar la influencia de la introducción de Si en el comportamiento magnético de las aleaciones binarias con concentraciones de Fe alrededor de la composición $Fe_{70}Al_{30}$.

4.2.1. Rayos X

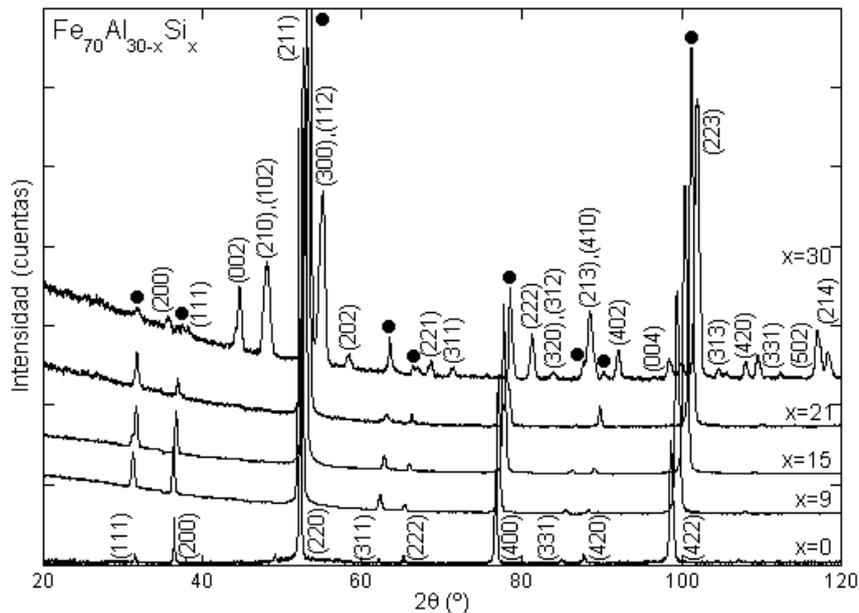


Figura 4.15: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenadas. En la parte superior están indexadas las reflexiones correspondientes a la estructura $D8_8$ presente en la aleación $Fe_{70}Si_{30}$. • indican las reflexiones de la estructura $D0_3$, indexadas en la parte inferior de la figura.

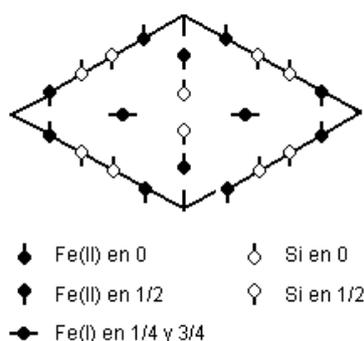


Figura 4.16: Estructura $D8_8$ proyectada en el plano basal.

La figura 4.15 muestra los difractogramas de rayos X realizados de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$. Estas aleaciones se han recocido durante un largo periodo de tiempo (una semana a 823 K) para asegurar que poseen un alto grado de orden $D0_3$. En todas ellas aparecen claramente las reflexiones (111) y (311) características de esta estructura, aunque en la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ se observa también que la muestra ordenada no es monofásica. En esta aleación aparecen varios picos correspondientes a una estructura con menos simetría. Dentro de la región rica en Fe del diagrama de fases de las aleaciones Fe-Si existe una estructura ferromagnética, cercana a la composición $Fe_{70}Si_{30}$, denominada $D8_8$ (Fe_5Si_3), cuyos picos de difracción aparecen en el difractograma de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ (ver figura 4.15). Esta estructura $D8_8$ estable dentro de un estrecho rango de temperaturas entre 825 y 1030 $^{\circ}C$ [13]. La estructura $D8_8$ es del tipo Mn_5Si_3 hexagonal [140] y su proyección en el plano basal se ilustra en la figura 4.16. Dicha estructura posee dos posiciones de Fe inequivalentes. Los primeros vecinos de la posición Fe(I) son dos Fe(I) a una distancia muy pequeña (2.35 Å). En cambio, la posición correspondiente a Fe(II) tiene como primeros vecinos dos átomos de Si a una distancia de 2.35 Å, un átomo Si a 2.50 Å y dos átomos Si a 2.62 Å. La celda unidad de la fase $D8_8$ tiene cuatro Fe(I), seis Fe(II) y seis Si, por lo que la relación de Fe(I)/Fe(II) es de 2/3 en este compuesto. La aparición de esta estructura es debido a que las muestras se recocieron hasta 950 $^{\circ}C$ para su homogenización. Es decir, durante el tratamiento térmico se

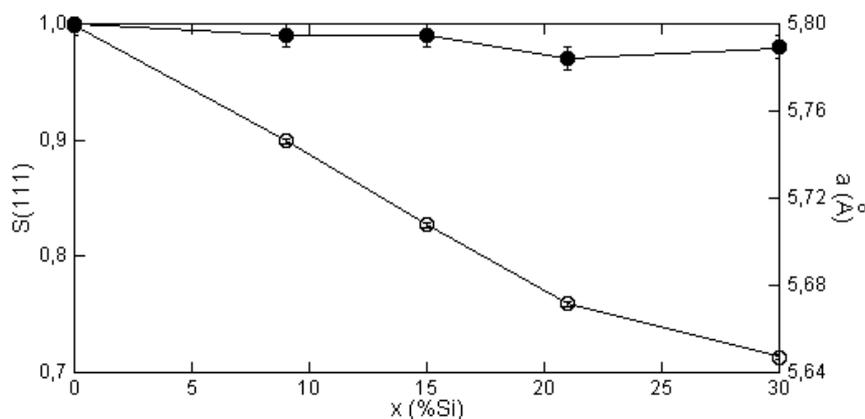


Figura 4.17: (●) Parámetro de orden de largo alcance ($S(111)$) y (○) Parámetro de red frente a la concentración de Si para la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenadas.

alcanzó la temperatura a la que es estable esta estructura. A pesar de que las aleaciones ternarias siguieron el mismo tratamiento térmico, los rayos X no presentan trazas de esta estructura, indicando que la adición de un 9 % de Al inhibe la presencia de la estructura $D8_8$.

La figura 4.17 muestra los parámetros de orden de largo alcance $S(111)$ de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$. $S(111) \geq 0.95$ para todas las aleaciones, lo que corrobora que el orden es prácticamente completo en todos los casos. En la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ se ha encontrado que el grado de orden de las aleaciones ternarias es menor que el de las aleaciones binarias, sin embargo, en las aleaciones con 70 % atómico de Fe el grado de orden es prácticamente igual en todas las aleaciones, tanto ternarias como binarias. Esto es debido a que el tratamiento térmico realizado ha sido distinto. Este grado de orden en todas las muestras se ha conseguido al realizar un recocido de larga duración (1 semana).

La figura 4.17 también muestra la evolución de los parámetros de red con la concentración de Si. Esta evolución es prácticamente lineal tal y como sucedía en la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, salvo para el valor del parámetro de red correspondiente a la muestra $Fe_{70}Si_{30}$. Esto es debido a que la estructura $D8_8$

que aparece en esta muestra es una estructura de composición $Fe_{62.5}Si_{37.5}$ (Fe_5Si_3), por lo que necesita una mayor cantidad de átomos de Si para formarse y esto provoca la existencia de un exceso de átomos de Fe en la estructura $D0_3$. Es decir, la aparición de la fase $D8_8$ ha cambiado la composición de la fase $D0_3$, haciendo que aumente la concentración de átomos de Fe con respecto a átomos de Si. Esta explicación está de acuerdo con el hecho de que el parámetro de red sea mayor de lo que debiera, ya que las aleaciones Fe-Si para concentraciones mayores de Fe poseen parámetros de red mayores [115]. Del ajuste del difractograma de rayos X mostrado en la figura 4.15 de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ se obtiene un 63 % de estructura $D0_3$ y un 37 % de estructura $D8_8$.

Por otro lado, mediante difracción de rayos X no es posible separar la contribución de las estructura $D0_3$ y $B2$ de las muestras analizadas ya que las reflexiones se encuentran en los mismos ángulos, por lo que para esta tarea se utilizará la espectroscopía Mössbauer. De todas maneras los difractogramas presentan una variación de la razón $I(111)/I(200)$, que aumenta con el contenido en Si de las aleaciones. Esto indica que la relación $\%D0_3/\%B2$ aumenta con el Si.

4.2.2. Espectroscopía Mossbauer

La figura 4.18 muestra los espectros Mössbauer correspondientes a la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ realizados a temperatura ambiente. Según lo observado aparecen tres tipos de espectros distintos. En primer lugar, el espectro correspondiente a la muestra $Fe_{70}Si_{30}$ se ha ajustado mediante una serie de subespectros discretos estrechos, correspondientes a las distintas posiciones inequivalentes (figura 4.18a sólo se han representado los subespectros correspondientes a la estructura $D0_3$); en segundo lugar, los espectros correspondientes a las aleaciones ternarias con $x = 21$, $x = 15$ y $x = 9$ se han ajustado mediante subespectros discretos, pero con anchuras mucho mayores que en el caso anterior (ver figuras 4.18b,c,d); y por último

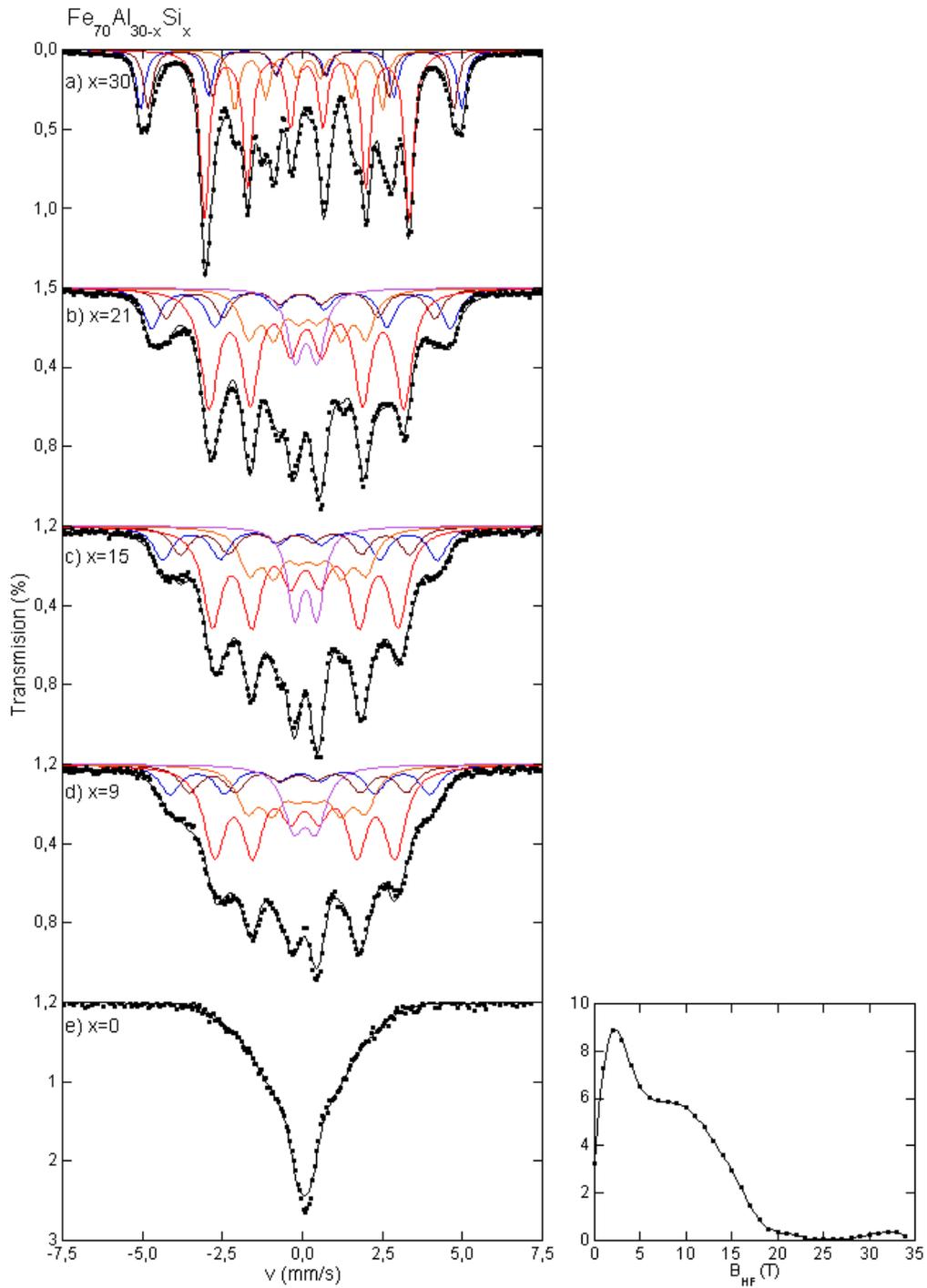


Figura 4.18: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ a) $Fe_{70}Si_{30}$, b) $Fe_{70}Al_9Si_{21}$, c) $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$, d) $Fe_{70}Al_{21}Si_9$, e) $Fe_{70}Al_{30}$. La parte de la derecha corresponde a una distribución de campos hiperfinos.

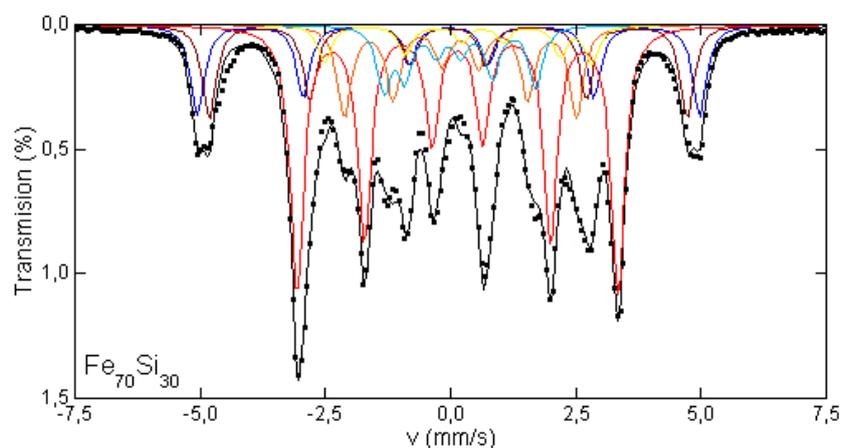


Figura 4.19: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ ordenada, ajustada mediante seis subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeados por $[8Fe1n+12Fe3n]$ (azul), $[8Fe1n+(11Fe+1Si)3n]$ (marrón), $4Fe$ (roja), $3Fe$ (naranja), $Fe(I)$ (amarilla) y $Fe(II)$ (azul clara).

el espectro de la muestra $Fe_{70}Al_{30}$ se ha ajustado mediante una distribución de campos hiperfinos, la cual se muestra en la figura 4.18e.

El espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ se ha ajustado mediante 6 sextetes, de los cuales 2 corresponden a las posiciones inequivalentes $Fe(I)$ y $Fe(II)$ de la estructura $D8_8$, y el resto a la estructura $D0_3$, tal y como se observa en la figura 4.19. La estructura $D8_8$ tiene dos posiciones de Fe inequivalentes y es ferromagnética a temperatura ambiente, por lo que su espectro Mössbauer lo componen dos sextetes. Los valores obtenidos en estos ajustes se representan en la Tabla 4.14. Los campos hiperfinos de las posiciones $Fe(I)$ y $Fe(II)$ son similares a los obtenidos por Tie et al. [140] (17.6 T y 10.5 T, respectivamente) en una muestra $Fe_{60}Si_{40}$ a temperatura ambiente. Asimismo, los valores del desplazamiento isomérico de las dos posiciones son, también, similares a los obtenidos por Tie et al. [140] ($\delta(FeI) = 0.49 \text{ mm/s}$ y $\delta(FeII) = 0.21 \text{ mm/s}$) por lo que podemos concluir que estos sextetes corresponden a la estructura $D8_8$.

La estructura $D0_3$ se ha ajustado mediante 4 subespectros. A la hora de identificar estos cuatro subespectros se va a utilizar la distribución binomial,

Tabla 4.14: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area (%)
Fe(I)	17.54 ± 0.02	0.512 ± 0.002	0.49 ± 0.01	5.9 ± 0.1
Fe(II)	10.38 ± 0.01	0.186 ± 0.001	-0.22 ± 0.01	9.8 ± 0.1
81	31.07 ± 0.01	0.072 ± 0.001	-	14.1 ± 0.1
82	29.56 ± 0.01	0.075 ± 0.001	-	14.4 ± 0.1
4	19.85 ± 0.01	0.249 ± 0.001	-	41.5 ± 0.1
3	14.35 ± 0.01	0.308 ± 0.001	-	14.3 ± 0.1

al igual que en las aleaciones con 75 % atómico de Fe. Según Arzhnikov et al. [61] en las aleaciones Fe-Si las probabilidades de las configuraciones locales para la estructura $D0_3$ deben calcularse teniendo en cuenta la condición de prohibición de pares Si-Si como primeros vecinos, donde el exceso de átomos de Si con respecto a la composición estequiométrica Fe_3Si se colocan aleatoriamente en las posiciones B del Fe. Esto provoca que las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe tengan una probabilidad nula. Por lo que las únicas posiciones con probabilidad apreciable son las posiciones 8Fe, 4Fe y 3Fe. De los valores de los campos hiperfinos observados en la Tabla 4.14 se tiene que el subespectro 81 con campo hiperfino 31.07 T es debido a una posición 8Fe y que el subespectro 4 con campo hiperfino de 19.85 T es debido a una posición 4Fe. Además, el subespectro 3 con campo hiperfino menor que el 4 debe corresponder a una posición con menor número de átomos de Fe como primeros vecinos, es decir, a una posición 3Fe. La aparición de este subespectro es debido a la disminución de la concentración de Fe con respecto a la estequiométrica (75 %), lo que produce un aumento en la probabilidad de las posiciones con menor número de átomos de Fe como primeros vecinos. Aún queda un último subespectro por identificar.

En todos los espectros Mössbauer de aleaciones con defecto de Fe se aprecia un ensanchamiento de los picos más externos que se explica mediante

Tabla 4.15: Relación de posiciones inequivalentes del espectro de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidades para una aleación con un 73 % atómico de Fe.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
81	[8Fe1n+12Fe3n]	16.8 ± 0.1	16.6
82	[8Fe1n+(11Fe+1Si)3n]	17.1 ± 0.1	17.3
4	[(4Fe+4Si)1n]	49.2 ± 0.1	49.1
3	[(3Fe+5Si)1n]	16.9 ± 0.1	17.0

un desdoblamiento de posiciones inequivalentes a terceros vecinos [61]. Este desdoblamiento sólo puede ser debido a terceros vecinos porque los primeros vecinos de los átomos de Fe en posiciones B son 8Fe en posiciones (A,C), los segundos vecinos son 6Si en posiciones D y los terceros vecinos son 12Fe en posiciones B, y, como el exceso de Si se coloca en posiciones B, entonces existe probabilidad de tener 12Fe, (11Fe+1Si), ... a terceros vecinos. De este modo, las posiciones B se convierten en configuraciones con átomos de Si a terceros vecinos. Además, Arzhikov et al. [61] han calculado que la aparición de un átomo de Si en la tercera esfera de coordinación reduce la magnitud del campo hiperfino entre 1.3 T y 1.9 T. En las aleaciones con 75 % de Fe no se ha observado este efecto correspondiente a terceros vecinos porque todas ellas tenían exceso de Fe, y los desdoblamientos de la posición 8Fe eran todos a segundos vecinos. Por tanto, según estos resultados, el último subespectro que queda por identificar de 29.56 T corresponde a un desdoblamiento de la posición 8Fe. La disminución del campo hiperfino con respecto al de 31.07 T es de 1.5 T, lo cual concuerda con los valores obtenidos por Arzhikov et al. [61]. Para confirmar el desdoblamiento de la posición 8Fe hay que comprobar que la relación de áreas entre los subespectros 81 y 82 es similar a la relación de las dos posiciones inequivalentes con mayor probabilidad. Para ello en primer lugar hay que saber la concentración de Fe, ya que la presencia de la estructura $D8_8$ ha cambiado la estequiometría hacia valores de mayor concentración de Fe. Se ha realizado una tabla donde

se han calculado las probabilidades de las diferentes posiciones inequivalentes desde un 70 % atómico de Fe hasta un 75 % atómico de Fe y se ha encontrado que la estequiometría de la estructura $D0_3$ es de un 73 % atómico de Fe (ver Tabla 4.15).

Según los cálculos de probabilidades obtenidos mediante la distribución binomial, la relación de áreas entre las posiciones inequivalentes $[8\text{Fe}1\text{n}+12\text{Fe}3\text{n}]$ y $[8\text{Fe}1\text{n}+(11\text{Fe}+1\text{Si})3\text{n}]$ es 0.98, y la relación de áreas del ajuste del espectro Mössbauer es 0.96. Por lo que el subespectro 81 corresponde a una posición $[8\text{Fe}1\text{n}+12\text{Fe}3\text{n}]$ y el subespectro 82 corresponde a una posición $[8\text{Fe}1\text{n}+(11\text{Fe}+1\text{Si})3\text{n}]$. Es decir, en las aleaciones Fe-Si ordenadas con defecto de Fe respecto a la composición estequiométrica de la estructura $D0_3$ la espectroscopía Mössbauer es capaz de distinguir posiciones inequivalentes de hasta terceros vecinos para la posición 8Fe. En este espectro no se ha necesitado introducir la estructura $A2$ en los cálculos de probabilidades, de acuerdo con el alto valor del parámetro de orden de largo alcance $S(111)$ hallado de los difractogramas de rayos X ($S(111) = 0.98$).

Recapitulando, la muestra está completamente ordenada, y su estructura, según la espectroscopía Mössbauer, corresponde a un 85 % de estructura $D0_3$ y un 15 % de estructura $D8_8$. Además, el ajuste de la estructura $D0_3$ corresponde a un 73 % de Fe debido a que la estructura $D8_8$ necesita un exceso de átomos de Si con respecto a la concentración de Si de la muestra ($\text{Fe}_{70}\text{Si}_{30}$).

El espectro Mössbauer de la aleación $\text{Fe}_{70}\text{Al}_{30}$, similar al obtenido por otros autores [141, 142], se ha ajustado mediante una distribución de campos hiperfinos, ya que no se aprecian picos discretos en el espectro (ver figura 4.18e). La distribución de campos hiperfinos muestra una contribución mayoritaria alrededor de 2 T superpuesta a una distribución continua de campos hiperfinos con probabilidad de un 6 % hasta 10 T y a continuación disminuye monótonamente la probabilidad de los campos hasta 20 T.

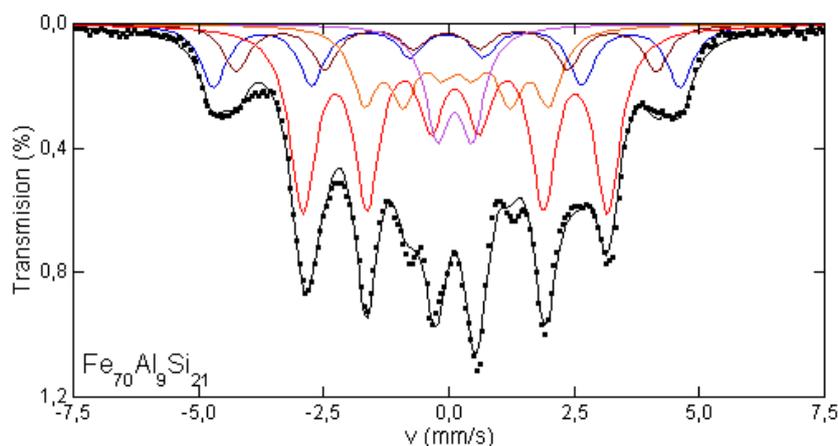


Figura 4.20: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ ordenada, ajustada mediante cinco subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por $[8Fe(D0_3)1n]$ (azul), $[8Fe(B2)+7Fe1n]$ (marrón), $4Fe$ (roja), $3Fe$ (naranja) y doblete (lila).

Una vez analizadas las aleaciones $Fe_{70}Si_{30}$ y $Fe_{70}Al_{30}$ se van a estudiar las aleaciones ternarias $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$. La figura 4.20 muestra el espectro Mössbauer ajustado con subespectros discretos de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ ordenada, en la cual aparecen dos diferencias principales con respecto al espectro de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$. La primera de ellas es el aumento de la anchura de los subespectros. Esto es debido principalmente a que la introducción de Al produce el aumento de posiciones inequivalentes, tal y como sucedía en las aleaciones con 75% de Fe. Sin embargo, en este caso no es posible discriminar estas posiciones ya que su número es más elevado que en la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$. Por lo que los ajustes realizados sólo tienen en cuenta los diferentes átomos de Fe como primeros vecinos, y no las diferencias que produce la existencia de átomos de Al y Si simultáneamente. La segunda diferencia es la aparición de un doblete.

Al estudiar la aleación binaria $Fe_{70}Si_{30}$ se ha tenido en cuenta que el exceso de átomos de Si se ubica en posiciones B evitando pares Si-Si como primeros vecinos. Sin embargo, si aplicamos esta condición a las aleaciones ternarias se comprueba que los cálculos no concuerdan con los ajustes, tal y como se observa en la Tabla 4.16, ya que el área del subespectro

Tabla 4.16: Relación de posiciones inequivalentes del espectro de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidades para una aleación con un 70 % atómico de Fe, evitando pares Si-Si y permitiendo pares Si-Si como primeros vecinos.

subespectro	posición	Area(%)	P(%) no Si-Si	P(%) sí Si-Si
8	[8Fe1n]	17.4 ± 0.1	28.6	19.2
7	[7Fe1n]	12.9 ± 0.1	0.0	11.0
4	[(6+5+4)Fe1n]	49.9 ± 0.1	29.3	53.7
3	[3Fe1n]	19.8 ± 0.1	42.1	16.1

correspondiente a 4 átomos de Fe como primeros vecinos es mucho mayor de lo que correspondería y el área del subespectro 3Fe mucho menor. Además, en las aleaciones Fe-Al estudiadas, la incompatibilidad de átomos Al-Al en posiciones de primeros vecinos no ha sido necesaria para ajustar los espectros Mössbauer. De hecho, como se verá a continuación, se obtiene un buen ajuste de los espectros de las aleaciones ternarias sin esta limitación, por lo que la introducción de Al provoca la desaparición de esta condición y el exceso de átomos no metálicos se coloca aleatoriamente en las tres posiciones del Fe. Si se rehacen los cálculos quitando la prohibición de pares de átomos no metálicos como primeros vecinos se obtienen valores de probabilidades mucho más cercanos a los valores de las áreas de los ajustes, pudiéndose identificar las distintas posiciones como 8Fe, 7Fe, 4Fe y 3Fe, que son las de mayores probabilidades, en orden de campo hiperfino decreciente. Sin embargo, los valores todavía no coinciden completamente con los obtenidos de los espectros Mössbauer.

Como las aleaciones se encuentran completamente ordenadas (valores del parámetro de orden de largo alcance cercanos a 1), no se puede considerar, en principio, que la falta de concordancia total sea debida a la estructura desordenada $A2$, tal y como sucedía en las aleaciones con 75% de Fe. El diagrama de fases del Fe-Al presenta para esta concentración de Fe a

Tabla 4.17: Relación de posiciones inequivalentes que dan lugar a sextetes del espectro de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidades para una aleación con un 70.2% atómico de Fe con un 83% de estructura $D0_3$ y un 17% de estructura $B2$.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
8	[8Fe($D0_3$)1n]	17.4 ± 0.1	17.6
7	[8Fe($B2$)+7Fe1n]	12.9 ± 0.1	12.6
4	[(6+5+4)Fe1n]	49.9 ± 0.1	49.9
3	[(3+2+1+0)Fe1n]	19.8 ± 0.1	19.9

Tabla 4.18: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)
8	28.86 ± 0.01	0.071 ± 0.002	-	15.6 ± 0.1
7	25.99 ± 0.01	0.070 ± 0.002	-	11.6 ± 0.1
4	18.83 ± 0.01	0.239 ± 0.001	-	44.7 ± 0.1
3	11.41 ± 0.02	0.267 ± 0.002	-	17.8 ± 0.1
doblete	-	0.230 ± 0.002	0.69 ± 0.01	10.3 ± 0.1

temperaturas superiores a 500°C la estructura $B2$. Por lo tanto, se ha tenido en cuenta esta estructura $B2$ para ajustar los espectros Mössbauer. Al introducir la estructura $B2$ en el cálculo de probabilidades se observa que el área de la posición 8Fe es menor de lo que debiera, por lo que se ha separado esta componente en dos, la probabilidad de la posición 8Fe debido a la estructura $D0_3$ y la probabilidad de la posición 8Fe debido a la estructura $B2$. Este efecto indica que es posible distinguir posiciones 8Fe con distinto número de átomos de Fe a segundos vecinos. En la Tabla 4.17 se observa una plena concordancia entre los valores de las áreas y de las probabilidades para un 70.2% de Fe con un 83% de estructura $D0_3$ y un 17% de estructura $B2$. Es decir, del ajuste del espectro Mössbauer se observa que la introducción de Al también produce la aparición de estructura $B2$. En la Tabla 4.18 se muestran los parámetros hiperfinos del ajuste realizado.

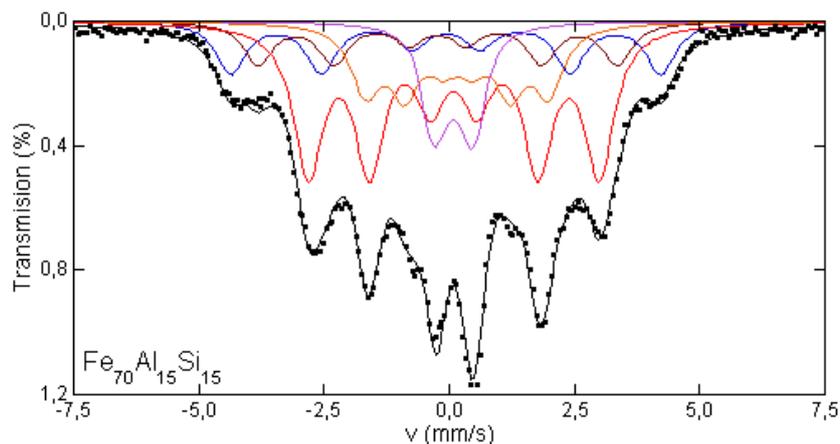


Figura 4.21: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$, ajustada mediante cinco subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por $[8Fe(DO_3)1n]$ (azul), $[8Fe(B2)+7Fe1n]$ (marrón), $4Fe$ (roja), $3Fe$ (naranja) y doblete (lila).

Por último, además de la parte magnética del ajuste del espectro Mössbauer se observa la aparición de una componente paramagnética (doblete). Este doblete no puede estar originado por las componentes con menos de tres átomos de Fe como primeros vecinos, ya que esta contribución no llega al 5%. Además este doblete no se observa en la aleación $Fe_{70}Si_{30}$, por lo que ha de ser causado por la introducción de Al en la muestra. Por tanto, la introducción de un 9% atómico de Al en la muestra induce la existencia de estructura B2 y un doblete en el espectro Mössbauer de la muestra.

El espectro de la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ (figura 4.21) se ha ajustado análogamente al de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ (figura 4.20), obteniéndose el mismo número de subespectros que corresponden a las mismas posiciones inequivalentes. De las áreas de los subespectros mostradas en la Tabla 4.19 se observa un aumento del área de la posición 3Fe con respecto al de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ (ver Tabla 4.17), esto indica una mayor concentración de estructura B2 en la muestra. Al comparar con los cálculos de probabilidades se obtiene un 70.6% de Fe con un 73% de estructura DO_3 y un 27% de estructura B2.

Tabla 4.19: Relación de posiciones inequivalentes que dan lugar a sextetes del espectro de la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidades para una aleación con un 70.6 % atómico de Fe con un 27 % de estructura B2.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
8	[8Fe($D0_3$)1n]	16.8 ± 0.2	16.7
7	[8Fe(B2)+7Fe1n]	13.9 ± 0.2	13.8
4	[(6+5+4)Fe1n]	47.9 ± 0.3	48.2
3	[(3+2+1+0)Fe1n]	21.4 ± 0.2	21.3

Tabla 4.20: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)
8	26.59 ± 0.05	0.041 ± 0.005	-	14.9 ± 0.2
7	22.2 ± 0.1	0.02 ± 0.01	-	12.2 ± 0.2
4	17.98 ± 0.02	0.203 ± 0.002	-	42.3 ± 0.3
3	11.30 ± 0.04	0.272 ± 0.003	-	18.8 ± 0.2
doblete	-	0.217 ± 0.002	0.70 ± 0.01	11.8 ± 0.3

La diferencia más apreciable entre los espectros de ambas aleaciones, $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ y $Fe_{70}Al_9Si_{21}$, es una disminución de alrededor de 3 Teslas entre los campos hiperfinos de las posiciones 8 y 7, mientras que el campo hiperfino de la posición 4 disminuye 1 Tesla y el de la posición 3 prácticamente no disminuye (ver Tabla 4.20). Es decir, se observa una disminución de los campos hiperfinos al disminuir la concentración de Si, la cual es mayor para posiciones con mayor número de átomos de Fe como primeros vecinos. Por último, en este caso también ha aparecido una componente paramagnética en forma de doblete con el mismo valor de momento cuadrupolar que en la anterior muestra, y además su área ha aumentado en casi un 2%.

El espectro de la figura 4.22 de la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ se ha ajustado del mismo modo que los dos anteriores obteniéndose que corresponde a una aleación con un 70.5% de Fe con un 70% de estructura $D0_3$ y un 30%

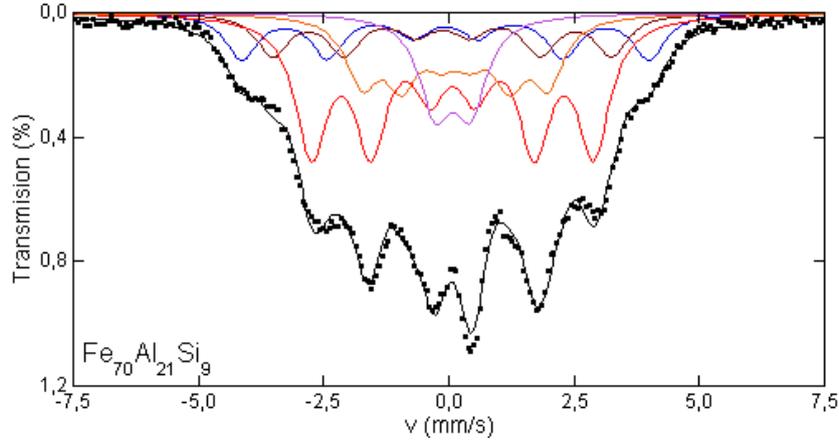


Figura 4.22: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ ordenada, ajustada mediante cinco subespectros correspondientes a posiciones de Fe rodeado por $[8Fe(D0_3)1n]$ (azul), $[8Fe(B2)+7Fe1n]$ (marrón), $4Fe$ (roja), $3Fe$ (naranja) y doblete (lila).

Tabla 4.21: Relación de posiciones inequivalentes del espectro de la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ y comparación del área experimental con los cálculos de probabilidades para una aleación con un 70.5 % atómico de Fe con un 30 % de estructura B2.

subespectro	posición	Area(%)	P(%)
8	$[8Fe(D0_3)1n]$	16.1 ± 0.4	16.1
7	$[8Fe(B2)+7Fe1n]$	14.5 ± 0.4	14.3
4	$[(6+5+4)Fe1n]$	47.1 ± 0.4	47.2
3	$[(3+2+1+0)Fe1n]$	22.3 ± 0.4	22.4

Tabla 4.22: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ ordenada. B_{HF} , δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	$B_{HF}(T)$	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta(\text{mm/s})$	Area(%)
8	25.2 ± 0.1	0.038 ± 0.005	-	14.2 ± 0.3
7	21.0 ± 0.1	0.023 ± 0.005	-	12.8 ± 0.3
4	17.47 ± 0.03	0.187 ± 0.002	-	41.6 ± 0.4
3	11.50 ± 0.03	0.238 ± 0.005	-	19.7 ± 0.3
doblete	-	0.217 ± 0.002	0.70 ± 0.01	11.7 ± 0.3

de estructura $B2$ (ver Tabla 4.21). Es decir, entre la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ y la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ la proporción de estructura $B2$ ha aumentado en un 3%, y el área del doblete sigue siendo del orden de un 12%. Sin embargo, se ha producido un aumento considerable de la anchura de los subespectros y una disminución de los valores de los campos hiperfinos. Por lo que estos dos últimos parámetros están más relacionados con el aumento de la concentración de Al en las muestras que con el aumento de la estructura $B2$. El aumento de la anchura de los subespectros indica que se están produciendo más posiciones inequivalentes del Fe que las correspondientes a las dos estructuras presentes en estas aleaciones.

4.2.3. Medidas Magnéticas

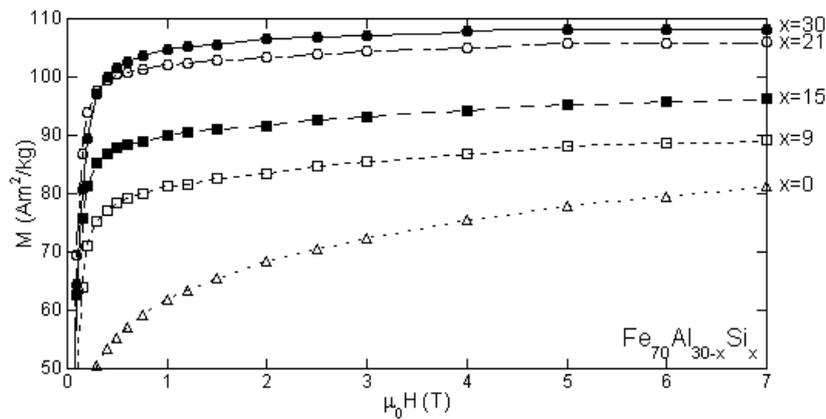


Figura 4.23: Curvas de imitación $M(H)$ de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenadas a temperatura ambiente.

La figura 4.23 muestra las curvas de imitación $M(H)$ de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ a temperatura ambiente. En ellas se observa que la imitación aumenta al aumentar la concentración de Si. Otra propiedad interesante de estas curvas es la pendiente a campos altos. La única curva que alcanza prácticamente la saturación es la muestra $Fe_{70}Si_{30}$, para el resto de las muestras la imitación no alcanza la saturación a campos aplicados de 7 Teslas (ver figura 4.24). Debido a la falta de saturación de las medidas no

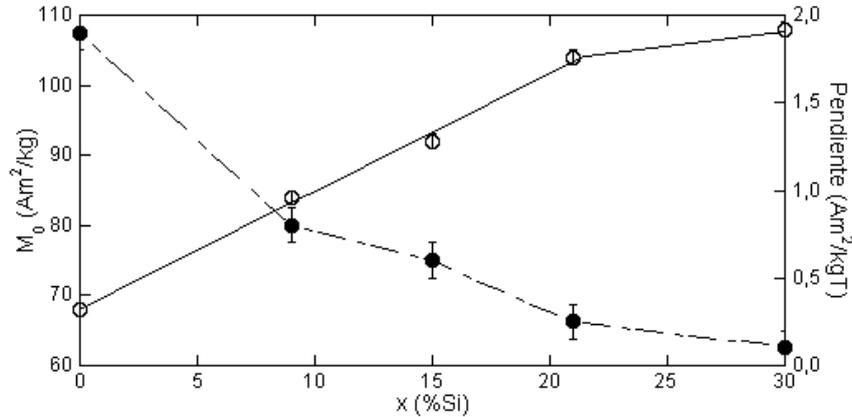


Figura 4.24: (○) Imanación a campo nulo y (●) Pendiente de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenadas a temperatura ambiente obtenidas del ajuste lineal de las curvas de imanación en el rango 4 T a 7 T.

es posible obtener la imanación de saturación, sin embargo, del corte con el eje de las ordenadas del ajuste lineal de las curvas de imanación en el rango entre 4 T y 7 T se obtiene lo que se denominará imanación a campo nulo. De esta misma regresión también se obtienen los valores de las pendientes de las curvas de imanación a campos altos. La figura 4.23 también muestra que la pendiente de las curvas de imanación a campos altos disminuye al aumentar la concentración de Si. La figura 4.24 representa la imanación a campo nulo y la pendiente de las curvas de imanación a altos campos frente a la concentración de Si. Esta figura muestra que mientras que la imanación aumenta al aumentar la concentración de Si, la pendiente disminuye hasta anularse para la aleación $Fe_{70}Si_{30}$. Asimismo, los valores de la imanación a campo nulo aumentan linealmente, salvo para la aleación $Fe_{70}Si_{30}$. Sin embargo, en esta última aleación además de la estructura $D0_3$ está presente la estructura ferromagnética $D8_8$ y por lo tanto el valor obtenido no será el mismo que el de una aleación que contenga únicamente estructura $D0_3$.

Un material es perfectamente ferromagnético cuando, para un campo aplicado mayor que el campo de anisotropía, la imanación satura y por

tanto, permanece constante al aumentar el campo aplicado (pendiente nula). Es decir, la única aleación que se encuentra en un estado completamente ferromagnético es la aleación $Fe_{70}Si_{30}$, en la que la curva de imanación satura (ver figuras 4.23 y 4.24). Por consiguiente, la introducción de Al produce un alejamiento del comportamiento ferromagnético standard ya que las curvas de imanación dejan de saturar. El alejamiento del ferromagnetismo standard es más pronunciado cuanto mayor es el contenido en Al. La falta de saturación puede ser un indicio de la presencia de comportamientos tipo superparamagnético.

4.2.4. Discusión

El comportamiento magnético de las aleaciones ordenadas $0.25 \leq x \leq 0.5$ del sistema $Fe_{1-x}Al_x$ [142–144] ha sido ampliamente estudiado debido al inusual aumento de la imanación al aumentar la temperatura, comportamiento opuesto al que se esperaría en un material ferromagnético. Este comportamiento fue descubierto por Arrott y Sato [145] y propusieron un modelo [146] para explicarlo en el que las interacciones de canje ferromagnéticas y antiferromagnéticas competían entre sí. Sin embargo, este modelo fallaba al predecir la existencia de un comportamiento de tipo antiferromagnético para $x = 0.5$, ya que los resultados de difracción de neutrones no mostraban rastros de dicho comportamiento [147]. En los años 70 aparecieron trabajos que describen más exhaustivamente el comportamiento a bajas temperaturas [148–150]. Este fenómeno se denominó posteriormente *spin-glass*. Uno de los comportamientos magnéticos más complejos de este sistema de aleaciones se encuentra alrededor de la composición $Fe_{70}Al_{30}$. Para esta composición se observa que la imanación decrece al disminuir la temperatura. Shull et al. [150] consideraban que se producía una transición de fase de un estado ferromagnético a altas temperaturas a un estado paramagnético a bajas temperaturas y que alrededor de 90 K tenía lugar la transición a *spin-glass*. La primera

explicación para este comportamiento llegó a partir de medidas de dispersión difusa de neutrones realizadas por Cable et al. [151], en las que se detectó la presencia de pequeños clusters ferromagnéticos (25 Å) incrustados en una matriz paramagnética. Según estos autores, la presencia de estos clusters magnéticos se debe a inhomogeneidades ricas en Fe. De esta manera, los átomos de Fe con 4 o más átomos de Fe como primeros vecinos forman parte de los clusters magnéticos, mientras que los otros átomos de Fe (con momento magnético pequeño o nulo) forman parte de la matriz paramagnética.

Recientemente, Martín-Rodríguez [152] propuso un modelo unificado que explica la relación entre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de este sistema. Este modelo tiene en cuenta la influencia del entorno local de los átomos de Fe en su momento magnético, que será menor cuanto mayor sea el número de átomos de Al como primeros vecinos. La presencia de átomos de Al no influye únicamente en el momento magnético del átomo de Fe, sino en las interacciones de canje que tienen lugar. Existe una competición entre interacciones de canje ferromagnéticas y antiferromagnéticas y cuanto mayor sea la presencia de átomos de Al en el entorno local del Fe, mayor será la intensidad de las interacciones de canje antiferromagnéticas. La distancia interatómica también es un factor determinante ya que cuanto mayor sea ésta, mayor será el momento magnético de los átomos de Fe y mayor la interacción de canje ferromagnética. Este modelo es capaz de relacionar el tipo de orden intermetálico con los distintos comportamientos magnéticos encontrados y la causa de que los defectos introducidos durante la deformación refuercen el magnetismo.

El espectro Mössbauer mostrado en la figura 4.18e correspondiente a una muestra $Fe_{70}Al_{30}$ ordenada es similar al de otros autores [141, 142]. Este espectro presenta una clara contribución no magnética y superpuesta a ésta una contribución magnética difusa. En el ajuste del espectro mediante una distribución de campos hiperfinos (ver figura 4.18e) la contribución mayoritaria centrada en 2 T corresponde a la contribución no magnética

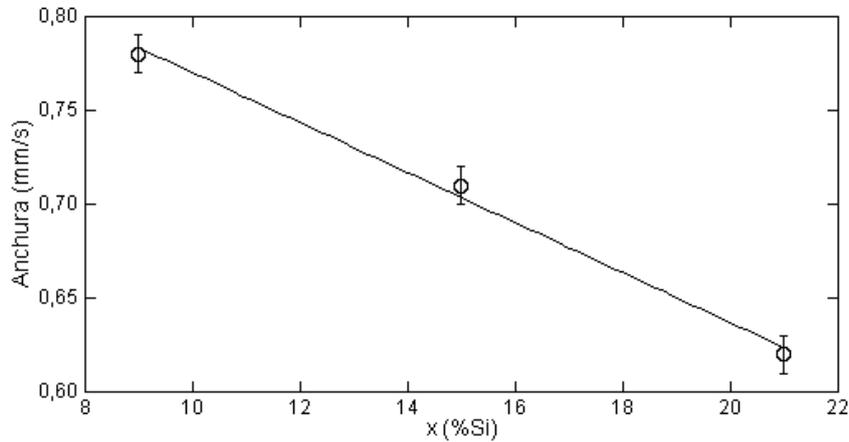


Figura 4.25: Anchura de los subespectros Mössbauer frente a la concentración de Si de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenadas.

del espectro. Esta contribución de 2 T es un artificio ya que se ha ajustado el espectro mediante una distribución de campos hiperfinos, pero evidentemente, corresponde a una contribución no magnética. La contribución magnética difusa está representada por campos hiperfinos hasta 10 T de probabilidad semejante, así como campos hiperfinos (hasta 20 T) con una probabilidad que disminuye monótonamente. La presencia de la contribución no magnética (mayoritaria) en el espectro Mössbauer y la inexistencia de contribuciones magnéticas discretas indican claramente el gran número de posiciones inequivalentes del Fe. Teniendo en cuenta que esta aleación es cristalográficamente ordenada ($S(111) = 1$) este espectro Mössbauer se puede explicar mediante la existencia de inhomogeneidades magnéticas producidas por variaciones de las interacciones magnéticas entre los átomos. Además, la existencia de inhomogeneidades magnéticas de distinto tamaño (clusters magnéticos) está de acuerdo con la falta de saturación de la imanación.

Los espectros Mössbauer de las aleaciones ternarias presentan subespectros magnéticos discretos. Sin embargo, se observa un aumento de la anchura de los subespectros con la disminución del contenido en Si (ver figura 4.25).

En particular, la anchura de los subespectros pasa de 0.62 mm/s para la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ a 0.71 mm/s para la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ y a 0.78 mm/s para la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$. Es decir, entre los dos extremos de las aleaciones ternarias aumenta linealmente en 0.16 mm/s. Este aumento es debido a que los entornos de las posiciones estructurales están menos definidos al disminuir la concentración de Si, ya que las propias interacciones magnéticas hacen que las posiciones no sean equivalentes. Para explicar el aumento de la anchura de los subespectros Mössbauer con la disminución de Si es necesaria la existencia de inhomogeneidades magnéticas que son incipientes cuando $x = 21$ pero van aumentando con la disminución de Si hasta ser predominantes en la aleación binaria $Fe_{70}Al_{30}$.

En resumen, el comportamiento de clusters magnéticos presente en la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ se modifica al introducir Si, pudiéndose observar una evolución continua de los parámetros que indican la presencia de clusters, y dando lugar al comportamiento ferromagnético clásico que experimenta la aleación $Fe_{70}Si_{30}$.

La presencia de un doblete (contribución no magnética a temperatura ambiente) en las aleaciones ternarias está relacionada con el aumento de la anchura de los subespectros al disminuir el contenido de Si, y con el aumento de la pendiente de la imanación entre 4 T y 7 T (ver figura 4.24). Esto está originado por la existencia de inhomogeneidades magnéticas. En particular aquellas inhomogeneidades de pequeño tamaño darán contribuciones no magnéticas a temperatura ambiente y serán la causa del aumento de la pendiente de la imanación a altos campos.

Según los cálculos electrónicos obtenidos para aleaciones con un 68.75 % atómico de Fe se produce un leve aumento del momento magnético con el incremento de la concentración de Si. Esto es debido a que el aumento de la concentración de Si promueve una mayor transferencia de carga a la subbanda de spin mayoritario, mientras que la subbanda de spin minoritario permanece en un mínimo de la densidad de estados (independientemente de la

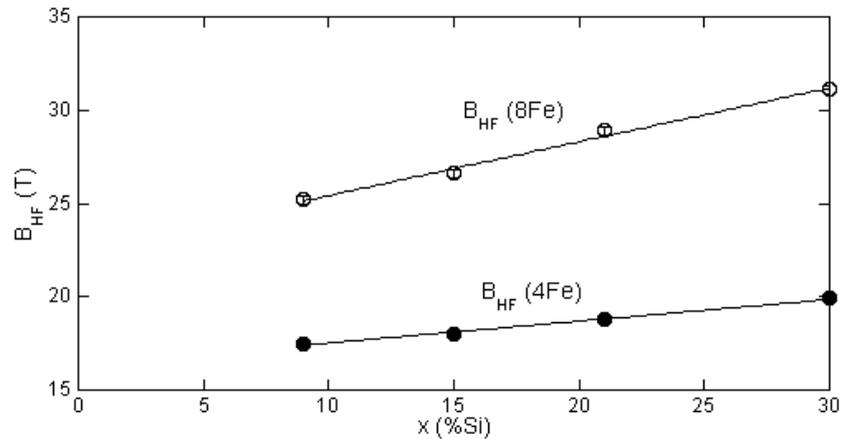


Figura 4.26: Campo hiperfino de las posiciones (●) 8Fe (○) 4Fe frente a la concentración de Si de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenadas.

concentración de Si). Además, al contrario de lo que ocurría en las aleaciones con 75 % atómico de Fe, tanto el momento magnético medio como el momento magnético de las posiciones 8Fe y 4Fe poseen el mismo comportamiento. La figura 4.26 muestra la evolución de los campos hiperfinos de las posiciones 8Fe y 4Fe. Al igual que en los cálculos teóricos (ver figura 3.4), los valores de los campos hiperfinos de las posiciones 8Fe y 4Fe aumentan linealmente con la concentración de Si. Sin embargo, el campo hiperfino medio no posee un comportamiento lineal debido a que en las aleaciones ternarias además de la estructura $D0_3$ está presente la estructura $B2$. En los cálculos electrónicos el momento magnético medio presenta un aumento lineal ya que se ha considerado únicamente una estructura $D0_3$ perfectamente ordenada.

4.2.5. Conclusiones

Estructuralmente tanto la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ como la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ poseen una estructura $D0_3$ mayoritaria, sin embargo, en la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ aparece otra estructura $D8_8$ ferromagnética. En las aleaciones ternarias la mínima introducción de Al estudiada (9 % atómico de Si) inhibe la presencia de esta última estructura.

En el ajuste del espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ se distinguen contribuciones a terceros vecinos con distinto número de átomos de Fe alrededor de la posición 8Fe. Este efecto es debido al menor número de átomos de Fe con respecto a la composición estequiométrica $Fe_{75}Si_{25}$. Esto implica que el exceso de átomos de Si sustituya al Fe en posiciones de terceros vecinos. Este efecto no se observa en las aleaciones con 75 % atómico de Fe porque su composición es muy parecida a la estequiométrica. Además en esta aleación se ha tenido en cuenta que el exceso de átomos de Si se ubican en posiciones B evitando formar pares Si-Si como primeros vecinos. En cambio, en las aleaciones ternarias el exceso de átomos no metálicos se coloca aleatoriamente en las tres posiciones del Fe. Es decir, la introducción de Al hace inaplicable la condición de no formar pares Si-Si como primeros vecinos.

La aleación $Fe_{70}Si_{30}$ tiene estructura $D0_3$, pero la mínima adición de Al en este trabajo (9 % at.) causa la aparición de la estructura $B2$. El contenido de esta estructura aumenta con el aumento del contenido de Al.

Los comportamientos magnéticos de las aleaciones binarias $Fe_{70}Si_{30}$ y $Fe_{70}Al_{30}$ son totalmente diferentes. La primera presenta un comportamiento ferromagnético clásico, sin embargo la segunda presenta un magnetismo complejo producido por inhomogeneidades magnéticas. La introducción de Si en la aleación Fe-Al produce una transición monótona entre ambos comportamientos.

El aumento de la anchura de los subespectros y la disminución de los valores de los campos hiperfinos al disminuir el contenido en Si obtenidos mediante espectroscopía Mössbauer indican claramente la presencia de inhomogeneidades magnéticas de distinto tamaño en las aleaciones ternarias, que explican la falta de saturación de las curvas de imanación.

El efecto del Si en el comportamiento magnético de esta serie de aleaciones es opuesto al del Al, indicando que el Si promueve canjes ferromagnéticos y el Al no.

4.3. $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$

4.3.1. Rayos X

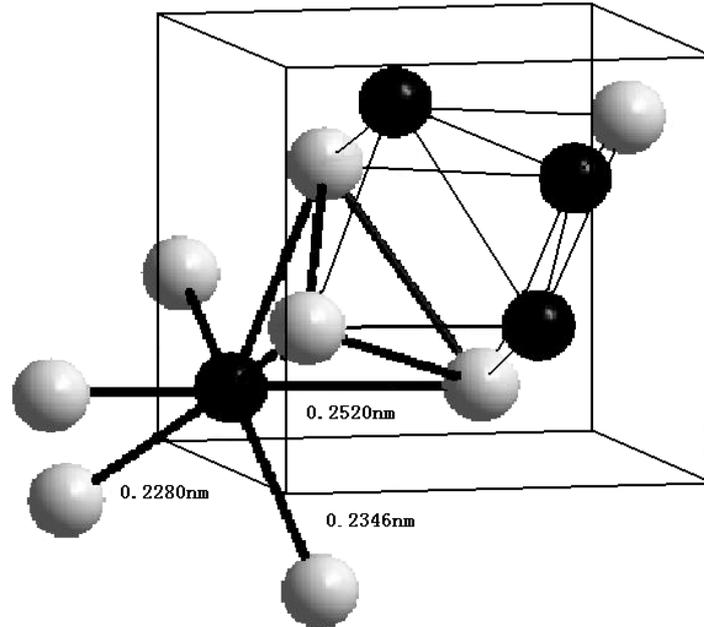


Figura 4.27: Celda unidad cristalina de la aleación $FeSi$ tipo $B20$ y uno de sus clusters Si_7Fe (bolas negras: átomos de Fe , bolas blancas: átomos de Si).

Estructuralmente, esta serie de muestras es la que presenta mayores diferencias en los diagramas de fase binarios. Mientras que la aleación $Fe_{60}Al_{40}$ se encuentra en una zona de estructura de equilibrio $B2$ a temperatura ambiente, la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ corresponde a una zona bifásica de estructuras $D0_3$ y $B20$. Esta última estructura, la estructura $B20$ ($\epsilon - FeSi$), es del tipo $NaCl$ distorsionada. Consiste en una red de Bravais cúbica simple con cuatro átomos de Fe y cuatro átomos de Si en la celda unidad y un grupo espacial $P2_13$ donde todas las posiciones del hierro son equivalentes. La simetría local del Fe es trigonal, con un único átomo de Si como primer vecino a una distancia 2.28 \AA , tres átomos de Si como segundos vecinos a 2.35 \AA , y tres átomos de Si como terceros vecinos a 2.52 \AA [155,156]. La figura 4.27 muestra la agrupación de tipo $FeSi_7$ característica de la

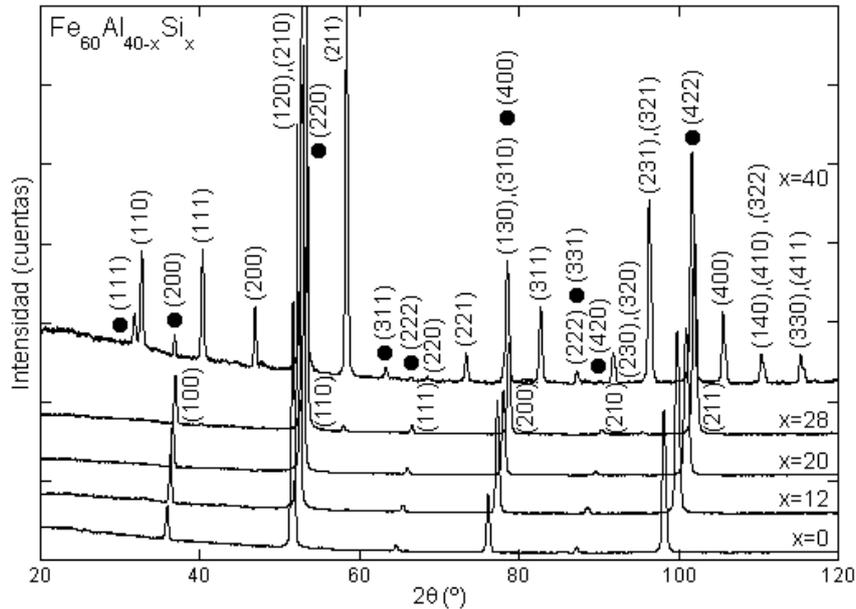


Figura 4.28: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ ordenadas. En la parte superior están indexadas las reflexiones correspondientes a las estructuras $B20$ y $D0_3$ presentes en la aleación $Fe_{60}Si_{40}$. Los índices pertenecientes a la estructura $D0_3$ se distinguen por el símbolo \bullet . La estructura $B2$ presente en el resto de las aleaciones está indexada en el difractograma inferior.

estructura $B20$, donde todos los átomos de Fe y Si son equivalentes y cada átomo está rodeado por 7 átomos de distinta especie (las distancias hasta terceros vecinos son muy parecidas). Esta estructura es estable entre un 49.0 y un 50.8% atómico de Si a temperatura ambiente, y tiene una elevada temperatura de fusión ($1410\text{ }^{\circ}C$).

La figura 4.28 muestra los difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$. Los difractogramas de las muestras binarias se corresponden con los diagramas de equilibrio, es decir, la muestra $Fe_{60}Si_{40}$ presenta una mezcla de fases $D0_3+B20$; según los ajustes realizados por el método de Rietveld, esta muestra contiene un 58% de estructura $D0_3$ y un 42% de estructura $B20$. Por otro lado, la muestra $Fe_{60}Al_{40}$ presenta una estructura $B2$ perfecta. En lo que respecta a las aleaciones ternarias la figura 4.28 muestra que la introducción de Al produce la desaparición total

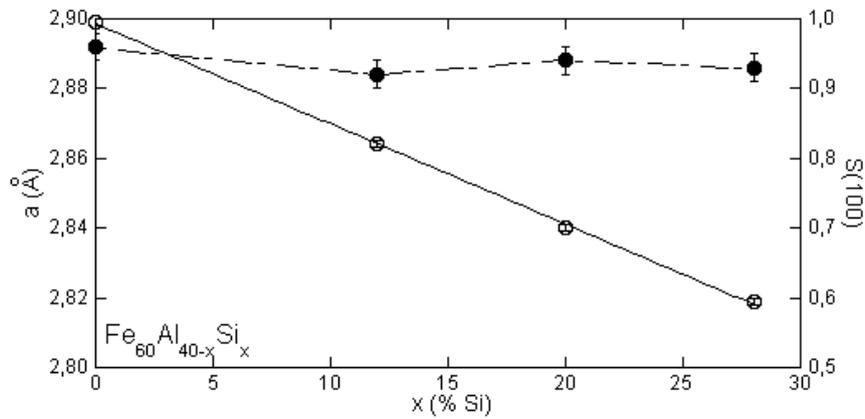


Figura 4.29: (○) Parámetro de red de la estructura $B2$ y (●) parámetro de orden de largo alcance $S(100)$ de la estructura $B2$.

de la estructura $D0_3$ en todas las aleaciones, no pudiéndose observar sus reflexiones características. Además en las aleaciones con mayor contenido en Al tampoco se puede observar ninguna de las reflexiones de la superestructura $B20$. Sin embargo, en la aleación $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$ se pueden apreciar las reflexiones (211) y (231) pertenecientes a la estructura $B20$, que son las más intensas de esta estructura, aunque no se puede ver ninguna de las demás reflexiones, indicando que el porcentaje de estructura $B20$ en esta aleación es muy pequeño. De los ajustes realizados se obtiene que hay un 7% de estructura $B20$ y un 93% de estructura $B2$. Es decir, la mínima introducción de Al realizada ($Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$) produce la completa desaparición de la estructura $D0_3$, la disminución de la estructura $B20$ desde un 42% hasta un 7%, y la presencia mayoritaria de la estructura $B2$. Al aumentar la concentración de Al la estructura $B20$ desaparece completamente y sólo se aprecia la presencia de la estructura $B2$, tal y como ocurre en la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$.

Otra característica que se observa en la figura 4.28 es la evolución de los difractogramas con el aumento de la concentración de Si. Para las muestras con estructura $B2$ se observa un desplazamiento de los picos hacia valores mayores de 2θ . Este desplazamiento indica una disminución del parámetro

de red al aumentar el contenido en Si, (ver figura 4.29). Además todas las muestras están perfectamente ordenadas, dado que el parámetro de orden de largo alcance de la reflexión de superestructura (200) es mayor que 0.90 tanto para las aleaciones binarias como para las ternarias (ver figura 4.29).

4.3.2. Espectroscopía Mössbauer

La figura 4.30 muestra los ajustes realizados de los espectros Mössbauer de las aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$. En ellos se observan dos comportamientos muy distintos. Por un lado, la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ se ajusta mediante 4 sextetes debidos a la estructura $D0_3$, la cual a pesar de la disminución de la concentración de Fe con respecto a las dos series anteriores sigue siendo ferromagnética, y un doblete debido a la estructura $B20$. Este desdoblamiento cuadrupolar es debido a que la posición de los átomos de Fe posee una simetría puntual baja, la cual produce un gradiente de campo eléctrico, a pesar de ser una estructura cúbica [157]. Por otro lado, en el resto de aleaciones, al desaparecer la estructura $D0_3$ desaparece el comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente y todas las aleaciones se vuelven paramagnéticas, tal y como ocurre en la aleación $Fe_{60}Al_{40}$.

Como se ha indicado en el párrafo anterior la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ se ajusta con cinco subespectros (ver figura 4.31). De los cinco, cuatro son sextetes correspondientes a la estructura $D0_3$ (dos sextetes para la posición 8Fe, y uno para las posiciones 4Fe y 3Fe) y el quinto es un doblete correspondiente a la estructura $B20$. Como la estructura $B20$ es estable en un rango muy pequeño de composiciones alrededor del 50 % atómico de Fe, necesita mayor número de átomos de Si para formarse que la composición de la muestra estudiada (60 % atómica de Fe). Esto produce que la estructura $D0_3$ posea una composición con mayor número de átomos de Fe. Sin embargo, seguirá existiendo un defecto de Fe con respecto a la concentración estequiométrica $Fe_{75}Si_{25}$.

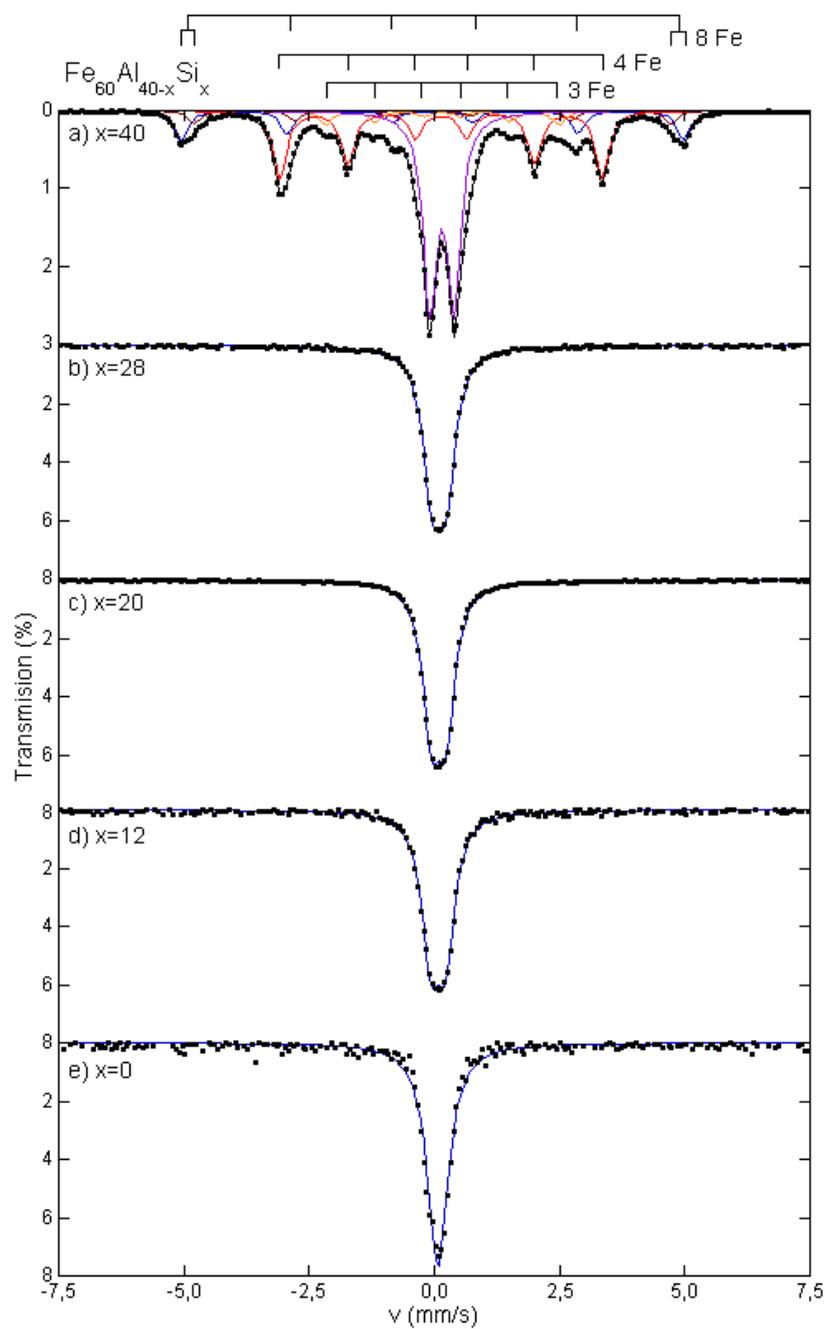


Figura 4.30: Espectro Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$, a) $Fe_{60}Si_{40}$, b) $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$, c) $Fe_{60}Al_{20}Si_{20}$, d) $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$, e) $Fe_{60}Al_{40}$.

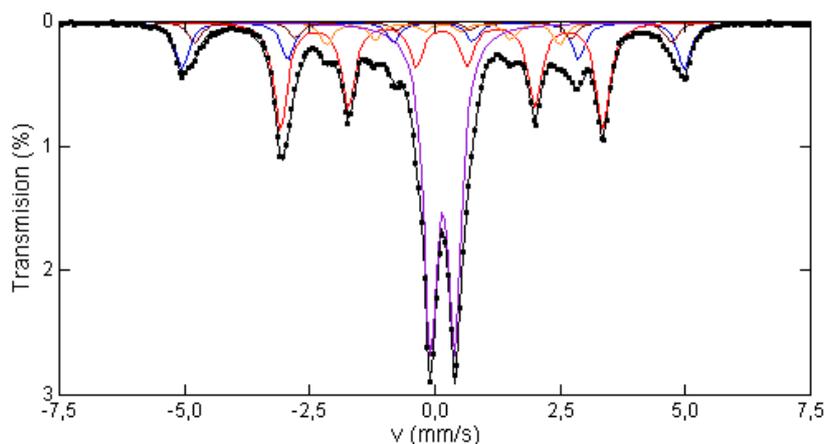


Figura 4.31: Espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{60}Si_{40}$, ajustado con cinco subespectros. Cuatro sextetes correspondientes a la estructura $D0_3$; 8Fe (azul), 8Fe (marrón), 4Fe (rojo) y 3Fe (naranja) y un doblete correspondiente a la estructura $B20$ (lila).

La Tabla 4.23 muestra los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer de la figura 4.31. Al comparar los valores de los campos hiperfinos con los obtenidos del ajuste de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ (ver Tabla 4.3), se observa que los valores de los campos hiperfinos son muy parecidos a los de esa aleación (ver Tabla 4.14). Como tanto el número de subespectros como los valores de sus campos hiperfinos son iguales, los subespectros deben corresponder a las mismas posiciones inequivalentes ($[8Fe1n+12Fe3n]$, $[8Fe1n+(11Fe+1Si)3n]$, $[(4Fe+4Si)1n]$ y $[(3Fe+5Si)1n]$). A su vez, esta similitud entre la parte correspondiente a la estructura $D0_3$ de los espectros Mössbauer de las aleaciones $Fe_{70}Si_{30}$ y $Fe_{60}Si_{40}$ indica que el contenido en Fe de la estructura $D0_3$ es parecida.

En la Tabla 4.24 se comparan los valores de las áreas relativas de la estructura $D0_3$ con los valores obtenidos de la distribución binomial para un 73.8 % Fe con un 96 % de estructura $D0_3$ y un 4 % de estructura $A2$ y se encuentra un gran acuerdo entre ellos. Del área relativa de los subespectros se obtiene que un 58 % de la muestra es estructura $D0_3$ y un 42 % estructura $B20$. Estos valores coinciden con los obtenidos mediante difracción de rayos X y confirman que la muestra posee cerca del 50 % de cada estructura.

Tabla 4.23: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ ordenada. δ , Δ y Area de cada subespectro.

subespectro	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)
81	31.07 ± 0.02	0.080 ± 0.001	-	13.2 ± 0.3
82	29.54 ± 0.03	0.085 ± 0.002	-	6.7 ± 0.3
4	19.94 ± 0.01	0.248 ± 0.001	-	31.3 ± 0.1
3	14.46 ± 0.02	0.271 ± 0.002	-	6.6 ± 0.1
doblete	-	0.267 ± 0.001	0.48 ± 0.01	41.7 ± 0.2

Tabla 4.24: Comparación de las áreas experimentales de la estructura $D0_3$ hallada en la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ ordenada con las probabilidades teóricas para una aleación $Fe_{73.8}Si_{26.2}$ con un 96 % de estructura $D0_3$ y un 4 % de estructura $A2$.

subespectro	posición	Area (%)	P(%)
81	[8Fe1n+12Fe3n]	22.6 ± 0.4	22.6
82	[8Fe1n+(11Fe+1Si)3n]	11.6 ± 0.4	11.8
4	[4Fe1n]	53.7 ± 0.4	53.8
3	[3Fe1n]	12.1 ± 0.2	11.8

La aleación $Fe_{60}Al_{40}$ se ajusta mediante un único singlete correspondiente a la estructura cúbica paramagnética $B2$, la única existente en esta composición (ver figura 4.30e). En las medidas de rayos X se observa que estructuralmente las aleaciones ternarias $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ se comportan como la aleación $Fe_{60}Al_{40}$, es decir, las reflexiones correspondientes a la estructura $D0_3$ han desaparecido y sólo están presentes las reflexiones de la estructura $B2$. Esto indica que los espectros Mössbauer deberían ajustarse de igual manera que el de la aleación $Fe_{60}Al_{40}$, es decir, mediante un singlete. En los espectros de la figura 4.30b,c,d desaparecen los sextetes relacionados con la estructura $D0_3$, sin embargo, no es posible ajustarlos correctamente con un singlete, sino que hay que introducir un doblete.

Por otro lado, en el espectro de la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ aparece un doblete relacionado con la estructura $B20$, y asimismo en el difractograma correspondiente a la aleación $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$ aparecen reflexiones correspondientes

Tabla 4.25: Parámetros Mössbauer de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ correspondientes a la estructura $B2$. Anchura, δ , Δ .

%Si	Anchura (mm/s)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)
0	0.50 ± 0.01	0.184 ± 0.001	-
12	0.43 ± 0.01	0.187 ± 0.001	0.295 ± 0.003
20	0.42 ± 0.01	0.200 ± 0.001	0.288 ± 0.001
28	0.43 ± 0.01	0.209 ± 0.001	0.281 ± 0.003

a esta estructura. Sin embargo, el porcentaje de estructura $B20$ encontrado en esta aleación mediante difracción de rayos X es de un 7%. Además, en los difractogramas de las otras dos aleaciones ternarias no aparece ningún rastro de estructura $B20$ y en los espectros Mössbauer siguen apareciendo dobletes. Por último, al comparar los valores tanto de desplazamiento isomérico como de momento cuadrupolar obtenidos en las aleaciones ternarias (ver Tabla 4.25) con los de la estructura $B20$ de la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ (ver Tabla 4.23) se observa que no concuerdan, ya que ambos parámetros son menores en las aleaciones ternarias.

4.3.3. Discusión

Las aleaciones ternarias presentan un doblete en el espectro Mössbauer indicativo de la inexistencia de contribuciones magnéticas. Asimismo, la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$ presenta un singlete, por lo que tampoco se observa ninguna contribución magnética. Teniendo en cuenta que todas estas aleaciones poseen estructura $B2$, se puede relacionar la falta de contribuciones magnéticas a temperatura ambiente con la estructura $B2$ para esta composición. Además, la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ no presenta estructura $B2$ y sí contribuciones magnéticas. De hecho, la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ posee estructuras $D0_3$ y $B20$. De estas dos estructuras, la estructura $B20$ es paramagnética, luego el magnetismo de esta aleación es debido a la estructura $D0_3$. Sin embargo, como se ha comprobado anteriormente la estructura $D0_3$ de esta aleación es más rica en Fe que el valor nominal debido a que

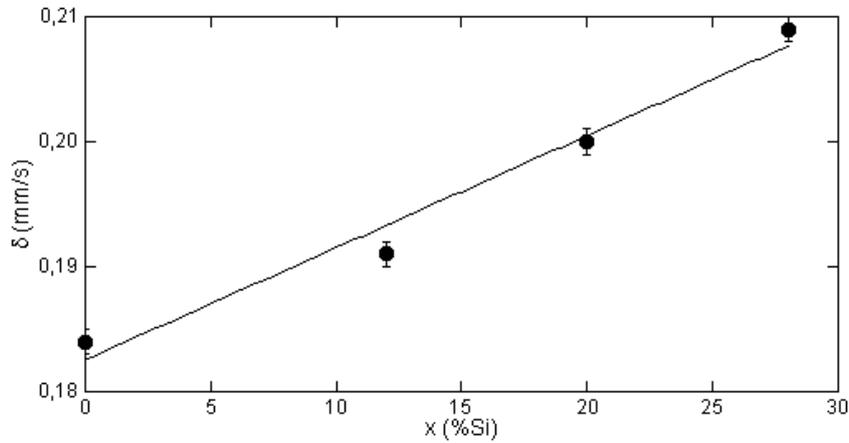


Figura 4.32: δ de las aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ con contenido en Al (estructura B2).

una cantidad considerable de Si toma parte en la estructura B20. Se ha determinado que la concentración de Fe de la estructura D0₃ es de un 73.8 %, y por lo tanto el comportamiento magnético de esta estructura es similar al de las aleaciones anteriores ($Fe_{75}Si_{25}$ y $Fe_{70}Si_{30}$).

En una estructura cúbica B2, la única presente en las aleaciones ternarias, esperaríamos un singlete en el espectro Mössbauer, como ocurre para la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$. Sin embargo, en las aleaciones ternarias los espectros Mössbauer no pueden ser ajustados mediante un singlete, sino que se necesita un doblete. Para que exista un desdoblamiento cuadrupolar del espectro Mössbauer del Fe^{57} es necesario que exista un gradiente de campo eléctrico (EFG) en la vecindad de los núcleos Mössbauer. En un metal con estructura cúbica las fuentes de EFG son distorsiones de la red y/o defectos puntuales (tipo vacante). En principio, estos efectos, si los hubiera, deberían estar presentes también en la aleación $Fe_{60}Al_{40}$; sin embargo, el espectro de esta aleación se ajusta con un singlete. Además, la diferencia entre las aleaciones ternarias y la binaria es de un único electron de valencia, por lo que no parece razonable que exista un gradiente de campo eléctrico en estas muestras. Razón por la cual, entendemos que el ajuste mediante un doblete es un artificio necesario para poder ajustar espectros producidos por

un gran número de posiciones inequivalente, causadas por la presencia de átomos de Al y Si como primeros vecinos del Fe. Es decir, al introducir dos tipos de átomos no magnéticos (Al y Si) aparecen un gran número de posiciones inequivalentes a primeros vecinos con desplazamientos isoméricos distintos ya que como el Si posee un electron p más que el Al, al sustituir los átomos de Al por átomos de Si aumenta la transferencia de carga, lo que produce un aumento en el apantallamiento de los electrones tipo s . Por lo tanto, el desplazamiento isomérico aumenta al aumentar la concentración de Si y provoca la aparición de distintos singletes dependiendo del número de átomos de Al/Si como primeros vecinos. Además, debido a la gran cantidad de posiciones inequivalentes es difícil separarlos, lo que origina el ajuste realizado mediante un doblete. La figura 4.32 muestra que este aumento del desplazamiento isomérico (δ) es lineal.

4.3.4. Conclusiones

Las aleaciones binarias $Fe_{60}Si_{40}$ y $Fe_{60}Al_{40}$ poseen estructuras distintas, lo que provoca comportamientos magnéticos diferentes. La aleación $Fe_{60}Si_{40}$ posee dos estructuras, la estructura $D0_3$ ferromagnética y la estructura $B20$ paramagnética. Ambas estructuras han sido observadas mediante difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer, obteniéndose un 58 % de estructura $D0_3$ y un 42 % de estructura $B20$. En el otro extremo, la aleación $Fe_{60}Al_{40}$ sólo presenta estructura $B2$ paramagnética, dando lugar a un único singlete en su espectro Mössbauer.

En cuanto a las aleaciones ternarias, la mínima introducción de Al realizada (aleación $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$) produce la completa desaparición de la estructura $D0_3$ y su sustitución por estructura $B2$. Asimismo, la desaparición de la estructura $D0_3$ produce la desaparición de contribuciones magnéticas a temperatura ambiente.

Mediante difracción de rayos X se ha obtenido que la estructura $B20$ no desaparece completamente para un 12 % atómico de Al. A pesar de

la presencia de la estructura $B20$ en una de las muestras ternarias todas ellas poseen una estructura mayoritaria $B2$. Es decir, se comportan como la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$ no observándose ninguna evolución sistemática en el magnetismo de las muestras siendo todas paramagnéticas.

4.4. Comparación de las series

Teniendo en cuenta el exhaustivo estudio realizado para las distintas series de aleaciones en las secciones anteriores, en ésta únicamente se va a realizar un breve resumen de algunos puntos no citados anteriormente.

En las aleaciones que contienen Al al disminuir la concentración de Fe va desapareciendo la estructura $D0_3$ y aparece la estructura $B2$. Para un 75 % atómico de Fe la única aleación que presenta estructura $B2$ (además de estructura $D0_3$) es la $Fe_{75}Al_{25}$, mientras que las aleaciones ternarias poseen estructura mayoritaria $D0_3$. Para un 70 % atómico de Fe todas las aleaciones con contenido en Al poseen estructuras $D0_3$ y $B2$. Y, para un 60 % atómico de Fe todas las aleaciones poseen una estructura $B2$.

La aleación Fe-Si presenta estructura $D0_3$ en las tres concentraciones de Fe estudiadas, pero al disminuir la concentración de Fe aparecen otras dos estructuras, aunque en ningún caso la estructura $B2$. En la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ está presente la estructura $D8_8$ y en la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ está presente la estructura $B20$.

La figura 4.33 muestra la evolución del parámetro de red de las tres series estudiadas y los parámetros de red obtenidos por Cowdery et al. [115] para la serie con un 75 % atómico de Fe. Del ajuste lineal se obtiene que la pendiente de todas las curvas es prácticamente la misma, siendo el valor promedio -0.0058 ± 0.0001 . Lo que indica que en primera aproximación, independientemente de la estructura, la disminución del parámetro de red de la estructura (volumen) depende únicamente de la proporción de Si, es decir, del menor volumen del átomos de Si con respecto al del Al.

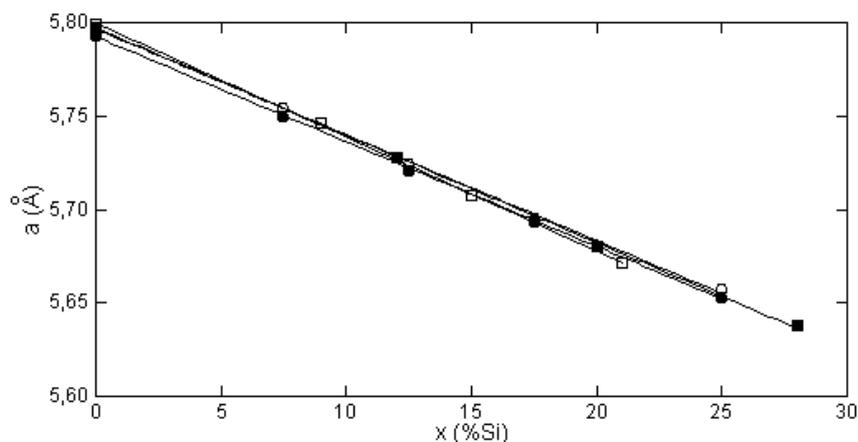


Figura 4.33: (●) Parámetros de red obtenidos por Cowdery et al. y parámetros de red de las series con (○) 75 % atómico de Fe, (□) 70 % atómico de Fe y (■) 60 % atómico de Fe. Para esta última serie con estructura B2 los parámetros de red se han multiplicado por dos para compararlos con los de la estructura D0₃.

También se han obtenido parámetros de red en este trabajo mediante cálculos electrónicos para dos series de aleaciones con 75 % atómico de Fe y 68.75 % atómico de Fe. Los valores de los parámetros de red obtenidos mediante el código VASP estaban más cerca de los valores experimentales que los obtenidos mediante el código TB-LMTO. Las pendientes del ajuste lineal de los parámetros de red para ambas series de aleaciones con el método VASP son iguales y con un valor de -0.0054 ± 0.0005 , similar al obtenido experimentalmente. Sin embargo, las pendientes del ajuste lineal con el método TB-LMTO son diferentes para las dos series estudiadas y no son similares a las obtenidas de los valores experimentales. Esto corrobora que el código VASP produce mejores valores de los parámetros de red que el TB-LMTO.

En las aleaciones con contenido en Al al disminuir la concentración de Fe se pasa de un comportamiento ferromagnético en la serie con 75 % atómico de Fe a un comportamiento paramagnético en la serie con 60 % atómico de Fe. La serie con 70 % atómico de Fe presenta un comportamiento magnético complejo producido por inhomogeneidades magnéticas.

La aleación Fe-Si presenta un comportamiento ferromagnético clásico en todas las series de aleaciones relacionado con la presencia de estructura $D0_3$.

Capítulo 5

Estudio del proceso de desordenamiento

Desde hace varias décadas se conoce que el orden intermetálico de las aleaciones Fe-Al se puede destruir fácilmente mediante deformación mecánica. En 1958 se publicó el primer trabajo sobre este tema, donde los autores, Taylor y Jones [158], explicaron que el estado desordenado se había obtenido al machacar las muestras para obtener polvo. Esta técnica ha seguido siendo utilizada posteriormente debido a que permite obtener muestras severamente deformadas en poco tiempo [159, 160]. Desde entonces también se han introducido diversas técnicas como la molienda mediante molino de bolas o rodillo para inducir el desorden [161, 162]. En esta tesis se han utilizado las dos primeras técnicas mencionadas; en primer lugar se machacaron las muestras en un mortero hasta hacerlas polvo mediante un martillo, después se recocieron para conseguir reordenar las muestras, y por último se molieron en un molino de bolas para poder estudiar estados intermedios de desorden. Este último método es más preciso ya que permite controlar la cantidad de deformación introducida en la muestra ajustando el tiempo de molienda y las revoluciones.

Sin embargo, la importancia de la transición orden-desorden en las aleaciones Fe-Al no es únicamente estructural, también hay un refuerzo

del magnetismo del material, es decir, un aumento de su imanación de saturación y su susceptibilidad magnética. El caso más espectacular es el de los materiales que presentan estructura $B2$ ya que la deformación puede provocar una transición del estado paramagnético al ferromagnético (para-ferro) [158, 163, 164].

Tradicionalmente, el magnetismo de las aleaciones Fe-Al desordenadas se ha explicado mediante la teoría del entorno local [148, 165, 166]. En este modelo el momento magnético de los átomos de Fe depende del número de átomos de Fe como primeros vecinos y se interpreta de dos formas; por un lado los átomos de Fe poseen un momento cuando están rodeados por un número mínimo de átomos de Fe y cero en caso contrario [159, 165, 167] o por otro lado el momento disminuye progresivamente al reducir el número de átomos de Fe como primeros vecinos hasta un número crítico [138, 148]. Utilizando este simple modelo, el efecto del desorden se explica cualitativamente, sin embargo no se ha alcanzado un acuerdo cuantitativo. Por ejemplo, Taylor et al. [158] explicaron que el aumento de la imanación de saturación en muestras con una estructura no completamente ordenada era debido a la destrucción de la superred que permite más vecinos Fe para un átomo normalmente rodeado por un tetraedro de Al. Esta nueva configuración permite a los electrones transferir la carga desde las capas d del hierro a los átomos de aluminio. Existen también, otros tipos de experimentos que se han realizado para comprobar el efecto del reordenamiento atómico en el magnetismo. Entre ellos, merece la pena mencionar el trabajo publicado por Huffman y Fisher [159] que estudiaron aleaciones Fe-Al ordenadas y machacadas con concentraciones de Al entre un 30 y un 50 % atómico. En este trabajo, basado en medidas Mössbauer, concluyeron que el origen del ferromagnetismo era una gran cantidad de fronteras de antifase creadas por la deformación plástica de la muestra. El número de enlaces Fe-Fe es mayor que en la aleación ordenada y el efecto principal de estas fronteras de antifase es producir grupos de momentos atómicos orientados suficientemente grandes para comportarse ferromagnéticamente al aumentar el número de Fe como primeros vecinos.

Más recientemente, se ha tenido en cuenta que las variaciones en la distancia entre átomos de Fe provocan cambios importantes en el magnetismo [168], y por tanto el origen de las interacciones magnéticas no pueden deberse únicamente al magnetismo de los primeros vecinos (modelo del entorno local) sino también al aumento del parámetro de red con el desorden [28, 169], ya que ambos efectos producen cambios en la estructura de bandas del material. Asimismo, esta dependencia del parámetro de red con el desorden ha sido encontrada en cálculos electrónicos de estructura de bandas [96, 144]. No obstante, experimentalmente, el problema se encuentra en cómo separar los efectos del desordenamiento de los efectos del incremento del parámetro de red. Para ello Nogués et al. [123] han estudiado la evolución del momento magnético de una muestra $Fe_{60}Al_{40}$ molida usando dicroísmo circular magnético de rayos X (XMCD) aplicando una presión adiabática de tal forma que varíe el parámetro de red sin cambiar el desorden de la muestra y han encontrado que para la muestra estudiada, el efecto del aumento del parámetro de red contribuye alrededor de un 35-45% en el momento magnético de la aleación. Finalmente, Martín-Rodríguez [152], ha propuesto un modelo unificado que tiene en cuenta las dos contribuciones, el entorno atómico local de los átomos de Fe y el aumento del parámetro de red. Este modelo concluye que las interacciones de canje entre los átomos de Fe tienen un papel fundamental, ya que la presencia de átomos de Fe refuerza las interacciones de átomos ferromagnéticas y la presencia de Al, las antiferromagnéticas. Además, la distancia interatómica influye en la intensidad de las interacciones de canje, ya que al aumentar la distancia la interacción ferromagnética es favorecida mientras que al decrecer es la interacción antiferromagnética la que resulta favorecida.

Las aleaciones Fe-Si desordenadas también han sido analizadas mediante el modelo del entorno local. Por ejemplo, Elsukov et al. [66] presentan un modelo en el que el momento magnético de los átomos de Fe disminuye al aumentar el número de átomos de Si primeros vecinos, ligeramente para los primeros dos átomos y linealmente a partir del tercero hasta que para 7

átomos de Si se anula. Este mismo comportamiento lo describen Niculescu et al. [170], con la única diferencia de que el momento magnético únicamente se anula cuando los átomos de Fe están rodeados por 8 átomos de Si. Estudios más recientes, incluyen también efectos hasta terceros vecinos [61, 171]. Sin embargo, hay que hacer notar que en las aleaciones Fe-Si no se observa un aumento del momento magnético con el desorden sino que disminuye su valor en una cantidad relativamente pequeña [172].

En este capítulo se va a estudiar el proceso de desordenamiento por deformación mecánica de las tres series de aleaciones utilizadas en el capítulo anterior. De esta manera se puede estudiar el efecto de la introducción de Si en la variación de las propiedades magnéticas de las aleaciones Fe-Al con el desorden introducido y relacionar las configuraciones de vecinos más próximos y el aumento del parámetro de red con las propiedades magnéticas de las series de aleaciones estudiadas.

Para estudiar el desorden se van a utilizar dos parámetros, por un lado se utilizará el parámetro de orden de largo alcance obtenido de la difracción de rayos X ($S(111)$ para la estructura $D0_3$ y $S(100)$ para la estructura $B2$). Este parámetro indica un orden estructural completo cuando su valor es 1 y desorden estructural completo cuando su valor es cero, es decir, cuando no se observa la reflexión de superestructura en los difractogramas de rayos X. Sin embargo, debido a la baja intensidad de las reflexiones de superestructura, puede ocurrir que a pesar de no observarse dichas reflexiones la estructura ordenada ($D0_3$ ó $B2$) siga presente en las muestras. Esto es causado por fenómenos de absorción (debido a los efectos fotoeléctrico y Compton) que dificultan la detección de dominios con tamaños inferiores a la longitud característica de absorción. El segundo parámetro que se utilizará es el tanto por ciento de estructura $A2$ presente en la muestra, este porcentaje se hallará de los ajustes de los espectros Mössbauer. Ambos parámetros dan una relación de la cantidad de estructura ordenada de la muestra, por lo que son adecuados para el estudio del desorden.

5.1. $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$

5.1.1. Rayos X

5.1.1.1. Muestras machacadas

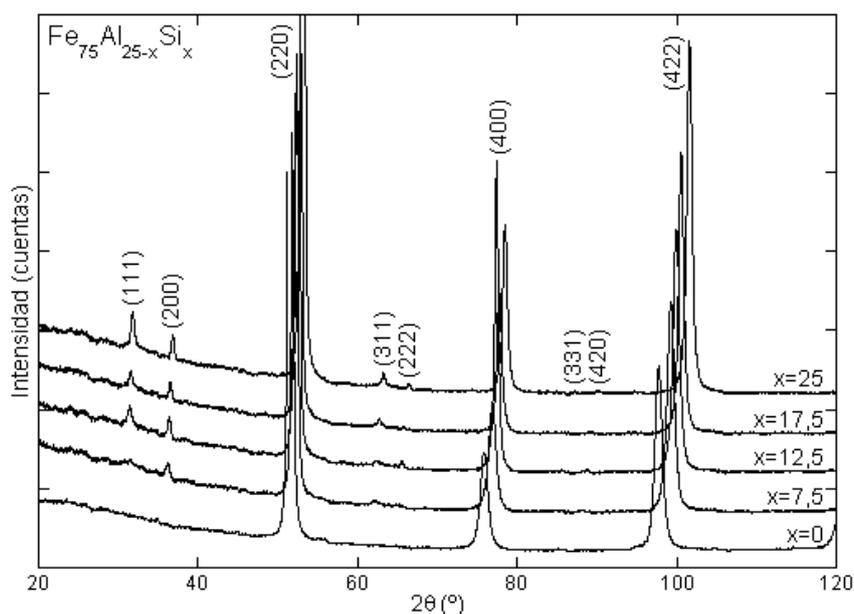


Figura 5.1: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ machacadas.

El primero de los métodos de deformación que se han utilizado en este trabajo ha consistido en machacar en un mortero las muestras con un martillo. Todas las muestras han sido machacadas durante el mismo periodo de tiempo (15 minutos) con el objetivo de introducir una energía de deformación similar y así poder estudiar el desorden introducido con la misma deformación aplicada.

Los difractogramas de rayos X de las muestras machacadas muestran (ver figura 5.1) que todas las aleaciones salvo la correspondiente a la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ mantienen la estructura $D0_3$, ya que permanecen presentes los picos de superestructura (111) y (200). Asimismo, también se observa

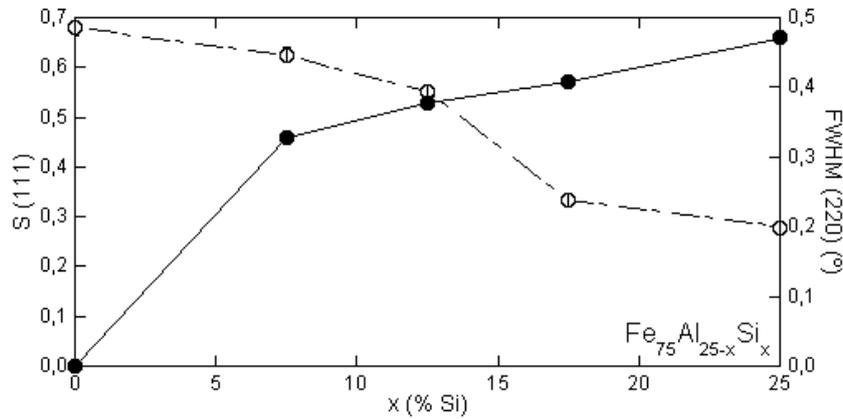


Figura 5.2: (●) Parámetro de orden de largo alcance $S(111)$ y (○) anchura a media altura $FWHM$ del pico fundamental (220) de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ machacadas.

que la intensidad de los picos de superestructura aumenta al aumentar la concentración de Si, lo que indica una mayor dificultad para producir desorden al aumentar la concentración de Si. La figura 5.2 muestra que el parámetro $S(111)$ es cero para la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ (no aparecen picos de superestructura en su difractograma), y al ir aumentando la concentración de Si el parámetro $S(111)$ aumenta monótonamente hasta un valor de 0.69 para la aleación $Fe_{75}Si_{25}$. Asimismo la anchura a media altura ($FWHM$) de la reflexión fundamental (220) disminuye al aumentar la concentración de Si. El aumento de la anchura de los picos en este caso es debida a un aumento del desorden estructural de las muestras, por lo que ambos parámetros indican que el desordenamiento ha sido menor al aumentar el contenido en Si de las muestras.

El comportamiento del parámetro de red con el desorden es diferente para las aleaciones binarias (extremos de la figura 5.3). En la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ el desorden produce un aumento del parámetro de red, mientras que en el otro extremo (aleación $Fe_{75}Si_{25}$) permanece prácticamente constante. La figura 5.3 también muestra la dependencia del parámetro de red con la concentración de Si. El incremento del parámetro de red en tanto por ciento ($\Delta a/a$) se define como el parámetro de red de la aleación desordenada menos

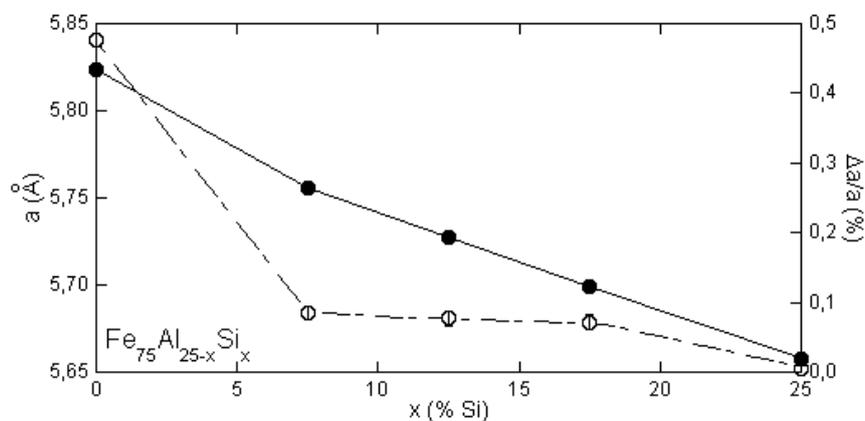


Figura 5.3: (●) Parámetro de red de las muestras deformadas y (○) porcentaje del incremento del parámetro de red con la deformación frente a la concentración de Si de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

el correspondiente a la aleación ordenada partido por el parámetro de red de la aleación ordenada.

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_{des} - a_{ord}}{a_{ord}} \quad (5.1)$$

De manera análoga se define la variación del parámetro de orden de largo alcance ($|\Delta S(111)|/S(111)$), aunque en este caso es necesario ponerlo en valor absoluto, ya que el parámetro $S(111)$ disminuye con el desorden. Tanto el incremento del parámetro de red como la variación del parámetro $S(111)$ se muestran en la figura 5.4. Esta figura muestra que en ninguna de las aleaciones con contenido de Si se ha conseguido un alto grado de desorden y análogamente tampoco se han conseguido grandes incrementos en el parámetro de red, y sin embargo, en la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ ambos parámetros han aumentado significativamente. De todos modos, como el desorden producido es desigual, el desorden de la muestra $Fe_{75}Al_{25}$ es mucho mayor que el del resto de las muestras, no es conveniente sacar conclusiones de su comparación.

Para conseguir un desorden completo en toda la serie se han deformado las muestras utilizando un molino de bolas. Este sistema permite estudiar el proceso de desordenamiento al poder observar diferentes estados de

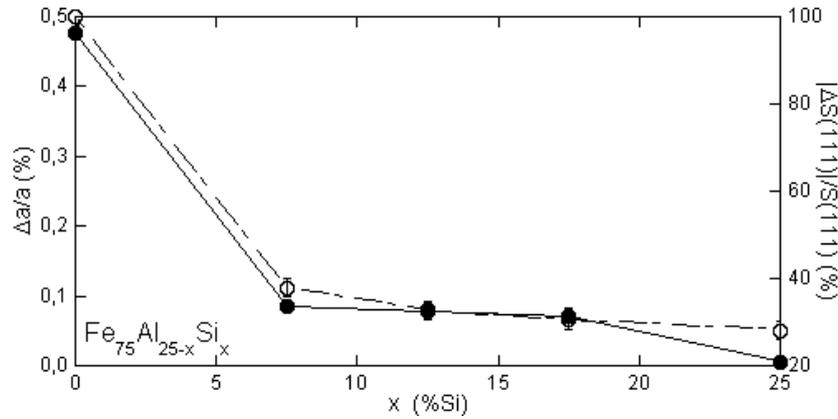


Figura 5.4: (●) Porcentaje del incremento del parámetro de red y (○) porcentaje de la variación del parámetro de orden de largo alcance $S(111)$ con la deformación frente a la concentración de Si de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

desorden intermedios, además de poder comparar entre sí las muestras totalmente desordenadas. La molienda se ha realizado de dos formas distintas. La primera ha sido con una bola de 30 mm de diámetro con relación de *masa bolas:polvo* de 1:10 y a una velocidad de 265 rpm a la que llamaremos *molienda a baja energía*. Con esta molienda se puede observar el comportamiento de las aleaciones con mezcla de estructuras $D0_3$ y $A2$. La segunda manera de moler las muestras ha sido con tres bolas más pequeñas (10 mm de diámetro cada una) de tal forma que la relación *masa bolas:polvo* sea la misma que la anterior y a una velocidad de 295 rpm a la que llamaremos *molienda a alta energía*. Con esta molienda se obtienen aleaciones severamente deformadas, lo que permite comparar los valores de los parámetros de red de las aleaciones totalmente desordenadas.

5.1.1.2. Muestras molidas a baja energía

La parte izquierda de la figura 5.5 muestra los difractogramas de rayos X de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ molidas a baja energía. Comparando las figuras 5.5a,b,c se observa que la intensidad de las reflexiones de superestructura disminuye con el tiempo de molienda, es decir, aumenta el desorden al pasar de 10 horas a 20 horas de molienda. Sin embargo, entre

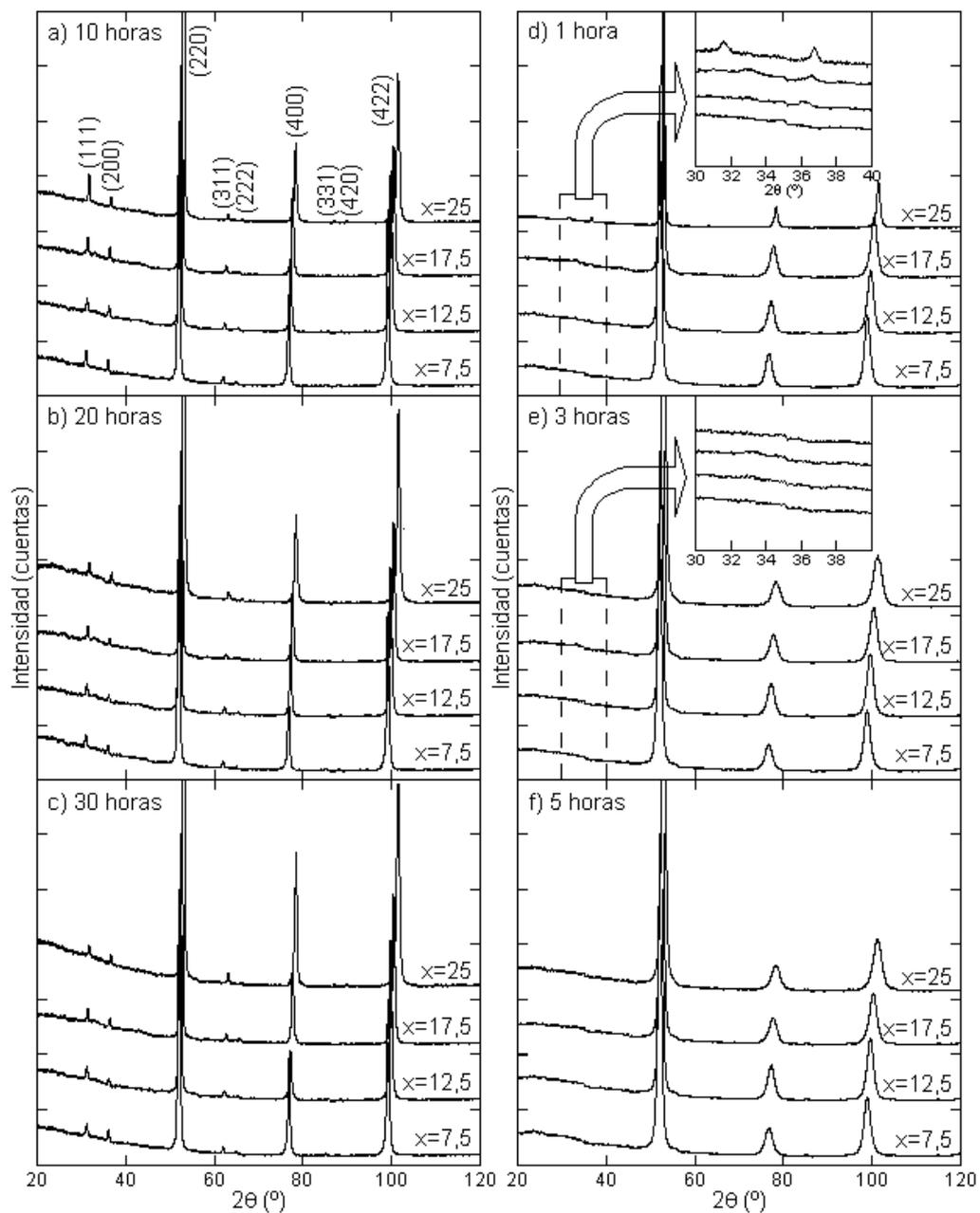


Figura 5.5: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ molidas a baja energía durante a) 10 horas, b) 20 horas, c) 30 horas y a alta energía durante d) 1 hora, e) 3 horas y f) 5 horas.

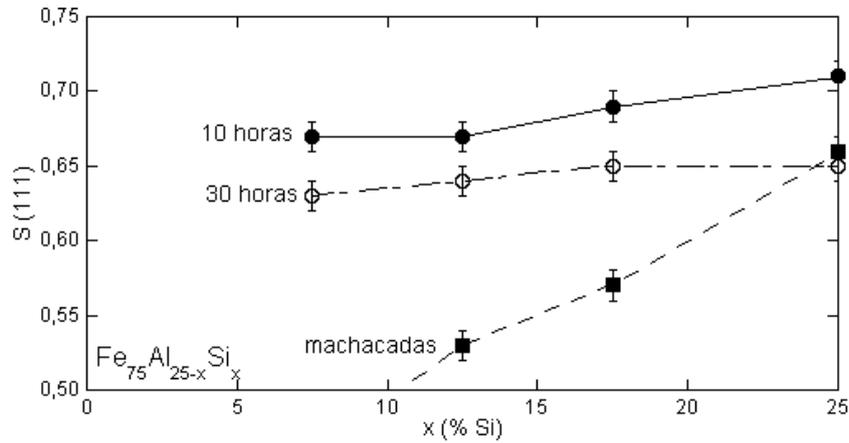


Figura 5.6: Parámetro de orden de largo alcance $S(111)$ de las muestras molidas a baja energía frente a la concentración de Si de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ durante (●) 10 horas y (○) 30 horas y (■) de las muestras machacadas.

20 horas y 30 horas de molienda no se ve una disminución significativa de estas reflexiones, con lo que no es posible obtener un desorden mayor con la molienda a baja energía.

En la figura 5.6 se comparan los valores del parámetro $S(111)$ correspondiente a la estructura $D0_3$ de las muestras molidas a baja energía y de las muestras machacadas. Como se puede observar, los valores de las muestras molidas a baja energía disminuyen con la molienda aunque permanecen entorno al 0.65. Además, al contrario de lo que ocurre en las muestras machacadas, no aparece un aumento significativo de $S(111)$ con el aumento de la concentración de Si. Sin embargo, también se observa que incluso al cabo de 30 horas de molienda el parámetro $S(111)$ de la mayoría de las muestras molidas es mayor que el de las muestras machacadas, por lo que la molienda no ha sido suficiente para desordenar significativamente las muestras.

5.1.1.3. Muestras molidas a alta energía

La parte derecha de la figura 5.5 muestra los difractogramas de rayos X de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ molidas a alta energía. En la figura 5.5d se observa que, con únicamente 1 hora de molienda, prácticamente han

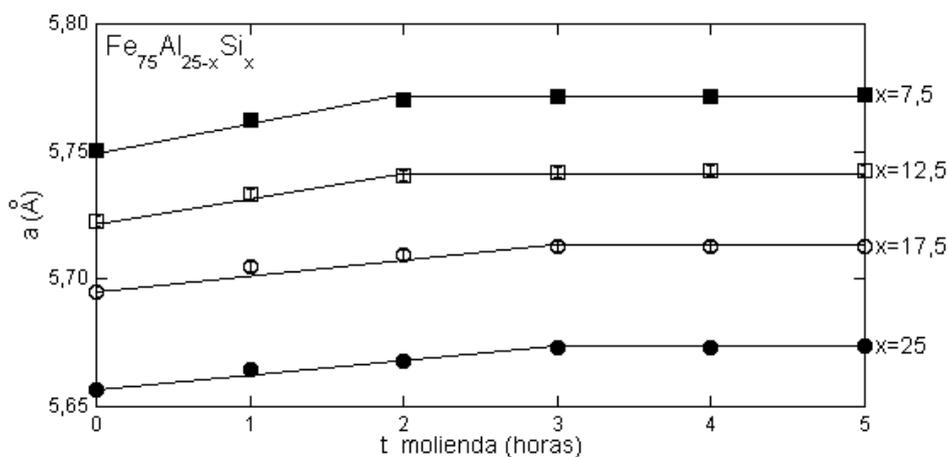


Figura 5.7: Parámetro de red de las muestras molidas a alta energía frente al tiempo de molienda de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$. (●) $Fe_{75}Si_{25}$, (○) $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$, (□) $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ y (■) $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$. Los parámetros de red de las muestras con estructura A2 se han multiplicado por dos para poder compararlos con los parámetros de red de las muestras con estructura $D0_3$.

desaparecido las reflexiones de superestructura. En particular, sólo se observan claramente las reflexiones de superestructura (111) y (200) para la muestra $Fe_{75}Si_{25}$. En los difractogramas de las muestras $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ y $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ se intuyen unas elevaciones, pero que son del orden del fondo, y, por último para la muestra $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ las reflexiones han desaparecido totalmente. En las figuras 5.5e,f con 3 y 5 horas de molienda respectivamente no aparece ninguna reflexión de superestructura en ninguna de las aleaciones.

En las muestras machacadas el parámetro de red de la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ aumenta notablemente mientras que el de las muestras ternarias lo hace en menor medida y el de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ permanece constante. Como se ha mencionado, sólo con estas medidas, no se puede saber si la variación del parámetro de red de las aleaciones disminuye con la concentración de Si o simplemente es debido a un menor desorden inducido por la deformación de las muestras con contenido de Si. En cambio, ahora se ha conseguido que las muestras estén lo suficientemente desordenadas para que no sea posible distinguir las reflexiones de superestructura. Es decir, es imposible hallar valores del parámetro S(111) debido a la falta de reflexiones de

superestructura, lo cual indica que si el desorden no es total, sí es bastante alto. Por consiguiente el único parámetro que puede dar información adicional sobre la evolución del desorden de las muestras, en caso de que hubiera, es el parámetro de red.

La figura 5.7 muestra la evolución de los parámetros de red con la molienda de alta energía, donde el parámetro de red aumenta hasta que satura. Para las muestras $Fe_{75}Si_{25}$ y $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ la saturación aparece al cabo de 3 horas de molienda, mientras que para las otras dos muestras aparece al cabo de 2 horas. Si consideramos la saturación del parámetro de red como un indicio de desorden completo, la figura 5.7 indica que el aumento de la concentración de Si dificulta el desordenamiento de las muestras, tal y como ocurre con las muestras machacadas.

En esta sección se ha estudiado mediante difracción de rayos X el desorden producido por tres tipos distintos de deformación. Para ello se han estudiado el parámetro $S(111)$ y el parámetro de red. Por un lado, en las aleaciones machacadas se observa una clara influencia de la relación de Al/Si. Es decir, mientras que en la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ el desorden producido es bajo, la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ se encuentra completamente desordenada y en las aleaciones ternarias el desorden se encuentra entre los valores de las aleaciones binarias disminuyendo al aumentar la concentración de Si. Por otro lado, para las aleaciones molidas a baja energía no se consigue pasar de un cierto grado de desorden al cabo de 30 horas, siendo éste muy parecido en todas las muestras estudiadas, y la molienda a alta energía sobrepasa este desorden al cabo de 1 hora, llegando a producirse un desorden completo al cabo de 5 horas para todas las muestras. Aunque en estas aleaciones se observa cierta influencia del desorden con la relación Al/Si, no es tan clara como en las muestras machacadas. Con el fin de corroborar estos resultados y poder dar valores más precisos sobre la influencia del desorden con la concentración de Al/Si, en la siguiente sección se estudian las mismas muestras por medio de la espectroscopía Mössbauer.

5.1.2. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica muy precisa a la hora de analizar tanto la falta de estequiometría como el desorden presente en las aleaciones de la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, tal y como se vió en el capítulo anterior. Por consiguiente, como la estequiometría de las aleaciones no varía con la deformación, en esta sección se va a estudiar el grado de desorden producido al deformar las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$. En las tablas en las que se detallan los parámetros Mössbauer de las aleaciones se compararán las áreas de los subespectros ajustados con las probabilidades calculadas mediante la distribución binomial ($P(\%)$) para la composición obtenida de las aleaciones ordenadas.

Todos los espectros Mössbauer de las muestras $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ deformadas, tanto machacadas como molidas, se han ajustado con subespectros discretos para sacar la mayor información posible de las muestras. Como se ha explicado en el capítulo anterior, en la estructura $D0_3$ perfecta los átomos de Fe se colocan en dos posiciones inequivalentes, una con 8Fe y otra con 4Fe como primeros vecinos. Esto da lugar a que los espectros Mössbauer se ajusten únicamente con dos subespectros correspondientes a estas dos posiciones. Por otro lado, por ser la estructura $A2$ una solución sólida los átomos de Fe se distribuyen por la red aleatoriamente, por lo tanto aparecen nuevas posiciones inequivalentes con átomos de Fe rodeados por distinto número de átomos de Fe como primeros vecinos. Al estudiar aleaciones con alrededor de un 75% atómico de Fe mediante la distribución binomial se obtiene que las posiciones con mayor probabilidad son las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe, mientras que las posiciones 3Fe, 2Fe, 1Fe, y 0Fe poseen probabilidades muy pequeñas, menores al 3% (ver Tabla 2.1). Por consiguiente, cuanto mayor sea el porcentaje de estructura $A2$ en las muestras aumentará la probabilidad de las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe (mayoritarias en la estructura $A2$) y disminuirá la de las posiciones 8Fe y 4Fe (mayoritarias en la estructura $D0_3$). Esto se refleja en el ajuste de los espectros Mössbauer, en los que se distinguen po-

siciones inequivalentes con distinto número de átomos de Fe como primeros vecinos. En estos ajustes no aparecen subespectros correspondientes a 3Fe, 2Fe, 1Fe y 0Fe debido a su baja probabilidad. Sin embargo, la interpretación de los ajustes varía ligeramente dependiendo del porcentaje de estructura $A2$ de las muestras. En particular, se han encontrado tres rangos de desorden en los que los ajustes se interpretan de formas distintas. Para ilustrar esta situación la figura 5.8 muestra los espectros Mössbauer de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ machacadas. En esta figura se pueden apreciar tres rangos de desorden que se definen a continuación.

1. En el espectro de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ machacada mostrado en la figura 5.8a la contribución de los subespectros de las posiciones 8Fe y 4Fe sigue siendo la mayoritaria, mientras que el resto de contribuciones correspondientes a la estructura $A2$ son pequeñas, lo cual indica que no se ha conseguido desordenar en gran medida la muestra. Además, los espectros de esta región se ajustan igual que los espectros de las aleaciones ordenadas. Por tanto, se denominará *región de desorden bajo* a la región en la que la estructura $D0_3$ es mayoritaria y cumple la condición anterior.
2. En segundo lugar, en el espectro de la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ mostrado en la figura 5.8e la contribución de los subespectros de las posiciones 8Fe y 4Fe ha disminuido y la contribución de las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe (característica de la estructura $A2$) es mayoritaria, lo que indica que en este espectro la estructura $A2$ es mayoritaria. Además, los espectros de esta región se ajustan un único subespectro para cada posición inequivalente con distinto número de átomos de Fe como primeros vecinos. Por consiguiente, se denominará *región de desorden alto* a la región con estructura mayoritaria $A2$ y cumple la condición anterior.
3. Por último, en los tres espectros de las aleaciones ternarias mostrados en la figura 5.8b,c,d se observa que las contribuciones de la estructura $D0_3$ (subespectros 8Fe y 4Fe mayoritarios) y la estructura $A2$ (subespectros

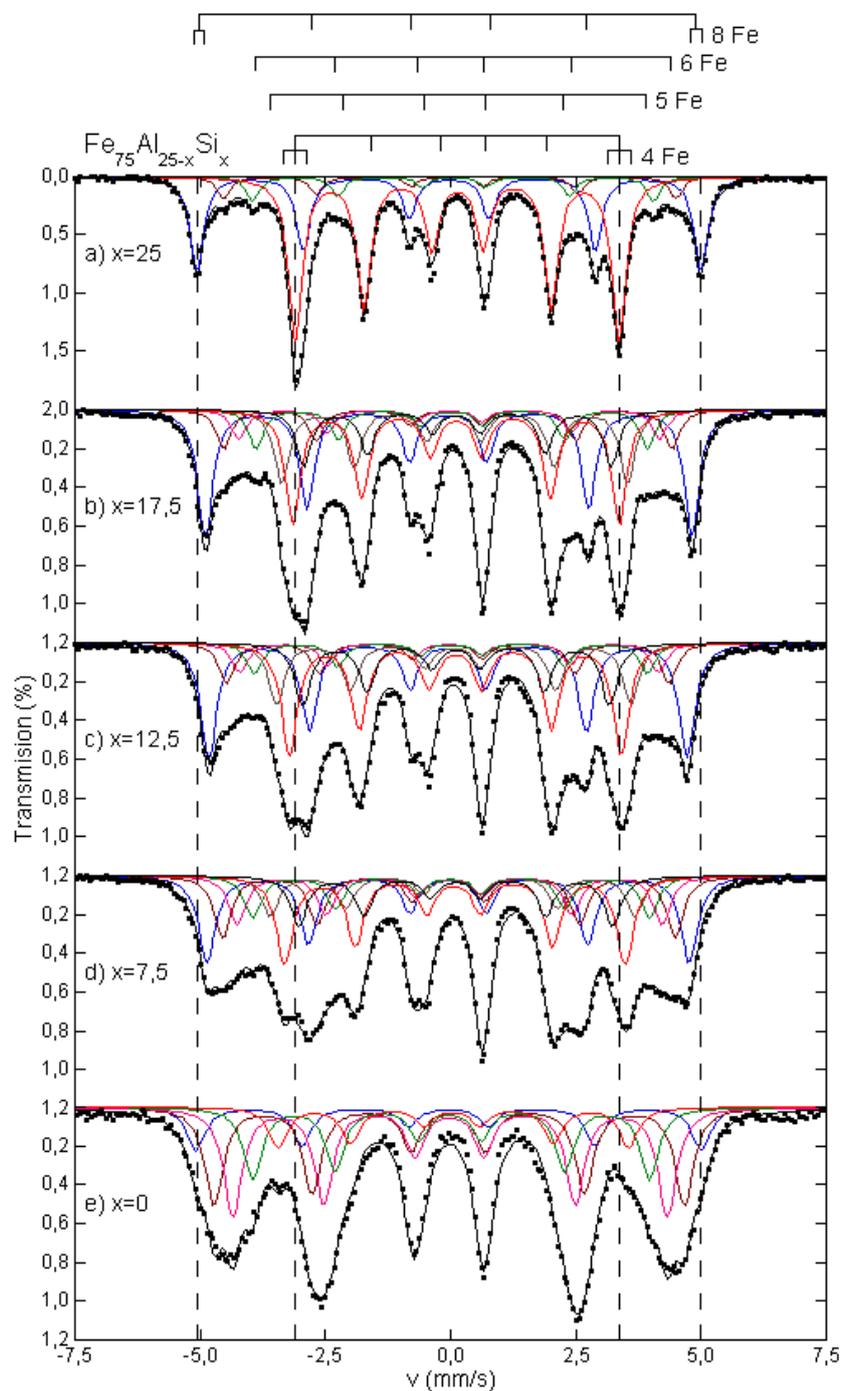


Figura 5.8: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, a) $Fe_{75}Si_{25}$, b) $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{17.5}$, c) $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$, d) $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$, e) $Fe_{75}Al_{25}$ machacadas.

7Fe, 6Fe y 5Fe mayoritarios) son ambas apreciables. Además, para un buen ajuste de los espectros de esta región es necesario un ajuste con un desdoblamiento del subespectro correspondiente a la posición 8Fe. Esta región en la que la contribución de las estructuras $D0_3$ y $A2$ son apreciables y cumple la condición anterior se denominará *región de desorden intermedio*.

5.1.2.1. Muestras machacadas

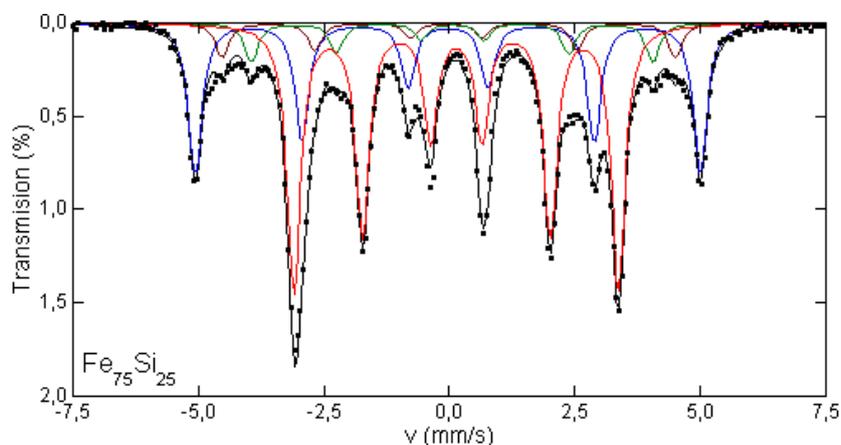


Figura 5.9: Espectro Mössbauer ajustado de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ machacada.

En el capítulo anterior se determinó que la aleación binaria ordenada de composición nominal $Fe_{75}Si_{25}$ tiene una composición real $Fe_{75.6}Si_{24.4}$ y que contiene un 97 % de estructura $D0_3$ y un 3 % de estructura $A2$. Esta aleación se ajustó mediante 3 subespectros correspondientes a posiciones 8Fe, 5Fe y 4Fe, ya que la proporción de las posiciones 7Fe y 6Fe era muy pequeña (ver figura 4.6). Al deformar aumenta el desorden y por consiguiente el porcentaje de la estructura desordenada $A2$, aumentando por tanto la probabilidad de las posiciones 7Fe y 6Fe (mayoritarias en dicha estructura $A2$) y empiezan a observarse subespectros correspondientes a dichas posiciones. Por tanto, a la hora de ajustar el espectro de la muestra machacada se han considerado 4 subespectros distintos correspondientes a 8Fe, (7+6)Fe, 5Fe y 4Fe (ver figura 5.9).

Tabla 5.1: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ machacada. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación de composición $Fe_{75.6}Si_{24.4}$ con un 88 % de estructura $D0_3$ y un 12 % de estructura $A2$.

nFe	$B_{HF}(T)$	$\delta(\text{mm/s})$	$\Delta(\text{mm/s})$	Area(%)	P(%)
8	31.17 ± 0.01	0.081 ± 0.001	-0.01 ± 0.01	31.0 ± 0.2	31.1
7+6	28.20 ± 0.04	0.082 ± 0.004	0.00 ± 0.01	7.1 ± 0.2	7.2
5	24.85 ± 0.03	0.171 ± 0.004	-0.01 ± 0.01	7.7 ± 0.2	7.6
4	20.03 ± 0.01	0.248 ± 0.001	-0.01 ± 0.01	54.2 ± 0.2	54.1

A pesar de las diferencias con el espectro Mössbauer de la aleación ordenada (ver figura 4.6) se observa que el área del nuevo subespectro correspondiente a (7+6)Fe no es muy grande, del orden del 7%. Esto indica que al deformar la muestra no se ha logrado introducir un grado elevado de desorden, en este caso los cálculos de probabilidades nos indican que la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ machacada contiene un 88 % de estructura $D0_3$ y un 12 % de estructura $A2$.

En esta región de desorden bajo las aleaciones binarias se ajustan con cuatro subespectros correspondientes a posiciones 8Fe, (7+6)Fe, 5Fe y 4Fe, es decir, teniendo en cuenta únicamente el número de átomos de Fe como primeros vecinos. Por otro lado, las aleaciones ternarias se ajustan de manera análoga a las muestras ordenadas, esto es, se distinguen posiciones con distinto número de átomos de Al/Si; a primeros vecinos para la posición 4Fe y a segundos vecinos para la posición 8Fe.

Los parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro de la figura 5.9 se incluyen en la Tabla 5.1. Lo más significativo de estos parámetros es que los valores de los campos hiperfinos han disminuido con respecto a los valores de las aleaciones ordenadas entre 0.1 T y 0.2 T. Esta disminución de los campos hiperfinos es pequeña, y podría no ser significativa, pero está de acuerdo con los ajustes realizados por Arita et al. [137] al comparar muestras Fe-Si ordenadas y machacadas.

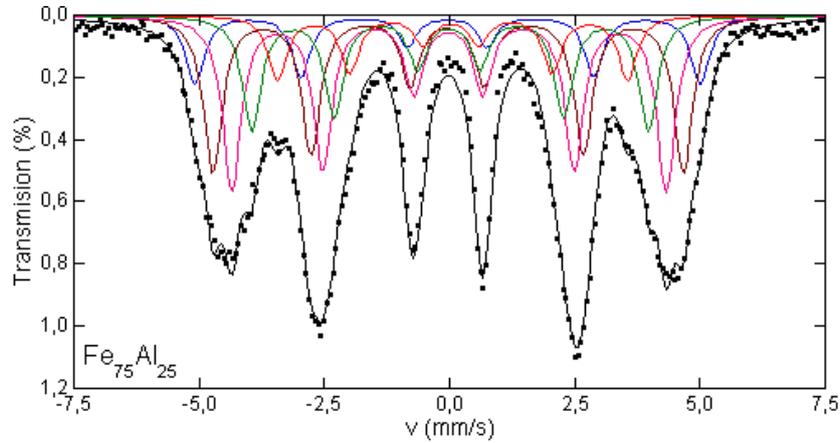


Figura 5.10: Espectro Mössbauer ajustado de la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ machacada.

En el capítulo anterior se determinó que la aleación ordenada de composición nominal $Fe_{75}Al_{25}$ tiene una composición real $Fe_{73.9}Al_{26.1}$ y que contiene un 84 % de estructura $D0_3$ y un 16 % de estructura $B2$. El espectro de aleación machacada mostrado en la figura 5.10 se ha ajustado mediante 5 subespectros correspondientes a las posiciones 8Fe, 7Fe, 6Fe, 5Fe y 4Fe. Comparando con el espectro de la muestra ordenada (ver figura 4.10), se observa que ha desaparecido la posición correspondiente a 3Fe, mientras que han aparecido dos nuevas posiciones correspondientes a 7Fe y 6Fe. Como se explicó en el capítulo anterior la posición 3Fe es característica de la estructura $B2$ en el rango de concentración estudiado, mientras que las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe son características de la estructura $A2$, por lo que la desaparición del subespectro 3Fe apunta a que la estructura $B2$ se ha desordenado. De la comparación de los valores de las áreas del ajuste realizado con las probabilidades teóricas mostrados en la Tabla 5.2, se concluye que la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ machacada posee un 99 % de estructura $A2$ y un 1 % de estructura $D0_3$. Es decir, en esta muestra prácticamente sólo existe estructura $A2$.

A pesar del detallado ajuste, en este espectro no es posible detectar ningún efecto a segundos vecinos, debido principalmente al aumento de la anchura de los subespectros. Por consiguiente, los espectros de las aleaciones en la región de desorden alto se ajustan con un único sextete para cada posición

Tabla 5.2: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ machacada. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación de composición $Fe_{76.1}Si_{23.9}$ con un 1 % de estructura $D0_3$ y un 99 % de estructura A2.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
8	31.2 ± 0.1	0.06 ± 0.01	0.01 ± 0.02	11.5 ± 0.5	11.5
7	29.07 ± 0.04	0.079 ± 0.005	0.02 ± 0.01	27.9 ± 0.5	28.0
6	26.83 ± 0.04	0.095 ± 0.003	0.01 ± 0.01	30.4 ± 0.5	30.7
5	24.56 ± 0.05	0.112 ± 0.004	0.02 ± 0.01	19.6 ± 0.5	19.4
4	21.8 ± 0.1	0.15 ± 0.01	0.03 ± 0.02	10.6 ± 0.5	10.4

inequivalente con distinto número de átomos de Fe como primeros vecinos, es decir, con 5 subespectros correspondientes a las posiciones 8Fe, 7Fe, 6Fe, 5Fe y 4Fe. Lo más llamativo de los parámetros Mössbauer dados en la Tabla 5.2 (referente al $Fe_{75}Al_{25}$) es que, al contrario de lo que se acaba de observar en la Tabla 5.1 para la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ (ver figura 5.9) los valores de los campos hiperfinos aumentan en gran medida con el desorden, en especial el campo hiperfino correspondiente a la posición 8Fe, que ha pasado de 29.75 T para la aleación ordenada a 31.2 T para la aleación machacada. Sin embargo, como la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ no tenía un alto grado de desorden, no es posible comparar los valores de una muestra con un desorden bajo y otra completamente desordenada.

Las aleaciones ternarias machacadas $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, mostradas en la figura 5.11, se han ajustado con 7 subespectros, el mismo número de subespectros que las aleaciones ordenadas (ver figuras 4.7, 4.8, 4.9). De igual manera, de los siete subespectros 3 corresponden a la posición 4Fe, 2 a la posición 8Fe y los otros 2 a las posiciones 5Fe y 6Fe. Mientras que la relación de áreas de las 3 posiciones 4Fe se mantiene, la relación de áreas de las posiciones 8Fe varía con respecto a las muestras ordenadas. Esto se debe a que al producirse un mayor desorden, aparece una cantidad significativa de posición 8Fe de las dos estructuras presentes en las aleaciones ($D0_3$ y A2). Hasta ahora, en los ajustes de las muestras ordenadas, no se separaban

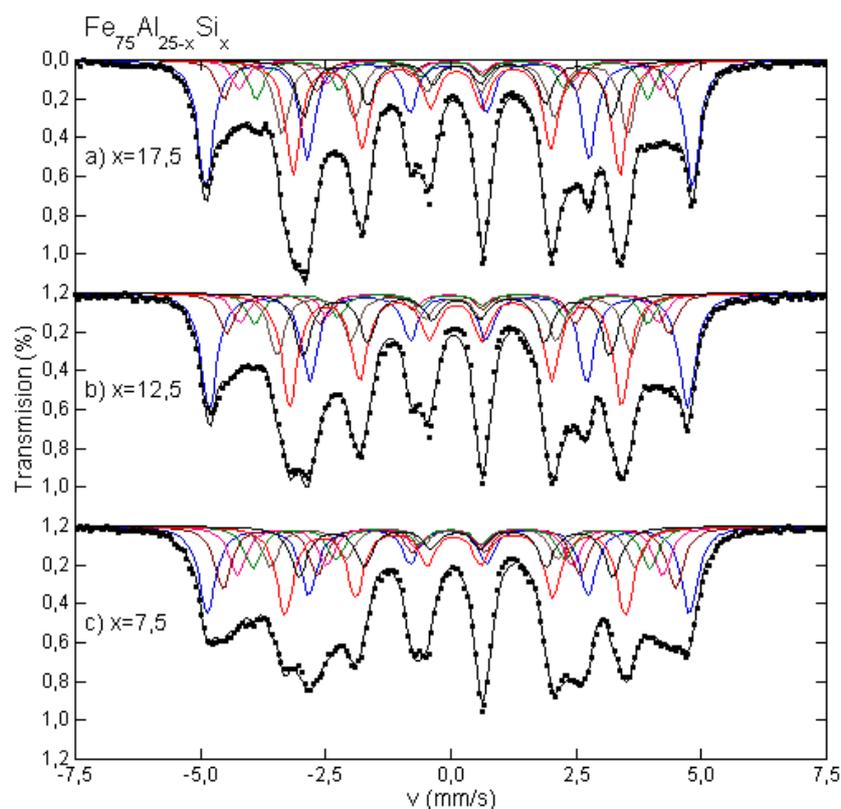


Figura 5.11: Espectros Mössbauer ajustados de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ ternarias machacadas, a) $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$, b) $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ y c) $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$.

ambas contribuciones ya que la probabilidad de la estructura $A2$ era muy pequeña. Sin embargo, los ajustes de las muestras machacadas indican que el subespectro de mayor campo hiperfino corresponde a la posición $8Fe$ de la estructura $D0_3$ y el subespectro de menor campo hiperfino corresponde a la posición $8Fe$ de la estructura $A2$.

Por lo tanto, en la región de desorden intermedio en la que los efectos de la estructura $A2$ son apreciables pero no mayoritarios, no es posible distinguir los efectos a segundos vecinos de la sustitución de Al/Si como sucedía en las aleaciones ternarias ordenadas para la única posición en la que se distinguían, la posición $8Fe$. En su lugar se observan efectos a segundos vecinos con distinto número de átomos de Fe correspondientes a la estructura

Tabla 5.3: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ machacada. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación de composición $Fe_{75.5}(Al/Si)_{24.5}$ con un 80 % de estructura $D0_3$ y un 20 % de estructura $A2$.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
8($D0_3$)	30.09 ± 0.01	0.066 ± 0.001	0.01 ± 0.01	26.6 ± 0.2	26.5
8($A2$)+7	27.73 ± 0.03	0.044 ± 0.002	0.03 ± 0.01	8.2 ± 0.2	8.1
6	26.02 ± 0.03	0.081 ± 0.003	0.01 ± 0.01	6.2 ± 0.2	6.3
5	24.22 ± 0.02	0.136 ± 0.004	0.00 ± 0.01	8.1 ± 0.2	8.0
41	21.39 ± 0.02	0.190 ± 0.001	0.01 ± 0.01	15.3 ± 0.4	14.7
42	20.18 ± 0.02	0.222 ± 0.001	0.00 ± 0.01	23.7 ± 0.4	22.9
43	19.01 ± 0.03	0.238 ± 0.002	0.02 ± 0.01	11.9 ± 0.4	13.4

$A2$. Por otro lado, los efectos a primeros vecinos siguen siendo iguales a los de las muestras ordenadas. Se observan 3 contribuciones para la posición 4Fe (subespectros 41, 42 y 43) en las aleaciones ternarias correspondientes a distinto número de átomos de Al/Si como primeros vecinos.

En el capítulo anterior se determinó que la aleación ordenada de composición nominal $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ tiene una composición real $Fe_{75.5}(Al/Si)_{24.5}$ y que contiene un 93 % de estructura $D0_3$ y un 7 % de estructura $A2$. De entre los parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro de la figura 5.11a dados en la Tabla 5.3 de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ machacada cabe destacar que, al igual que en la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ machacada (ver Tabla 5.1), los valores de los campos hiperfinos de las posiciones con menos de 8Fe como primeros vecinos disminuyen con respecto a los valores de las aleaciones ordenadas entre 0.1 T y 0.5 T (ver Tabla 4.3). Los dos valores de las posiciones 8Fe disminuyen en mayor medida. Sin embargo, los ajustes de las posiciones 8Fe de las dos muestras son diferentes, ya que en la muestra ordenada las dos posiciones correspondían a una estructura mayoritariamente $D0_3$ con distintos átomos de Al/Si a segundos vecinos y ahora cada subespectro corresponde a 8Fe $D0_3$ y 8Fe $A2$. Así que a la hora de comparar los subespectros de la

Tabla 5.4: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ machacada. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación de composición $Fe_{75.3}(Al/Si)_{24.7}$ con un 78 % de estructura $D0_3$ y un 22 % de estructura $A2$.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
8($D0_3$)	29.58 ± 0.01	0.059 ± 0.001	0.00 ± 0.01	25.6 ± 0.4	25.6
8($A2$)+7	27.40 ± 0.05	0.054 ± 0.004	0.01 ± 0.01	8.9 ± 0.5	8.8
6	25.90 ± 0.05	0.078 ± 0.004	0.01 ± 0.01	6.7 ± 0.3	6.9
5	24.31 ± 0.05	0.123 ± 0.003	0.01 ± 0.01	6.7 ± 0.2	6.9
41	21.93 ± 0.03	0.168 ± 0.002	0.01 ± 0.01	13.4 ± 0.3	14.8
42	20.52 ± 0.01	0.207 ± 0.001	0.00 ± 0.01	24.9 ± 0.5	22.2
43	18.96 ± 0.02	0.219 ± 0.002	0.01 ± 0.01	13.7 ± 0.3	14.8

posición 8Fe se van a comparar el subespectro con mayor campo hiperfino de las aleaciones ordenadas con el subespectro correspondiente a la estructura $D0_3$ de las aleaciones desordenadas. En este caso la disminución de campo hiperfino es de 0.6 T.

Por otro lado, la diferencia de la parte más externa del espectro Mössbauer con respecto a la muestra ordenada (ver figura 4.7) es muy clara; ya que en este espectro se tiene un sextete de área muy grande y después otro sextete con menor campo hiperfino de área bastante más pequeña (relación 26.6:8.2) y no la relación de áreas (16.5:17.6) de las muestras ordenadas, en las que los dos subespectros 8Fe contribuían de manera similar, es más, el de menor campo hiperfino tenía un área mayor. Los ajustes llevados a cabo para la muestra $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ machacada concuerdan con una probabilidad de un 80 % de estructura $D0_3$ y un 20 % de estructura $A2$.

En el capítulo anterior se determinó que la aleación ordenada de composición nominal $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ tiene una composición real $Fe_{75.3}(Al/Si)_{24.7}$ y que contiene un 89 % de estructura $D0_3$ y un 11 % de estructura $A2$. Tanto la figura 5.11b como los parámetros de la Tabla 5.4 correspondientes a la

Tabla 5.5: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ machacada. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación de composición $Fe_{75.4}(Al/Si)_{24.6}$ con un 62 % de estructura $D0_3$ y un 38 % de estructura $A2$.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
8($D0_3$)	29.82 ± 0.01	0.064 ± 0.001	0.00 ± 0.01	20.7 ± 0.3	20.5
8($A2$)+7	27.97 ± 0.04	0.074 ± 0.002	0.01 ± 0.01	14.8 ± 0.2	14.7
6	26.27 ± 0.03	0.089 ± 0.003	0.01 ± 0.01	11.8 ± 0.3	11.9
5	24.52 ± 0.05	0.116 ± 0.003	0.02 ± 0.01	10.1 ± 0.2	10.2
41	22.56 ± 0.05	0.144 ± 0.004	0.02 ± 0.01	9.7 ± 0.3	11.2
42	21.07 ± 0.03	0.189 ± 0.002	0.02 ± 0.01	20.9 ± 0.3	19.8
43	19.42 ± 0.03	0.208 ± 0.002	0.01 ± 0.01	12.0 ± 0.3	12.3

aleación $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ machacada muestran las mismas características que la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$; disminución de los campos hiperfinos entre 0.1 T y 0.5 T para las posiciones con menos de 8Fe como primeros vecinos y disminución de 0.6 T entre el valor del subespectro con mayor campo hiperfino de la posición 8Fe de la aleación ordenada y el valor del subespectro correspondiente a la estructura $D0_3$ de la aleación machacada. Por otro lado, la probabilidad encontrada para esta muestra es de un 78 % de estructura $D0_3$ y un 22 % de estructura $A2$, muy parecido al de la aleación anterior.

En el capítulo anterior se determinó que la aleación ordenada de composición nominal $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ tiene una composición real $Fe_{75.4}(Al/Si)_{24.6}$ y que contiene un 92 % de estructura $D0_3$ y un 8 % de estructura $A2$. En la figura 5.11c se observa el espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$, donde el área de las posiciones 8Fe y 4Fe con contribución mayoritaria de estructura $D0_3$ disminuye y el de las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe con contribución mayoritaria de la estructura $A2$ aumenta con respecto a los de las otras dos aleaciones ternarias machacadas. Las áreas de este espectro corresponden a una probabilidad de un 62 % de estructura $D0_3$ y un 38 % de estructura $A2$. En la Tabla 5.5 se dan los valores de los parámetros hiperfinos, y se observa

que el campo hiperfino de la posición 8Fe ($D0_3$) no disminuye con respecto a la muestra ordenada sino que, en todo caso, aumenta muy ligeramente desde 29.75 T hasta 29.82 T. Es decir, en las aleaciones con mayor concentración en Si el campo hiperfino de la posición 8Fe disminuye (como en el $Fe_{75}Si_{25}$) y en las de menor concentración de Si aumenta (como en el $Fe_{75}Al_{25}$).

Para poder explicar estos comportamientos contradictorios es necesario saber si son debidos a un aumento del desorden, ya que esta última muestra posee mayor cantidad de estructura $A2$ o son debidos a un comportamiento diferente entre las muestras con alta concentración de Si y las muestras con alta concentración de Al. Para ello es necesario desordenar todas las aleaciones con un grado de desorden similar.

5.1.2.2. Muestras molidas a baja energía

En los espectros Mössbauer de las aleaciones molidas a baja energía (ver figura 5.12) se observa que en ninguno de los casos se consigue un alto grado de desorden, de acuerdo con lo que se observa en rayos X, en los que las reflexiones de superestructura siguen presentes en los difractogramas y además el parámetro $S(111)$ da valores mayores a 0.6. También se observa, tal y como muestran los rayos X, que este tipo de molienda no da lugar a mayores grados de desorden ya que las diferencias entre los espectros de 10 horas y 30 horas son mínimos. Sin embargo, aparecen algunas diferencias que merece la pena mencionar.

Al comparar los espectros Mössbauer de la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ molidos durante 10 horas (izquierda) y 30 horas (derecha) se ve una importante disminución en la profundidad de los picos más externos. Experimentalmente, se pasa de un 31 % a un 25.4 % de área, mientras que la disminución de la probabilidad calculada con la distribución binomial es de 31.1 % a un 30.1 %. Por lo tanto, la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ con un 12 % de estructura $A2$ (10 horas molienda) se ajusta como la aleación ordenada (región de desorden bajo);

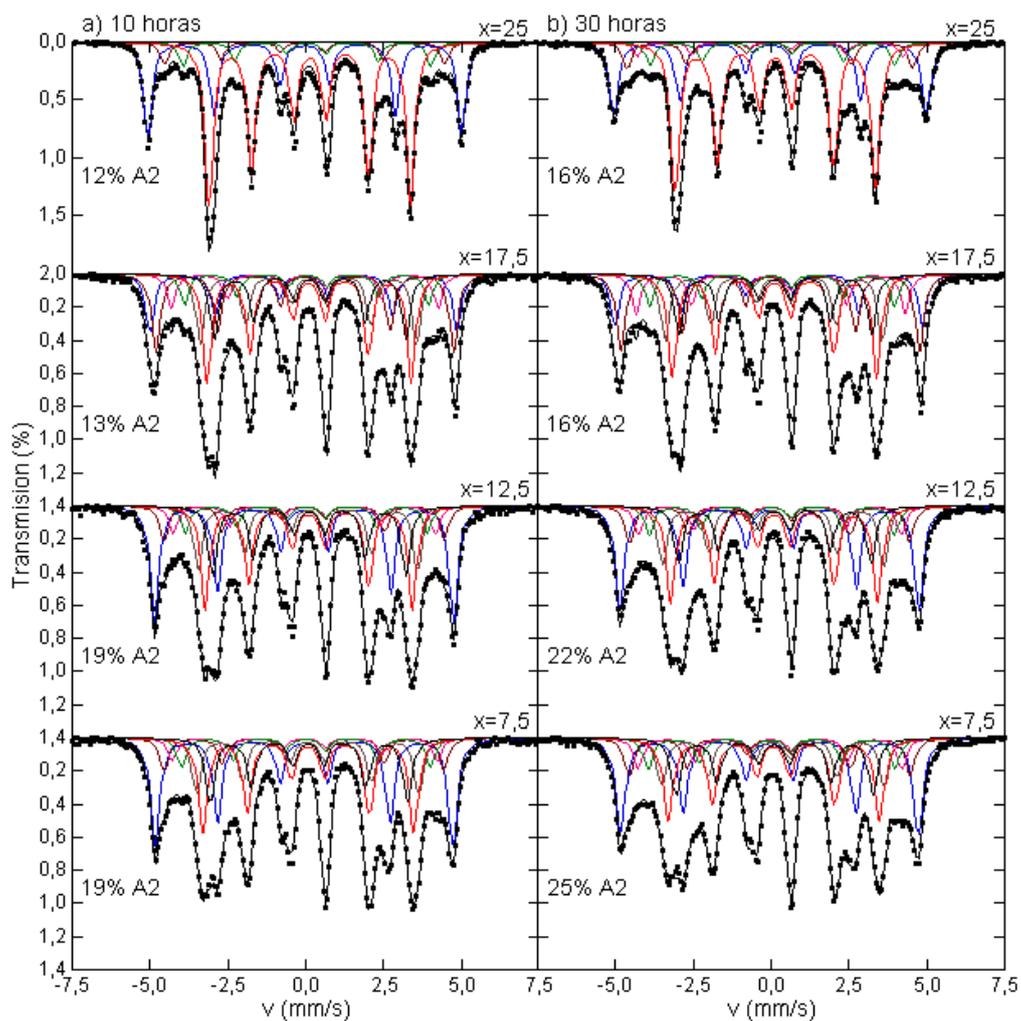


Figura 5.12: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ deformadas con el molino de bolas a baja energía durante a) 10 horas y b) 30 horas. En cada espectro aparece el porcentaje de estructura desordenada A2 con el que se ha ajustado.

sin embargo, con un 16 % de estructura $A2$ (30 horas molienda) la posición $8Fe$ se desdobra (region de desorden intermedio), de acuerdo con los ajustes de las aleaciones ternarias machacadas. Teniendo en cuenta el espectro de la muestra molida durante 20 horas (no mostrado aquí) que corresponde a un 14 % de estructura $A2$ cuyo ajuste corresponde a una región intermedia, se tiene que el paso de región se encuentra entre un 12 y un 13 % de estructura $A2$ para la aleación $Fe_{75}Si_{25}$.

Los dos espectros de la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ se ajustan como la aleación ordenada (el subespectro de menor campo hiperfino para la posición $8Fe$ posee mayor área que el de mayor campo hiperfino), por lo que para un 16 % de estructura $A2$ esta aleación todavía se encuentra en la región de bajo desorden. Por otro lado, esta misma aleación machacada poseía un 20 % de desorden y su ajuste correspondía a la región intermedia. Es decir, el paso de región en este caso se encuentra entre un 16 y un 20 % de estructura $A2$. Por último, los ajustes de los espectros de las aleaciones $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ y $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ al cabo de 10 horas se interpretan como los de la región intermedia, 19 % de $A2$ en ambos casos.

La Tabla 5.6 presenta los valores de los parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ molida durante 30 horas a baja energía. En esta concentración y únicamente en ésta la variación de campo hiperfino de la posición $8Fe$ (respecto a la de la muestra ordenada) es opuesta al de la machacada. La muestra molida tiene un nivel de desorden menor que la machacada. Esto indica que hay un nivel de desorden donde el campo hiperfino de la posición $8Fe$ pasa de ser menor que el de la ordenada (desorden bajo) a otro en el que es mayor. Esto indica que para desorden bajo el campo hiperfino de la posición $8Fe$ disminuye, para luego a partir de un nivel de desorden aumentar. Como la variación de parámetro de red es pequeña ($< 0.1\%$), este resultado podría indicar que el aumento del campo hiperfino con el desorden de la posición $8Fe$ es un efecto del desorden. Sin embargo, no se puede saber si ocurre en todas las aleaciones, ya que en el resto no se

Tabla 5.6: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ molida 30 horas. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación de composición $Fe_{75.4}(Al/Si)_{24.6}$ con un 75 % de estructura $D0_3$ y un 25 % de estructura $A2$.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
8($D0_3$)	29.63 ± 0.02	0.061 ± 0.001	0.00 ± 0.01	25.1 ± 0.4	24.7
8($A2$)+7	28.00 ± 0.04	0.056 ± 0.003	0.03 ± 0.01	10.0 ± 0.4	10.0
6	26.24 ± 0.05	0.094 ± 0.003	0.02 ± 0.01	7.9 ± 0.4	7.8
5	24.60 ± 0.05	0.120 ± 0.005	0.03 ± 0.01	8.0 ± 0.3	8.1
41	22.14 ± 0.04	0.166 ± 0.004	0.01 ± 0.01	12.4 ± 0.5	12.9
42	21.03 ± 0.03	0.196 ± 0.001	0.01 ± 0.01	21.8 ± 0.5	22.2
43	19.61 ± 0.05	0.212 ± 0.002	0.02 ± 0.01	14.8 ± 0.3	14.3

ha llegado ni a un 30 % de desorden. Por lo tanto, es necesario analizar estas aleaciones con altos grados de desorden para entender estos comportamientos dispares.

5.1.2.3. Muestras molidas a alta energía

La figura 5.13 muestra los espectros Mössbauer de las aleaciones molidas a alta energía durante 1 y 5 horas. La aleación $Fe_{75}Si_{25}$ molida durante 1 y 2 horas y la aleación $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ molida durante 1 hora se encuentran en la región intermedia, el resto se ajustan como muestras altamente desordenadas, es decir, un único subespectro por cada posición con distinto número de átomos de Fe como primeros vecinos.

La figura 5.13 muestra que esta vez la molienda sí ha conseguido altos grados de desorden en las aleaciones. La evolución con el tiempo de molienda se ha representado en la figura 5.14. Esta figura muestra que para las mismas horas de molienda (sobre todo antes de llegar a la saturación) la disminución de la concentración de Si promueve la estructura $A2$, es decir, el desorden. También muestra que al cabo de 3 horas todas las muestras están altamente desordenadas, pero mientras las aleaciones ternarias siguen desordenándose

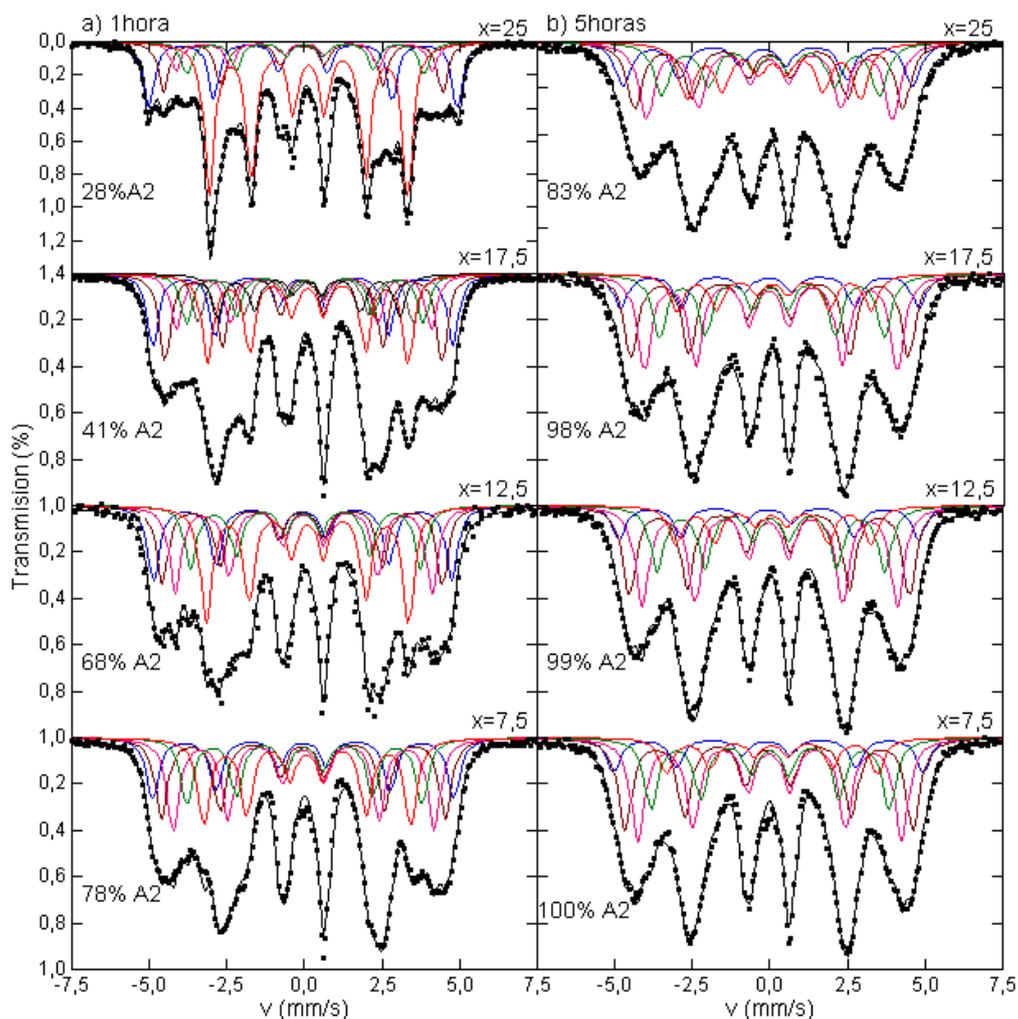


Figura 5.13: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ deformadas con el molino de bolas a alta energía durante a) 1 hora y b) 5 horas. En cada espectro aparece el porcentaje de estructura desordenada A2 con el que se ha ajustado.

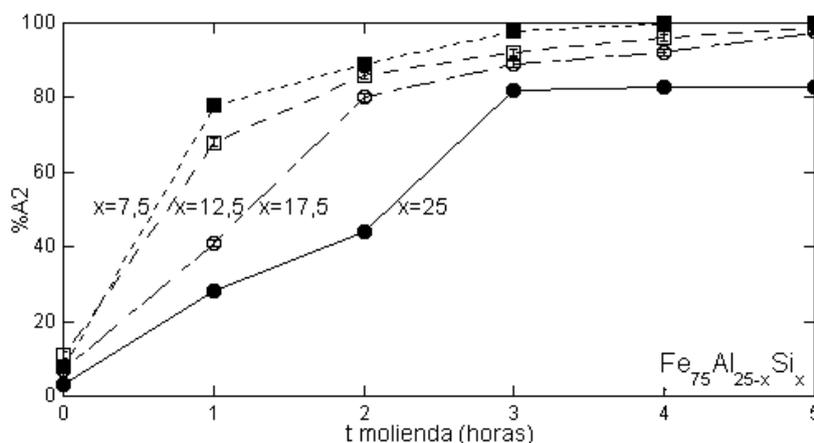


Figura 5.14: Porcentaje de estructura A2 frente al tiempo de molienda de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ molidas a alta energía.

hasta el 100 %, la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ satura y no se desordena más de un 83 %. Comparando estos resultados con la evolución del parámetro de red de las medidas de rayos X (ver figura 5.7), que saturaban al cabo de 2 horas para las aleaciones $Fe_{75}Si_{17.5}Si_{7.5}$ y $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ y al cabo de 3 horas para las aleaciones $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ y $Fe_{75}Si_{25}$ se concluye que el parámetro de red satura al llegar a un desorden de alrededor de un 85 % de estructura A2.

Con respecto a la evolución de los campos hiperfinos con el desorden, se han representado en la figura 5.15 los campos hiperfinos de las posiciones inequivalentes a) 8Fe y b) 4Fe, en las que se observa que para la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ ambos parámetros disminuyen con el tiempo de molienda, mientras que en las aleaciones ternarias sus comportamientos no son tan claros. Por un lado, para la posición 8Fe, los campos hiperfinos de las tres aleaciones ternarias se comportan de formas diferentes; en la aleación con mayor contenido en Si ($Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$) disminuye con el desorden, como en la aleación $Fe_{75}Si_{25}$, en la aleación intermedia ($Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$) disminuye para después aumentar, y en la aleación con mayor contenido en Al ($Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$) aumenta monótonamente hasta la saturación. Por otro lado, para la posición 4Fe, estas tres mismas aleaciones disminuyen levemente en

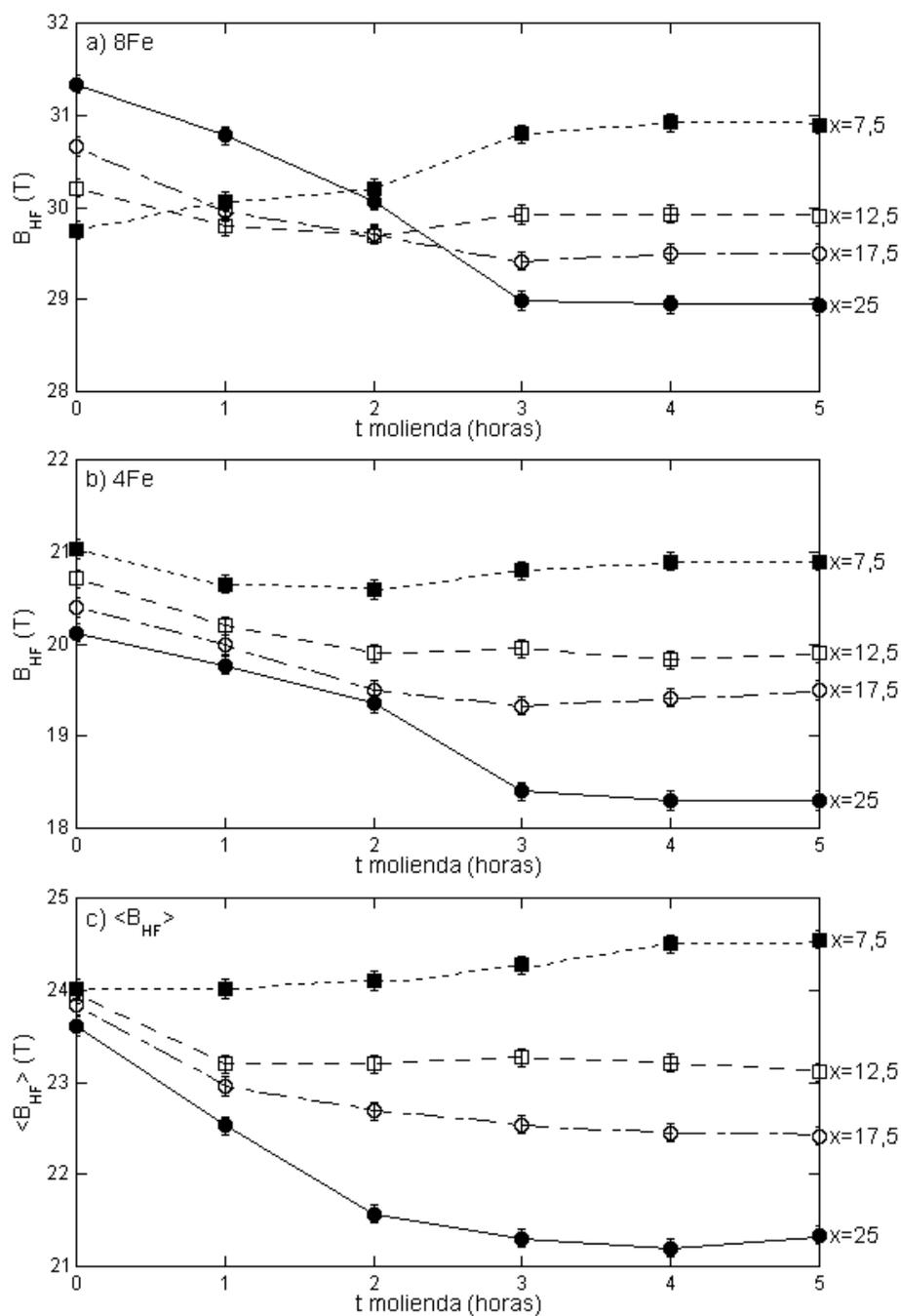


Figura 5.15: Campos hiperfinos frente al tiempo de molienda de las posiciones inequivalentes a) 8Fe y b) 4Fe y c) medio de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ molidas a alta energía.

los primeros estadios de la molienda, variando esta tendencia la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ para aumentar hasta obtener el valor del campo hiperfino inicial. Es decir, mientras la aleación binaria $Fe_{75}Si_{25}$ posee una clara tendencia a disminuir el valor de los campos hiperfinos con el desorden, en las aleaciones ternarias se producen distintos comportamientos.

Con la intención de estudiar la evolución de los campos hiperfinos de las aleaciones ternarias con la molienda se ha representado el campo hiperfino medio frente al tiempo de molienda (ver figura 5.15c). La evolución del campo hiperfino medio es muy similar a la del campo hiperfino de la posición 4Fe, con alguna pequeña diferencia, como que el campo hiperfino medio de la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ aumenta desde la primera hora de molienda, mientras que para la posición 4Fe en las primeras horas disminuye. Sin embargo, la tendencia general es la misma.

La figura 5.15a muestra que los campos hiperfinos de la posición 8Fe sufren mayores variaciones que el campo hiperfino medio y el de la posición 4Fe. En particular, para las aleaciones ordenadas el campo hiperfino de la posición 8Fe aumenta al aumentar el contenido en Si. Sin embargo, al cabo de 5 horas de molienda hay una inversión completa, es decir, el campo hiperfino de la posición 8Fe disminuye al aumentar el contenido en Si. Esto no sucede para el campo hiperfino medio y de la posición 4Fe (ver figura 5.15b,c), ya que para las muestras ordenadas el campo hiperfino medio y de la posición 4Fe ya disminuyen con el contenido de Si. Es decir, el comportamiento con el contenido en Si de los campos hiperfinos de las posiciones 8Fe y 4Fe en las aleaciones ordenadas son opuestos, mientras que al desordenarse todos se comportan de igual manera. Por tanto, la mayor influencia del desorden se observa en los campos hiperfinos de la posición 8Fe, en la que los efectos son a segundos vecinos. Es decir, en la posición 8Fe el efecto del Al/Si a segundos vecinos es muy importante para evaluar el desorden de estas aleaciones.

La espectroscopía Mössbauer muestra que las aleaciones se llegan a desordenar completamente con la molienda a alta energía. Además aparecen

distintos comportamientos magnéticos entre las muestras. Para corroborar este punto se han realizado medidas magnéticas de las aleaciones molidas a alta energía, en las que se discutirá la evolución de la imanación de saturación con el tiempo de molienda.

5.1.3. Medidas Magnéticas

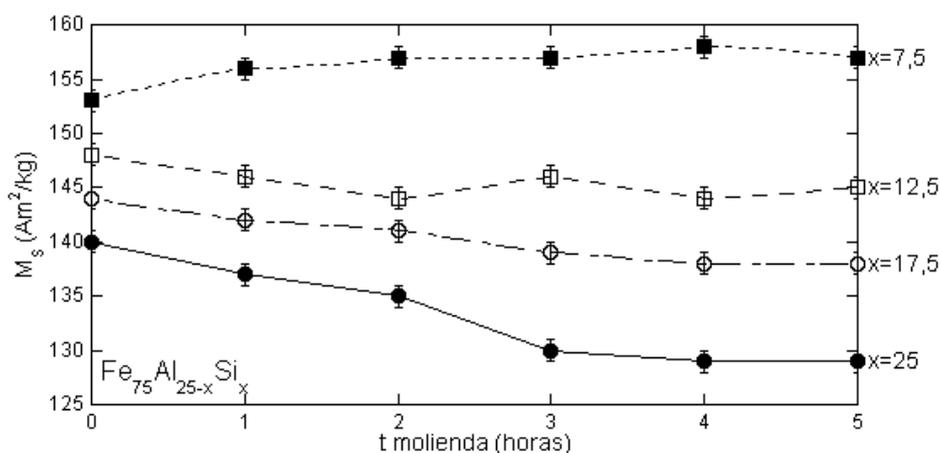


Figura 5.16: Imanación de saturación frente al tiempo de molienda de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ molidas a alta energía.

La figura 5.16 representa la imanación de saturación frente al tiempo de molienda de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ molidas a alta energía. El comportamiento de la imanación de saturación es el mismo que el del campo hiperfino medio mostrado en la figura 5.15c, es decir, la imanación disminuye con el desorden para las aleaciones $Fe_{75}Si_{25}$, $Fe_{75}Al_{7.5}Si_{17.5}$ y $Fe_{75}Al_{12.5}Si_{12.5}$ y aumenta para la aleación $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$.

Una de las principales características de las aleaciones Fe-Al es que la imanación de saturación aumenta con el desorden, al contrario de lo que ocurre para las aleaciones Fe-Si en las disminuye ligeramente. En las aleaciones ternarias se encuentra un comportamiento mezcla de los anteriores, al no observarse grandes variaciones en la imanación de saturación y dependiendo de la cantidad de Al/Si poseen un carácter más parecido a las aleaciones Fe-Al o a las aleaciones Fe-Si.

5.1.4. Discusión

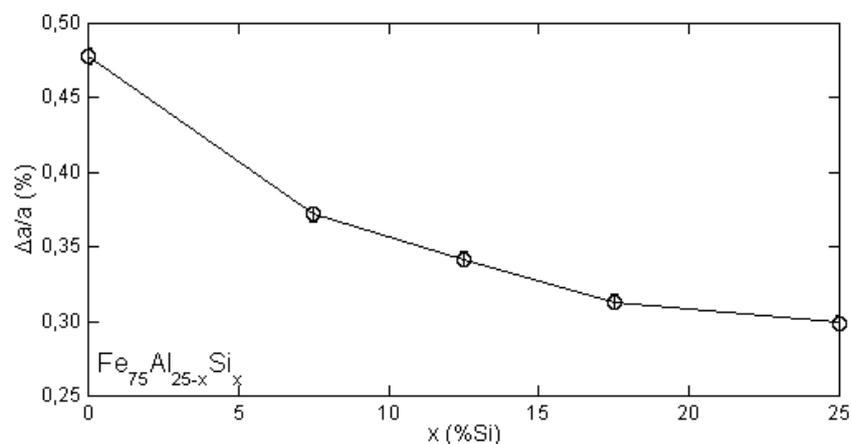


Figura 5.17: Variación del parámetro de red de las aleaciones desordenadas (machacada para el $Fe_{75}Al_{25}$ y 5 horas de molienda para el resto) frente a la concentración de Si de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

En las aleaciones Fe-Al se ha demostrado que existen dos contribuciones al aumento del magnetismo con la deformación, por un lado el desorden estructural y por otro lado el aumento del parámetro de red [123]. La contribución debida al desorden estructural se basa en que la estructura $A2$ desordenada posee un mayor número de átomos de Fe rodeados por posiciones ricas en Fe (8Fe, 7Fe, 6Fe y 5Fe) que la estructura $D0_3$. Por lo tanto, al considerar aleaciones con un mismo grado de desorden estructural, por ejemplo completamente desordenadas (100 % de estructura $A2$), se puede estudiar de una forma simple cómo afecta la variación del parámetro de red al comportamiento magnético de estas aleaciones. Para ello, en la figura 5.17 se muestra la variación del parámetro de red entre las muestras completamente desordenadas (5 horas en el molino para las aleaciones con contenido de Si y machacada para la aleación $Fe_{75}Al_{25}$) y las muestras ordenadas. Para un 75 % atómico de Fe este aumento del parámetro de red se encuentra entre los límites 0.3 % y un 0.48 % para las aleaciones binarias.

La figura 5.18 representa la variación de la imanación de saturación frente a la concentración de Si de las mismas muestras. De esta figura se comprueba

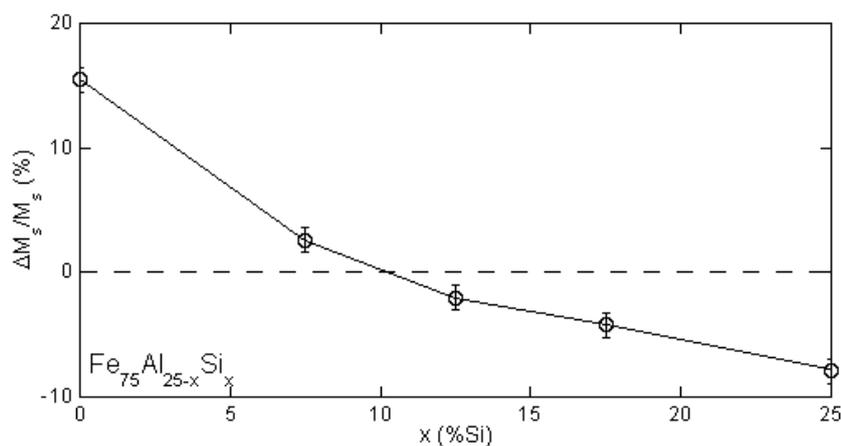


Figura 5.18: Variación de la imanación de saturación de las aleaciones desordenadas (machacada para el $Fe_{75}Al_{25}$ y 5 horas de molienda a alta energía para el resto de aleaciones) frente a la concentración de Si de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

que la imanación de saturación de las aleaciones con mayor contenido en Si disminuye con respecto a las aleaciones ordenadas mientras que para las aleaciones $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$ y $Fe_{75}Al_{25}$ aumenta. Es importante señalar, como se muestra en la figura 5.19, que la variación de la imanación está asociada a una variación en el parámetro de red, independientemente de que para $\%Al/\%Si > 1$ la imanación aumente con el desorden y para $\%Al/\%Si \leq 1$ disminuya.

Las figuras 5.19 y 5.20 indican que el cambio de signo en la variación de la imanación de saturación y en el campo hiperfino medio se produce entre $x = 7.5$ y $x = 12.5$. Es decir, para $\%Al/\%Si$ cercanos a 1. De las figuras 5.19 y 5.20 no se puede concluir que si en una muestra, por ejemplo la $x = 25$, se consigue variar $\Delta a/a$ hasta valores superiores a 0.35 la variación de la imanación se vuelva positiva. Sin embargo, teniendo en cuenta que en todas las aleaciones presentadas en las figuras la estructura es $A2$, el que todos los puntos estén en una misma recta indica que el efecto del comportamiento dispar está únicamente relacionado con la existencia de una competición (opuesta) entre el Si y el Al.

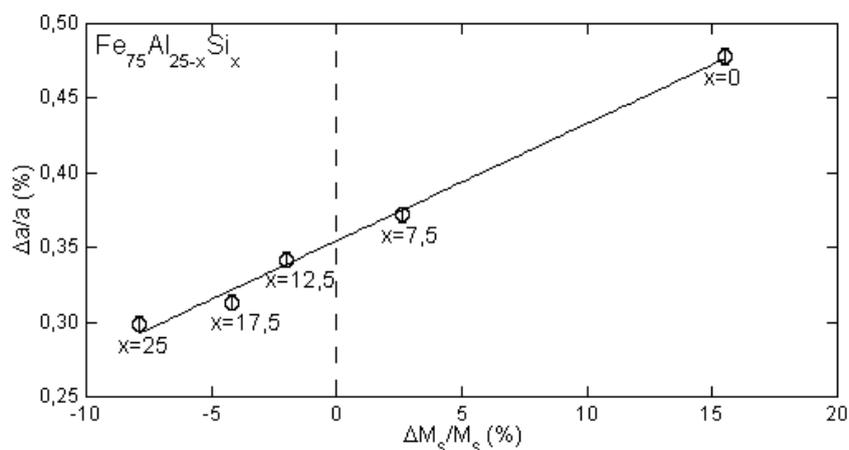


Figura 5.19: Variación del parámetro de red frente a la variación de la imanación de saturación de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ completamente desordenadas (machacada para el $Fe_{75}Al_{25}$ y 5 horas de molienda a alta energía para el resto de aleaciones).

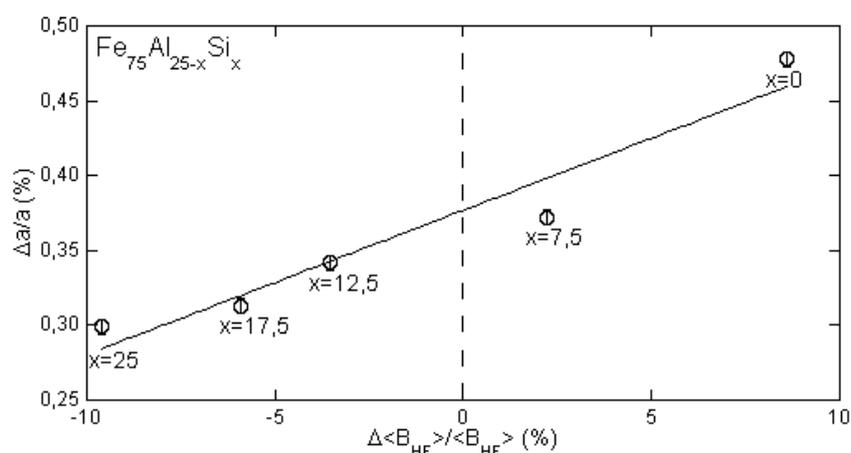


Figura 5.20: Variación del parámetro de red frente a la variación del campo hiperfino medio de la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ completamente desordenadas (machacada para el $Fe_{75}Al_{25}$ y 5 horas de molienda a alta energía para el resto de aleaciones).

La figura 5.21 muestra el campo hiperfino medio para distintos estadios de desorden presentados por el contenido de estructura A2 de la muestra $Fe_{75}Al_{17,5}Si_{7,5}$. Para estadios de desorden pequeños ($\leq 25\%$ A2) el desorden produce una disminución del campo hiperfino. La disminución máxima de campo hiperfino observada en las muestras analizadas corresponde a la

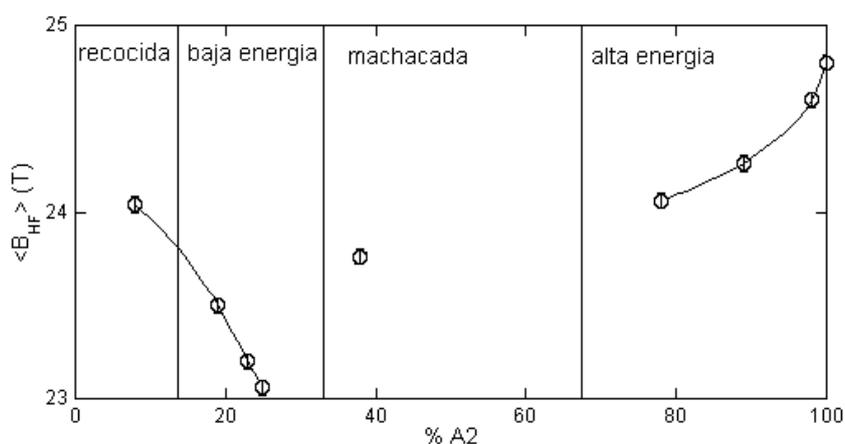


Figura 5.21: Campo hiperfino medio frente a la concentración de estructura A2 de la muestra $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$.

muestra molida durante 30 horas a baja energía y es de un 2%. Para estadios de desorden superiores el campo hiperfino medio aumenta hasta que se iguala al de la muestra ordenada para un 78% de estructura A2, (correspondiente a la muestra molida 1 hora a alta energía). A partir de este valor sigue aumentando hasta que se alcanza el máximo para un desorden de un 100% de estructura A2. Es decir, el aumento del campo hiperfino con el desorden en esta aleación no es monótono, sino que para estadios de desorden pequeños disminuye (comportamiento similar al Fe-Si) y para estadios de desorden mayores aumenta (comportamiento similar al Fe-Al). Una posible causa de este comportamiento dispar es que para estadios iniciales de desorden los átomos de Si se colocan en posiciones de primeros vecinos 7Fe, 6Fe y 5Fe de la estructura A2, mientras que los átomos de Al permanecen en la estructura $D0_3$ en las posiciones 4Fe como primeros vecinos y 8Fe como segundos vecinos. Esto provoca que en los estadios iniciales de desorden el campo hiperfino evolucione como las aleaciones Fe-Si. Sin embargo, para desórdenes mayores a un 25% de estructura A2 los átomos de Al también se desordenan en gran cantidad pasando a posiciones de primeros vecinos del Fe, con lo que el campo hiperfino medio evoluciona como el de las aleaciones Fe-Al. Para comprobar esta explicación es conveniente fijarse en la evolución de los desplazamientos isoméricos obtenidos de los espectros Mössbauer. El

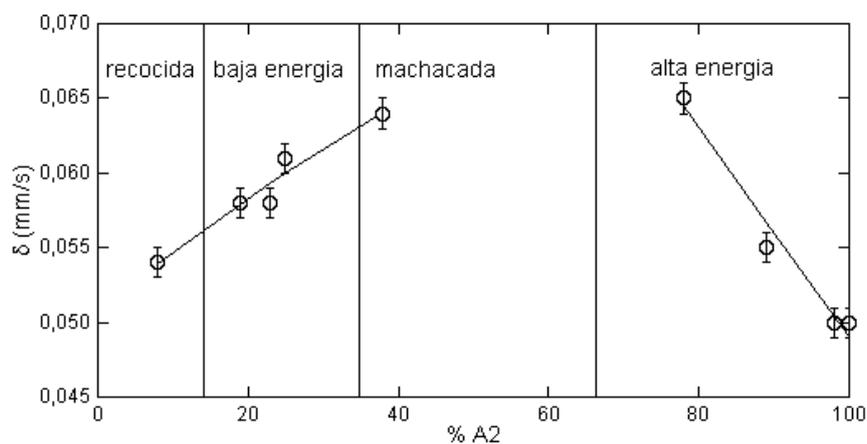


Figura 5.22: Desplazamiento isomérico de la posición 8Fe frente a la concentración de estructura A2 de la muestra $Fe_{75}Al_{17.5}Si_{7.5}$.

desplazamiento isomérico de la posición 4Fe disminuye con el desorden para las dos aleaciones binarias. Sin embargo, el desplazamiento isomérico de la posición 8Fe posee comportamientos distintos, mientras que para la aleación $Fe_{75}Si_{25}$ disminuye con el desorden para la aleación $Fe_{75}Al_{25}$ aumenta con el desorden. La figura 5.22 muestra la evolución del desplazamiento isomérico de la posición 8Fe con el desorden. Para estadios iniciales de desorden el desplazamiento isomérico aumenta, para después disminuir, de acuerdo con la hipótesis anterior.

Esta redistribución de los átomos no ferrosos a lo largo de los distintos estadios de desorden permite explicar el comportamiento de la evolución del campo hiperfino con el tiempo de molienda. En los estadios iniciales de molienda todas las aleaciones con $\%Si/\%Al > 1$ presentan una disminución del campo hiperfino de la posición 8Fe debido a un aumento del número de átomos de Si como segundos vecinos, en consonancia con el comportamiento de la aleación que únicamente tiene Si como átomo no ferroso ($Fe_{75}Si_{25}$), donde el campo hiperfino de la posición 8Fe disminuye continuamente (ver figura 5.15). En los últimos estadios de molienda, sin embargo, el comportamiento es el opuesto, en consonancia con el comportamiento de las aleaciones con composición mayoritaria en Al.

5.1.5. Conclusiones

El desordenamiento producido por los tres métodos de deformación depende del contenido en Si. De hecho, el Si dificulta el desorden mediante deformación mecánica.

La molienda a baja energía produce un desorden con poca dependencia con el contenido de Si. El grado de desorden obtenido tras 30 horas de molienda es bajo en comparación con los obtenidos mediante los otros dos métodos.

Para las aleaciones molidas a alta energía se ha determinado que la variación del parámetro de red es muy pequeña, mientras que hay un significativo aumento de la estructura desordenada $A2$, llegando en la mayoría de las aleaciones a un 100 %.

El desordenamiento produce una redistribución de los átomos no ferrosos alrededor de los átomos de Fe en los distintos estadios de desorden.

Para $\%Al/\%Si \leq 1$ la imanación de saturación disminuye con el desorden y para $\%Al/\%Si > 1$ la imanación de saturación aumenta. Es decir, la influencia del Si y el Al en el comportamiento magnético del Fe es opuesta.

Estas dos últimas conclusiones (redistribución de los átomos de Al y Si con el desorden y comportamiento opuesto de los átomos de Al y Si) explican la evolución de los campos hiperfinos con la deformación.

La posición 8Fe es la más sensible a la deformación de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, ya que se produce una inversión en los valores de los campos hiperfinos de la posición 8Fe con la deformación. Estos valores pasan de aumentar al aumentar el contenido de Si para las aleaciones ordenadas a disminuir tras 5 horas de molienda a alta energía.

5.2. $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$

5.2.1. Rayos X

5.2.1.1. Muestras machacadas

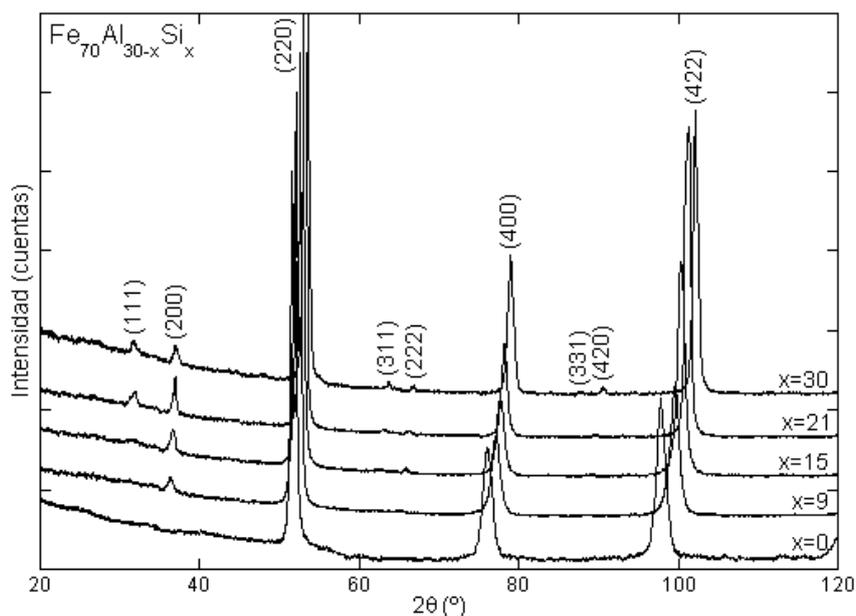


Figura 5.23: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ machacadas.

La figura 5.23 muestra los difractogramas de rayos X de las muestras machacadas de la serie $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$. Debido a que en este caso las muestras no han recibido ningún tratamiento térmico en la zona de existencia de la estructura $D8_8$ previamente a la deformación en el difractograma de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ machacada no hay presencia de esta estructura. En la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ ordenada (ver figura 4.15) sí que aparece esta estructura porque esta aleación se recoció a una temperatura dentro de la región de existencia de esta estructura (ver figura 1.3).

En la figura 5.23 se observa claramente una evolución, ya que al disminuir la concentración de Si las reflexiones de superestructura van desapareciendo.

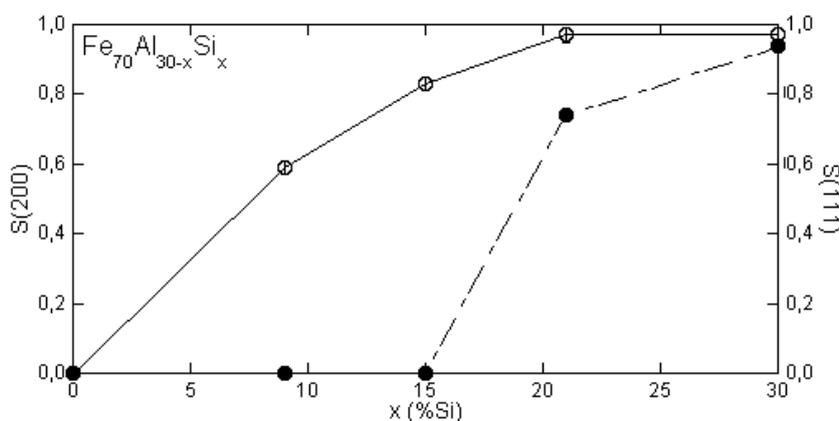


Figura 5.24: Parámetro de orden de largo alcance $S(200)$ (○) y parámetro de orden de largo alcance $S(111)$ (●) de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ machacadas.

En primer lugar, en las aleaciones $Fe_{70}Si_{30}$ y $Fe_{70}Al_9Si_{21}$, se observa la reflexión de superestructura (111) correspondiente únicamente a la estructura $D0_3$. Esto indica que no se ha conseguido desordenar esta estructura lo suficiente para que desaparezca esta reflexión. En segundo lugar, en las aleaciones $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ y $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ ya no se observa la reflexión (111), pero sigue apareciendo la reflexión de superestructura (200). Esta reflexión corresponde tanto a la estructura $D0_3$ como a la $B2$, pero al no observarse la reflexión (111) se puede concluir que es debida únicamente a la estructura $B2$. Esto indica que la estructura $D0_3$ se ha desordenado, mientras que sigue habiendo presencia de estructura $B2$ ordenada en estas muestras. Por último, en la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ no aparece ninguna reflexión de superestructura, concluyendo que la estructura mayoritaria es la estructura desordenada $A2$. Esta evolución se observa más claramente si se representan los parámetros de orden de largo alcance de las reflexiones (111) y (200) frente a la concentración de Si (ver figura 5.24). La aleación $Fe_{70}Si_{30}$ prácticamente no se ha desordenado, ya que ambos parámetros de orden se encuentran por encima de 0,90. Sin embargo, en la siguiente muestra ($Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$) el parámetro $S(111)$ correspondiente a la estructura $D0_3$ ha disminuido hasta un valor de 0,74 mientras que $S(200)$ permanece constante. Es decir, la deformación aplicada hace que se desordene la estructura

$D0_3$ manteniendo ordenada la estructura $B2$. Hasta que la reflexión (111) desaparece completamente (parámetro $S(111)$ cero), no empieza a disminuir el parámetro $S(200)$ (muestra $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$), lo cual indica que el desorden de la estructura $B2$ es posterior al de la $D0_3$. Finalmente, en la muestra $Fe_{70}Al_{30}$ ha desaparecido cualquier rastro de ambas reflexiones de superestructura y ambos parámetros de orden se anulan, y por consiguiente el desorden se ha completado. Luego, el desordenamiento no comienza a la par en las dos estructuras presentes en las aleaciones, sino que comienza en la estructura $D0_3$.

Al igual que en las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ machacadas, al aplicar una deformación similar en todas las muestras, no se ha conseguido desordenar la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ y en cambio para la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ se ha conseguido un desorden completo. Por consiguiente, para conseguir un desorden completo en todas las aleaciones, se han molido a alta energía en las mismas condiciones que las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

5.2.1.2. Muestras molidas a alta energía

La figura 5.25 muestra los difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ molidas a alta energía después del tratamiento térmico. En la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ se observan reflexiones de la estructura $D8_8$ en todos los difractogramas de la aleación. Además, también se observa la aparición de las reflexiones más intensas debidas a la estructura $B20$ (ver figura 5.26). El porcentaje de ambas estructuras es máximo al cabo de 1 hora de molienda (10 % de estructura $D8_8$ y 11 % de estructura $B20$ según el ajuste de los difractogramas), y va disminuyendo con la molienda hasta alcanzar unos valores de 4 % de estructura $D8_8$ y un 8 % de estructura $B20$. Es decir, en los primeros estadios de molienda aparece la estructura $B20$ en las muestras, aunque disminuye posteriormente y al cabo de 5 horas el porcentaje de estructura $A2$ desordenada es de un 88 %.

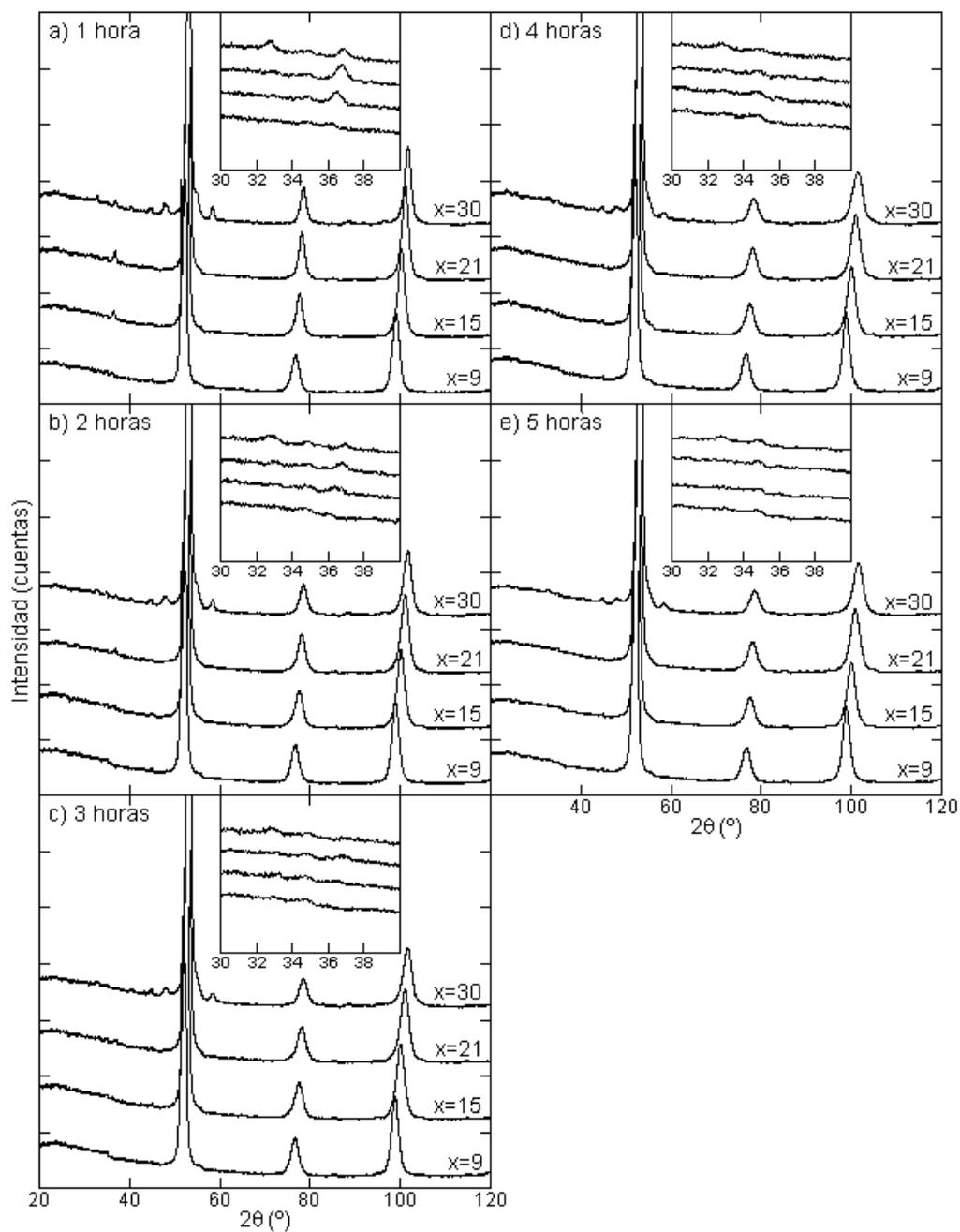


Figura 5.25: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ molidas a alta energía.

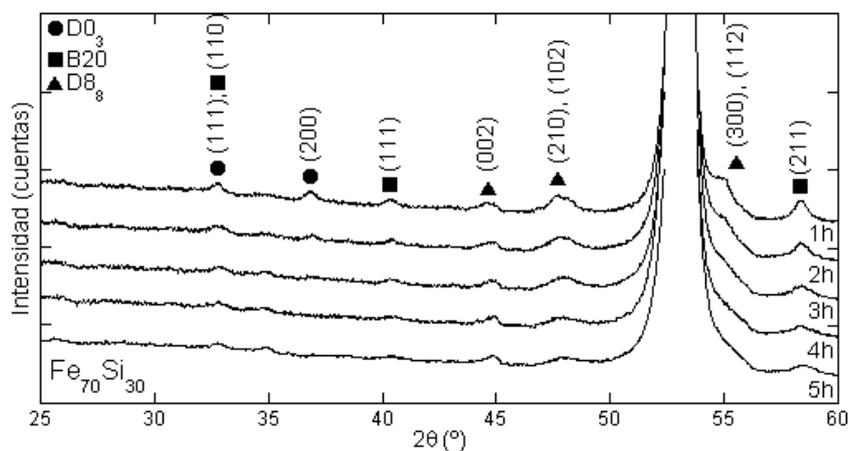


Figura 5.26: Zoom a bajos ángulos de los difractogramas de rayos X indexados de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ molida a alta energía.

Las reflexiones de la estructura $D0_3$ (111) y (200) están presentes en el difractograma correspondiente a 1 hora de molienda (ver figura 5.26), y disminuyen hasta desaparecer completamente al cabo de 3 horas. A pesar de que en todos los difractogramas se observa un pico en el mismo ángulo al correspondiente a la reflexión (111), ese pico no es debido a la estructura $D0_3$, ya que la reflexión (200) desaparece completamente al cabo de 3 horas de molienda. El pico corresponde a la reflexión (110) de la estructura $B20$, tal y como se indica en la figura 5.26.

Recapitulando, los difractogramas de las aleaciones $Fe_{70}Si_{30}$ molidas presentan cuatro estructuras distintas, las estructuras $A2$, $D0_3$, $D8_8$ y $B20$, esta última producida al desordenar la muestra.

En los difractogramas de las aleaciones ternarias se observa que al cabo de 1 hora de molienda (ver los zooms de la figura 5.25), en todas las muestras ha desaparecido la reflexión (111), mientras que sigue apareciendo la reflexión (200). Es decir, se ha desordenado la estructura $D0_3$, pero la estructura $B2$ no ha llegado a desordenarse completamente. Sin embargo, al cabo de 2 horas en la aleación con menor contenido en Si esta reflexión también ha desaparecido y transcurridas 3 horas ha desaparecido en todas las aleaciones.

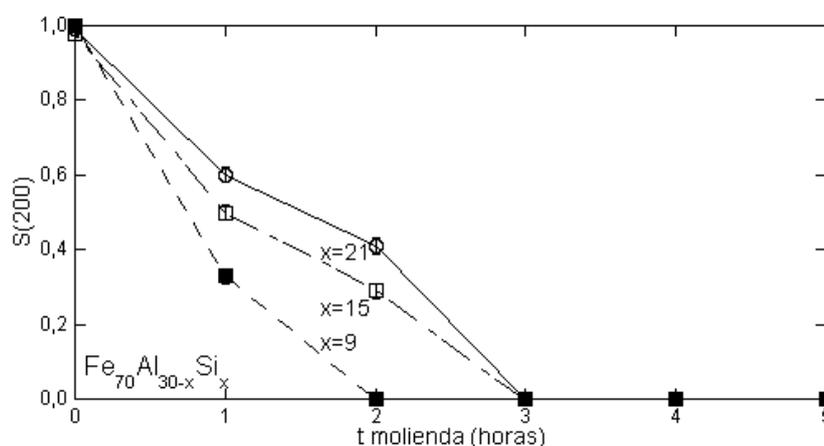


Figura 5.27: Parámetro de orden de largo alcance $S(200)$ de las muestras molidas frente al tiempo de molienda para las aleaciones (○) $Fe_{70}Al_9Si_{21}$, (□) $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ y (■) $Fe_{70}Al_{21}Si_9$.

Por tanto, las medidas de difracción de rayos X de las aleaciones deformadas permiten asegurar la existencia de estructura $B2$ en todas las aleaciones ternarias. Información ésta que no se pudo obtener directamente mediante los difractogramas de rayos X de las aleaciones ordenadas, ya que las reflexiones de la estructura $B2$ coinciden con las de la estructura $D0_3$. Aunque sí se observó presencia de estructura $B2$ de los espectros Mössbauer de las aleaciones ternarias ordenadas.

La figura 5.27 muestra el parámetro de orden de largo alcance $S(200)$ frente al tiempo de molienda. $S(200)$ es mayor para concentraciones altas de Si, además tal y como se observaba en la figura 5.25c $S(200)$ se anula al cabo de 3 horas para todas las muestras. Esto sugiere que las muestras se han desordenado completamente con la molienda. Sin embargo, en las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ la desaparición de las reflexiones de superestructura no implicaba la presencia única de estructura $A2$ en las muestras, debido al fenómeno de absorción de rayos X, en cambio la saturación de los parámetros de red sí coincidía con el desorden completo. En la figura 5.28 se ha representado el parámetro de red de todas las muestras molidas frente al tiempo de molienda. En este caso no se llega

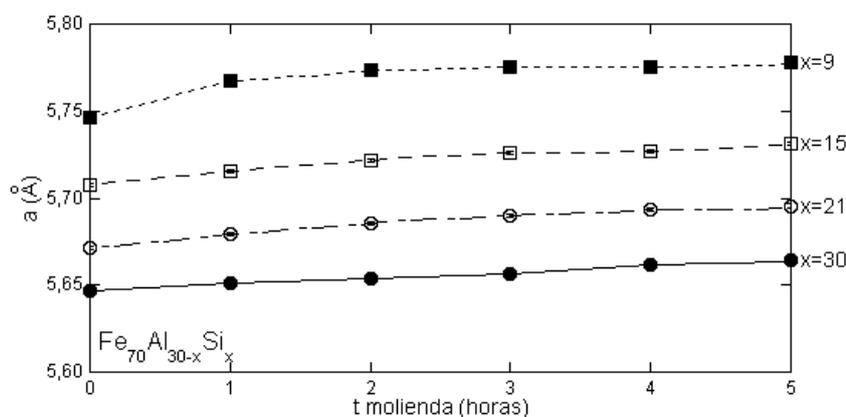


Figura 5.28: Parámetro de red de las muestras molidas a alta energía frente al tiempo de molienda de las aleaciones (●) $Fe_{70}Si_{30}$, (○) $Fe_{70}Al_9Si_{21}$, (□) $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ y (■) $Fe_{70}Al_{21}Si_9$. Los parámetros de red de las muestras con estructura B2 y A2 se han multiplicado por dos para poder compararlos con los parámetros de red de las muestras con estructura $D0_3$.

a observar esta saturación en ninguna de las muestras. Por lo tanto, sólo con las medidas de rayos X no se puede concluir si la deformación aplicada ha conseguido desordenar completamente las muestras, para ello se utilizará la espectroscopía Mössbauer de la misma forma que en las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

5.2.2. Espectroscopía Mössbauer

5.2.2.1. Muestras machacadas

La figura 5.29 muestra los espectros Mössbauer ajustados de las aleaciones machacadas. En primer lugar cabe observar que mientras que las aleaciones binarias se han ajustado mediante subespectros discretos, esto no ha sido posible para las aleaciones ternarias debido a dos razones principalmente. Por un lado, la presencia de Al/Si simultáneamente en las muestras produce una gran cantidad de posiciones inequivalentes y además, según los difractogramas de rayos X, en estas aleaciones hay presencia de tres estructuras ($D0_3$, B2 y A2). Esto produce aún un mayor número de posiciones inequivalentes que provocan una gran anchura en los espectros. Por otro

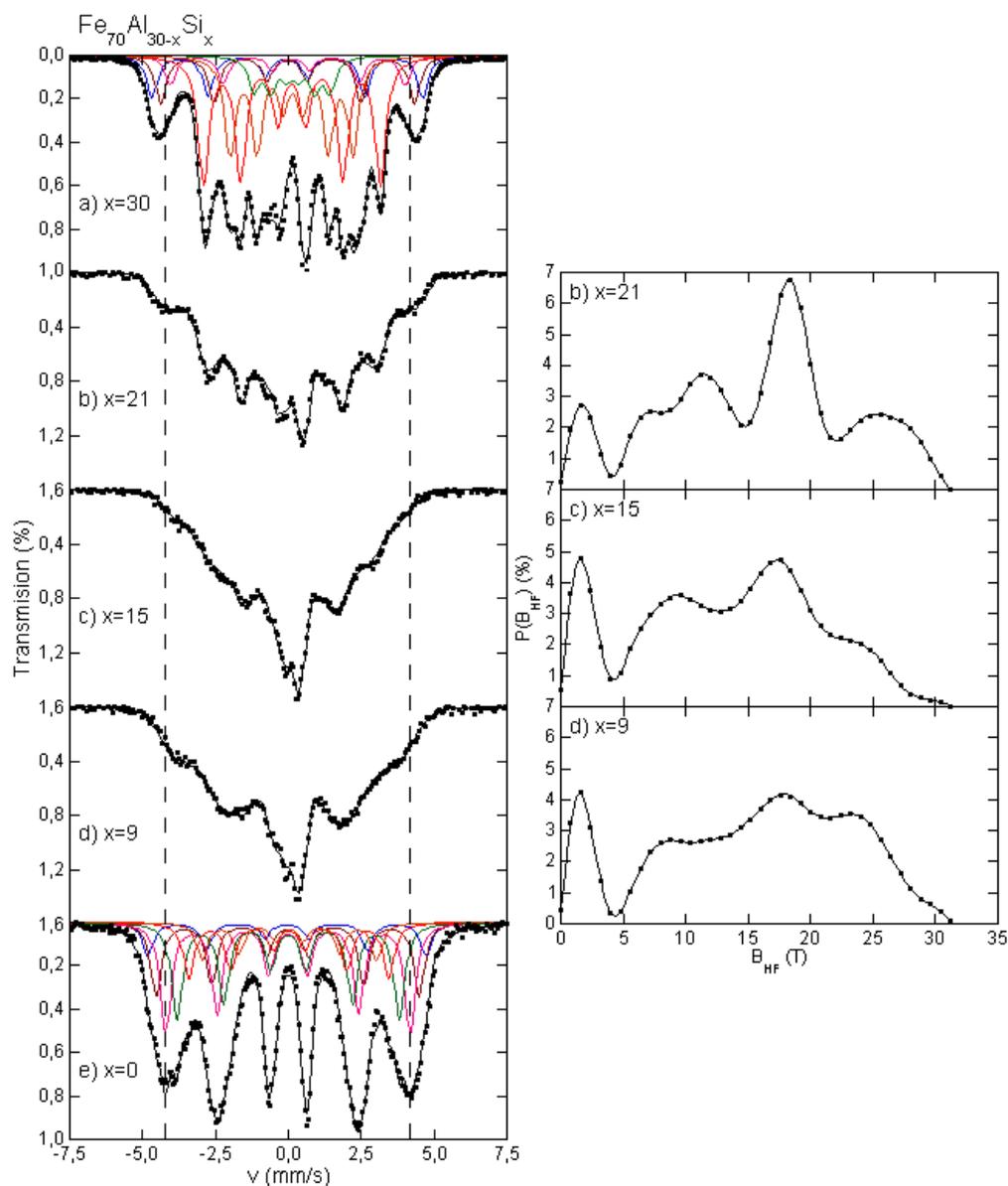


Figura 5.29: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ a) $Fe_{70}Si_{30}$, b) $Fe_{70}Al_9Si_{21}$, c) $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$, d) $Fe_{70}Al_{21}Si_9$, e) $Fe_{70}Al_{30}$ machacadas. La parte de la derecha corresponde a la distribución de campos hiperfinos obtenida al ajustar las aleaciones ternarias.

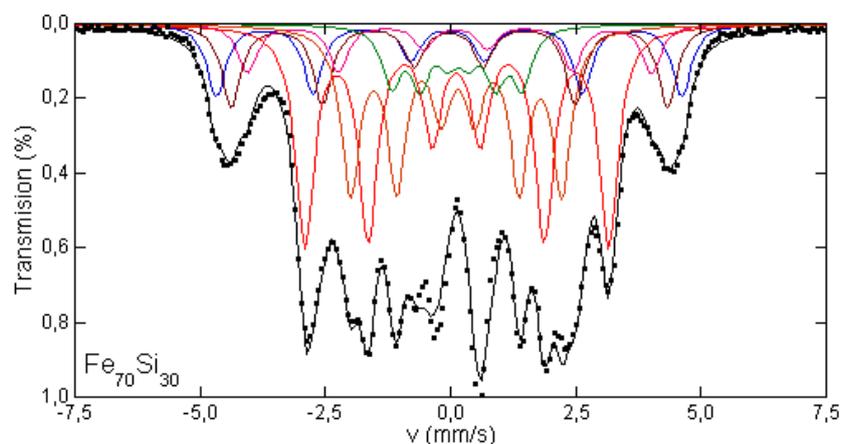


Figura 5.30: Espectro Mössbauer ajustado de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ machacada.

lado, en los tres espectros se observa una disminución de las componentes magnéticas de las muestras y un aumento de la componente paramagnética con respecto a los espectros de las muestras ordenadas (ver figura 4.18). Estos dos factores hacen que resulte imposible determinar los posibles subespectros con precisión y que se hayan ajustado mediante una distribución de campos hiperfinos.

La figura 5.30 muestra el ajuste de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ machacada realizado con 6 subespectros. A la hora de comparar el ajuste con las probabilidades se han tenido en cuenta los mismos parámetros que para la aleación ordenada, esto es que el exceso de átomos de Si de la estructura $D0_3$ evita los pares Si-Si. Para un 70 % atómico de Fe en una estructura $D0_3$ las posiciones con probabilidades significativas son las posiciones 8Fe, 4Fe, 3Fe y 2Fe. Si se añade que al machacar la muestra se ha desordenado también debe aparecer cierta probabilidad de posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe.

Para identificar los subespectros se tienen en cuenta los valores de los campos hiperfinos de la aleación ordenada. En este caso, lo más llamativo es la presencia de un subespectro con 8.09 T. Este subespectro, el de menor campo hiperfino obtenido hasta el momento, debe corresponder con una posición (2Fe+6Si) como primeros vecinos. Tanto su presencia como que los campos

Tabla 5.7: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ machacada. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación $Fe_{70.7}Si_{29.3}$ con un 90 % de estructura $D0_3$ y un 10 % de estructura $A2$.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
81	28.79 ± 0.02	0.068 ± 0.002	0.03 ± 0.01	11.2 ± 0.2	11.3
82	26.98 ± 0.03	0.085 ± 0.001	0.01 ± 0.01	12.8 ± 0.2	12.9
6	24.97 ± 0.03	0.104 ± 0.003	-0.01 ± 0.01	7.7 ± 0.2	7.6
4	17.97 ± 0.05	0.232 ± 0.001	0.01 ± 0.01	33.9 ± 0.1	33.9
3	13.07 ± 0.01	0.243 ± 0.001	-0.03 ± 0.01	25.4 ± 0.1	25.3
2	8.09 ± 0.02	0.249 ± 0.003	-0.02 ± 0.01	9.0 ± 0.1	9.0

hiperfinos de los dos subespectros de mayor área (17.97 T y 13.07 T) sean debidos a las posiciones (4Fe+4Si) y (3Fe+5Si), indica que la estructura mayoritaria sigue siendo la $D0_3$. Si esto es así, debería poder observarse efectos a terceros vecinos en la posición 8Fe, tal y como sucedía en la muestra ordenada. Los dos subespectros de mayores campos hiperfinos tienen una relación de áreas de 0.88. Comparando este valor con el obtenido para las posiciones con mayor probabilidad [8Fe1n+(11Fe+1Si)3n] y [8Fe1n+(10Fe+2Si)3n], 0.87, se corrobora el bajo desorden de la aleación. Según los cálculos de probabilidades el último subespectro que queda por identificar, de campo hiperfino 24.97 T, corresponde a las posiciones [7Fe+6Fe+5Fe] pertenecientes a la estructura $A2$. Por consiguiente los subespectros corresponden a posiciones [8Fe1n+(11Fe+1Si)3n], [8Fe1n+(10Fe+2Si)3n], (7+6+5)Fe, 4Fe, 3Fe, (2+1+0)Fe. En la Tabla 5.7 se presentan los parámetros Mössbauer de los subespectros y la comparación entre el ajuste de las áreas y el cálculo de las probabilidades para una aleación con un 90 % de estructura $D0_3$ y un 10 % de estructura $A2$.

El espectro de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ machacada mostrado en la figura 5.31 se ha ajustado con 5 subespectros. Estos cinco subespectros corresponden a posiciones 8Fe, 7Fe, 6Fe, 5Fe, 4Fe y 3Fe, de mayor a menor campo hiperfinos (ver tabla 5.8). El hecho de que los subespectros de mayor área correspondan

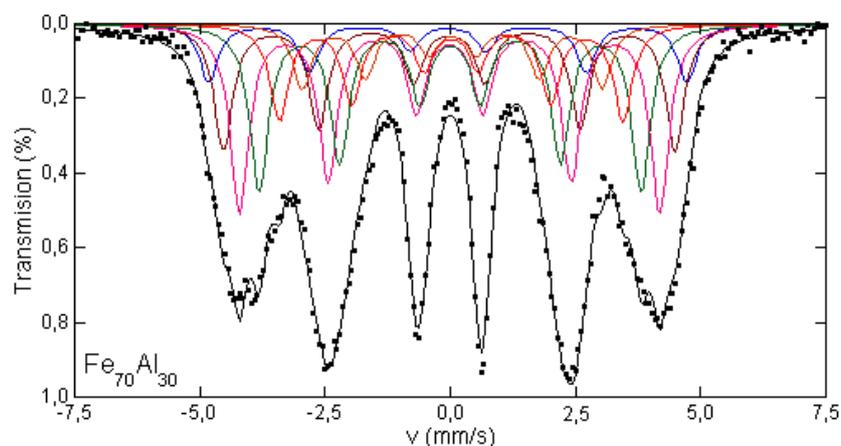


Figura 5.31: Espectro Mössbauer ajustado de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ machacada.

a las posiciones 7Fe, 6Fe y 5Fe, mayoritarias en la estructura $A2$ implica la presencia mayoritaria de esta estructura en la aleación. En la tabla se da la comparación entre las áreas obtenidas de los ajustes y las probabilidades calculadas para un 10 % de estructura $D0_3$ y un 90 % de estructura $A2$.

Por tanto, en las aleaciones binarias la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ posee una estructura mayoritaria $D0_3$, mientras que la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ posee una estructura mayoritaria $A2$.

La distribución de campos hiperfinos de los espectros de las aleaciones ternarias $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ (parte derecha de la figura 5.29) muestra dos efectos distintos. En primer lugar, al comparar las distribuciones de campos hiperfinos de las aleaciones $x = 21$ y $x = 15$ se observa una disminución del área de las componentes magnéticas y un aumento de la distribución centrada a 2 T. En los espectros esto corresponde a una desaparición casi total de los picos Mössbauer. Según los rayos X, en la aleación $x = 21$ se observa la reflexión (111) característica de la estructura $D0_3$, mientras que en la aleación $x = 15$ esta reflexión ha desaparecido, aunque se mantiene presente la reflexión (200) característica de la estructura $B2$. Al relacionar estos dos hechos se comprueba que la disminución de las componentes magnéticas a altos campos de los espectros Mössbauer está relacionada con la desaparición

Tabla 5.8: Parámetros hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ machacada. B_{HF} , δ , Δ y comparación de las áreas experimentales obtenidas del ajuste del espectro Mössbauer (Area) con la probabilidad calculada (P) considerando una aleación $Fe_{70.2}Si_{29.8}$ con un 10 % de estructura $D0_3$ y un 90 % de estructura $A2$.

nFe	B_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Area(%)	P(%)
8	29.61 ± 0.03	0.067 ± 0.003	-	8.1 ± 0.2	8.2
7	27.99 ± 0.01	0.091 ± 0.001	-	18.0 ± 0.2	18.1
6	26.01 ± 0.01	0.107 ± 0.001	-	27.2 ± 0.2	27.1
5	23.64 ± 0.01	0.110 ± 0.001	-	23.8 ± 0.2	23.7
4	21.26 ± 0.02	0.132 ± 0.002	-	13.7 ± 0.2	13.7
3	18.58 ± 0.03	0.152 ± 0.003	-	9.2 ± 0.1	9.2

de la estructura $D0_3$. En segundo lugar, al comparar las distribuciones de campos hiperfinos de las aleaciones $x = 15$ y $x = 9$ se observa que tanto la contribución magnética presente a 18 T como la contribución centrada a 2 T (paramagnética) de la distribución de campos hiperfinos disminuye (ver figura 5.29). Por último, la contribución centrada alrededor de 26 T aumenta en gran medida entre las aleaciones $x = 15$ y $x = 9$. Hecho este que se observa claramente al comparar los espectros Mössbauer de estas dos aleaciones. Es interesante reseñar que el pico más externo (hombro) de los espectros Mössbauer de las aleaciones machacadas (ver figura 5.29) presente un comportamiento anómalo: disminuye al disminuir el contenido de Si hasta que a $x = 15$ prácticamente desaparece, y vuelve a reaparecer para $x = 9$. Relacionándolo con los difractogramas de rayos X, en los que la reflexión (200) disminuye entre las aleaciones $x = 15$ y $x = 9$, se observa que al empezar a disminuir el contenido de estructura $B2$ la componente paramagnética centrada a 2 T también disminuye. Sin embargo, aumenta la contribución magnética centrada alrededor de 26 T debido al aumento de estructura $A2$.

Estas medidas indican que estudiando el proceso de desordenamiento en las aleaciones machacadas (diferente contenido de estructura $A2$ en las mismas) se observa que en las aleaciones con poco contenido de estructura

A2 las componentes magnéticas disminuyen, aumentando la componente paramagnética, al disminuir el contenido de estructura $D0_3$. Sin embargo, en las aleaciones que ya no presentan estructura $D0_3$ en las muestras machacadas, aunque sí B2 las componentes a altos campos aumentan disminuyendo la componente paramagnética al aumentar el contenido de estructura A2 (disminuir el contenido de estructura B2).

Aunque ni de los difractogramas de rayos X ni de los espectros Mössbauer se puede concluir que al desordenarse la estructura $D0_3$ se transforma en estructura A2, ésta es la hipótesis más plausible en estas aleaciones.

5.2.2.2. Muestras molidas a alta energía

Para poder ver una evolución más amplia se han realizado espectros Mössbauer de las aleaciones molidas a alta energía. En la figura 5.32 se muestran los ajustes Mössbauer de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ molidas a alta energía durante a) 1 hora y b) 5 horas. Sólomente dos de las aleaciones se han podido ajustar mediante subespectros discretos, la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ y la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$, mientras que las dos aleaciones intermedias se han ajustado mediante una distribución de campos hiperfinos.

Hay que recordar que en los difractogramas de rayos X de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ molida aparece la estructura $D8_8$, y que su contenido disminuye con las horas de molienda. Sin embargo, no ha sido posible ajustar los espectros Mössbauer con la estructura $D8_8$ debido a que el porcentaje de esta estructura es muy pequeño (menor del 10 % según las medidas de rayos X). Además, los dos sextetes de los que se compone el espectro Mössbauer de esta estructura se confunden con los sextetes correspondientes a la estructura $D0_3$. El doblete presente en todos los espectros Mossbauer de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ molida es debido a la estructura B20 producida al desordenar las muestras. Por otro lado, en esta misma aleación se observa claramente que la estructura $D0_3$ va desapareciendo (disminución del área del subespectro correspondiente a la posición 4Fe dibujado en rojo en la figura 5.32) y que a

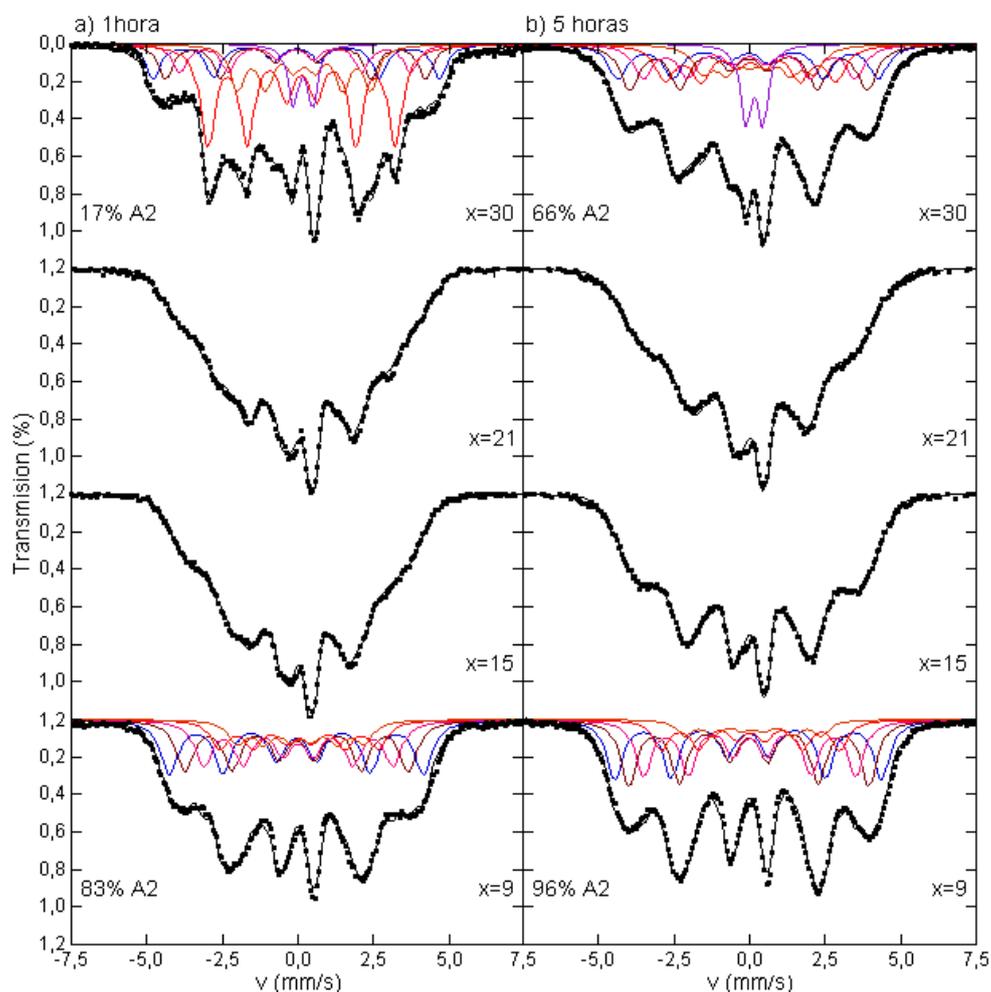


Figura 5.32: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ molidas a alta energía durante a) 1 hora y b) 5 horas.

su vez aparece la estructura A2 (aumento del área de los subspectros 7Fe, 6Fe y 5Fe). Según los ajustes realizados, el máximo desorden alcanzado para esta aleación es de un 54 % de estructura $D0_3$ y un 66 % de estructura A2.

La otra aleación ajustada mediante subspectros discretos es la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$. En su espectro ha desaparecido el doblete observado en las aleaciones ternarias ordenadas, este hecho indica un gran desorden de acuerdo con los ajustes realizados en los que esta aleación al cabo de 5 horas de molienda posee un desorden de un 96 % de estructura A2.

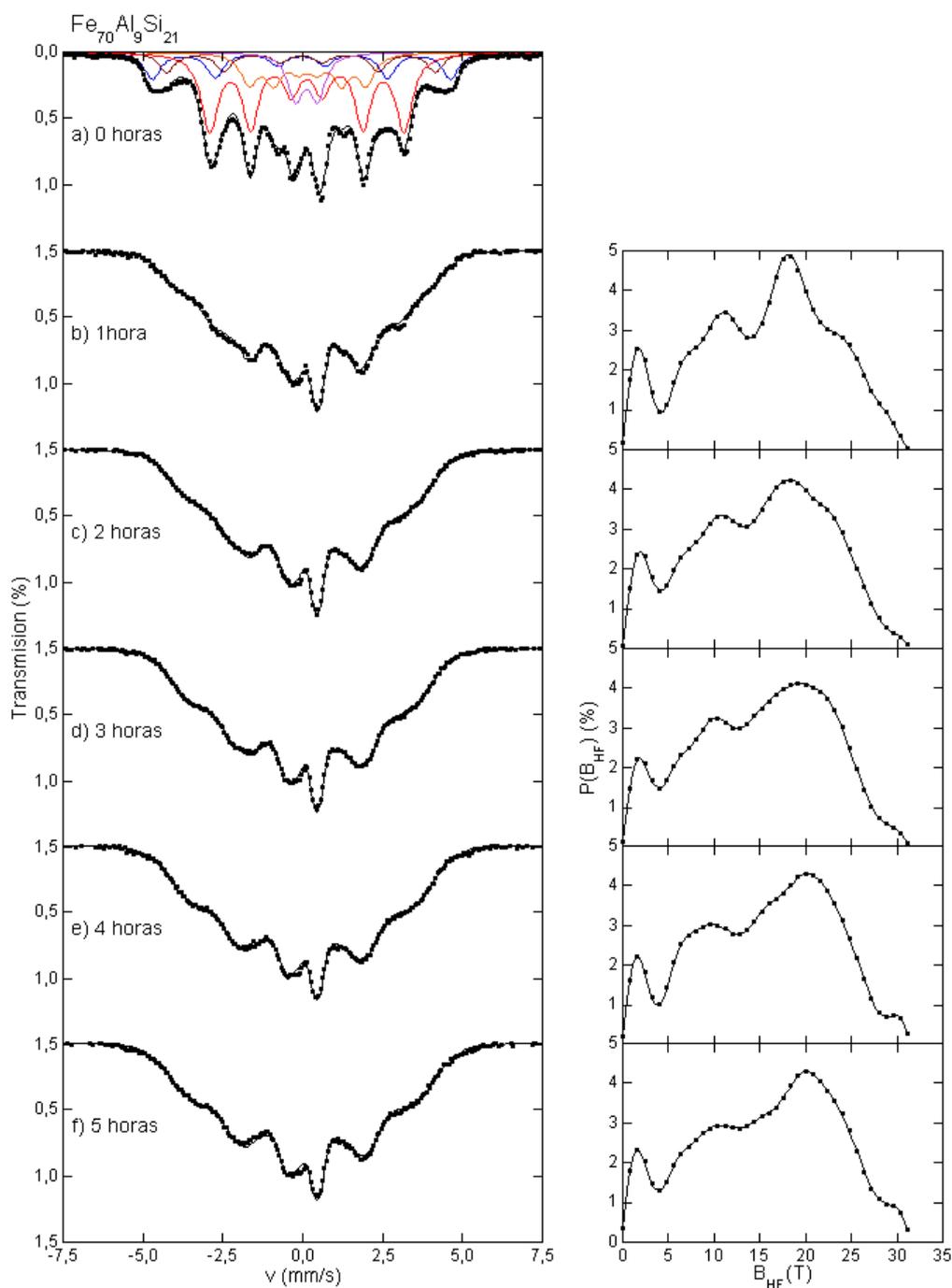


Figura 5.33: Espectros Mössbauer ajustados mediante una distribución de campos hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$.

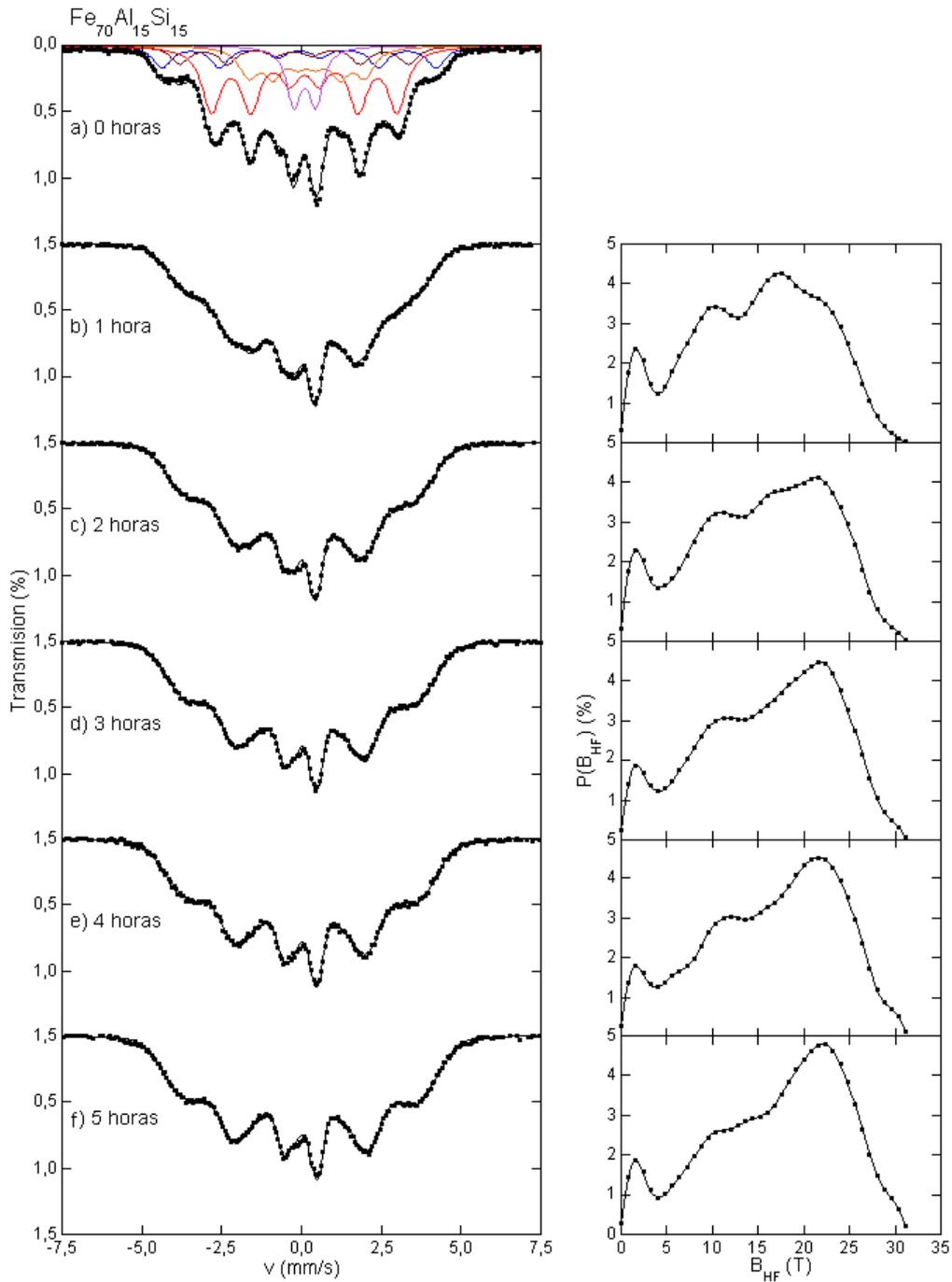


Figura 5.34: Espectros Mössbauer ajustados mediante una distribución de campos hiperfinos de la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$.

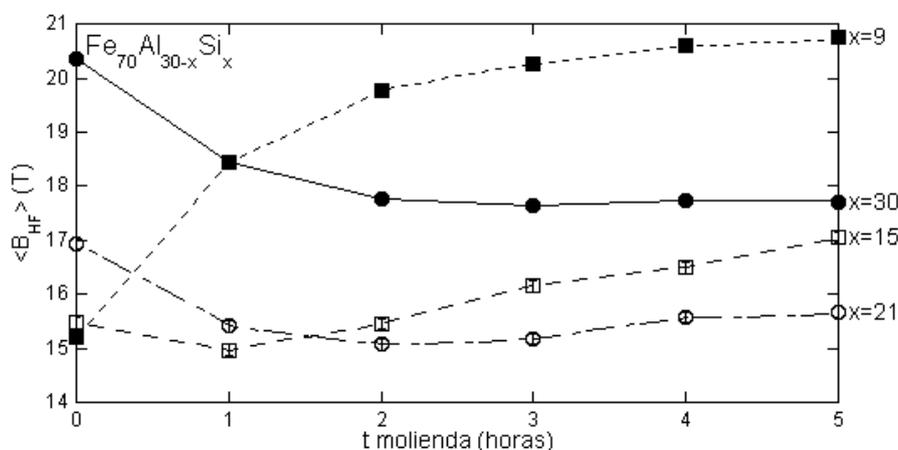


Figura 5.35: Campo hiperfino medio frente al tiempo de molienda de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$.

Por último, en las figuras 5.33 y 5.34 se observa la evolución con la molienda de las muestras $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ y $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ respectivamente. En ambas aleaciones se observa un ligero descenso de la componente paramagnética y un aumento de la contribución a altos campos con la molienda. Esto está de acuerdo con el aumento de la estructura A2 cuyas contribuciones principales (7Fe, 6Fe y 5Fe) se encuentran a altos campos.

La figura 5.35 muestra la evolución del campo hiperfino medio de las muestras molidas a alta energía. Las aleaciones presentan diferentes comportamientos. El campo hiperfino medio de la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ aumenta, tal y como ocurre en las aleaciones Fe-Al. Al aumentar la concentración de Si ($Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$), aparece una pequeña disminución para la primera hora de molienda, aumentando en las siguientes horas de molienda, y superando el valor del campo hiperfino de la aleación recocida al cabo de 2 horas de molienda. La aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ presenta el mismo comportamiento que la anterior, pero en este caso el campo hiperfino medio no llega al valor de la aleación ordenada. Por último, para la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ el campo hiperfino medio disminuye monótonamente. A continuación se presentan las medidas de imanación y se comprueba si la evolución con la molienda es la misma que la de los campos hiperfinos medios.

La comparación de la figura 5.35 y la figura 5.15 sugiere que existe un comportamiento similar entre el campo hiperfino medio de las aleaciones con 70 % atómico de Fe y el campo hiperfino de la posición 8Fe de las aleaciones con 75 % atómico de Fe. En ambos casos se invierte el valor del campo hiperfino en función del contenido en Si entre las muestras ordenadas y desordenadas. Sin embargo, la inversión de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ no es total, ya que el campo hiperfino medio de las aleaciones $x = 15$ y $x = 9$ desordenadas no llega a superar al de la aleación $x = 30$. La falta de inversión total es debida a una falta de desorden completo, por lo que si se consiguiese desordenar completamente todas las muestras la inversión del campo hiperfino medio podría ser más pronunciada que la observada en la serie con 75 % atómico de Fe, ya que sucede en el campo hiperfino medio y no sólo en la posición 8Fe.

5.2.3. Medidas Magnéticas

La figura 5.36 muestra la evolución de la imanación a campo nulo de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ con el tiempo de molienda. Existen distintos comportamientos dependiendo de la composición. En primer lugar, en la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ la imanación disminuye un 5 %, esta disminución con el desorden también se ha observado en la aleación $Fe_{75}Si_{25}$. En el otro extremo, en la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ la imanación aumenta monótonamente y al cabo de 5 horas su aumento es de un 50 % con respecto a la de la muestra ordenada. Este gran aumento está de acuerdo con el refuerzo del magnetismo observado en las aleaciones $Fe_{70}Al_{30}$ [28, 166]. En la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ aparece una disminución de la imanación durante la primera hora de molienda para después aumentar, consiguiendo al cabo de 5 horas un aumento neto de un 13 %. Y, por último, en la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ disminuye durante 2 horas para luego aumentar. Aunque, a diferencia de la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ la imanación al cabo de 5 horas es menor que la de la muestra ordenada en un 8 %. Es decir, cada una de las aleaciones estudiada posee un comportamiento

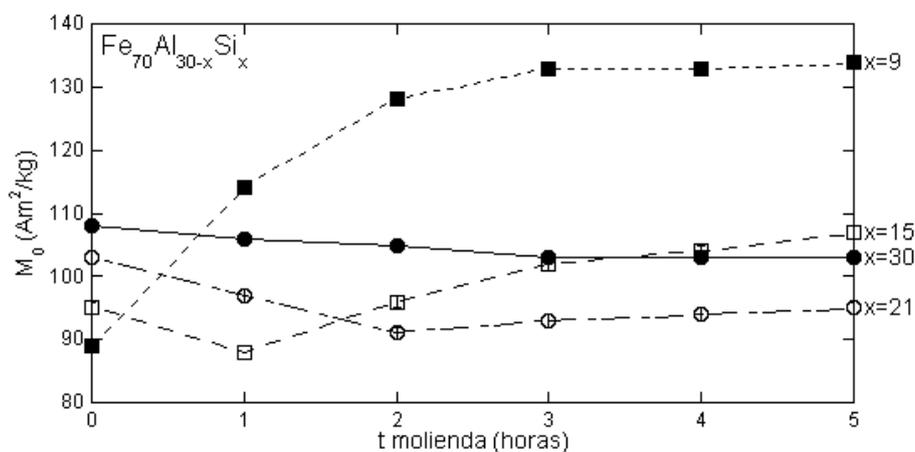


Figura 5.36: Imanación a campo nulo frente al tiempo de molienda de la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$.

diferente de la imanación al desordenarlas. Este comportamiento es similar al de los campos hiperfinos (ver figura 5.35).

Sin embargo, tal y como se vió en la espectroscopía Mössbauer, a pesar de que no se puede dar un valor exacto del grado de desorden presente en las muestras ternarias ya que no hemos sido capaces de ajustar los espectros con subespectros discretos, lo que se observa es que la única muestra que se ha desordenado casi completamente era la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$, que es la que presenta un comportamiento similar a la aleación binaria $Fe_{70}Al_{30}$. El diferente comportamiento de las otras dos aleaciones ternarias en las que la imanación disminuye en las primeras horas de molienda es debido a que el grado de desorden es menor. Es decir, para grados de desorden pequeños la imanación a campo nulo disminuye, y para grados de desorden mayores aumenta.

5.2.4. Discusión

La figura 5.37 muestra el parámetro de largo alcance de la reflexión (200), $S(200)$ y el campo hiperfino medio de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ frente al tiempo de molienda. Asimismo, se han representado con símbolos negros $S(200)$ y

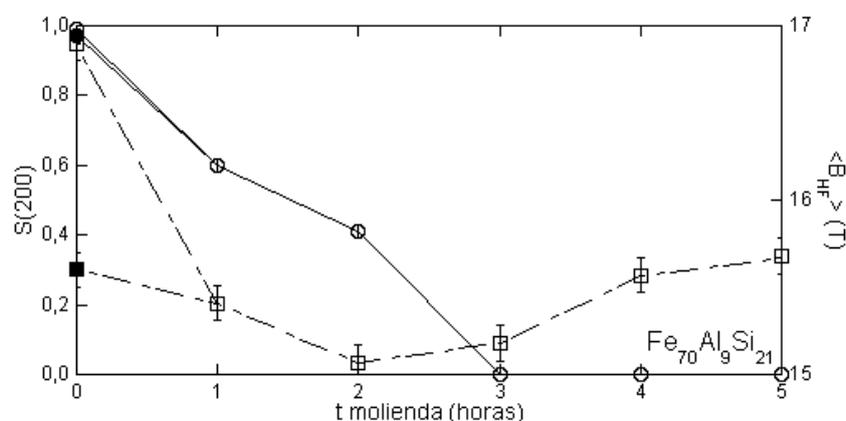


Figura 5.37: (○) Parámetro de orden de largo alcance $S(200)$ y (□) campo hiperfino medio de la aleación $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ frente al tiempo de molienda. (●) y (■) corresponden a $S(200)$ y $\langle B_{HF} \rangle$ de la aleación machacada, respectivamente.

B_{HF} los valores de la aleación machacada. El valor de $S(200)$ no disminuye entre la aleación recocida y machacada. Esto sucede porque en la aleación machacada todavía no ha empezado a desordenarse la estructura $B2$ (ver figura 5.24). Al cabo de 1 hora tiene un valor de 0.6, lo que implica un desordenamiento de la estructura $B2$. Al cabo de 3 horas este parámetro se anula, aunque no quiere decir que el desordenamiento es completo (efectos de absorción de rayos X). Sin embargo, sí indica que la estructura mayoritaria es la $A2$. La disminución más importante del campo hiperfino medio se produce entre la aleación recocida y machacada, que coincide con la disminución del contenido de la estructura $D0_3$. Después disminuye con mayor suavidad coincidiendo con la disminución del contenido de la estructura $B2$ para por último aumentar en las últimas horas de molienda cuando ya no se observan reflexiones de superestructura y la estructura mayoritaria es la $A2$. En este caso el valor del campo hiperfino medio al cabo de 5 horas de molienda no alcanza el valor de la aleación ordenada.

La figura 5.38 muestra el parámetro $S(200)$ y el campo hiperfino medio para la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$. El parámetro $S(200)$ de la aleación machacada es de 0.83, lo que indica que ha empezado a disminuir el contenido de

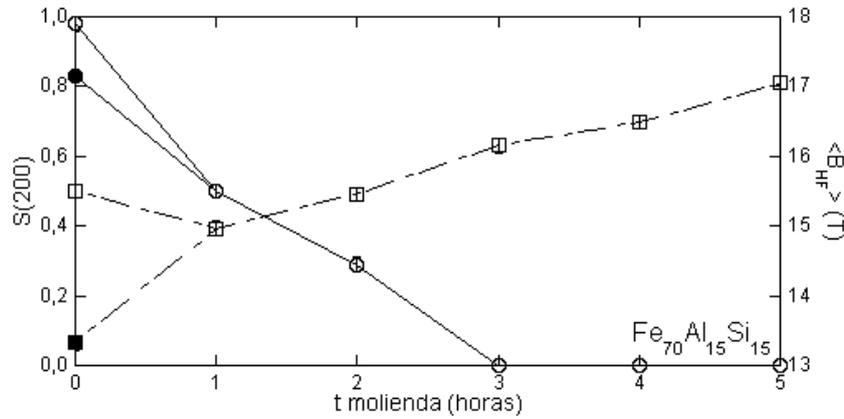


Figura 5.38: (○) Parámetro de orden de largo alcance $S(200)$ y (□) campo hiperfino medio de la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ frente al tiempo de molienda. (●) y (■) corresponden a $S(200)$ y $\langle B_{HF} \rangle$ de la aleación machacada, respectivamente.

estructura $B2$. Con la molienda disminuye linealmente hasta anularse al cabo de 3 horas. El valor del campo hiperfino medio disminuye entre las aleaciones ordenada y machacada, para después aumentar linealmente con la molienda y alcanza el valor de la aleación ordenada al cabo de 2 horas de molienda. Es decir, para la aleación $Fe_{70}Al_{15}Si_{15}$ la disminución del campo hiperfino medio coincide con la desaparición de la estructura $D0_3$ y cuando empieza a disminuir el contenido de la estructura $B2$ el campo hiperfino medio comienza a aumentar.

Por último, la figura 5.39 muestra los mismos parámetros para la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$. El parámetro $S(200)$ disminuye monótonamente hasta anularse al cabo de 2 horas de molienda. El campo hiperfino medio de la aleación machacada, al contrario que en los dos casos anteriores, es algo mayor que el valor de la aleación ordenada. Sin embargo, el grado de desorden también es mayor que para las dos aleaciones anteriores. Este hecho no implica que para grados de desorden menores no aparezca una disminución del campo hiperfino medio. Con las horas de molienda se observa que la pendiente de este parámetro es cada vez menor, estando próximo a saturar al cabo de 5 horas de molienda. Esto indica un grado de desorden casi completo, de

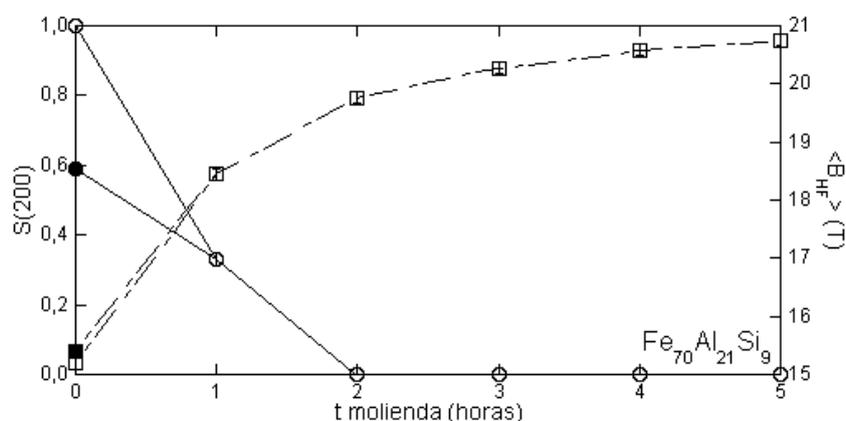


Figura 5.39: (o) Parámetro de orden de largo alcance $S(200)$ y (□) campo hiperfino medio de la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ frente al tiempo de molienda. (●) y (■) corresponden a $S(200)$ y $\langle B_{HF} \rangle$ de la aleación machacada, respectivamente.

acuerdo con los ajustes discretos de los espectros Mössbauer para la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$, que dan un desorden de un 96 % de estructura $A2$ al cabo de 5 horas de molienda.

Al comparar el comportamiento del campo hiperfino medio de estas tres aleaciones se observa que al machacar las aleaciones el campo hiperfino medio de $x = 21$ y $x = 15$ disminuye, y sin embargo, para $x = 9$ aumenta ligeramente. Respecto a estas aleaciones machacadas, para la aleación $x = 21$ el campo hiperfino medio empieza a aumentar al cabo de 3 horas de molienda (cuando se anula $S(200)$), para la aleación $x = 15$ empieza a aumentar al cabo de 1 hora de molienda ($S(200)$ igual a 0.5) y para la aleación $x = 9$ aumenta para toda deformación mecánica. Dichos comportamientos indican que el aumento del contenido en Si dificulta el aumento del magnetismo de las aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ con la deformación. Para la aleación $x = 21$ el campo hiperfino medio al cabo de 5 horas de molienda no llega a alcanzar el valor de la aleación recocida, mientras que las otras dos aleaciones con menor contenido de Si sí se consigue un aumento tanto del campo hiperfino medio como de la imanación de saturación. Este comportamiento no tiene porqué ser intrínseco a las aleaciones ya que el desorden de la aleación $x = 21$

es menor que el de las otras dos. Otro hecho a tener en cuenta es que en las dos aleaciones en las que el campo hiperfino medio disminuye en los primeros estadios de molienda, esta disminución coincide con la disminución del contenido de estructura $D0_3$ hasta llegar al mínimo cuando la estructura $D0_3$ ha desaparecido completamente. Esto lo corrobora el hecho de que en la aleación $x = 9$ no hay estructura $D0_3$ y el campo hiperfino medio aumenta continuamente con la molienda.

Como ya se ha comentado, uno de los factores que influyen en el aumento del magnetismo de las aleaciones Fe-Al es el parámetro de red. Por lo que es importante saber cómo se comporta. En particular, para la muestra $Fe_{70}Al_9Si_{21}$ machacada, en la que todavía se observa la presencia de la estructura $D0_3$ el parámetro de red es el mismo que el de la muestra ordenada (5.6714 Å), y en las dos aleaciones machacadas restantes en las que ya no se observa la reflexión de superestructura (111), pero sí la reflexión (200) correspondiente a la estructura $B2$ el parámetro de red ha aumentado únicamente en un 0.01%. Luego, en primera aproximación durante el desordenamiento de la estructura $D0_3$ el parámetro de red de las aleaciones ternarias permanece prácticamente constante. Es decir, aunque para ninguna de las aleaciones ternarias machacadas se produce una variación del parámetro de red, el campo hiperfino medio evoluciona de manera diferente. Para la aleación $Fe_{70}Al_{21}Si_9$ aumenta ligeramente y en las otras dos disminuye. En las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ se ha concluido que la disminución y posterior aumento del campo hiperfino medio (ver figura 5.21) está relacionada con una redistribución de los átomos no ferrosos alrededor de la posición 8Fe (ver figura 5.15). En las aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ machacadas el comportamiento desigual respecto a las aleaciones ordenadas del campo hiperfino medio (ver figuras 5.37, 5.38 y 5.39) en las que el parámetro de red no varía indica que tiene lugar la redistribución de los átomos no ferrosos, como en las aleaciones con 75% atómico de Fe, posibilitada en este caso por la desaparición sucesiva a lo largo de la molienda de la estructura $D0_3$ primero y $B2$ a continuación. La redistribución de los átomos no ferrosos en

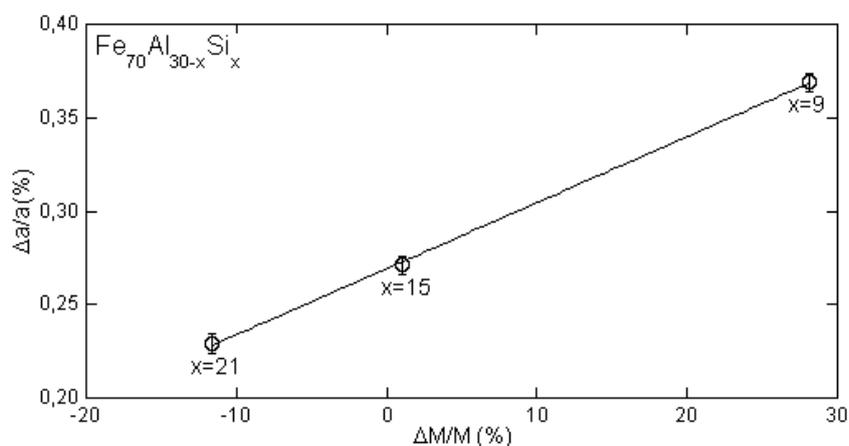


Figura 5.40: Variación del parámetro de red frente a la variación de la imanación a campo nulo de las aleaciones ternarias $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ con parámetro de orden $S(200)$ de alrededor de 0.3.

las aleaciones con 70 % atómico de Fe queda patente también en las medidas de las aleaciones molidas a alta energía en función del tiempo de molienda (ver figuras 5.35 y 5.36).

Es interesante tener en cuenta que durante los primeros estadios de desorden hasta la desaparición de la reflexión (111) de superestructura (indicativo de la presencia de estructura $D0_3$ en las muestras) el parámetro de red es constante, sin embargo, para estadios de desorden superiores este parámetro aumenta. Esto podría sugerir que en el proceso de deformación la estructura $D0_3$ (simetría a segundos vecinos) se está transformando en estructura $B2$ cuyo desordenamiento se produce, como se ha demostrado anteriormente, en estadios posteriores al de la estructura $D0_3$.

Aunque durante la desaparición de la estructura $D0_3$ el parámetro de red no aumenta, para grados de desorden mayores se produce un aumento del mismo que puede influir en la evolución de la imanación a campo nulo. En las aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ no se ha conseguido obtener un desorden completo tras 5 horas de molienda a alta energía. Por tanto, se va a utilizar un valor de $S(200)$ similar para comparar la relación entre el parámetro de

red y el campo hiperfino medio y la imanación. Para ello se van a utilizar las aleaciones con S(200) del orden de 0.3. La figura 5.40 muestra que la relación entre la variación de la imanación y la variación del parámetro de red es lineal. Esta relación lineal también se ha obtenido en las aleaciones con 75 % de Fe. La pendiente del ajuste lineal correspondiente a la variación del parámetro de red frente a la variación de la imanación (ver figuras 5.19 y 5.40) en la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ es diferente a la de la serie $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$. De hecho, la pendiente correspondiente a la serie con 75 % atómico de Fe es $\frac{\Delta M_S/M_S}{\Delta a/a} = 128 \pm 5$, aproximadamente la mitad que la de la serie con 70 % atómico de Fe $\frac{\Delta M_0/M_0}{\Delta a/a} = 283 \pm 5$. Lo que indica que en la serie $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ el aumento relativo de la imanación por unidad de variación de parámetro de red ($\Delta a/a$) es aproximadamente el doble. Por tanto, la influencia del parámetro de red es superior en las aleaciones con menor contenido de Fe. De todas maneras, estos valores hay que tomarlos con precaución, ya que los estados de desorden son diferentes y un completo desorden de la serie $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ probablemente daría lugar a un efecto mayor.

También es interesante observar que el espectro Mössbauer de la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ ordenada se tuvo que ajustar mediante una distribución de campos hiperfinos. Sin embargo, el de la aleación machacada ha podido ser ajustado mediante subespectros discretos, indicando que la deformación hace desaparecer en gran medida las inhomogeneidades magnéticas. Esto mismo sucede para la aleación ternaria con menor contenido en Si ($x = 9$). En este caso los espectros de las aleaciones molidas a alta energía pueden ajustarse mediante subespectros discretos. Sin embargo, en las otras dos aleaciones ternarias no sucede lo mismo, por lo que no se puede alcanzar la misma conclusión.

5.2.5. Conclusiones

La estructura $B20$ que en el diagrama de fases es estable entre un 49 y un 50.8 % atómico de Si, también puede producirse mediante deformación

mecánica de la aleación $Fe_{70}Si_{30}$. La deformación por molino de bolas a alta energía produce la formación de estructura $B20$ después de 1 hora de molienda. Al aumentar el tiempo de molienda, su contenido disminuye, en lugar de aumentar, aunque no desaparece totalmente tras 5 horas de molienda. La disminución del contenido de esta estructura con la molienda es pequeña, ya que tras 5 horas de molienda disminuye en un 3 % únicamente.

En las aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ternarias se desordena en primer lugar la estructura $D0_3$, y la estructura $B2$ comienza a desordenarse cuando la estructura $D0_3$ se ha desordenado completamente.

Para las aleaciones binarias machacadas se obtiene que la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ posee una estructura mayoritaria $D0_3$, mientras que la aleación $Fe_{70}Al_{30}$ posee una estructura mayoritaria $A2$.

Para las mismas condiciones de deformación la dificultad de desordenar las aleaciones es mayor en la serie con 70 % atómico de Fe que en la serie con 75 % atómico de Fe. Y, además, esta dificultad aumenta con el aumento del contenido en Si de las aleaciones para ambas series de aleaciones.

A pesar de que no ha sido posible realizar ajustes discretos de los espectros Mössbauer de las aleaciones ternarias el comportamiento del campo hiperfino medio y de la imanación a campo nulo presentan una inversión parcial con la deformación, que no ocurre en la serie con 75 % atómico de Fe, donde esta inversión se detecta únicamente en la posición 8Fe. Además, estos parámetros presentan evoluciones opuestas en los distintos estadios de desorden. Esto indica que en esta serie de aleaciones se produce una redistribución de átomos no ferrosos en los distintos estadios de desorden.

El aumento relativo de la variación de la imanación y del campo hiperfino por unidad de variación del parámetro de red es mayor en la serie $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ que en la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$.

5.3. $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$

5.3.1. Rayos X

5.3.1.1. Muestras machacadas

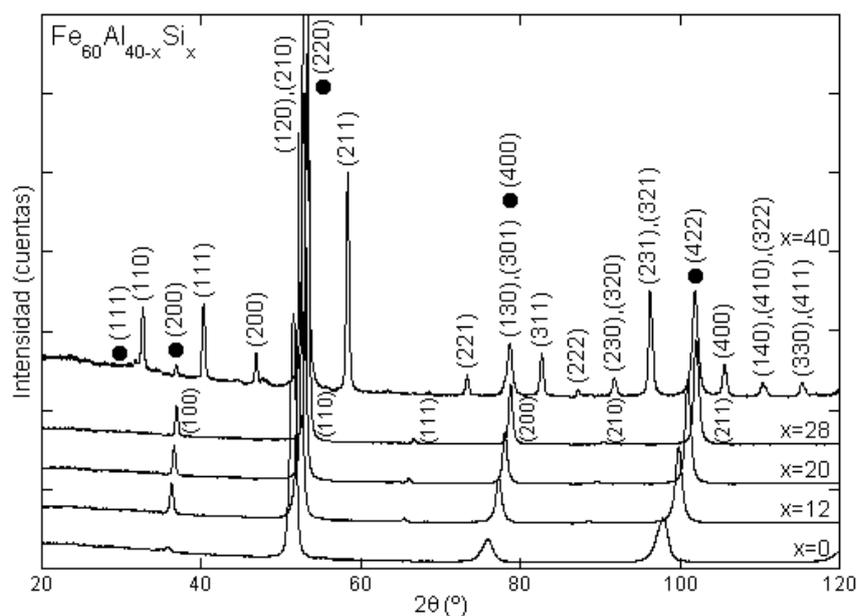


Figura 5.41: Difractogramas de rayos X de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ machacadas. En la parte superior están indexadas las reflexiones correspondientes a las estructuras $B20$ y DO_3 presentes en la aleación $Fe_{60}Si_{40}$. Los índices pertenecientes a la estructura DO_3 se distinguen por el símbolo \bullet . La estructura $B2$ presente en el resto de las aleaciones está indexada más abajo.

Los difractogramas de la figura 5.41 de las aleaciones machacadas muestran las mismas estructuras presentes que en las aleaciones ordenadas. Es decir, la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ presenta dos estructuras fácilmente identificables, la estructura DO_3 y la estructura $B20$; mientras que el resto de las aleaciones presentan estructura $B2$. Con respecto a las aleaciones con estructura $B2$ se observa que la anchura de los picos de la muestra $Fe_{60}Al_{40}$ es mayor que la de los picos de las aleaciones ternarias. Asimismo, el pico de superestructura (100) de la muestra $Fe_{60}Al_{40}$ casi ha desaparecido mientras que este mismo pico en las aleaciones ternarias está bien definido. Estos dos hechos indican

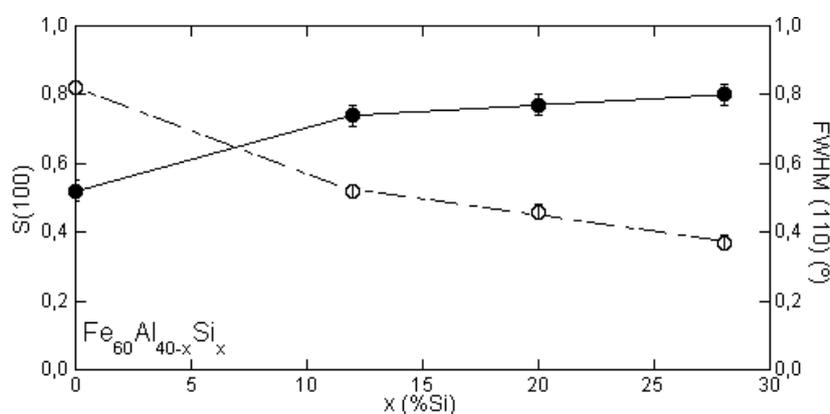


Figura 5.42: Parámetro de orden de largo alcance $S(100)$ (●) y anchura a media altura $FWHM$ del pico fundamental (110) (○) de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ machacadas.

que el desorden producido en la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$ es bastante mayor que el producido en las aleaciones ternarias.

En la figura 5.42 está representado el parámetro de orden de largo alcance de la reflexión (100) ($S(100)$) en función de la concentración de Si. Tal y como se intuía en los difractogramas de rayos X el grado de orden de las aleaciones ternarias es mayor que el de la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$, y a su vez aumenta al aumentar la concentración de Si. Además, esta misma figura también muestra que la anchura a media altura ($FWHM$) de la reflexión fundamental (110) disminuye monótonamente con la concentración de Si. Es decir, en las aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ machacadas el desorden introducido disminuye al aumentar la concentración de Si. La figura 5.42 también muestra que ambos parámetros varían linealmente para las aleaciones ternarias, produciéndose un cambio de pendiente entre la aleación ternaria con menor contenido en Si $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$ y la aleación binaria $Fe_{60}Al_{40}$.

5.3.1.2. Muestras molidas a alta energía

La figura 5.43 muestra los difractogramas de rayos X de las aleaciones de esta serie en función del tiempo de molienda. Lo más característico de

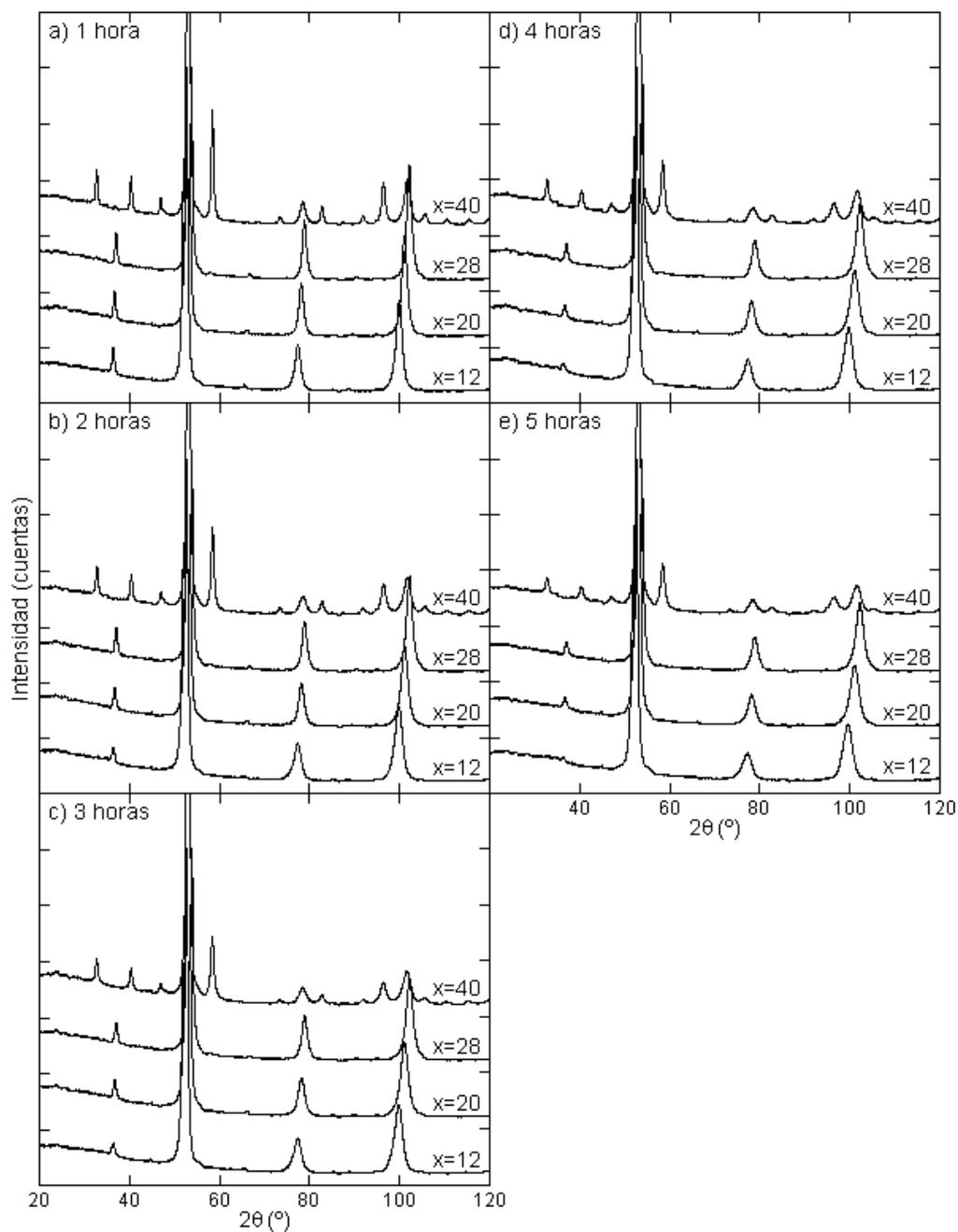


Figura 5.43: Difractogramas de rayos x de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ molidas a alta energía.

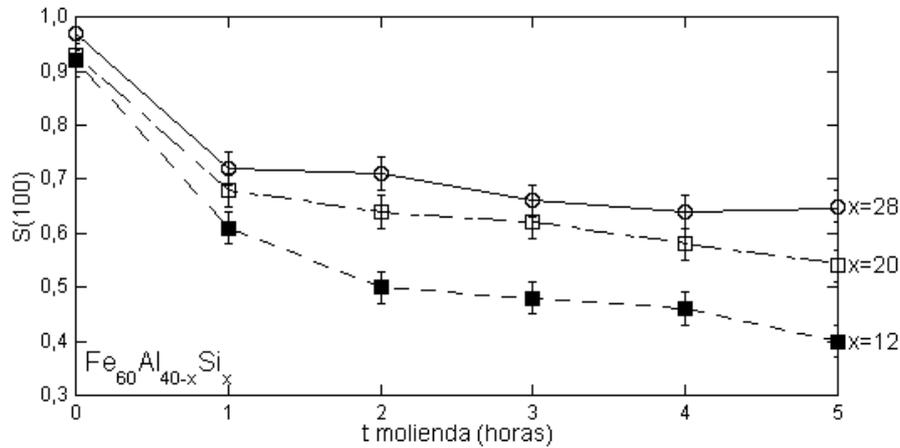


Figura 5.44: Parámetro de orden de largo alcance $S(100)$ de las muestras molidas a alta energía frente al tiempo de molienda de las aleaciones ternarias (○) $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$, (□) $Fe_{60}Al_{20}Si_{20}$ y (■) $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$.

estas aleaciones es que en todos los difractogramas se observan con claridad la reflexión (100) de la superestructura $B2$. Por consiguiente, ninguna de las muestras se llega a desordenar completamente. Sin embargo, sí que se observa que las reflexiones (100) disminuyen con el tiempo de molienda.

La figura 5.44 muestra que el parámetro de orden de largo alcance $S(100)$ disminuye con el tiempo de molienda. Esta disminución es muy abrupta la primera hora y después se atenúa. Esta atenuación es mayor cuanto mayor es la concentración de Si, dando lugar a que el desorden introducido en la aleación $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$ al cabo de 5 horas de molienda sea el mayor. Este hecho está de acuerdo con el desorden de las muestras machacadas, en las que este parámetro aumenta al aumentar la concentración de Si. Por otro lado, se aprecia que la variación entre los parámetros $S(100)$ de las distintas aleaciones aumenta con el tiempo de molienda, por lo que al cabo de 5 horas la evolución del desorden con la concentración de Si se hace más apreciable.

En la aleación binaria $Fe_{60}Si_{40}$ la deformación produce dos efectos distintos. Por un lado, al desordenarse la estructura ordenada $D0_3$ desaparecen sus reflexiones de superestructura (ver figura 5.45). A la hora de molienda todavía puede verse la reflexión (200) de la estructura $D0_3$, a las 2 horas se intuye

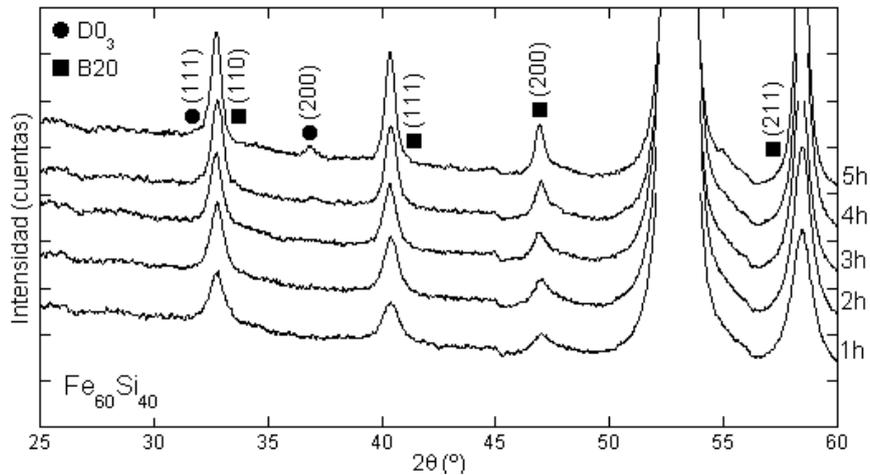


Figura 5.45: Zoom a bajos ángulos de los difractogramas de rayos X indexados de la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ molida a alta energía.

una elevación pero ya no es posible ajustar la estructura y a las 3 horas de molienda esta reflexión ha desaparecido completamente. La desaparición de las reflexiones de superestructura indica que la estructura $D0_3$ se transforma en estructura desordenada $A2$. Y, por otro lado, parte de la estructura $B20$ también se transforma en estructura $A2$ disminuyendo el porcentaje de dicha estructura en las muestras desde un 59 % hasta un 40 % al cabo de 5 horas, es decir, casi un 20 % de estructura $B20$ se transforma.

5.3.2. Espectroscopía Mössbauer

5.3.2.1. Muestras machacadas

Al igual que los difractogramas de rayos X, los espectros Mössbauer muestran que no se ha conseguido desordenar las aleaciones machacadas con contenido de Si (ver figura 5.46). Por un lado, en la aleación $Fe_{60}Si_{40}$ sigue predominando la estructura $D0_3$ frente a la $A2$; esto se observa del hecho de que el sextete correspondiente a la posición 4Fe es el de mayor área relativa. Sin embargo, el espectro es algo diferente al de la muestra ordenada. En particular, el área del subespectro de la posición 3Fe es bastante mayor que en el espectro de la muestra ordenada (un 23.6 % frente

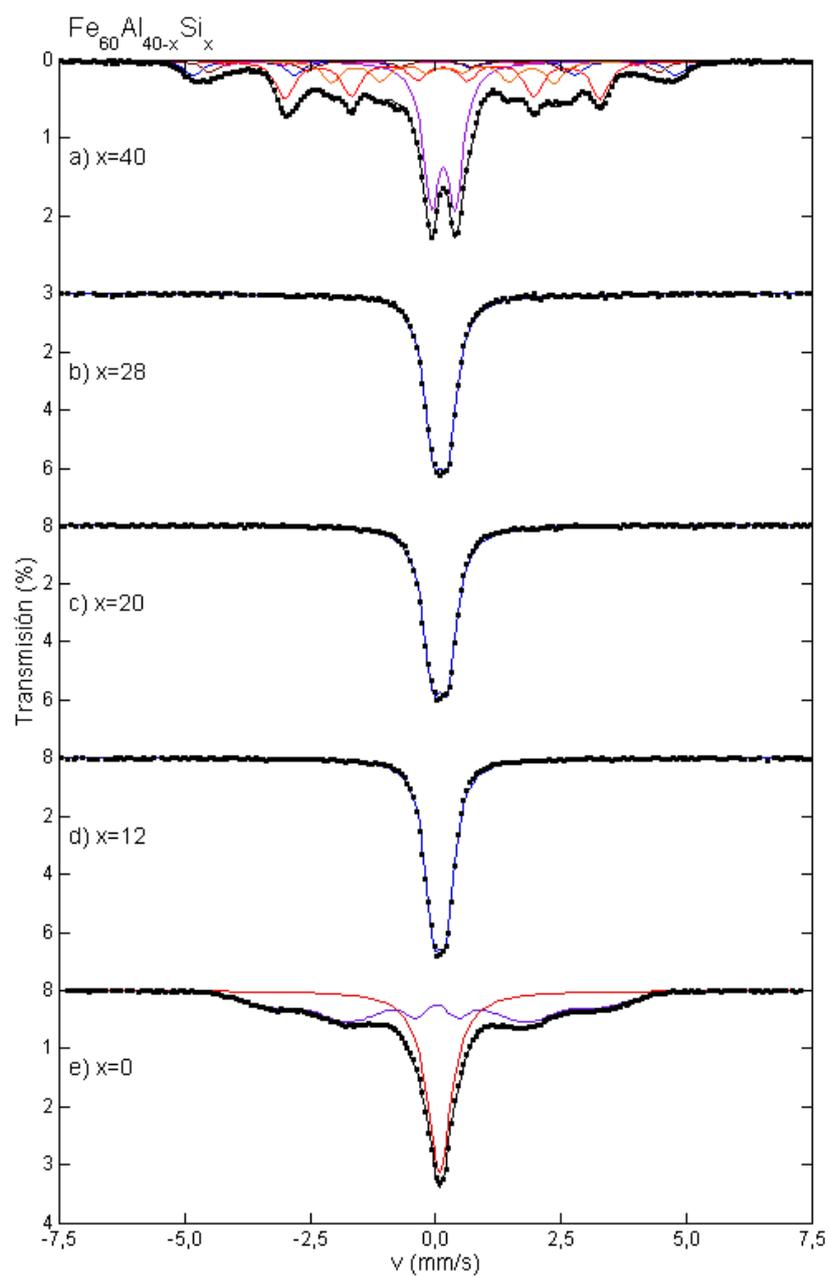


Figura 5.46: Espectros Mössbauer ajustados de las aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ con 60 % atómico de Fe machacadas, a) $Fe_{60}Si_{40}$, b) $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$, c) $Fe_{60}Al_{20}Si_{20}$, d) $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$ y e) $Fe_{60}Al_{40}$.

a un 11.8 % del área relacionada con la estructura $D0_3$). Este aumento del subespectro 3Fe no puede estar relacionado con un aumento de la estructura $A2$, ya que las posiciones con mayores probabilidades para esta estructura en una concentración de Fe del 73.8 % (composición obtenida para la muestra ordenada) son 7Fe, 6Fe y 5Fe. Sin embargo, se tiene que cuanto menor es la concentración de Fe en la aleación, la probabilidad de las posiciones con menos átomos de Fe aumenta. Por otro lado, la cantidad de estructura $B20$ hallada mediante espectroscopía Mössbauer es un 5 % menor que la obtenida de la muestra ordenada. Luego, la principal diferencia entre la muestra machacada y la ordenada es una variación de la concentración de la estructura $D0_3$. En particular, el espectro Mössbauer observado en la figura 5.46a se ajusta correctamente para una concentración de un 72.3 % de Fe y un 8 % de estructura $A2$ frente al 73.8 % de Fe y un 4 % de estructura $A2$ obtenido para el espectro de la muestra ordenada. Es decir, la muestra machacada apenas ha sido desordenada y las diferencias entre los espectros de ambas muestras están causadas por una variación en la composición de la estructura $D0_3$.

Por el contrario, en los espectros Mössbauer de las aleaciones ternarias $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ (figuras 5.46b,c,d) no se observa ninguna diferencia con respecto a los de las mismas aleaciones ordenadas; es decir, los parámetros hiperfinos son muy parecidos, ni siquiera se observa un aumento de la anchura de los subespectros (ver Tabla 5.9). Estos resultados en combinación con los obtenidos de los difractogramas de rayos X demuestran que la deformación aplicada no ha conseguido desordenar apreciablemente estas aleaciones. La única muestra que se ha desordenado significativamente ha sido la aleación $Fe_{60}Al_{40}$, en la que además se observa una contribución magnética (ver figura 5.46e) que no aparecía en la muestra ordenada. El hecho de que la deformación produzca una transición para-ferro en la aleación $Fe_{60}Al_{40}$ ha sido ampliamente estudiada [138, 161, 164, 169, 173]. En la actualidad se sostiene que el origen del cambio del magnetismo en las aleaciones Fe-Al es debida a dos contribuciones, el desorden estructural y cambios en los parámetros de red [90, 96, 123, 174].

Tabla 5.9: Parámetros Mössbauer de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ correspondientes a la estructura B2. Anchura, δ , Δ .

%Si	Anchura (mm/s)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)
0	0.59 ± 0.01	0.185 ± 0.001	-
12	0.43 ± 0.01	0.185 ± 0.002	0.294 ± 0.001
20	0.44 ± 0.01	0.196 ± 0.003	0.286 ± 0.001
28	0.43 ± 0.01	0.208 ± 0.002	0.280 ± 0.002

5.3.2.2. Muestras molidas a alta energía

La figura 5.47 muestra los espectros Mössbauer de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ después de 5 horas de molienda. A simple vista, en ninguna de las aleaciones ternarias se observa la aparición de una contribución magnética. Sin embargo, de las medidas de rayos X correspondientes a estas muestras se ha obtenido que el grado de desorden de las mismas es similar al de la muestra $Fe_{60}Al_{40}$ machacada (ver figura 5.44), donde sí aparecen contribuciones magnéticas tras la deformación. En la muestra $Fe_{60}Al_{40}$ machacada S(100) posee un valor de 0.54, mientras que en las muestras ternarias a las 5 horas de molienda se obtienen valores que oscilan entre 0.65 y 0.40. Es decir, para un grado de orden similar, en las aleaciones ternarias todavía no se observa ninguna contribución magnética.

Como se vió en el capítulo 4 los espectros Mössbauer de las aleaciones ternarias se ajustan mediante un doblete debido a que hay un gran número de posiciones inequivalentes, es decir, un gran número de singletes con

Tabla 5.10: Parámetros Mössbauer de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ correspondientes a la estructura B2. Anchura, δ , Δ .

%Si	Anchura (mm/s)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)
12	0.52 ± 0.01	0.175 ± 0.002	0.353 ± 0.002
20	0.50 ± 0.01	0.188 ± 0.001	0.333 ± 0.001
28	0.48 ± 0.01	0.204 ± 0.001	0.309 ± 0.001

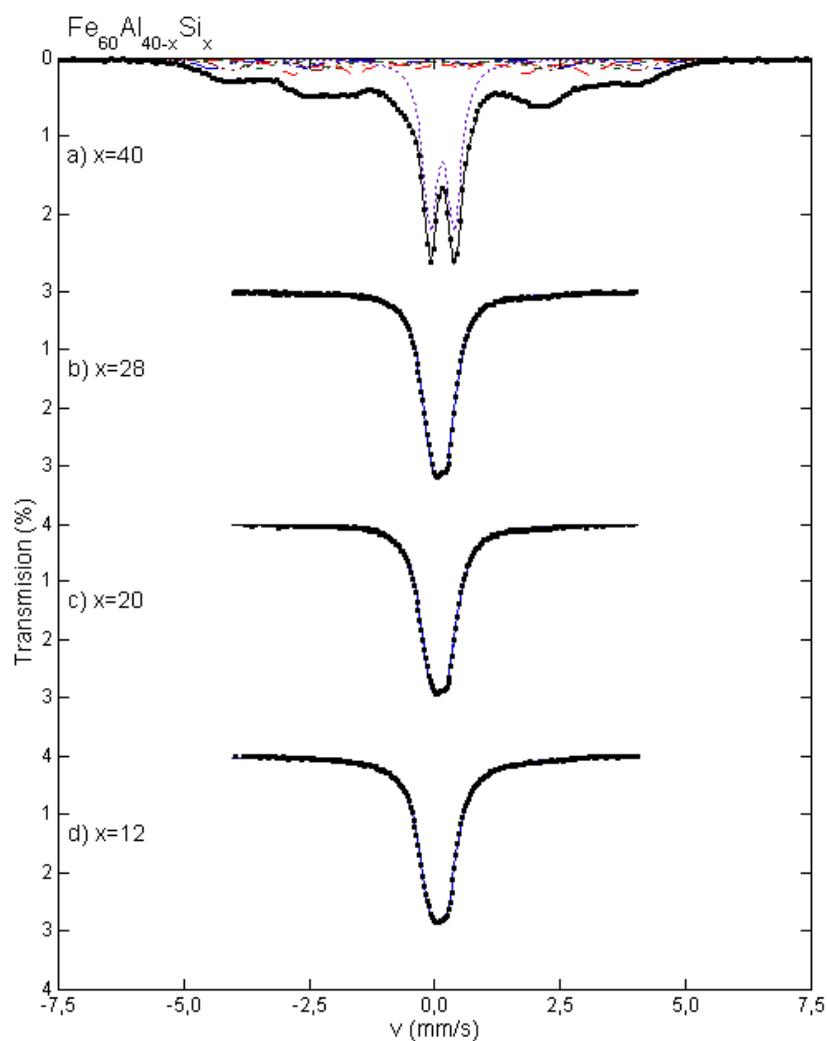


Figura 5.47: Espectros Mössbauer ajustados de la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ con 60% atómico de Fe deformadas con el molino de bolas a alta energía durante 5 horas.

desplazamientos isoméricos distintos. A pesar de que el doblete es un artificio, al deformar las aleaciones ternarias mediante molienda a alta energía se observa un aumento de la anchura y del momento cuadrupolar y una disminución del desplazamiento isomérico (ver Tabla 5.10). Además las variaciones de todos los parámetros son mayores cuanto menor es la concentración de Si. Sin embargo no aparece ninguna contribución magnética en las aleaciones ternarias.

5.3.3. Discusión

La figura 5.48 muestra la evolución de los parámetros Mössbauer de las aleaciones ternarias frente al tiempo de molienda. La anchura de los espectros (ver figura 5.48a) muestra un incremento durante las primeras tres horas de molienda, y una saturación para las dos últimas horas. Además, como la anchura de las tres aleaciones binarias ordenadas es igual, se observa que la aleación en la que la anchura aumenta una mayor cantidad es la aleación con menor contenido en Si, de acuerdo con el hecho de ser la más desordenada (la que tiene un valor de $S(100)$ menor). El desplazamiento isomérico representado en la figura 5.48b muestra una disminución monótona, salvo para la aleación $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$ en la que aumenta ligeramente durante las dos últimas horas de molienda. Por último, la figura 5.48c muestra un aumento del momento cuadrupolar de las aleaciones con la molienda.

Si, a pesar de no haber conseguido un desorden completo, se compara la variación de parámetros de red entre las aleaciones ordenadas y las aleaciones en las que se ha conseguido el máximo desorden se obtiene la figura 5.49. El primer punto a tener en cuenta que se obtiene de esta gráfica es que, a pesar de que el desorden de la muestra $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$ molida durante 5 horas es mayor que el de la muestra $Fe_{60}Al_{40}$ machacada, (obtenidos de los parámetros de orden de largo alcance $S(100)$), la variación del parámetro de red de la muestra $Fe_{60}Al_{40}$ es mayor que el de la muestra $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$. Este hecho muestra que el descenso del contenido de Si promueve la disminución del parámetro de red, ya que aunque el desorden es menor la variación es mayor. El segundo punto a tener en cuenta es que, existe un gran salto de variación de parámetro de red entre las muestras $Fe_{60}Al_{20}Si_{20}$ y $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$. Mientras que las dos aleaciones con mayor concentración de Si muestran una variación menor al 0.1 %, es decir, el parámetro de red permanece casi constante con la deformación; las dos aleaciones con menor concentración de Si muestran una variación mayor al 0.3 %. Ya que el parámetro de orden de largo alcance, indicativo del desorden, de todas las aleaciones se encuentra en una zona

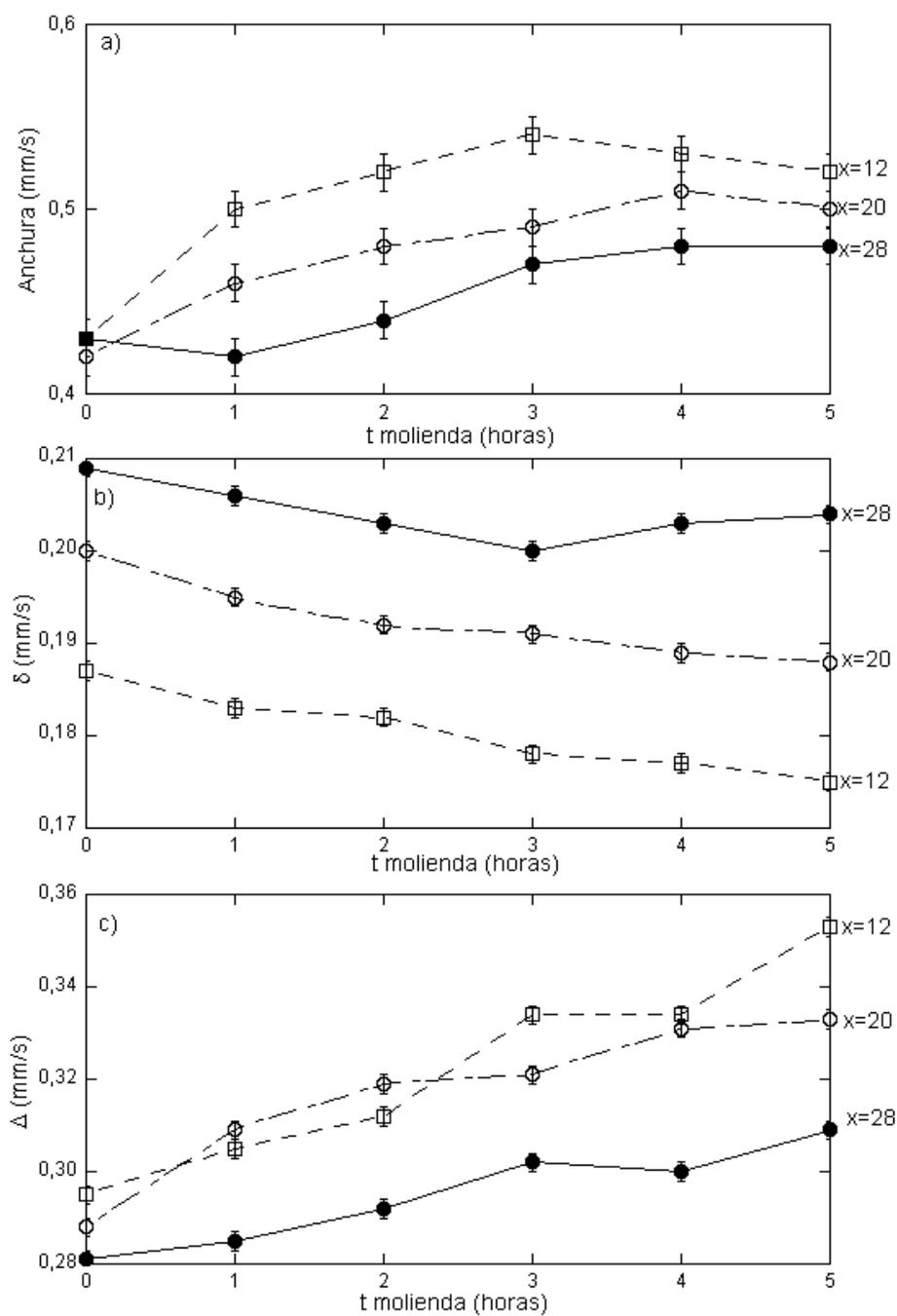


Figura 5.48: Evolución de los parámetros hiperfinos frente al tiempo de molienda de las aleaciones ternarias $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$. a) Anchura, b) desplazamiento isomérico y c) desdoblamiento cuadrupolar.

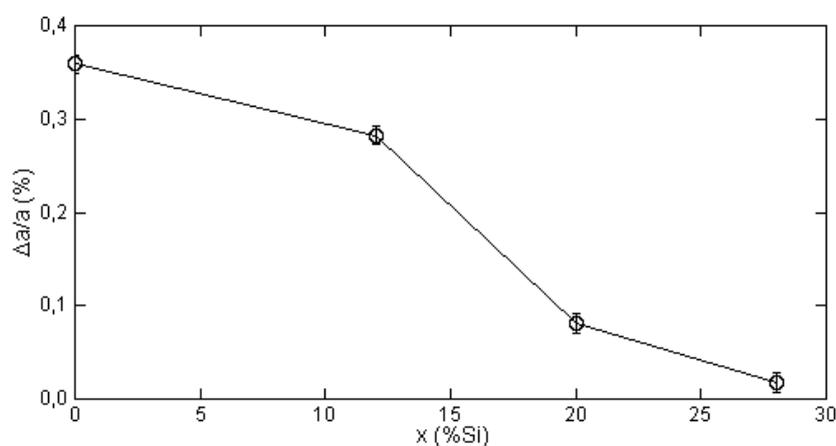


Figura 5.49: Variación del parámetro de red de las muestras molidas durante 5 horas a alta energía frente a la concentración de Si.

donde el desorden no es total, pero sí significativo (valores de $S(100)$ entre 0.64 y 0.40) este salto no se puede explicar por la diferencia entre el grado de desorden. Además, en las aleaciones $Fe_{60}Al_{20}Si_{20}$ y $Fe_{60}Al_{40}$, $S(100)$ es prácticamente el mismo (0.54 para $x = 20$ y 0.52 para $x = 0$) por lo que se descarta completamente que el grado de desorden influya notablemente en la variación del parámetro de red. Por tanto, la única explicación del salto ha de estar en la disminución en el contenido de Si. Por consiguiente, en la figura 5.49 se observa que el parámetro de red al deformar permanece casi constante hasta que la concentración de Si se vuelve minoritaria. Es decir, cuando las aleaciones poseen mayor concentración de Si que de Al, el parámetro de red varía relativamente poco al deformarse, tal y como ocurre en las aleaciones binarias Fe-Si estudiadas, y en cambio, cuando las aleaciones poseen mayor concentración de Al que de Si, existe un gran aumento del parámetro de red con la deformación, tal y como ocurre en las aleaciones binarias Fe-Al estudiadas. Por tanto, se concluye que no existe una evolución continua, sino que existe un salto entre las aleaciones $Fe_{60}Al_{20}Si_{20}$ y $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$.

Por último, al comparar la aleación $Fe_{60}Al_{40}$ machacada y la aleación $Fe_{60}Al_{28}Si_{12}$ molida durante 5 horas se obtiene que posee un grado de orden

similar y un aumento del parámetro de red también similar. Sin embargo, en la aleación binaria se produce una transición para-ferro y en la aleación ternaria no. Es decir, la introducción de Si en esta serie de aleaciones impide que se produzca la transición para-ferro.

5.3.4. Conclusiones

La variación del parámetro de red de las aleaciones con $\%Si/\%Al > 1$ es pequeña ($< 0.1\%$), mientras que para las aleaciones con $\%Si/\%Al \leq 1$ aumenta alrededor de un 0.3% .

No se observa una transición para-ferro en las aleaciones ternarias, al contrario de lo que ocurre en la aleación $Fe_{60}Al_{40}$. La introducción de Si inhibe la transición para-ferro en las aleaciones ternarias.

De la comparación de las tres series indicadas se concluye que la dificultad de producir desordenamiento mediante deformación mecánica de las aleaciones ternarias Fe-Al-Si en el rango estudiado aumenta disminuyendo la concentración de Fe y aumentando el contenido de Si, independientemente de la concentración de Fe.

La estructura $B2$ (simetría a primeros vecinos) es más difícil de desordenar que la estructura $D0_3$ (simetría a segundos vecinos) en consonancia con la conclusión anterior, ya que el contenido de estructura $B2$ de las aleaciones ordenadas aumenta al disminuir la concentración de Fe.

Capítulo 6

Conclusiones

Mediante espectroscopía Mössbauer se ha conseguido distinguir efectos de segundos vecinos en la serie de aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ ordenada y de terceros vecinos en la serie $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenada. Esto ha hecho posible determinar que el exceso de átomos de Si existente en la serie con 70 % atómico de Fe se ubica en posiciones B evitando formar pares Si-Si como primeros vecinos en la aleación binaria $Fe_{70}Si_{30}$. En cambio, en las aleaciones ternarias el exceso de átomos no ferrosos se coloca aleatoriamente en las tres posiciones del Fe.

El diagrama de fases de las aleaciones binarias Fe-Si muestra que la estructura $B20$ es estable en el rango (49-50.8) % atómico de Si. En este trabajo se ha obtenido estructura $B20$ fuera del rango citado. Por un lado, el tratamiento térmico realizado a la serie de aleaciones con un 60 % atómico de Fe produce la aparición de estructura $B20$ en las aleaciones ordenadas $Fe_{60}Si_{40}$ y $Fe_{60}Al_{12}Si_{28}$. Por otro lado, esta estructura también aparece al deformar la aleación $Fe_{70}Si_{30}$ mediante molienda a alta energía.

La imanación de saturación y el campo hiperfino medio disminuyen en las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ ordenadas con el aumento de la concentración de Si. Sin embargo, el campo hiperfino de la posición 8Fe aumenta mientras que

el de la posición 4Fe disminuye. Todas estas evoluciones están de acuerdo con los cálculos electrónicos realizados, en los que se observa que el aumento de la concentración de Si promueve una mayor transferencia de carga hacia la subbanda de spin minoritario, disminuyendo la diferencia en la ocupación de los estados entre subbandas y provocando un descenso del momento magnético.

En las aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ordenadas tanto la imanación a campo nulo como el campo hiperfino medio aumentan con el aumento de la concentración de Si. Los valores de los campos hiperfinos de las posiciones 8Fe y 4Fe aumentan linealmente con el contenido de Si. Estos resultados están de acuerdo con los cálculos electrónicos realizados mediante el código TB-LMTO en lo que la subbanda de spin mayoritario varía con la sustitución de Al/Si. El aumento de la concentración de Si promueve una mayor transferencia de carga a la subbanda de spin mayoritario, mientras que la subbanda de spin minoritario permanece en un mínimo de la densidad de estados (independiente de la concentración de Si). El efecto neto es un leve aumento del momento magnético con el incremento del contenido en Si.

Los códigos TB-LMTO y VASP producen resultados similares en la serie $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$. Sin embargo, en la serie $Fe_{68.75}Al_{31.25-x}Si_x$ los resultados no concuerdan debido a que el parámetro de red teórico se encuentra en el estado de alto spin para el código VASP y en el de bajo spin para el código TB-LMTO. Este hecho demuestra la importancia del parámetro de red en el estado magnético de estas aleaciones. Por tanto, es muy importante la correcta elección del código al estudiar estas propiedades.

Los comportamientos magnéticos de las aleaciones binarias $Fe_{70}Si_{30}$ y $Fe_{70}Al_{30}$ son totalmente diferentes. La primera presenta un comportamiento ferromagnético clásico, sin embargo la segunda presenta un magnetismo complejo producido por inhomogeneidades magnéticas. La introducción de Si en la aleación Fe-Al produce una transición monótona entre ambos comportamientos.

El parámetro de red de las tres series de aleaciones disminuye al aumentar el contenido de Si. La pendiente de estas curvas es prácticamente la misma. Lo que indica que en primera aproximación, independientemente de la estructura, la disminución del parámetro de red de la estructura (volumen) depende únicamente de la proporción de Si, es decir, del menor volumen del átomo de Si con respecto al del Al.

En la serie de aleaciones $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ la mínima introducción de Si inhibe la presencia de estructura $D0_3$, mientras que en la serie de aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ la mínima introducción de Al inhibe la presencia de estructura $D8_8$. De la comparación de las tres series indicadas se concluye que la dificultad de producir desordenamiento mediante deformación mecánica de las aleaciones ternarias Fe-Al-Si en el rango estudiado aumenta disminuyendo la concentración de Fe y aumentando el contenido de Si, independientemente de la concentración de Fe. Además, en la serie $Fe_{60}Al_{40-x}Si_x$ la introducción de Si inhibe la transición para-ferro en las aleaciones ternarias.

Los estudios realizados en las series $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$ y $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$, tanto en las aleaciones ordenadas como deformadas, indican que la influencia de los átomos de Al y Si en el comportamiento magnético de estas aleaciones es opuesto. Asimismo, en las aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ ternarias se desordena en primer lugar la estructura $D0_3$, y la estructura $B2$ comienza a desordenarse cuando la estructura $D0_3$ se ha desordenado completamente.

La posición 8Fe es la más sensible a la deformación de las aleaciones $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, ya que se produce una inversión en los valores de los campos hiperfinos de la posición 8Fe con la deformación. Es decir, los valores de esta posición inequivalente aumentan al aumentar el contenido de Si para las aleaciones ordenadas; sin embargo, disminuyen tras 5 horas de molienda a alta energía. En el caso de las aleaciones $Fe_{70}Al_{30-x}Si_x$ a pesar de que no ha sido posible realizar ajustes discretos de los espectros Mössbauer de las aleaciones ternarias deformadas, el comportamiento del campo hiperfino medio y de la imanación a campo nulo presentan una inversión parcial con la

deformación, que no se observa en la serie con $Fe_{75}Al_{25-x}Si_x$, en la que esta inversión se detecta únicamente en la posición 8Fe. Además, estos parámetros presentan evoluciones opuestas en los distintos estadios de desorden. Esto indica que en esta serie de aleaciones se produce una redistribución de átomos no ferrosos en los distintos estadios de desorden.

Apéndice A

Lista de publicaciones

- E. Legarra, F. Plazaola, J. J. S. Garitaonandia, D. Martín Rodríguez y J. A. Jimenez, “Systematic study of mechanical deformation on $Fe_3Al_xSi_{1-x}$ powders by Mössbauer spectroscopy”, *Hyperfine Interactions*, vol. 169, pp. 1217-1222, 2006.
- J. Gutiérrez, P. Lázpita, J. M. Barandiarán, J. J. S. Garitaonandia, F. Plazaola, E. Legarra, V. A. Chernenko y T. Kanomata, “Mössbauer study of the martensitic transformation in a $Ni-Fe-Ga$ shape memory alloy”, *Hyperfine Interactions*, vol. 168, pp. 1207-1210, 2006.
- E. Apiñaniz, E. Legarra, F. Plazaola y J. J. S. Garitaonandia, “Theoretical study of the magnetism of the FeAlSi system around the $D0_3$ stoichiometric composition”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 316, pp. e470-e473, 2007.
- B. Bazán, J. L. Mesa, A. Peña, E. Legarra, J. L. Pizarro, M. I. Arriortua, y T. Rojo, “Structural characterization, thermal, spectroscopic and magnetic studies of the $(C_3H_{12}N_2)_{0.75}[Mn_{1.50}^{II}Fe_{1.50}^{III}(AsO_4)F_6]$ and

- $(C_3H_{12}N_2)_{0.75}[Co_{1.50}^{II}Fe_{1.50}^{III}(AsO_4)F_6]$ compounds”, *Materials Research Bulletin*, vol. 43, pp. 1307-1320, 2008.
- E. Legarra, E. Apiñaniz, F. Plazaola, J. A. Jimenez y A. R. Pierna, “Al vs Si competition in FeSiAl alloys”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. e688-e691, 2008.
 - E. Apiñaniz, E. Legarra, F. Plazaola y J. J. S. Garitaonandia, “Influence of addition of Si in FeAl alloys: theory”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, pp. e692-e695, 2008.
 - J. Orive, J. L. Mesa, E. Legarra, F. Plazaola, M.I. Arriortua, y T. Rojo, “Mild hydrothermal synthesis, crystal structure, spectroscopic and magnetic properties of the $[M_x^{II}M_{2.5-x}^{III}(H_2O)_2(HP^{III}O_3)_y(P^VO_4)_{2-y}F]$ [$M = Fe, x = 2.08, y = 1.58; M = Co, Ni, x = 2.5, y = 2$] compounds” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, pp. 2191-2201, 2009.
 - E. Apiñaniz, D. Martín Rodríguez, E. Legarra, J. J. S. Garitaonandia y F. Plazaola, “Influence of structure on the magnetism of $Fe_{1-x}Al_x$ alloys”, *Materials Research Society Proceedings*, vol. 1128, pp. 65-70, 2009.
 - E. Legarra, E. Apiñaniz, F. Plazaola, “Mössbauer spectroscopy study of the influence of Si addition to ordered and disordered $Fe_{60}Al_{40}$ alloys”, *Journal of Physics: Conference series*, vol.217, pp. 012078, 2010.
 - E. Legarra, E. Apiñaniz, F. Plazaola, “Magnetic study of the influence of Si/Al substitution in ordered $Fe_{75}Al_{25}$, $Fe_{70}Al_{30}$ and $Fe_{60}Al_{40}$ ”, *Intermetallics*, vol.18, pp. 1288-1292, 2010.

Bibliografía

- [1] N. S. Stoloff and R. G. Davies *Prog. Mater. Sci.*, vol. 13, p. 1, 1968.
- [2] R. L. Fleischer, D. M. Dimiduk, and H. A. Lipsitt *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 19, p. 231, 1989.
- [3] C. G. McKamey, J. H. DeVan, P. F. Tortorelli, and V. K. Sikka *J. Mater. Res.*, vol. 6, p. 1779, 1991.
- [4] J. H. Westbrook and R. L. Fleicher, eds., *Intermetallic compounds*, vol. Vol. 1: Principles and Vol.2: Practice. Chichester: John Wiley & Sons, 1995.
- [5] G. Sauthoff, *Intermetallics*. Weinheim: VCH, 1995.
- [6] N. S. Stoloff *Int. Mater. Rev.*, vol. 34, p. 153, 1989.
- [7] M. Yamaguchi and Y. Umakoshi *Prog. Mater. Sci.*, vol. 34, p. 1, 1990.
- [8] C. C. Koch *Int. Mater. Rev.*, vol. 33, p. 201, 1988.
- [9] U. Prakash, R. A. Buckley, H. Jones, and C. M. Sellars *ISIJ Int.*, vol. 31, p. 1113, 1991.
- [10] R. M. Bozorth, ed., *Ferromagnetism*. Hoboken: John Wiley & sons, 2003.
- [11] J. C. Wang, D. J. Jiu, M. X. Chen, and X. X. Cai *Script. Metall. et Mater.*, vol. 25, p. 2581, 1991.

-
- [12] K. Aoki and O. Izumi *Journal of the japan institute of metals*, vol. 43, p. 1190, 1979.
- [13] A. Bahadur and O. N. Mohanty *J. Mater. Sci.*, vol. 26, p. 2685, 1991.
- [14] *Iron binary phase diagrams*. Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [15] Y. Jiraskova, O. Scheeweiss, M. Sob, and T. Novotny *Acta Mater.*, vol. 45, p. 2147, 1997.
- [16] J. W. Cable, L. David, and R. Parra *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 1132, 1977.
- [17] S. Takeda and K. Mutuzaki *Tetsu to Hagane*, vol. 26, p. 335, 1940.
- [18] S. P. Gupta and T. Maitra *Mater. Character.*, vol. 49, p. 269, 2003.
- [19] T. Maitra and S. P. Gupta *Mater. Character.*, vol. 49, p. 293, 2003.
- [20] V. Niculescu, K. Raj, T. Burch, and J. I. Budnick *J. Phys. F, Met. Phys.*, vol. 7, p. L73, 1977.
- [21] V. Niculescu and J. J. Budnick *Solid State Commun.*, vol. 24, p. 631, 1977.
- [22] V. E. Polishchuk, H. Selissky, and P. Ya *Ukr. Fiz. Zur.*, vol. 14, p. 1722, 1969.
- [23] A. A. Katsnel'son, V. E. Polishchuck, and P. Ya *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 36, p. 86, 1972.
- [24] Y. J. Chang *Acta Metall.*, vol. 30, p. 1185, 1982.
- [25] M. Takahashi *Kotai Butsuri*, vol. 21, p. 259, 1986.
- [26] G. Petzow and G. Effenberg, eds., *Ternary alloys: a comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams*, vol. 5. Weinheim: VCH, 1998.

-
- [27] H. Gengnagel, M. J. Besnus, and H. Danan *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 13, p. 499, 1972.
- [28] E. Apiñaniz, F. Plazaola, J. S. Garitaonandia, D. Martín, and J. A. Jimenez *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 7649, 2003.
- [29] J. S. Benjamin *Metall. Trans.*, vol. 1, p. 2943, 1970.
- [30] J. S. Benjamin *Sci. Amer.*, vol. 234, p. 40, 1976.
- [31] C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKarney, and J. O. Scarbrough *Appl. Phys. Lett.*, vol. 43, p. 1017, 1983.
- [32] A. Y. Ermakov, Y. Y. Yurchikov, and V. A. Barinov *Phys. Met. Metall.*, vol. 52, p. 50, 1981.
- [33] P. S. Gilman and J. S. Benjamin *Ann. Rev. Mater. Sci.*, vol. 13, p. 279, 1983.
- [34] C. C. Koch *Mat. Trans., JIM*, vol. 36, p. 85, 1995.
- [35] T. H. Courtney and D. Maurice *Scripta Mater.*, vol. 34, p. 5, 1996.
- [36] M. Magini and A. Iasonna *Mat. Trans. JIM*, vol. 36, p. 123, 1995.
- [37] M. Magini, A. Iasonna, and F. Padella *Scripta Mater.*, vol. 34, p. 13, 1996.
- [38] A. Iasonna and M. Magini *Acta Mater.*, vol. 44, p. 1109, 1996.
- [39] R. W. Cahn, ed., *Processing of Metals and Alloys*, vol. 15 of *Materials Science and Technology - A comprehensive Treatment*. Weinheim: VCH, 1991.
- [40] G. Frommeyer, J. A. Jimenez, and C. Derder *Z Metallkd.*, vol. 90, p. 930, 1999.
- [41] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*. New York: Prentice Hall, 3 ed., 2001.

- [42] F. Schmid and K. Binder *J. Phys.:Condens. Matter*, vol. 4, p. 3569, 1992.
- [43] H. M. Rietveld *J. Appl. Cryst.*, vol. 2, p. 65, 1969.
- [44] J. Rodriguez-Carvajal *Physica B*, vol. 192, p. 55, 1993.
- [45] C. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci *Nucl. Instrum.*, vol. 3, p. 223, 1958.
- [46] B. D. Josephson *Rev. Mod. Phys.*, vol. 46, p. 251, 1974.
- [47] J. R. Reitz, F. J. Mildford, and R. W. Crhisty, *Fundamentos de la teoría electromagnética*. New York: Addison-Wesley, 4 ed., 1996.
- [48] S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*. Wiley Series on the Science and Technology of Materials, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1964.
- [49] H. Lustig *American Journal of Physics*, vol. 29, p. 1, 1961.
- [50] *Handbook of spectroscopy*, vol. 1. Cleveland: CRC Press, 1974.
- [51] P. Gülich, R. Link, and A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, vol. 3 of *Inorganic Chemistry Concepts*. Berlin: Springer-Verlag, 1978.
- [52] G. K. Horton and A. A. Maradudin, eds., *Mössbauer effect, Structural phase transition*, vol. 5 of *Dynamical Properties of Solids*. Amsterdam: North Holland, 1984.
- [53] T. C. Gibb, *Principles of Mössbauer Spectroscopy*. Studies in Chemical Physics, London: Chapman and Hall, 1976.
- [54] M. L. Ceron, *Estudio Mineralógico de suelos agrícolas por espectroscopia Mössbauer*. PhD thesis, Universidad Nacional de San Marcos, 2001.

-
- [55] M. F. Thomas and C. E. Jonhson, *Mössbauer studies of magnetic solids*. Oliver Lodge Laboratory.
- [56] J. J. Saiz, *La espectroscopía Mössbauer en el estudio de transiciones y transformaciones de fase magnéticas*. PhD thesis, Universidad del País Vasco, 1998.
- [57] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Philadelphia: W. B. Saunders, 1975.
- [58] T. E. Cranshaw, B. W. Dale, G. O. Longworth, and C. E. Johnson, *Mossbauer Spectroscopy and its applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985.
- [59] R. A. Brand, J. Lauer, and D. M. Herlach *J. Phys. F: Metal. Phys.*, vol. 13, p. 675, 1983.
- [60] L. Billard and A. Chamberod *Solid State Commun.*, vol. 17, p. 113, 1975.
- [61] A. K. Arzhnikov, L. V. Dobysheva, G. N. Konygin, E. V. Voronina, and E. P. Yelsukov *Phys. Rev. B*, vol. 65, pp. 024419–1, 2001.
- [62] A. C. Switendick *Solid State Commun.*, vol. 19, p. 511, 1976.
- [63] A. R. Williams, V. L. Moruzzi, and J. I. Budnick *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 39, p. 323, 1983.
- [64] E. J. D. Garba and R. L. Jacobs *J. Phys. F:Met. Phys.*, vol. 16, p. 1485, 1986.
- [65] E. G. Moroni, W. Wolf, J. Hafner, and R. Podloucky *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 12860, 1999.
- [66] V. A. Niculescu, T. J. Burch, and J. I. Budnick *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 39, p. 323, 1983.

- [67] E. P. Elsukov, G. N. Konygin, V. A. Barinov, and E. V. Voronina *J. Phys.:Condens. Matter*, vol. 4, p. 7597, 1992.
- [68] A. Arzhnikov, A. Bagrets, and D. Bragets *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 153, p. 195, 1996.
- [69] J. Kudrnovsky, N. E. Christensen, and O. K. Andersen *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 5924, 1991.
- [70] N. I. Kulikov, D. Frisot, A. Postnikov, and J. Hugel *Comput. Mater. Sci.*, vol. 17, p. 196, 2000.
- [71] C. Fu, M. P. C. M. Krijn, and S. Doniach *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 2219, 1994.
- [72] V. R. Galakhov, E. Z. Kurmaev, V. M. Cherkashenko, Y. M. Yarmoshenko, S. N. Shamin, A. V. Postnikov, S. Uhlenbrock, M. Neumann, Z. W. Lu, B. M. Klein, and Z. P. Shi *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 7, p. 5529, 1995.
- [73] T. Jarlborg *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 11106, 1995.
- [74] N. I. Kulikov, D. Fristot, J. Hugel, and A. V. Postnikov *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 014206, 2002.
- [75] A. Bansil, S. Kaprzyk, P. E. Mijnaerends, and J. Tobola *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 13396, 1999.
- [76] S. Ishida, J. Ishida, S. Asano, and J. Yamashita *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 41, p. 1570, 1976.
- [77] R. Haydock and M. V. You *Solid State Commun.*, vol. 33, p. 299, 1980.
- [78] F. Lechermann, F. Welsch, C. Elsäser, C. Ederer, and M. Fähnle *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 132104, 2002.
- [79] J. Zou and C. L. Fu *Phys, Rev. B*, vol. 51, p. 4, 1995.

-
- [80] R. E. Watson and M. Weinert *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 5981, 1998.
- [81] V. Sundararajan, B. R. Sahu, D. G. Kanhere, P. Panat, and G. P. Das *Phys. Phys.: Condens. Matter*, vol. 7, p. 6019, 1995.
- [82] B. I. Min, T. Oguchi, H. J. F. Jansen, and A. J. Freeman *J. Magn. Mag. Mat.*, vol. 54-57, p. 1091, 1986.
- [83] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 7878, 1993.
- [84] G. R. Caskey, J. M. Franz, and D. J. Sellmyer *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 34, p. 1179, 1973.
- [85] J. Bogner, W. Steiner, M. Reissner, P. Mohn, P. Blaha, K. Schwarz, R. Krachler, H. Ipsier, and B. Sepiol *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 14922, 1998.
- [86] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, k. Schwarz, P. Novák, and H. Esching *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 19 196401, 2001.
- [87] D. Papaonstantopoulos and C. S. Hellberg *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 029701, 2002.
- [88] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, p. 767, 1997.
- [89] B. V. Reddy, S. C. Deevi, F. A. Reuse, and S. N. Khanna *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 132408, 2001.
- [90] A. V. Smirnov, W. A. Shelton, and D. D. Johnson *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 064408, 2005.
- [91] C. P. Das, B. K. Rao, P. Jena, and S. C. Deevi *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 184203, 2002.
- [92] S. K. Bose, V. Drchal, J. Kudrnovsky, O. Jepsen, and O. K. Andersen *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 8184, 1997.

-
- [93] Y. M. Gu and L. Friesche *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 4, p. 1905, 1992.
- [94] C. L. Fu *Phys. Rev. B*, vol. 52, p. 315, 1995.
- [95] N. L. Kulikov, A. V. Postnikov, G. Borstel, and J. Braun *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 6824, 1999.
- [96] E. Apiñaniz, F. Plazaola, and J. J. S. Garitaonandia *Eur. Phys. J. B*, vol. 31, p. 167, 2003.
- [97] E. Apiñaniz, F. Plazaola, and J. S. Garitaonandia *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272-276, p. 794, 2004.
- [98] X. G. Ma, J. J. Jiang, S. W. Bie, L. Miao, C. K. Zhang, and Z. Y. Wang *Intermetallics*, vol. in press, 2010.
- [99] P. Hohenberg and W. Kohn *Phys. Rev.*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [100] W. Khon and L. J. Sham *Phys. Rev.*, vol. 140, p. A1133, 1965.
- [101] Gimzewsky and R. Müller *Phys. Rev. B*, vol. 36, p. 1284, 1987.
- [102] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Voska, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhacis *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 6671, 1995.
- [103] I. Turek, V. Drchal, J. Kudrnosvský, M. Šob, and P. Weinberger, *Electronic Structure of disordered alloys, Surfaces and Interfaces*. Norwell: Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [104] A. Zunger, S. H. Wie, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, p. 353, 1990.
- [105] E. U. Condon and G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge: University Press Cambridge, 1987.

- [106] O. K. Andersen, “Comments on the kkr wavefunctions extension of the spherical wave expansion beyond the muffin-tins,” in *Computational Methods in Band Theory* (P. M. Markus, J. F. Janak, and A. R. Williams, eds.), The IBM Research Symposia Series, (New York), p. 178, Plenum Press, 1971.
- [107] P. C. W. Davies and D. S. Betts, *Quantum Mechanics*. Cheltenham: Nelson Thornes, 2 ed., 2002.
- [108] P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford: Oxford University Press, 4 ed., 2005.
- [109] U. V. Barth and L. Hendin *J. Phys. C*, vol. 5, p. 1639, 1972.
- [110] F. Lechermann, M. Fähnle, and J. M. Sanchez *Intermetallics*, vol. 13, p. 1096, 2005.
- [111] e. a. F. Lechermann *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 132104, 2002.
- [112] O. K. Andersen and O. Jepsen *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 6965, 1994.
- [113] F. D. Murnaghan *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 30, 1944.
- [114] M.-C. Lin, R. G. Barnes, and D. R. Torgerson *Phys. Rev. B*, vol. 24, p. 3712, 1981.
- [115] S. J. Cowdery and F. X. Kayser *Mat. Res. Bull.*, vol. 14, p. 91, 1979.
- [116] S. Takahashi and Y. Umakoshi *J. Phys.:Condens. Matter*, vol. 2, p. 4007, 1990.
- [117] O. K. Andersen and O. Jepsen *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, p. 2571, 1984.
- [118] G. Kresse and J. Furthmüller *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, p. 15, 1996.
- [119] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, p. 3865, 1996.

- [120] H. J. Monkhorst and J. D. Pack *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 5188, 1976.
- [121] T. Wakiyama *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 32, p. 1222, 1972.
- [122] E. V. Voronina, E. P. Elsukov, S. K. Godovikov, A. V. Korolev, and A. E. Elsukova *Phys. Met. Matall.*, vol. 109, p. 417, 2010.
- [123] J. Nogués, E. Apiñaniz, J. Sort, M. amboage, M. d'Astuto, O. Mathon, R. Puznial, I. Fita, J. S. Garitaonandia, S. Suriñach, J. S. Muñoz, M. D. Baró, F. Plazaola, and F. Baudelet *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 024407, 2006.
- [124] M. B. Stearns *Phys. Rev.*, vol. 129, p. 1136, 1963.
- [125] M. B. Stearns *Phys. Rev.*, vol. 168, p. 588, 1968.
- [126] S. Dubiel and W. Zinn *Phys. Rev. B*, vol. 26, p. 1574, 1982.
- [127] D. Wu, P. R. Munroe, and I. Baker *Phil. Mag.*, vol. 83, p. 295, 2003.
- [128] D. M. Rodriguez, F. Plazaola, and J. J. S. Garitaonandia in *AIP Conf. Proc.*, vol. 765, p. 228, 2005.
- [129] D. M. Rodriguez, E. Apiñaniz, F. Plazaola, J. J. S. Garitaonandia, J. A. Jimenez, D. S. Schmool, and G. J. Cuello *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 212408, 2005.
- [130] L. K. Varga, F. Mazaleyrat, J. Kovac, and J. M. Greneche *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 14, p. 1985, 2002.
- [131] T. J. Burch, K. Raj, P. Jena, J. I. Budnick, V. Niculescu, and W. B. Muir *Phys. Rev. B*, vol. 19, p. 2933, 1979.
- [132] K. Nomura, K. Suzuki, T. Samada, Y. Ujihira, and S. Yoshida *Hyp. Interact.*, vol. 148/149, p. 345, 2003.
- [133] S. Pickart, T. Litrenta, T. Burch, and J. I. Budnick *Phys. Letters*, vol. 53A, p. 321, 1975.

-
- [134] S. J. Mager, E. Wieser, T. Zemcik, O. Scheeweiss, P. N. Stetsenko, and V. V. Surikov *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 52, p. 249, 1979.
- [135] L. Dobrzynski, T. Giebultowicz, K. Kopcewicz, M. Piotrowski, and K. Szymonski *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 101, p. 567, 1987.
- [136] G. Rixecker, P. Schaaf, and U. Gonser *Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 139, p. 309, 1993.
- [137] M. Arita, S. Naser, and F. E. Fujita *Trans. JIM*, vol. 26, p. 710, 1985.
- [138] E. P. Yelsukov, E. V. Voronina, and V. A. Barinov *J. Mag. Magn. Mater.*, vol. 115, p. 271, 1992.
- [139] L. Vegard *Zeits. f. Physik*, vol. 5, p. 17, 1921.
- [140] L. Tie, L. Yu-Zhi, and Z. Yu-Hag *J. Phys.: Condens. Matter.*, vol. 9, p. 1381, 1997.
- [141] S. Takahashi, H. Onodera, X. G. Li, and S. Miura *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 9, p. 9235, 1997.
- [142] D. S. Schmool, E. Araujo, M. M. Amado, M. A. Feio, D. M. Rodriguez, J. J. S. Garitaonandia, and F. Plazaola *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272-276, p. 1342, 2004.
- [143] K. Motoya, S. M. Shapiro, and Y. Muraoka *Phys. Rev. B*, vol. 28, p. 6183, 1983.
- [144] E. Apiñaniz, J. J. S. Garitaonandia, F. Plazaola, J. J. del Val, J. A. Jimenez, and A. R. Pierna *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 254-255, p. 136, 2003.
- [145] A. Arrott and H. Sato *Phys. Rev.*, vol. 114, p. 1420, 1959.
- [146] H. Sato and A. Arrott *Phys. Rev.*, vol. 114, p. 1427, 1959.
- [147] S. J. Pickart and R. Nathans *Phys. Rev.*, vol. 123, p. 1163, 1961.

- [148] P. A. Beck *Metall. Trans.*, vol. 2, p. 2015, 1971.
- [149] J. P. Perrier, B. Tissier, and R. Tournier *Phys. Rev. Lett.*, vol. 24, p. 313, 1970.
- [150] R. D. Shull, H. Okamoto, and P. Beck *Metall. Trans.*, vol. 20, no. 863, 1976.
- [151] J. W. Cable, L. Davies, and R. Parra *Phys. Rev. B*, vol. 16, p. 1132, 1977.
- [152] D. M. Rodríguez, *Estudio sobre la influencia del orden intermetálico en las propiedades magnéticas de las aleaciones Fe-Al ricas en Fe*. PhD thesis, Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea, Diciembre 2006.
- [153] C. L. Chien, D. Musser, F. E. Luborsky, and J. L. Walter *J. Phys. F*, vol. 8, p. 2407, 1978.
- [154] C. L. Chien, D. Musser, E. M. Gyorgy, R. C. Sherwood, H. S. Chen, F. E. Luborsky, and J. L. Walter *Phys. Rev. B*, vol. 20, p. 283, 1979.
- [155] H. Watanabe, H. Yamamoto, and K. Ito *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 18, p. 995, 1963.
- [156] R. Wartchow, S. Gerighausen, and M. Binnewies *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, vol. 212, p. 320, 1997.
- [157] O. Helganson and T. I. Sigfússon *Hyp. Interact.*, vol. 45, p. 415, 1989.
- [158] A. Taylor and R. M. Jones *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 6, p. 16, 1958.
- [159] P. Huffman and R. M. Fisher *J. Appl. Phys.*, vol. 38, p. 735, 1967.
- [160] D. M. Rodríguez, E. Apiñaniz, J. S. Garitaonandia, F. Plazaola, D. S. Schmool, and G. Cuello *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 272-276, p. 1510, 2004.

- [161] A. Hernando, X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, and M. R. Ibarra *Phys. Rev. B*, vol. 58, p. 11864, 1998.
- [162] D. Wu and I. Baker *Phil. Mag. A*, vol. 82, p. 2239, 2002.
- [163] Y. Yang, I. Baker, and P. Martin *Phil. Mag. B*, vol. 79, p. 449, 1999.
- [164] M. Fuji, K. Saito, K. Wakayama, M. Kawasaki, T. Uoshioka, T. Isshiki, K. Nishio, and M. Shiojiri *Phil. Mag. A*, vol. 79, p. 2013, 1999.
- [165] G. K. Wertheim, V. Jaccarino, J. H. Wernick, and D. N. E. Buchanan *Phys. Rev. Lett.*, vol. 12, p. 24, 1964.
- [166] R. Kuentzler *J. Physique*, vol. 44, p. 1167, 1983.
- [167] M. J. Besnus, A. Herr, and A. J. P. Meyer *J. Phys. F: Metal. Phys.*, vol. 5, no. 2138, 1975.
- [168] A. Hernando, J. M. Barandiaran, J. M. Rojo, and J. C. Gomez-Sal *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 175, p. 181, 1997.
- [169] X. Amils, J. Nogués, S. Suriñach, M. D. Baró, and J. S. Muñoz
- [170] V. Niculescu, T. Litrenta, K. Raj, T. J. Burch, and J. I. Budnick *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 42, p. 1538, 1977.
- [171] A. F. Lehlooh, S. M. Fayyad, and S. H. Mahmood *Hyp. Interact.*, vol. 139/140, p. 335, 2002.
- [172] W. A. Hines, A. H. Menoti, J. I. Budnick, T. J. Burch, T. Litrenta, V. Niculescu, and K. Raj *Phys. Rev. B*, vol. 13, p. 4060, 1976.
- [173] L. Hedin and B. I. Lundquist *J. Phys. C*, vol. 4, p. 2064, 1971.
- [174] E. Menendez, J. Sort, M. O. Liedke, J. Fassbender, S. Suriñach, M. D. Baró, and J. Nogués *New journal of physics*, vol. 10, p. 103030, 2008.