



*Nanoestructuras de aleaciones magnéticas de FeMB (M = Cu,  
Ni, Zr): Una contribución al entendimiento del efecto  
magnetocalórico*

*Diego Armando Garzón Velásquez*

*Tesis doctoral presentada para optar al título de Doctor en Física*

*Tutor*

*Óscar L. Arnache Olmos, Doctor (PhD)*

*Universidad de Antioquia  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales  
Doctorado en Física  
Medellín, Antioquia, Colombia  
2021*

# 1 TABLA DE CONTENIDO

---

1 RESUMEN .....	14
ABSTRACT .....	16
Introducción .....	18
CAPITULO 1 .....	22
Marco Teórico .....	22
Efecto Magnetocalórico (EMC) .....	22
EMC en transiciones de fase magnética.....	25
Eficiencia de enfriamiento magnético (EEM).....	27
Modelos magnéticos.....	28
Modelo de campo medio (teoría del ferromagnetismo de Lev Landau).....	28
Modelos de Heisenberg e Ising .....	30
Consecuencias del rompimiento de la simetría .....	31
CAPITULO 2 .....	34
Estado del Arte .....	34
Materiales que presentan efecto magnetocalórico.....	35
Manganitas $R_{1-x}A_xM_nO_3$ .....	35
Aleaciones FeRh.....	36
Aleaciones MnAs .....	36
Aleaciones Heusler.....	36
Sistemas nanoestructurados que presentan EMC .....	37
Nanoestructuras de aleaciones FeMB (M = Ni, Zr, Cu).....	38
Estructura Cristalina aleaciones FeMB (M = Cu, Ni, Zr) .....	39
CAPÍTULO 3: ASPECTOS EXPERIMENTALES .....	41
3.1.1. Metalografía .....	41
Muestreo.....	42
Esmerilado Burdo o Tosco .....	42
Pulido Fino .....	42
Ataque .....	42

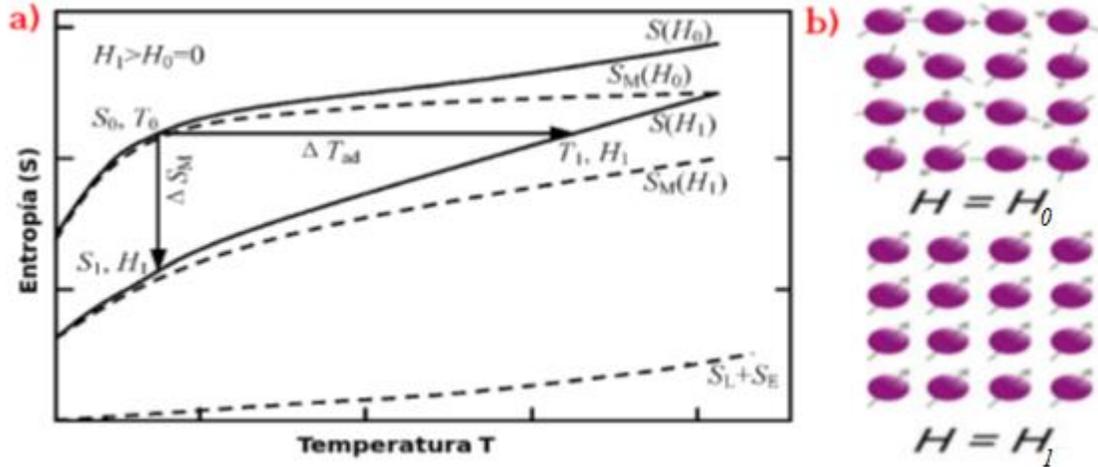
Difracción de rayos-X (DRX) .....	43
Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) .....	44
Espectroscopia de efecto Mössbauer.....	46
Magnetómetro de muestra vibrante .....	48
3.2 METODOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTALES .....	49
3.2.1 Proceso de fundición para fabricación de aleaciones FeMB (M = Ni, Cu, Zr) en bloque....	49
Paso 1: Compactación del material en polvo .....	53
Paso 2: Procesos de fundición de las pastillas .....	53
Paso 3: Preparación metalográfica .....	53
3.2.2. Proceso de Molienda mecánica para la homogenización de fase y reducción de tamaños de partículas .....	54
Paso 1: Preparación de los jarros:.....	54
Paso 2: Proceso de reducción del tamaño de partículas .....	56
3.3.3. Fabricación de películas delgadas de FeNiB por sputtering.....	58
CAPTITULO 4: Aleaciones en bloque .....	62
SINTESIS DE ALEACIONES FeMB (M = Ni, Cu, Zr) POR FUNDICIÓN .....	62
OBTENCIÓN DE ALEACIONES FeMB (M = Ni, Cu, Zr) POR FUNDICION .....	62
Análisis estructural por difracción de rayos-X (DRX).....	62
Análisis Metalográfico .....	63
Dureza .....	64
Análisis morfológico y composicional por SEM-EDS y WXRf .....	64
ALEACIÓN (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> (FeNiB) .....	65
Análisis estructural por Difracción de rayos-X (DRX) .....	66
Análisis Metalográfico .....	66
Análisis morfológico y composicional SEM-EDS y WDXRF .....	67
Análisis estructural por Difracción de rayos-X (DRX).....	69
Análisis Metalográfico .....	70
CAPITULO 5: Aleaciones en polvo .....	71
RESULTADOS Y DISCUSIÓN ALEACIONES EN POLVO FeMB .....	71
Nanoestructuras de FeMB (M = Cu, Ni, Zr) por Molienda Mecánica .....	71
Análisis estructural por difracción de rayos-X (DRX) de aleaciones (Fe <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub> ) <sub>96</sub> B <sub>4</sub> (FCB).....	71
Análisis morfológico y composicional por SEM-EDS/WXRf.....	74
Análisis microestructural por microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	75
Análisis de propiedades magnéticas.....	78
Resultados de análisis por espectroscopia de efecto Mössbauer.....	78

Resultados de analisis de magnetometría.....	80
Análisis por difracción de rayos-X (DRX) de aleaciones (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> .....	83
Análisis morfológico y composicional por SEM-EDS/WXRF.....	85
Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	86
Propiedades magnéticas.....	88
Análisis estructural por difracción DRX sistemas (Fe <sub>92</sub> Zr <sub>8</sub> ) <sub>96</sub> B <sub>4</sub> en polvo.....	95
Analisis morfológico y composicional por SEM-EDS/WXRF.....	97
Analisis microestructural por Microscopía electronica de transmisión (TEM).....	98
Propiedades magnéticas.....	100
Efecto magnetocalórico – EMC.....	105
Efecto Magnetocalórico (EMC) en aleaciones de (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> .....	105
Proceso de medida para el análisis de Efecto magnetocalórico - EMC.....	106
Exponentes críticos y Comportamiento magnético en aleaciones de FNB.....	108
Análisis de EMC en aleaciones de FNB.....	116
PELICULAS DELGADAS.....	125
PELICULAS DELGADAS DE ALEACIONES (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> .....	125
Películas delgadas de (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> obtenidas por Sistema de Magnetron-Sputtering – RF....	125
Elaboración del blanco o target de (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> .....	125
Optimización de los parámetros de crecimiento.....	126
Limpieza de los sustratos de silicio Si y preparación de Etching.....	127
Condiciones de crecimiento de películas aleaciones FeNiB.....	128
Análisis estructural.....	129
Propiedades magnéticas de películas delgadas de (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> .....	131
Análisis de la variación angular de la magnetización en películas de (Fe <sub>63</sub> Ni <sub>37</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub> .....	135
Conclusiones de la Tesis Doctoral.....	138
Perspectivas.....	140
AGRADECIMIENTOS.....	141
PRODUCCION PARTICIPACIÓN EN EVENTOS NACIONALES E INTERNACIONALES.....	142
Eventos nacionales e Internacionales.....	142
Artículos.....	142
Productos no relacionados con el doctorado.....	142
Anexos.....	143
Principio del código empleado para los ajustes de la función de distribución de Langevin Ec.4.3.....	143

Parámetros entregados por el código al emplear MATLAB .....	143
2 Referencias .....	144

## Índice de Figuras

**Fig. 1** Estadística de artículos publicados por año del efecto magnetocalórico (EMC) en diferentes tipos de sistemas (cintas magnéticas, nanopartículas, bloque, películas, delgadas entre otros (elaboración propia basada en la base de datos ScienceDirect - 2021) ..... 19



**Fig. 2**

Diagrama T-S: representación del efecto magnetocalórico al variar el campo magnético entre  $H_0$ - $H_1$  b) sobre el sistema de espín de un sólido.  $S_0$ - $S_1$  corresponde a la magnetización isotérmica;  $T_0$ - $T_1$  corresponde a la desmagnetización adiabática [2, 22] ..... 25

**Fig. 3** Dependencia esquemática para la magnetización, la energía libre  $F$ , la entropía y capacidad calorífica según la clasificación de las transiciones de fase magnética [2, 22] ..... 27

**Fig. 4** Representación esquemática para el cambio de entropía magnética de una muestra que presenta EMC en respuesta al campo magnético aplicado (elaboración propia adaptado de [26]) 28

**Fig. 5** Representación esquemática para la magnetización en función de la temperatura  $M(T)$  ec. 1.31 (elaboración propia) ..... 30

**Fig. 6** Cambio de entropía magnética máxima ( $\Delta S_{Mmax}$ ) frente a la temperatura de transición ( $T_x$ ) para diferentes familias de materiales magnetocalóricos [44] ..... 35

**Fig. 7** celdas unitarias de sistemas de aleaciones FeMB ( $M = Cu, Ni, Zr$ ), (a) y (b) corresponden a la celda cubica centrada en las caras (fcc) de las aleaciones FeCuB y FeNiB, respectivamente y (c) celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc) aleación FeZrB (elaboradas a partir de los resultados experimentales de esta tesis empleando -VESTA) ..... 40

**Fig. 8** Microscopio Nikon Eclipse PM 100 para visualización y análisis de microestructuras en muestras montadas en baquelita (Elaboración propia) ..... 41

**Fig. 9** Muestras fundidas y probetas montadas en baquelita para el análisis metalográfico, a) Recién fundidas, b) montadas en baquelita sin pulir y c) montadas en baquelita pulidas a espejo y atacadas (Elaboración propia) ..... 42

**Fig. 10** (a) Configuración para geometría Bragg Brentano y (b) esquema para la ley de Bragg (elaboración propia) ..... 43

**Fig. 11** Diagrama esquemático para un microscopio electrónico de barrido (SEM) Elaboración propia-del autor (adaptado de [75]) ..... 45

**Fig. 12** diagrama esquemático para microscopía electrónica de transmisión (TEM) Elaboración propia- del autor (adaptado de [75]) ..... 46

**Fig. 13** Los elementos básicos de un espectrómetro Mössbauer son: una fuente, la muestra, un detector y una unidad para mover la fuente o la muestra. La ubicación del detector en relación con la fuente y la muestra define la geometría del experimento. .... 47

<b>Fig.14</b> interacciones hiperfinas en un espectro de Mössbauer. Cuando los átomos de la muestra se encuentran en diferentes entornos locales, sus niveles de energía nuclear son diferentes, (a) singlete, (b) doblete y (c) sexteto. ....	47
<b>Fig. 15</b> esquema de un VSM básico, la muestra (rectángulo azul) vibra sinusoidalmente a lo largo del eje z en presencia de un campo externo $H_{ap}$ . Los cambios en el flujo magnético son detectados por las bobinas de entrada (rectángulos en negro) .....	49
<b>Fig.16</b> proceso de fundición empleado para la fabricación de los sistemas de aleaciones FeMB hasta obtener los bloques fundidos y maquinado con dimensiones de 25.4 mm de diámetro por 3 mm de espesor.....	50
<b>Fig. 17</b> Diagrama de fase aleación FeCuB la flecha (color rojo) representa la composición estequiométrica $((Fe_{30}Cu_{70})_{96}B_4)$ para el sistema a fundir .....	51
<b>Fig.18</b> Diagrama de fase aleación FeNiB la flecha (color rojo) en el diagrama representa la composición estequiométrica $((Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11})$ de elección para el sistema.....	52
<b>Fig. 19</b> Diagrama de fase aleaciones FeZrB, la flecha (color rojo) representa la composición estequiométrica $(Fe_{92}Zr_8)_{96}B_4)$ para el sistema a fundir .....	52
<b>Fig.20</b> El proceso de preparación de las aleaciones FeMB requiere comenzar con una premezcla de los reactivos, para luego mezclarlos mecánicamente. El polvo final obtenido se prensa a ~1800 psi, luego se funde en el horno de inducción y, finalmente, es montado en baquelita y pulido a espejo. Todas las imágenes corresponden a recursos instrumentales de nuestro grupo de investigación de estados sólido-GES y de nuestros colaboradores.....	54
<b>Fig.21</b> Montaje experimental para el proceso de presurización de los jarros una vez los polvos de las aleaciones FeMB se han ingresado, los rótulos son para indicar: (1) los jarros, (2) línea de vacío que conecta los jarros y con la bomba mecánica (3) línea de gases (Ar-color azul) para presurización de los jarros (4) bomba mecánica (5 y 6) válvulas y (7) barómetro. ....	55
<b>Fig.22</b> Molino planetario Fritsch Pulverisette empleado para procesos de MM a bajas energías (~400 rpm) (1) bandeja principal del molino, (2) porta jarros, (3) seguro, (4) panel de control, (5) y (6) tapa de seguridad .....	56
<b>Fig.23</b> viales de aleaciones en polvo $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ luego del proceso de MM. (a) Aleación inicial FNB-0, (b) aleación FNB-12, (c) aleación FNB-24 y (d) aleación FNB-36 .....	57
<b>Fig.24</b> viales de aleaciones en polvo $(Fe_{92}Zr_8)_{96}B_4$ luego del proceso de MM. (a) Aleación inicial FZB-0, (b) aleación, (b) aleación FZB-12, (c) aleación FZB-24 y (d) aleación FZB-36.....	57
<b>Fig.25</b> viales de aleaciones en polvo $(Fe_{30}Cu_{70})_{96}B_4$ luego del proceso de MM. (a) Aleación inicial FCB-0, (b) aleación FCB-12, (c) aleación FCB-24 y (d) aleación FCB-36 .....	58
<b>Fig. 26</b> Sistema-Sputtering DC-RF UdeA empleado en la fabricación de las películas delgadas $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}/Si(111)$ y $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}/Si(100)$ .....	59
<b>Fig.27</b> (a) Esquema del sistema de pulverización RF-Sputtering utilizado en experimentos para la síntesis de las capas de aleaciones FeMB. El gas Ar se ioniza por una gran diferencia de potencial, luego estos iones se aceleran hacia el objetivo. Después del impacto, los átomos objetivo se liberan y viajan al sustrato de silicio (Si), donde forman capas de átomos generando la capa delgada. (b)cámara RF UdeA (Elaboración propia basado en [84]).....	59
<b>Fig. 28</b> Sustratos empleados para la de posición de películas delgadas a partir del target $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ , (a) sustrato vidrio, (b) sustrato de prueba (vidrio) para calcular el spot del target y así saber cuál es la mejor ubicación para los sustratos de silicio que se emplearon en el crecimiento de las películas. La mancha oscura es la película y la frontera (mancha en blanco) indicada con la flecha es el escalón que se creó al cubrir el sustrato de vidrio para medir el espesor durante el tiempo de deposición (2 horas) de la película, (c) sustratos de silicio con orientación (111) y (d) sustratos de silicio con orientación (100) .....	60
<b>Fig. 29</b> películas FeNiB/Si(111) y FeNiB/Si(100) con tiempos de crecimiento desde 2 a 4 horas ..	61
<b>Fig. 30</b> DRX de aleación madre FeCuB obtenida por fundición, el símbolo en triángulo corresponde a la fase fcc con un 82%, mientras que el símbolo en estrella corresponde a la pequeña segregación la fase Tetr con un 18%.....	63

<b>Fig.31</b> micrografías ópticas aleación madre (Fe <sub>30</sub> Cu <sub>70</sub> ) <sub>96</sub> B <sub>4</sub> (a) aumentada a 50x y (b) aumentada a 250x.....	64
<b>Fig.32</b> SEM-EDS aleación madre FeCuB a) fronteras de grano fase-L2 y fase-L1 regiones ricas en Fe (formas circulares) y b) formación de límites de grano, dendritas asociadas a los precipitados del $\gamma$ -Fe.....	65
<b>Fig. 33</b> DRX de aleación madre FeNiB obtenida por fundición, los símbolos hacen referencia a ambas fases estructurales (fcc, Tetr). El asterisco corresponde a la fase fcc con 82%, mientras que el círculo es para la pequeña segregación la fase Tetr con 8% .....	66
<b>Fig.34</b> Micrografías aleaciones FeNiB (a) y (b) envejecido natural con aumentos de 100 y 25 $\mu$ m, (c) muestra con TTH durante 2 a 1000°C (d) muestra con TTH durante 4 a 1000°C .....	67
<b>Fig. 35</b> Imágenes SEM aleación FeNiB (a) muestra envejecida naturalmente con zonas de soluciones sólidas (Reg1) y pequeños clúster regiones claras-oscuros (circulo) (b) Reg2 ampliada a 5000x para los clústeres formados en la solidificación (c) y (d) EDS para Reg1 y Reg2.....	68
<b>Fig.36</b> DRX de aleación madre FeZrB en bloque obtenida por fundición, los símbolos hacen referencia a ambas fases estructurales (fcc, Tetr). El triángulo en negro corresponde al $\alpha$ -Fe (bcc) con el 89% de la fase, mientras que las estrellas indican la fase Tetr que fue segregada con el 11%. .....	69
<b>Fig.37</b> micrografías aleaciones FeZrB (a) envejecido natural con aumentos de 100 $\mu$ m, (b) envejecida naturalmente con aumentos 50 $\mu$ m. ....	70
<b>Fig.38</b> Patrones DRX de aleaciones FCB en función de los tiempos de molienda desde 0 a 60 h. Los puntos negros son los datos experimentales, la línea continua roja corresponde al ajuste Rietveld, la línea azul está asociada al valor residual. Las barras pequeñas verticales son las posiciones de Bragg para las fases encontradas. El recuadro aumentado muestra una parte del patrón de difracción de rayos X ( $\theta$ -2 $\theta$ ) para todas las muestras que ilustra la evolución de las reflexiones en (111) y (011) .....	72
<b>Fig.39</b> evolución del parámetro de red y tensiones microestructurales en función del tiempo de molienda. (b) Evolución del tamaño del cristal y FWHM para $2\theta = 74^\circ$ versus tiempo de molienda-TM .....	74
<b>Fig.40</b> Micrografías SEM y espectro EDS de polvos FCB para varios tm desde 0 a 36 h.....	75
<b>Fig.41</b> (a) Imágenes TEM aleaciones en polvo FCB-12, (b) FCB-24, (c) FCB-36. Las imágenes d - f, indican las regiones de alta resolución donde se hicieron los análisis SAED (patrones de anillos), los recuadros muestran los patrones de difracción del área seleccionados de nanopartículas de FCB, finalmente, se muestra el tamaño de partícula promedio desde 12-36 horas.....	76
<b>Fig. 42</b> Imagen TEM de alta resolución y patrón de anillos SAED de aleaciones FCB .....	77
<b>Fig.43</b> Espectros de Mössbauer registrados a temperatura ambiente en aleaciones en polvo FCB para tm desde 0 hasta 60 h.....	78
<b>Fig.44</b> Curvas de magnetización en función de la temperatura para (a) FCB-0, (b) FCB-12, (c) FCB-24 y (d) aleaciones FCB-36 en condiciones de ZFC y FC, con campo aplicado externo de 100 Oe. El recuadro muestra $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$ vs. T. La línea continua es el ajuste para estimar la temperatura de bloqueo, $T_B$ , que se indica con la flecha.....	81
<b>Fig.45</b> (a) Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para FCB-0- FCB-36, (b) evolución de $H_C$ , $M_S$ vs tiempo de molienda para las aleaciones FCB-0 a FCB-36.....	82
<b>Fig.46</b> (a) Ajustes de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para FCB-0 a FCB-36 por Langevin, (b) diámetros de los átomos magnéticos obtenidos con el formalismo de Langevin.....	83
<b>Fig. 47</b> Patrones DRX de aleaciones FNB en función de los tiempos de molienda de 0 a 60 h. Las esferas negras representan los datos experimentales, la línea continua de roja corresponde al ajuste por el método Rietveld, la línea azul está asociada al valor .....	84
<b>Fig.48</b> (a) Evolución del parámetro de red y tensiones microestructurales en función del tiempo de molienda. (b) Evolución del tamaño del cristal y FWHM para la reflexión principal Versus tiempo de molienda (tm).....	85

<b>Fig.49</b> Imágenes SEM-EDS aleaciones FNB en polvo, las imágenes SEM revelan la evolución morfológica de los polvos luego de finalizar cada etapa de molienda, mientras que los EDS confirman la homogeneidad de la relación de los elementos Fe y el Ni.....	86
<b>Fig.50</b> imágenes TEM de campo brillante de aleaciones en polvo FNB para (a) FNB-12, (b) FNB-24, (c) FNB-36. En el recuadro se muestra el tamaño de partícula promedio. Delante de las imágenes TEM (d - f), se muestran imágenes de campo de alta resolución con los patrones SAED. El recuadro representa los patrones de difracción del área seleccionados para las nanopartículas de FNB .....	87
<b>Fig. 51</b> Espectros de Mössbauer a temperatura ambiente de aleaciones en polvo FNB con tiempos de molienda mecánica entre 0 y 60 h. ....	89
<b>Fig. 52</b> curvas ZFC y FC para $M(T)$ dependientes de la temperatura en las aleaciones FNB-0h a FNB-36h .....	91
<b>Fig. 53</b> curvas $dM/dT$ vs $T$ aleaciones FNB0 y FNB36, en FNB-0 se observa que la temperatura crítica ( $T_c$ ) es $\sim 330$ K, mientras en la aleación FNB36 la $T_c$ es $\sim 415$ K.....	91
<b>Fig. 54</b> (a) Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para FNB-0 a FNB-36, (b) evolución de $H_c$ , $M_s$ vs tiempo de molienda aleaciones FNB entre 0 y 36 hora .....	92
<b>Fig. 55</b> (a) Ajustes de los ciclos de histéresis a 300K aleaciones FNB entre 0 y 36 horas de molienda- empleando la función de distribución de Langevin, (b) diámetros de los átomos magnéticos obtenidos con la función de distribución de Langevin. ....	93
<b>Fig. 56</b> ciclos de histéresis magnética de aleaciones FNB entre 0 y 36 horas para tres temperaturas diferentes (10, 300, 350) K.....	94
<b>Fig. 57</b> Patrones DRX de aleaciones FZB en función de los tiempos de molienda desde 0 a 36 h. Círculos negros son los datos experimentales, la línea continua en rojo corresponde al ajuste Rietveld, mientras que la línea azul está asociada al valor residual. El recuadro muestra una parte ampliada del patrón de difracción de rayos X ( $\theta-2\theta$ ) para todas las muestras que ilustra la evolución de las reflexiones en (110), (200) y (211). ....	95
<b>Fig. 58</b> (a) Evolución del parámetro de red y tensiones microestructurales en función del tiempo de molienda. (b) Evolución del tamaño del cristal y FWHM para $2\theta \approx 45^\circ$ versus tiempo molienda ( $t_m$ ) .....	96
<b>Fig. 59</b> Imágenes SEM-EDS aleaciones FZB en polvo, las imágenes SEM revelan la evolución morfológica de los polvos luego de finalizar cada etapa de molienda, mientras que los EDS confirman la homogeneidad de la relación de los elementos Fe y el Zr.....	97
<b>Fig.60</b> imágenes TEM, patrones SAED e imágenes HRTEM de sistemas de aleaciones FZB para diferentes tiempos de molienda entre 0 a 36 h (a) FZB-0, (b) FZB-12, (c) FZB-24 y (d) FZB-36 ....	99
<b>Fig. 61</b> Espectros de Mössbauer medidos a temperatura ambiente sistemas de aleaciones en polvo FZB con $t_m$ desde 0 hasta 60 h. ....	101
<b>Fig. 62</b> Ajustes de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para los sistemas FZB-0 a FZB-36 con la función de Langevin (ec. 4.5) .....	102
<b>Fig. 63</b> (a) Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para FZB-0- FZB-36, (b) evolución de $H_c$ , $M_s$ vs tiempo de molienda para las aleaciones FZB-0 a FZB-3. ....	103
<b>Fig. 64</b> Magnetización en función de la temperatura para (a) aleación FZB-0 en condiciones de cero field cooling (ZFC) y (b) FZB-36 en Field Cooling (FC). ....	104
<b>Fig. 65</b> (a) Curvas vírgenes (isotermas) $M(H)$ de las nanopartículas FNB-0 desde 290 a 360 K, (b) ampliación de las curvas $M(H)$ de las aleaciones FNB-0 para $H_{ext}$ entre 9.5 y 14 KOe (marcadas con el círculo), (c) isotermas $M(H)$ de las nanopartículas FNB.....	108
<b>Fig. 66</b> (a) curvas de isotermas $M(H)$ alrededor de $T_C$ y (b) gráfico de Arrott (modelo de campo medio) aleaciones FNB-0.....	110
<b>Fig. 67</b> diagramas de Arrott modificados (GAM) en (a) modelo de Heisenberg-3D, (b) modelo de Ising-3D, (d) modelo de campo medio tricrítico y (c) pendientes relativas " $PR= S(T)/S(T_C)$ " a cada modelo como función de la temperatura. ....	111

<b>Fig. 68</b> (a) isoterma $M(H)$ en cercanías de la temperatura crítica $T_C = 347.6$ K, en el recuadro se enseña el ajuste empleando $\ln(M)$ versus $\ln(H)$ y (b) magnetización en función de la temperatura, $M(T)$ puntos en color negro, y ajuste $(M(T)=M_0[(T-T_C)/T_C]^\beta)$ línea continua en rojo. ....	112
<b>Fig. 69</b> (a) curvas de isotermas $M(H)$ alrededor de $T_C$ y (b) gráfico de Arrott (modelo de campo medio) aleaciones FNB-36. ....	113
<b>Fig. 70</b> diagramas de Arrott modificados en (a) modelo de Heisenberg-3D, (b) modelo de Ising-3D, (d) modelo de campo medio tricrítico y (c) pendientes relativas “ $PR = S(T)/S(T_C)$ ” a cada modelo como función de la temperatura. ....	114
<b>Fig. 71</b> (a) isoterma $M(H)$ en cercanías de la temperatura crítica $T_C = 415$ K para la aleación FNB-36, en el recuadro se enseña el ajuste empleando $\ln(M)$ vs $\ln(H)$ y (b) Curva $M(T)$ normalizada puntos en negros datos experimentales y ajuste línea continua en rojo. ....	115
<b>Fig. 72</b> Ciclos de histéresis magnética realizados a temperatura ambiente aleaciones FeNiB (a) FNB-0 y (b) sistema FNB-36. La línea de color rojo corresponde al ajuste realizado con la función de Langevin ec. 4.3, finalmente, en los recuadros se aprecian el ancho del campo coercitivo para cada ciclo de histéresis. ....	116
<b>Fig. 73</b> curvas del cambio de la entropía magnética para las aleaciones $(Fe_{70}Ni_{30})_{89}B_{11}$ en función de la temperatura con campo aplicado $H = 1.3T$ , a) aleación FNB-0 con un ancho a la altura media $(\delta T_{FWHM})$ de 3.8 K y b) aleación FNB-36 con un $\delta T_{FWHM} = 13.7$ K, la línea de color rojo representa el ajuste Gaussiano empleado en ambas aleaciones. ....	117
<b>Fig. 74</b> ajuste Gaussiano para las curvas $\Delta S_M(T)$ de las aleaciones FNB. ....	118
<b>Fig. 75</b> cambios de entropía magnética para la aleación FNB-0 en función de la temperatura para variaciones de $H$ desde 0.5 a 1.3 T. ....	119
<b>Fig. 76</b> (a) cambio en la entropía magnética máxima $(-\Delta S_{Mmax})$ como función de la variación del campo aplicado $(\Delta H)$ para el rango entre 0.4 T y 1.4 T. (b) Eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) de la aleación FNB-0, datos experimentales son descritos por los puntos en negro y la línea continua es el ajuste con ley de potencia $(EEM \propto H^N)$ y. ....	120
<b>Fig. 77</b> cambios de entropía magnética para la aleación FNB-36 en función de la temperatura para variaciones de $H$ desde 0.5 a 1.3 T. ....	121
<b>Fig. 78</b> (a) Cambio en la entropía magnética máxima $(-\Delta S_M)$ como función de la variación del campo aplicado $(\Delta H)$ para el rango entre 0.4 T y 1.4 T y (b) eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) aleación FNB-36, datos experimentales puntos en negro y ajuste con con ley de potencia $(EEM \propto H^N)$ . ....	123
<b>Fig. 79</b> etapas para la fabricación del blanco aleación $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ , a) coquilla (molde) donde se realiza el vaciado del material fundido, b) probetas de las aleaciones $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ y $(Fe_{63}Cu_{37})_{89}B_4$ c) blanco de aleación $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ pulida lista para ubicar en el cañón del sistema sputtering. ....	126
<b>Fig. 80</b> a) cámara Magnetron sputtering – RF Laboratorio ciudad universitaria (Universidad de Antioquia- UdeA) y b) plasma generado en el momento de crecer las películas delgadas del blanco aleación $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ sobre Si (111) y Si (100) utilizando Argón puro como gas de trabajo. ....	128
<b>Fig. 81</b> Medida de espesores de las películas de $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}/Si$ . En el inset se muestra el escalón medido a través de perfilometría. ....	129
<b>Fig. 82</b> Patrones de difracción DRX de películas delgadas de FeNiB crecidas sobre sustratos de silicio (Si) en las orientaciones (a) (100) y (b) (111) con tiempos de deposición de 4 horas a 600°C. ....	129
<b>Fig. 83</b> ajustes Gaussianos en las reflexiones en la películas FeNiB/Si(111) y FeNiB/Si(100). ....	130
<b>Fig. 84</b> Curvas ZFC y FC de sistemas FeNiB/Si(100) y FeNiB/Si(111) con un periodo de deposición de 4 horas a 600°C y un espesor promedio de ~90 nm. ....	131
<b>Fig. 85</b> (a) curvas $M$ vs $H$ en películas delgadas de FeNiB/Si(100) medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y (b) ampliación entre -3 y 3 KOe para identificar $H_c$ . ....	132
<b>Fig. 86</b> datos experimentales $M(H)$ con forma de curvas anhisteréticas sistemas de películas delgadas FeNiB/Si(100) medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y función de ajuste propuesto por Duhalde ec. 4.6 línea en color rojo. ....	133

<b>Fig. 87</b> (a) curvas $M$ vs $H$ en películas delgadas de $\text{FeNiB/Si}(111)$ medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y (b) ampliación entre -3 y 3 kOe para identificación del campo coercitivo.....	133
<b>Fig. 88</b> curvas anhisteréticas sistemas de películas delgadas $\text{FeNiB/Si}(111)$ medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y función de ajuste propuesto por Duhalde ec. 4.7 línea en color rojo.....	134
<b>Fig. 89</b> foto y esquema de la forma en que se hicieron las medidas del barrido angular con $\alpha = 0$ hasta $\alpha = 105^\circ$ .....	135
<b>Fig. 90</b> ciclos de histéresis $M(H)$ a 300 K para las películas delgadas de $\text{FeNiB/Si}(100)$ con barrido angular entre $0^\circ$ y $105^\circ$ . (a) Curvas $M(H)$ con la componente diamagnética ( $\chi$ ) y (b) curvas $M(H)$ sin la componente $\chi$ del sustrato de Si.....	136
<b>Fig. 91</b> Curvas $M(H)$ experimentales de las películas delgadas de $\text{FeNiB/Si}(100)$ con barrido angular entre $0^\circ$ , $45^\circ$ y $90^\circ$ (símbolos-negros) y ajuste (línea continua-en rojo) usando el modelo de la ec. 4.6.....	136
<b>Fig. 92</b> variación del campo coercitivo $H_c$ y la magnetización de saturación $M_{sat}$ en función del barrido angular desde $0^\circ$ a $105^\circ$ .....	137

## Índice de tablas

<b>Tabla 1</b> Características de aleaciones comerciales usadas en EMC y costo en USD (dólar americano) por cada 100 g [2, 3, 4, 5]	18
<b>Tabla 2</b> exponentes críticos para varios modelos	31
<b>Tabla 3</b> Temperaturas de Curie, $\Delta S_M$ observado y esperado en materiales que presentan GMCE con campo aplicado de 5 T alrededor de la temperatura ambiente [51]	37
<b>Tabla 4</b> tipo de estructura, temperaturas de Curie, $\Delta S_M$ y EEM para aleaciones de NPM de FeMB [65, 13, 68]	39
<b>Tabla 5</b> propiedades fundamentales de los metales de transición y el metaloide (B) empleados en las aleaciones	40
<b>Tabla 6</b> balance de cargas preparación de aleaciones FeMB (M = Ni, Zr, Cu)	53
<b>Tabla 7</b> Parámetros de red del patrón de difracción de rayos-x, aleación madre FeCuB en bloque, los símbolos en asterisco corresponden a la fase fcc y aquellos en círculo a la pequeña segregación de la fase Tetr	63
<b>Tabla 8</b> WDXRF aleación FeCuB para ambas caras (C1, C2) del material fundido	65
<b>Tabla 9</b> parámetros de red y reflexiones aleación madre FeNiB en bloque, los símbolos en asterisco corresponden a la fase fcc y aquellos en círculo a la pequeña segregación de la fase Tetr	66
<b>Tabla 10</b> WDXRF aleación FeNiB para las caras C1 y C2 del material fundido	68
<b>Tabla 11</b> Parámetros de red y reflexiones aleaciones FeZrB	70
<b>Tabla 12</b> datos obtenidos con Rievelt (parámetro de red, % fase), FWHM y formalismo WH ( $\epsilon$ , tamaño de cristal) aleaciones FCB 0 a 60 h	73
<b>Tabla 13</b> distancia atómica promedio (d) y volumen atómico para la aleación FCB	74
<b>Tabla 14</b> estimación de las concentraciones de Fe y Cu en aleaciones FCB EDS	75
<b>Tabla 15</b> tamaños de partícula promedio aleaciones FCB de 0 a 36 h	76
<b>Tabla 16</b> radios de los patrones SAED y distancias de la red cristalina de las aleaciones de polvo FCB-0 a FCB-36	77
<b>Tabla 17</b> parámetros hiperfinos del análisis de los espectros de Mössbauer aleaciones FeCuB 0-60 h	79
<b>Tabla 18</b> parámetros magnéticos para nanopartículas FCB, $M_{sat}$ , $H_C$ , $K_{eff}$ , $T_B$ y diámetros magnéticos ( $D_{mag}$ )	83
<b>Tabla 19</b> distancia atómica promedio (d) y volumen atómico para la aleación FNB	85
<b>Tabla 20</b> estimación de las concentraciones de Fe y Ni en aleaciones FNB WXRf	86
<b>Tabla 21</b> radios de los patrones de difracción SAED ( $R_i$ ), tamaños de partícula promedio ( $D_p$ ), distancias entre planos ( $d_{hkl}$ ) y planos asociados los $d_{hkl}$ para las aleaciones FNB de 0 a 36 h.	88
<b>Tabla 22</b> parámetros hiperfinos del análisis de los espectros de Mössbauer	90
<b>Tabla 23</b> Campo coercitivo ( $H_C$ ) y magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) sistemas FNB (0, 12, 24, 36 h) para las tres temperaturas medidas (10, 300, 350 K)	92
<b>Tabla 24</b> parámetros magnéticos para nanopartículas FNB, $M_{sat}$ , $H_C$ , $K_{eff}$ , $T_B$ y diámetros magnéticos ( $D_{mag}$ )	93
<b>Tabla 25</b> Datos obtenidos por refinamiento Rievelt: parámetro de red, % fase, FWHM y $\epsilon$ , tamaño de cristal por el método W-H de las aleaciones FCB 0 a 36 h.	96
<b>Tabla 26</b> Distancia atómica promedio (d) y volumen atómico de las aleaciones FZB.	97
<b>Tabla 27</b> Estimación de las concentraciones de Fe y Zr en aleaciones FCB WXRf.	98
<b>Tabla 28</b> Radios de los patrones SAED y distancias de la red cristalina de las aleaciones en polvo FZB-0 a FZB-36	100
<b>Tabla 29</b> Parámetros hiperfinos del análisis de los espectros de Mössbauer.	101
<b>Tabla 30</b> Parámetros magnéticos para nanopartículas FZB, $M_{sat}$ y $H_C$	102

<b>Tabla 31</b> magnitudes magnéticas (Magnetización de saturación, $M_{sat}$ , Campo coercitivo, $H_C$ , Temperatura de Curie, $T_C$ ) y tipo de estructura cristalinas (TEC) de nanopartículas de aleaciones FeMB _____	105
<b>Tabla 32</b> valores experimentales de los exponentes críticos para las aleaciones $(Fe_{70}Ni_{30})_{89}B_{11}$ con 0-horas y 36 horas de molienda mecánica (FNB-0, FNB-36), exponentes críticos asociados a diferentes modelos teóricos y de materiales magnéticos. _____	115
<b>Tabla 33</b> Se relacionan los valores del cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) empleando tres formas diferentes de hallar la temperatura en el FWHM, para la aleación de FNB-0. _____	118
<b>Tabla 34</b> Se relacionan los valores del cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) empleando tres formas diferentes de hallar la temperatura en el FWHM, para la aleación de FNB-36 _____	122
<b>Tabla 35</b> Temperatura de Curie ( $T_C$ ), tamaño de grano (nm), cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y EEM para diferentes materiales nanoparticulados que presentan efecto magnetocalórico. _____	124
<b>Tabla 36</b> condiciones de crecimiento de las películas delgadas $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}/Si(100)$ y/o $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}/Si(111)$ _____	128
<b>Tabla 37</b> Valores de magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ), remanencia ( $M_r$ ), y campo coercitivo ( $H_C$ ) para las películas $FeNiB/Si(100)$ y $FeNiB/Si(111)$ a diferentes temperaturas 10, 300 y 350K _____	134
<b>Tabla 38</b> valores de magnetización de saturación y coercitividad magnética para las películas $FeNiB/Si(100)$ a diferentes ángulos _____	137

# 1 RESUMEN

---

El estudio de las propiedades magnéticas y estructurales en nuevas aleaciones con base en hierro (Fe) ha impulsado grandes avances tecnológicos e industriales. Es así, que un completo entendimiento de los fenómenos físicos que involucran el carácter magnético de estas nuevas aleaciones sigue siendo un gran reto que cada día toma mayor interés en el campo de la investigación, desde la física del estado sólido hasta la ingeniería de materiales. De esta forma, el procesamiento y/o fabricación de nuevas aleaciones ricas en Fe ha dado como resultado el descubrimiento de recientes propiedades desde el punto de vista magnético, como el efecto magnetocalórico-EMC. Este efecto consiste en un cambio adiabático de la temperatura de un material magnético tras la aplicación o eliminación de un campo magnético externo aplicado. Dicho descubrimiento posibilita su aplicación y uso en nuevos retos tecnológicos e industriales en refrigeración magnética en estado sólido. Con el fin de hacer una nueva contribución en el estudio de aleaciones de Fe, en cuanto a los procesos de fabricación y la relación con el efecto EMC. En esta tesis se desarrolló un proceso metodológico para la elaboración de tres familias de aleaciones en forma cristalina con un alto contenido de Fe de la forma FeMB (con M = Ni, Cu, Zr), con las estequiometrías  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  (FeCuB),  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  (FeNiB) y  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  (FeZrB). En la fabricación y preparación de estas aleaciones se han empleado diferentes métodos de síntesis: Fundición por inducción eléctrica de los diferentes elementos precursores de alta pureza (Fe, Fe<sub>2</sub>B, Cu, Ni, Zr), para la obtención de las aleaciones FeMB en forma de bloques. Molienda mecánica en un molino planetario de baja energía con el propósito de producir aleaciones nanoestructuradas de FeNiB, FeCuB y FeZrB y homogenización de la fase estructural que se formó al solidificar cada aleación. Finalmente, pulverización catódica en un sistema de sputtering-RF con magnetrón para la fabricación de películas delgadas de FeNiB. Los resultados de los análisis estructurales mediante difracción de rayos-X (DRX), confirman que todas las muestras fundidas en bloque cristalizan en su mayoría a la fase esperada. Para el sistema FeCuB se logró un 82% de la fase fcc con fronteras de grano bastante resueltas, asociadas a efectos del contenido de Fe. Mientras que en los sistemas FeNiB y FeZrB se alcanzaron el 85% y 89% de fases fcc y bcc, respectivamente. Además, los resultados complementarios de la composición elemental por WDXRF corroboraron los porcentajes elementales de cada aleación. Sin embargo, se observó una pequeña diferencia de Fe en las aleaciones de FeCuB, asociada a la poca miscibilidad del Fe en la matriz de Cu. En cuanto a los efectos microestructurales y formación de nanopartículas magnéticas de FeMB, debido a los procesos de molienda mecánica de 0 a 60 horas, se observó un leve aumento del ~ 0.6% en el volumen atómico de las aleaciones FeCuB y del 1.2% en FeZrB. Además, a las 60 horas de molienda, en las aleaciones FeCuB y FeNiB los átomos de Fe se incorporan casi en su totalidad a las matrices de Cu y Ni, respectivamente. Mientras que en FeZrB la estructura bcc  $\alpha$ -Fe se mantuvo, posiblemente por el alto contenido de Fe en esta aleación. Otro resultado importante es la formación de las siguientes fases sólidas CuFe, FeNi<sub>3</sub> y ZrB, las cuales son consistentes con los diagramas de fase de las aleaciones FeMB. Conforme aumentan los tiempos de molienda se produce una disminución del tamaño de partícula, los granos presentan una dispersión de menor tamaño cuando se han alcanzado las 36 horas de molienda mecánica. Para esto tiempos los tamaños de partículas oscilan entre 6 y 8.3 nm.

En este mismo sentido, se logró obtener por primera vez los parámetros de fabricación de películas delgadas de aleaciones FeNiB sobre sustratos de silicio en las orientaciones Si (111) y Si (100); con espesores entre 30 y 60 nm. El análisis estructural por DRX mostró que el parámetro de red de las

películas fue de 0.384 nm que, comparado con el del target, sufrió una pequeña expansión de ~0.026 nm (6.7%).

Por otro lado, las propiedades magnéticas en esta familia de aleaciones FeMB en polvo y películas delgadas fueron analizadas por medio de espectroscopía Mössbauer, curvas magnética  $M(H)$  y magnetización en función de la temperatura  $M(T)$ . Los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes de los espectros Mössbauer, se pudo confirmar la presencia de la solución sólidas observadas por DRX. Se observó el aumento de un doblete en todas las aleaciones asociado a la reducción de los tamaños de partículas y a un comportamiento propio de sistemas superparamagnético, consistente con los resultados de magnetización.

Un aspecto notable en este sistema de aleaciones nanoestructuradas es que la aleación FeNiB en polvo fue la única en presentar una temperatura de transición magnética ( $T_C = 330 \pm 0.2$  K) en cercanías a la temperatura ambiente. Las curvas  $M(H)$  en las aleaciones FeCuB y FeNiB muestran un carácter ferromagnético con bajos campos coercitivos  $H_C < 90$  Oe. Se observó una alta magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) en las aleaciones FeNiB y FeZrB, con valores entre 111.6 y 141.4 emu/g, en FeNiB y la más alta con ~162 emu/g en las aleaciones de FeZrB. En las películas delgadas de FeNB/Si, no se observó ningún tipo de transición crítica magnética- $T_C$  en las medidas  $M(T)$ , pero presentó un comportamiento ferromagnético en todo el rango de medidas de temperatura desde 5 a 350 K. Asimismo, a partir de los ciclos de histéresis  $M(H)$  para tres temperaturas diferentes de medición, 10, 300, 350 K, se observó la mayor  $M_{sat}$  en las muestras crecidas sobre Si(100). Este aumento puede estar asociado a la presencia de anisotropía magnetocristalina y por efectos de crecimiento preferencial. Se considera importante evaluar los efectos de los espesores y tipos de sustrato para lograr cambios en la temperatura crítica en cercanías de los 300K. A partir de los análisis y resultados anteriores, el sistema FeNiB en polvo fue el único compuesto que presentó una  $T_C$  cerca de la temperatura ambiente lo que permitió realizar un análisis del efecto magnetocalórico (EMC). Se logró evidenciar el EMC en las aleaciones FeNiB con tiempos de molienda de 0 y 36 horas, con un cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) iguales a 0.4 y 2.6  $Jkg^{-1}K^{-1}$  y una eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) de 5.3 y 10  $Jkg^{-1}$  para el máximo campo aplicado de 1.3 T, para 0 y 36 horas, respectivamente. Sin embargo, con la ley de potencia empleada para escalar tanto  $\Delta S_M$  como la EEM, se permitió comparar nuestros sistemas con los reportados por diferentes autores para aplicaciones en RM con campos aplicados de 2 y 5 T, obteniendo valores superiores para el  $\Delta S_M$  que el Gd puro (remitirse a la Tabla 34). Finalmente, el resultado de esta tesis permite concluir que efectivamente, los cambios de escala física mejoran los parámetros asociados al efecto magnetocalórico, promisorios para aplicaciones futuras en RM. Es importante destacar que el control de fabricación de este tipo de aleación a escalas de capas nanoestructuradas permite hacer nuevas contribuciones en esta área del conocimiento y abrir un campo de acción, tanto en física del estado sólido como en aplicaciones tecnológicas (micro y nanorefrigeración).

Palabras Clave: Aleaciones, nanoestructuras, efecto magnetocalórico, cambio de entropía magnética, eficiencia de enfriamiento magnético, películas delgadas

# ABSTRACT

---

The study of the magnetic and structural properties of new iron (Fe)-based alloys has driven technological and industrial breakthroughs. Thus, a complete understanding of the physical phenomena involving the magnetic character of these new alloys continues to be a great challenge that every day takes more interest in the field of research, from solid state physics to materials engineering. Thus, the processing and/or fabrication of new Fe-rich alloys has resulted in the discovery of recent properties from the magnetic point of view, such as the magnetocaloric-MCE effect. This effect consists of an adiabatic change in the temperature of a magnetic material after the application or elimination of an external magnetic field applied to it. This discovery enables its application and uses in new technological and industrial challenges in solid-state magnetic refrigeration. To make a new contribution in the study of Fe alloys, in terms of manufacturing processes and the relationship with the MCE effect. In this thesis, a methodological process was developed for the elaboration of three families of alloys in crystalline form with a high Fe content of the FeMB form (with M = Ni, Cu, Zr), with the stoichiometries  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  (FeCuB),  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  (FeNiB) and  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  (FeZrB). Different synthesis methods have been used in the manufacture and preparation of these alloys: Electric induction melting of the different high purity precursor elements (Fe, Fe<sub>2</sub>B, Cu, Ni, Zr), to obtain the FeMB alloys in block form. Mechanical milling in a low energy planetary mill to produce nanostructured FeNiB, FeCuB and FeZrB alloys and homogenization of the structural phase formed when each alloy solidified. Finally, sputtering in a magnetron sputtering-RF system for the fabrication of FeNiB thin films. The results of the structural analysis by X-ray diffraction (XRD) confirm that all the block-cast samples crystallize mostly to the expected phase. For the FeCuB system, 82% of the fcc phase was achieved with fairly resolved grain boundaries associated with Fe content effects. While for the FeNiB and FeZrB systems, 85% and 89% fcc and bcc phases were achieved, respectively. Furthermore, the complementary results of elemental composition by WDXRF corroborated the elemental percentages of each alloy. However, a small Fe difference was observed in the FeCuB alloys, associated with the poor miscibility of Fe in the Cu matrix. Regarding the microstructural effects and formation of FeMB magnetic nanoparticles, due to the mechanical milling processes from 0 to 60 hours, a slight increase of ~ 0.6% in the atomic volume of the FeCuB alloys and 1.2% in FeZrB was observed. Furthermore, at 60 hours of milling, in FeCuB and FeNiB alloys the Fe atoms are almost fully incorporated into the Cu and Ni matrices, respectively. While in FeZrB the bcc  $\alpha$ -Fe structure was maintained, possibly because of the high Fe content in this alloy. Another important result is the formation of the following solid phases CuFe, FeNi<sub>3</sub> and ZrB, which are consistent with the phase diagrams of the FeMB alloys. As the milling times increase there is a decrease in particle size, the grains show a smaller size dispersion when 36 hours of mechanical milling have been reached. For this time, the particle sizes range from 6 to 8.3 nm.

In the same sense, we were able to obtain for the first time the fabrication parameters of thin films of FeNiB alloys on silicon substrates in the Si (111) and Si (100) orientations; with thicknesses between 30 and 60 nm. XRD structural analysis showed that the lattice parameter of the films was 0.384 nm which, compared to that of the target, suffered a small expansion of ~0.026 nm (6.7%).

On the other hand, the magnetic properties in this family of FeMB alloys in powder and thin films were analyzed employing Mössbauer spectroscopy, magnetic M(H) curves, and magnetization as a

function of temperature  $M(T)$ . With the hyperfine parameters obtained from the fits of the Mössbauer spectra, it was possible to confirm the presence of the solid solution observed by XRD. The increase of a doublet was observed in all the alloys associated with the reduction of the particle sizes and to behavior typical of superparamagnetic systems, consistent with the magnetization results.

A remarkable aspect of this nanostructured alloy system is that the powdered FeNiB alloy was the only one to present a magnetic transition temperature ( $T_C = 330 \pm 0.2$  K) close to room temperature. The  $M(H)$  curves in the FeCuB and FeNiB alloys show a ferromagnetic character with low coercive fields  $H_C < 90$  Oe. High saturation magnetization ( $M_{sat}$ ) was observed in FeNiB and FeZrB alloys, with values between 111.6 and 141.4 emu/g in FeNiB and the highest at  $\sim 162$  emu/g in FeZrB alloys. In FeNB/Si, no thin films, no magnetic- $T_C$  critical transition was observed in the  $M(T)$  measurements but presented ferromagnetic behavior over the entire range of temperature measurements from 5 to 350 K. Also, from the  $M(H)$  hysteresis cycles for three different measurement temperatures, 10, 300, 350 K, the highest  $M_{sat}$  was observed in the samples grown on Si(100). This increase may be associated with the presence of magnetocrystalline anisotropy and by preferential growth effects. It is considered important to evaluate the effects of thicknesses and substrate types to achieve changes in the critical temperature in the vicinity of 300K. From the previous analysis and results, the FeNiB powder system was the only compound that presented a CT near room temperature, which allowed an analysis of the magnetocaloric effect (MCE). It was possible to evidence the MCE in the FeNiB alloys with milling times of 0 and 36 hours, with a magnetic entropy change ( $\Delta S_M$ ) equal to 0.4 and 2.6 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> and a magnetic quenching efficiency (MCE) of 5.3 and 10 Jkg<sup>-1</sup> for the maximum applied field of 1.3 T, for 0 and 36 hours, respectively. However, with the power law used to scale both  $\Delta S_M$  and EEM, it was possible to compare our systems with those reported by different authors for MR applications with applied fields of 5 T, obtaining higher values than pure Gd. Finally, the result of this thesis allows us to conclude that indeed, physical scale changes improve the parameters associated with the magnetocaloric effect, promising for future applications in MR. It is important to emphasize that the control of the fabrication of this type of alloy at nanostructured layer scales allows new contributions in this area of knowledge and opens a field of action, both in solid state physics and in technological applications (micro and nano refrigeration).

Keywords: Alloys, nanostructures, magnetocaloric effect, magnetic entropy change, magnetic cooling efficiency, thin films.

## INTRODUCCIÓN

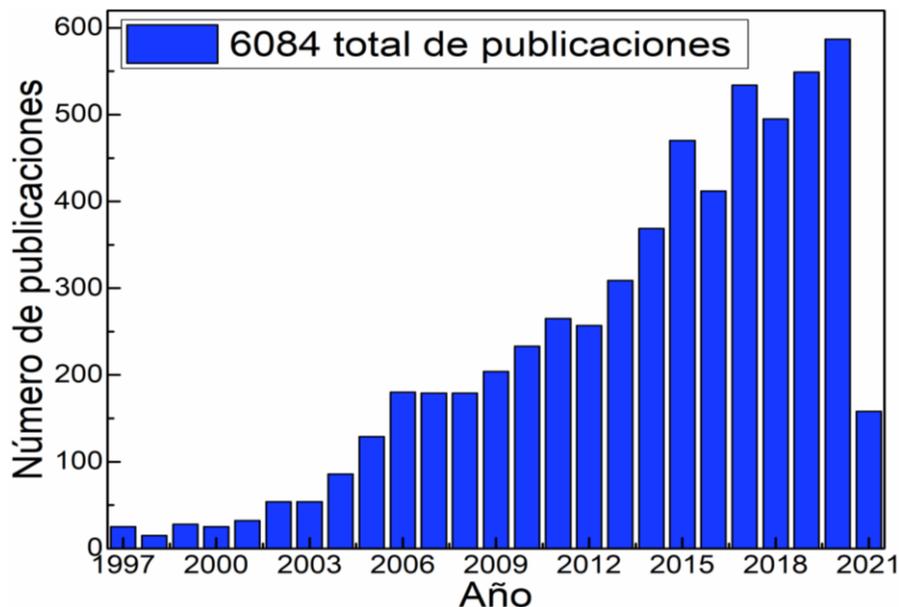
El estudio sobre la refrigeración magnética (RM) comenzó con el descubrimiento del efecto magnetocalórico (EMC) hace aproximadamente 132 años. Este efecto consiste en el calentamiento o enfriamiento de un material magnético por efecto de un campo magnético externo aplicado, el cual puede observarse mediante un cambio de temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ) o también con el cambio de su entropía magnética ( $\Delta S_M$ ). El EMC fue descubierto por primera vez por Emil Gabriel Warburg en 1881 en hierro [1]. Hoy en día, el estudio del efecto magnetocalórico constituye un campo activo de investigación influenciado por la eficiencia de enfriamiento magnético (EEM). Esta variable consiste en el producto entre el máximo valor de cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y la temperatura de operación o ancho a la altura media ( $\delta T_{FWHM}$ ), permitiendo así, evaluar la capacidad de operación de los materiales magnéticos en una aplicación para RM. Un ejemplo de los materiales más eficientes en aplicaciones RM se relacionan en la Tabla 1. Además, este tipo de tecnología constituye una gran ventaja en cuanto al ahorro de energía eléctrica y amigable con el medio ambiente (minimización del efecto invernadero y protección de la capa de ozono) [2-7].

**Tabla 1** Características de aleaciones comerciales usadas en EMC y costo en USD (dólar americano) por cada 100 g [2, 3, 4, 5]

Composición	Tc(K)	EEM (Jkg <sup>-1</sup> ; 5 T)	$-\Delta S_M$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Costo
Gd	295	~400	7.2	45
Gd0.5Dy0.5	230	--	~10.2	--
Gd <sub>5</sub> Ge <sub>1.9</sub> Si <sub>2</sub> Fe <sub>0.1</sub>	300	630	7.1	409.4
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>99</sub> Cr <sub>1</sub>	389	548	1.58	7.6
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>97</sub> Cr <sub>3</sub>	323	436	1.49	8.1
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>96</sub> Mo <sub>4</sub>	300	432	1.67	8.3
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>89</sub> Zr <sub>7</sub> B <sub>11</sub>	353	330	2.8	62.1
(Fe <sub>70</sub> Zr <sub>30</sub> ) <sub>92</sub> Mn <sub>8</sub>	340	466	1.67	7.3
Fe <sub>88</sub> Zr <sub>8</sub> B <sub>4</sub>	280	551	2.8	---
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub>	381	640	2.1	129
Fe <sub>87</sub> Zr <sub>6</sub> B <sub>6</sub> Cu <sub>1</sub>	300	590	3.0	---

Al respecto, uno de los materiales más adecuados para este tipo de tecnología, con aplicación a temperatura ambiente, ha sido el gadolinio (Gd) con un ( $\Delta S_M$ ) = 7.5 J kg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> y EEM ~ 400 J kg<sup>-1</sup>, para un campo aplicado de 5 T. Sin embargo, el Gd es un elemento muy costoso y su temperatura

crítica ( $T_C$ ) no se puede controlar fácilmente [6- 9]. Por este motivo, existe un afán en la búsqueda de nuevos materiales magnéticos que presenten alta eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) respecto al Gd y que sean de bajo costo. Este afán se ha convertido en interés prioritario en las investigaciones actuales en diferentes instituciones científicas y grupos de investigación a nivel mundial, en consecuencia, durante las últimas dos décadas se ha incrementado las investigaciones en este tema, mostrando progresos significativos. Entre estas se destacan los aportes por *Pecharsky* y *Gschneider* [9-11], quienes en 1997 observaron el efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en una aleación a base de  $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ , lo que constituyó un hito en el campo de la RM, reportando un valor en  $\Delta S_M$  de  $27 \text{ J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y una EEM de  $6.6 \text{ J kg}^{-1}$  para un campo aplicado de 2 T [6, 7]. No obstante, la temperatura de Curie ( $T_C$ ) en la aleación a base de Gd como  $Gd_5Si_2Ge_2$  es  $\sim 276 \text{ K}$ , que es mucho más baja que la del gadolinio puro Gd (294 K), limitando sus potenciales usos en aplicaciones de refrigeración magnética a temperatura ambiente [7]. Desde entonces, los esfuerzos teóricos y experimentales con el objetivo de hallar materiales alternativos han sido constantes, especialmente los dedicados a suprimir los elementos de tierras raras y con gran EMC alrededor de la temperatura ambiente [8]. Para tener una idea de los esfuerzos de la búsqueda de nuevos materiales magnéticos y desarrollos tecnológicos encaminados a temas relacionados con el efecto magnetocalórico. En la Fig.1 se presenta la estadística de los artículos publicados por cada año referentes al efecto magnetocalórico desde 1997 a la fecha actual.



**Fig. 1** Estadística de artículos publicados por año del efecto magnetocalórico (EMC) en diferentes tipos de sistemas (cintas magnéticas, nanopartículas, bloque, películas, delgadas entre otros (elaboración propia basada en la base de datos ScienceDirect - 2021)

Otros sistemas magnéticos de interés (aleaciones, compuestos, perovskitas, etc.), por ejemplo, las aleaciones Heusler (Ni-Mn-Ga) revelaron valores significativos en la respuesta del EMC alrededor de la temperatura ambiente, con una EEM de  $132.7 \text{ J kg}^{-1}$  [9]. Sin embargo, estas aleaciones poseen una gran histéresis magnética en comparación con  $Gd_5Si_2Ge_2$ , siendo éste, un factor desfavorable para aplicaciones en RM [8]. De igual forma, los óxidos magnéticos tipo perovskita como los de la familia  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $x = 0.2, 0.33$ ), mostraron valores mayores  $\Delta S_M$  en comparación con el Gd [8].

Además, estas perovskitas exhiben una histéresis magnética considerablemente menor que la del Gd, presentan una estabilidad química más alta, mayor resistividad eléctrica, disminución de calor disipado por el calentamiento del material por efecto Joule y la presencia de corrientes parásitas, siendo esto último muy importante a la hora de elegir un material apropiado para aplicaciones en RM. Aunque en estos sistemas tipo perovskita se observaron expansiones térmicas anómalas en cercanía de su temperatura de Curie, algunos de ellas mostraron un cambio brusco de la magnetización y un efecto magnetoelástico en la transición ferromagnética. Estos cambios estructurales y magnéticos simultáneos en la  $T_C$  tienen una fuerte influencia en el cambio de entropía magnética [8].

Por otra parte, actualmente se ha presentado un fuerte crecimiento en el estudio del EMC en aleaciones magnéticas con alto contenido de hierro FeMB ( $M = Ni, Zr$ ), libres de elementos de tierras raras, sus elementos son abundantes y económicos. Estas aleaciones pueden ser fabricadas a través de diferentes técnicas (fundición, molienda mecánica, melt-spinning, etc.). Además, presentan buenas propiedades magnéticas y alta eficiencia de operación para la RM [3, 4].

En este contexto, las aleaciones en bloque de FeZrB, con estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (bcc), resultan ser atractivas para la RM. A estas aleaciones se les conoce generalmente como materiales magnéticos blandos debido a su alta magnetización de saturación ( $M_{sat} \approx 1.70 \text{ T} = 1356090 \text{ A/m}$ ) bajo un campo aplicado de 1.0 T y una alta permeabilidad efectiva ( $\mu_e$ ) [10]. Otras características de gran importancia en la aleación FeZrB son: la frustración magnética a baja temperatura y las anomalías magneto-elásticas por debajo de la  $T_C$ , debidas a la fuerte competencia entre las interacciones magnéticas de los iones Fe-Fe [5, 11]. Existen otros aspectos importantes en las aleaciones FeZrB que se pueden modificar por medio de las diferentes rutas de síntesis, con la posibilidad de aumentar las propiedades magnéticas, ya sea mediante tratamientos térmicos, aumento y disminución en la cantidad de los elementos como el circonio (Zr) y el boro (B). La adición de boro hasta un 10% en peso, sustituyendo fracciones de átomos de Zr, da lugar a un gran aumento de la  $T_C$  (hasta alrededor de 400 K), sin perder notablemente su comportamiento magnético [11, 12]. Mientras que valores altos de la  $\mu_e$  dependen fuertemente de la concentración del Zr [10]. En sistemas microestructurados como las cintas magnéticas elaboradas a partir de aleaciones  $Fe_{91}Zr_7B_2$  y  $Fe_{88}Zr_8B_4$ , el boro mejora la EEM alcanzando valores de  $148 \text{ J kg}^{-1}$  y  $163 \text{ J kg}^{-1}$ , respectivamente [11].

Al igual que las aleaciones  $(Fe_{92}Zr_8)_{96}B_4$ , se encuentran las aleaciones  $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ . Estas presentan una característica particular, ya que poseen una mezcla de dos fases cristalinas la bcc y la fcc cuando son fabricadas por molienda mecánica. También, se ha demostrado que son muy útiles en la recuperación de calor residual en bombas de calor y en sistemas de refrigeración de bombeo automático. Otros aspectos importantes de nanopartículas de esta son: por ser un sistema superparamagnético no presenta ciclos de histéresis, exhiben transiciones de fase de segundo orden, una mejor EEM con respecto a los materiales que hasta el momento se han desarrollado para aplicaciones en RM, ya que la EEM puede ser incrementada desde  $89.9\text{-}640 \text{ J kg}^{-1}$  a medida que el campo magnético se incrementa desde 1-5 T (ver tabla 1) [3, 13, 14].

Todas las características anteriormente citadas y otras más, que no se mencionan en este escrito, han promovido el incremento del estudio en sistemas nanoparticulados (polvos, películas delgadas, entre otras), debido a que pueden ser una ruta prometedora para mejorar la respuesta magnetocalórica de los materiales magnéticos nanoestructurados [15]. Estas aleaciones de FeMB a base de hierro en los sistemas nanoparticulados toman un gran interés debido al gran número de aplicaciones en las que pueden ser utilizadas, como, por ejemplo: medicina, dispositivos de micro-refrigeración, reactores microfluídicos, fluidos magnéticos, entre otros [8, 22-25]. Este interés se debe también al bajo costo comercial frente al gadolinio puro (Gd) y las aleaciones con alto contenido de Gd (ver tabla 1), siendo

Gd el material que mayor respuesta magnetocalórica presenta entre todos los materiales, es decir, mayor valor en  $\Delta S_M$  [4, 7, 9, 12].

A pesar de los trabajos e investigaciones frecuentes en refrigeración magnética, esta tecnología aún se encuentra en una etapa de maduración para ser tenida en cuenta en sistemas de refrigeración comerciales que operen a temperatura ambiente, sin embargo, debido a sus ventajas tanto ambientales como energéticas sobre los sistemas convencionales de refrigeración (SCR), se ha despertado un gran interés por el enfriamiento magnético. ( $T_C \approx 300$  K, alto  $\Delta S_M$  y EEM) [16].

De acuerdo con lo anterior, la presente propuesta de tesis doctoral tiene como propósito realizar un estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, magnéticas, magnetocalóricas sobre aleaciones con alto contenido de hierro ( $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$ ,  $(Fe_{92}Zr_8)_{96}B_4$  y  $(Fe_{30}Cu_{70})_{96}B_4$  con el fin de contribuir a entender el papel que juega la reducción de escala física en el efecto magnetocalórico. Hasta la fecha no se tienen evidencias de estudios realizados de manera sistemática en sistemas nanoestructurados en polvo y películas delgadas que den cuenta del EMC. Esta investigación se espera desarrollar en estos sistemas en forma de bloque, polvos y películas delgadas, obtenidas mediante métodos de síntesis de fundición, molienda mecánica y pulverización catódica (sputtering) – RF con magnetrón. La evaluación de sus propiedades física se realizará a través de diferentes técnicas como: Difracción de rayos-X, Microscopía electrónica de barrido-SEM-EDS, Microscopía electrónica de transmisión-HRTEM, Espectroscopía de efecto Mössbauer y Magnetometría de muestra vibrante-VSM. El contenido de esta tesis se presentará así: Capítulo I., Capítulo II ....

# CAPITULO 1

---

## Marco Teórico Efecto Magnetocalórico (EMC)

El efecto magnetocalórico constituye la base del método de enfriamiento conocido como desimanación adiabática. Este efecto se puede entender como el cambio en la entropía magnética  $\Delta S_M$  o el cambio en la temperatura adiabática  $\Delta T_{ab}$  de un material magnético cuando un campo magnético externo es variado, ya sea isotérmica o adiabáticamente [1]. El EMC es la manifestación de las variaciones en la energía interna del material, en presencia de un campo magnético aplicado ( $\vec{H}_{ap}$ ) debido al acoplamiento térmico entre la red y los grados de libertad de los momentos magnéticos [17], es decir, si el material magnético se somete a un campo  $\vec{H}_{ap}$  lo suficientemente alto, los momentos magnéticos ( $\vec{S}$ ) de los espines de los electrones se orientan en la dirección del campo aplicado  $\vec{H}_{ap}$ . Si dicho campo se aplica en condiciones adiabáticas la temperatura ( $T$ ) del material aumenta, y si el campo magnético se elimina, la temperatura disminuye. Este calentamiento y enfriamiento, en respuesta a la aplicación y eliminación de un campo magnético externo, es denominado efecto magnetocalórico (EMC) [6]. Como consecuencia, el EMC es una propiedad intrínseca de todas las sustancias magnéticas y, dado que la entropía está ligada al desorden de un sistema, el  $\Delta S_M$  se reducirá cuando los momentos magnéticos estén parcialmente ordenados. Para el caso de materiales ferromagnéticos se puede lograr principalmente de dos formas: (i) al aumentando el campo magnético o (ii) disminuyendo la temperatura [5, 18].

Para tener un mejor entendimiento del EMC, consideramos un sistema magnético en estado de equilibrio termodinámico sin cambios en la composición (es decir,  $dN = 0$ ). Para tal sistema, la primera ley de la termodinámica establece que la energía interna es una función de las propiedades intensivas del sistema (la entropía ( $S$ ), el volumen ( $V$ ) y la variable extensiva magnética ( $M$ ) [18], se relacionan así:

$$U = TS - pV - HM \quad 1.1$$

Para este caso las variables intensivas son: Temperatura ( $T$ ), campo externo ( $H$ ) y presión ( $p$ ).

El diferencial total de  $U$  puede tomar las formas:

$$dU = TdS - pdV - MdH \quad 1.2$$

$$dU = TdS - pdV - HdM \quad 1.3$$

La energía libre de Helmholtz ( $F$ ) utilizada en sistemas con volumen constante ( $V = \text{constante}$ ), tiene la forma:

$$F = U - TS \quad 1.4$$

con diferencial total:

$$dF = dU - SdT - TdS \quad 1.5$$

en esta expresión usando la Ec. (2.2) obtenemos para la  $dF$ :

$$-dF = SdT + pdV + MdH \quad 1.6$$

Sabemos que la energía libre de Gibbs en sistemas con  $p = \text{constante}$ , se escribe de la forma:

$$G = U - TS + pV - MH \quad 1.7$$

y su diferencial total es igual a:

$$dG = Vdp - SdT - MdH \quad 1.8$$

Ahora, teniendo en cuenta las relaciones de Maxwell y la capacidad calorífica  $C_x$  con  $x$  como parámetro constante [19]:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p} \quad 1.9$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{H,p} \quad 1.10$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{M,p} \quad 1.11$$

$$C_x = \left(\frac{\delta Q}{\Delta T}\right)_x \quad 1.12$$

y utilizando la segunda ley de la termodinámica  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ , la capacidad calorífica  $C_x$  toma la siguiente forma [19]:

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x \quad 1.13$$

definiendo el coeficiente de dilatación térmica  $\alpha_T(T, H, p)$  mediante:

$$\alpha_T(T, H, p) = \frac{1}{-V} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} \quad 1.14$$

la entropía total de un sistema magnético se puede expresar como función de las variables  $T, H$  y  $p$  así:

$$\partial S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,p} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{H,p} dp \quad 1.15$$

usando las expresiones 1.9, 1.12, 1.14 y 1.15 para un proceso adiabático ( $dS = 0$ ) se llega a la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{H,p}}{T} dT + \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH - \alpha_T V dp = 0 \quad 1.16$$

aquí  $C_{H,p}$  es la capacidad calorífica a campo magnético y presión constante.

Esta última ecuación sometida a un proceso adiabático-isobárico, es decir, un proceso donde no tienen variaciones de la presión ( $dp = 0$ ), y finalmente, usando esto en la expresión 1.16 se obtiene [20]:

$$dT = - \frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \rightarrow \Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad 1.17$$

La ecuación (1.17) es la forma de evidenciar el EMC de forma directa.

Otra forma de evidenciar EMC es con el cambio de la entropía total de un material magnético a presión constante [18, 19]. La cual se caracteriza por las siguientes contribuciones:

$$S(H, T) = \Delta S_M(H, T) + \Delta S_l(H, T) + \Delta S_e(H, T) \quad 1.18$$

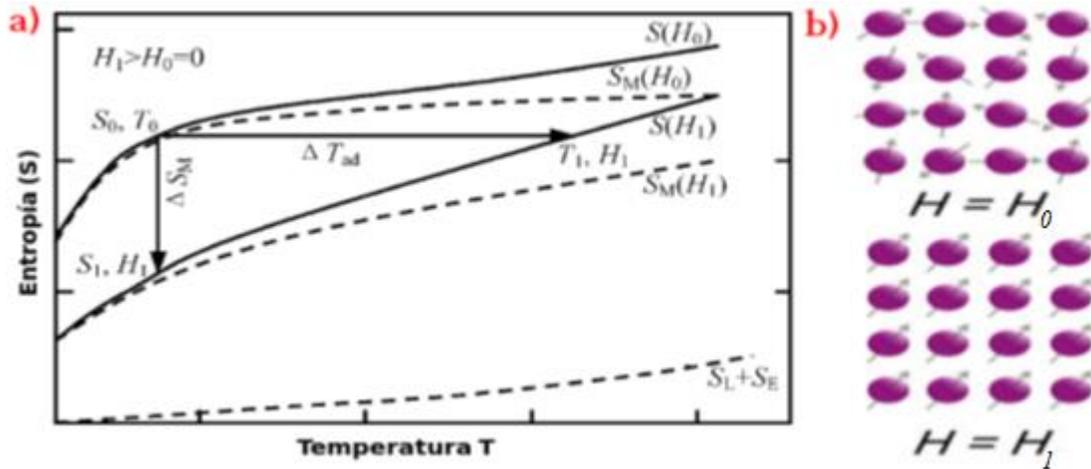
donde  $\Delta S_M$  es el cambio de entropía magnética,  $\Delta S_l$  cambio en la entropía de la red y  $\Delta S_e$  el cambio de entropía electrónica. La ecuación (1.18) es la forma correcta para los materiales magnéticos de tierras raras [2, 19]. La Fig 2 ilustra el EMC para materiales ferromagnéticos en vecindades de la temperatura de ordenamiento magnético ( $T_c$ ), allí se observa que el  $\Delta S_M$  es mucho mayor que las contribuciones hechas por la entropía de la red ( $\Delta S_l$ ) y la electrónica ( $\Delta S_e$ ), es decir,  $\Delta S_l + \Delta S_e \leq +\Delta S_M$ . Integrando la expresión (1.9) de las relaciones de Maxwell, teniendo en cuenta un proceso isotérmico e isobárico ( $dp = 0$ ) para un campo magnético variable y, teniendo en cuenta que las contribuciones de la entropía tanto de la red como la electrónica son despreciables, es posible derivar la expresión que da cuenta del efecto magnetocalórico, por medio del cambio de la entropía magnética ( $+\Delta S_M$ ) del sistema así:

$$\Delta S_M(H, T) = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH \quad 1.19$$

La ecuación (1.19) es la forma indirecta de evidenciar EMC, sin embargo, en la práctica, el procesamiento de los datos experimentales obtenidos a partir de las curvas de isoterma  $M(H)$ , son tratados como una aproximación numérica derivada a partir de las relaciones de Maxwell (1.9-1.11), dicha expresión toma la siguiente forma [21]:

$$^1 \Delta S_M \left( \frac{T_{i+1} + T_i}{2}, H_{jmax} \right) = \sum_{j=1}^{jmax} \frac{M(T_{i+1}, H_j) - M(T_i, H_j)}{T_{j+1} - T_j} (H_{j+1} - H_j) \quad 1.20$$

<sup>1</sup> En la ecuación 1.20, se ha eliminado  $\mu_0$ , dado que estamos en el sistema CGS y de esta forma  $\mu_0=1$



**Fig. 2** Diagrama T-S: representación del efecto magnetocalórico al variar el campo magnético entre  $H_0$ - $H_1$  b) sobre el sistema de espín de un sólido.  $S_0S_1$  corresponde a la magnetización isotérmica;  $T_0T_1$  corresponde a la desmagnetización adiabática [2, 22]

### EMC en transiciones de fase magnética

En materiales sólidos las transiciones de fase magnética pueden ser de primer y segundo orden. El tipo de transición tiene implicaciones en la determinación experimental del efecto magnetocalórico. Una descripción cuantitativa de la transición de fase se puede hacer en términos de un parámetro de orden [23], siendo la magnetización ( $M$ ) para el caso de las transiciones de fase magnética. Según la clasificación de Ehrenfest, en una transición de fase de segundo orden, las primeras derivadas del potencial termodinámico con respecto a la temperatura  $\frac{\partial \Phi}{\partial T}$  y la fuerza generalizada  $\frac{\partial \Phi}{\partial X_i}$  ( $X_i$  puede ser, por ejemplo: el campo magnético, la presión, etc.) son continuas, y las segundas derivadas  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}$ ,  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial X^2}$ ,  $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial X^i}$ , tienen discontinuidades en el punto de transición. Así, regresando a la ecuación (1.6) para la energía libre del sólido, se tiene:

$$dF = -SdT - PdV - MdH \quad 1.21$$

A partir de aquí es posible deducir la entropía ( $S$ ) y la magnetización ( $M$ ), utilizando las siguientes expresiones:

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,H} ; \quad M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{V,T} \quad 1.22$$

Las transiciones de fase de segundo orden no muestran discontinuidad en la entropía como en la magnetización, dado que ambas están cambiando continuamente con  $T$  desde un valor finito a cero, cuando nos acercamos a valores cercanos a  $T_C$  a bajas temperaturas. Estos tipos de transiciones son observadas en los elementos como el hierro (Fe) y el gadolinio (Gd), durante la transición de fase ferromagnética-paramagnética. Además, para las transiciones de segundo orden, esperamos una discontinuidad en las derivadas en  $S$  y  $M$ . Por otro lado, se encuentra el calor específico ( $C_p$ ) que es

proporcional a  $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$  y tiene una ruptura abrupta cercana a  $T_C$  esta ruptura es denominada anomalía tipo  $\lambda$  (ver-Fig. 3). Dicha función no presenta dificultades en la integración y el cambio de la entropía isotérmica, puede ser determinado fácilmente si se conocen las curvas  $C_p(T, H_0)$  y  $C_p(T, H_1)$  donde el cambio de la entropía isotérmica se define de la siguiente forma:

$$\Delta S(T, \Delta H) = S(T, H_1) - S(T, H_0) \quad 1.23$$

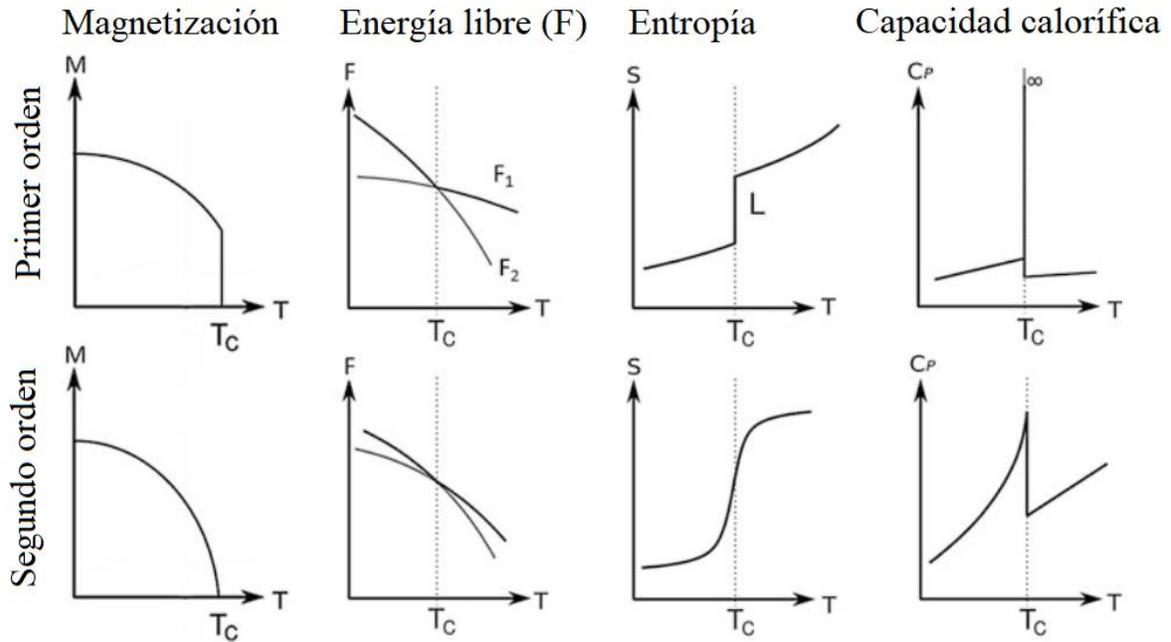
e integrando entre  $0-T$  se obtiene la expresión para  $\Delta S(T, \Delta H)$ :

$$\Delta S(T, \Delta H) = \int_0^T \frac{C_p(T_x, H_1)}{T_x} dT_x - \int_0^T \frac{C_p(T_x, H_0)}{T_x} dT_x \quad 1.24$$

Ahora bien, en una transición de primer orden las primeras derivadas  $\frac{\partial \Phi}{\partial T}$  y  $\frac{\partial \Phi}{\partial X_i}$  tienen una discontinuidad. Como consecuencia, la magnetización cambia abruptamente en el punto de la transición (remitirse a Fig. 3). Las transiciones de fase de segundo orden también van acompañadas de una discontinuidad en el volumen,

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,H} \quad 1.25$$

donde  $G$  es la energía libre de Gibbs. El cambio en el volumen ( $\Delta V$ ) cerca de la transición de fase magnética de primer orden puede ser muy significativo con valores de  $\frac{\Delta V}{V}$  superiores al 1%. Un ejemplo de este tipo de comportamiento lo presentan las aleaciones de tipo  $\text{La}(\text{Fe}, \text{Si})_{13}$  [24].



**Fig. 3** Dependencia esquemática para la magnetización, la energía libre F, la entropía y capacidad calorífica según la clasificación de las transiciones de fase magnética [2, 22]

### Eficiencia de enfriamiento magnético (EEM)

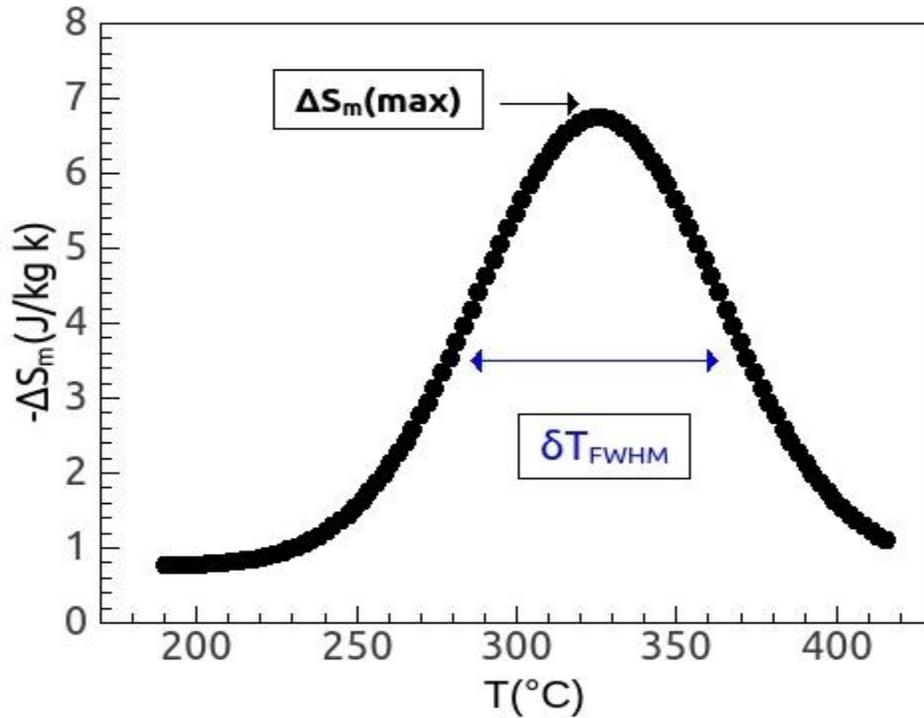
La eficacia de enfriamiento magnética (*EEM*) en un material magnetocalórico, puede ser evaluada al considerar la magnitud  $\Delta S_M$  ó  $\Delta T_{ad}$  (estimadas a partir de las ecs. (1.18) y (1.20) y su ancho a la altura media ( $\delta T_{FWHM} = T_2 - T_1$ ), es decir, el producto entre el valor máximo de la entropía magnética multiplicada por el ancho total a la mitad del máximo ( $\delta T_{FWHM}$ ). Teniendo en cuenta lo anterior definimos la *EEM* descrita así [2, 25]:

$$EEM(S) = -\Delta S_M \cdot \delta T_{FWHM} \quad 1.26$$

Esta expresión es conocida como la *EEM* basados en el cambio de entropía magnética [2, 29]. Igualmente, el producto de la máxima variación en la temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ) y el ancho total a la mitad del máximo  $\delta T_{FWHM}$  es expresada por:

$$EEM(T) = -\Delta T_{ad} \cdot \delta T_{FWHM} \quad 1.27$$

A diferencia de la expresión (1.26), la ec. *EEM(T)* se basa en el cambio de la temperatura adiabática [25]. En la Fig. 4 se ilustra la curva del cambio de la entropía magnética contra la temperatura ( $\Delta S_M$  vs T), donde  $\Delta S_M(max)$  corresponde al máximo valor que toma el cambio de entropía magnética para una temperatura 270 K.



**Fig. 4** Representación esquemática para el cambio de entropía magnética de una muestra que presenta EMC en respuesta al campo magnético aplicado (elaboración propia adaptado de [26])

Igualmente, en la literatura existen otras definiciones para hallar EEM, estas surgen como consecuencia de las diferentes formas en que se calcula la integral ec. 1.28 [27].

$$EEM(\Delta H) = \int_{T_{\text{frio}}}^{T_{\text{caliente}}} \Delta S_M(T, \Delta H) dT \quad 1.28$$

Donde  $\Delta H$  es la diferencia ente el campo mínimo (generalmente  $H = 0$ ) y el campo máximo aplicado.

En resumen, es posible evaluar la eficiencia de refrigeración-magnética de un material magnetocalórico mediante el cálculo de las ecs. (1.26) ó (1.27) [28].

### Modelos magnéticos

Para entender los posibles mecanismos de interacción magnética (superparamagnetismo, intercambio, superintercambio), es conveniente introducir los modelos magnéticos que se tendrán en cuenta en el momento de analizar el comportamiento crítico de las aleaciones FeMB.

#### Modelo de campo medio (teoría del ferromagnetismo de Lev Landau)

En un ferroimán que posee una magnetización  $M$ , la energía libre ( $F$ ) se puede expresar como una serie de potencias de la magnetización,  $M$ . Teniendo en cuenta que no hay diferencia energética entre 'arriba' o 'abajo', la serie de potencias sólo se expresara en potencias pares de  $M$ . Por lo tanto, la energía libre como función de la magnetización  $F(M)$  se puede escribir con la expresión 1.29 [29, 30]

$$F(M) = F_0 + a(T)M^2 + bM^4 \quad 1.29$$

donde  $F_0$ ,  $b > 0$  son constantes y  $a(T)$  depende de la temperatura. Es posible demostrar que este sistema produce una transición de fase si permitimos que  $a(T)$  cambie de signo en la temperatura de transición magnética ( $T_C$ ). Por lo tanto, en la región de interés, que se ubica cerca de la transición, se escribe para  $a(T) = a_0(T - T_C)$  donde  $a_0$  es una constante positiva. Para encontrar el estado fundamental del sistema, es necesario minimizar la energía libre por lo que buscamos soluciones para derivada de la energía libre ( $dF/dM = 0$ ) [30]. Esto implica que la ec. 1.29 tome la forma:

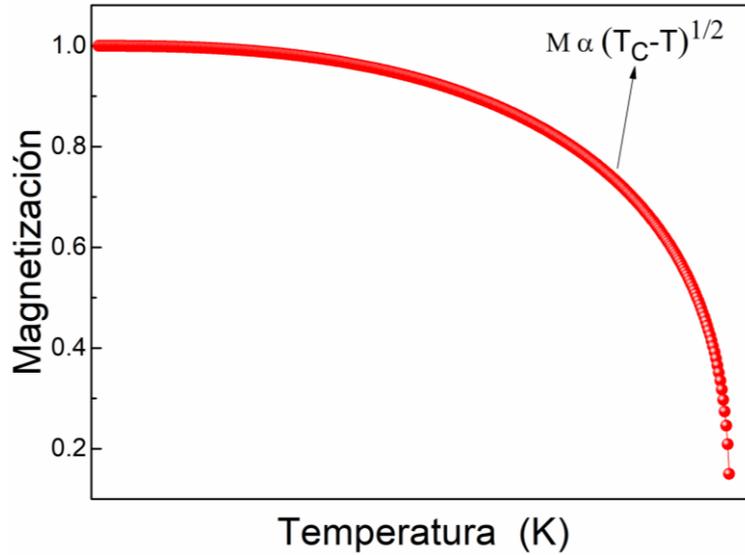
$$2M[a(T - T_C) + 2bM^2] = 0 \quad 1.30$$

Dado que el lado izquierdo de la ecuación es un producto de dos términos y están igualados a cero. Esto significa que:

$$M = 0 \quad \text{ó} \quad M = \pm \left[ \frac{a(T_C - T)}{2b} \right]^{\frac{1}{2}} \quad 1.31$$

Es importante aclarar que la segunda condición en la ec. 1.31, solo es válida para  $T < T_C$ , de lo contrario, se está tratando de sacar la raíz cuadrada de un número negativo. La primera condición se aplica por encima o por debajo de  $T_C$ , pero por debajo de  $T_C$  solo produce una posición de equilibrio inestable (que puede deducirse evaluando  $\partial^2 F / \partial M^2$ ). Por tanto, la magnetización ( $M$ ) sigue la curva que se enseña en la Fig. 5. Aquí  $M$  toma el valor de cero para las temperaturas  $T > T_C$ , diferente de cero y es proporcional  $a(T_C - T)^{1/2}$  para  $T < T_C$ . Landau se enfocó en estudiar las transiciones de fase denominadas teoría de *campo medio*, esto significa que en el presente modelo se supone que todos los espines "sienten" un campo de intercambio promedio idéntico producido por todos sus vecinos. Este campo es proporcional a la magnetización.

En este caso las fluctuaciones térmicas que caracterizan el comportamiento del sistema magnético en cercanías de una transición de fase continua y de segundo orden (zona conocida como región crítica). Hay una singularidad matemática en la energía libre de Gibbs a la temperatura de transición  $T_C$ , donde el parámetro de orden cae continuamente a cero y hay una discontinuidad en su derivada en función de la temperatura ( $dM/dT$ ). Estrictamente hablando, un sistema debe tener una extensión infinita para que la energía libre exhiba alguna singularidad, por lo que una transición de fase perfectamente aguda es una ficción realizada solo en un sistema infinito. En la práctica, el redondeo de la transición solo se hace evidente en muestras de tamaño submicrométrico [29, 30].



**Fig. 5** Representación esquemática para la magnetización en función de la temperatura  $M(T)$  ec. 1.31 (elaboración propia)

## Modelos de Heisenberg e Ising

Otro enfoque que resulta ser alternativo para entender el tipo de comportamiento magnético de los materiales sólidos es considerar modelos microscópicos de interacciones magnéticas. Para este caso, un modelo comúnmente estudiado es el modelo de Heisenberg del vecino más cercano y tiene un Hamiltoniano de la forma:

$$\hat{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad 1.31$$

donde la constante  $J$  es la integral de intercambio y el símbolo  $\langle ij \rangle$  debajo de la sumatoria ( $\Sigma$ ) denota una suma sobre los vecinos más cercanos. Los espines  $S_i$  son tratados como vectores tridimensionales y se les permite apuntar en cualquier dirección en el espacio tridimensional. Sin embargo, la suma se puede tomar sobre una red de 1, 2 ó 3 dimensiones. En este punto es importante distinguir entre la dimensionalidad  $d$  de la red sobre la que se sitúan los espines y la dimensionalidad  $D$  de los espines mismos (por lo general,  $D$  se conoce como la dimensionalidad del parámetro de orden). Para el modelo de Heisenberg  $D = 3$  (dado que los espines son vectores tridimensionales). Sin embargo, podríamos estar considerando una red de espines en 1, 2 ó 3 dimensiones, por lo que  $d$  puede ser 1, 2, 3, ...

Supongamos que los espines  $S_i$  sólo pueden apuntar en la dirección de la componente  $z$ , es decir, únicamente es permitido la orientación hacia arriba o hacia abajo. Este modelo es conocido comúnmente como el modelo de Ising y surge como caso particular del modelo de Heisenberg. Así el Hamiltoniano del modelo de Ising es:

$$\hat{H} = - \sum_{\langle ij \rangle} J S_i^z \cdot S_j^z \quad 1.32$$

En este caso la dimensionalidad del parámetro de orden  $D$  es igual a 1 (recordemos que los espines solo pueden apuntar a lo largo de  $\pm z$ ). Sin embargo, podríamos organizar estos espines unidimensionales en una red con  $d = 1, 2, \dots$ , [30]

En el caso que los espines se encuentren confinados en un plano bidimensional (de coordenadas  $xy$ ), este sería denominado un modelo bidimensional  $xy$ , con un Hamiltoniano expresado en la forma:

$$\hat{H} = -2J(S_1^x S_2^x + S_1^y S_2^y) \quad 1.33$$

**Tabla 2** exponentes críticos para varios modelos

Modelo	Campo Medio	Heisenberg	Ising-3D	Ising-2D
D	--	3	1	1
d	--	3	3	2
$\beta$	0.5	0.367	0.326	0.125
$\gamma$	1	1.388	1.2378	1.75
$\delta$	3	4.78	4.78	15

### Consecuencias del rompimiento de la simetría

Cuando en un sistema se rompe la simetría hay varias consecuencias que se deben tener en cuenta al momento de describir dicho sistema.

- ✓ **Transiciones de fase:** El sistema tendrá un cambio brusco de comportamiento a una temperatura  $T_c$ . Describimos esto diciendo que el sistema ha cambiado de fase (por ejemplo, líquido  $\rightarrow$  sólido, paramagnético  $\rightarrow$  ferromagnético, etc.). La región cercana a la transición de fase se denomina región crítica.
- ✓ **Rigidez:** Habiendo roto la simetría, el sistema tendrá una fuerte preferencia energética por permanecer en ese estado de simetría rota, y los intentos en cambiar la forma en que el sistema ha roto la simetría encuentran resistencia. Por lo tanto, los cristales no se doblan fácilmente y los ferroimanes muestran magnetismo permanente.
- ✓ **Excitaciones:** En  $T = 0$  el sistema se encuentra perfectamente ordenado. En una temperatura finita cualquiera (por ejemplo, 320 K) este orden decae o se debilita por excitaciones que se presentan en el parámetro de orden. En los cristales, estas excitaciones se denominan ondas reticulares, cuantificadas en fonones. En los ferroimanes, los modos análogos se denominan ondas de espín, cuantificadas en magnones.
- ✓ **Defectos:** si la simetría se rompe de forma diferente en dos partes adyacentes de una muestra macroscópica, el límite contendrá un defecto: p. Ej. una dislocación en un cristal o una pared de dominio en un material ferromagnético [29, 30].

De esta forma, las fluctuaciones térmicas son las que caracterizan el comportamiento de un sistema magnético en cercanías de una transición de fase continua de segundo orden, esta zona es

comúnmente conocida como región crítica. Allí existe una singularidad en la energía libre de Gibbs a la temperatura de transición  $T_c$ , donde el parámetro de orden cae continuamente a cero, y hay una discontinuidad en su derivada con respecto a la temperatura. Las fluctuaciones críticas están ausentes en una transición de primer orden, donde el parámetro de orden es discontinuo. Estrictamente hablando, un sistema debe tener una extensión infinita para que la energía libre exhiba alguna singularidad, por lo que una transición de fase perfectamente aguda es una ficción realizada solo en un sistema infinito. En la práctica, el redondeo de la transición solo se hace evidente en muestras de tamaño submicrométrico [29]. Por ejemplo. La función de correlación de pares ( $r$ ) entre dos espines  $i$  y  $j$  se define como:

$$T(r_{ij}) = \langle S_i \cdot S_j \rangle - \langle S_i \rangle \cdot \langle S_j \rangle \quad 1.34$$

Las correlaciones decaen exponencialmente, y la longitud de la correlación  $\xi$  se define por  $\lim_{r \rightarrow \infty} T(r) \sim \exp(-r/\xi)$ .

El par de números que representan el espacio y la dimensionalidad del espín  $\{D, d\}$  especifican una clase de universalidad para el comportamiento crítico. Algunos ejemplos son los ya mencionados anteriormente como el modelo de Ising bidimensional  $\{2,1\}$  o el modelo de Heisenberg tridimensional  $\{3,3\}$ . Cerca de  $T_c$  hay una región donde las fluctuaciones críticas son importantes. Existe un tipo diferente de comportamiento crítico para cada clase de universalidad, pero todos los materiales dentro de una clase se comportan de manera similar, independientemente de su composición o estructura reticular. Se define una temperatura reducida  $\varepsilon = (1-T/T_c)$ , y la región crítica puede considerarse como la zona donde  $\varepsilon < 10^{-2}$ . En este contexto del modelo de campo medio. Cuando  $\varepsilon$  es pequeño,  $M \approx \varepsilon^\beta$  ( $\varepsilon \geq 0$ ),  $M \approx H^{1/\delta}$  ( $\varepsilon = 0$ ),  $\chi \approx |\varepsilon|^\gamma$  ( $\varepsilon \approx 0$ ) y  $C \approx |\varepsilon|^{-\alpha}$  ( $\varepsilon \approx 0$ ). Aquí  $M$  es el parámetro de orden,  $H$  es el campo y  $\chi$  es la susceptibilidad  $dM/dH$ . En un material antiferromagnético, el parámetro de orden es la magnetización de la subred  $M_{sat}$  y el campo  $H$  es un campo escalonado. Otros dos exponentes críticos adicionales  $\nu$  y  $\eta$  describen la longitud de correlación  $\xi$  y la función de correlación en  $T_c$  [29, 30]. Están definidos por:

$$\xi \approx |\varepsilon|^{-\nu} (\varepsilon \approx 0) \text{ y } T(r) \approx |r|^{-(D-2+\eta)} (\varepsilon = 0) \quad 1.35$$

La hipótesis de escalamiento estático para la energía libre y la función de correlación implica que solo dos de los exponentes son realmente independientes. Estos se relacionan con las ecs. 1.36-1.39:

$$2 = \alpha + 2\beta + \gamma \quad 1.36$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1) \quad 1.37$$

$$\alpha = 2 - \nu D \quad 1.38$$

$$(2 - \eta)\nu = D\gamma \quad 1.39$$

Recordando que los exponentes críticos para el modelo de campo medio son  $\alpha = 0$ ,  $\beta = 0.5$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\delta = 3$ ,  $\nu = 0.5$  y  $\eta = 0$ . La teoría del campo medio para un ferromán no explica adecuadamente las fluctuaciones críticas reales que se observan cuando  $D = 3$ , pero cuando  $D = 4$ , según las expresiones 1.36-1.39, ¡la teoría podría ser exacta! La dimensión donde la teoría del campo medio es exacta se

conoce como dimensión crítica superior. Generalmente en la región crítica, cercana a  $T_C$ , la ecuación de estado se puede escribir (1.30) [29, 30, 31].

$$(H/M)^{\gamma} = a(T - T_C) - bM^{\frac{1}{\beta}} \quad 1.40$$

## CAPITULO 2

---

Este capítulo se enfoca en todo con lo que tiene que ver con el estado del arte en materiales que presentan efecto magnetocalórico (EMC). También, se realizará una comparación de acuerdo con la temperatura de transición magnética ( $T_C$ ), el cambio de la entropía magnética ( $\Delta S_M$ ), eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) así como el campo magnético aplicado. Finalmente, nos enfocaremos en las propiedades estructurales de las aleaciones FeMB ( $M = \text{Cu, Ni, Zr}$ ).

### Estado del Arte

El efecto magnetocalórico es intrínseco a todos los materiales magnéticos, se produce por el acople de los espines del sistema como respuesta al campo magnético. Cuando un campo magnético se aplica adiabáticamente a un material magnético, los espines en el material se orientan paralelamente al campo (como se enseñó en la figura 2). Esto se debe a que ocurre una disminución en el cambio de la entropía magnética ( $\Delta S_M$ ), causando así que el material se caliente a través de un aumento en el cambio de la entropía de la red ( $\Delta S_l$ ), compensando así este efecto. Tras la reducción del campo magnético externo, la aleatoriedad de los espines resultantes produce un aumento en  $\Delta S_M$  y una disminución en  $\Delta S_l$  es decir, una disminución de la temperatura del sistema [8].

En 1881 Emil G. Warburg descubre el efecto magnetocalórico al trabajar con una barra de hierro [1]. En 1890 N. Tesla [32] y 1892 T. Edison [33] trataron, de forma independiente, de beneficiarse del EMC aplicado al funcionamiento de motores térmicos, pero no tuvieron éxito [34]. En 1918 Weiss y Piccard explicaron el EMC. Luego, entre 1926 y 1927 Debye y Giauque sugirieron el uso de la refrigeración magnética para alcanzar temperaturas muy bajas nunca antes alcanzables [8]. En 1933 Giauque y MacDougall en sus investigaciones sobre desmagnetización adiabática en una aleación de gadolinio ( $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) utilizaron un campo magnético de 0.8 T para alcanzar una temperatura de 0.25 K [20]. Dicho trabajo proporcionó evidencias de validez sobre la refrigeración magnética (RM), ésta y otras contribuciones importantes sobre los comportamientos de sólidos a bajas temperaturas dieron lugar a que Giauque lograra obtener el Premio Nobel de química en 1949 [35] [36]. Para el año de 1976, en el laboratorio *Lewis Research Center of American National Aeronautics and Space Administration*, ubicado en Cleveland en EE. UU., Brown G. aplicó por primera vez la RM en una bomba de calor magnética, que consistía en un refrigerante magnético sólido gadolinio (Gd) y una columna de regeneración líquida de etanol y agua. Usando Gd como sustancia de trabajo para la RM logró alcanzar una diferencia en la temperatura de 47 K, con un campo magnético aplicado de 7 T ( $H_{ap} = 7 \text{ T}$ ) [2]. En 1997 el Laboratorio Ames implementó una prueba usando igualmente Gd a temperatura ambiente  $\sim 293.15 \text{ K}$ . Desde entonces el manejo de Gd se convirtió en el principal y más eficiente elemento para todos los desarrollos de sistemas sobre RM con fines comerciales. Entre 2012 y 2014 [37], de la compañía *Cooltech Applications societe par actions simplifíee*, obtiene una patente para un sistema de RM [38]. Finalmente, entre 2015 y 2016 *Cooltech* presenta sus primeras aplicaciones tecnológicas en RM, tales como el refrigerador médico magnetocalórico en Dusseldorf, Alemania [37].

Otros laboratorios dedicados al desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones a la RM son: El laboratorio del *U.S. Department of energy*, ubicado en Washington D.C, actualmente están desarrollando un aire acondicionado de estado sólido basado en la RM [39] [40]; el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (INCT) de la Universidad Federal de Santa Catarina, en el que diseñaron y

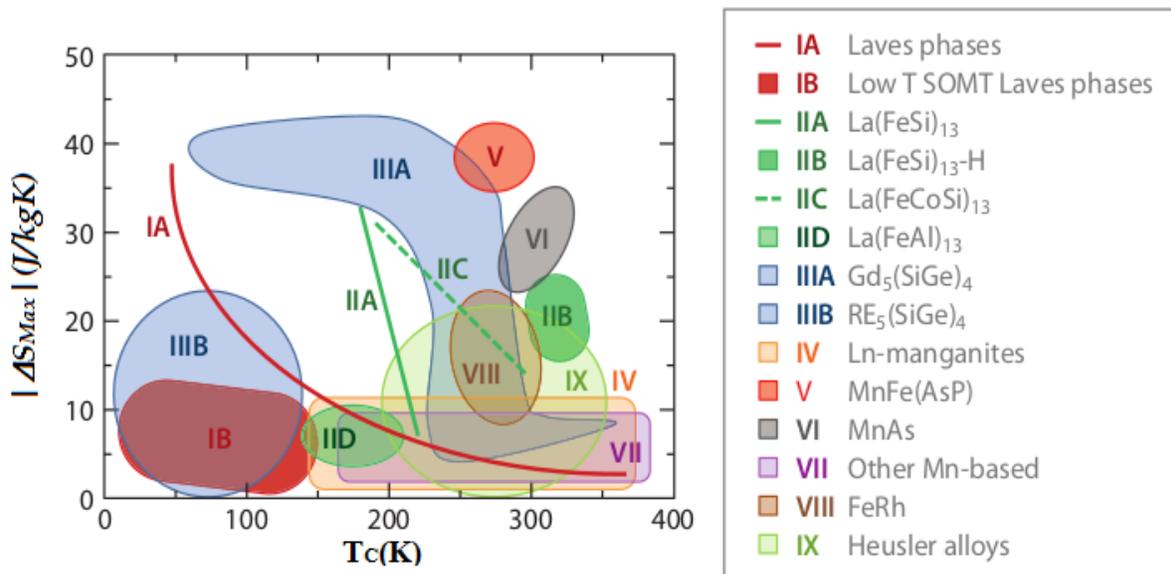
construyeron un aparato experimental para medir directamente el EMC de materiales magnetocalóricos prometedores [41].

Otro hecho bien conocido en cuanto a la refrigeración magnética fue el desarrollo de un prototipo de enfriador de vinos, que se presentó en el año 2015 en el “*Consumer Electronics Show* en Las Vegas”, por *Haier, Astronautics* y *BASF*. La clave principal de su éxito radicó en el tipo de materiales funcionales, desarrollados con base de hierro (Fe) y manganeso (Mn) por *BASF* y su socio de *Delft University of Technology, the Netherlands* [42]. Con base en estudios teóricos, para su implementación en sistemas de refrigeración magnética, que tienen en cuenta el EMC, lograron una EEM del 35%. Esta EEM fue mayor que los modelos anteriores (alrededor del 30%) que funcionan con ciclos por compresión de gas [43].

## Materiales que presentan efecto magnetocalórico

El estudio del MCE en materiales que presenten alta respuesta magnetocalórica es muy amplio (ver la Fig. 6). Aquí sólo se mencionan algunos de los materiales, compuestos y aleaciones que se han venido estudiando con la idea de mejorar las propiedades que dan cuenta del EMC ( $EEM$ ,  $\Delta S_M$ ,  $\Delta T_{ad}$ ).

En esta sección solo se presentan los materiales más relevantes desde el punto de vista de la ciencia básica y sus posibles aplicaciones en la RM.



**Fig. 6** Cambio de entropía magnética máxima ( $\Delta S_M^{max}$ ) frente a la temperatura de transición ( $T_x$ ) para diferentes familias de materiales magnetocalóricos [44]

## Manganitas $R_{1-x}A_xMnO_3$

Las manganitas, también llamadas óxidos de manganeso, con fórmula general  $R_{1-x}A_xMnO_3$ , donde  $R$  representa los elementos de tierras raras trivalentes como el La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Tb, Y, etc., y "A" es un ion divalente como, por ejemplo: Ca, Sr, Ba o Pb. Aunque esta familia de manganitas es comúnmente conocida por sus propiedades magnetoresistivas colosales, también muestran grandes valores para el cambio de la entropía magnética máxima ( $\Delta S_M^{max}$ ), esto en comparación con otros óxidos de metales de transición [8, 45]. Motivados por el hecho de que ciertos óxidos de perovskita de manganeso exhiben una variación discontinua en el volumen de la red y un cambio brusco en la

magnetización en la transición ferromagnética, se han reportado en numerosas investigaciones que los compuestos de  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{MnO}_3$  con  $T_C \sim 230$  K con altos valores para  $(\Delta S_M)$  de  $5.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y con un campo variable entre 0 y 1.5 T. Este valor para el cambio de la entropía magnética fue mayor al obtenido para el Gd puro ( $4.2 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) bajo las mismas condiciones [14, 24].

## Aleaciones FeRh

Las aleaciones de FeRh fueron de las primeras en la que se reportó el efecto magnetocalórico gigante (EMCG) en cercanías de la temperatura ambiente. Dicho efecto surge de una inusual transición de primer orden, cerca de los 350 K entre el orden antiferromagnético (AFM) y el ferromagnético (FM), acompañado de una expansión de la red ( $\sim 1\%$ ), lo cual ocurre de forma isotrópica tras un calentamiento y un cambio de las propiedades de transporte [44]. FeRh se ha estudiado ampliamente en bloque y películas delgadas. Sin embargo, existe un interés sobre nanopartículas de FeRh, de las cuales surgen aplicaciones potenciales como la grabación magnética, sensores magnéticos, etc [46]. El EMCG fue descubierto en FeRh años antes del resultado registrado en los compuestos de  $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}$ , con las siguientes cantidades magnetocalóricas  $\Delta S_M \approx 20 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  y  $\Delta T \approx 13$  K para un campo aplicado de 2 T. Los anteriores resultados hacen que las aleaciones de FeRh sean materiales magnetocalóricos altamente competitivos [47].

## Aleaciones MnAs

La naturaleza tóxica del arsénico (As) ha llevado a un fuerte esfuerzo para desarrollar aleaciones que estén libres del As con las mismas propiedades EMC exhibidas por estas aleaciones, con el fin de preservar sus estructuras cristalinas. Sin embargo, en el año 2001 se demostró que las aleaciones de MnAs presentaban EMCG con una  $T_C = 318$  K en una serie de compuestos dopados con pequeñas cantidades de antimonio (Sb), en reemplazo del As ( $\text{MnAs}_{1-x}\text{Sb}_x$ ;  $0 < x < 0.3$ ) [7, 48]. Otro aspecto importante en las aleaciones de MnAs es que presentan una transición magnética de primer orden, pasando de estructura hexagonal a ortorrómbica, con una amplia histéresis térmica y un EMCG superior al valor que fue reportado por primera vez en la aleación de  $\text{Gd}_5\text{Ge}_2\text{Si}_2$  como se puede apreciar en la Tabla 3 [49].

## Aleaciones Heusler

Las aleaciones de Heusler, con fórmula  $\text{X}_2\text{YZ}$ , donde X y Y hacen referencia a los elementos 3d, mientras que Z a los grupos IIIA-VA de la tabla periódica, muestran un carácter magnético debido a los elementos X y/o Y. Además, las tres componentes ocupan posiciones cristalográficas pertenecientes al grupo espacial  $\text{Fm}3\text{m}$ . Aunque son metales, sus propiedades magnéticas a menudo pueden describirse en términos de momentos magnéticos, localizados con interacciones de intercambio indirectos. En un amplio intervalo de composición, estas aleaciones se transforman de un estado austenítico parental ( $\text{L}2_1$ ) a uno martensítico. La transformación al estado martensítico tras la aplicación de un campo magnético en la aleación Ni-Mn-Ga va acompañada de una histéresis estrecha. Por otro lado, el EMC alcanza su máximo cuando la transformación martensítica y las temperaturas de transición magnética se encuentran próximas entre sí. Asimismo, se da el cambio de entropía magnética para Ni-Mn-Ga es de  $4.1 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  (normalmente conocido como MCE inverso) para  $H < 1$  T. Sin embargo, recientes investigaciones reportaron un cruce de signo que va de positivo a negativo en el  $\Delta S_M$ , con un alto valor de  $-18 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  para un campo de  $\Delta H = 5$  T y una temperatura de 290 K [44] [47]. Otros trabajos realizados en aleaciones Heusler, en forma de cintas magnéticas, registraron valores muy diferentes para el  $\Delta S_M$ , cuando se variaba la composición del elemento In en reemplazo del Ni y el Mn, es decir  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{35}\text{In}_{15}$ ,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{In}_{13}$ , con resultados en ambas composiciones de  $\Delta S_M = 125 \text{ kJm}^{-3}\text{K}^{-1}$  a 253 K y  $\Delta S_M = 270 \text{ kJm}^{-3}\text{K}^{-1}$  a 303 K, respectivamente [50].

**Tabla 3** Temperaturas de Curie,  $\Delta S_M$  observado y esperado en materiales que presentan GMCE con campo aplicado de 5 T alrededor de la temperatura ambiente [51]

Composición	$T_C$ (K)	$\Delta S_M$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	
		Obs	Esperado
Gd <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	272	36.4	88.9
MNAs	318	40	103
FeMnAsP	305	18	117
MnAs <sub>0.9</sub> Sb <sub>0.1</sub>	283	30	103
La(Fe <sub>0.88</sub> Si <sub>0.12</sub> ) <sub>13</sub> H <sub>1</sub>	274	23	127

Otros trabajos realizados en aleaciones de MnAs, con modificaciones de la presión, arrojaron diferentes valores para el cambio de la entropía magnética a presión atmosférica,  $\Delta S_M = -40$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>, sin embargo, cuando se aumentó la presión a 2.23 kbar, el valor en  $\Delta S_M$  cambió significativamente y pasó a ser -267 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> con el mismo campo aplicado de 5 T [8].

### Sistemas nanoestructurados que presentan EMC

Los estudios del EMC en materiales nanoestructurados se ha incrementado en los últimos años [52] [53], esto debido a que la respuesta magnetocalórica y las propiedades magnéticas no dependen solamente de las características del material en bloque (la composición de la fase), sino que también depende fuertemente de otros factores como el tamaño, la distribución, la concentración y las interacciones entre las partículas, la presencia de anisotropías magnéticas, la escala de tamaño finito, entre otros. Es por esto, que los principales trabajos en sistemas nanoestructurados fueron desarrollados con el fin de estudiar las propiedades físicas (eléctricas y magnéticas). De esta forma, las investigaciones realizadas en nanocristales con ferritas de Mn-Zn, dopados con elementos de tierras raras (Gd y Eu), mostraron mejoría en la magnetización de saturación ( $M_S$ ) y un aumento de la  $T_C$  en comparación con la ferrita en su estado de pureza. En estas ferritas la  $M_S$  pasó de 49.8 a 55 emu/g y la  $T_C$  de 670 a 680 K con pequeñas adiciones de Gd, mientras que para la misma adición de europio (Eu) la  $T_C$  paso de 660 a 630 K [54]. Así mismo, en nanopartículas de FeNi dopadas con boro (B) y molibdeno (Mo), se evidenció una leve disminución del campo coercitivo ( $H_C$ ), mientras que la  $M_S$  permaneció estable [55]. Igualmente, en nanopartículas de Fe<sub>0.8-x</sub>Mn<sub>x</sub>Al<sub>0.2</sub> se observó que los tiempos de molienda mecánica (24-72 h) generan cambios estructurales pasando de fcc a bcc, con lo que se favorecen las transiciones de fase ferro-paramagnética [56]. Además, las nanoestructuras de fósforos metálicos de Co<sub>x</sub>Fe<sub>2-x</sub>P, revelaron que los cambios en la composición, estructura y tamaño de las partículas ayudan a mejorar sus propiedades magnéticas, poseen un comportamiento magnetoelástico, las transiciones de fase magnética observadas son de primer orden y la temperatura de Curie puede ser modificada desde 145 a 340 K [57]. De la misma manera, investigaciones en películas delgadas (PD) de MnAs orientadas en el plano (001), confirmaron que la temperatura de deposición (523 a 573 K) de las PD en el substrato ayudan a mejorar la  $M_S$  y, por lo tanto, el  $\Delta S_M$ . El valor de la EEM en la aleación MnAs fue de 1.22 Jkg<sup>-1</sup> [58]. Sumado a todo lo anterior, las cantidades que dan cuenta del EMC en PD de aleaciones de Ni-Mn-Ga, con un campo aplicado de 0.5 T alrededor de la temperatura ambiente, fueron EEM = 15.9 Jkg<sup>-1</sup> y  $\Delta S_M = 1.4$  Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> [59]. Finalmente, en aleaciones amorfas de FeZrB, dopadas con plata (Ag), se obtuvieron excelentes propiedades magnéticas tales como:  $M_S = 1.7$  T,  $H_C = 1$  Oe y una permeabilidad de 7800 a 50MHz, el tamaño de las PD fue de 7.2 nm [60].

Cabe mencionar que los sistemas nanoestructurados, además de poseer excelentes propiedades magnéticas, también son muy importantes en el estudio del EMC dado sus amplios beneficios frente a las aleaciones en sistemas en bloque, algunos de esos beneficios son:

- ✓ Presentan alto EEM comparable con aquellos materiales que exhiben EMCG (los elementos de tierras raras).
- ✓ Son materiales ideales para el análisis del comportamiento magnético en estado sólido, tales como: interacciones dipolares, de intercambio y la influencia de las fluctuaciones de nanoescala de las propiedades magnéticas locales en el comportamiento macroscópico.
- ✓ Son pocos los trabajos reportados sobre estudios acerca del papel que juegan las nanoestructuras en la determinación de la respuesta magnetocalórica (tema poco desarrollado).
- ✓ Presentan transiciones de fase de segundo orden (TFS), permitiendo que el intervalo de temperatura de trabajo sea más amplio que los de TFP.

Desde el punto de vista de las aplicaciones tecnológicas estos materiales podrían ser útiles en la refrigeración magnética de chips electrónicos, reactores microfluídicos, almacenamiento de datos, ferrofluidos, imanes permanentes y otros dispositivos con dimensiones pequeñas [61].

### **Nanoestructuras de aleaciones FeMB (M = Ni, Zr, Cu)**

Los sistemas nanocristalinos de aleaciones FeMB han despertado un reciente interés dadas sus excelentes propiedades magnéticas (alta magnetización de saturación, bajo campo coercitivo y pequeña histéresis magnética) y magnetocalóricas (alto EEM,  $\Delta S_M$ ), frente a otros sistemas de nanopartículas magnéticas (NPM) como los mencionados anteriormente [55, 62]. Por un lado, se encuentran las nanopartículas de FeNiB que poseen una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). Aunque, por otro lado, estudios realizados en estos sistemas revelaron que las nanopartículas de FeNiB cuando son sintetizadas por molienda mecánica presentan una mezcla de dos fases: (i) cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y (ii) cúbica centrada en las caras (fcc), después de 4 h de molienda mecánica [13]. Otros trabajos desarrollados en NPM de FeNiB registraron que la EEM aumenta de 89.8 a 640 J kg<sup>-1</sup> para campos magnéticos entre 1 y 5 T. Estos valores son los más altos para NPM ricas en el hierro y libre de tierras raras. Igualmente, se encuentran los sistemas de NPM de FeZrB, generalmente conocidos con el nombre de nanoperm (Fe<sub>91</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>2</sub>, Fe<sub>88</sub>Zr<sub>8</sub>B<sub>4</sub>, Fe<sub>87</sub>Zr<sub>6</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> y Fe<sub>80</sub>Zr<sub>10</sub>B<sub>10</sub>) [5, 70, 71]. Estas aleaciones de FeZrB son materiales amorfos y, dado que su temperatura de Curie (T<sub>c</sub>) se puede controlar fácilmente en un rango de 295-380 K, ya sea mediante tratamientos térmicos, aumento y disminución en la cantidad de los elementos como el circonio (Zr) y el boro (B). La adición de boro hasta un 10% en peso, sustituyendo fracciones de átomos de circonio sin perder notablemente su comportamiento magnético [11, 63, 64]. Estas aleaciones FeZrB recientemente han atraído una considerable atención para las aplicaciones de refrigeración magnética a temperatura ambiente [65]. Una gran cantidad de investigaciones realizadas en esta aleación en sistemas de cintas magnéticas han evidenciado altos valores tanto para el  $\Delta S_M$  como para la EEM, como se presenta en la Tabla 4 [5, 66, 67].

Las cintas magnéticas elaboradas a partir de aleaciones FeZrB (Fe<sub>91</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>2</sub>, Fe<sub>88</sub>Zr<sub>8</sub>B<sub>4</sub>), el boro mejora la EEM alcanzando valores de 148 J kg<sup>-1</sup> y 163 J kg<sup>-1</sup> respectivamente. Al igual que las aleaciones FeZrB, se encuentran las cintas magnéticas de aleaciones FeNiB. Estas presentan una característica

particular, ya que poseen una mezcla de dos fases cristalinas la bcc y la fcc cuando son fabricadas por molienda mecánica. También, se ha demostrado que son muy útiles en la recuperación de calor residual en bombas de calor y en sistemas de refrigeración de bombeo automático (ver- Tabla 4) [13, 65, 67, 68, 69].

**Tabla 4** tipo de estructura, temperaturas de Curie,  $\Delta S_M$  y EEM para aleaciones de NPM de FeMB [65, 13, 68]

Composición	Estructura	TC (K)	$\Delta S_M$ (Jkg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	EEM (Jkg <sup>-1</sup> )	H(T)
Gd	Cristalino	295	3.5	180	2
Fe <sub>89</sub> Zr <sub>6</sub> B <sub>5</sub>	Amorfo	320	0.5	55	1.5
Fe <sub>88</sub> Zr <sub>6</sub> B <sub>6</sub>	Amorfo	330	0.94	103	1.5
Fe <sub>88</sub> Zr <sub>6</sub> B <sub>8</sub>	Amorfo	380	1.06	116.6	1.5
Fe <sub>84</sub> Zr <sub>6</sub> B <sub>10</sub>	Amorfo	390	0.88	96.8	1.5
Fe <sub>87</sub> Zr <sub>9</sub> B <sub>3</sub>	Amorfo	300	0.62	49.6	1.5
Fe <sub>88</sub> Zr <sub>8</sub> B <sub>4</sub>	Amorfo	295	0.88	--	1.5
Fe <sub>72</sub> Ni <sub>28</sub>	Amorfo	333	0.49	73	1.5
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>95</sub> Mn <sub>5</sub>	fcc	338	0.2	470	0.5
$\gamma$ -(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub>	fcc	381	0.51	89.8	1
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub>	fcc	381	0.73	155	1.5
Fe <sub>32</sub> Cu <sub>68</sub>	fcc	298	0.41	84	2
Fe <sub>33</sub> Cu <sub>67</sub>	fcc	312	0.39	73	2

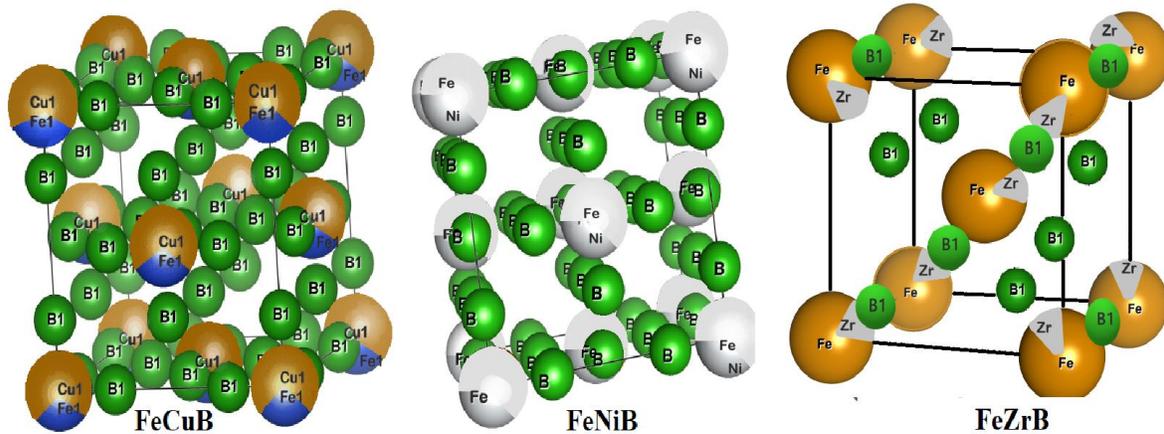
De igual forma, mediciones de magnetización contra la temperatura en nanopartículas de aleaciones de Fe<sub>x</sub>Cu<sub>100-x</sub>, mostraron que estas NPM poseen un comportamiento ferromagnético blando a temperatura ambiente dado su pequeño campo coercitivo ( $H_C < 10$  Oe), la  $T_C$  puede ser manipulada en un amplio rango de temperaturas (268-360 K), al variar el contenido del Fe en sustitución del Cu. Estas NPM también presentan transiciones de fase magnética de segundo orden, lo cual es muy llamativo para el estudio de RM, el cambio en la entropía magnética y la eficiencia de enfriamiento de las NPM de Fe<sub>x</sub>Cu<sub>100-x</sub> son comparables al de otras aleaciones ricas en el contenido de Fe descritas en las secciones anteriores [65]. Además, las NPM pueden exhibir propiedades magnetocalóricas superiores en comparación con sus homólogos en bloque, también es posible mejorar la magnetización de saturación ( $M_S$ ) de las NPM. El aumento de la  $M_S$  permite un mejor valor para el  $\Delta S_M$ , que se verá reflejado en una mayor EMM, esta última puede ser útil para la recuperación de calor residual y en bombas de calor [13, 3, 70].

### Estructura Cristalina aleaciones FeMB (M = Cu, Ni, Zr)

En cada uno de los metales que fueron seleccionados para la conformación de las aleaciones FeMB, es necesario dar un tiempo suficiente para que tenga lugar la difusión atómica al momento de fabricar (fundir) cada sistema de aleaciones FeMB, y que de esta manera puedan reaccionar para formar aleaciones con las características propias de cada sistema, tal como lo predicen los diagramas de fase (ver-capítulo 4) [77-81]. Basados en los diagramas de fase, el enfriamiento de equilibrio para los

sistemas de aleaciones  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  (FeNiB) y  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  (FeCuB) solidifican en un alto porcentaje a la estructura cristalina fcc, con otro pequeño porcentaje  $\sim 18\%$ , de otras fases cristalinas bcc ó Tetr; mientras que el sistema  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  (FeZrB), solidifica a la estructura cristalina bcc. La estructura cristalina que adopta cada sistema de aleaciones FeMB depende principalmente de la relación del contenido en masa de los precursores Fe: Ni, Fe: Cu y Fe: Zr para cada sistema [25, 82-84]. En la Fig. 7 se presenta la celda unitaria de cada aleación FeMB (FeNiB, FeCuB, FeZrB) y en la Tabla 5, se resumen algunas de las propiedades más relevantes de los elementos que conforman cada aleación.

Por otro lado, los sistemas de aleaciones FeZrB son de gran importancia debido a que presentan frustración magnética a baja temperatura y las anomalías magneto-elásticas por debajo de la  $T_C$ , debidas a la fuerte competencia entre las interacciones magnéticas de los iones Fe-Fe [5]. Mientras que valores altos de  $\mu_e$  dependen fuertemente de la concentración del Zr [10].



**Fig. 7** celdas unitarias de sistemas de aleaciones FeMB ( $M = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zr}$ ), (a) y (b) corresponden a la celda cubica centrada en las caras (fcc) de las aleaciones FeCuB y FeNiB, respectivamente y (c) celda cúbica centrada en el cuerpo (bcc) aleación FeZrB (elaboradas a partir de los resultados experimentales de esta tesis empleando -VESTA)

Es importante aclarar la cantidad total de átomos por celda unitaria que posee cada sistema. En el caso de las aleaciones con estructura fcc (FeCuB, FeNiB), se tienen 4 átomos, mientras la aleación FeZrB con estructura bcc, posee 2 átomos.

**Tabla 5** propiedades fundamentales de los metales de transición y el metaloide (B) empleados en las aleaciones

Elemento	R. atómico (pm)	Configuración electrónica	Número atómico	Estructura	e- de valencia
Fe	132	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	26	bcc	8
Ni	124	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	28	fcc	2
Cu	132	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>	29b	fcc	1
Zr	176	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>	40	Tetr	4
B	84	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	5	romboédrico	3

En este contexto, dado que las aleaciones FeMB poseen estructuras cristalinas fcc y bcc ya sea en forma de bloque o en forma de polvo (nanopartículas), resultan ser bastante atractivas para la RM. A estas aleaciones se les conoce generalmente como materiales magnéticos blandos debido a su alta magnetización de saturación ( $M_s \sim 1.70 \text{ T}$ ) bajo un campo aplicado de 1.0 T y una alta permeabilidad efectiva ( $\mu_e$ ) [10].

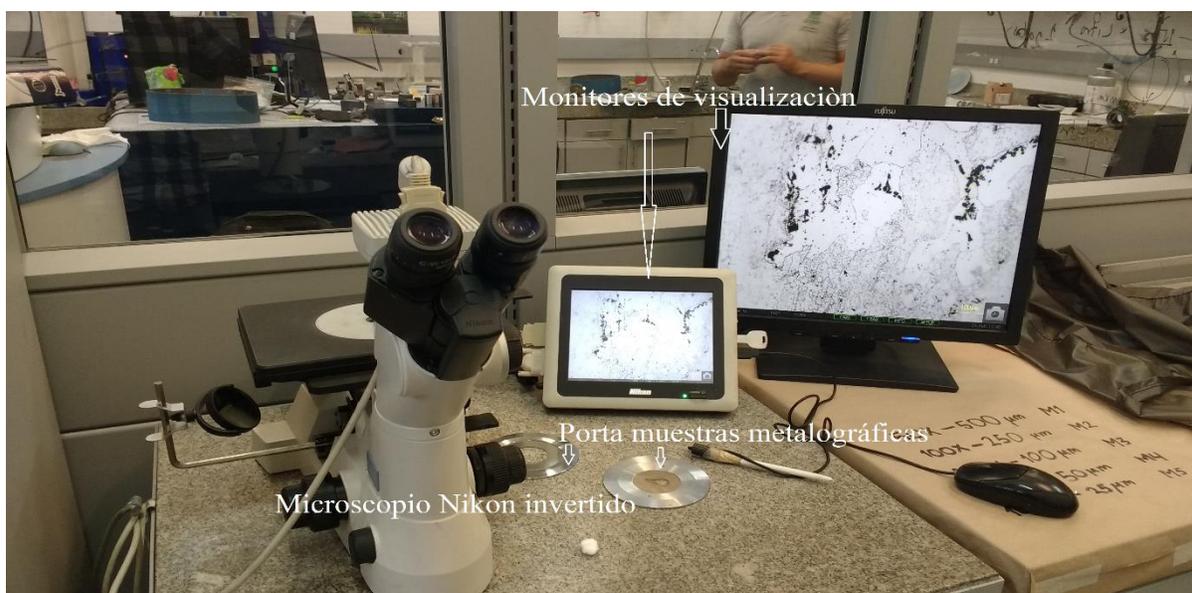
## CAPÍTULO 3: ASPECTOS EXPERIMENTALES

En este capítulo daremos una breve descripción de las técnicas experimentales, equipos empleados en la caracterización, diagramas de fase modelados empleados en el proceso de fundición para fabricación de aleaciones FeMB, y finalmente, montajes experimentales relacionados.

### 3.1 TECNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.1.1. Metalografía

La metalografía es el estudio microscópico de las propiedades estructurales de un metal o de una aleación, este permite determinar fases presentes, forma y tamaños de grano; el tipo de inclusiones que tienen gran efecto sobre las características del metal. El análisis se realiza examinando las superficies metálicas a simple vista, con la ayuda de un microscopio para poder determinar las características macroscópicas. Este examen se denomina macrográfico, del cual es posible obtener información sobre distribuciones de los defectos como: grietas superficiales, rechupes, partes soldadas, tratamientos mecánicos sufridos por el material; permite determinar si el material fue trefilado, laminado, forjado, etc [71]. Por otro lado, a partir de la microestructura se revela el tipo de tratamiento térmico al que se ha sometido el metal, además, permite predecir cuál será su comportamiento mecánico. El examen micrográfico es una técnica que necesita de una preparación especial y cuidadosa de las muestras a analizar, este se basa en la amplificación de las superficies con instrumentos ópticos para observar las características estructurales microscópicas (microestructura). El examen de la microestructura es muy útil para determinar si un metal o aleación satisface las especificaciones con relación a trabajos mecánicos, tratamientos térmicos y composición en general. La microestructura es un instrumento muy utilizado en el análisis de fallas metálicas, el cual permite realizar seguimiento a los procesos industriales para fundición de metales. La Fig. 8 es un Microscopio Nikon Eclipse PM 100, el cual es comúnmente empleado para el estudio de superficies por metalografía.



**Fig. 8** Microscopio Nikon Eclipse PM 100 para visualización y análisis de microestructuras en muestras montadas en baquelita (Elaboración propia)

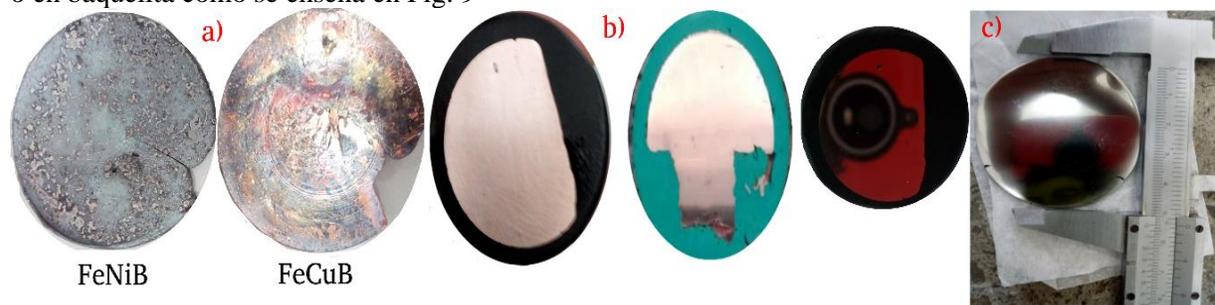
Los pasos básicos que se requieren para preparar una superficie para su observación son: (Muestreo, esmerilado burdo o tosco, pulido fino, ataque) [72].

## Muestreo

Una correcta elección del lugar de extracción de la muestra depende, en gran parte, del éxito del estudio a realizar. No existe una regla fija que determine el lugar a elegir; el criterio a seguir varía en cada caso particular. Si lo que se va a investigar es una falla, se debe escoger la muestra más próxima al área del lugar de la falla y compararla con una tomada de la sección normal o sana. Si el material es suave, como metales o aleaciones no ferrosas y aceros no tratados térmicamente, la sección puede obtenerse por corte manual mediante el uso de una segueta.

## Esmerilado Burdo o Tosco

Siempre que sea posible, la muestra debe ser de un tamaño fácil de manipular. Una muestra blanda se puede aplanar si se mueve lentamente hacia arriba y hacia abajo a través de la superficie de una lima plana poco áspera. La muestra blanda o dura puede ser esmerilada burdamente sobre una lija de banda rotatoria, manteniendo la muestra fría al sumergirla frecuentemente en agua durante el esmerilado. El montaje puede efectuarse de varias maneras, por ejemplo, con sujetadores tipo tenazas o en baquelita como se enseña en Fig. 9



**Fig. 9** Muestras fundidas y probetas montadas en baquelita para el análisis metalográfico, a) Recién fundidas, b) montadas en baquelita sin pulir y c) montadas en baquelita pulidas a espejo y atacadas (Elaboración propia)

## Pulido Fino

El tiempo utilizado y el éxito del pulido fino depende en mucho del cuidado durante los pasos de pulido previo. La última aproximación a una superficie plana, libre de ralladuras, se obtiene mediante una rueda giratoria húmeda, cubierta con un paño especial cargado con partículas abrasivas cuidadosamente seleccionadas en su tamaño. Existe gran disponibilidad de abrasivos para efectuar el último pulido. La elección de un paño para pulir depende del material que será pulido y el propósito del estudio metalográfico.

## Ataque

Por lo general y dependiendo del tipo de aleación, cualquier probeta que se observe en un microscopio tras el pulido sin antes recibir un ataque químico, no revelará ningún detalle microestructural. En algunos casos se hacen visibles detalles como la porosidad, defectos en la superficie e inclusiones no metálicas. El objetivo principal de un ataque químico es generar un aumento de contraste entre las fases y los microconstituyentes de las aleaciones, de modo que se pueda efectuar una observación y el análisis metalográfico con resultado de calidad. Una vez la muestra se encuentre pulida, se procede

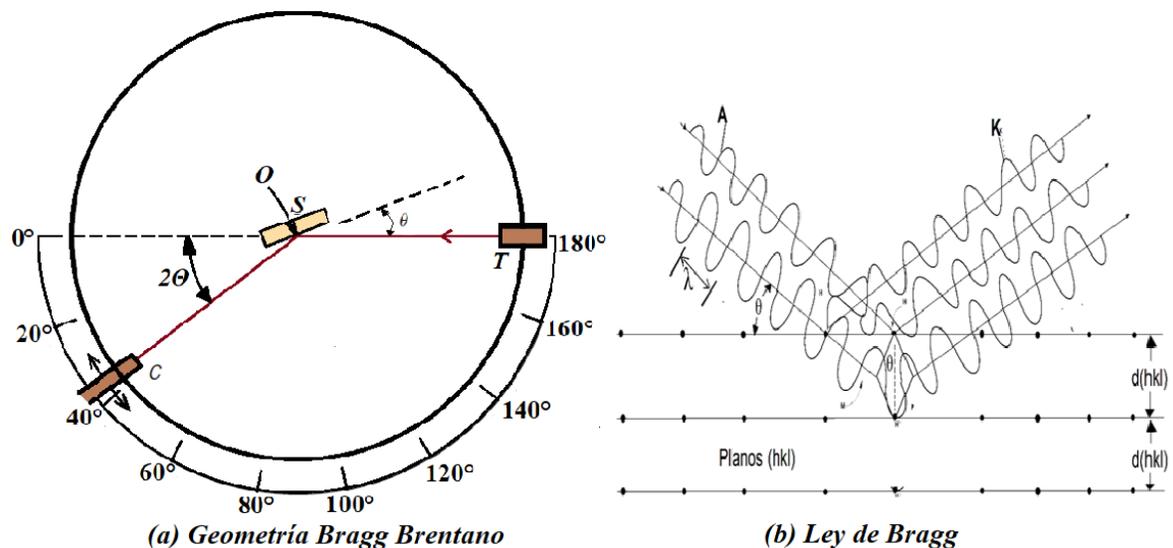
con la observación en el microscopio con el objeto de verificar el grado de pulimento. La solución para atacar la muestra es conocida con el nombre de Nital (Mezcla de ácido nítrico con alcohol) empleada en soluciones ferrosas. Esta sirve para poner en evidencia la estructura del metal (aleación en nuestro caso). Existen diversos métodos de ataque, el más utilizado es el ataque químico.

El ataque químico puede hacerse sumergiendo la muestra, con la cara pulida hacia arriba, en un reactivo adecuado, también se puede pasar un algodón embebido en dicho reactivo sobre la superficie que fue pulida o gotear el mismo sobre ella durante pocos segundos. Es conveniente que durante el ataque por inmersión o goteo se mueva la probeta continuamente, esto para que el reactivo se remueva sobre la superficie, dando como resultado un ataque más homogéneo. Después del ataque, se deben lavar las probetas con agua, enjuagar con alcohol y secar en corriente de aire caliente.

El fundamento del ataque químico consiste en la distinta velocidad de disolución de los diferentes constituyentes metalográficos de la muestra en el reactivo usado. El de mayor velocidad de reacción se ataca rápidamente, esto hace que se vea más oscuro en el microscopio, mientras que el de menor velocidad permanece más brillante, refleja más luz y, por consiguiente, se ve más claro en el microscopio [72, 73].

### Difracción de rayos-X (DRX)

El análisis estructural de las muestras se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos-X (DRX), para ello se utilizó un difractómetro comercial Panalytical empyrean series 2 (fuente  $\text{CuK}\alpha$ ). Los principios básicos del dispositivo, que funciona bajo la geometría de Bragg Brentano, se bosquejan en la Fig. 10.



**Fig. 10** (a) Configuración para geometría Bragg Brentano y (b) esquema para la ley de Bragg (elaboración propia)

La técnica DRX utiliza tres elementos básicos:

*El tubo de rayos-X:* Los rayos-X se generan en un cátodo, calentando un filamento para producir electrones, los cuales se aceleran mediante un voltaje aplicado hasta alcanzar la energía adecuada.

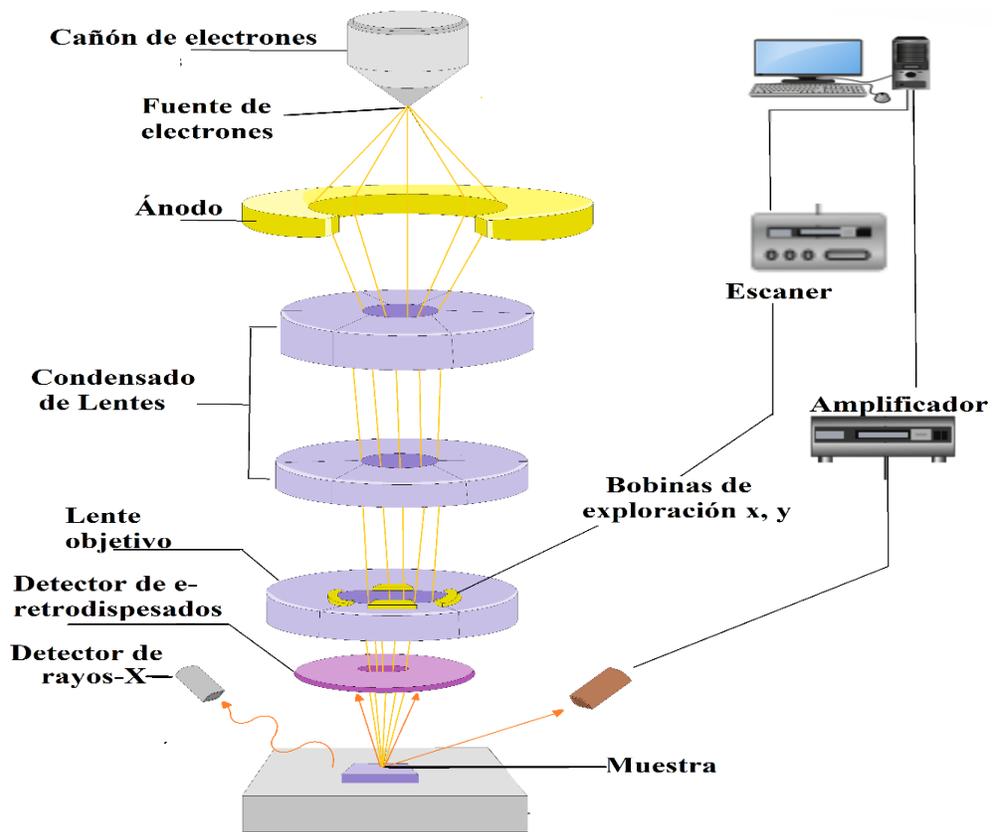
*Portamuestras:* Es un disco de aluminio o cuarzo con una depresión circular en el centro en la cual se ubican los polvos del material a analizar. Para el análisis de esta técnica de (difracción de rayos-X), siempre se recomienda manejar alrededor de 1 gramo de muestra en forma de polvo seco, el cual podrá ser recuperado al final del análisis debido a que se trata de una técnica no destructiva.

*Detector:* A medida que la muestra y el detector se rotan  $\theta$ - $2\theta$ , se utiliza un goniómetro para registrar la intensidad de los rayos X reflejados. Nuestros datos fueron recolectados a  $2\theta$  desde  $20^\circ\text{C}$  hasta  $85^\circ\text{C}$ .

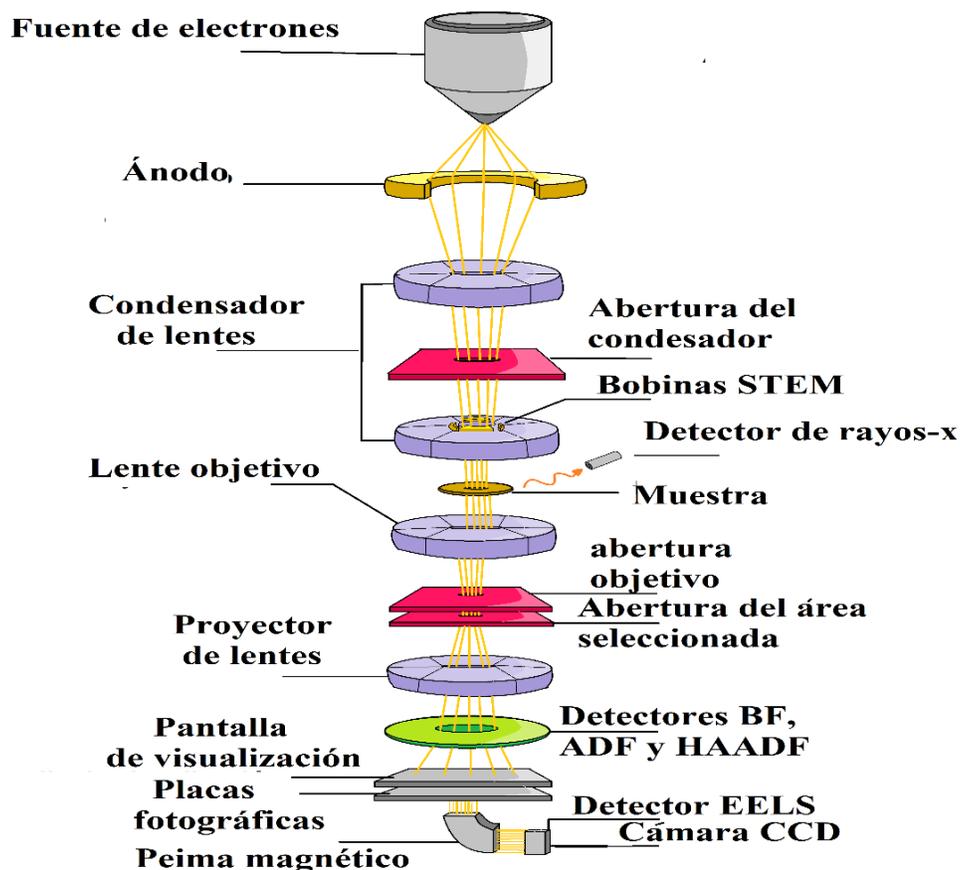
El haz de rayos-X que emerge con la interacción de la muestra contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. Cuando la geometría de los rayos-X incidentes impacta la aleación satisface la ecuación de Bragg,  $n\lambda = 2d_{hkl}\text{Sen}(\theta)$ , esto produce una interferencia constructiva y se produce un pico de intensidad. Los conocidos índices de Miller (h, k, l) denotan planos cristalográficos en la red de Bravais. La conversión de los picos de difracción en espacios (d) permite la identificación de la muestra y la determinación de los parámetros estructurales. Cada compuesto tiene un conjunto de espacios d únicos y la identificación se logra mediante la comparación de estos espaciamentos con patrones de referencia estándar [74].

### **Microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM)**

La morfología, composición y microestructura de las muestras FeMB se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Ambas técnicas utilizan electrones en lugar de luz para formar imágenes, alcanzando altas escalas de resolución. El uso de un electroimán como lente magnética, en lugar de una lente convencional, permite mayor control de la ampliación. Todas estas ventajas, así como las imágenes claras, hacen de la microscopía electrónica uno de los instrumentos más útiles en la investigación actual. La instrumentación y las funciones básicas de SEM y TEM se presentan en las Figs. 11 y 12 [75].



**Fig.11** Diagrama esquemático para un microscopio electrónico de barrido (SEM) Elaboración propia-del autor (adaptado de [75]).



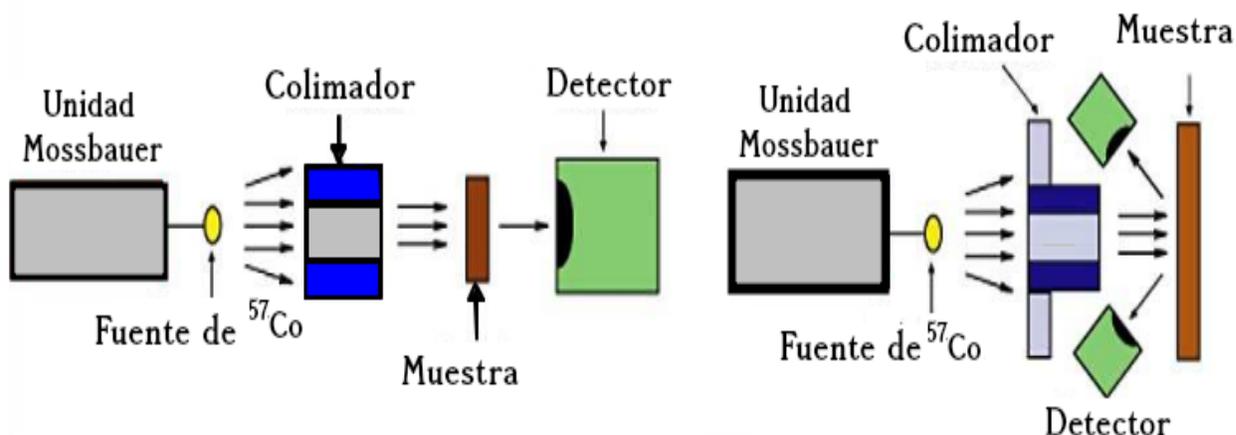
**Fig.12** diagrama esquemático para microscopía electrónica de transmisión (TEM) Elaboración propia- del autor (adaptado de [75]).

## Espectroscopia de efecto Mössbauer

La espectroscopia de efecto Mössbauer (EM) es una técnica potente y versátil, actualmente es utilizada en diversos campos como la física, la química, la biología y para el análisis de minerales en metalurgia. Esta técnica de espectroscopia se basa en el efecto Mössbauer [76, 77], que se refiere a la absorción de radiación gamma por núcleos de átomos unidos en un sólido. El mecanismo básico de la EM es exponer una muestra a radiación gamma, mientras que un detector mide la intensidad de la radiación transmitida a través de la muestra. Los átomos emisores de rayos gamma deben ser isótopos de la misma naturaleza que los átomos receptores. Si ambos núcleos, emisor y receptor, fueran idénticos, se observaría una absorción resonante perfecta. Sin embargo, la diferencia en los entornos químicos hace que los niveles de energía nuclear cambien de diferentes formas debido a las interacciones hiperfinas, como se describe a continuación. Para lograr la resonancia es necesario aumentar (o disminuir) ligeramente la energía de los rayos gamma incidentes. En la práctica, esta variación de energía se realiza utilizando el efecto Doppler por medio de un motor lineal, que acelera la muestra en un rango de velocidades ( $\pm 12$  mm/s en el presente estudio). Una fuente de Mössbauer consiste en un elemento radioactivo que se descompone en un isótopo específico. Entre los posibles isótopos existentes ( $^{129}\text{I}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sb}$  y  $^{57}\text{Fe}$ ), el  $^{57}\text{Fe}$  es el más utilizado en esta técnica [78]. La Fig. 13, es un bosquejo de la instrumentación básica para la espectroscopia Mössbauer, EM.

### (a) Modo de transmisión

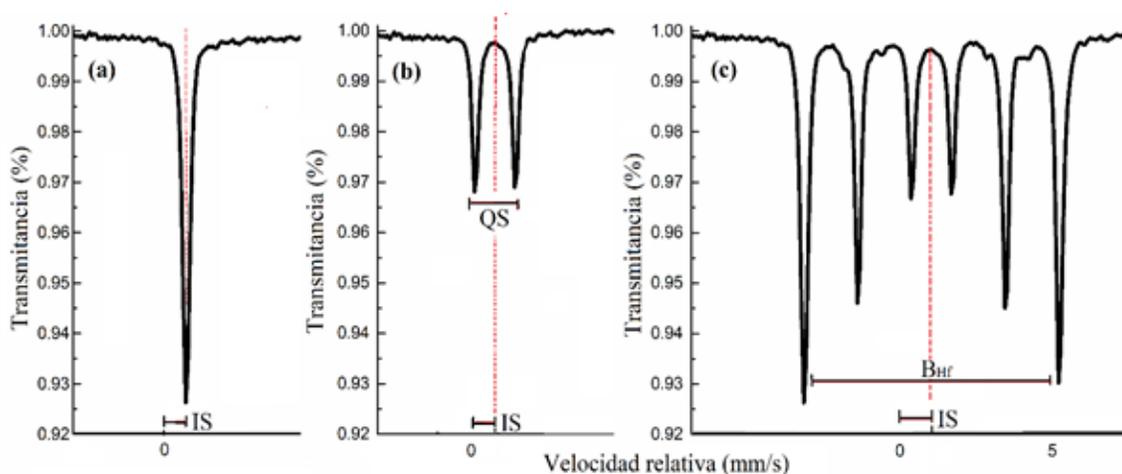
### (b) Modo de retrodispersión



**Fig.13** Los elementos básicos de un espectrómetro Mössbauer son: una fuente, la muestra, un detector y una unidad para mover la fuente o la muestra. La ubicación del detector en relación con la fuente y la muestra define la geometría del experimento.

Como se mencionó anteriormente, los niveles de energía nuclear pueden variar de tres maneras diferentes, causadas por interacciones hiperfinas entre los núcleos y sus entornos electrónicos. Aquí describimos las interacciones hiperfinas que pueden estudiarse por medio de la EM y su aparición en el espectro de Mössbauer respectivo (ver-Fig. 14).

Desplazamiento isomérico (IS): está relacionado con la interacción eléctrica monopolar entre el núcleo y la densidad de carga de los electrones  $s$  circundantes. Esta interacción desplaza todo el espectro, positiva o negativamente, dependiendo de la densidad de los electrones  $s$ , y establece el centroide del espectro. El desplazamiento isomérico es útil para determinar estados de valencia, estados de unión de ligandos, blindaje de electrones y el poder de atracción de electrones de grupos electronegativos.



**Fig.14** interacciones hiperfinas en un espectro de Mössbauer. Cuando los átomos de la muestra se encuentran en diferentes entornos locales, sus niveles de energía nuclear son diferentes, (a) singlete, (b) doblete y (c) sexteto.

Desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (QS): La existencia de una interacción eléctrica cuadrupolar es una de las características más útiles de la espectroscopia Mössbauer. Donde el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico surge de la interacción del momento cuadrupolar eléctrico del núcleo con un gradiente de campo eléctrico (GCE). En el estado excitado, el núcleo del hierro tiene una forma no esférica y posee un momento cuadrupolar eléctrico. En general, tanto el momento cuadrupolar del núcleo como el GCE están representados por tensores simétricos de segundo rango. El primero de estos tensores se pueden diagonalizar mediante la rotación del sistema de coordenadas. Por ejemplo, la componente z del tensor de momento cuadrupolar es suficiente para su descripción completa, y el momento cuadrupolar se expresa normalmente como un valor escalar Q. En el estado excitado, el núcleo de  $^{57}\text{Fe}$  tiene un momento cuadrupolar Q de 0,16-0,18 barn. El tensor del GCE puede ser diagonalizado también, y descrito completamente por sólo dos entidades, la componente principal  $V_{zz}$  y el parámetro de asimetría  $\eta$ , que viene dado por la siguiente ecuación:  $\eta = \frac{V_{xx}-V_{yy}}{V_{zz}}$ , siendo  $V_{xx}$  y  $V_{yy}$  del tensor GCE diagonalizado. Algunas de las consecuencias de la interacción del momento cuadrupolar del núcleo con el entorno. Por ejemplo, en un GCE existen dos posibles orientaciones del estado excitado para el  $^{57}\text{Fe}$  con espín nuclear 3/2, una con energía ligeramente inferior a la otra. El espectro Mössbauer observado consiste en un doblete de líneas separadas por el llamado desdoblamiento de velocidad:  $\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2E_\gamma} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$ , donde  $E_\gamma$  es la energía de transición nuclear, por ejemplo, en el  $^{57}\text{Fe}$ ,  $E_\gamma = 14.412,5$  eV, y  $e$  es la carga del electrón.

Campo magnético hiperfino ( $B_{\text{HF}}$ ): la división magnética de los niveles de energía nuclear resulta, básicamente, del efecto Zeeman producido por la interacción con el campo magnético efectivo circundante. Esto proporciona información sobre el entorno magnético al que está sometido el núcleo.

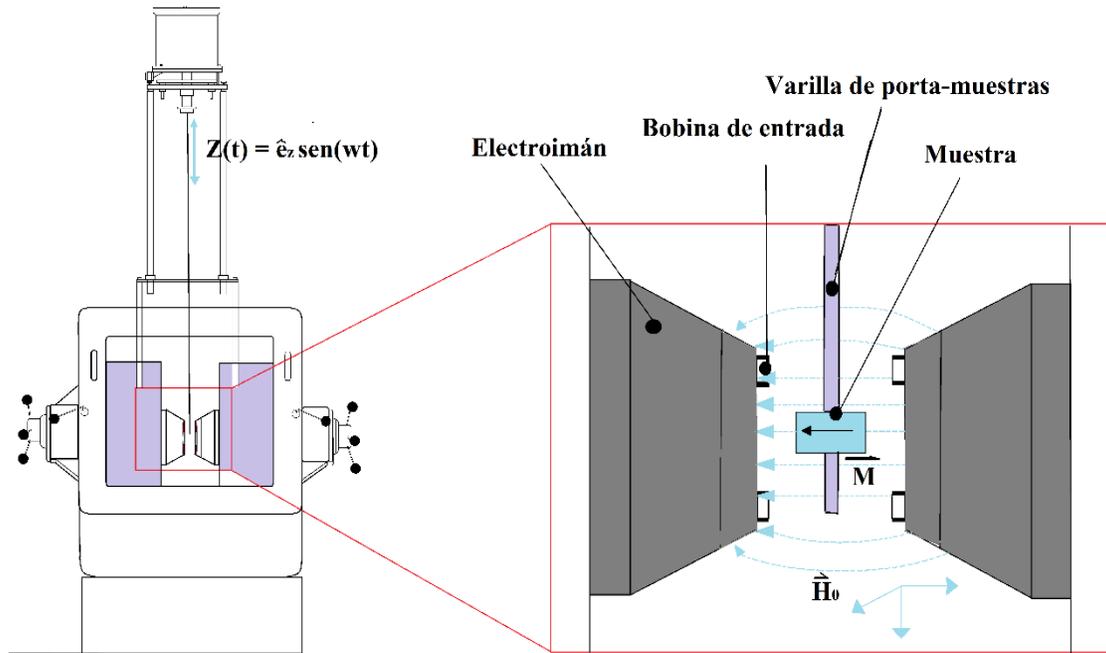
Existen varios modelos físicos para analizar los espectros de Mössbauer. Las formas de línea más comunes son: Lorentzianas, Gaussianas o una combinación (*Voigt*). Es importante asumir un modelo teóricamente razonable cuando se ajustan los espectros Mössbauer porque es posible, basándose solo en los datos, ajustar los espectros a un aspecto no físico; modelar y todavía obtener valores de chi-cuadrado razonables. Además, como las propiedades magnéticas dependen de la estructura y el tamaño del grano, podemos inferir las concentraciones relativas de los compuestos, el tamaño del cristal y del grano a partir de las intensidades relativas, las áreas espectrales y los anchos de pico de un espectro Mössbauer.

## Magnetómetro de muestra vibrante

Para dar una cuantificación de la magnetización de las muestras, es decir, de los momentos magnéticos dentro de una muestra, esta se puede alcanzar por diferentes medios [30, 79]. Una de ellas es a partir de medidas de inducción, que implican la observación de una tensión inducida por una bobina de detección. Cuando se aplica un campo externo a un sistema magnético que cambia periódicamente su posición en presencia de una disposición de bobinas, el flujo del campo magnético ( $\phi_x$ ) cambia y puede estar directamente relacionado con el momento magnético de la muestra. De hecho, un magnetómetro de muestra vibrante (conocido comúnmente como VSM) usa este principio para medir la magnetización macroscópica y fue introducido por S. Forner en 1959.

La figura 15 ilustra la configuración básica de un VSM. Una muestra (rectángulo azul) ubicado entre un electroimán vibra sinusoidalmente en una configuración transversal (z) o longitudinal (x) en presencia del campo aplicado ( $\mathbf{H}_{\text{ap}}$ ). Por lo tanto, se puede inducir una señal eléctrica en una bobina de entrada estacionaria (pequeños rectángulos en color negro) debido al flujo inducido por el

movimiento del momento magnético de la muestra. Por lo tanto, con base en la ley de inducción de Faraday, podemos determinar el voltaje inducido en las bobinas de captación usando la ecuación 3.3, que depende del número de vueltas del alambre en la bobina ( $N$ ), el área de la bobina ( $A$ ) y el ángulo ( $\theta$ ) entre la densidad del campo magnético  $\mathbf{B}$  y la dirección normal a la superficie de la bobina [79, 80]. Por tanto, la señal es proporcional al momento magnético (magnetización de la muestra), así como a la amplitud y frecuencia de la vibración [30].



**Fig. 15** esquema de un VSM básico, la muestra (rectángulo azul) vibra sinusoidalmente a lo largo del eje z en presencia de un campo externo  $H_{ap}$ . Los cambios en el flujo magnético son detectados por las bobinas de entrada (rectángulos en negro)

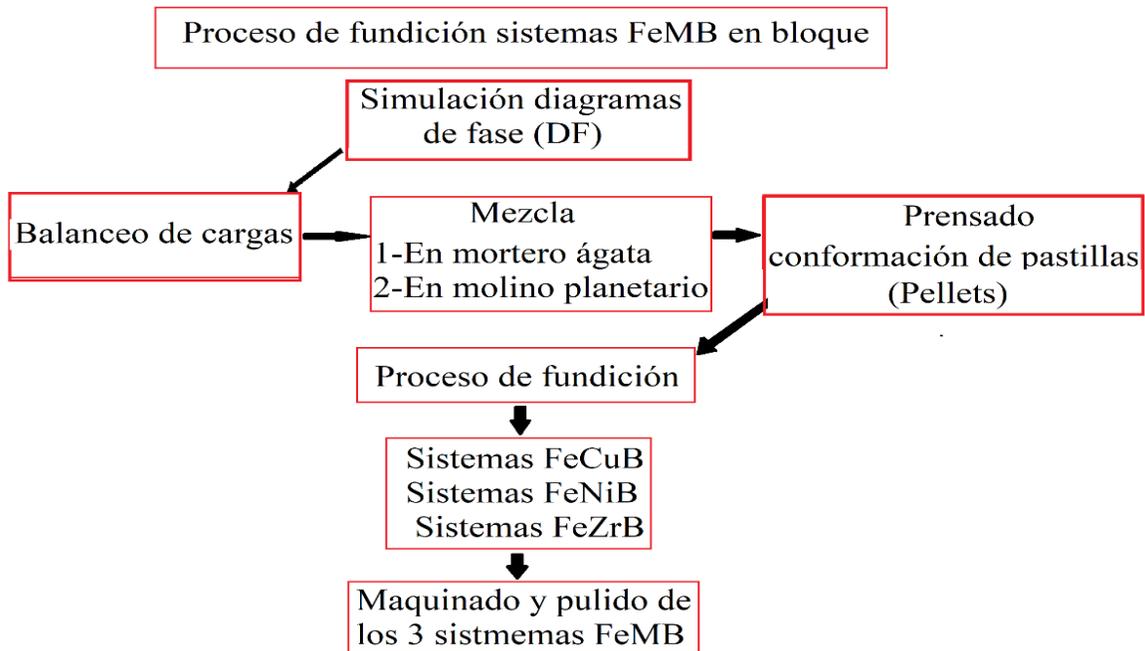
## 3.2 METODOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTALES

En esta parte nos concentraremos en todo lo relacionado con el procesamiento de los polvos (pesos de las cargas, maceración y compactación de pastillas), fundición de las tres aleaciones FeMB basados en los diagramas de fase (DF), procesamiento metalográfico de las probetas, obtención de polvos a partir de las aleaciones FeMB fundidas, y finalmente, describiremos el proceso de la molienda mecánica a baja energía (250 rpm) para homogenización de fase y reducción de tamaños de partículas en cada sistema de aleaciones FeNiB, FeCuB y FeZrB con tiempos de molienda mecánica de 0, 12, 24 y 36 horas.

### 3.2.1 Proceso de fundición para fabricación de aleaciones FeMB (M = Ni, Cu, Zr) en bloque

Para el desarrollo de la presente tesis doctoral, se convino fabricar tres tipos de aleaciones metálicas, al emplear cuatro metales de transición (Fe, Cu, Ni y Zr) y el metaloide B. Estos sistemas de aleaciones estarían definidos bajo la fórmula “FeMB”, donde la letra M está relacionada con los tres metales de transición restantes (M = Ni, Cu, Zr). Las composiciones estequiométricas de cada sistema son:  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ ,  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  y  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$ . Vale aclarar que cada una de las estequiometrías

consideradas en los sistemas de aleaciones FeMB, están dadas en porcentaje atómico (at%). En la Fig. 16 se presenta el diagrama de flujo implementado en el proceso de fabricación de las aleaciones FeMB en bloque (aleaciones madre). Estas aleaciones madre son el punto de partida para obtener las fases estructurales (fcc, bcc) deseadas de cada sistema, que serán el objeto de estudio más adelante.



**Fig.16** proceso de fundición empleado para la fabricación de los sistemas de aleaciones FeMB hasta obtener los bloques fundidos y maquinado con dimensiones de 25.4 mm de diámetro por 3 mm de espesor

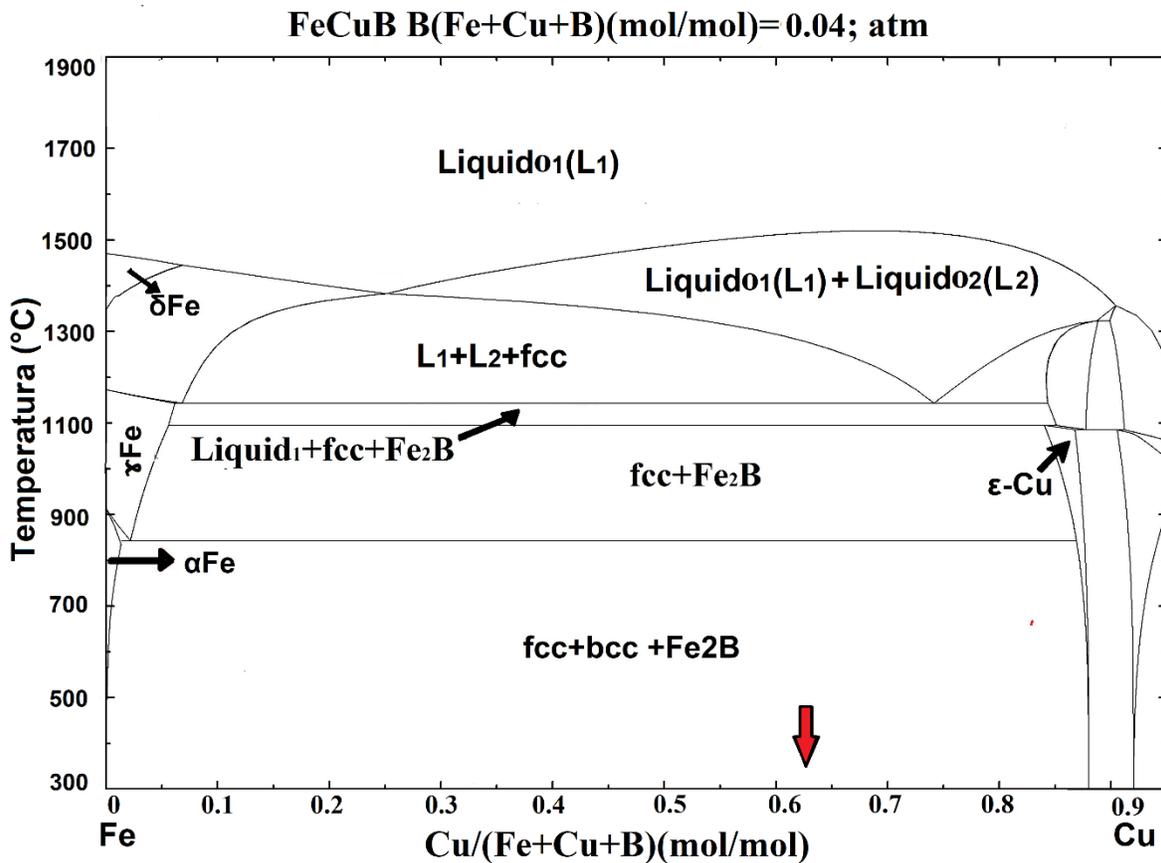
En cualquier proceso de síntesis que implique fabricación de nuevos materiales y principalmente aquellos donde es necesario utilizar hornos a temperaturas superiores a los 1000°C, para la producción de objetos con metales fundidos mediante moldes, es vital conocer el diagrama de fase (DF) de los elementos que conforman el nuevo material a fabricar (aleaciones metálicas en nuestro caso) y la composición estequiométrica que se desea obtener. A partir de los DF, es posible predecir de forma teórica la temperatura exacta a la que funden los precursores (Fe, Fe<sub>2</sub>B, Cu, Ni, Zr) que conformaran cada aleación. Además, nos permiten conocer temperaturas de trabajo, tipo de tratamiento térmico a emplear en caso de ser necesario y, finalmente, tipos de fases estructurales obtenidas en cada sistema, esto último está fuertemente ligado con la composición estequiométrica elegida. El proceso de fabricación de las aleaciones FeMB consta de cuatro etapas fundamentales, cada una separada de la siguiente forma:

- ✓ Seleccionar la composición estequiométrica de acuerdo con las variables y propiedades físicas que se quieren analizar. En nuestro caso, la elección de cada sistema FeMB fue basada principalmente bajo tres características: Temperatura de transición magnética alrededor de los 300K, comportamiento magnético blando y sistemas con estructuras cristalinas cúbicas.
- ✓ Búsqueda bibliográfica o modelación de los DF por medio de software especializado, donde la base de datos empleada contenga los elementos que conforman el nuevo material a fabricar. Para nuestros DF utilizamos el software FactSage (El software FactSage con licencia para la

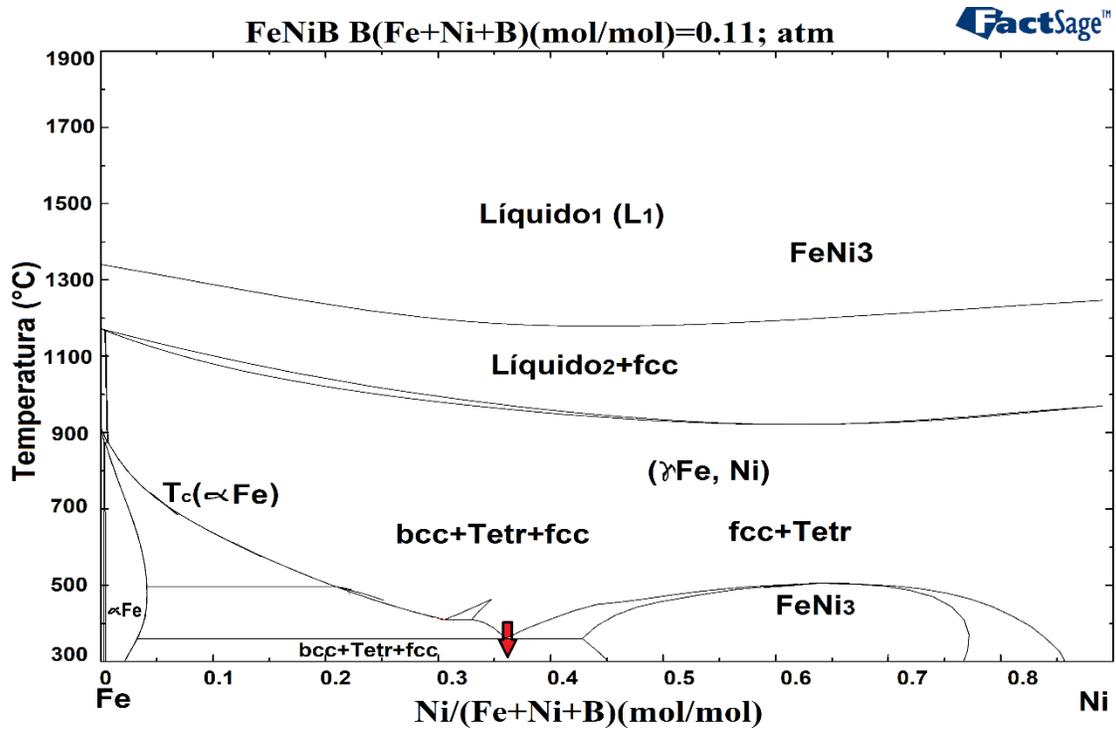
universidad de Antioquia y es administrado por el Centro de Materiales Avanzado – CIDEMAT - UdeA).

- ✓ Proceso de compactación de los materiales que conformaran el material final (polvos, chips, alambre, láminas, etc). Esta parte es muy importante debido al método de fabricación que implementamos.
- ✓ Fundición de los materiales que fueron compactados en el paso anterior, mediante el centrifugado en coquilla de cobre. Dicha coquilla, será utilizada como molde para los targets obtenidos con las dimensiones requeridas (ver diagrama de flujo -Fig. 16).

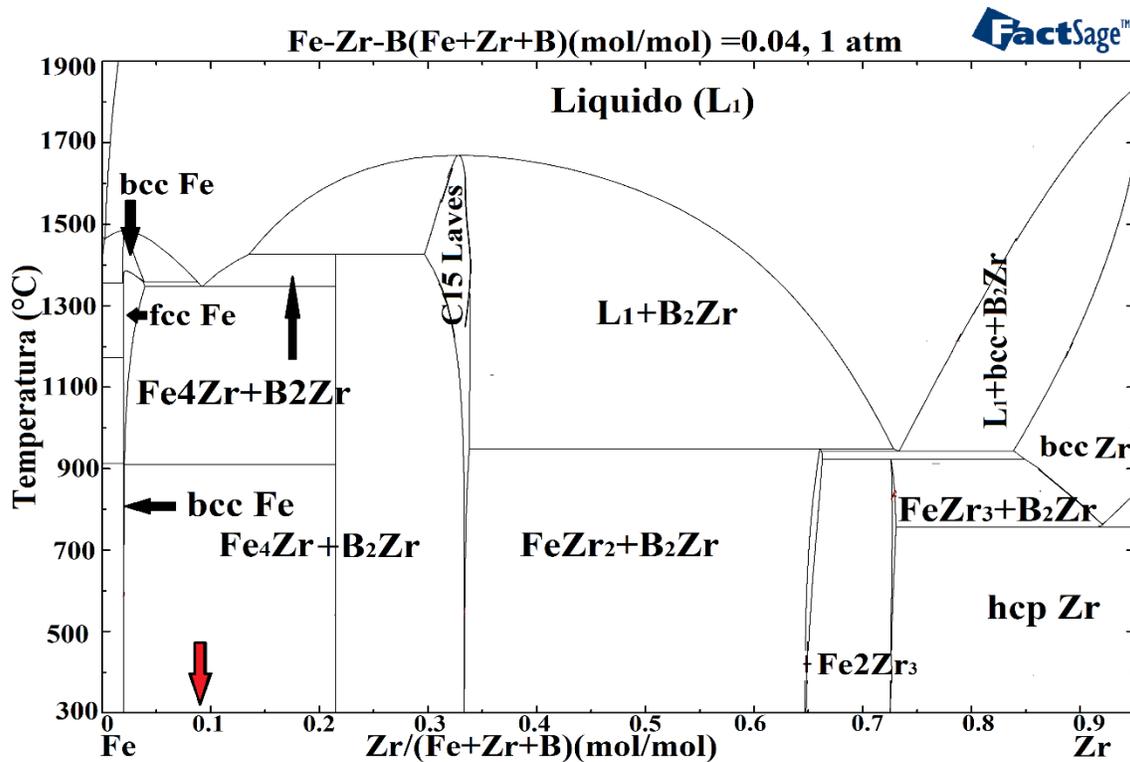
En las Figs. 17-19 se muestran los diagramas de fase de cada sistema FeMB ((Fe<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>)<sub>89</sub>B<sub>11</sub>, (Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub>, (Fe<sub>92</sub>Zr<sub>8</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub>) todos los DF fueron simulados con el software FactSage, manteniendo el boro (B) constante en cada aleación.



**Fig. 17** Diagrama de fase aleación FeCuB. La flecha (color rojo) representa la región para la composición estequiométrica ((Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub>) para el sistema en estado de equilibrio (fundido)



**Fig.18** Diagrama de fase aleación FeNiB la flecha (color rojo) en el diagrama representa la composición estequiométrica ((Fe<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>)<sub>89</sub>B<sub>11</sub>) de elección para el sistema



**Fig. 19** Diagrama de fase aleaciones FeZrB, la flecha (color rojo) representa la composición estequiométrica (Fe<sub>92</sub>Zr<sub>8</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub>) para el sistema a fundir

## Paso 1: Compactación del material en polvo

Para la compactación del material se debe realizar un balance de cargas, que cambia de acuerdo con cada uno de los metales de transición empleados en la conformación de las aleaciones FeMB. Este, se basa en la composición estequiométrica elegida de cada aleación. En la Tabla 6 son separados por columna los precursores empleados en la conformación de las composiciones  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  (FeNiB),  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  (FeCuB) y  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  (FeZrB). Estos son premezclados en un mortero de ágata por un periodo de 15 minutos, después se realiza una mezcla adicional en un molino planetario (Fritsch Pulverisette 5) a 100 rpm durante 30 minutos. Luego, los polvos se introducen en un troquel de compactación y se prensan a ~1800 psi durante 5 minutos, esto con el fin de obtener pastillas con dimensiones de  $\phi = 20$  mm de diámetro y  $h = 14$  mm de espesor. Todo este proceso se realiza a temperatura ambiente.

**Tabla 6** balance de cargas preparación de aleaciones FeMB (M = Ni, Zr, Cu)

Elemento	FeNiB	FeZrB	FeCuB
Fe	10.68	18.25	5.15
Fe <sub>2</sub> B	3.11	1.03	0.99
M	8.21	2.72	15.86
Total (g)	22	22	22

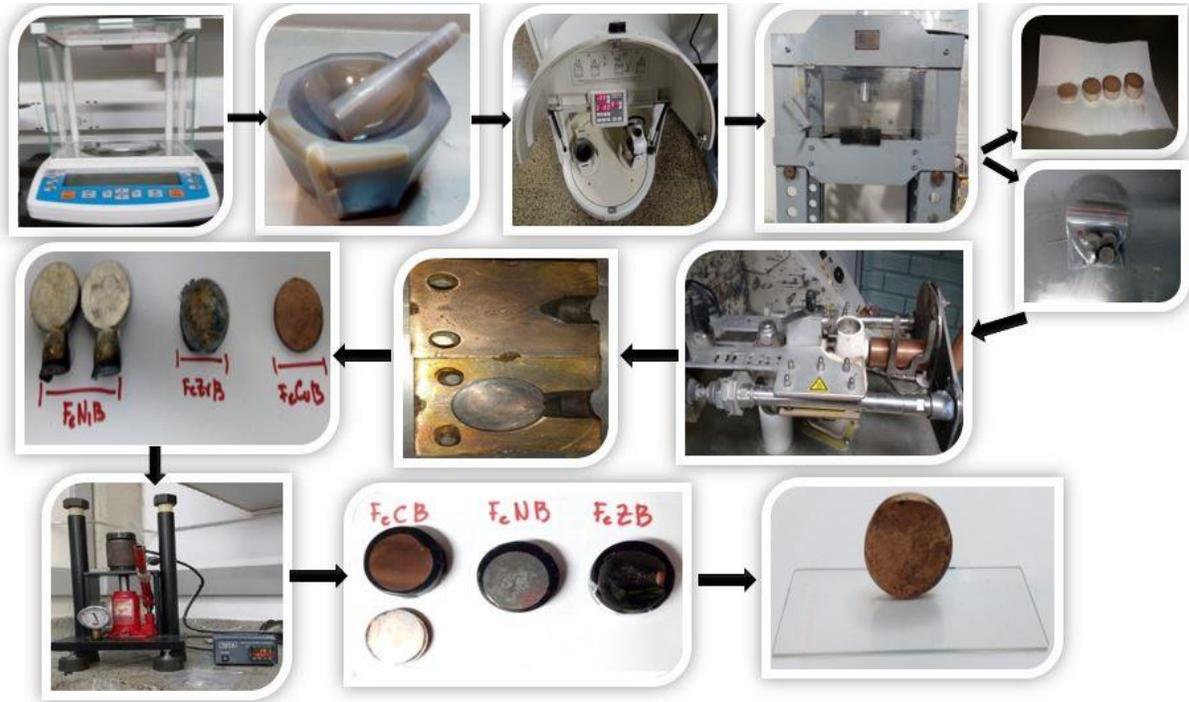
Todos los precursores empleados en el proceso de fabricación de las aleaciones FeMB fueron de alta pureza, hierro Merck (Fe = 99.5 %), cobre Merck (Cu = 99.5 %), níquel Merck (Ni = 99.5 %), boruro de hierro Goodfellow (Fe<sub>2</sub>B = 98 %) y circonio Sigma aldrich (Zr ≥ 99 %), todos ellos en forma de polvos con tamaño de partícula entre 145-500  $\mu\text{m}$ .

## Paso 2: Procesos de fundición de las pastillas

Para la fundición del material obtenido en la compactación (pastillas), se utilizó un horno con dispositivo de fusión por inducción (*Centrífuga Fundidora de sobremesa Fornax T-Bego*). El material compactado, ver tabla 6 (22 g) y, posteriormente separado por cada columna para la conformación de cada sistema FeMB, se lleva al horno Bego, donde se funden en atmósfera de argón (Ar) a la temperatura que lo predice cada DF. Por ejemplo, para fundir los precursores del sistema FeCuB, es suficiente emplear 1400°C, mientras que para el sistema FeZrB, son necesarios superar los 1600°C (ver-DF Fig. 19). La cantidad mínima para fundir siempre fue igual o superior a 22 g por sistema de aleación a procesar. Esta cantidad se debe a las especificaciones del horno Bego, para que se diera el proceso de inducción y también a las dimensiones de la coquilla o molde ( $\phi = 25.4$  mm;  $h = 3$  mm) donde se realizó el vaciado del material.

## Paso 3: Preparación metalográfica

A cada uno de los materiales que fueron fundidos en el paso anterior se les realizó la preparación metalográfica convencional (descrita en el capítulo 3.1-Esmerilado Burdo, Pulido Fino y Ataque), esto con el fin de dar el acabado deseado y así obtener los bloques de aleaciones FeMB con las dimensiones de la coquilla ( $\phi = 25.4$  mm;  $h = 3$  mm). Una descripción completa del proceso (compactación, fundición y preparación metalográfica) se presenta en la Fig. 20.



**Fig.20** El proceso de preparación de las aleaciones FeMB requiere comenzar con una premezcla de los reactivos, para luego mezclarlos mecánicamente. El polvo final obtenido se prensa a ~1800 psi, luego se funde en el horno de inducción y, finalmente, es montado en baquelita y pulido a espejo. Todas las imágenes corresponden a recursos instrumentales de nuestro grupo de investigación de estados sólido-GES y de nuestros colaboradores

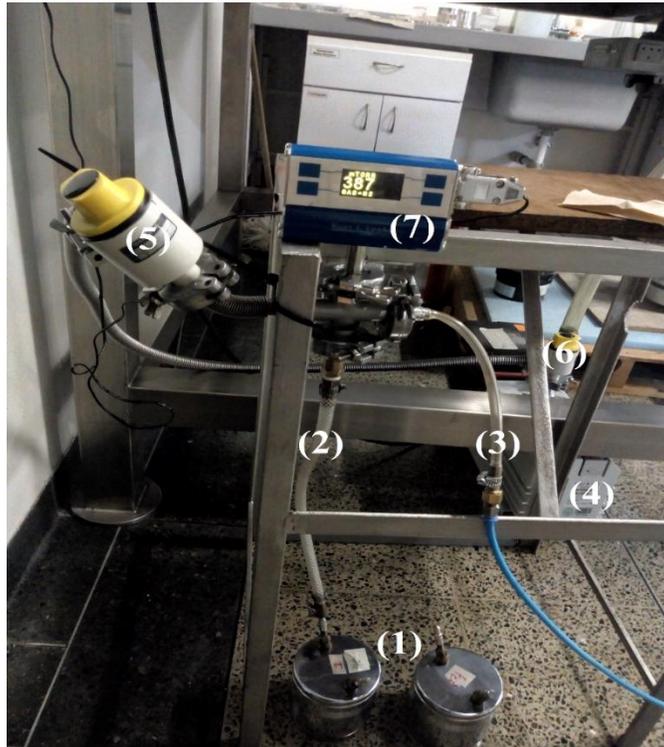
### 3.2.2. Proceso de Molienda mecánica para la homogenización de fase y reducción de tamaños de partículas

Antes de iniciar con cualquier proceso de molienda mecánica (MM) se debe tener certeza en que los viales o jarros a emplear permanezcan sellados por un periodo igual o superior al que estarán sometidos los jarros en el molino planetario, es decir, si la MM tomará 20 horas los jarros deben permanecer sellados como mínimo 30 horas. Estas 10 horas adicionales, son debidas a que por cada hora de molienda se deja el molino planetario media en reposo.

#### Paso 1: Preparación de los jarros:

Garantizar que los jarros permanecieran sellados y que no existieran fugas que permitieran el ingreso de oxígeno dentro de los jarros, fue necesario desarrollar un montaje el cual permitió extraer el oxígeno del interior de cada jarro y ser sustituido por Ar (presurización con Ar), el montaje experimental se enseña en la Fig. 21. dicho montaje consta de un barómetro, una bomba mecánica para hacer vacío, una línea de gas Ar (color azul) y una segunda línea que va conectada a la bomba mecánica (bm) para extraer el oxígeno. Los tiempos de molienda utilizados para homogenizar fases y reducir tamaños de partículas en cada sistema de aleaciones FeMB, fueron entre 36-60 horas. Debido a esto, los jarros fueron dejados en atmosfera de Ar durante aproximadamente una semana con el fin de garantizar que en el momento de la molienda no ingresara oxígeno en los jarros y se generaran óxidos en las muestras.

En la presurización de cada jarro, la bomba mecánica nos permitía llegar hasta ~400 mTorr y luego por medio del flujo de Ar subíamos la presión hasta ~980 mTorr (ver-Fig. 21).



**Fig.21** Montaje experimental para el proceso de presurización de los jarros una vez los polvos de las aleaciones FeMB se han ingresado, los rótulos son para indicar: (1) los jarros, (2) línea de vacío que conecta los jarros y con la bomba mecánica (3) línea de gases (Ar-color azul) para presurización de los jarros (4) bomba mecánica (5 y 6) válvulas y (7) barómetro.

Una vez los jarros se encuentran presurizados, estos son transportados al molino planetario que se muestra en la Fig. 22 en el cual se realiza el proceso de MM a baja energía.



**Fig.22** Molino planetario Fritsch Pulverisette empleado para procesos de MM a bajas energías (~400 rpm) (1) bandeja principal del molino, (2) porta jarros, (3) seguro, (4) panel de control, (5) y (6) tapa de seguridad

## **Paso 2: Proceso de reducción del tamaño de partículas**

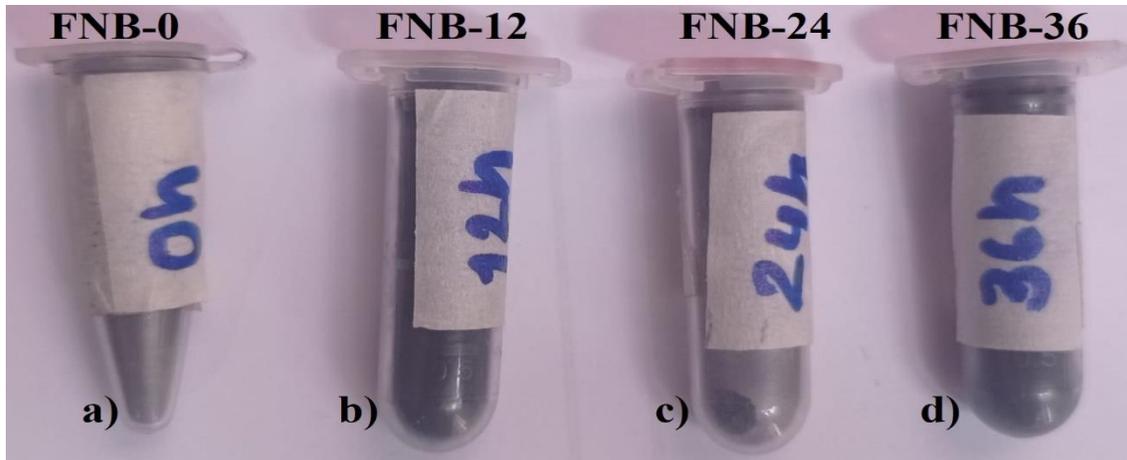
El proceso de fabricación de las nanoestructuras a partir del material que fue fundido, tal como se presentó en la Fig. 20, requiere la aplicación de dos procesos separados. El primer proceso es artesanal: este consiste en usar un set de limas diamantadas para extraer o fracturar los sistemas FeMB (las aleaciones que fueron procesadas y obtenidas en bloque previamente) y así obtener el material en polvo con tamaño variado. El segundo proceso es técnico, bastante empleado en la fabricación o reducción de tamaño de partícula, este es conocido con el nombre de molienda mecánica (MM). En este proceso se utilizó el molino planetario *Fritsch Pulverisette*.

**Primer proceso:** el set de limas diamantas se emplearon para la fractura de cada aleación hasta obtener ~ 4 g de polvo de cada aleación FeMB:

- ✓ ~ 4 g de aleación FeNiB (FNB)
- ✓ ~ 4 g de aleación FeCuB (FCB)
- ✓ ~ 4 g de aleación FeZrB (FZB)

**Segundo proceso:** los 4g pulverizados obtenidos de cada sistema FeMB en el proceso anterior, son introducidos en el molino *Fritsch Pulverisette* y luego son molidos a baja energía (250 rpm), en atmósfera de Ar. Los periodos seleccionados fueron 12, 24, 36, 48 y 60 horas en los sistemas de aleaciones FCB y FNB. Sin embargo, en los sistemas de aleaciones FZB sólo fueron necesarios emplear periodos entre 12-36 horas para el proceso de MM. Por cada hora de molienda se emplearon intervalos de 30 minutos de reposo. La relación masa-bola y masa-polvo fue de 20:1. La elección de las relaciones y los tiempos para la MM está fundamentada en el modelo de transferencia de energía del molino planetario de Maurice-Courtney y Burgio [81, 82].

En las Figs. 23-25 se enseñan los viales de los polvos de cada FeMB, con los rótulos para indicar el tiempo de MM desde 0-36 horas respectivamente.

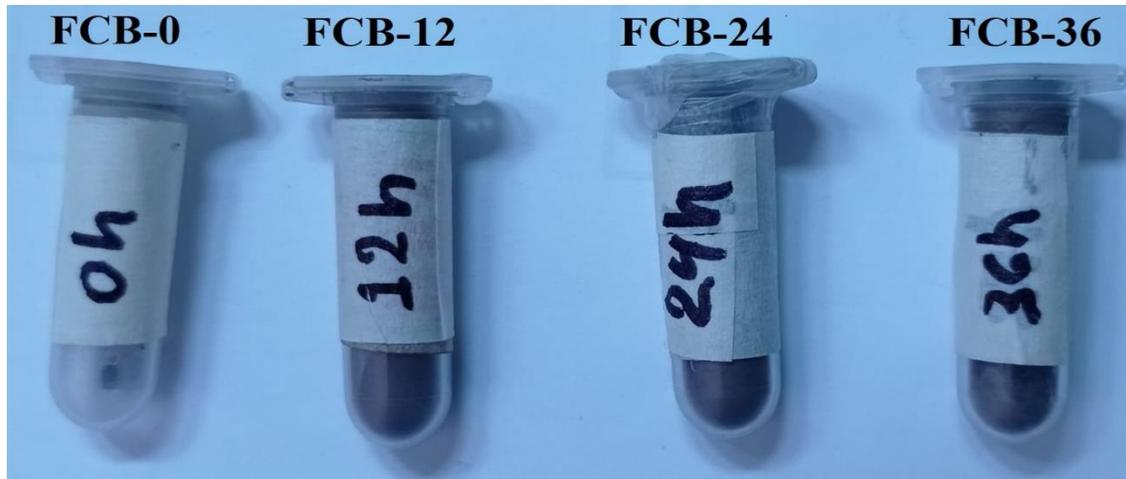


**Fig.23** viales de aleaciones en polvo  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  luego del proceso de MM. (a) Aleación inicial FNB-0, (b) aleación FNB-12, (c) aleación FNB-24 y (d) aleación FNB-36



**Viales aleación FeZrB en polvo**

**Fig.24** viales de aleaciones en polvo  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  luego del proceso de MM. (a) Aleación inicial FZB-0, (b) aleación, (b) aleación FZB-12, (c) aleación FZB-24 y (d) aleación FZB-36

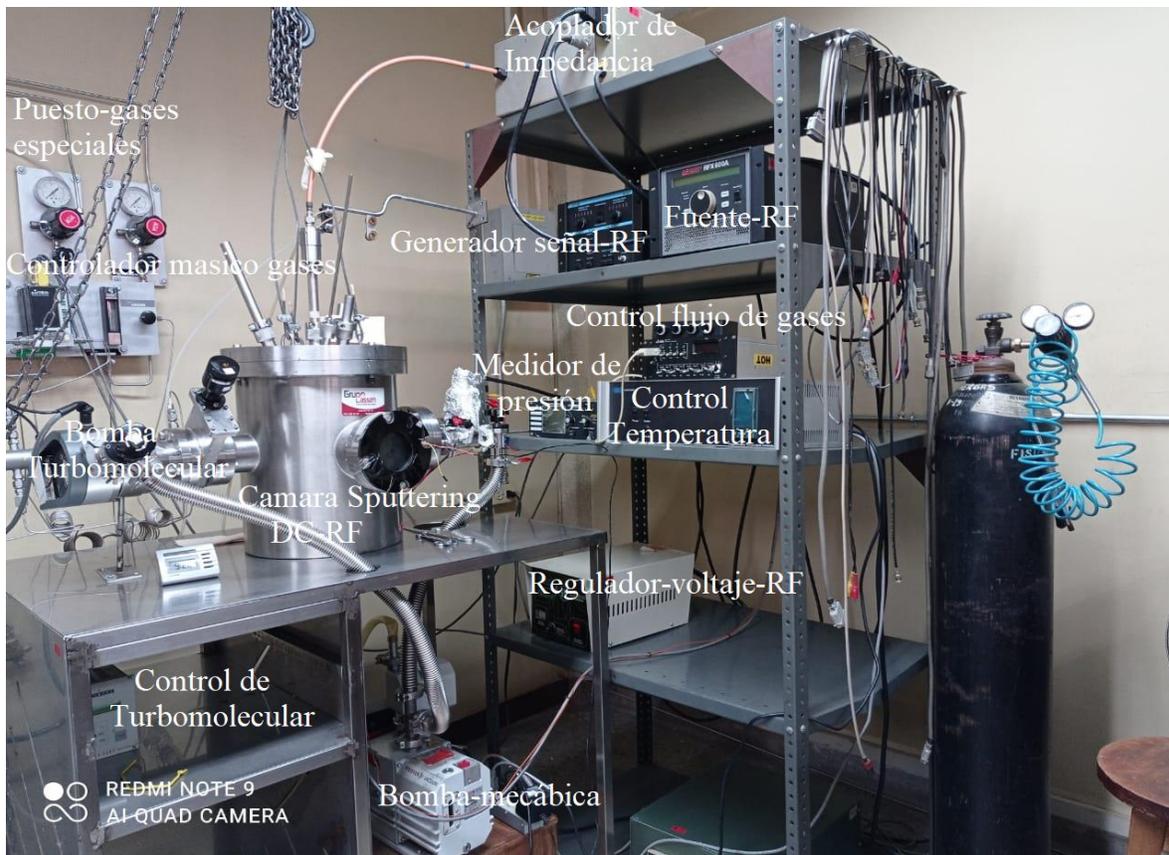


**Fig.25** viales de aleaciones en polvo  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  luego del proceso de MM. (a) Aleación inicial FCB-0, (b) aleación FCB-12, (c) aleación FCB-24 y (d) aleación FCB-36

### 3.3.3. Fabricación de películas delgadas de FeNiB por sputtering

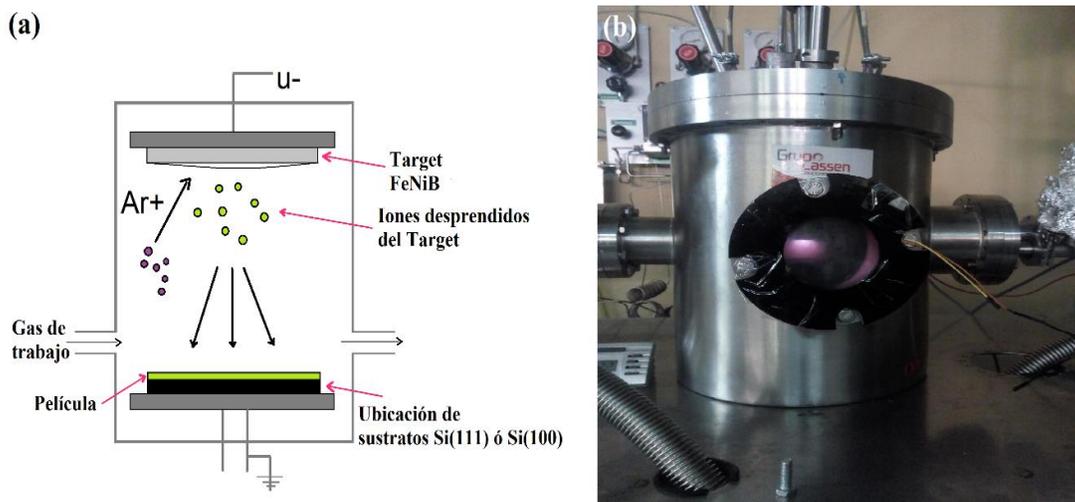
La deposición de películas delgadas por Sputtering es la técnica más utilizada actualmente con fines tecnológicos, como, por ejemplo: en aplicaciones de microelectrónica, telecomunicaciones, industria biomédica y ópticas, entre otras. Esta técnica permite la fabricación confiable y rápida a gran escala de capas delgadas y uniformes de alta calidad. La tasa de deposición puede ser controlada al cambiar la potencia aplicada y la presión del gas de proceso (principalmente Ar). Los imanes permanentes ayudan a la formación de plasma, esto al aumentar la vía efectiva de los electrones dentro del plasma. El uso de diferentes modos de funcionamiento, como la corriente continua (DC) y radiofrecuencia (RF), permiten un ajuste fino de la estructura de capas [83] [84]

La capacidad de pulverizar varios objetivos a la vez (co-bombardeo), así como de inyectar diferentes gases como  $\text{O}_2$  o  $\text{N}_2$  para bombardeo reactivo, permite la creación de una amplia gama de aleaciones, compuestos y laminados. El sistema de pulverización catódica-Sputtering (DC-FR) cuenta con tres cañones y un solo horno, en el cañón se ubica el target de cada sistema a emplear. Este sistema es de alto vacío y alcanza presiones de  $\sim 10^{-6}$  Torr. Las películas que se obtuvieron en el sistema DC-RF se fabricaron en la Universidad de Antioquia (UdeA). En la Fig. 26 se enseña el sistema de Sputtering DC-RF empleado para la deposición de las películas delgadas.



**Fig. 26** Sistema-Sputtering DC-RF UdeA empleado en la fabricación de las películas delgadas ( $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}/\text{Si}(111)$  y  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}/\text{Si}(100)$ )

De acuerdo con el procedimiento descrito en el diagrama de flujo (Fig. 16) y los DF (Fig. 17) se fabricaron tres targets de aleaciones de FeMB ( $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ ,  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$ ,  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$ ). Las películas se depositaron sobre sustratos de silicio (Si) en las orientaciones Si(111) y Si(100). El proceso básico de pulverización DC-RF se muestra en la Fig. 27.



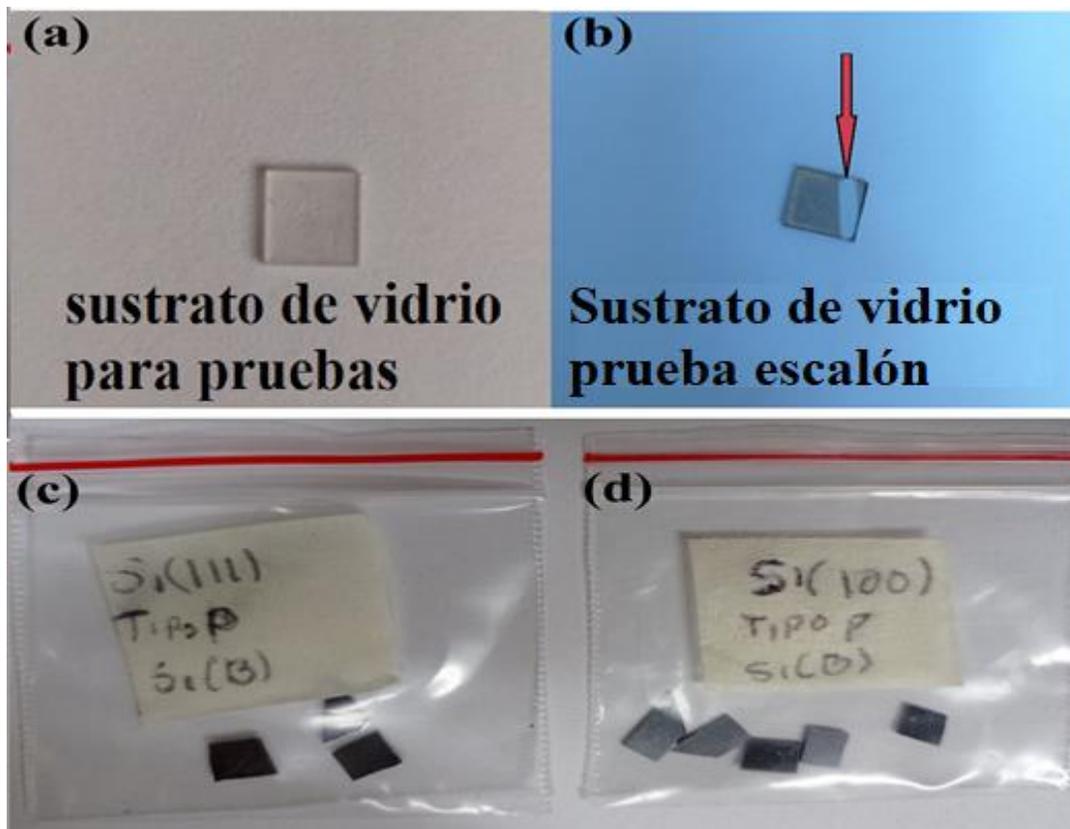
**Fig.27** (a) Esquema del sistema de pulverización RF-Sputtering utilizado en experimentos para la síntesis de las capas de aleaciones FeMB. El gas Ar se ioniza por una gran diferencia de potencial, luego estos iones se

aceleran hacia el objetivo. Después del impacto, los átomos objetivo se liberan y viajan al sustrato de silicio (Si), donde forman capas de átomos generando la capa delgada. (b) cámara RF UdeA (Elaboración propia basado en [84])

Los parámetros importantes para la deposición de películas delgadas son:

- 1- Distancia Blanco-Sustrato
- 2- Temperatura del horno
- 3- Presión interna de la cámara en el momento de la deposición
- 4- Potencia entrada
- 5- Potencia reflejada
- 6- Gas de trabajo
- 7- Tiempo de crecimiento
- 8- Flujo de gas de argón SCCM
- 9- Rata de deposición por minutos

La Fig. 28 (a) es una fotografía del sustrato de vidrio que fue empleado para realizar diferentes pruebas antes del crecimiento de las películas delgadas, spot y tasas de crecimiento y espesores, en la Fig. 28 (b) se enseña el sustrato de vidrio con una deposición de 4h a 400°C para una prueba de espesor (escalón), (c) sustratos de Si con orientación (111) y (d) sustrato de Si con orientación (100), las dimensiones de los sustratos fueron de un área superficial de 25 mm<sup>2</sup> (5 mm largo, ~5 mm ancho).



**Fig. 28** Sustratos empleados para la deposición de películas delgadas a partir del target  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ , (a) sustrato vidrio, (b) sustrato de prueba (vidrio) para calcular el spot del target y así saber cuál es la mejor ubicación para los sustratos de silicio que se emplearon en el crecimiento de las películas. La mancha oscura es la película y la frontera (mancha en blanco) indicada con la flecha es el escalón que se creó al cubrir el sustrato

de vidrio para medir el espesor durante el tiempo de deposición (2 horas) de la película, (c) sustratos de silicio con orientación (111) y (d) sustratos de silicio con orientación (100)

La Fig. 29 es una fotografía del set de las películas crecidas en ambos sustratos (Si(111) y Si(100)) con diferentes tiempos y temperaturas al momento de la deposición.



**Fig. 29** películas FeNiB/Si(111) y FeNiB/Si(100) con tiempos de crecimiento desde 2 a 4 horas

## CAPTITULO 4: ALEACIONES EN BLOQUE

---

### SINTESIS DE ALEACIONES FeMB (M = Ni, Cu, Zr) POR FUNDICIÓN

En este capítulo se realiza un análisis detallado de los resultados obtenidos a partir del proceso de fundición, empleando un horno de inducción eléctrico en la producción de aleaciones madre FeMB (M = Ni, Cu, Zr). En los sistemas FeMB se realiza un estudio morfológico, estructural y composicional al variar el metal de transición M y las concentraciones del Fe con pequeñas adicciones de B. Iniciaremos con la descripción de los resultados obtenidos a partir de los diagramas de fase (DF) que fueron simulados empleando el software termoquímico FactSage [85] para la fabricación de aleaciones FeMB. Después se hace un análisis de los resultados obtenidos en la caracterización morfológica y estructural de cada sistema. Luego se presentan y analizan los resultados de la caracterización de las nanoestructuras obtenidas a partir de aleaciones madre FeMB y, finalmente, terminaremos discutiendo los análisis de los resultados en sistemas FeNiB depositados sobre silicio con las orientaciones Si(111) y Si(100).

### OBTENCIÓN DE ALEACIONES FeMB (M = Ni, Cu, Zr) POR FUNDICION

En el capítulo anterior se hizo una descripción detallada del proceso de fundición de las aleaciones FeMB. Tal como se describió en la Fig. 9, lo primero que se debe tener listo para iniciar con cualquier proceso de fundición es lo siguiente: los precursores deben estar en una mezcla homogénea y compacta (pellets de cada sistema a fabricar FeMB), además del diagrama de fase (DF). El DF es de gran importancia dado que nos permitirá saber de forma anticipada, la temperatura necesaria para alcanzar la fusión de los pellets y, sobre todo, si el horno que estamos utilizando puede alcanzar la temperatura deseada. En la Fig. 17 se enseña el DF del sistema FeCuB, así como la temperatura que fue empleada al fundir los pellets ~1500 °C.

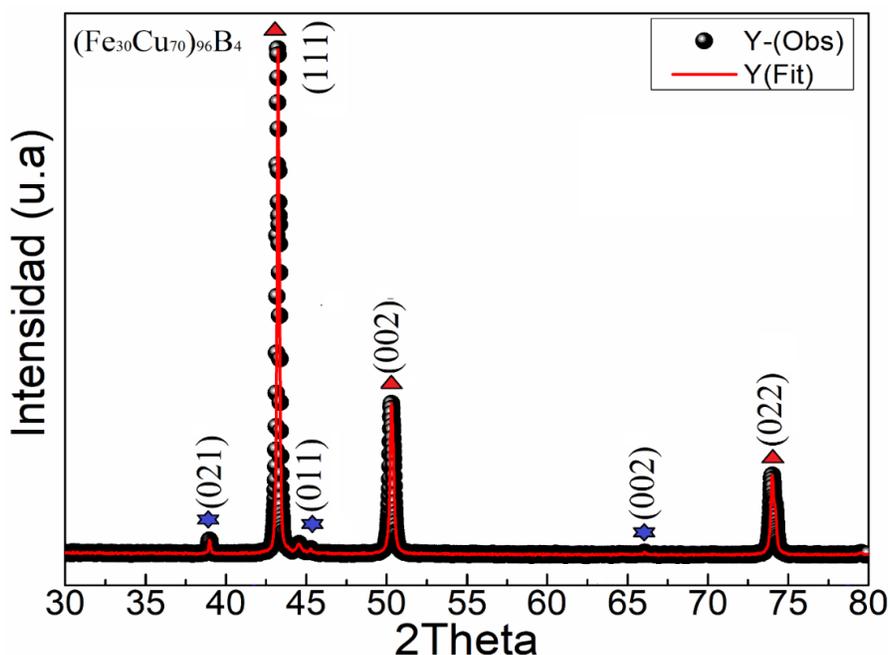
### ALEACIÓN (Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub> (FeCuB)

Los sistemas de aleaciones Cu-Fe son bien conocido como sistemas peritéticos. Estos exhiben una brecha de miscibilidad que es metaestable en el estado líquido subenfriado [86]. Cuando un líquido monofásico está subenfriado en la brecha de miscibilidad, se separa en dos líquidos: uno rico en Cu (L1) y el otro rico en Fe (L2). En el diagrama de fase FeCuB que se enseñó en la Fig. 17, la composición estequiométrica (Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub> corresponde a la región hipoperitética indicada con la flecha de color rojo. En condiciones de equilibrio, una vez que se inicia la nucleación, las dendritas  $\gamma$ -Fe solidifican como la fase primaria, generando una leve liberación de calor latente con el cual se inicia la cristalización y formación de las fronteras de grano. Después, con un enfriamiento adicional, se produce una reacción peritética, es decir,  $\gamma$ -Fe + L  $\rightarrow$   $\epsilon$ -Cu, ver el DF correspondiente a la aleación FeCuB [86, 87]

### Análisis estructural por difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones DRX de la aleación madre (Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub> (FeCuB) en bloque, que solidificaron por enfriamiento natural, revelaron la presencia de dos fases diferentes, como se muestra en la Fig. 30. Estas fases corresponden a una solución sólida (FeCu) y una pequeña porción de (Fe<sub>2</sub>B), tal como se

predice en el DF. Sin embargo, no se evidenció la presencia de la tercera fase (bcc). Las reflexiones principales (111), (002), (022) están asociadas a la solución sólida FeCu, la cual posee una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc), con un grupo espacial Fm-3m. La segunda fase es Tetragonal (Tetr) y corresponde a una pequeña fase asociada al boruro de hierro (Fe<sub>2</sub>B), con reflexiones en (021), (022), (002). A partir del refinamiento Rietveld realizado con ayuda del software FullProf suite, se pudo determinar el porcentaje de cada fase, obteniendo un 82% en la fase fcc y un 18% para la fase Tetr. Los datos experimentales se presentan en círculos negros (Y-Obs) y los calculados (Y-Fit) en la línea roja.



**Fig. 30** DRX de aleación madre FeCuB obtenida por fundición, el símbolo en triángulo corresponde a la fase fcc con un 82%, mientras que el símbolo en estrella corresponde a la pequeña segregación la fase Tetr con un 18%

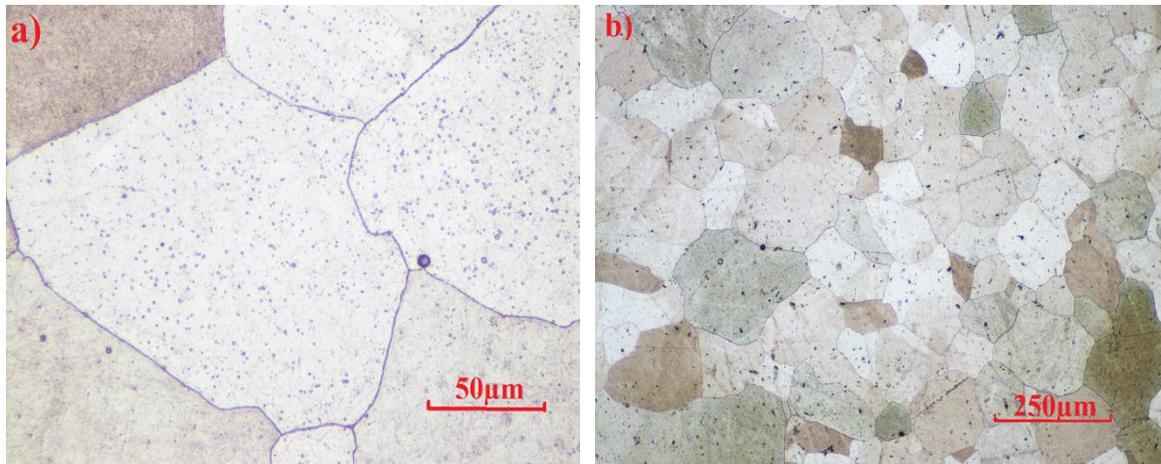
Los resultados de los DRX se encuentran resumidos en la Tabla 7. Allí se indican los parámetros de red ( $a$ ) asociados a ambas fases (fcc, Tetr), el ancho a la altura media (FWHM), planos de reflexión, posiciones y las distancias de red ( $d$ ).

**Tabla 7** Parámetros de red del patrón de difracción de rayos-x, aleación madre FeCuB en bloque, los símbolos en asterisco corresponden a la fase fcc y aquellos en círculo a la pequeña segregación de la fase Tetr

Fase	$a$ (nm)	$d$ (nm)	Reflexiones	Pos. (2 $\theta$ )	FWHM
fcc	0.3621	0.231	(111) (002) (022)	43.26, 50.33 74.06	0.12, 0.178 0.222
Tetr	0.286	0.208	(021) (011) (002)	38.9, 44.6, 66.1	0.117, 0.115, 0.144

## Analisis Metalografico

El análisis de cada microestructura ayudó a determinar que el procesado de las aleaciones fue realizado correctamente. En la Fig. 31 se presentan dos micrografías ópticas con aumentos de 50 $\mu\text{m}$  y 250  $\mu\text{m}$  respectivamente. A partir de estas micrografías se identifica una segregación del precursor mayoritario (Cu) en la superficie de la aleación madre (solidificación dendrítica-ver ramificaciones en los SEM-Fig. 32). Se evidencia la presencia de dos fases como resultado de la poca miscibilidad del Fe en la matriz del Cu, al igual que la formación de límites y fronteras de granos, morfología y tamaños de granos del sistema FeCuB. Además, en las micrografías, se ve claramente que el sistema presenta una morfología superficial homogénea en todas las direcciones, con formación de granos en toda la superficie del material fundido. Estos granos son característicos de aleaciones FeCu [87, 88, 89, 90, 91], cuyos bordes están bien definidos y con morfología equiaxial. 50 $\mu\text{m}$



**Fig.31** micrografías ópticas aleación madre (Fe30Cu70)96B4 (a) aumentada a 50x y (b) aumentada a 250x

En este tipo de solidificación es posible determinar el tamaño de grano promedio ( $dp$ ) usando la norma estándar ASTM E112 [92, 93]. Para tener buena estadística en la determinación del valor  $dp$  se realizó un conteo de 140 granos, obteniendo para un  $dp = 135.1\mu\text{m}$  y el porcentaje de exactitud relativa (%RA) en el conteo de los granos fue igual a 0.0515. Este %RA se encuentra dentro del error que establece la norma ASTM E112 [88].

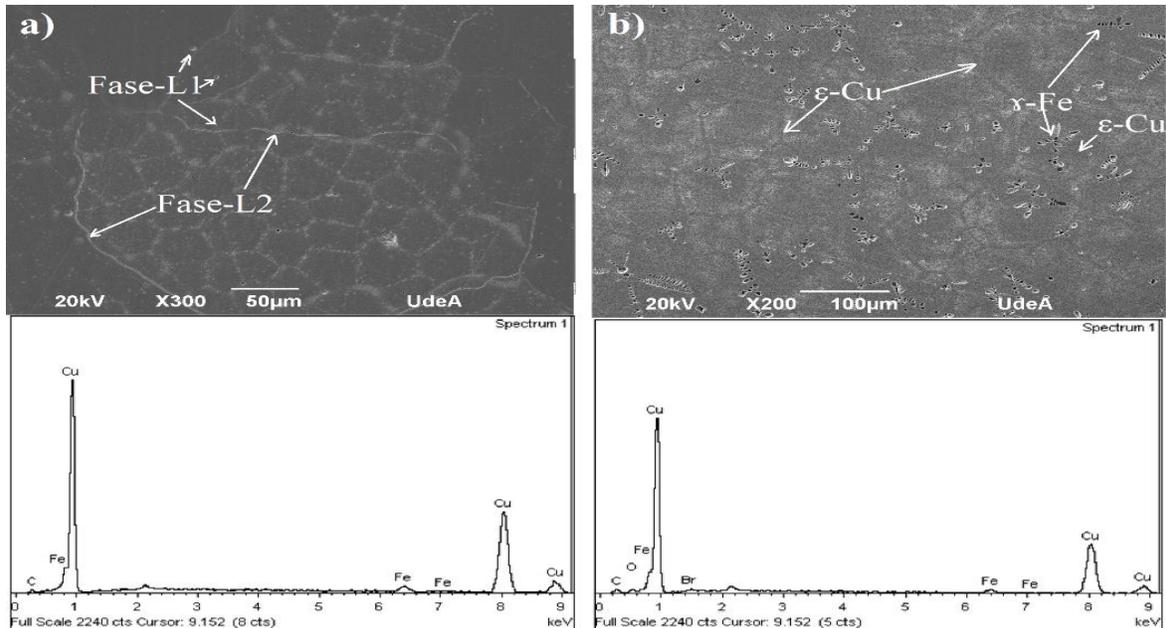
## Dureza

Se midió la microdureza Vickers ( $H_{v100}$ ) en 4 regiones distintas por cada cara del material en bloque fundido FeCuB empleando los criterios de la norma ASTM E-384 [92]. Se aplicó una carga de 100g por un periodo de 15s. La microdureza promedio fue de  $\sim 70 H_{v100} \mu\text{m}$  y una desviación estándar de  $2.45 H_{v100} \mu\text{m}$ .

## Análisis morfológico y composicional por SEM-EDS y WXRf

A partir de las imágenes metalográficas (Fig. 31 a y b) y los resultados por SEM-EDS que se presentan en la Fig. 32, es posible confirmar que la microestructura de las aleaciones FeCuB presenta distribuciones de grano equiaxial y una estructura típica con dendritas propias del elemento Fe. La composición química en las regiones dendríticas rica en Fe es denominada fase  $L_1$ , mientras que las regiones con granos regulares contienen mucho más Cu que las regiones donde se presentaron las dendritas, es decir, fase  $L_2$  (regiones ricas en Cu). La formación de estas estructuras depende de la velocidad de enfriamiento y de la composición de la aleación que es rica en Cu. El espectro EDS en diferentes regiones de la superficie del sistema FeCuB confirmó efectivamente que el material fundido estaba enriquecido en cobre. En estado de equilibrio se observaron dendritas en la

microestructura solidificada en la aleación FeCuB, que contiene ~15.8 g de Cu y ~5.15 g de Fe. Las dendritas primarias fueron fcc (Fe, Cu) embebidas en la matriz fcc del Cu, algunas de las cuales se conectaron entre sí con finas estructuras ricas en Cu en diversas formas distribuidas aleatoriamente entre la fase metaestable ( $L_1 + L_2$ ) [101] tal como se aprecia en la Fig. 32(a) y 32(b). Los SEM-EDS de ambas caras del material fundido son presentados en la Fig. 32.



**Fig.32** SEM-EDS aleación madre FeCuB a) fronteras de grano fase-L2 y fase-L1 regiones ricas en Fe (formas circulares) y b) formación de límites de grano, dendritas asociadas a los precipitados del  $\gamma$ -Fe

La composición por fluorescencia de rayos-X por longitud de onda dispersiva (WDXRF), son relacionados en la Tabla 8, donde los porcentajes obtenidos se dan en gramos (wt%) para cada elemento (Fe, Cu).

**Tabla 8** WDXRF aleación FeCuB para ambas caras (C1, C2) del material fundido

Medición	wt %	Error Est.
Cu-C1	81	0.21
Fe-C1	19	0.19
Cu-C2	77	0.2
Fe-C2	23	0.17

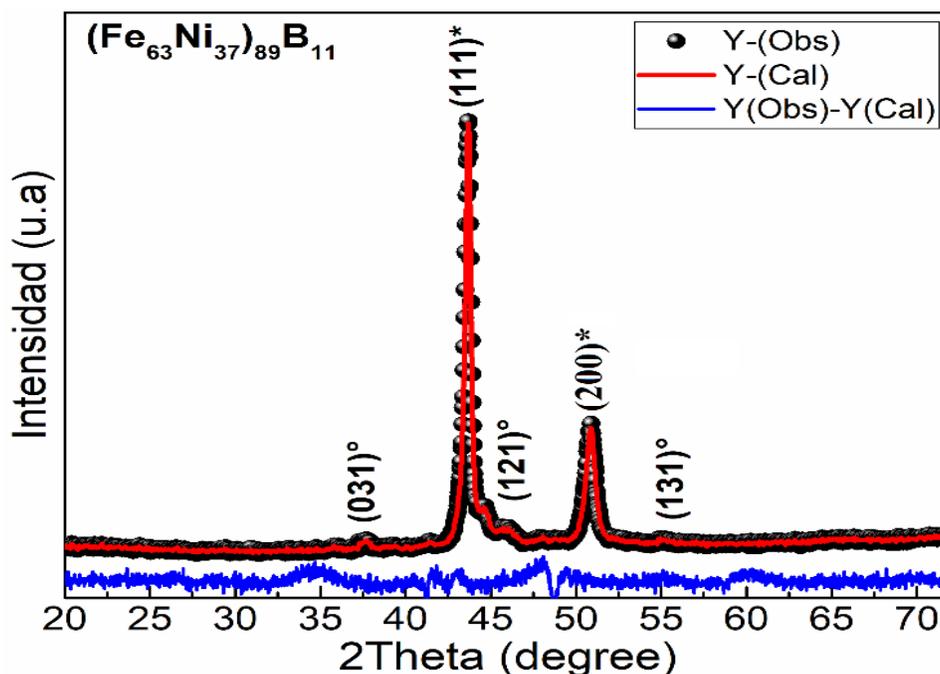
## ALEACIÓN $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ (FeNiB)

Según el DF presentado en la Fig. 18, las fases presentes en este sistema de equilibrio Fe-Ni-B son: (1) región líquida (el líquido, L1); (2) una región líquida más una la solución sólida fcc ( $L_2 + \text{fcc}$ ) a alta temperatura; (3) la solución sólida ( $\gamma$ -Fe, Ni) con estructura fcc, que se extiende por todo el rango de composiciones por debajo de los 1200°C que forma un campo bifásico muy estrecho con el L2; (4) solución sólida bcc ( $\alpha$ -Fe) a baja temperatura entre (900-300)°C y (5) el compuesto intermetálico  $\text{FeNi}_3$  de estructura fcc que es nuestra región de interés, debido a la composición estequiométrica del sistema  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  (FeNiB) [94, 95]. Diferentes autores se han interesado en este sistema

intermetálico debido a sus propiedades magnéticas, resistencia eléctrica y la dureza con el tratamiento térmico de las aleaciones que mostraban la fase FeNi<sub>3</sub> [96, 97, 98, 99, 100, 101].

### Análisis estructural por Difracción de rayos-X (DRX)

El patrón de difracción de rayos-x (DRX) para la aleación madre FeNiB en bloque, se presenta en la Fig. 33. Al igual que en el caso anterior en la aleación FeCuB, los valores experimentales corresponden a los círculos negros (Y-Obs) y los calculados (Y-Fit) línea roja. A partir del patrón DRX, se observa que el sistema cristaliza a una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), tal como se predijo en el DF con grupo espacial Fm-3m y parámetro de red  $a = 0.358$  nm. Un análisis con el software HighScore Plus [102] permitió identificar las fases presentes en esta aleación. Dichas fases están asociadas a las cuatro reflexiones: Para la fase fcc se tienen las reflexiones (111), (200), mientras que en la fase Tetr se presentaron las reflexiones (031), (121) y (131).



**Fig. 33** DRX de aleación madre FeNiB obtenida por fundición, los símbolos hacen referencia a ambas fases estructurales (fcc, Tetr). El asterisco corresponde a la fase fcc con 82%, mientras que el círculo es para la pequeña segregación la fase Tetr con 8%

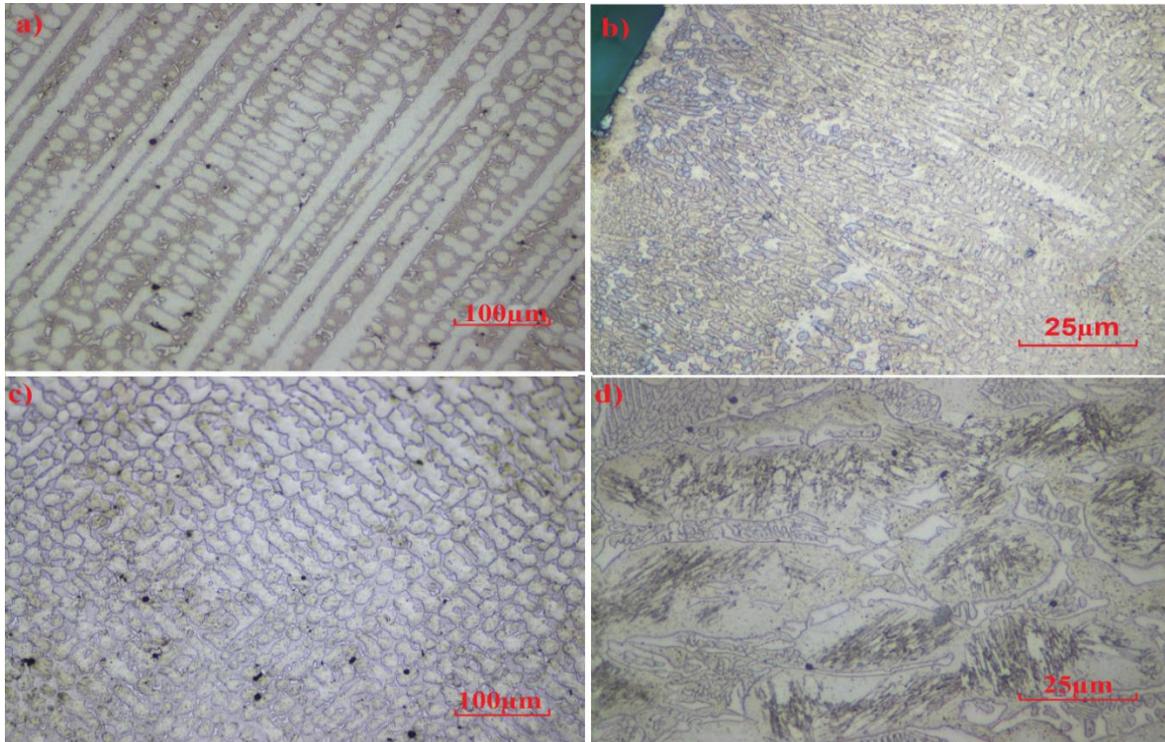
En la Tabla 9 se indica toda la información obtenida con el software *HighScore Plus* para el parámetro de red ( $a$ ), distancia de la red ( $d$ ) y el FWHM en cada reflexión.

**Tabla 9** parámetros de red y reflexiones aleación madre FeNiB en bloque, los símbolos en asterisco corresponden a la fase fcc y aquellos en círculo a la pequeña segregación de la fase Tetr

fases	$a$ (nm)	$d$ (nm)	Reflexiones	Pos. (2 $\theta$ )	FWHM
fcc	0.358	0.21, 0.17	(111) (200)	43.9, 51.2	0.41, 0.49
Tetr	0.512	0.25, 0.20, 0.16	(031) (121) (131)	35.3, 45.2, 56.5	0.26, 0.3, 0.31

### Análisis Metalográfico

Las micrografías de las aleaciones FeNiB envejecidas naturalmente, revelan una microestructura dendrítica con morfología mixta, regiones circulares y alargadas. Las dendritas primarias se originaron con crecimiento direccional hacia el centro de las muestras, debido a transferencia de calor (Fig. 34a y b). Basándonos en el DF, se realizó un tratamiento térmico de homogeneizado (TTH) con periodos de 2 y 4 horas a 1000°C en atmósfera de argón (Ar), para promover la formación de granos y una estructura equiaxial en toda la superficie de la matriz FeNiB. Sin embargo, la microestructura dendrítica se mantuvo y sólo pequeñas variaciones en la formación dendrítica fueron observadas en los sistemas con 2 y 4 horas de homogeneizado, con respecto al envejecimiento natural. Para tener una idea más clara de los resultados, en la Fig. 34, se enseñan las variaciones obtenidas con el tratamiento térmico aplicado.



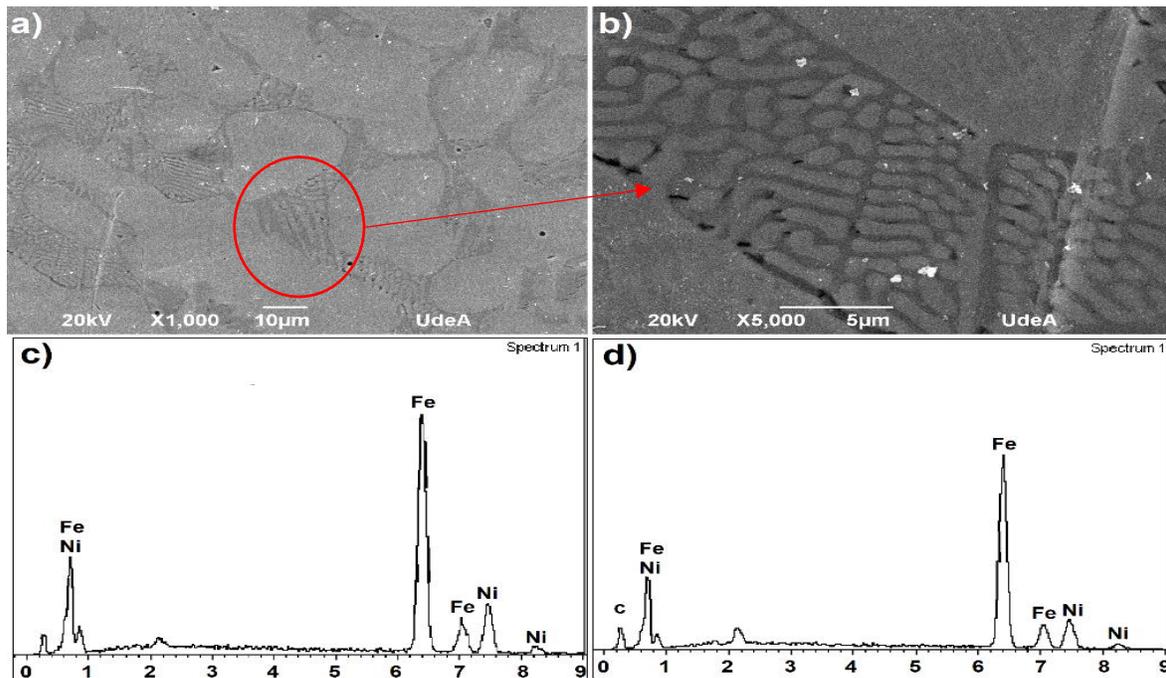
**Fig.34** Micrografías aleaciones FeNiB (a) y (b) envejecido natural con aumentos de 100 y 25  $\mu\text{m}$ , (c) muestra con TTH durante 2 a 1000°C (d) muestra con TTH durante 4 a 1000°C

Luego de 2 horas de TTH se observaron pequeñas zonas con formación de dendríticas-circulares y las dendritas en forma de ramificaciones alargadas se vieron disminuidas. Igualmente, pasadas 4 horas de tratamiento térmico, se mantuvo la microestructura dendrítica; sin embargo, se empezó a notar un leve aumento entre los espacios de las dendritas-circulares. Este comportamiento es típico en las aleaciones eutécticas ternarias  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ , donde las dendritas primarias y las estructuras eutécticas ocupan las microestructuras finales [103]. Es notorio que las dendritas que se produjeron con el envejecido natural eran de mayor tamaño que aquellas con TTH.

### **Análisis morfológico y composicional SEM-EDS y WDXRF**

Tomando en cuenta la información registrada a partir de las micrografías donde no hubo cambios significativos por medio de los TTH, que permitieran obtener formación de fronteras o límites de grano. Por tal motivo, el análisis SEM-EDS fue aplicado sólo en aquellas muestras con envejecimiento natural. La Fig. 35 presenta dos micrografías obtenidas por SEM. Este tipo de morfología dendrítica es característica en las aleaciones binarias de FeNi [103, 104]; sin embargo,

aquellas regiones entre las dendritas con forma de pequeños grupos (clústeres), soluciones solidas (regiones más claras-Reg1) y líquidas (regiones más oscuras-Reg2), se pueden atribuir al efecto del elemento boro (B) en la aleación madre FeNiB. Vale aclarar que la concentración del B en este sistema ~11% at. B. Debido a la morfología presentada en este sistema que se observó en Reg1 y Reg2, el análisis de composición elemental por EDS fue realizado en ambas regiones con el fin de tener la certeza que la composición de dichas regiones estaba conformada por los elementos que hacen parte del sistema FeNiB.



**Fig. 35** Imágenes SEM aleación FeNiB (a) muestra envejecida naturalmente con zonas de soluciones sólidas (Reg1) y pequeños clúster regiones claras-oscuras (circulo) (b) Reg2 ampliada a 5000x para los clústeres formados en la solidificación (c) y (d) EDS para Reg1 y Reg2.

La composición elemental registrada por los EDS fue confirmada al comparar los resultados obtenidos por WDXRF en ambas caras (C1, C2) de la moneda fundida de aleación FeNiB. La Tabla 10 resume la relación en porcentaje de peso wt% del Fe con respecto al Ni para el análisis por WDXRF.

**Tabla 10** WDXRF aleación FeNiB para las caras C1 y C2 del material fundido

Medición	wt %	Error Est.
Fe-C1	68.1	0.2
Ni-C1	31.89	0.2
Fe-C2	67.87	0.2
Ni-C2	32.1	0.3

## Dureza

Las pruebas de microdureza en Vickers ( $H_{V100}$ ) fueron hechas en 3 regiones distintas a lo largo de la superficie del bloque fundido. Al igual que en el sistema FeCuB se aplicó la misma carga de 100g por un

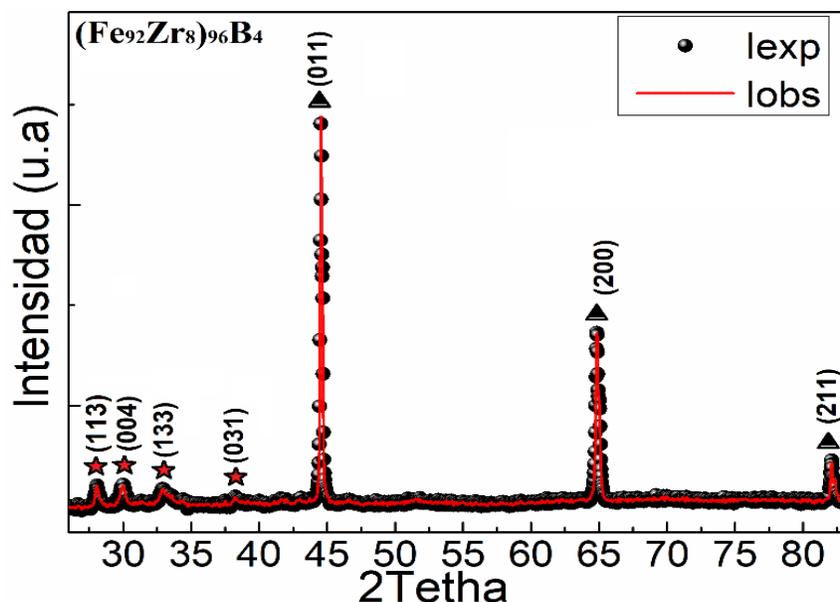
periodo de 15s. La microdureza promedio fue de 340.0  $\mu\text{m}$ , con una desviación estándar de 2.3  $\mu\text{m}$ . Es importante resaltar que las aleaciones FeNiB son aproximadamente 5 veces más duras que las aleaciones FeCuB.

### 3.5. ALEACIÓN $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$ (FeZrB)

Tanto el sistema binario FeZr como el ternario FeZrB poseen fases sólidas estables [20-21], conformadas así: cuatro soluciones sólidas bcc del Fe, una fcc de Fe, otra hcp perteneciente al Zr, y finalmente, una bcc del Zr. Además, también tiene cuatro compuestos intermetálicos  $\text{Fe}_4\text{Zr}$ , una fase C15 de Laves  $\text{Fe}_2\text{Zr}$ , los intermetálicos  $\text{FeZr}_2+\text{B}_2\text{Zr}$  y  $\text{FeZr}_3+\text{B}_2\text{Zr}$  (Fig. 34). La fase de C15 de Laves muestra un punto de fusión congruente y una región de homogeneidad extendida a altas temperaturas. Los compuestos  $\text{Fe}_4\text{Zr}$  y  $\text{FeZr}_2+\text{B}_2\text{Zr}$  se forman por reacciones peritéticas, mientras que  $\text{FeZr}_3+\text{B}_2\text{Zr}$  aparece como producto de una reacción peritectoide que cae muy cerca de la temperatura eutéctica (ver Fig. 19).

#### Análisis estructural por Difracción de rayos-X (DRX)

Para determinar la composición de las aleaciones madre  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  se realizaron experimentos de difracción de rayos-X (XRD), utilizando un Panalytical Empyrean serie 2 ( $\text{CuK}\alpha$  1.5405 Å). En la Fig. 36 se enseña el DRX del sistema FeZrB, donde se observa que la fase de cristalización primaria es de la fase  $\alpha$ -Fe y exhibe una estructura cristalina bcc, con parámetro de red de 0.287 nm, consistente con los reportados para  $\alpha$ -Fe puro (0.2864 nm). Puede indicar que algunos átomos del B se han incorporado en la red del  $\alpha$ -Fe para formar una solución sólida de  $\alpha$ -Fe (B) [105, 63]. La segunda fase que se formó después del proceso de fundición es el compuesto intermetálico  $\text{Fe}_4\text{Zr}$  que predice el DF.



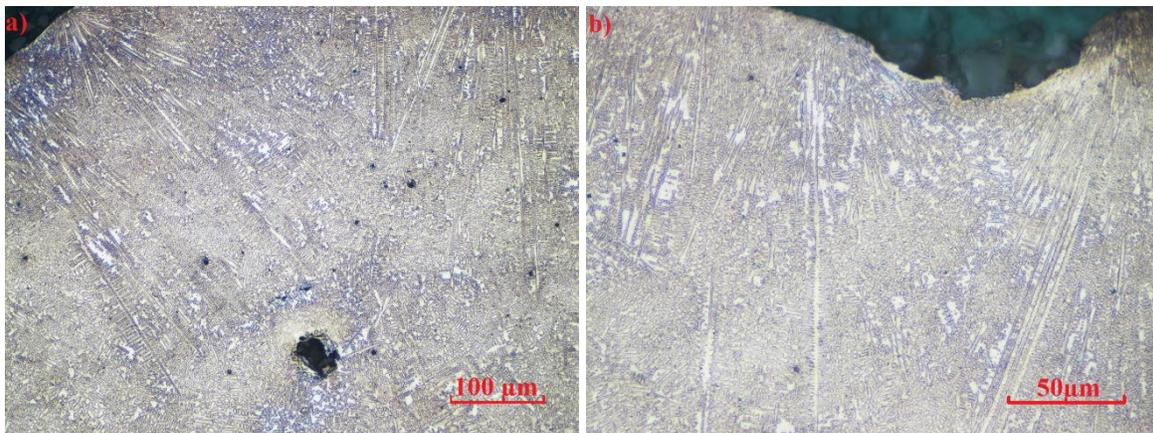
**Fig.36** DRX de aleación madre FeZrB en bloque obtenida por fundición, los símbolos hacen referencia a ambas fases estructurales (fcc, Tetr). El triángulo en negro corresponde al  $\alpha$ -Fe (bcc) con el 89% de la fase, mientras que las estrellas indican la fase Tetr que fue segregada con el 11%.

**Tabla 11** Parámetros de red y reflexiones aleaciones FeZrB

Aleación	a(nm)	d(nm)	Reflexiones	Pos. (2 $\theta$ )	FWHM
FeZrB	0.358	0.34	(011) (200) (211)	45.3, 65.6, 82.8	0.62, 0.41, 0.81
	0.512	0.29	(113) (004) (133) (031)	28.7, 30.8, 33.8, 39.02	0.52, 0.38, 0.93 0.49

## Analisis Metalografico

En la Fig. 37 (a) y (b) se presentan las imágenes de la microestructura de las muestras fundidas FeZrB, tomadas de la sección superficial del bloque recién fundido, estas revelan una microestructura con formación dendrítica que se extienden desde el borde de la muestra hacia el centro de la superficie (regiones brillantes que se distribuyen homogéneamente por toda la muestra con dimensiones variadas), incrustada en una matriz eutéctica. La composición del eutéctico binario (9.5 at. % Zr) está de acuerdo con el diagrama de fases propuesto por Stein et al., [106] (9.8% at. Zr).



**Fig.37** micrografías aleaciones FeZrB (a) envejecido natural con aumentos de 100  $\mu\text{m}$ , (b) envejecida naturalmente con aumentos 50  $\mu\text{m}$ .

## CAPITULO 5: ALEACIONES EN POLVO

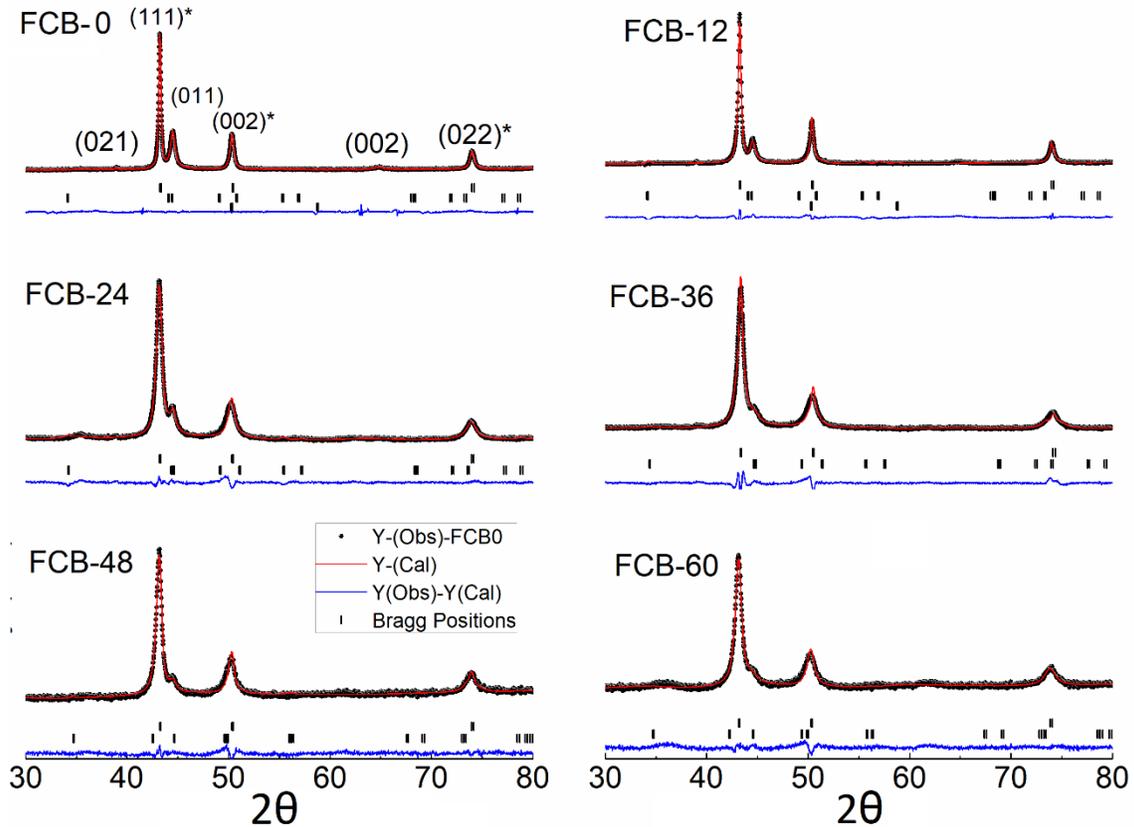
---

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN ALEACIONES EN POLVO FeMB

Este capítulo está centrado en toda la caracterización estructural, morfológica y magnéticas de las nanoestructuras de aleaciones FeMB que fueron obtenidos a partir del proceso de molienda mecánica. Todas las técnicas experimentales que se emplearon tienen el propósito de observar y analizar la evolución de tamaños de partícula, de cristalito, morfología y propiedades magnéticas de cada una de las aleaciones después de ser sometidas a tiempos prolongados de molienda mecánica en el molino Fritsch

#### **Nanoestructuras de FeMB (M = Cu, Ni, Zr) por Molienda Mecánica Análisis estructural por difracción de rayos-X (DRX) de aleaciones (Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub> (FCB)**

En la Fig. 38 se presenta los patrones DRX de las aleaciones en polvo (Fe<sub>30</sub>Cu<sub>70</sub>)<sub>96</sub>B<sub>4</sub> (FCB). Por medio del método de refinamiento Rietveld, se ajustaron los patrones DRX con una fase sólida de CuFe, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc) y un grupo espacial Fm-3m. No se observaron picos relacionados con la formación de óxidos. Se observa la presencia de un pequeño pico relacionado con la fase bcc-Fe (011), presente en la aleación inicial o primaria (FCB-0), el cual se reduce gradualmente a medida que aumentan los tiempos en la molienda (tm), como se evidencia en el recuadro ampliado de la Fig. 38. Después de 60 horas de molienda, de la molienda de este pico desaparece en su mayoría y solo queda el pico fcc-FCB (111), lo que sugiere que la incorporación de hierro en la red de fcc del cobre ocurre casi por completo, después de este período de molienda. Es notable que la posición del pico de difracción principal se desplaza hacia ángulos más inferiores de difracción menores y su intensidad disminuye gradualmente con el aumento en los tm. Este comportamiento se ve reflejado en los cambios de los parámetros de red (*a*) y del tamaño de los granos. Estos cambios son atribuidos a las diferencias locales de los parámetros de red del Cu y del Fe, así como también por los efectos de difusión durante el proceso de molienda. Además, se observó un ensanchamiento de los picos de difracción DRX, asociados el aumento en el tamaño del cristal y su tensión a nivel atómico [107, 108, 109].



**Fig.38** Patrones DRX de aleaciones FCB en función de los tiempos de molienda desde 0 a 60 h. Los puntos negros son los datos experimentales, la línea continua roja corresponde al ajuste Rietveld, la línea azul está asociada al valor residual. Las barras pequeñas verticales son las posiciones de Bragg para las fases encontradas. El recuadro aumentado muestra una parte del patrón de difracción de rayos X ( $\theta$ - $2\theta$ ) para todas las muestras que ilustra la evolución de las reflexiones en (111) y (011)

Por otro lado, los tamaños de cristalito ( $D$ ) y los efectos de microtensiones ( $\varepsilon$ ) en cada sistema FCB de 0 a 60 h, fueron estimados por medio de la ecuación de Scherrer y por el método de Williamson-Hall (WH), descritas por las ecuaciones 4.1 y 4.2.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl} \cos\theta} \quad (4.1)$$

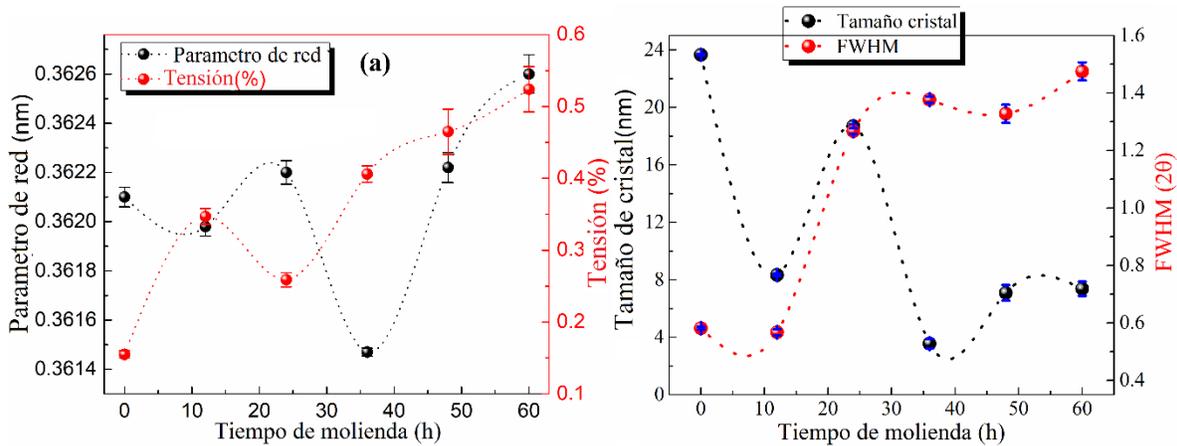
$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (4.2)$$

Donde  $D$  es el tamaño del cristalito,  $k$  es la constante de Scherrer,  $\lambda$  es la longitud de onda de radiación Cu- $k_{\alpha}$  y  $\varepsilon$  es la tensión microestructurales inducida en los polvos debido a la imperfección y distorsión de los cristales. ( $k = 0.94$ ;  $\lambda = 0.154 \text{ \AA}$ ;  $\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan\theta}$ ). La tabla 12 resume los resultados de los parametros estructurales de las aleaciones FCB [110].

**Tabla 12** datos obtenidos con Rievelt (parámetro de red, % fase), FWHM y formalismo WH ( $\epsilon$ , tamaño de cristal) aleaciones FCB 0 a 60 h

Aleación	$a$ (nm)	Pos. ( $2\theta$ )	FWHM ( $2\theta$ )	$d(\text{Å})$	Tamaño Cristalito, $D(\text{Å})$	$\epsilon(\%)$
FCB-0	0.3621	50.3	0.507	1.81	361	0.249
		74.0	0.582	1.27	412	0.155
FCB-12	0.3623	50.3	0.569	1.81	162	0.556
		74.0	0.567	1.27	184	0.347
FCB-24	0.3620	50.3	1.126	1.81	177	0.510
		73.9	1.267	1.27	247	0.259
FCB-36	0.3616	50.3	1.244	1.81	139	0.651
		73.9	1.377	1.28	157	0.406
FCB-48	0.3622	50.3	1.168	1.81	121	0.746
		73.9	1.327	1.28	138	0.465
FCB-60	0.3626	50.3	1.337	1.81	139	0.654
		74	1.475	1.28	122	0.524

La figura 39(a) muestra la evolución del parámetro red fcc-FCB con respecto a los diferentes tiempos de molienda (tm). Se observa una tendencia no monótona del parámetro de red, donde el aumento y la disminución a las 12 horas, se puede atribuir al hecho de que el FCB es un sistema metaestable. Es interesante notar que después de 36 horas el parámetro de red es del orden de 0.3614 nm, la cual puede estar relacionado con una fase rica en Cu. Así mismo, estos cambios en los valores de los parámetros de red pueden estar asociados con un aumento de los esfuerzos microestructurales durante el proceso de molienda y por la incorporación de los átomos de Fe en la estructura fcc-Cu (Fig. 39(a)). Sin embargo, los parámetros de red de los sistemas FCB están dentro del rango de valores reportados para aleaciones similares [111, 112]. El resultado anterior también se vio reflejado en la variación del volumen atómico de las aleaciones FCB en función del tiempo de molienda (Tabla 12). Es importante recordar que para una fase fcc de la composición de nuestras aleaciones, la variación promedio de la distancia atómica  $d$  y los volúmenes atómicos  $\Omega$ , está dada por la expresión: ( $\Omega = a^3/4 = d^3/\sqrt{2}$ ) [113]. Ahora, teniendo en cuenta que el volumen atómico de cobre fcc puro ( $11.81 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ ) [113] y comparándolo con nuestros resultados, se puede inferir que hay un ligero aumento en el volumen atómico de las aleaciones FCB, aproximadamente  $\sim 0.6\%$ . Esto implica que la molienda no afecta significativamente la estructura de la aleación. Por otro lado, según la Fig. 39(b), se produce una disminución gradual en el tamaño de los cristalitas después de 12 h de molienda, con un valor mínimo de  $\sim 12 \text{ nm}$  para 60 h. En la figura 39(b), también se muestra una correlación del tamaño de cristalitas con el ensanchamiento de los picos (FWHM) en la aleación FCB en el proceso de molienda.



**Fig.39** evolución del parámetro de red y tensiones microestructurales en función del tiempo de molida. (b) Evolución del tamaño del cristal y FWHM para  $2\theta = 74^\circ$  versus tiempo de molida-TM

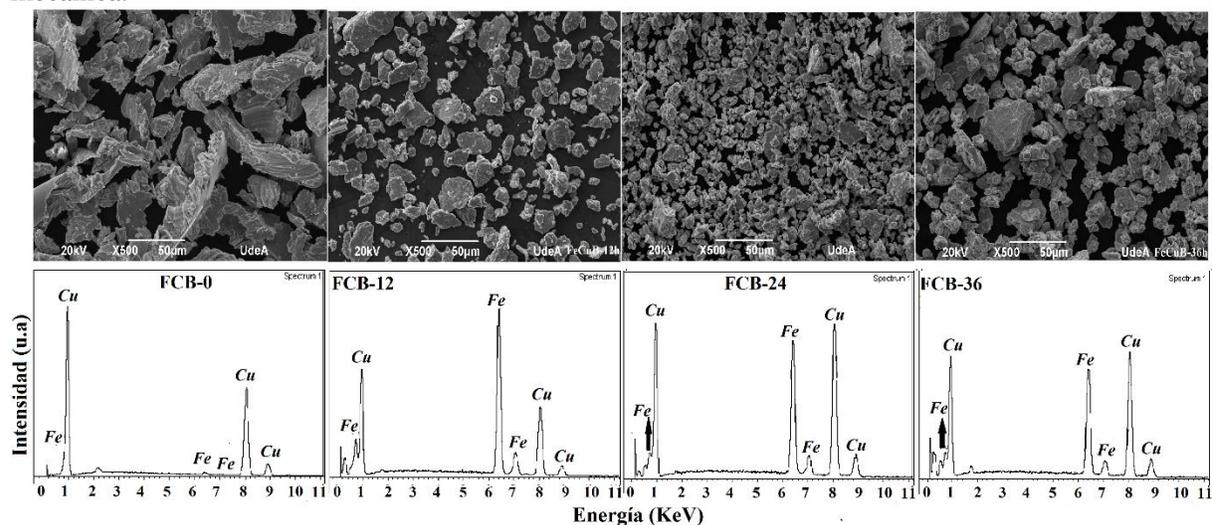
**Tabla 13** distancia atómica promedio (d) y volumen atómico para la aleación FCB

Aleación tiempo (h)	FCB-0	FCB-12	FCB-24	FCB-36
Distancia atómica promedio-d-(nm)	0.2562	0.2560	0.2562	0.2557
Volumen Atómico- $\Omega(\text{nm}^3)$	$11.86 \times 10^{-3}$	$11.85 \times 10^{-3}$	$11.88 \times 10^{-3}$	$11.80 \times 10^{-3}$

## Analisis morfológico y composicional por SEM-EDS/WXRF

En la Fig. 40 se muestran las micrografías SEM de las aleaciones FCB para los tm (0-60 horas). Se puede notar la presencia de morfologías diferentes en las diferentes etapas de molida. También, está claro que un aumento en los tm reduce el tamaño de las partículas en las aleaciones FCB, consistente con los resultados de XRD (Fig. 38). De estas micrografías se puede inferir que en las aleaciones iniciales, sin ser sometidas a proceso de molida, o sea, tiempo de molida de 0 h (FCB-0), presentan una morfología laminar. A las 12 h de molida, la morfología cambia, formado granos de diferentes tamaños. Sin embargo, para tiempos superiores a 12 h, se forman aglomeraciones de forma irregular y una amplia distribución de tamaño de grano, como es el caso de las aleaciones FCB-24 y FCB-36. Por otro lado, se realizó un analisis de la composición elemental de las aleaciones mediante EDS y WDXF, dichos valores se muestran en la Tabla 13. En todos los espectros EDS, solo contribuyen los picos asociados a los elementos de Fe y Cu. En cuanto a la presencia de boro (B), debido a su baja concentración en estas aleaciones y dado que la señal B (~0.185 keV) se encuentra dentro del límite de detección del sistemas EDS [109, 114], no se pudo detectar en los espectros ni en los datos obtenidos por WDXRF. En el difractograma EDS de FCB-0, las señales del Cu son más intensas que las provenientes del Fe, lo que indica la presencia de Fe en la superficie de la aleación. Esto se debe principalmente al hecho de que en los sistemas de FCB en bloque ( $\phi = \sim 50\text{mm}$ ,  $h = 3\text{ mm}$  de espesor), tal como se obtienen en el proceso de fundición, el Cu se segrega en la superficie, mientras que el Fe está más concentrado en el interior de la aleación, los resultados correspondientes del EDS arrojaron un 78.7% at. Cu y 22.3% at. Fe [115]. Sin embargo, una vez sometida a los procesos de molida mecánica, a medida que aumenta el tiempo de molida, la señal de Cu se vuelve más intensa en comparación con la del Fe, alcanzando casi la misma intensidad para todos los tm. Esto confirma el efecto de la molida sobre la incorporación de los átomos de Fe en la

estructura fcc-Cu, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX. A diferencia del sistema en bloque, los resultados de EDS revelan que se puede lograr un alto grado de homogeneidad de la composición estequiométrica deseada ( $\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70}$ ) $_{96}\text{B}_4$ , con la ayuda de los procesos de molienda mecánica.



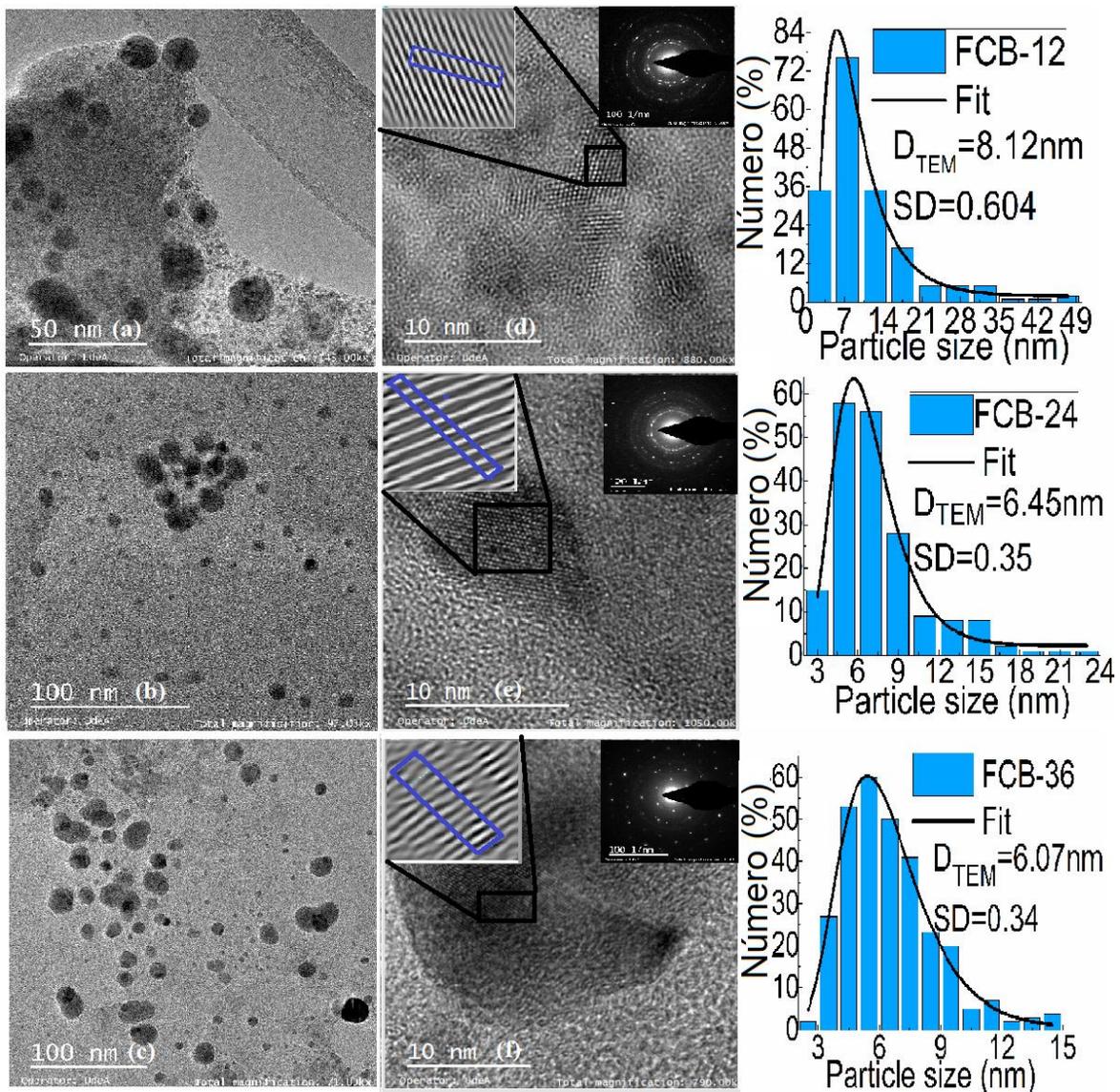
**Fig.40** Micrografías SEM y espectro EDS de polvos FCB para varios tm desde 0 a 36 h

**Tabla 14** estimación de las concentraciones de Fe y Cu en aleaciones FCB EDS

Elementos	FCB-0	FCB-12	FCB-24	FCB-36
Fe (% at.)	31	28	32	31
Cu (% at.)	69	72	68	69

### Analisis microestructural por microscopía eletronica de transmisión (TEM)

Para una exploración más detallada de la naturaleza microestructural en las aleaciones FCB, los tamaños de grano y la estructura cristalina, fueron analizadas mediante imágenes TEM. La Fig. 41 muestra las micrografías TEM de alta resolución de las aleaciones. Las inserciones en las Figs. 41(a), b y c, muestran los histogramas de la distribución de tamaños de las nanopartículas para FCB-12, FCB-24 y FCB-36, respectivamente. Además, usando el software Gatan microscopy suite [116], a partir de la curva de distribución de tamaños de partícula se estimaron los valores promedios de los tamaños de partícula, relacionados en la Tabla 15. Es interesante notar que después de 12 horas de molienda, se alcanza el tamaño promedio de una nanopartícula entre 6 y 8 nm. Además, la desviación estándar disminuye de 0.60 a 0.34 cuando el tiempo de molienda aumenta de 12 a 36 h. Los patrones de difracción de electrones del área seleccionada (SAED) revelan anillos de difracción concéntricos, similares para todas las muestras (recuadro Fig. 41(d) a 4(f)).



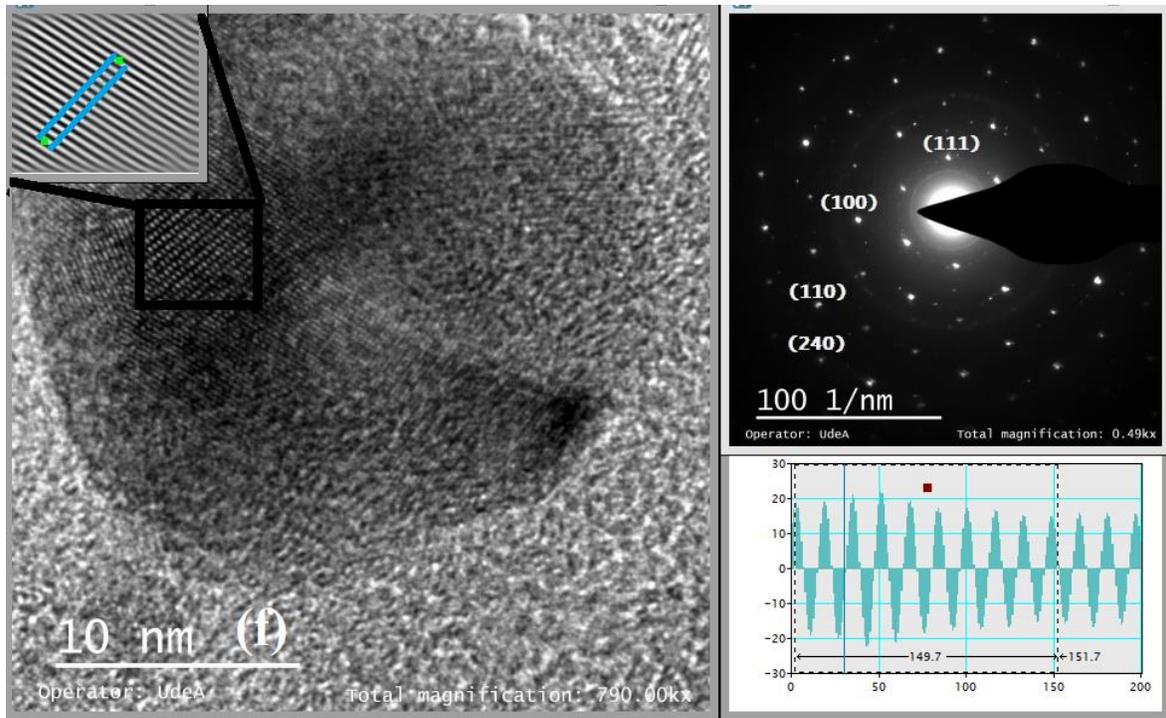
**Fig.41** (a) Imágenes TEM aleaciones en polvo FCB-12, (b) FCB-24, (c) FCB-36. Las imágenes d - f, indican las regiones de alta resolución donde se hicieron los análisis SAED (patrones de anillos), los recuadros muestran los patrones de difracción del área seleccionados de nanopartículas de FCB, finalmente, se muestra el tamaño de partícula promedio desde 12-36 horas

**Tabla 15** tamaños de partícula promedio aleaciones FCB de 0 a 36 h

Aleación	FCB-0	FCB-12	FCB-24	FCB-36
Tamaño de partícula promedio (nm) – TEM	--	8.1	6.5	6.1

La Fig. 42 es una ampliación de la Fig. 41 (f), en ella se muestra la imagen de alta resolución empleada para extraer el patrón de franjas (recuadro en gris), dichas franjas permiten conocer las distancias interplanares por medio del Software Gatan (recuadro verde). También se enseña el patrón de anillos SAED.

A partir del análisis de los patrones SAED se estimaron las distancias interplanares ( $d$ ) para las aleaciones, con un valor casi constante para todas ellas (ver-Tabla 16). Los resultados obtenidos a partir del análisis microestructural confirman la existencia de una única estructura cristalina de fcc-FCB, confirmando una vez más los resultados por DRX (presentados en la Fig.38).



**Fig. 42** Imagen TEM de alta resolución y patrón de anillos SAED de aleaciones FCB

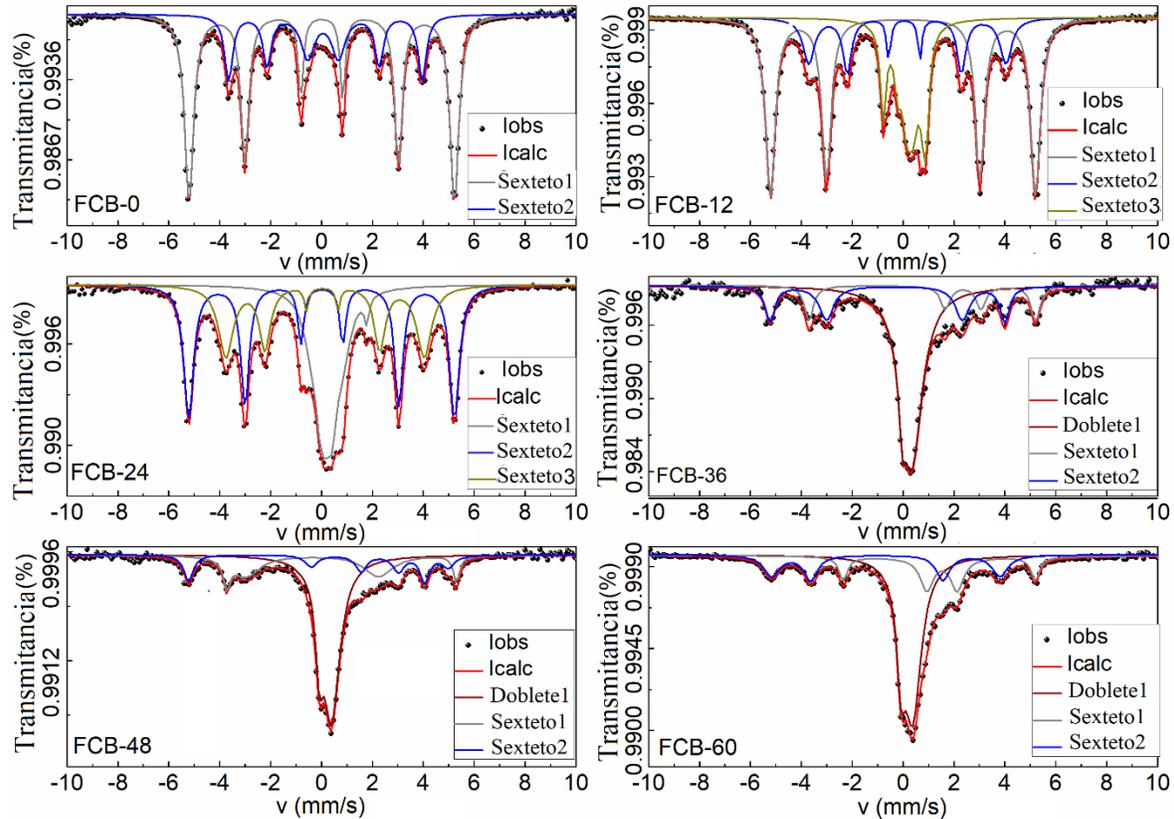
**Tabla 16** radios de los patrones SAED y distancias de la red cristalina de las aleaciones de polvo FCB-0 a FCB-36

Aleación tm (h)	$R_i$ (nm)	$d_{hkl}$ (nm)	Planos
FCB-0	62.4; 72.4; 101.7	2.1; 1.8; 10.9	(111) (100) (311)
FCB-12	53.1; 60.7; 71.7	2.4; 2.1; 1.8	(111) (022) (002)
FCB-24	53.1; 60.7; 71.7	2.4; 2.1; 1.8	(113) (224) (022)
FCB-36	63.1; 70.4; 102.6	2.1; 1.8; 1.3	(111) (100) (110)

## Análisis de propiedades magnéticas

### Resultados de análisis por espectroscopía de efecto Mössbauer

Con el fin de verificar el proceso de formación de la aleación en cada etapa de la aleación de molienda, principalmente el comportamiento de los átomos de Fe en estas aleaciones, se realizaron mediciones de espectroscopía de efecto Mössbauer (EM) a temperatura ambiente. El análisis de las fases para todas las muestras (0 a 60 horas de molienda), combinado con los parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer (EM), permiten investigar los efectos de la molienda mecánica en las propiedades estructurales y magnéticas. Es de conocimiento, que la fase de hierro presenta un espectro de seis líneas, mientras que para su fase paramagnética aparece un espectro con un doblete. Además, para los sistemas de nanopartículas puede surgir un doblete, incluso para la fase ferromagnética de hierro debido al efectos de superparamagnetismo [117]. Para el caso del presente estudio, los EM fueron medidos a temperatura ambiente y se ajustaron utilizando dos componentes principales (sextetos y dobletes), como se observa en la Fig. 43. Cabe señalar que EM para todas las muestras cambian al aumentar el tiempo de molienda. Provocando un ensanchamiento y una disminución de intensidad para los correspondientes picos de absorción.



**Fig.43** Espectros de Mössbauer registrados a temperatura ambiente en aleaciones en polvo FCB para tm desde 0 hasta 60 h

El modelo de ajuste empleado en FCB-0 consta de dos sextetos, mientras que para FCB-12 y FCB-24 se usaron tres sextetos. A partir de 36 horas de molienda (FCB-36-60), se utilizaron un doblete y dos sextetos. Los parámetros hiperfinos extraídos de los ajustes de cada EM, a saber, el campo hiperfino ( $B_{HF}$ ), desdoblamiento cuadrupolar (QS), desvío isomérico (IS) y la fracción relativa de Fe

( $\Gamma\%$ ), se presentan en la Tabla 17. Ninguno de los parámetros hiperfinos coincidió con la presencia de óxidos de hierro, lo cual nos permitió saber que la atmósfera de Ar utilizada durante los procesos de aleación evitó la presencia de oxígeno. El aumento de los  $t_m$  da lugar a un aumento en la población de cada doblete, correspondiente a la disminución del tamaño de partícula, lo que podría estar asociado a un comportamiento superparamagnético en las aleaciones FCB. Lo contrario ocurre con las fases del hierro alfa ( $\alpha$ -Fe) y del boruro de hierro ( $Fe_2B$ ), a medida que aumentan los  $t_m$ , las poblaciones para estas dos fases disminuyen. Este resultado es consistente con la evolución de la fracción de Fe presente en las aleaciones evidenciadas por DRX. En este caso se observa que la fase  $\alpha$ -Fe está presente en diferentes cantidades para las aleaciones FCB-0 a FCB-36 (pasando de una concentración de 68.6% al 15.6%), con valores de  $B_{HF}$  entre 32.3 y 33.3T (sexteto-1) [118]. Esto permite confirmar una vez más que los átomos de Fe se incorporan progresivamente a la estructura de la aleación FCB, como también se observó en los resultados de DRX y EDS. Otra fase que contiene Fe ordenada magnéticamente con menor  $B_{HF}$  que  $\alpha$ -Fe (23.6 a 28.7 T), está presente en todas las aleaciones de FCB (sexteto-2 y 3), permaneciendo casi con la misma concentración (~30%). Es posible que los átomos de Fe que se encuentran en esta fase tengan diferentes entornos locales debido a la inclusión de átomos de B y Cu en la red de fcc, lo que indica que el proceso de molienda favorece la homogeneización de la aleación FCB [119]. Además, también se puede notar la presencia de una fase Fe (FCB-12 y 24) con valores bajos de  $B_{HF}$  de 5 y 6 T, atribuida a la posible formación de una fase superparamagnética en FCB, ya que se produce una reducción del tamaño de partícula en estos  $t_m$ , como ya lo confirmaron los resultados TEM (Tabla 15). Además, el ensanchamiento observado en las líneas de absorción está asociado a una distribución de partículas pequeñas (sexteto-3). En cuanto a los dobletes con diferente desdoblamiento cuadrupolar, indica una asimetría en el entorno de los átomos de Fe [119] [120], atribuida a una fase FCB rica en Cu que es de tipo paramagnético [121].

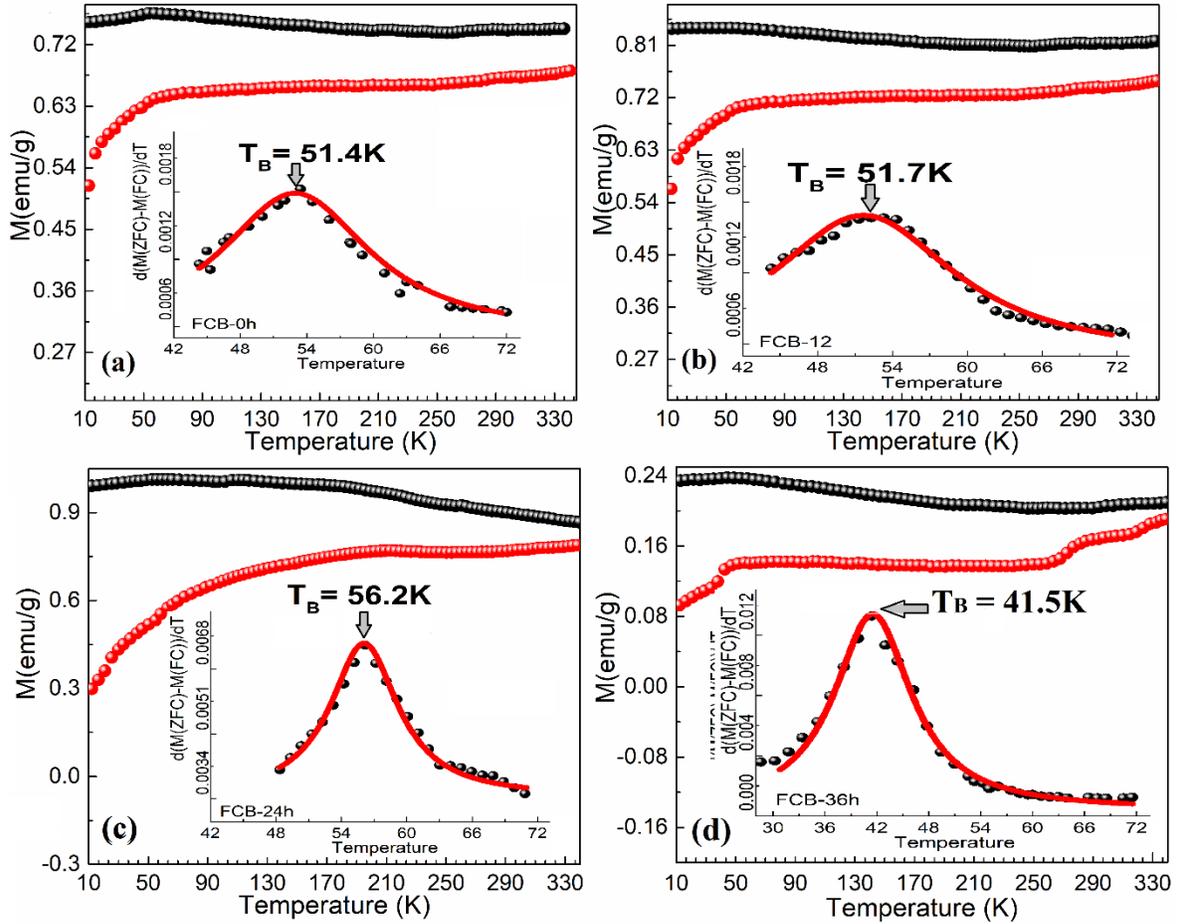
**Tabla 17** parámetros hiperfinos del análisis de los espectros de Mössbauer aleaciones FeCuB 0-60 h

Componente	$B_{HF}$ (T)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Fracción Relativa- (%)
<b>FCB-0</b>				
Sexteto-1	32.3	0.001	0.01	68.6
Sexteto-2	23.6	0.047	0.11	31.4
<b>FCB-12</b>				
Sexteto-1	32.3	-0.003	0.001	52.4
Sexteto-2	24.0	0.06	0.11	19.5
Sexteto-3	5.2	-0.10	0.17	28.1
<b>FCB-24</b>				
Sexteto-1	32.4	-0.006	0.54	40.6
Sexteto-2	24.2	0.05	0.09	28.2
Sexteto-3	5.8	0.30	0.54	31.2
<b>FCB-36</b>				
Doubleto-1	--	0.37	0.17	56.6
Sexteto-1	32.5	-0.03	0.01	15.6
Sexteto-2	24.1	0.20	-0.05	27.8
<b>FCB-48</b>				
Doublete-1	--	0.47	0.15	45.6
Sexteto-1	27.5	0.19	0.60	22.2
Sexteto-2	28.8	-0.91	0.31	32.2
<b>FCB-60</b>				
Doublete-1	--	0.45	0.15	51.8
Sexteto-1	23.4	-0.05	0.18	27.8
Sexteto-2	27.8	0.18	-0.85	20.4

Después de 36 horas de molienda, este doblete se mantiene en ~50%. Cabe mencionar que la presencia de esta fase paramagnética refleja el comportamiento magnético de nuestras aleaciones. Los parámetros hiperfinos del doblete debido a las aleaciones fcc-FCB son: ~ 0.15 mm/s para el desvío isomérico IS y ~ 0.45 mm/s en el desdoblamiento cuadrupolar QS, los cuales concuerdan bien con la literatura [118, 122].

## Resultados de análisis de magnetometría

En la Fig. 44 se muestran las curvas zero field cooling (ZFC) o *Enfriamiento sin campo* y field cooling (FC) o *Enfriamiento con campo*, para la magnetización  $M(T)$  dependientes de la temperatura, estas curvas fueron medidas a 100 Oe ( $H_{apl} = 100$  Oe, se lleva el sistema a 300 K, luego se lleva el sistema a la temperatura inicial 10 K y se inicia el barrido) en las aleaciones de polvo FCB-0 a FCB-36, en el rango de 10-350K. En todas las muestras, los valores de la magnetización de FC son superiores que los de ZFC. Esta diferencia entre ambas curvas indica la presencia de una fase ferromagnética (FM) en las aleaciones FCB, en todo el rango de temperatura que fue medido. También, se observa una disminución de la magnetización de FC al bajar la temperatura, lo que se atribuye a la presencia de fuertes interacciones magnéticas entre las nanopartículas de aleaciones FCB. Además, estas curvas no se cruzan en la región de temperatura de 10 a 350 K, lo que puede estar asociado a la formación de partículas aglomeradas e interacciones entre partículas a temperatura ambiente. Por otro lado, las curvas ZFC muestran una leve joroba a baja temperatura en la región ~40-75 K que podría corresponder a la llamada temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) donde los espines relacionados con las nanopartículas de los sistemas FCB se encuentran en un estado superparamagnético bloqueado. Tal comportamiento sugiere que la contribución de la fase superparamagnética es significativa. Previamente, el análisis de TEM reveló que prácticamente todas las aleaciones de FCB molidas tienen un tamaño nanométrico (ver Tabla 15). Por lo tanto, las muestras de FCB pueden tener un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. La distribución de  $T_B$  para las muestras de FCB se obtuvo mediante la derivada  $d(M_{ZFC}-M_{FC})/dT$ , donde  $M_{ZFC}$  y  $M_{FC}$  son la magnetización a ZFC y FC, respectivamente. En los recuadros de la Fig. 44(a)-(d) se observa un máximo en  $d(M_{ZFC}-M_{FC})/dT$  para todas las muestras, correspondiente a la  $T_B$  de las nanopartículas para las FCB. Los valores de  $T_B$  correspondientes se dan en la Tabla 18. Según los tamaños de partícula obtenidos por TEM, tienen una correspondencia directa con  $T_B$ , vale la pena notar que  $T_B$  se desplaza hacia bajas temperaturas para tamaños pequeños de partículas (recuadro de la Fig. 44).



**Fig.44** Curvas de magnetización en función de la temperatura para (a) FCB-0, (b) FCB-12, (c) FCB-24 y (d) aleaciones FCB-36 en condiciones de ZFC y FC, con campo aplicado externo de 100 Oe. El recuadro muestra  $d(M_{ZFC} - M_{FC})/dT$  vs.  $T$ . La línea continua es el ajuste para estimar la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , que se indica con la flecha

Suponiendo una forma esférica de las nanopartículas de FCB, la constante de anisotropía magnética efectiva  $K_{eff}$  se puede calcular utilizando la fórmula,  $K_{eff} = 25k_B T_B / V$ , donde  $T_B$  es la temperatura de bloqueo,  $V$  es el volumen de partículas y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Estimando el volumen de las nanopartículas en TEM, se calcularon las constantes de anisotropía efectiva ( $K_{eff}$ ) de las aleaciones FCB (Tabla 18). Estos valores están de acuerdo con los reportados en la literatura [123] [124]. Se debe tener en cuenta que los valores de  $K_{eff}$  tienen variaciones para diferentes tiempos de molienda atribuidos a cambios de tamaño de nanopartículas de FCB y efectos de anisotropía superficial.

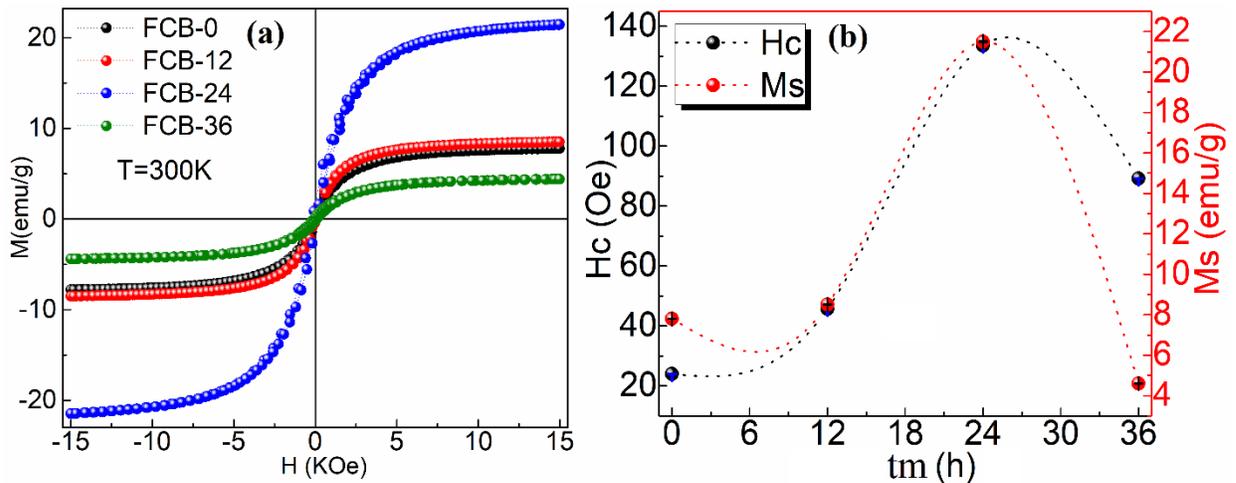
Por otra parte, con el fin de corroborar el carácter ferromagnético en las aleaciones FCB (0, 12, 24 y 36 h) se midieron curvas  $M$  vs  $H$  a temperatura ambiente (300 K). Estos ciclos de histéresis son consistentes con las curvas  $M(T)$  como se puede ver en la Fig. 45. Además, confirman que las aleaciones FCB son ferromagnéticas. Asimismo, todas las curvas de magnetización presentan una pequeña histéresis, logrando una saturación para  $H > 10$  kOe. La magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) y el campo coercitivo ( $H_C$ )<sup>2</sup> se determinaron ajustando las curvas usando la función de Langevin:

<sup>2</sup> Ver anexo al final de la tesis donde se presentan las variables que se pueden obtener a partir del ajuste empleando la Ec.4.3.

$$M(H, T) = \int_0^{\infty} \mu L(x) F(\mu) d\mu \quad 4.3$$

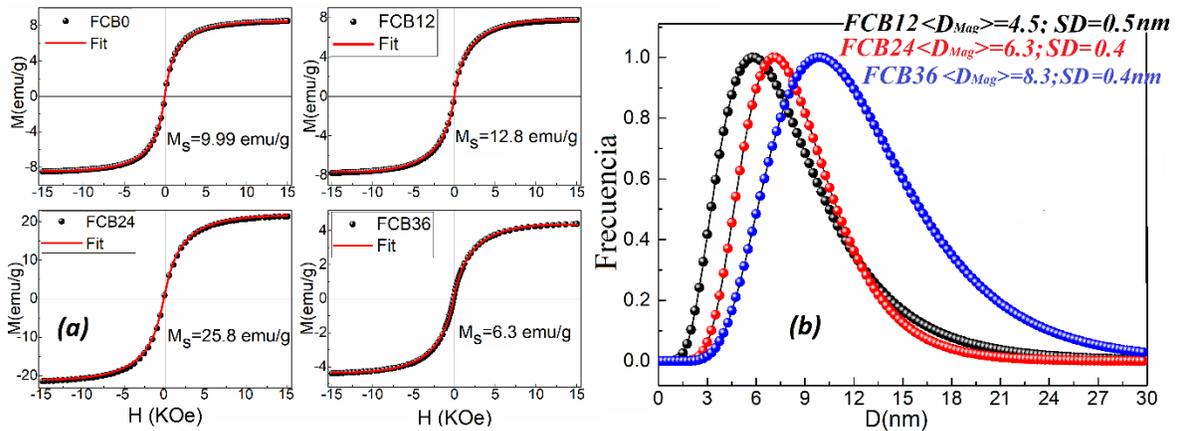
$$F(\mu) = \left( \frac{N}{\sqrt{2\pi}} \right) \frac{e^{-\ln^2(\mu/u_0)}}{p} \left( \frac{\mu}{2\sigma^2} \right) \quad 4.4$$

donde  $\mu$  es el momento magnético,  $L(x)$  es la función de Langevin [125, 126]. Un resumen de los parámetros magnéticos se muestra en la Tabla 18. Para la aleación FCB-24 se observa un aumento notable en la magnetización, alcanzando el valor máximo para  $M_s$  (aproximadamente el doble de  $M_{sat}$  en comparación con el valor obtenido para la aleación FCB-0), después de 24h de molienda, la magnetización disminuye (Fig. 45(b) esferas de rojo). Un comportamiento similar se observa en el  $H_c$  (Fig. 45(b) esferas de azul). Este comportamiento está relacionado con los efectos de reducción de tamaño y cambios en la anisotropía magnética ( $K_{eff}$ ), como se observa en la Tabla 18. Además, también puede ser atribuido a los efectos de la presencia de la fase paramagnética observados en los espectros Mössbauer (dobletes) en las aleaciones después 24 h de molienda.



**Fig.45** (a) Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para FCB-0- FCB-36, (b) evolución de  $H_c$ ,  $M_s$  vs tiempo de molienda para las aleaciones FCB-0 a FCB-36

La ecuación 4.3 es una superposición de funciones de Langevin y representan todas las contribuciones de las partículas que tienen diferentes tamaños en nuestro sistema FCB [125, 127]. En la Fig. 46 (a) se presentan los ajustes de los 4 ciclos de histéresis en las aleaciones FCB en polvo y en la Fig. 46 (b), se relacionan los diámetros de los átomos magnéticos obtenidos con el formalismo de Langevin, así como la desviación estándar (SD). Un resumen de los resultados obtenidos después de aplicar este formalismo discutido por los autores [126, 127] se da en la Tabla 18.



**Fig.46** (a) Ajustes de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para FCB-0 a FCB-36 por Langevin, (b) diámetros de los átomos magnéticos obtenidos con el formalismo de Langevin.

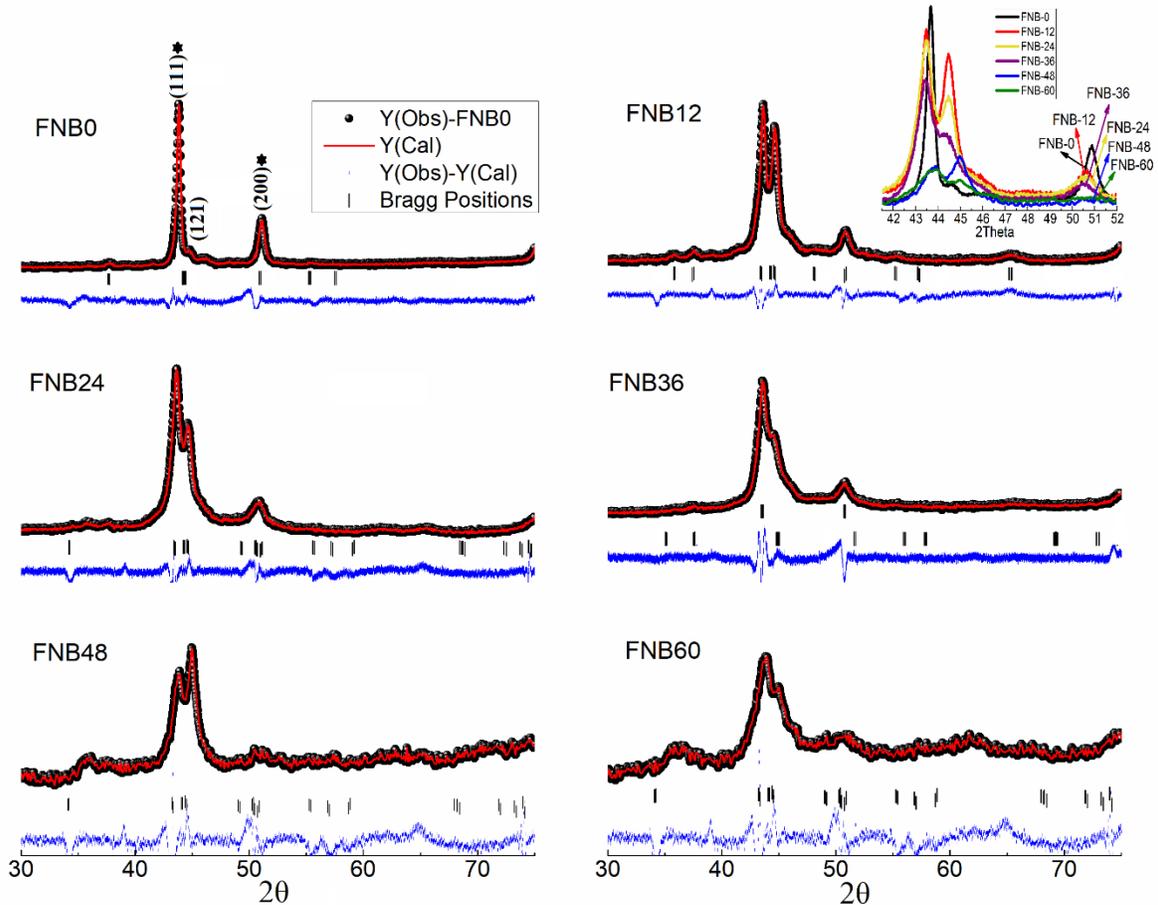
**Tabla 18** parámetros magnéticos para nanopartículas FCB,  $M_{sat}$ ,  $H_c$ ,  $K_{eff}$ ,  $T_B$  y diámetros magnéticos ( $D_{mag}$ )

Aleación	$K_{eff}$ (kJ/m <sup>3</sup> )	$H_c$ (Oe)	$M_{sat}$ (emu/g)	$T_B$ (K)	$D_{mag}$ (nm)
FCB-0	--	$42.7 \pm 0.7$	$10.00 \pm 0.03$	51.4	--
FCB-12	63.7	$28.3 \pm 1.0$	$12.80 \pm 0.03$	51.7	4.5
FCB-24	132	$131.0 \pm 0.7$	$25.80 \pm 0.02$	56.2	6.3
FCB-36	122	$88.0 \pm 0.3$	$6.30 \pm 0.01$	41.5	8.3

Vale la pena resaltar que los valores de los diámetros magnéticos no distan mucho de los diámetros de las partículas obtenidas por TEM, lo cual era de esperarse.

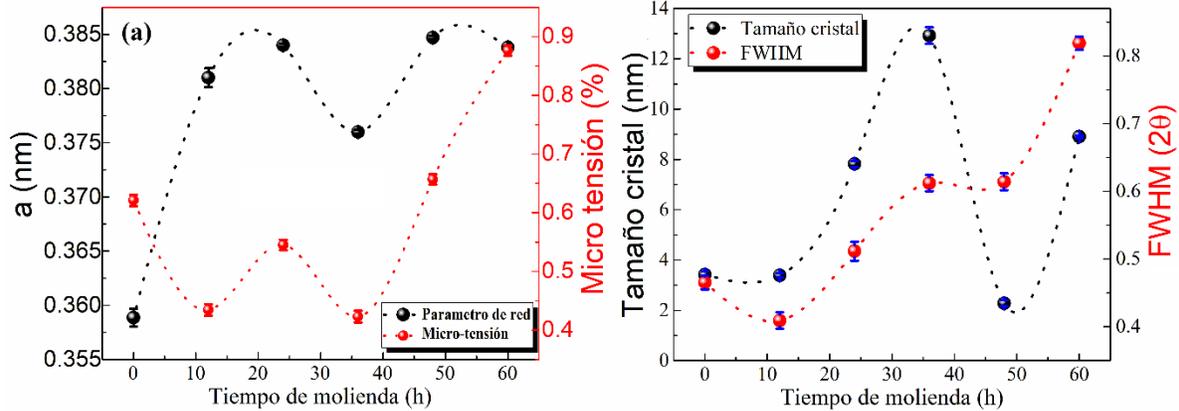
### Análisis por difracción de rayos-X (DRX) de aleaciones $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$

En la Fig. 47 se exhiben los DRX para las aleaciones en polvo de  $(Fe_{63}Ni_{37})_{89}B_{11}$  (FNB). Por medio de refinamiento Rietveld de los patrones DRX se puede afirmar que todas las aleaciones FNB cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), con grupo espacial Fm-3m, parámetro de red  $a = 0.358$  nm,  $V = 0.0458$  nm<sup>3</sup> y  $Z = 4$ . En el sistema de partida (FNB-0) se tiene un 89% de la estructura fcc que se atribuye a la conformación de la fase  $\gamma$ -FeNi, el 11% restante pertenece al boruro de hierro ( $Fe_2B$ ) de fase tetragonal (Tetr) como resultado de la segregación que se observó en el sistema en bloque. Dicha segregación se ve reducida al aumentar los tiempos de molienda como se observa en la figura 4.20. Transcurridas las primeras 12 h de molienda mecánica, todas las muestras exhiben únicamente dos de las reflexiones principales (111) y (200) pertenecientes a la fase  $\gamma$ -FeNi, conocida comúnmente con el nombre de *Taenita* [128, 129]. Esta fase es propia de sistemas hierro-níquel ( $Fe_{50}Ni_{50}$ ) y de aleaciones madre a base de hierro-níquel ( $Fe_{70}Ni_{30}$ )<sub>100-x</sub>M (M = B, Cr, Mn) [128, 130]. Al incrementar los tiempos de molienda (tm), se observó un notorio incremento de ~7% de la fase  $\gamma$ -FeNi. Además, se evidencia un leve aumento en la intensidad para la reflexión relacionada con la fase fcc-Ni (111), sin embargo, cumplidas 48 h de molienda (FNB-48), la reflexión en fcc-FNB (111) es superada en intensidad por la reflexión (121). Este aumento es gradual a medida que se incrementan los tm, como se puede apreciar en el recuadro de la Fig. 47.



**Fig. 47** Patrones DRX de aleaciones FNB en función de los tiempos de molienda de 0 a 60 h. Las esferas negras representan los datos experimentales, la línea continua de roja corresponde al ajuste por el método Rietveld, la línea azul está asociada al valor

Igualmente, en las aleaciones FNB-36 y FNB-60, este pico se ve disminuido casi en su totalidad y solo queda el pico fcc-FNB (111), lo que sugiere que la incorporación del hierro bcc-(Fe) en la red del níquel fcc-(Ni) ha ocurrido casi por completo pasados estos dos períodos de molienda mecánica. Es notable que la posición de ambos picos de difracción, el principal (111) y el secundario (200) se desplazan hacia ángulos superiores y su intensidad disminuye gradualmente al aumentar los tm. Este comportamiento se ve reflejado con los cambios sufridos en el parámetro de red ( $a$ ) y el tamaño de los granos, que pueden explicarse por las diferencias locales de los parámetros de la red del Fe, el Ni y también con los efectos de difusión durante el proceso de molienda. Adicionalmente, se observó un ensanchamiento en los picos de difracción DRX, lo cual se asocia al aumento en el tamaño del cristal y su tensión a nivel atómico [4, 131] como se aprecia en la Fig. 48. Finalmente, se estabilizan en la fase  $\gamma$  durante las 60 h [132].



**Fig.48** (a) Evolución del parámetro de red y tensiones microestructurales en función del tiempo de molienda. (b) Evolución del tamaño del cristal y FWHM para la reflexión principal en función del tiempo de molienda

De forma semejante a como se analizó con las aleaciones FCB, aquí también se realizó un análisis de la variación del volumen atómico en las aleaciones FNB en función del tiempo de molienda (Tabla 19). Donde la variación promedio de la distancia atómica  $d$  y los volúmenes atómicos  $\Omega$ , viene dada por la expresión anteriormete citada: ( $\Omega = a^3/4 = d^3/\sqrt{2}$ ) [113].

**Tabla 19** distancia atómica promedio ( $d$ ) y volumen atómico para la aleación FNB

Aleación tiempo (h)	FNB-0	FNB-12	FNB-24	FNB-36
Distancia atómica promedio- $d$ -(nm)	0.2531	0.2694	0.2714	0.2658
Volumen Atómico- $\Omega$ (nm <sup>3</sup> )	$11.47 \times 10^{-3}$	$13.83 \times 10^{-3}$	$14.15 \times 10^{-3}$	$13.28 \times 10^{-3}$

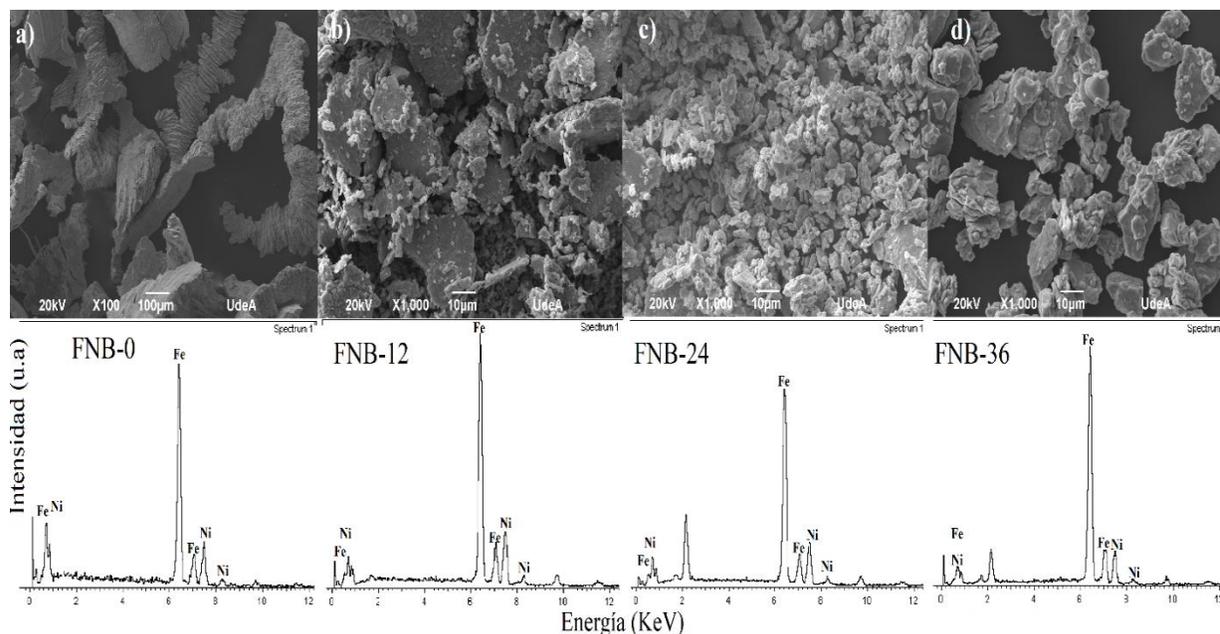
### Análisis morfológico y composicional por SEM-EDS/WXRF

Las micrografías SEM de las aleaciones FNB para tm entre 0 y 36 horas se presentan en la Fig. 49. Distintas morfologías se encuentran presentes en las diferentes etapas de molienda. Queda claro que al transcurrir el tiempo de molienda se reduce el tamaño de las partículas en las aleaciones FNB. A partir de las micrografías se puede inferir que las aleaciones de partida (FNB-0), presentan una morfología laminar alargada no uniforme, con tamaños que exceden las 100  $\mu\text{m}$ , cuando han transcurrido 12 horas de molienda, su morfología dista mucho de la aleación de partida, presentando una morfología semejante a pequeñas hojuelas de “maíz”, estas hojuelas se encuentran rodeados de pequeños granos, en el caso de 24 horas de molienda (FNB-24), la morfología es completamente diferente a los dos sistemas anteriormente mencionados (FNB-0, FNB12), si nos fijamos en los tamaños de las partículas, se puede ver claramente una disminución en el tamaño y modificación de la morfología que se habían formado ocurridas las 12 horas de molienda. Por otro lado, en tiempos de molienda superiores a las 24 h, se observan aglomeraciones sobre las aleaciones de forma irregular y una amplia distribución en el tamaño de grano, como es el caso de las aleaciones FCB-36.

Al igual que en los sistemas FeCuB, el microanálisis de las aleaciones FNB por EDS-WDXF se realizó con el fin de estimar la composición elemental de las aleaciones. Sus valores correspondientes son presentados en la Tabla 20. De esta tabla se observa que en todos los espectros el análisis de composición solo incluye a los elementos de Fe y Ni.

En el espectro de FNB-12 EDS, las señales de Fe son más intensas que las provenientes del Ni, lo que indica una mayor presencia de Fe en la superficie de la aleación. Esto tiene que ver con la

composición estequiométrica del sistema de FNB, donde hay una relación Fe: Ni de 2:1. Los resultados por EDS en promedio arrojaron 70% at. Fe y 30% at. Ni para las aleaciones en polvo. Esto quiere decir que el sistema  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  fue fabricado de la forma adecuada. Además, se confirma el efecto de la molienda sobre la incorporación de los átomos de Ni en la matriz de Fe, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por DRX.



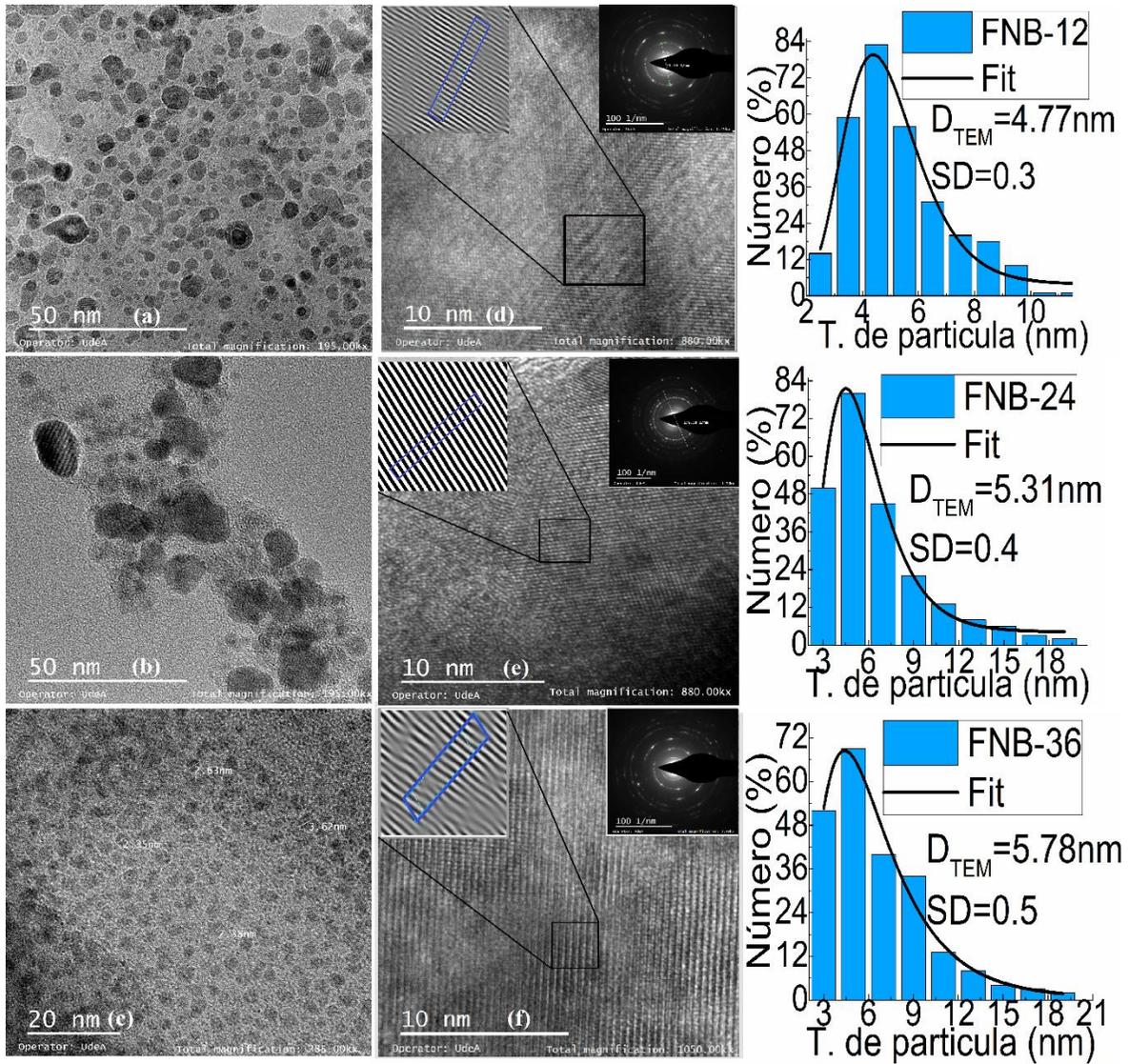
**Fig.49** Imágenes SEM-EDS aleaciones FNB en polvo, las imágenes SEM revelan la evolución morfológica de los polvos luego de finalizar cada etapa de molienda, mientras que los EDS confirman la homogeneidad de la relación de los elementos Fe y el Ni

**Tabla 20** estimación de las concentraciones de Fe y Ni en aleaciones FNB WXRf

Elemento	FNB-0	FNB-12	FNB-24	FNB-36
Ni (% at.)	30.3	25.6	31.6	24.8
Fe (% at.)	69.7	74.4	68.4	75.2

### Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis microestructural, evaluación del tamaño de grano promedio y la estructura cristalina de los sistemas FNB en cada etapa de la molienda, fue evaluada por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM), en la Fig. 50 se enseñan tres de las micrografías TEM de alta resolución para los sistemas FNB-12, FNB-24 y FNB-36, respectivamente. Al igual que en los sistemas FCB, las inserciones en las Fig. 50 a, b y c permiten identificar cada histograma obtenido a partir de las distribuciones de las nanopartículas. En esta parte se empleó una curva de distribución *Log-normal* con el fin de estimar el tamaño promedio de las partículas de cada sistema en FNB. Los valores registrados se presentan en la Tabla 21. Resulta evidente que cumplidas las primeras 12 horas de molienda se logró alcanzar un tamaño promedio de partículas con  $\sim 4.8$  nm. Por otro lado, con ayuda de los patrones SAED, fue posible estimar las distancias entre planos ( $d$ ) para los tres sistemas de aleaciones (FNB-12-FNB-36).



**Fig.50** imágenes TEM de campo brillante de aleaciones en polvo FNB para (a) FNB-12, (b) FNB-24, (c) FNB-36. En el recuadro se muestra el tamaño de partícula promedio. Delante de las imágenes TEM (d - f), se muestran imágenes de campo de alta resolución con los patrones SAED. El recuadro representa los patrones de difracción del área seleccionados para las nanopartículas de FNB

**Tabla 21** radios de los patrones de difracción SAED ( $R_i$ ), tamaños de partícula promedio ( $D_p$ ), distancias entre planos ( $d_{hkl}$ ) y planos asociados los  $d_{hkl}$  para las aleaciones FNB de 0 a 36 h.

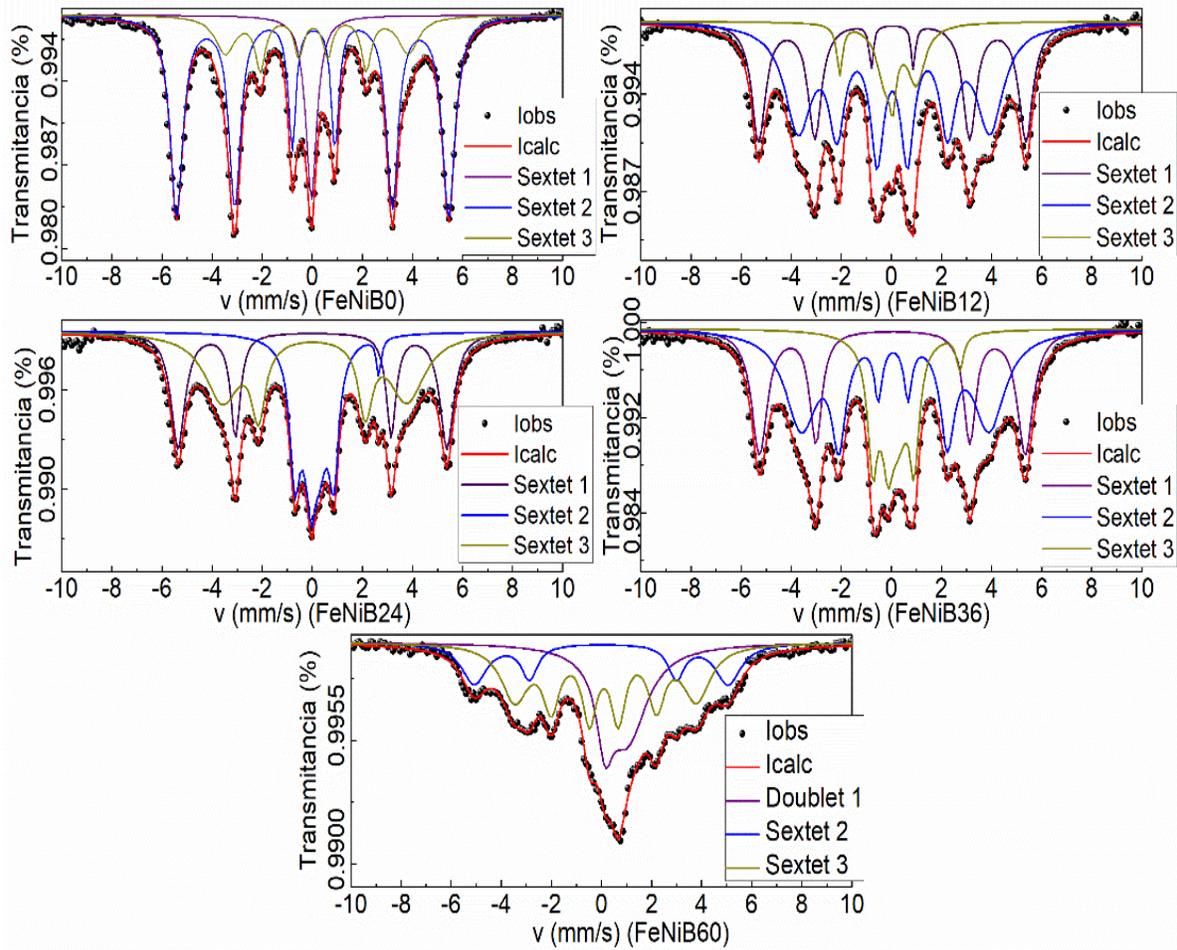
Aleación	$R_i$ (nm)	$d_{hkl}$ (nm)	Reflexiones	$D_p$ (nm)
<b>FNB-0</b>	62.4; 72.2	2.07; 1.79	(111) (100)	--
	101.7; 118.5	1.27; 1.09	(311)	
<b>FNB-12</b>	53.8; 63.2	2.45; 2.11	(111) (022)	4.77
	73.1; 86.5	1.77; 1.49	(200)	
<b>FNB-24</b>	37.6; 55.4	3.52; 2.38	(113) (224)	5.31
	69.9; 78.2	1.89; 1.69	(022)	
<b>FNB-36</b>	37.8; 55.8	3.49; 2.36	(111) (100)	5.78
	69.6; 79.2	1.9; 1.67	(110)	

Los resultados obtenidos a partir del presente análisis confirman la reflexión (111) que fue observada por DRX. En este punto podemos afirmar que el proceso de molienda mecánica sobre los sistemas de aleaciones FNB entre 0-36 h, ha producido nanopartículas del orden 3.4 nm.

Por otro lado, los resultados obtenidos por DRX y TEM demuestran que el proceso de molienda a baja energía (250 rpm) ha producido una estructura nanocristalina tal como fue observado por los autores [131, 133], esto puede ser evidenciado con la naturaleza microestructural de las aleaciones FNB en las Figs. 50 d-f y los patrones de los anillos SAED.

## Propiedades magnéticas

En la Fig. 51 se muestran los espectros Mössbauer (EM) a temperatura ambiente con el correspondiente modelo de ajuste para los diferentes tiempos de molienda (0, 12, 24, 36, y 60 h), el modelo de ajuste para los espectros de las aleaciones FNB, está conformado por 3 sitios cristalográficos, las aleaciones FNB-0 y FNB-60 fueron ajustadas con un doblete y dos sextetos, mientras que los polvos molidos a 12, 24 y 36 h, constan de tres sextetos bien definidos. Los EM de las aleaciones de FNB revelaron la presencia de tres fases cristalográficas ( $\gamma$ -Fe-Ni,  $\alpha$ -Fe,  $Fe_2B$ ), la fase  $\gamma$ -Fe-Ni es común tanto de sistemas binarios ( $Fe_{x-y}Ni_y$ ) como ternarios ( $FeNiB$ ) [134] [135]. En el espectro de FNB-0, el primer sexteto con un campo hiperfino  $\langle B_{HF} \rangle = \sim 33 T$  corresponde al  $\alpha$ -Fe, mientras que el segundo sexteto cuyo  $B_{HF} = 22.6 T$  está asociado al  $Fe_2B$ . El aumento en el tiempo de molienda da lugar a una reducción en la fracción relativa ( $\Gamma\%$ ) para los sextetos correspondientes al  $\alpha$ -Fe. Lo contrario ocurre en la fase  $\gamma$ -Fe-Ni, la cual aumenta a mayores tm (ver- tabla 22). En el modelo de ajuste, se ve claramente como el primer doblete en FNB-0 colapsa a un sexteto, este sexteto se presenta en los sistemas FNB-12- FNB-36 con  $B_{HF} \approx 6-8 T$ , y finalmente regresa al doblete en FNB-60 con una  $\Gamma\%$  del  $\sim 30\%$ . Este resultado permite afirmar que la fase Taenita ( $\gamma$ -Fe-Ni) identificada en los DRX como una solución sólida, se ha homogenizado con la molienda mecánica.



**Fig. 51** Espectros de Mössbauer a temperatura ambiente de aleaciones en polvo FNB con tiempos de molienda mecánica entre 0 y 60 h.

En todos los EM se observa un cambio en la forma de las líneas de absorción con el aumento del tiempo de molienda. Generando un ensanchamiento y una disminución de intensidad para los correspondientes picos de absorción. Sin embargo, el cambio más notorio se da en FNB-60, esto puede ser producto de la disminución del tamaño de las partículas que conforman la aleación, tal como se observó en los resultados DRX y TEM al pasar de 12 a 36 h.

**Tabla 22** parámetros hiperfinos del análisis de los espectros de Mössbauer

Componente	B <sub>HF</sub> (T)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Fracción Relativa-(%)
<b>FNB-0</b>				
Doblete-1	--	0.0	0.03	12.1
Sexteto-1	33.6	-0.02	0.03	68.2
Sexteto-2	22.6	0.07	0.11	19.7
<b>FNB-12</b>				
Sexteto-1	33.1	-0.006	0.04	30.1
Sexteto-2	23.6	0.033	0.08	48.1
Sexteto-3	6.7	-0.581	0.44	21.8
<b>FNB-24</b>				
Sexteto-1	33.3	-0.02	0.02	30
Sexteto-2	22.8	0.05	0.04	39.2
Sexteto-3	8.3	0.61	0.69	31.8
<b>FNB-36</b>				
Sexteto-1	32.8	-0.01	0.04	29.8
Sexteto-2	23.2	0.04	0.1	45.8
Sexteto-3	8.9	0.6	0.68	24.4
<b>FNB-60</b>				
Doblete-1	--	0.8	0.5	30.5
Sextet-1	31.4	-0.03	0.02	25.9
Sextet-2	22.5	0.03	0.13	43.6

Por otro lado, en la Fig. 52 se muestran las curvas de magnetización  $M(T)$  dependientes de la temperatura, a *zero field cooling* (enfriamiento–sin campo) - ZFC y *Field cooling* (enfriamiento–con campo) - FC medidas con  $H_{apl} = 100 \text{ Oe}$ , de las muestras en polvo FNB-0 a FCB-36 en el rango de 10-350K. En todas las muestras, los valores de la magnetización de FC son superiores que los de ZFC. Lo cual indica la presencia de una fase FM en las todas las aleaciones FNB, para todo el rango de temperatura medido (10-350 K). También, se observa una disminución de la magnetización en las curvas ZFC a bajas temperaturas ( $\sim 50\text{K}$ ), lo que se atribuye a la presencia de fuertes interacciones magnéticas entre las nanopartículas de aleaciones FNB. Por otro lado, dado que la magnetización espontánea ( $M_S$ ) es una propiedad fundamental para los sistemas FNB. Resulta importante estudiar la forma de las curvas  $M(T)$ , con lo cuál es conveniente introducir un modelo que explique el comportamiento de la magnetización espontánea en función de la temperatura y que además nos permita encontrar la temperatura Curie ( $T_C$ ), siendo  $T_C$  la temperatura crítica en la que los sistemas magnéticos cambian de un estado magnéticamente ordenado (fase ferromagnética-FM) a otro sistema magnéticamente desordenado (fase paramagnética-PM). En aplicaciones de refrigeración magnética, resulta necesario conocer el valor de la  $T_C$  del material a emplear. Un modelo de ajuste normalmente empleado para hallar dicha  $T_C$  en aleaciones FNB, es obtenido por medio de la ecuación 4.5 [136].

$$m(\tau) = \left[ 1 - s\tau^{\frac{3}{2}} - (1-s)\tau^p \right]^{\frac{1}{3}} \quad 4.5$$

Aquí  $m(\tau) = M_{sat}/M_S$ : es la magnetización reducida,  $\tau$ : es la temperatura reducida ( $T/T_C$ ),  $s$  y  $p$  son parámetros, con ( $0 > s > 2.5$ ) y ( $0.5 > p > 2.5$ ) [136]. Sin embargo, en nuestro caso, la  $T_C$  fue hallada empleando la derivada a la curva  $M(T)$  en modo FC.

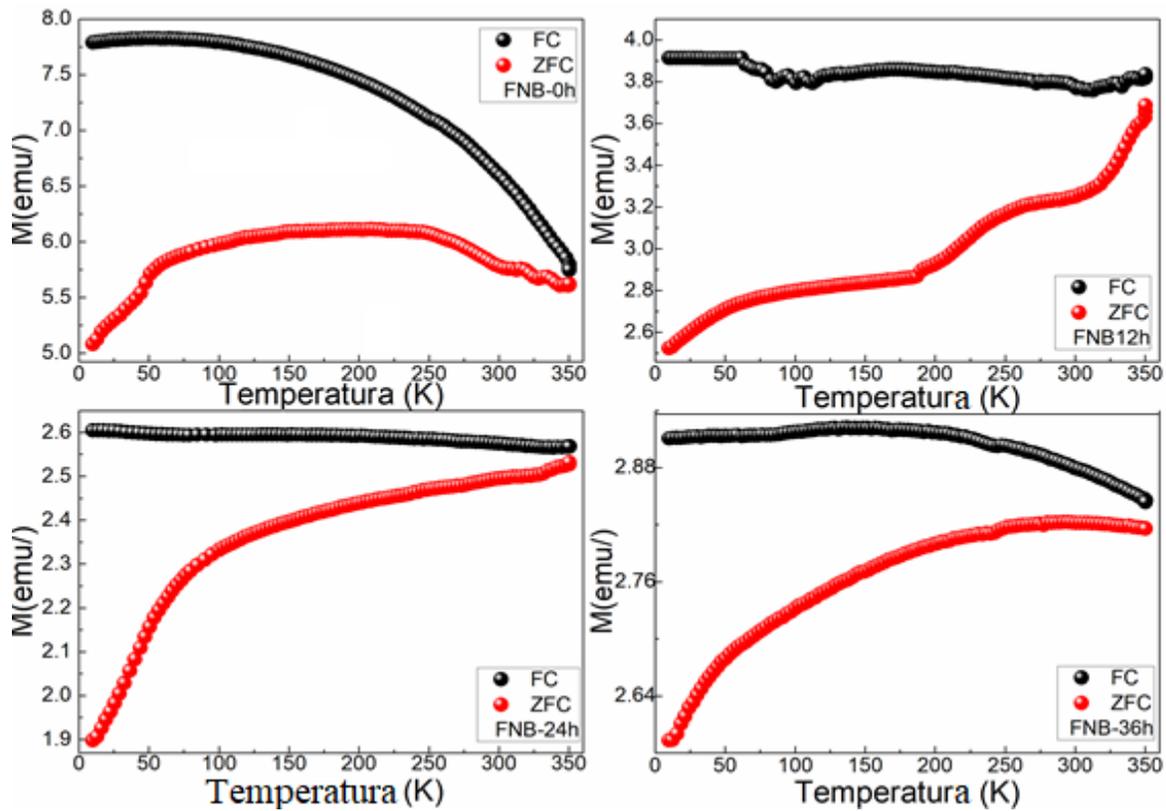


Fig. 52 curvas ZFC y FC para  $M(T)$  dependientes de la temperatura en las aleaciones FNB-0h a FNB-36h

Los valores para la temperatura crítica ( $T_C$ ) fueron determinados solo en los sistemas FNB-0 y FNB-36 por medio de la derivada a la curva de  $M(T)$  y luego se realizó el gráfico de esta derivada frente a la temperatura ( $dM/dT$  vs  $T$ ), los mínimos ( $\sim 330 \pm 0.2$ ,  $\sim 415 \pm 0.3$  K) que corresponden a la temperatura crítica,  $T_C$  de cada aleación para su respectivo tiempo de molienda son presentados en la Fig. 53.

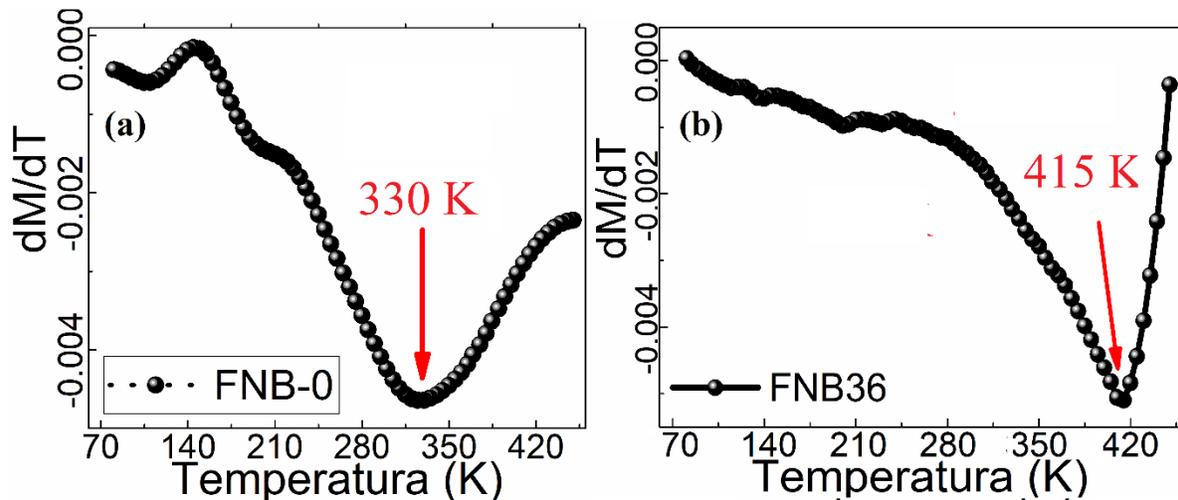
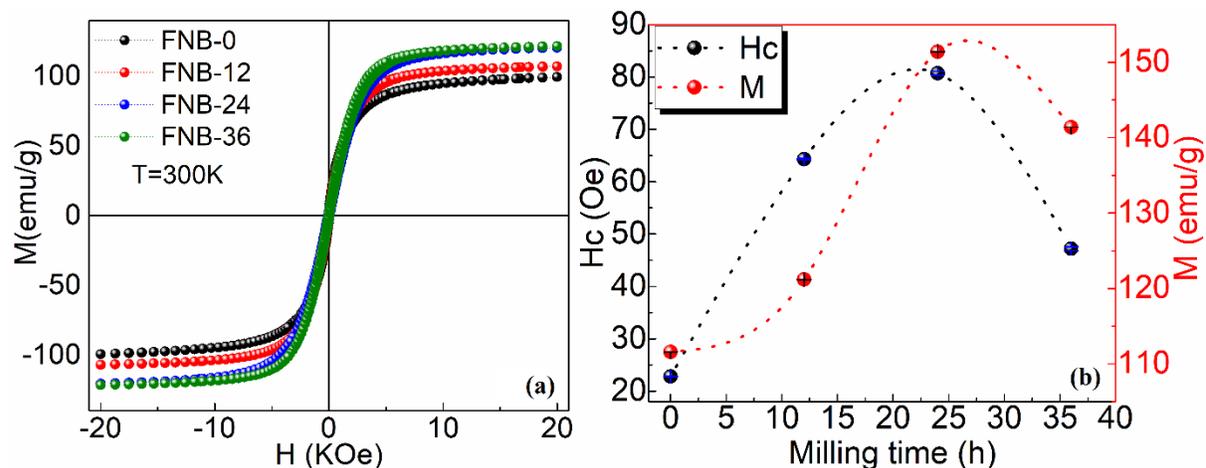


Fig. 53 curvas  $dM/dT$  vs  $T$  aleaciones FNB0 y FNB36, en FNB-0 se observa que la temperatura crítica ( $T_C$ ) es  $\sim 330$  K, mientras en la aleación FNB36 la  $T_C$  es  $\sim 415$  K

De acuerdo al modelo empleado para hallar  $T_C$  (ec. 4.5), sólo en la aleación FNB-0 se observa una  $T_C$  cercana a temperatura ambiente ( $\sim 330$  K), lo contrario ocurre con las aleaciones FNB-12, FNB-24 y FNB-36 en donde la  $T_c$  esta muy lejos de los 300 K.

El carácter ferromagnético en las aleaciones FNB-0 a FNB-36 se corrobora por medio de las curvas  $M$  vs  $H$  a 300 K (ver-Fig 54a). Al igual que en los sistemas FCB, los ciclos de histéresis en cada aleación FNB (0-36 h) son consistentes con las curvas  $M(T)$ , confirman que las aleaciones FNB son ferromagnéticas. La magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) y el campo coercitivo ( $H_C$ ) se determinaron ajustando las curvas usando la función de distribución de Langevin (ecs. 4.3 y 4.4). Todos los parámetros magnéticos obtenidos del ajuste se enseñan en la Tabla 23.

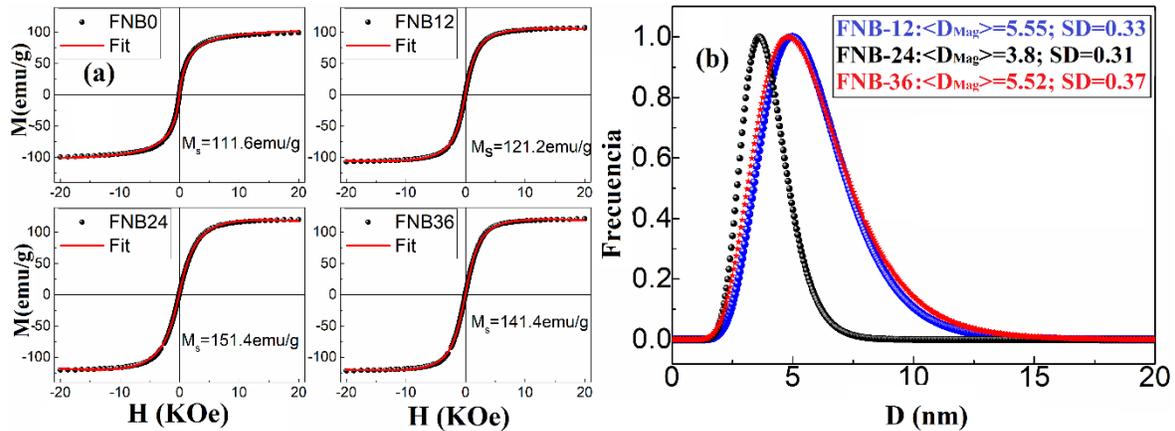


**Fig. 54** (a) Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para FNB-0 a FNB-36, (b) evolución de  $H_C$ ,  $M_s$  vs tiempo de molienda aleaciones FNB entre 0 y 36 hora

Igualmente, con los ajustes realizados por Langevin se midieron los tamaños de los átomos magnéticos de cada aleación FNB-12 a FNB-36, en la Fig. 55(b) se presentan las curvas asociadas a la función de distribución producida para cada aleación y también se hace referencia a cada diámetro magnético.

**Tabla 23** Campo coercitivo ( $H_C$ ) y magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) sistemas FNB (0, 12, 24, 36 h) para las tres temperaturas medidas (10, 300, 350 K)

Aleación	$H_C$ (10 K)	$H_C$ (300K)	$H_C$ (350K)
<b>FNB-0</b>	<b>47.59</b>	<b>22.9</b>	<b>24.1</b>
$M_{sat}$	129.1	111.6	90.4
<b>FNB-12</b>	73.6	64.3	48.4
$M_{sat}$	121.5	121.2	101.5
<b>FNB-24</b>	154.5	80.7	72.4
$M_{sat}$	136.8	151.4	113.9
<b>FNB-36</b>	65.2	47.2	61.4
$M_{sat}$	142.4	141.4	113.8



**Fig. 55** (a) Ajustes de los ciclos de histéresis a 300K aleaciones FNB entre 0 y 36 horas de molienda- empleando la función de distribución de Langevin, (b) diámetros de los átomos magnéticos obtenidos con la función de distribución de Langevin.

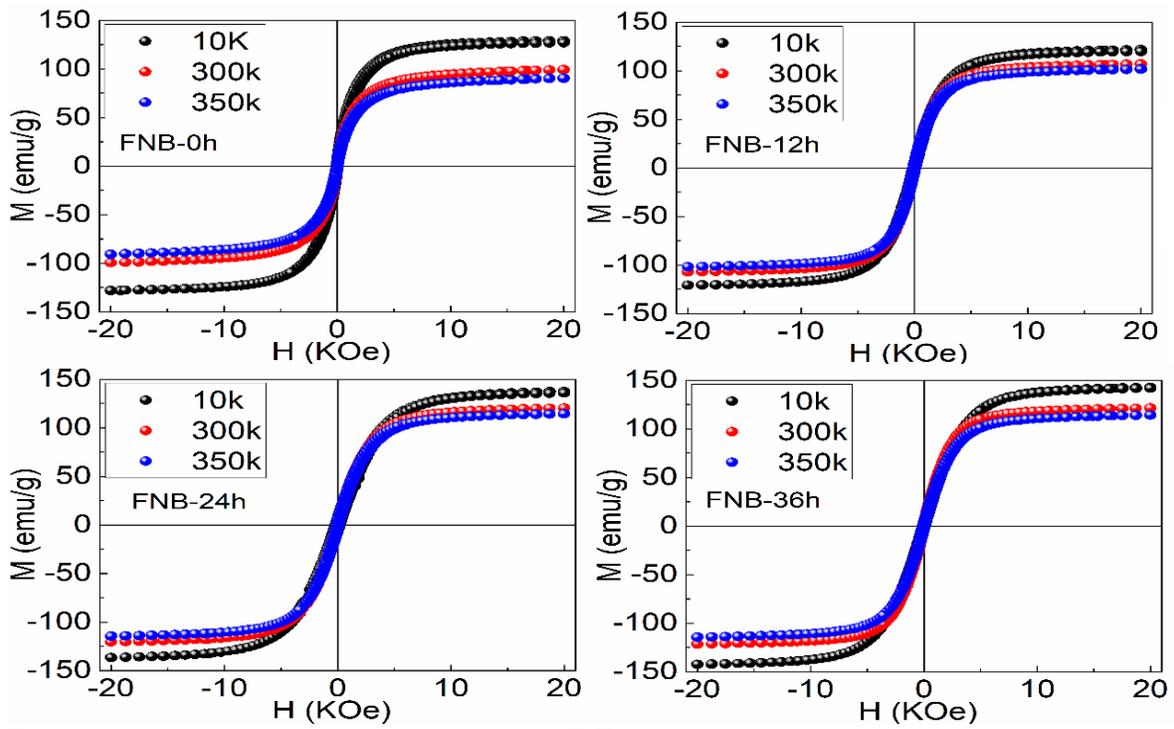
En la tabla 24 se resumen los valores obtenidos tanto para el campo coercitivo  $H_c$  como para la magnetización de saturación  $M_{sat}$  de los cuatro sistemas de aleaciones FNB (0, 12, 24 y 36 h) para las temperaturas de 10, 300 y 350 K.

**Tabla 24** parámetros magnéticos para nanopartículas FNB,  $M_{sat}$ ,  $H_c$ ,  $K_{eff}$ ,  $T_B$  y diámetros magnéticos ( $D_{mag}$ )

Aleación	$H_c$ (Oe)	$M_{sat}$ (emu/g)	$T_c$ (K)	$D_{mag}$ (nm)
FNB-0	$22.9 \pm 0.8$	$111.6 \pm 0.08$	$\sim 330$	--
FNB-12	$64.3 \pm 1.0$	$121.2 \pm 0.17$	--	5.55
FNB-24	$80.7 \pm 0.7$	$151.4 \pm 0.36$	--	3.8
FNB-36	$47.2 \pm 0.3$	$141.4 \pm 0.37$	$\sim 415$	5.52

A partir de los resultados obtenidos, es claro que las aleaciones FNB-24 y FNB-36 presentaron la mayor magnetización de saturación.

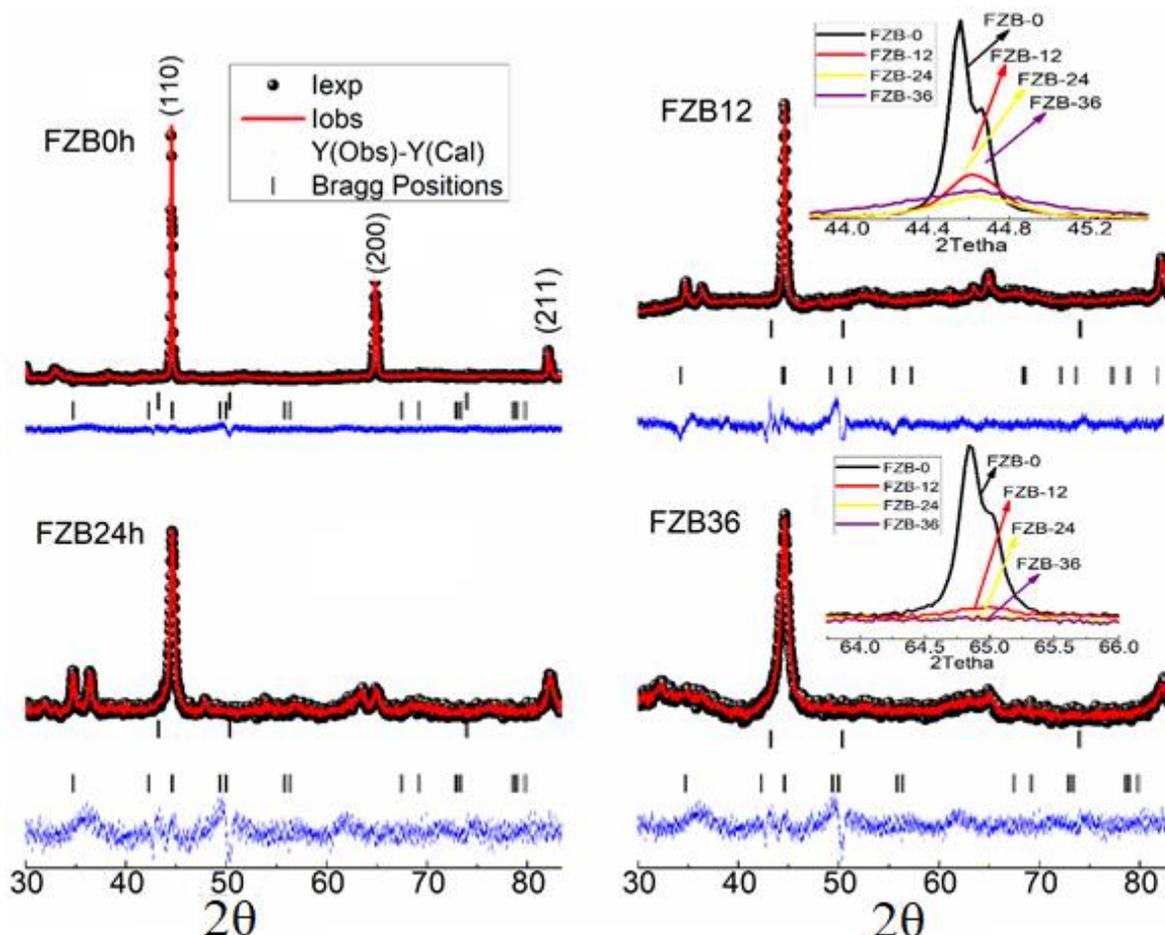
Finalmente, en la Fig. 56 se presentan los ciclos de histéresis ( $M$  vs  $H$ ) para  $T = 10, 300$  y  $350$  K respectivamente, para FNB (0, 12, 24 y 36 h). Las aleaciones de FNB exhiben propiedades magnéticas muy interesantes. Todas las muestras FNB presentan naturaleza ferromagnética blanda a temperatura ambiente con valores de coercitividad inferiores a 79 Oe. Esta naturaleza ferromagnética blanda de las nanopartículas indica una completa solubilidad del Fe en la matriz fcc Ni.



**Fig. 56** ciclos de histéresis magnética de aleaciones FNB entre 0 y 36 horas para tres temperaturas diferentes (10, 300, 350) K

## Análisis estructural por difracción DRX sistemas $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$ en polvo

La Fig. 57 muestra los patrones DRX de los sistemas de aleaciones cristalinas  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  (FZB) a diferentes tiempos de molienda (0-36 h), la fase de cristalización que se forma inicialmente es  $\alpha$ -Fe. Esto se confirma con las posiciones de los diferentes picos de difracción, las cuales concuerdan bien con la fase  $\alpha$ -Fe, que muestra una estructura cristalina bcc. La constante de la red de la fase  $\alpha$ -Fe estimada en el sistemas de aleaciones FZB-0 es del orden de 0.2861 nm, un poco menor que la fase pura del  $\alpha$ -Fe (0.2868 nm [ WanqiuYu et al., 17, 30, 33]). Sin embargo, la solución sólida del  $\alpha$ -Fe(B) es inestable y puede cambiar. El ensanchamiento significativo de los picos de difracción, observados durante el tiempo de molienda más prolongado (FZB-36) que se relaciona con el refinamiento gradual de los granos  $\alpha$ -Fe y el aumento de la deformación de la estructura cristalina [137] [138]. En este proceso de molienda mecánica realizado a 300K, el pico de difracción principal (100) se desplaza a un ángulo más bajo y la constante de red aumenta como lo observaron los autores en [105] [139]. Los anchos de los picos (110) y (200) se analizaron para estimar el tamaño de grano medio de la fase bcc-Fe a través del método de Williamson-Hall (W-H) (ecs. 4.1, 4.2). Los valores obtenidos se presentan en la Tabla 25 junto a los parámetros de red para cada tiempo de molienda.

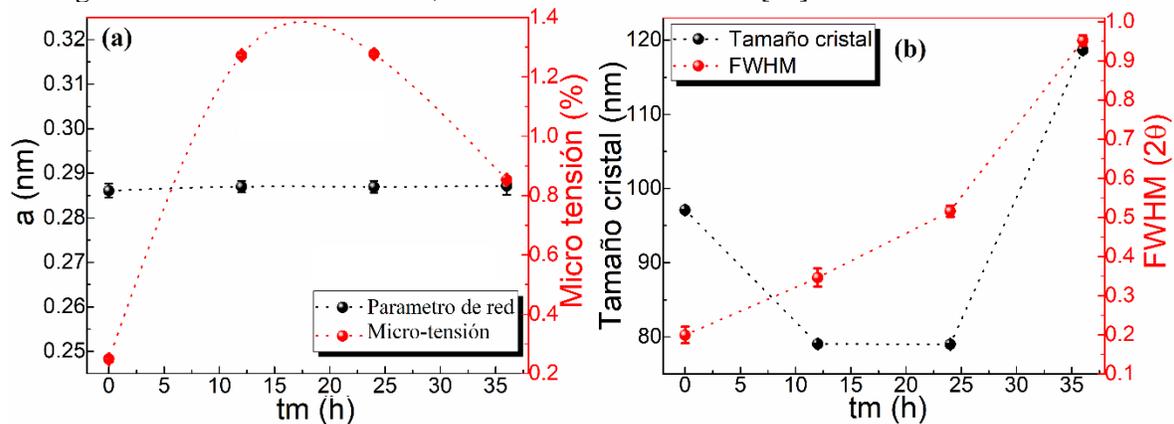


**Fig. 57** Patrones DRX de aleaciones FZB en función de los tiempos de molienda desde 0 a 36 h. Círculos negros son los datos experimentales, la línea continua en rojo corresponde al ajuste Rietveld, mientras que la línea azul está asociada al valor residual. El recuadro muestra una parte ampliada del patrón de difracción de rayos X ( $2\theta$ ) para todas las muestras que ilustra la evolución de las reflexiones en (110), (200) y (211).

**Tabla 25** Datos obtenidos por refinamiento Rievelt: parámetro de red, % fase, FWHM y  $\epsilon$ , tamaño de cristal por el método W-H de las aleaciones FCB 0 a 36 h.

Aleación	$a$ (nm)	Pos. ( $2\theta$ )	FWHM ( $2\theta$ )	$d(\text{\AA})$	Tamaño Cristalito, $D(\text{\AA})$	$\epsilon(\%)$
FZB-0	0.286	45.2	0.2	2.01	97	0.2
		65.5		1.42	87	0.8
		82.8		1.16	146	0.4
FZB-12	0.287	45.1	0.4	2.01	79	1.3
		65.6		1.42	87	0.8
		82.7		1.16	97	0.6
FZB-24	0.287	44.9	0.5	2.02	79	1.3
		63.4		1.46	129	0.6
		82.6		1.17	146	0.4
FZB-36	0.287	44.8	0.9	2.02	119	0.9
		65.2		1.43	87	0.8
		82.5		1.17	146	0.4

Después de 36 h de molienda se observa un notorio cambio en el FWHM para las dos reflexiones principales (110) y (200), lo cual es un indicio de que los tamaños de partícula han disminuido significativamente (ver-Fig. 58). Apartir de este punto, ya no se encuentran presentes las dos reflexiones por debajo de  $2\theta = 40^\circ$ , asociados al  $ZrB$ , lo que indica que ha ocurrido una homogenización casi en su totalidad, de la aleación del sistema [63].



**Fig. 58** (a) Evolución del parámetro de red y tensiones microestructurales en función del tiempo de molienda. (b) Evolución del tamaño del cristal y FWHM para  $2\theta \approx 45^\circ$  versus tiempo molienda (tm)

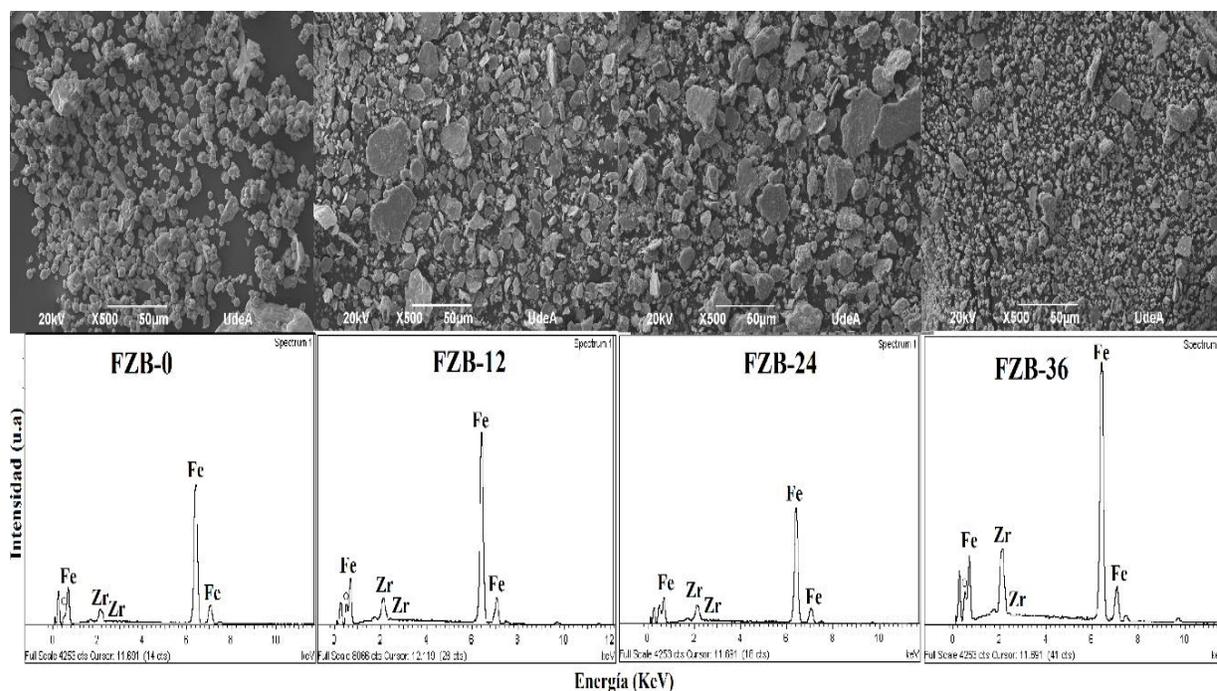
La Tabla 26 se relacionan las distancias y el volumen atómico ( $\Omega$ ) que surge del efecto de la evolución con la molienda mecánica.

**Tabla 26** Distancia atómica promedio (d) y volumen atómico de las aleaciones FZB.

Aleación tiempo (h)	FZB-0	FZB-12	FZB-24	FZB-36
Distancia atómica promedio-d-(nm)	0.2023	0.20293	0.20291	0.2030
Volumen Atómico- $\Omega(\text{nm}^3)$	$5.85 \times 10^{-3}$	$5,909 \times 10^{-3}$	$5.907 \times 10^{-3}$	$5.92 \times 10^{-3}$

## Analisis morfologico y composicional por SEM-EDS/WXRF

Las micrografías SEM de los sistemas de aleaciones FZB entre 0 y 36 horas de molienda se presentan en la Fig. 59. Para el sistema de partida (FZB-0), se observan granos con una morfología esférica, con un tamaño promedio de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Transcurridas las primeras 12 h de molienda mecánica su morfología cambia a una figura laminar con forma esférica, semejante a la morfología tipo hojuelas de “maíz”, este comportamiento en la morfología se prolonga una vez transcurren las 24 h, finalmente, en el sistema FZB-36, la morfología cambia totalmente tanto en tamaño como en forma, pasando de la forma laminar esférica a pequeñas partículas con morfología rocosa [81, 82].



**Fig. 59** Imágenes SEM-EDS aleaciones FZB en polvo, las imágenes SEM revelan la evolución morfológica de los polvos luego de finalizar cada etapa de molienda, mientras que los EDS confirman la homogeneidad de la relación de los elementos Fe y el Zr

En la Fig. 59 también se enseñan los resultados de la caracterización composicional por EDS, en la cual se puede observar los picos correspondientes a la presencia de Fe y del Zr en las aleaciones, los cuales se encuentran en la posición indicada en todos los sistemas desde FZB-0 a FZB-36. Además, no hay evidencia de impurezas en las muestras lo cual es un buen indicio del proceso de fabricación

de las aleaciones FeZrB. Por otra parte, los análisis por WDXF fueron realizados como complemento de los EDS para la confirmación de trazas de impurezas y porcentajes de la relación Fe: Zr en cada sistema (Ver-Tabla 27).

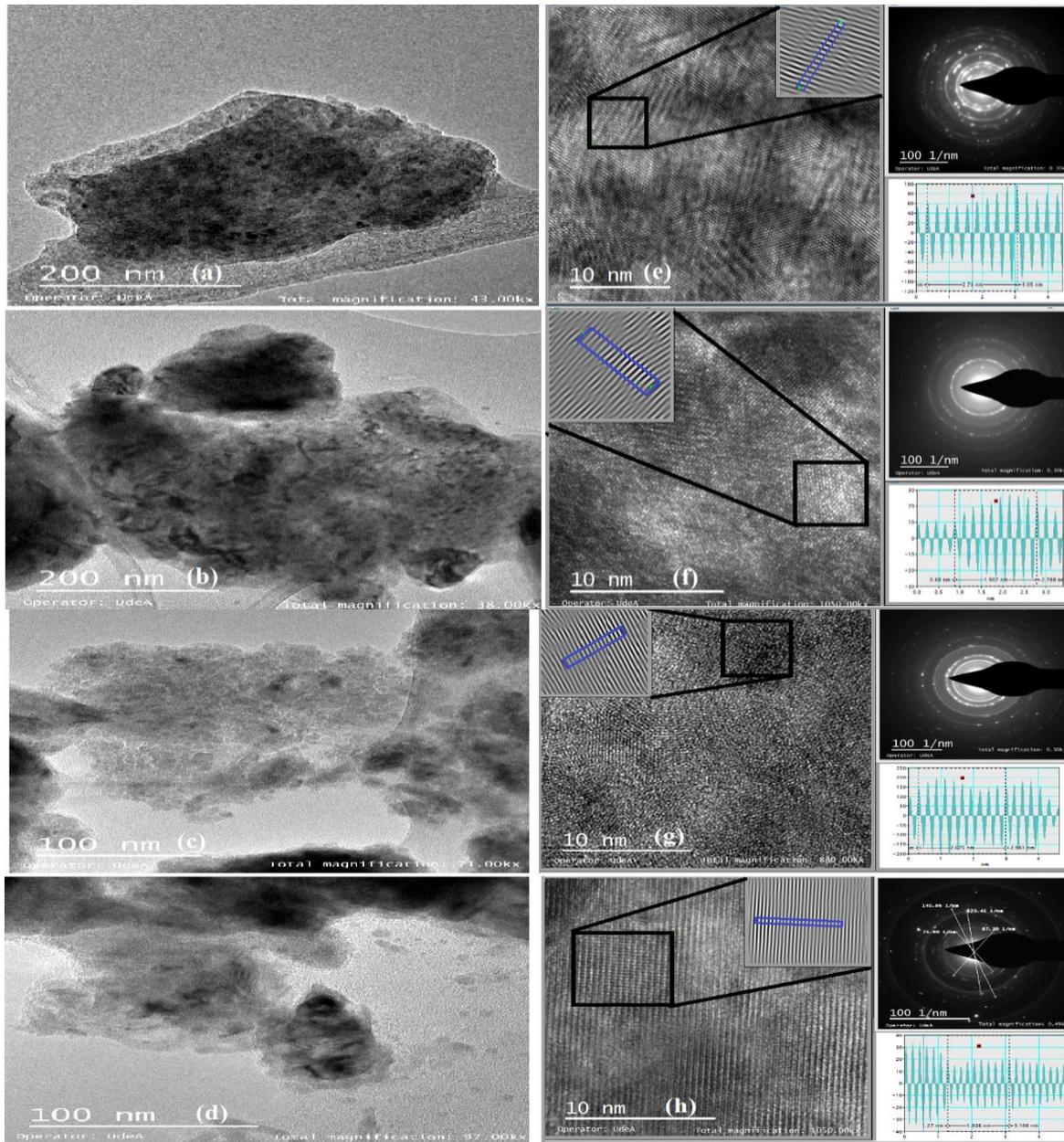
**Tabla 27** Estimación de las concentraciones de Fe y Zr en aleaciones FCB WXRf.

<b>Elemento</b>	<b>FZB-0</b>	<b>FZB-12</b>	<b>FZB-24</b>	<b>FZB-36</b>
Fe (% at.)	88.3	82.1	80.9	75.2
Zr (% at.)	5.3	6.9	8.7	7.9

A partir de los resultados obtenidos por EDS y WDXF, es claro que se ha presentado una homogenización de los precursores Fe y Zr en los cuatros sistemas de aleaciones FZB.

### **Análisis microestructural por Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Las imágenes TEM de las aleaciones FZB, fueron analizadas para observar las microestructuras presentes en las aleaciones y analizar las microáreas de cada muestra a una escala nanométrica. Estas aleaciones consisten en una estructura bcc, lo cual es consistente con el resultado derivado de los patrones de difracción de rayos X. La Fig. 61 muestra las imágenes TEM, los patrones de difracción electrónica del área seleccionada (SAED), así como las imágenes de alta resolución (HRTEM) para todas las aleaciones de FZB-0 a FZB-36, después de cada periodo de molienda mecánica a temperatura ambiente [140] [141].



**Fig.60** imágenes TEM, patrones SAED e imágenes HRTEM de sistemas de aleaciones FZB para diferentes tiempos de molienda entre 0 a 36 h (a) FZB-0, (b) FZB-12, (c) FZB-24 y (d) FZB-36

En todas las aleaciones FZB se observa que los cristales se distribuyen de manera inhomogénea y se forman aglomeraciones de granos. La distancia interplanar  $d$ , se calculó en 0.202 nm, lo que es coherente con el valor del plano (110) de la fase  $\alpha$ -Fe [140]. Para el caso de los patrones SAED de las aleaciones FZB exhiben anillos de difracción sólo por la fase  $\alpha$ -Fe, esto indica que las fases primarias de cristalización de las aleaciones corresponden a la fase  $\alpha$ -Fe. Toda la información extraída de los patrones SAED se muestra en la tabla 28. Por otro lado, las imágenes HRTEM de las aleaciones de (Ver-Fig. 61 (e-h)) contienen solo la fase  $\alpha$ -Fe, sin que se observen otras fases metaestables.

**Tabla 28** Radios de los patrones SAED y distancias de la red cristalina de las aleaciones en polvo FZB-0 a FZB-36

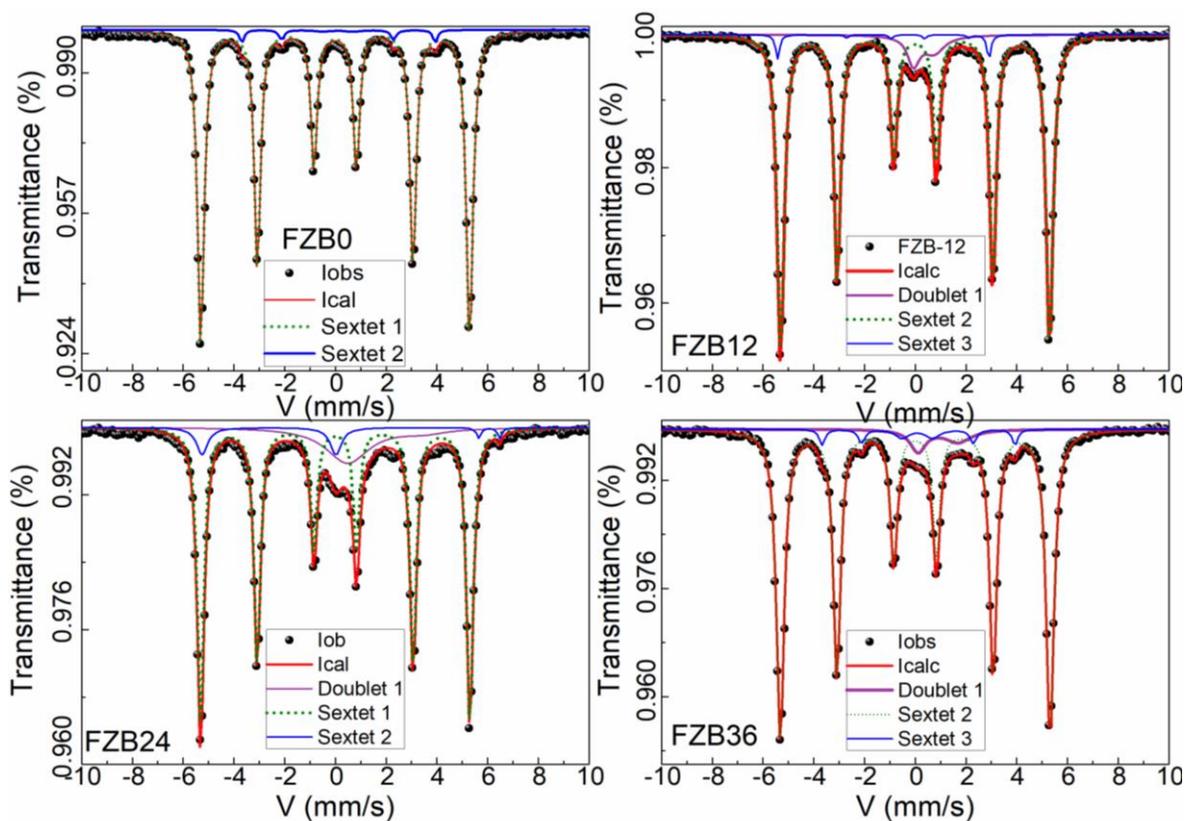
Aleación	R <sub>i</sub> (nm)	d <sub>hkl</sub> (nm)	Planos
FZB-0	62.4; 72.4; 101.7	0.202; 1.79; 10.9	(110) (200) (211)
FZB-12	53.1; 60.8; 71.7	2.43; 2.12; 1.8	(111) (022) (002)
FZB-24	53.1; 60.8; 71.7	2.43; 2.12; 1.81	(113) (224) (022)
FZB-36	63.1; 70.4; 102.7	2.05; 1.83; 1.26	(111) (100) (110)

La información registrada en las micrográficas TEM permite corroborar que las aleaciones FZB son cristalinas, tal como se había confirmado con los patrones de difracción por DRX (Fig. 36).

### Propiedades magnéticas

El proceso de molienda mecánica en las aleaciones FZB en polvo a temperatura ambiente, con periodos entre 12 y 36 h, condujo a cambios muy sutiles en los espectros Mössbauer después de cada periodo de molienda, revelando la aparición de sextetos típicos del  $\alpha$ -Fe con líneas muy bien definidas, como se muestra en la Fig. 62. En el modelo de ajuste empleado se tuvieron en cuenta dos sextetos para el sistema FZB-0, mientras que en los sistemas FZB-12 a FZB-36 se consideraron un doblete y dos sextetos. Los espectros obtenidos en las muestras molidas indican que se formó la misma fase cristalina durante los tm (12-36 h), esto concuerda con los resultados de rayos X [142] [143]. Las dos componentes, divididas magnéticamente, contribuyen al espectro de cada muestra: un sexteto claro procedente de los granos precipitados y una componente con líneas anchas superpuestas con una distribución continua de campos hiperfinos, atribuido a la matriz cristalina del material. En cada una de las muestras FZB (0-36 h) en el sexteto tipo Zeeman, se ha encontrado que los valores registrados para el desvío isómero son cercanos a cero ( $IS \approx 0$  mm/s), mientras que el campo hiperfino ( $B_{HF} \approx 33$  T) se mantiene constante, independiente del tm (ver- Tabla 28). Los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos en las muestras son característicos del  $\alpha$ -Fe, lo cual concuerda bien con los resultados obtenidos por difracción de rayos X [139, 141, 142].

Los parámetros Mössbauer (Tabla 29), indican que la distribución del campo hiperfino en la región de campo bajo, se encuentran asociadas con regiones ricas en Fe en las que casi todos los vecinos más cercanos son átomos de Fe, Por su lado, en la región de campo alto, los átomos de Fe se encuentran parcialmente coordinados con los átomos del Zr y del B y son estos los responsables de dicha distribución [137], [143]. En las regiones ricas en hierro, debido a una cierta distribución de las distancias entre los vecinos más cercanos de átomos Fe-Fe, pueden ocurrir interacciones de intercambio ferro-antiferromagnético, esto lleva a la frustración del intercambio magnético [144].



**Fig. 61** Espectros de Mössbauer medidos a temperatura ambiente sistemas de aleaciones en polvo FZB con tm desde 0 hasta 60 h.

**Tabla 29** Parámetros hiperfinos del análisis de los espectros de Mössbauer.

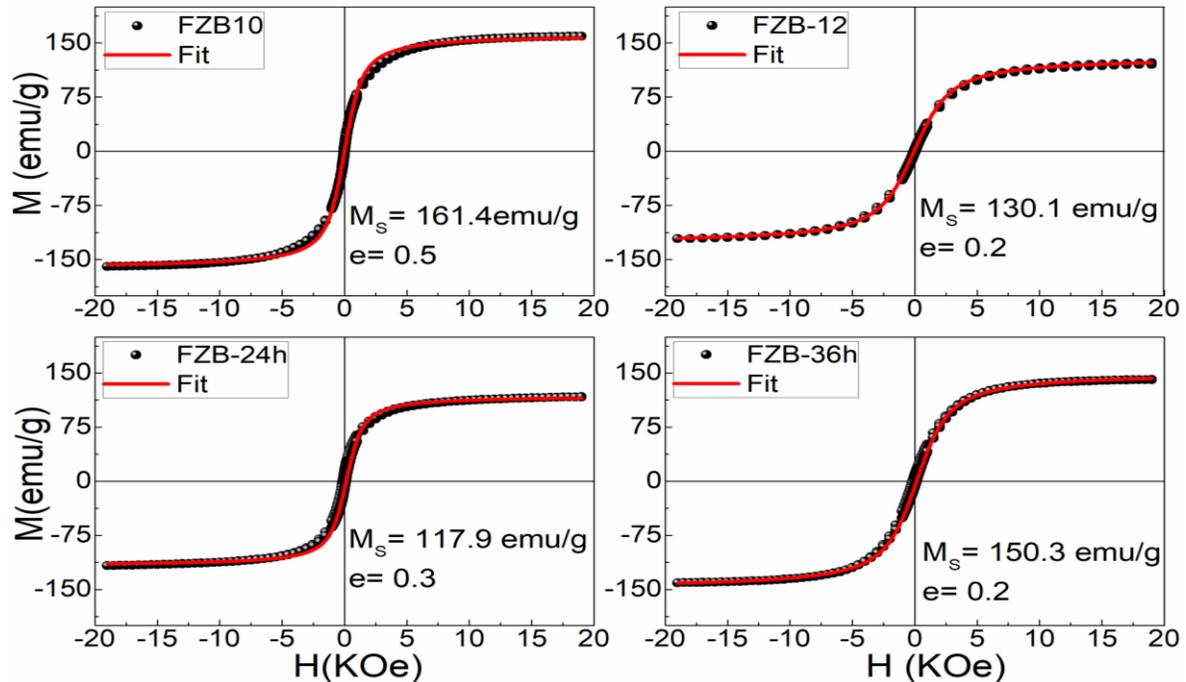
Componente	$B_{HF}(T)$	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Fracción- (%)
<b>FZB-0</b>				
Sexteto-1	33	0.0	0.001	97
Sexteto-2	24	0.11	0.02	3
<b>FZB-12</b>				
Dobleto-1	--	0.34	0.81	7
Sexteto-1	32.8	0.004	0.001	90
Sexteto-2	25	-0.7	-0.5	3
<b>FZB-24</b>				
Dobleto-1	--	0.6	0.39	6.7
Sexteto-1	32.92	-0.0001	0.001	80.6
Sexteto-2	20.23	0.16	-0.5	12.7
<b>FZB-36</b>				
Dobleto-1	--	0.9	1.5	6
Sexteto-1	33	0.003	0.003	89
Sextet-2	24	0.11	0.11	5

Por otra parte, para hallar la magnetización de saturación  $M_{sat}$  y del campo coercitivo  $H_c$  de cada sistemas en las aleaciones FZB, se empleo la función de Langevin expresada por la ec. 4.6.

$$M(H) = M_{sat}L(x) = M_{sat} \left[ \coth\left(\frac{H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{H} \right] \quad 4.6$$

La ec. 4.6 fue el mejor modelo de ajuste en comparación con los modelos empleados para los sistemas de aleaciones  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  y  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  en donde utilizamos la ec. 4.3.

En la Fig. 62 se enseñan los ciclos de histeresis con su respectivo ajuste al emplear la expresión 4.6. Vale la pena aclarar que a diferencia de las aleaciones  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  y  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ , aquí sólo se ajustó una sola rama de cada ciclo debido que este modelo se ajustaba muy bien a cada ciclo de histéresis.



**Fig. 62** Ajustes de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente para los sistemas FZB-0 a FZB-36 con la función de Langevin (ec. 4.5)

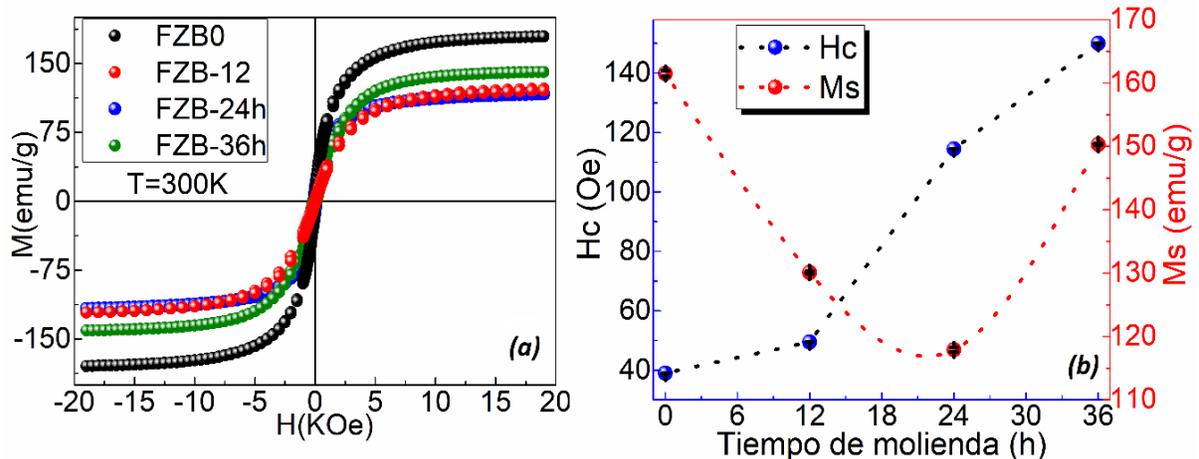
En la Tabla 30 se resumen los valores obtenidos ( $H_c$ ,  $M_{sat}$ ,  $T_c$ ) a partir del ajuste de los ciclos de histeresis  $M(H)$  al emplear la ec. 4.6.

**Tabla 30** Parámetros magnéticos para nanopartículas FZB,  $M_{sat}$  y  $H_c$

Aleación	$H_c$ (Oe)	$M_{sat}$ (emu/g)	$T_c$ (K)
FZB-0	$39 \pm 0.0$	$161.5 \pm 0.5$	--
FZB-12	$49.5 \pm 0.0$	$130.1 \pm 0.2$	--
FZB-24	$114.5 \pm 0.0$	$117.9 \pm 0.3$	--
FZB-36	$150 \pm 0.0$	$150.3 \pm 0.2$	1047

En cuanto a las curvas magnéticas,  $M(H)$ , se logran obtener ciclos de histéresis en las aleaciones FZB entre 0-36 h, la cual es propio de un carácter ferromagnético en estas aleaciones, lo cual está acorde con los espectros de efecto Mössbauer presentados en la Fig. 61 para cada tm. Los ciclos de histéresis magnética de los polvos de aleaciones en FZB-0 y en FZB-36, nos indican poseer la mayor  $M_{sat}$ , es decir, entre los tres sistemas aquellos con mayor magnetización de saturación fueron las aleaciones FZB-0 con  $M_{sat} \sim 162$  emu/g y la aleación FNB-36 con  $M_{sat} \sim 151$  emu/g. Sin embargo, en las aleaciones FZB-12 y FZB-24, la  $M_{sat}$  disminuyó al aumentar el tiempo de molienda, esto puede estar

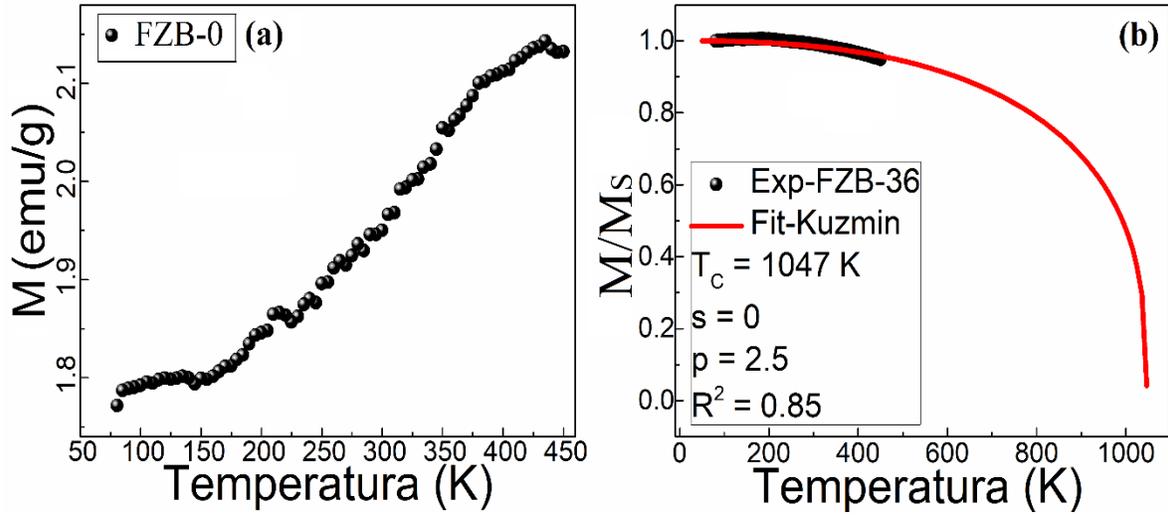
relacionado con la competencia entre la interacción de intercambio ferromagnético y antiferromagnético, tal como se describen los autores en [137]. Además, el efecto del tiempo de molienda sobre el comportamiento magnético de las aleaciones FZB se puede percibir en la Fig. 63(a), donde se presentan los ciclos de histéresis a temperatura ambiente, mientras que en la Fig (b), las magnetizaciones de saturación y campo coercitivo. Los valores de magnetización de saturación de las partículas de FZB disminuyen con el aumento del tiempo de molienda, lo que puede atribuirse al aumento de las fracciones de partículas con tamaños reducidos. Sin embargo, una mejora significativa de la coercitividad por molienda puede atribuirse a la desaparición de las fases intermetálicas junto con la mejora de la fase nanocrystalina del  $\alpha$ -Fe magnético [137, 63, 145].



**Fig. 63** (a) Ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente para FZB-0- FZB-36, (b) evolución de HC, MS vs tiempo de molienda para las aleaciones FZB-0 a FZB-3.

Por otra parte, en la Fig. 64 se observa el comportamiento magnético de las aleaciones, medidas a Zero Field Cooling (ZFC) para la aleación FZB-0 y Field Cooling (FC) en FZB-36, medidas a 5 Oe desde 80 a 450 K, aplicando un campo de 100 Oe y aumentando la temperatura. En la Fig. 64(a) se ve claramente que la magnetización en FZB-0 disminuye monótonamente con la temperatura, mientras en FZB-36 ocurre lo contrario con la curva FC. El valor de  $T_C$  en la curva M vs T se mide a partir del ajuste, empleando el modelo de Kuz'min presentado en la ec. 4.5 [136].

El valor de la temperatura de Curie obtenido ( $T_C = 1047$  K) se encuentra muy por encima de lo esperado y no concuerdan con los valores de la  $T_C$  registrados por diferentes autores [66, 64]. Este cambio tan enorme en la  $T_C$  podría ser un efecto de las interacciones de corto alcance que vuelven mas ferromagnético la aleación  $(Fe_{92}Zr_8)_{96}B_4$  y también debidas a que la aleación preservó a lo largo del los procesos de MM la estructura cúbica bcc que concuerda con el elemento de mayor concentración en el sistema ( $\alpha$ -Fe).



**Fig. 64** Magnetización en función de la temperatura para (a) aleación FZB-0 en condiciones de cero field Cooling (ZFC) y (b) FZB-36 en Field Cooling (FC).

# EFFECTO MAGNETOCALÓRICO – EMC

## Efecto Magnetocalórico (EMC) en aleaciones de $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$

Antes de hablar sobre los resultados del Efecto Magnetocalórico (EMC), se dará una justificación del por qué se eligió trabajar sobre los sistemas de nanopartículas de las aleaciones  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  (FNB) en esta tesis doctoral. Para este fin, analizaremos la Tabla 31 la cual resume los resultados preliminares sobre las magnitudes magnéticas y estructurales registradas en los tres sistemas de nanopartículas de las aleaciones FeMB.

**Tabla 31** magnitudes magnéticas (Magnetización de saturación,  $M_{\text{sat}}$ , Campo coercitivo,  $H_c$ , Temperatura de Curie,  $T_c$ ) y tipo de estructura cristalinas (TEC) de nanopartículas de aleaciones FeMB

Aleación	$H_c$ (Oe)	$M_{\text{sat}}$ (emu/g)	$T_c$ (K)	TEC
$(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$				
FCB-0	$42.7 \pm 0.7$	$10.0 \pm 0.03$	--	fcc
FCB-12	$28.3 \pm 1.0$	$12.80 \pm 0.03$	--	fcc
FCB-24	$131.0 \pm 0.7$	$25.80 \pm 0.02$	--	fcc
FCB-36	$88.0 \pm 0.3$	$6.30 \pm 0.01$	--	fcc
$(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$				
FZB-0	$39.00 \pm 0.01$	$161.5 \pm 0.5$	--	bcc
FZB-12	$49.50 \pm 0.01$	$130.1 \pm 0.2$	--	bcc
FZB-24	$114.50 \pm 0.01$	$117.1 \pm 0.3$	--	bcc
FZB-36	$150 \pm 0.003$	$150.3 \pm 0.2$	1047	bcc
$(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$				
FNB-0	$22.9 \pm 0.8$	$111.6 \pm 0.1$	~330	fcc
FNB-12	$64.34 \pm 1.0$	$121.2 \pm 0.2$	--	fcc
FNB-24	$80.7 \pm 0.7$	$151.4 \pm 0.4$	--	fcc
FNB-36	$47.2 \pm 0.3$	$141.4 \pm 0.4$	~415	fcc

Antes, es importante tener en cuenta que cuando se quiere proponer un nuevo material (aleación, compuesto, compuesto intermetálico compositos, manganitas, cintas, óxidos tipo perovskita, etc) [8] para estudios teóricos y/o aplicaciones relacionadas con la naturaleza magnetocalórica, existen varios criterios que son fundamentales para que el nuevo material pueda ser tenido en cuenta [87, 146]. Entre estos criterios, hay tres que deben cumplirse de forma inicial si realmente se quiere tener éxito en la respuesta magnetocalórica del material que se va a proponer. Por lo tanto, el nuevo material debe cumplir con:

- 1- Presentar alta magnetización de saturación ( $M_{sat}$ )
- 2- Tener bajo campo coercitivo ( $H_C$ )
- 3- Su temperatura de transición magnética ( $T_C$ ) se encuentre cerca a la temperatura ambiente (300 K).

Además de los criterios anteriores, existe otro que se debe tener en cuenta, aunque no es fundamental, pero es importante y tiene que ver con la cristalinidad del material, que, en contraste con los materiales amorfos, han presentado una mejor respuesta magnetocalórica [7, 16, 18, 27, 67]. De acuerdo con esto, los cuatro criterios físicos ( $M_{sat}$ ,  $H_C$ ,  $T_C$ , TEC) que se presentaron en la Tabla 4.71 permiten justificar el punto de partida del presente estudio sobre el MCE.

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente en esta tesis, relacionados parcialmente en la Tabla 31 se observa que en las aleaciones FCB no presentaron  $T_C$  en el rango de temperatura de interés. Por otro lado, en el modelo de ajuste empleado (ec. 4.5 - página-88) para los sistemas FZB, se ve que la  $T_C$  (1047 K) registrada quedó muy por encima de la temperatura ambiente, lo cual no es un material que pueda proponerse para futuros estudios y/o aplicaciones en refrigeración magnética a temperatura ambiente. Además, por las limitaciones experimentales para obtener experimentalmente las isotermas magnéticas a esos rangos de temperaturas tan altas. Es importante resaltar que los tres sistemas de aleaciones FeMB poseen una estructura cristalina bien definida (fcc, bcc), dependiendo de la etapa de molienda registrada, los tres sistemas poseen un comportamiento magnético blando ( $H_C < 80$  Oe), es decir, en el caso del sistema FCB sólo se cumple en los sistemas FCB-0 y FCB-12, lo mismo ocurre con los sistemas FZB en donde únicamente FZB-0 y FZB-12 cumplen la condición de  $H_C < 80$  Oe. Algo muy diferente pasa con el sistema FNB en donde todos los sistemas aplican la condición de magnéticamente blandos. Siguiendo en el mismo orden de ideas, una alta magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) sólo fue observada en los sistemas FZB y FNB con valores entre 117-161 emu/g y 111-151 emu/g respectivamente. Además, la temperatura crítica ( $T_C$ ) en cercanías a los 300 K sólo fue observada en los sistemas de aleaciones FNB, específicamente en las aleaciones FNB-0 y FNB-36.

De esta forma, los únicos sistemas que cumplen las cuatro características son las aleaciones FNB. Por todo lo anterior, queda claro que los mejores candidatos para realizar un estudio del EMC son las aleaciones FNB-0 y FNB-36.

## **Proceso de medida para el análisis de Efecto magnetocalórico - EMC**

El EMC se puede medir bien sea de forma directa o indirecta a partir de medidas de magnetización o la capacidad calorífica ( $C_p$ ), ambas medidas como función de la temperatura y el campo magnético aplicado ( $H$ ). En las técnicas con mediciones directas siempre se involucra las temperaturas de la muestra  $T_0$  y  $T_f$  para los campos magnéticos  $H_0$  y  $H_f$ , aquí los subíndices 0 y f designan el campo magnético inicial y final, respectivamente [38, 17, 25]. Por lo tanto, en una medición directa el efecto magnetocalórico siempre está relacionado al cambio de la temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ). Al retomar la ec. 1.16-capítulo 1, para un proceso donde no existan variaciones de la presión ( $dp = 0$ ), se llega a la ec 1.17\* que da cuentas del EMC de forma directa:

$$\Delta T_{ad} = - \int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{H,p}} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad 1.17 *$$

A diferencia de las mediciones directas para hallar el EMC, en donde solo se obtiene el cambio en la temperatura adiabática ( $\Delta T_{ad}$ ), en el tratamiento experimental indirecto, se permite el cálculo tanto de  $\Delta T_{ad}$  como del cambio de la entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) a partir de mediciones de la capacidad calorífica,

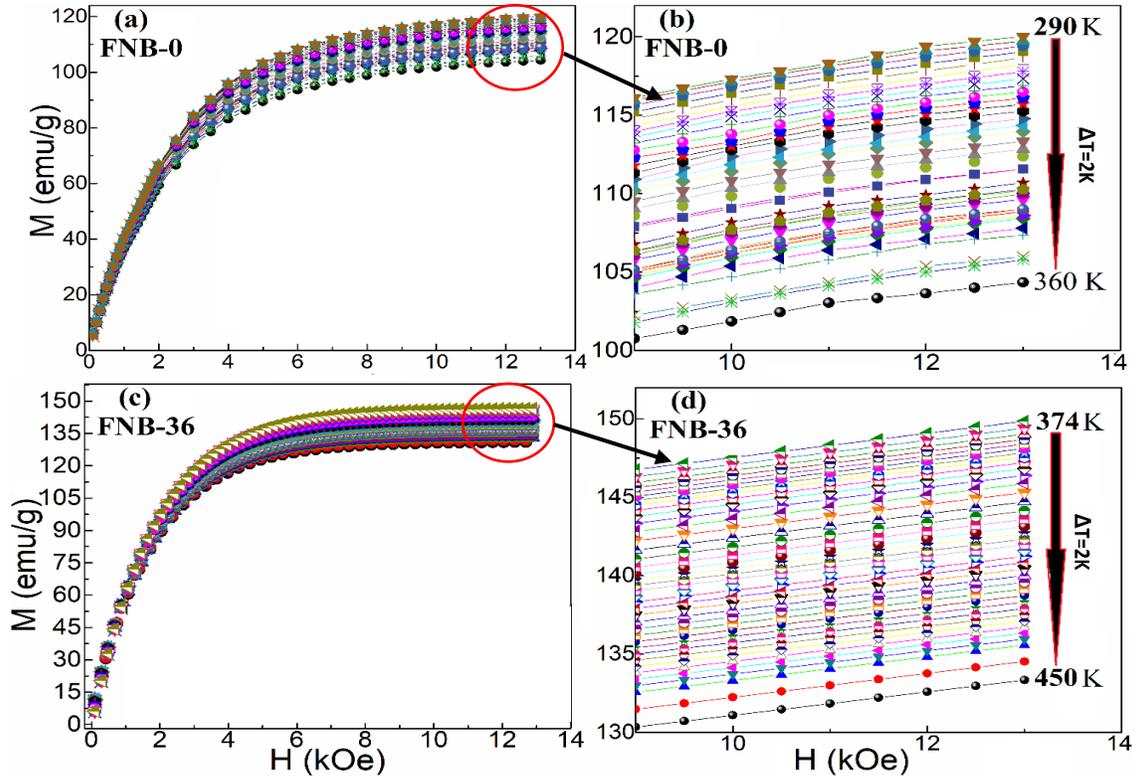
$C_p$ , o mediciones de magnetización. La magnetización medida experimentalmente como función de la temperatura y el campo magnético provee un cambio de la entropía magnética,  $\Delta S_M$ , después de la integración numérica de la expresión de Maxwell (ec. 1.19-capítulo 1) en un proceso isotérmico e isobárico ( $dp = 0$ ) para un campo magnético variable y teniendo en cuenta que las contribuciones de la entropía, tanto de la red como la electrónica son despreciables, se llega a:

$$\Delta S_M = - \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,p} dH \quad 1.19 *$$

En este estudio, se propuso el tratamiento indirecto mediante medidas de isothermas magnéticas en función del campo magnético para varias temperaturas. Para este caso no fue necesario realizar los ciclos de histéresis completos, simplemente se midieron un conjunto de curvas vírgenes (isothermas) en el primer cuadrante a diferentes temperaturas; se debe garantizar que se hagan varias medidas de isothermas pasando por la  $T_C$ , midiendo solo las curvas vírgenes. Por ejemplo, si se realizan un conjunto de 20 curvas vírgenes en donde 10 de ellas se encuentren por debajo de la  $T_C$  y las otras 10 arriba de la  $T_C$ . Si se supone que la  $T_C$  de cierto sistema ferromagnético se encuentra en 295 K, entonces, se medirán 10 curvas vírgenes que inician en 285 K llegando a 295 K y las 10 curvas vírgenes restantes, irán desde 295 K hasta 305 K todas medidas con un  $\Delta T = 1$  K.

**Nota:** *el  $\Delta T$  lo define el experimentador a su criterio y el rango de mediciones de las curvas no necesariamente deben ser simétricas con la  $T_C$ .*

En nuestro caso, para esta tesis se midieron 36 curvas vírgenes en ambas aleaciones, en el sistema de aleaciones FNB-0 iniciando en 290 K y terminando en 360 K, con un  $\Delta T = 2$  K. Por su lado, en las aleaciones FNB-36, las curvas vírgenes se midieron desde 374 K hasta 450 K con un  $\Delta T = 2$  K, en ambas mediciones se garantizó que las medidas se hicieran pasando por la  $T_C$ . La Fig. 65 muestra las curvas vírgenes  $M(H)$  de ambos sistemas FNB-0 y FNB-36, en a) y c), se muestra todo el rango de medida desde 0 a 1.3 KOe para las diferentes temperaturas, mientras que en las figuras b) y d) se hace una ampliación para mostrar la variación en la temperatura ( $\Delta T$ ) con la que fueron medidas ambas isothermas.



**Fig. 65** (a) Curvas vírgenes (isotermas)  $M(H)$  de las nanopartículas FNB-0 desde 290 a 360 K, (b) ampliación de las curvas  $M(H)$  de las aleaciones FNB-0 para  $H_{ext}$  entre 9.5 y 14 KOe (marcadas con el círculo), (c) isotermas  $M(H)$  de las nanopartículas FNB.

## Exponentes críticos y Comportamiento magnético en aleaciones de FNB

Una forma de entender el comportamiento magnetocalórico de las aleaciones FNB es por medio de los exponentes críticos ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ), donde  $\beta$  está relacionado con el comportamiento de la magnetización con la temperatura,  $\gamma$  con el inverso de la susceptibilidad magnética ( $\chi^{-1}$ ),  $\delta$  con la isoterma crítica en  $T_C$  y  $\eta$  da cuenta del cambio de entropía dependiente del campo. Las expresiones del 4.9-4.11 muestran una relación de los exponentes críticos con las propiedades magnéticas para cualquier sistema magnético.

$$M_s(T) = M_0(-\varepsilon)^\beta, \quad \varepsilon > 0, \quad T < T_C \quad 4.9$$

$$\chi_0^{-1}(T) = \left(\frac{h_0}{M_0}\right) \varepsilon^\gamma, \quad \varepsilon > 0, \quad T > T_C \quad 4.10$$

$$M = DH^{\frac{1}{\delta}}, \quad \varepsilon = 0, \quad T = T_C \quad 4.11$$

donde  $\varepsilon = (T-T_C)/T_C$  es la temperatura reducida,  $h_0/M_0$  y  $D$  son las amplitudes críticas. En la región crítica asintótica ( $|\varepsilon| < 0.1$ ), los exponentes críticos ( $\beta$ ,  $\gamma$ ) deben seguir la ecuación de Arrott-Noakes [147, 133, 148, 149] descrita por la ec. 4.12 que resulta de reemplazar los parámetros  $a$  y  $b$  en la expresión 1.30 del capítulo 1:

$$\left(\frac{H}{M}\right)^{1/\gamma} = (T - T_c)/T_c + (M/M_c)^{1/\beta} \quad 4.12$$

Ambos exponentes  $\beta$  y  $\gamma$  pueden obtenerse al ajustar las curvas  $M_s(T)$  y  $\chi_0^{-1}(T)$  empleando el gráfico de Arrott modificado de  $M^{1/\beta}$  vs  $(H/M)^{1/\gamma}$ . Mientras tanto, el exponente  $\delta$  puede ser estimado por medio de la curva  $M(H)$  en la temperatura crítica  $T_c$  de acuerdo con la ec. (4.11).

Estos exponentes están directamente relacionados con el EMC de los materiales. Por ejemplo, con la ayuda de la ecuación de estado de Arrott-Noakes [133, 148], el cambio de la entropía magnética en  $T = T_c$  se puede expresar mediante las siguientes relaciones:

$$\Delta S_M = -\frac{\alpha\beta\gamma}{b^{\frac{\beta+\gamma\beta}{\beta+\gamma}}(2\beta + \gamma - 1)} H^{\frac{\beta+\gamma\beta}{\beta+\gamma}+1} = AH^n \quad 4.13$$

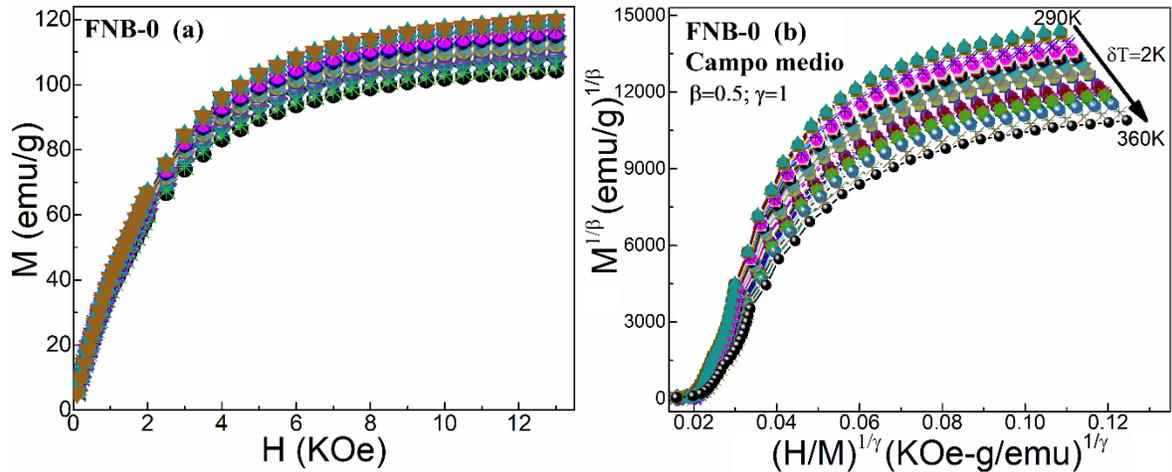
donde  $n = 1 + [(\beta-1)/(\beta+\gamma)]$ ,  $a$  y  $b$  son constantes y  $A$  es una función de los exponentes críticos. Igualmente, existe una dependencia en la eficiencia de enfriamiento magnético ( $EEM$ ) con el campo magnético, esta dependencia se puede expresar como una ley de potencia así:

$$EEM \propto H^N \quad 4.14$$

donde  $N=1+1/\delta$ , de esta forma, la determinación de los exponentes críticos ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\eta$ ) es útil para evaluar el rendimiento o la eficiencia de refrigeración en los materiales magnéticos en un campo magnético cualquiera. Vale la pena resaltar que este criterio solo es válido solo bajo la aproximación de campo medio. Por otro lado, con el estudio del comportamiento crítico del sistema es útil para entender los mecanismos de las transiciones de fase magnética y la naturaleza del ordenamiento magnético alrededor de la  $T_c$ .

En la Fig.66 (a) se muestran las curvas vírgenes para las aleaciones de FNB-0, en la Fig. 66 (b) se presenta la gráfica de Arrott de  $M^2$  vs  $H/M$  para FNB-0. Este tipo de gráficos es una herramienta de gran ayuda para identificar si en nuestro sistema magnético se presentan transiciones de fase de primer orden (TFPO) o de segundo orden (TFSO).

Para esto, es importante recordar que según Ehrenfest cuando no se observa un cambio discontinuo en la curva  $M(T)$ , indica que el tipo de transición de fase es segundo orden (TFSO) [150], además según el criterio de Banerje [148, 151], la pendiente de la línea en la gráfica de Arrott indica el orden de la transición de fase: una pendiente negativa ( $m < 0$ ) corresponde a una transición de fase primer orden, mientras que una pendiente positiva ( $m > 0$ ) corresponde a una transición de fase de segundo orden.

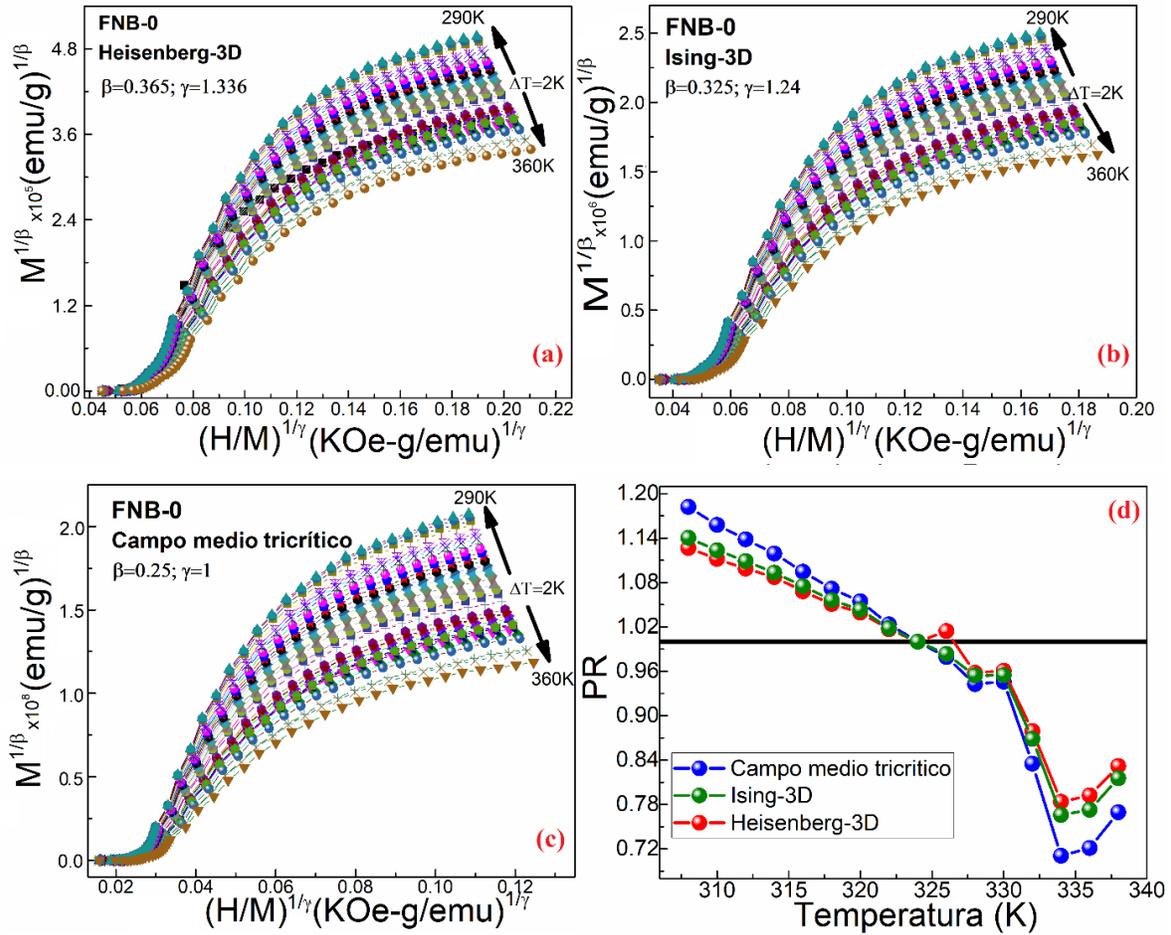


**Fig. 66** (a) curvas de isotermas  $M(H)$  alrededor de  $T_C$  y (b) gráfico de Arrott (modelo de campo medio) aleaciones FNB-0.

Por tanto, la Fig. 66 (b) de Arrott para la aleación FNB-0 implica una transición de fase de segundo orden, de acuerdo con la medida de la curva en la temperatura crítica ( $T_C$ ). Según este gráfico de Arrott, la curva  $M^2$  vs  $H/M$  generalmente debería presentar una serie de líneas rectas paralelas alrededor de  $T_C$ . Se puede ver que todas las curvas  $M^2$  vs  $H/M$  muestran líneas casi rectas con pendientes positivas, incluso con campos magnéticos elevados (mayor a 0.05 kOe), las curvas de Arrott no son paralelas entre sí, lo que indica la ausencia de interacciones de campo medio de largo alcance y no se satisface el modelo de campo medio de Landau para  $\beta = 0.5$  y  $\gamma = 1.0$  [133, 148, 152]. Como consecuencia, se utilizaron los gráficos de Arrott modificados (GAM) para determinar el comportamiento crítico y la naturaleza de la transición, como lo propone la ecuación de Arrott-Noakes (4.12).

Debido a la semejanza en los modelos (Campo medio, Campo medio tricrítico, Heisenberg-3D, Ising-3D) empleados para definir el comportamiento crítico en las aleaciones FNB y dado que las curvas son cuasi rectas en la región de campo alto, resulta difícil determinar qué modelo es el más adecuado para encontrar los exponentes críticos que describan nuestro sistema de aleaciones FNB.

En la Fig. 67 se presentan los diagramas de Arrott modificados donde se han empleado los valores teóricos de los exponentes  $\beta$  y  $\gamma$ . El modelo de Heisenberg-3D con  $\beta = 0.365$  y  $\gamma = 1.336$  [133, 148], Ising-3D con  $\beta = 0.325$  y  $\gamma = 1.24$  [153, 154], y finalmente, el modelo de campo medio tricrítico con  $\beta = 0.25$  y  $\gamma = 1$  [133, 148, 153, 154].



**Fig. 67** diagramas de Arrott modificados (GAM) en (a) modelo de Heisenberg-3D, (b) modelo de Ising-3D, (d) modelo de campo medio tricrítico y (c) pendientes relativas “PR= S(T)/S(TC)” a cada modelo como función de la temperatura.

Por lo tanto, para determinar un modelo apropiado, las curvas de Arrott deben ser una serie de líneas paralelas en la región de campo alto con la misma pendiente, de esta forma, es necesario tener en cuenta un nuevo indicador para la selección de dicho modelo. En consecuencia, para confirmar el mejor modelo que se ajuste a nuestros datos experimentales, se calcularon sus pendientes relativas (PR) en el punto crítico [154, 133, 155, 23], definido como:

$$PR = \frac{S(T)}{S(T_C)} \quad 4.15$$

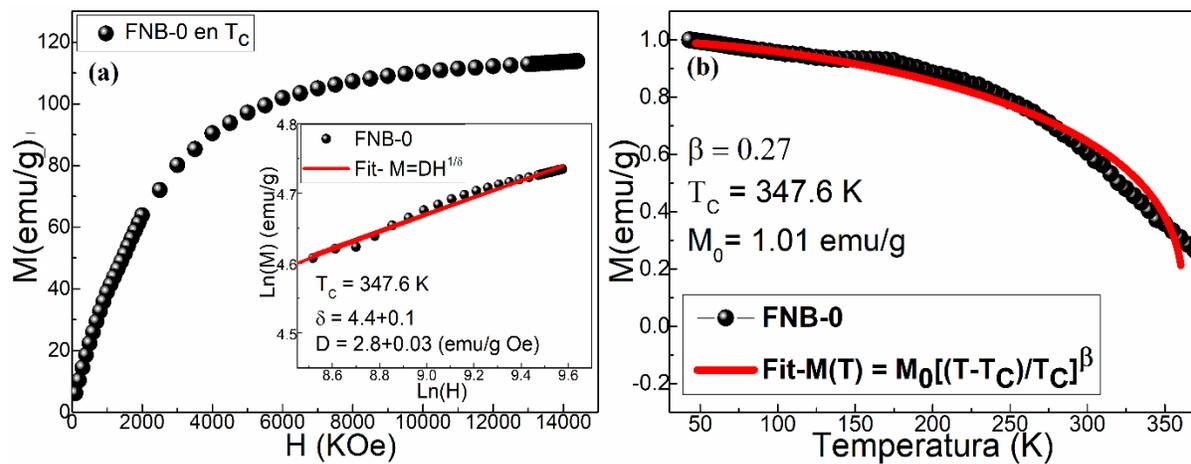
Con S(T) definida como la pendiente  $S(T)=dM^{1/\beta}/d(H/M)^{1/\gamma}$ . En la Fig. 4.41c se presenta el comportamiento de PR vs. T para las aleaciones de FNB. Donde la línea horizontal representa el valor de la pendiente PR = 1.

Por otro lado, a partir de los valores de los exponentes críticos  $\beta$  y  $\gamma$  y empleando la relación de escalamiento de Widom ec. 4.16 [156], es posible obtener un tercer exponente.

$$\delta = 1 + \frac{\gamma}{\beta} \quad 4.16$$

Es decir, de acuerdo con las técnicas de caracterización empleadas en los análisis de las muestras, sólo podemos hallar los exponentes  $\delta$  y  $\beta$ , en este caso podemos hacer uso de la ec. 4.13 para hallar el tercer exponente crítico  $\gamma$ .

En la Fig. 68(a), únicamente se presenta la curva virgen  $M(H)$  para FNB-0 en  $T = T_C$  (347.6 K) en donde empleamos la ec. 4.11 para determinar experimentalmente el exponente crítico  $\delta$ . Este fue determinado al linealizar la ec. 4.11 que toma la forma:  $\text{Ln}(M) = \text{Ln}(H) + (1/\delta)*\text{Ln}(H)$ , después se realizan varias iteraciones con el fin de garantizar que el valor de la pendiente ( $1/\delta$ ) a la curva  $\text{Ln}(M)$  vs  $\text{Ln}(H)$  no cambie. Igualmente, en la Fig. 68(b) se presenta la curva  $M(T)$  vs  $T$ , medida desde 80-360 K, aplicando un campo de 100 Oe y aumentando la temperatura.

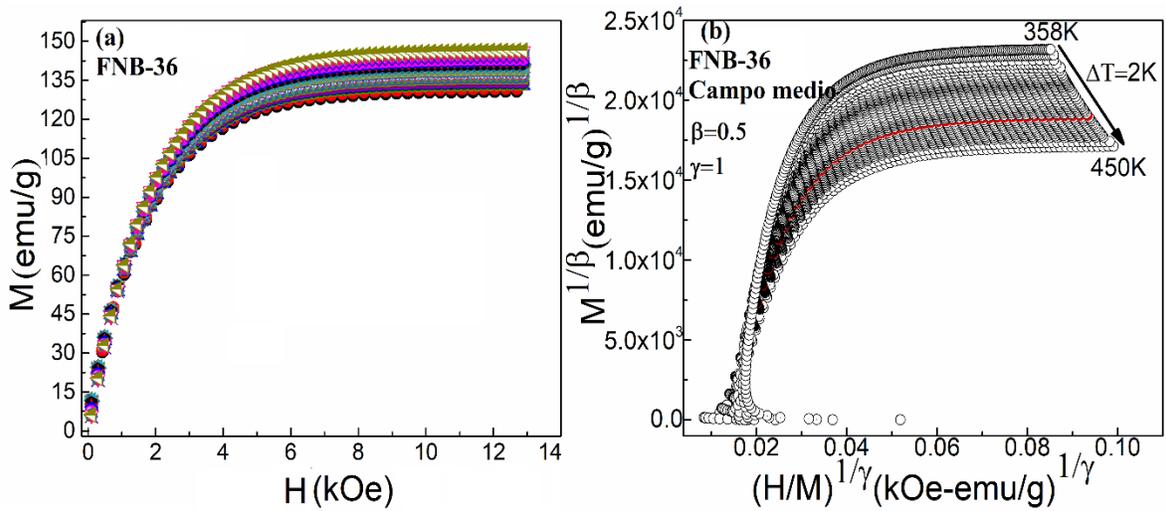


**Fig. 68** (a) isoterma  $M(H)$  en cercanías de la temperatura crítica  $T_C = 347.6$  K, en el recuadro se enseña el ajuste empleando  $\text{Ln}(M)$  versus  $\text{Ln}(H)$  y (b) magnetización en función de la temperatura,  $M(T)$  puntos en color negro, y ajuste ( $M(T)=M_0[(T-T_C)/T_C]^\beta$ ) línea continua en rojo.

El valor de la pendiente ( $1/\delta$ ) a la curva  $\text{Ln}(M)$  vs  $\text{Ln}(H)$  dio como resultado  $\delta = 4.4 \pm 0.1$  (ver recuadro de la Fig. 68(a)). Un tratamiento similar fue realizado con la ec. 4.9 en  $T < T_C$  para determinar experimentalmente el valor del exponente crítico  $\beta$ , obteniendo para  $\beta$  un valor de 0.27 y de acuerdo con la ley de escalamiento de Widom (ec. 4.13), se llegó al valor para el tercer exponente crítico  $\gamma = 0.92 \pm 0.2$ . Vale aclarar que todos los valores ( $\beta$ ,  $T_C$ ,  $M_0$ ,  $\delta$ ) son extraídos de los ajustes.

Todos los análisis anteriores con respecto a los exponentes críticos, también se realizaron en las aleaciones de FNB-36 (Ver-Figs. 69(b), 70 y 71).

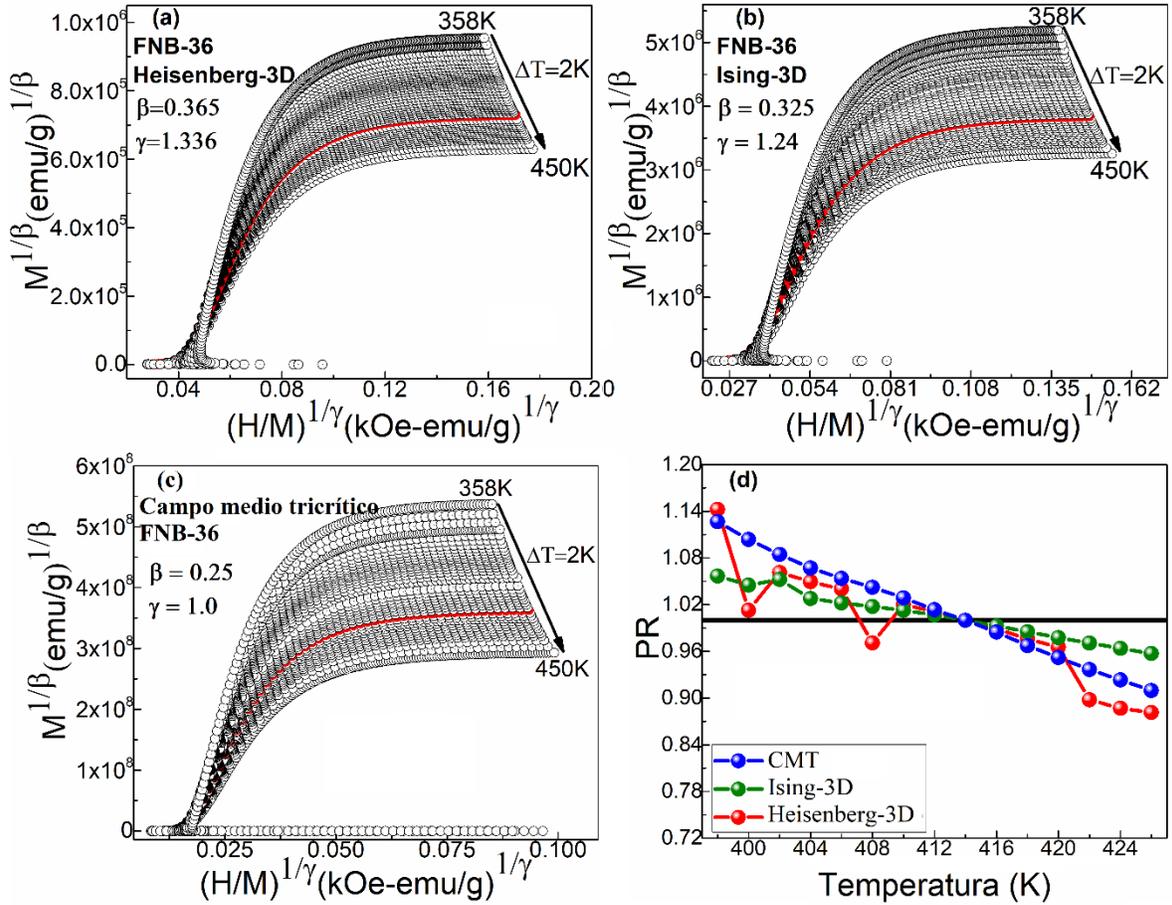
Para esta aleación (FNB-36) también fue necesario graficar los diagramas de Arrott modificados (Fig. 70 (a)-(c)), todo esto con el objetivo de analizar si la diferencia entre el tamaño de partícula promedio que hay entre los dos sistemas (FNB-0, FNB-36) juega un papel importante en el comportamiento magnético.



**Fig. 69** (a) curvas de isotermas  $M(H)$  alrededor de  $T_C$  y (b) gráfico de Arrott (modelo de campo medio) aleaciones FNB-36.

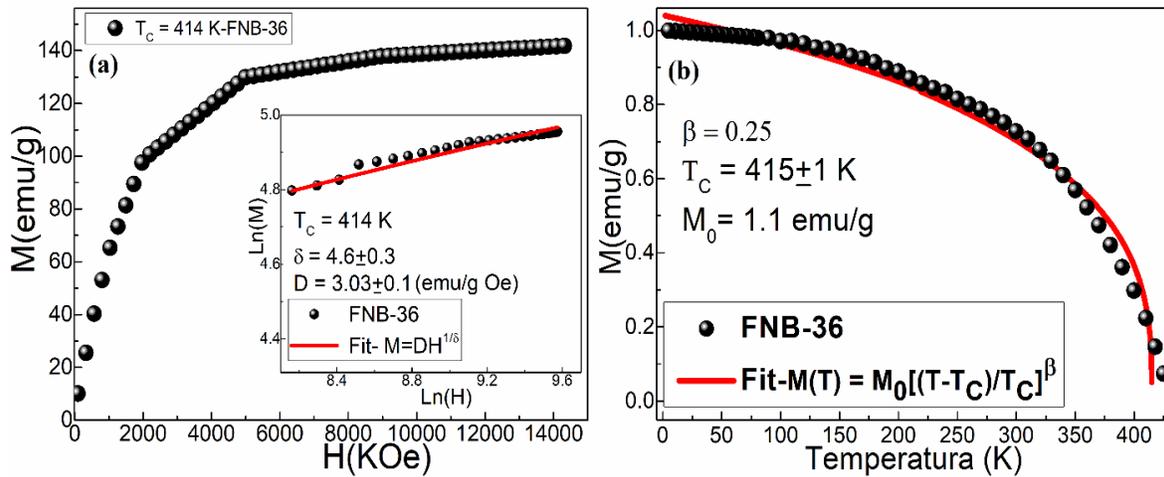
Para tal fin, también se han empleado los valores teóricos de los exponentes críticos  $\beta$  y  $\gamma$  de los modelos teóricos (Heisenberg-3D, Ising-3D, campo medio tricrítico) para evaluar cuál de los modelos teóricos se ajusta al sistema FNB-36, en la Fig. 70, se presentan los diagramas de Arrott modificados.

Es importante resaltar que las pendientes relativas, PR, indican que tanto el modelo de Ising-3D como el modelo de Heisenberg-3D se encuentran cercanos a 1 por debajo y por encima de la  $T_C$  (ver-Figs. 67(d) y 70(d)). Este resultado indica que el comportamiento crítico de FNB-0 y FNB-36 pueden no pertenecer a una única universalidad [157]. Sin embargo, siendo riguroso con los resultados en la tendencia de la pendiente relativa, PR, se puede decir que se ajusta mejor al modelo de Ising-3D [133, 149].



**Fig. 70** diagramas de Arrott modificados en (a) modelo de Heisenberg-3D, (b) modelo de Ising-3D, (d) modelo de campo medio tricrítico y (c) pendientes relativas “ $PR = S(T)/S(T_C)$ ” a cada modelo como función de la temperatura.

Por lo tanto, igual que con la aleación FNB-0, se estimaron de forma experimental los exponentes críticos  $\delta$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  para las aleaciones FNB-36, con ayuda de las ec. 4.11 en  $T = T_C$  (415 K) y con la ec. 4.9 en  $T < T_C$ , y finalmente, se empleó la relación de Widom para calcular el valor de  $\gamma$ . En la Fig. 71 (a) y (b) se enseñan los valores que fueron obtenidos para  $\delta$  y  $\beta$  al realizar los ajustes que sugieren las expresiones 4.9 y 4.11.



**Fig. 71** (a) isoterma  $M(H)$  en cercanías de la temperatura crítica  $T_C = 415$  K para la aleación FNB-36, en el recuadro se enseña el ajuste empleando  $\text{Ln}(M)$  vs  $\text{Ln}(H)$  y (b) Curva  $M(T)$  normalizada puntos en negros datos experimentales y ajuste línea continua en rojo.

Con los análisis anteriores, en la Tabla 32 se relacionan los exponentes críticos de nuestros sistemas FNB-0 y FNB-36, incluyendo una comparación con los parámetros de los exponentes críticos que caracterizan a los diferentes modelos teóricos y de algunos materiales magnéticos pertenecientes a esta familia de aleaciones.

**Tabla 32** valores experimentales de los exponentes críticos para las aleaciones  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$  con 0-horas y 36 horas de molienda mecánica (FNB-0, FNB-36), exponentes críticos asociados a diferentes modelos teóricos y de materiales magnéticos.

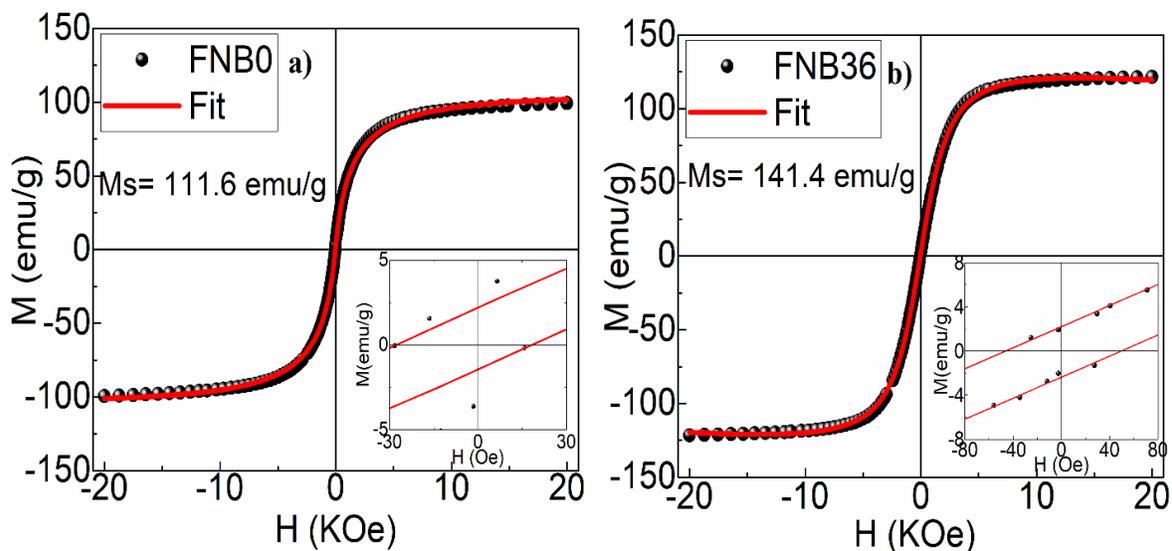
Aleaciones	$T_C(\text{K})$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	Referencia
$(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$ -0h	~330	0.27	0.92	4.4	Este trabajo
$(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$ -36h	~415	0.25	0.90	4.6	Este trabajo
$(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$	~381	0.364	1.319	4.623	[133]
$\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$	--	0.368	1.612	5.32	[128, 133]
<b>Elementos</b>					
Ni	--	0.378	1.34	4.58	[133, 158]
Co	---	0.435	1.225	3.35	[133, 159]
Fe	---	0.389	1.333	4.35	[133, 136]
<b>Modelo</b>					
Campo medio tricrítico	--	0.25	1.0	5.0	[133, 148, 154]
Campo medio	--	0.5	1.0	3.0	[133, 148, 154]
Heisenberg-3D	--	0.365	1.336	4.8	[133, 148, 154]
Ising-3D	--	0.325	1.24	4.82	[133, 148, 154]

De acuerdo con los valores de los exponentes críticos obtenidos de forma experimental en las aleaciones FNB-0 y FNB-36 se puede decir que ambos sistemas se enmarcan bajo el modelo de *campo medio tricrítico*.

## Análisis de EMC en aleaciones de FNB

Antes de entrar en detalle en los análisis del EMC en las aleaciones, lo primero que se hizo fue estimar las temperaturas críticas ( $T_C$ ) de las aleaciones FNB-0 y FNB-36, mediante el análisis de la primera derivada de la magnetización en función de la temperatura ( $dM/dT$ ). El cambio en la curva o el punto de inflexión mínimo encontrado (Figs. 53 (a) y (b)), permite estimar el valor de la  $T_C$ . Para el caso de la aleación FNB-0 la  $T_C$  fue de  $330.00 \pm 0.02$  K, mientras que para la muestra FNB-36 la  $T_C = 415.00 \pm 0.02$  K. El valor de  $T_C$  para el sistema nanoparticulado de FNB-0 es inferior a los reportados en trabajos similares del sistema FNB ( $T_C \sim 381-389$ ) [13, 157] [147, 160]. Esta diferencia se puede atribuir a posibles reordenamientos atómicos (ordenamiento de corto alcance o agrupamiento por adición de boro) y por la reducción de tamaño de partícula [161].

Adicional a estas medidas, en la Fig. 72 se presentan los ciclos de histéresis magnéticos completos de los sistemas de los dos sistemas de aleaciones (FNB-0, FNB-36) tomados a temperatura ambiente. Cada curva fue ajustada con la función de Langevin, ec. 4.3. Es interesante notar que la magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) para las dos aleaciones se encuentra el rango de valores que han sido publicados por otros autores [11, 16, 156] tanto a bajas temperaturas como a temperatura ambiente. Se puede decir que ambas muestras son ferromagnéticamente blandas a 300 K, con histéresis magnética muy pequeña ( $H_C < 50$  Oe), lo que es ventajoso para un enfriamiento magnético eficiente [162, 163].



**Fig. 72** Ciclos de histéresis magnética realizados a temperatura ambiente aleaciones FeNiB (a) FNB-0 y (b) sistema FNB-36. La línea de color rojo corresponde al ajuste realizado con la función de Langevin ec. 4.3, finalmente, en los recuadros se aprecian el ancho del campo coercitivo para cada ciclo de histéresis.

Una comparación ligera entre las dos aleaciones nos permitió observar que existe una diferencia de  $\sim 30$  emu/g entre la magnetización de saturación del sistema FNB-36 frente a FNB-0. Esta diferencia puede estar relacionada con un mejor ordenamiento magnético, favorecido por el proceso de molienda.

Para estudiar el EMC en nuestros sistemas, se calculó el cambio de entropía magnética ( $-\Delta S_M$ ) a partir de las isotermas  $M(H)$  en cercanías de la temperatura crítica (que se halló con  $dM/dT$ ) a intervalos de temperatura  $\Delta T = 2$  K y un campo máximo de 1.3 KOe (ver figura 73 (a) y (c)). Este cambio de entropía magnética ( $-\Delta S_M$ ) se calculó utilizando la relación de Maxwell (1.19):

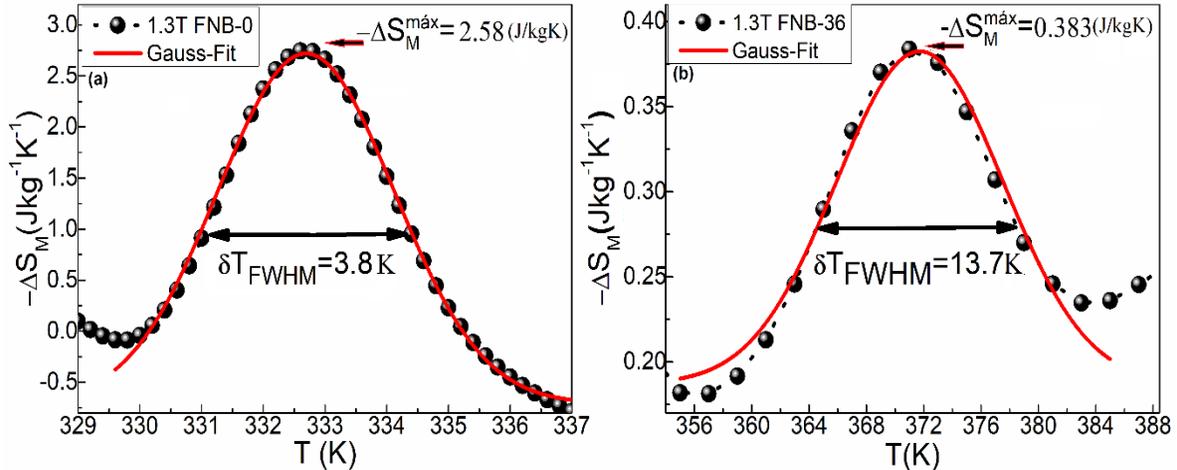
$$\Delta S_M = \int_0^H \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad 4.17$$

Dado a que las medidas son realizadas a intervalos discretos de temperaturas,  $\Delta S_M$  puede ser calculado de forma numérica usando la expresión (4.15):

$$^3 \Delta S_M \left( \frac{T_{i+1}+T_i}{2}, H_{jmax} \right) = \sum_{j=1}^{jmax} \frac{M(T_{i+1}, H_j) - M(T_i, H_j)}{T_{j+1} - T_j} (H_{j+1} - H_j) \quad 4.18$$

En donde  $H_{jmax}$  es la suma de  $H_{j+1} - H_j$ ,  $M(T_{i+1}, H_j)$  y  $M(T_i, H_j)$  representan los valores de la magnetización en un campo magnético a las temperaturas  $T_{i+1}$  y  $T_i$  respectivamente [27]

La Fig. 74 (a) y (b) exhibe las curvas  $-\Delta S_M$  vs  $T$  obtenidas para las aleaciones FNB-0 y FNB-36 para el máximo valor del campo aplicado (1.3 T). En la aleación FNB-0 el rango de temperaturas en el que se observó  $-\Delta S_M$  va desde los 328 hasta 337 K, obteniendo un  $-\Delta S_M$  máximo de  $2.58 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mientras que en la aleación FNB-36 la curva para  $-\Delta S_M$  se registró en un rango de temperatura superior (355-384 K) con un valor máximo para  $-\Delta S_M$  de  $0.4 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ .



**Fig. 73** curvas del cambio de la entropía magnética para las aleaciones  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$  en función de la temperatura con campo aplicado  $H = 1.3\text{T}$ , a) aleación FNB-0 con un ancho a la altura media ( $\delta T_{FWHM}$ ) de 3.8 K y b) aleación FNB-36 con un  $\delta T_{FWHM} = 13.7$  K, la línea de color rojo representa el ajuste Gaussiano empleado en ambas aleaciones.

La eficiencia de refrigeración magnética (EEM) de cada sistema se calculó por medio del producto del cambio de entropía magnética en el máximo ( $-\Delta S_M^{max}$ ) valor indicado en la figura, y el ancho a la altura media ( $\delta T_{FWHM}$ ) de la curva del  $\Delta S_M$ , tal como se explica en el capítulo 1 con la ec. 1.26 ( $EEM(S) = -\Delta S_M^{max} \cdot \delta T_{FWHM}$ ). Estos dos escalares ( $-\Delta S_M^{max}$ ,  $\delta T_{FWHM}$ ) corresponden a los valores

<sup>3</sup> Dado que estamos en el sistema CGS  $\mu_0 = 1$

que se obtienen del ajuste Gaussiano en la curva del cambio de la entropía magnética en función de la temperatura (ver-figura 75 y ec. 4.19).

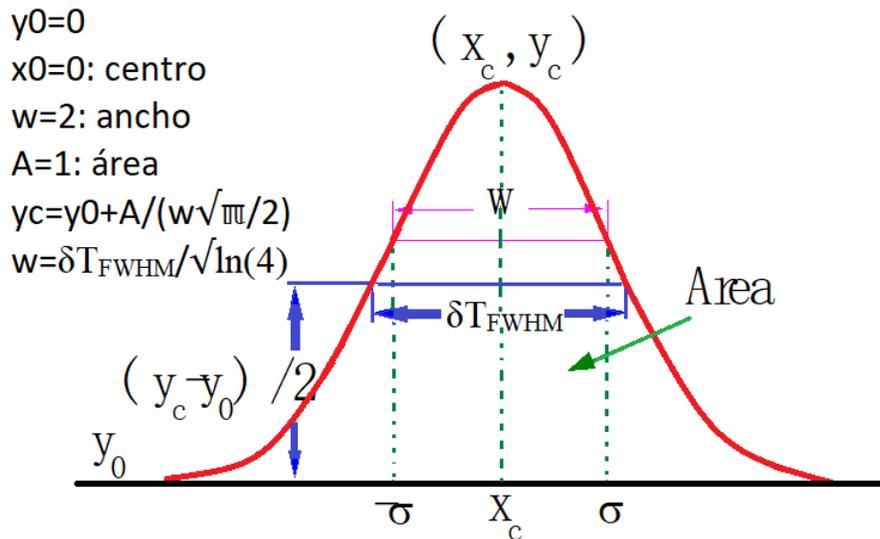


Fig. 74 ajuste Gaussiano para las curvas  $\Delta S_M(T)$  de las aleaciones FNB.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w}} \quad 4.19$$

Como se aprecia en la figura,  $\delta T_{FWHM} = w\sqrt{\ln(4)}$ ,  $y_0=0$ ,  $x_c$ : centro de la curva Gaussiana, A: área bajo la curva y w: ancho de la curva.

En la Tabla 33 se realiza una comparación para hallar el cambio de la entropía magnética- $\Delta S_M$ , la eficiencia de enfriamiento magnético-EEM y el ancho a la altura media-FWHM, relacionada con la temperatura adiabática con tres métodos de ajuste (Gaussiano, Lorentziano y Manual).

El ajuste Manual consiste en hallar cada una de las variables que se relacionan en la tabla ( $\Delta S_M$ ,  $\delta T_{FWHM}$ , EEM,  $T_{pico}$ ) al emplear los datos experimentales y el software Origen en donde se calcula el ancho a la altura media y el máximo a cada curva para los diferentes campos empleados desde 5-13 kOe.

**Tabla 33** Se relacionan los valores del cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) empleando tres formas diferentes de hallar la temperatura en el FWHM, para la aleación de FNB-0.

Campo Magnético aplicado (kOe)	13	12	11	10	9	8	7	6	5
<b>Ajuste Gaussiano</b>									
$\Delta S_M(J/kgK)$	2.58±0.01	2.6±0.02	2.14±0.02	1.92±0.02	1.73±0.02	1.53±0.03	1.32±0.02	1.1±0.03	1.12±0.01
$\delta T_{FWHM}$	3.8	4.4	4.3	4.2	4.3	4.2	4.2	4.3	2.9
<b>EEM(J/kg)</b>	9.88±0.01	9.8±0.02	9.2±0.03	8±0.01	7.34±0.02	6.4±0.01	5.5±0.01	4.6±0.01	3.46±0.03
<b>T<sub>Pico</sub> (K)</b>	332.7±0.01	333.1±0.1	333.1±0.02	333.2±0.02	333.1±0.02	333.1±0.02	333.2±0.1	333.2±0.1	332.6±0.1

### Ajuste Lorentziano

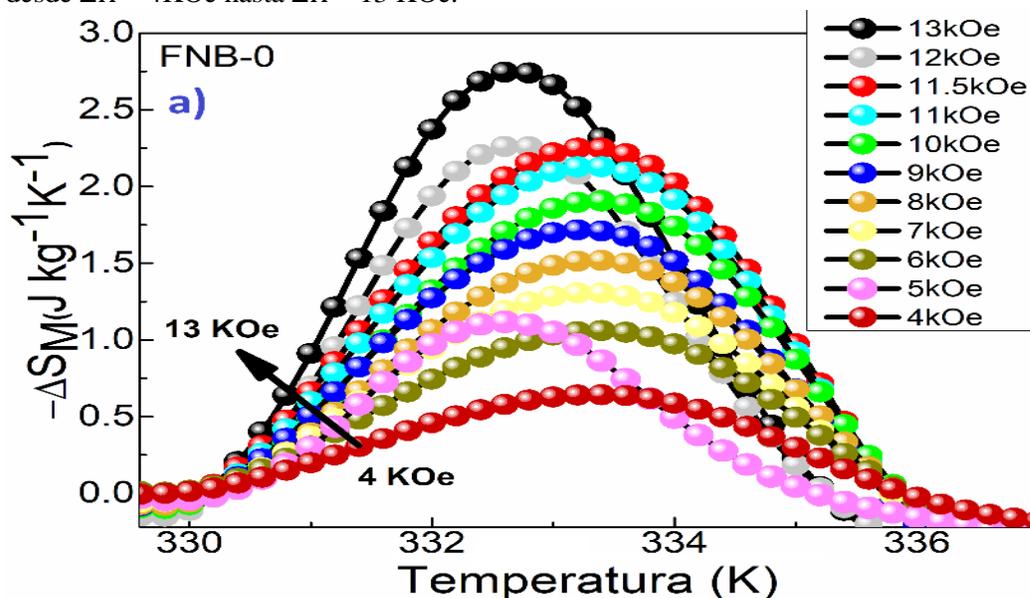
$\Delta S_M(\text{J/kgK})$	2.81±0.01	2.28±0.02	2.16±0.03	1.9±0.03	1.75±0.01	1.55±0.02	1.33±0.02	1.07±0.03	1.15±0.1
$\delta T_{FWHM}$	3.83	5.87	5.7	5.6	5.7	5.6	5.5	5.86	3.25
<b>EEM(J/kg)</b>	10.74±0.1	13.4±0.03	12.33±0.02	10.9±0.2	10.01±0.03	8.68±0.02	7.34±0.02	6.3±0.03	3.74±0.1
<b>T<sub>Pico</sub> (K)</b>	332.7±0.01	333.1±0.03	333.1±0.03	333.2±0.03	333.06±0.02	333.2±0.03	333.1±0.3	333.2±0.03	332.6±0.01

### Ajuste Manual

$\Delta S_M(\text{J/kgK})$	2.7±0.01	2.3±0.01	2.2±0.01	1.93±0.01	1.74±0.01	1.54±0.01	1.33±0.01	1.06±0.01	1.2±0.01
$\delta T_{FWHM}$	2.87	3.42	3.3	3.31	3.24	3.15	3.26	3.48	2.51
<b>EEM(J/kg)</b>	7.45	7.86	7.3	6.38	5.64	4.85	4.34	3.68	2.91
<b>T<sub>Pico</sub> (K)</b>	332.6±0.02	333±0.03	333.1±0.03	333.2±0.02	333.1±0.02	333.2±0.1	333.1±0.02	333.2±0.03	332.6±0.2

Vale la pena resaltar que la EEM es una medida que permite determinar el rango de temperatura de trabajo y la eficiencia de enfriamiento de los sistemas magnéticos, por lo que es un factor importante para identificar materiales magnetocalóricos prometedores para aplicaciones en refrigeración magnética. Además, permite cuantificar la magnitud del calor extraído en un ciclo termodinámico [147, 25, 164]. Basados en los resultados de la anterior tabla y en las diversas formas que se puede calcular el área bajo la curva para el  $\Delta S_M$  descritas en [27], además, tomando en cuenta que no hay muchas diferencias entre los resultados obtenidos para el  $\Delta S_M$  y la  $T_{Pico}$  entre método Lorentziano y el manual, podemos decir que el mejor método para hallar la eficiencia de enfriamiento magnético, EEM, es el método manual.

En la Fig. 75 se presentan las curvas para el cambio de la entropía magnética como función de la temperatura ( $-\Delta S_M$  vs  $T$ ) sobre la aleación FNB-0 para variaciones de campo magnético que van desde  $\Delta H = 4\text{KOe}$  hasta  $\Delta H = 13\text{KOe}$ .



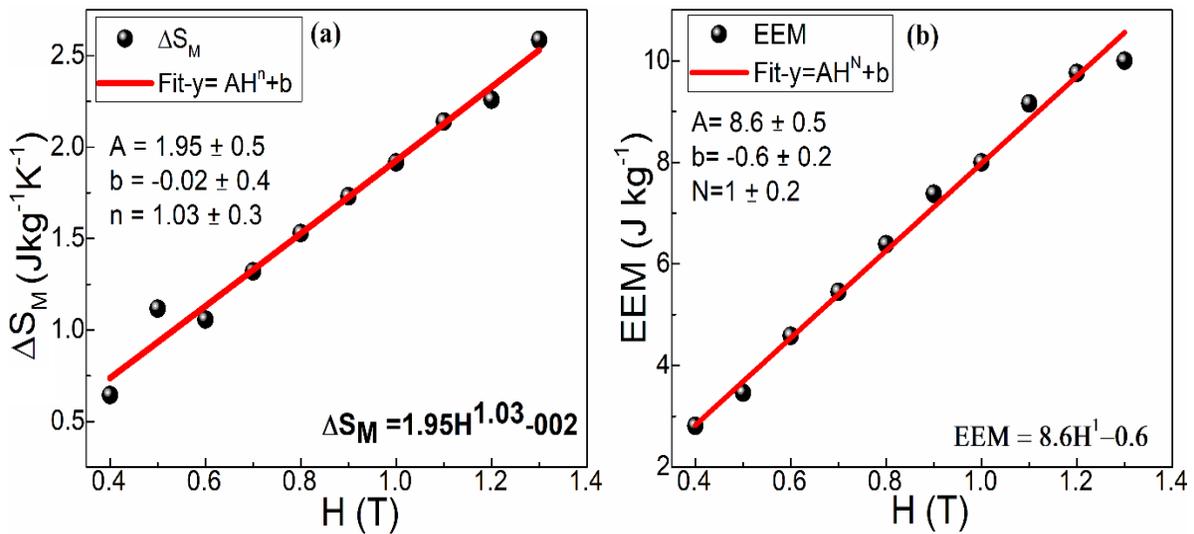
**Fig. 75** cambios de entropía magnética para la aleación FNB-0 en función de la temperatura para variaciones de  $H$  desde 0.5 a 1.3 T.

Un análisis a las curvas de entropía magnética,  $-\Delta S_M(T)$  presentan cambios en cada una de ellas con respecto al campo magnético externo aplicado ( $H$ ), además, el valor del cambio de entropía magnética máxima ( $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ ) varía con el campo magnético, aumenta su intensidad, o sea,  $-\Delta S_M^{\text{máx}}$  aumenta cuando  $H$  aumenta. Además, estas curvas también presentan cambios con la temperatura, es decir,  $-\Delta S_M^{\text{máx}}$  presenta pequeñas fluctuaciones con respecto a la temperatura para los diferentes campos aplicados, se observa un corrimiento de las curvas hacia diferentes valores de temperaturas donde ocurre el máximo de entropía.

Otro resultado no menos importante que se obtiene de las curvas  $-\Delta S_M(T)$ , está relacionado con la  $EEM$  y  $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ , que se presentan en la Fig. 76 (a) y (b), allí se puede apreciar cómo es el cambio en la eficiencia de enfriamiento magnético y el cambio de la entropía magnética máxima como función del campo magnético aplicado ( $EEM(H)$ ,  $-\Delta S_M^{\text{máx}}(H)$ ), en ambas curvas se empleó un ajuste para corroborar la relación de proporcionalidad entre  $EEM$  y el campo aplicado ( $EEM \propto H^N$ ) y también la dependencia del cambio en la entropía magnética con el campo aplicado ( $\Delta S_M \propto H^n$ ). Por medio del mismo ajuste (ec. 4.20) realizados en los dos sistemas (FNB-0, FNB-36) se hallaron los valores correspondientes a:  $n$ ,  $N$ ,  $A$ ,  $A_I$ ,  $b_I$  y  $b$ .

$$y = AH^n + b \quad 4.20$$

Donde  $A$  y  $A_I$  son las constantes de proporcionalidad que permite que se cumpla la igualdad en las ecs. 4.13 y 4.14.  $b$  y  $b_I$  son los intercepto con el eje  $EEM$  y  $\Delta S_M$ , respectivamente



**Fig. 76** (a) cambio en la entropía magnética máxima ( $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ ) como función de la variación del campo aplicado ( $\Delta H$ ) para el rango entre 0.4 T y 1.4 T. (b) Eficiencia de enfriamiento magnético ( $EEM$ ) de la aleación FNB-0, datos experimentales son descritos por los puntos en negro y la línea continua es el ajuste con ley de potencia ( $EEM \propto H^N$ ) y

Como se aprecia en la Fig. 77 (a), los parámetros que relacionan a  $\Delta S_M$  con  $H$  son:

- $A = 1.96 \pm 0.3$  ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1} / \text{T}$ );  $b = -0.02 \pm 0.4$  ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) y  $n = 1.03 \pm 0.3$ ; con un  $R^2 = 0.98$

$$-\Delta S_M(H) = (1.96 \pm 0.3) H^{(1.03 \pm 0.3)} + (-0.02 \pm 0.4)$$

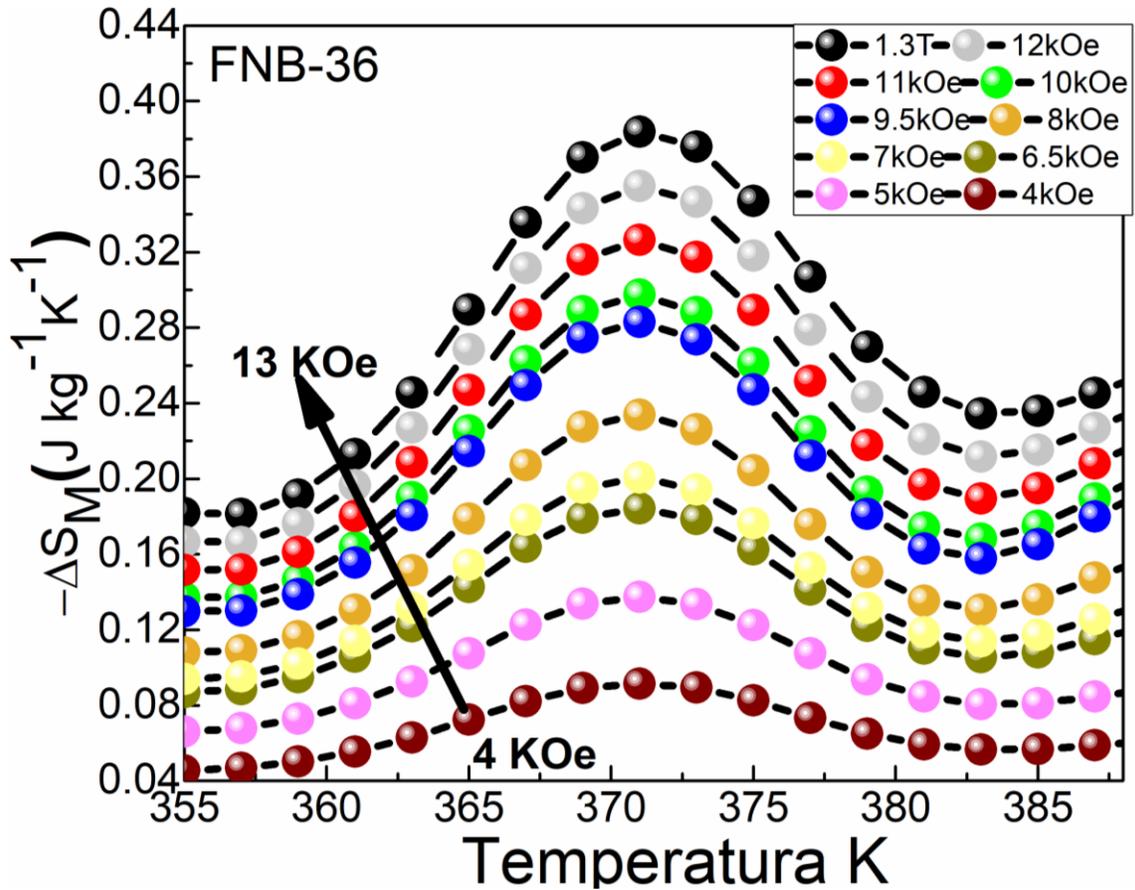
De igual forma al observar la Fig. 77 (b) que las constantes que relacionan a  $EEM$  con  $H$  son:

- $A = 8.6 \pm 0.5$  (Jkg<sup>-1</sup>/T);  $b = -0.6 \pm 0.4$  (Jkg<sup>-1</sup>) y  $N = 1 \pm 0.2$ ; con un  $R^2 = 0.99$

$$EEM(H) = (8.6 \pm 0.5) H^{(1 \pm 0.2)} + (-0.6 \pm 0.4)$$

A partir de los ajustes realizados en ambas graficas se observa que la  $EEM$  presenta un aumento lineal con respecto al campo aplicado, algo distinto ocurre con el cambio de la entropía magnética máxima ( $-\Delta S_M^{\text{máx}}$ ), si se tiene en cuenta el valor del exponente en ambos ajustes donde  $N < n$  arrojando una pequeña diferencia de 0.03. Vale aclarar que ambos valores de  $N$  y  $n$  nos permiten conocer el comportamiento de la eficiencia de enfriamiento magnético de nuestro sistema FNB-0 para cualquier valor de campo magnético aplicado.

Un tratamiento parecido se hizo para el análisis de EMC en la aleación FNB-36, en la Fig. 77 se exhiben las curvas  $-\Delta S_M(T)$  para estas aleaciones. En esta gráfica se observa un cambio  $-\Delta S_M^{\text{máx}}$  con respecto al campo aplicado, similar a los cambios observados en la aleación FNB-0.

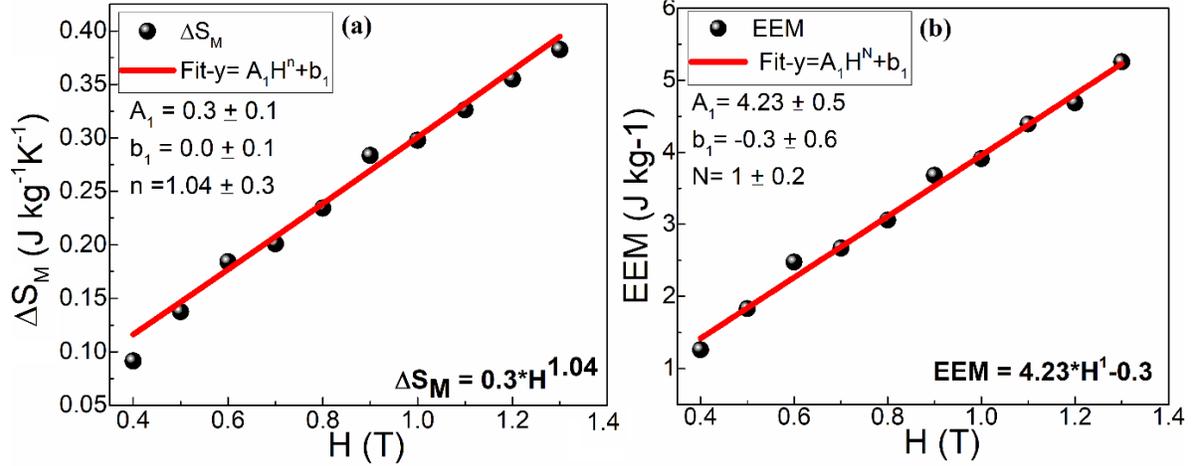


**Fig. 77** cambios de entropía magnética para la aleación FNB-36 en función de la temperatura para variaciones de  $H$  desde 0.5 a 1.3 T.

**Tabla 34** Se relacionan los valores del cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) empleando tres formas diferentes de hallar la temperatura en el FWHM, para la aleación de FNB-36

<b>Campo Magnético aplicado (kOe)</b>	<b>13</b>	<b>12</b>	<b>11</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>8</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>5</b>
<b>Ajuste Gaussiano</b>									
$\Delta S_M(\text{J/kgK})$	0.38±0.1	0.35±0.1	0.33±0.1	0.3±0.1	0.28±0.1	0.23±0.1	0.2±0.1	0.18±0.1	0.14±0.1
$\delta T_{\text{FWHM}}$	13.74	13.2	13.5	13.13	12.9	13.1	13.3	13.5	13.3
<b>EEM(J/kg)</b>	5.3±0.4	4.7±0.1	4.4±0.1	3.9±0.1	3.7±0.1	3.1±0.1	2.6±0.1	2.5±0.1	1.8±0.03
<b>T<sub>Pico</sub> (K)</b>	371.7±0.2	371.5±0.3	371.3±0.1	371.2±0.1	371.1±0.2	371±0.1	371.1±0.1	371.1±0.1	371.2±0.2
<b>Ajuste Lorentziano</b>									
$\Delta S_M(\text{J/kgK})$	0.38±0.3	0.36±0.3	0.33±0.2	0.3±0.1	0.28±0.1	0.24±0.1	0.2±0.2	0.18±0.1	0.14±0.1
$\delta T_{\text{FWHM}}$	16.5±0.3	15.8±0.2	15.2±0.2	15.7±0.1	15.5±0.1	15.6±0.7	6.1±0.8	15.3±1.1	16.1±1.4
<b>EEM(J/kg)</b>	6.4±0.1	5.6±0.3	5.02±0.2	4.7±0.1	4.5±0.1	3.7±0.1	3.3±0.1	2.8±0.01	2.3±0.2
<b>T<sub>Pico</sub> (K)</b>	371.7±0.3	371.6±0.3	371.3±0.0	371.1±0.1	371.1±0.1	371.02±0.1	371.1±0.1	371.2±0.2	371.2±0.2
<b>Ajuste Manual</b>									
$\Delta S_M(\text{J/kgK})$	0.33±0.1	0.36±0.1	0.33±0.1	0.3±0.1	0.28±0.1	0.24±0.1	0.21±0.1	0.18±0.1	0.14±0.1
$\delta T_{\text{FWHM}}$	14.3	11.3	11.4	11.4	11.1	11.01	10.4	11.9	11.7
<b>EEM(J/kg)</b>	4.73	4.1	3.77	3.43	3.2	2.65	2.2	2.2	1.64
<b>T<sub>Pico</sub> (K)</b>	371.7±0.3	371.5±0.3	371.3±0.2	371.1±0.1	371.1±0.1	371.0±0.1	371.1±0.1	371.2±0.0	371.2±0.03

Al igual que en el caso anterior, en la Fig. 78 se muestra la  $EEM(H)$  y el  $-\Delta S_M^{\text{máx}}$  de las aleaciones FNB-36.



**Fig. 78** (a) Cambio en la entropía magnética máxima ( $-\Delta S_M$ ) como función de la variación del campo aplicado ( $\Delta H$ ) para el rango entre 0.4 T y 1.4 T y (b) eficiencia de enfriamiento magnético ( $EEM$ ) aleación FNB-36, datos experimentales puntos en negro y ajuste con con ley de potencia ( $EEM \propto H^N$ )

En este caso también empleamos el mismo ajuste (ley de potencia ecs. 4.20-4.21) que relaciona tanto al cambio de la entropía magnética y la eficiencia de enfriamiento con el campo magnético aplicado.

En este caso, los parámetros que relacionan a  $\Delta S_M$  con  $H$  son:

- $A_1 = 0.3 \pm 0.1 (\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}/\text{T}); b = 0 (\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}/\text{T}); n = 1.04 \pm 0.3; \text{ con un } R^2 = 0.98$

$$-\Delta S_M(H) = (0.3 \pm 0.1)H^{(1.04 \pm 0.3)}$$

Similarmente, los parámetros que relacionan a  $EEM$  con  $H$  son:

- $A_1 = 4.23 \pm 0.5 (\text{Jkg}^{-1}/\text{T}); b = -0.3 \pm 0.6 (\text{Jkg}^{-1}); N = 1 \pm 0.2; \text{ con un } R^2 = 0.99$

$$EEM(H) = (4.23 \pm 0.5)H^{(1 \pm 0.2)} + (-0.3 \pm 0.6)$$

Es importante notar que a diferencia del sistema FNB-0 aquí se observa un crecimiento en  $-\Delta S_M^{\text{máx}}$  desde 0.1 a 0.4  $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mientras que la  $EEM$  aumenta desde 1.3 hasta 5.3  $\text{J kg}^{-1}$ .

Esta diferencia tan marcada en  $-\Delta S_M^{\text{máx}}$  puede ser atribuida al tamaño de las partículas que conforman cada sistema FNB, así como también al tipo de transición de fase que es de segundo orden (TFSO), (esto se mostró con los gráficos de Arrott) las cuales generalmente exhiben un pico en  $-\Delta S_M$  más bajo en comparación con los materiales de transición de primer orden (TFPO) [133].

Finalmente, basados en la ley de potencia ( $\Delta S_M \propto H^n$ ) para el modelo de Heisenberg-3D, el modelo Ising-3D, el modelo de campo medio y el modelo de campo medio tricrítico producen los siguientes valores para el exponente  $n = 0.63, 0.57, 0.66$  y  $0.4$ , respectivamente. Sin embargo, el valor de  $n$  hallado para la aleación FNB-0 fue  $n = 0.4$  y en FNB-36  $n = 0.27$  concuerdan muy bien con el modelo de campo medio tricrítico. Sin embargo, el valor de cada  $n$  obtenido a partir de la pendiente del ajuste

en  $-\Delta S_M(H)$  es de 1.03 y 1.04 respectivamente, algo superior al obtenido de los exponentes críticos ( $\sim 0.4$ ) y esto no coincide con ninguno de los modelos teóricos. Esto se debe a que la relación de los exponentes críticos como del EMC fueron estimados a través del modelo de campo medio. Por otro lado, el ajuste lineal de los datos experimentales en la curva  $EEM(H)$  concuerda muy bien con el valor obtenido de los exponentes críticos utilizando el modelo de campo medio tricrítico ( $N = 1 \pm 0.2$ ).

La Tabla 35 presenta los resultados obtenidos para ambos sistemas FNB-0 y FNB-36 para el  $-\Delta S_M$ ,  $EEM$  y los valores obtenidos por diferentes autores de estas dos magnitudes físicas.

**Tabla 35** Temperatura de Curie ( $T_C$ ), tamaño de grano (nm), cambio de entropía magnética ( $\Delta S_M$ ) y  $EEM$  para diferentes materiales nanoparticulados que presentan efecto magnetocalórico.

Aleación	$T_C(K)$	Tamaño de partícula (nm)	$\mu_0 H(T)$	$\Delta S_M(Jkg^{-1}K^{-1})$	$EEM(Jkg^{-1})$	Referencia
FNB-0	~330	--	0.5	1.1	3.5	Este trabajo
FNB-36	~415	5.78	0.5	0.14	1.8	Este trabajo
FNB-0	~330	--	1.3	2.6	10	Este trabajo
FNB-36	~415	5.78	1.3	0.4	5.3	Este trabajo
Fit-FNB-0	~330	--	2	3.96	16.6	Este trabajo
Fit-FNB-36	~415	5.78	2	0.62	8.2	Este trabajo
Fit-FNB-0	~330	--	5	10.21	42.4	Este trabajo
Fit-FNB-36	~415	5.78	5	1.6	20.85	Este trabajo
Gd	295	12	2	3.5	~180	[165, 13]
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>89</sub> B <sub>11</sub>	381	12	5	2.1	640	[13, 157]
(Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub> ) <sub>99</sub> Cr <sub>1</sub>	389	9	5	1.58	548	[157]

En la tabla se hace referencia al Gadolinio (Gd) y los resultados obtenidos en la aleación FNB-0 para un campo aplicado de 2 T, allí se puede apreciar que  $\Delta S_M$ .

# PELICULAS DELGADAS

---

## PELICULAS DELGADAS DE ALEACIONES ( $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$ )<sub>89</sub> $\text{B}_{11}$

En esta sección se presentarán los resultados de las propiedades estructurales y magnéticas de películas delgadas de la aleación ( $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$ )<sub>89</sub> $\text{B}_{11}$ , depositadas sobre sustratos monocristalinos de silicio con orientaciones Si (111) y Si (100). Inicialmente se hará una breve descripción del proceso de elaboración del blanco (target), así como de los pasos a seguir para obtener un target con las dimensiones del cañón del sistema sputtering a emplear. También, se mostrarán los parámetros de optimización en el crecimiento de las películas delgadas.

### **Películas delgadas de ( $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$ )<sub>89</sub> $\text{B}_{11}$ obtenidas por Sistema de Magnetron-Sputtering – RF**

Basados en los resultados preliminares, tratados en capítulos anteriores, acerca de las aleaciones FeMB (M= Cu, Ni y Zr) en bloque y en polvo, se eligió la aleación madre ( $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$ )<sub>89</sub> $\text{B}_{11}$  (FNB), debido a sus propiedades estructurales (sistema cúbico fcc, fase  $\text{FeNi}_3$ ), mecánicas (dureza) y magnéticas tanto en bloque como en polvo. En la muestra obtenida por fundición, la aleación FeNiB presentó el 85% de la fase estructural fcc, con una microdureza de ~340 Vickers. La composición elemental está de acuerdo con la composición estequiométrica, es decir, la relación hierro-níquel (Fe: Ni) es la esperada (63% at. Fe:26% at. Ni) para esta aleación. Igualmente, para los sistemas en polvo las propiedades magnéticas de interés para diferentes aplicaciones, en particular para el caso de estudio de esta tesis doctoral ( $H_C < 65$  Oe,  $M_S \sim 150$  emu/g,  $T_C \sim 330$  K) y, finalmente, de los tres sistemas FeMB estudiados, la aleación FeNiB fue la única donde se pudo evidenciar el efecto magnetocalórico-MCE en cercanías de la temperatura ambiente.

Por otra parte, con el fin de entender el comportamiento de las propiedades físicas de esta aleación a escalas físicas controladas, mediante la fabricación de capas nanoestructuradas de FeNiB, se logró encontrar las condiciones de fabricación de nanoestructuras de FeNiB sobre sustratos monocristalinos de Silicio puro (Si) con orientación (100) y (111), mediante la técnica de pulverización catódica o sistema magnetron sputtering RF.

### **Elaboración del blanco o target de ( $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$ )<sub>89</sub> $\text{B}_{11}$**

En esta tesis doctoral se logró elaborar un blanco de aleación ( $\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37}$ )<sub>89</sub> $\text{B}_{11}$  (FeNiB), mediante un proceso de fundición, la cual es descrito en el capítulo 3, donde se dio una descripción del proceso de elaboración (mezcla, compactación y fundición de polvos) de las aleaciones FeMB (M = Cu, Ni, Zr), sin embargo, allí no se detalla el proceso de elaboración de los blancos. Para la elaboración de estos, se debe tener en cuenta las dimensiones (diámetro y espesor) para adaptarse al cañón del sistema de deposición sputtering que se va a utilizar para la fabricación de las capas delgadas sobre los sustratos de Si.

Una vez se tienen fundidas las aleaciones de cada sistema FeNiB, los pasos seguir son:

- ✓ Dejar el material fundido en la coquilla (molde) por un periodo de 15 minutos mientras se realiza la disipación de calor en el molde de cobre (Cu) (ver Fig. 79a). Vale la pena resaltar el hecho que el molde sea de cobre, dado que el Cu es un buen disipador térmico.

- ✓ Pasados los 15 min. se extrae el material fundido (probeta) de la coquilla de Cu, observando que no exista algún rechupe (irregularidades superficiales) en ambos lados de la probeta, es decir, la probeta debe ser homogénea en ambas superficies, de lo contrario se realiza un proceso de corte con el fin de tener caras planas y homogéneas en la probeta que finalmente serán los blancos para emplear en el sputtering.
- ✓ Tal como se describe en la Fig. 20 (Capítulo 3), se realiza el proceso metalográfico convencional para obtener las probetas pulidas hasta llegar al denominado brillo de espejo (ver-Fig. 79c)
- ✓ Finalmente, ajustar la probeta (target) a las dimensiones del cañón en donde se va a utilizar (erosionar), en nuestro caso las dimensiones de cada target fueron de 3 mm de espesor por 25.4 mm de diámetro y 1.3 mm de espesor por 50.8 mm de diámetro esta última se fabricó para pruebas en otros sistemas (Fig. 79b).

En la Fig. 79a se presentan la coquilla que fue utilizada para el vaciado del material fundido, así como las probetas luego de su solidificación (Fig. 79b), y finalmente el material pulido a espejo con las dimensiones adecuadas ( $h = 3$  mm,  $\phi = 25.4$  mm), Fig. 79c.



**Fig. 79** etapas para la fabricación del blanco aleación  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ , a) coquilla (molde) donde se realiza el vaciado del material fundido, b) probetas de las aleaciones  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  y  $(\text{Fe}_{63}\text{Cu}_{37})_{89}\text{B}_4$  c) blanco de aleación  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  pulida lista para ubicar en el cañón del sistema sputtering.

## Optimización de los parámetros de crecimiento

Los parámetros de crecimiento para la deposición de las capas delgadas de la aleación  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  fueron:

- 1- Distancia Blanco-Sustrato
- 2- Temperatura del horno
- 3- Presión interna de la cámara en el momento de la deposición
- 4- Potencia entrada
- 5- Potencia reflejada
- 6- Gas de trabajo
- 7- Tiempo de crecimiento
- 8- Flujo de gas de argón SCCM
- 9- Rata de deposición por minutos

## Limpieza de los sustratos de silicio Si y preparación de Etching

En la limpieza de los sustratos de Si(111) y Si(100), utilizamos una disolución de ácido fluorhídrico (HF) con una concentración del 1% y un volumen total de 2.5 ml para extraer cualquier impureza existente en los sustratos. Debido a que el HF generalmente viene con una concentración estándar del 40%, la ecuación empleada para el volumen de 2.5 ml con un 1% de HF es la siguiente:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \quad 4.21$$

aquí  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $V_1$  y  $V_2$  son la concentración estándar del HF, concentración necesaria de la disolución HF, volumen a tomar y volumen que se quiere preparar respectivamente.

En dicha preparación de los 100 ml de HF con una concentración del 1%, empleamos un balón de 100 ml de polipropileno de alta densidad (HDPE), guantes de látex y de neopreno, una pipeta de plástico (preferiblemente nueva) para medir los 2.5 ml del volumen necesario para el Etching. La expresión 4.21 fue empleada para hacer el cálculo del  $V_1$  de la siguiente forma:

$$(0.4)V_1 = (0.01)(100 \text{ ml}) \quad 4.22$$

Al despejar la ec. 4.22 se llega a que  $V_1 = 2.5$  ml. Ahora bien, en nuestro caso la densidad ( $\rho$ ) de los ácidos que utilizamos fue de 0.885 Kg/l con un peso molar (PM) igual a 20.01g/mol, de esta forma el cálculo para las moles de la concentración es:

$$\frac{100\text{ml}}{1000\text{ml}} \left(0.885 \frac{\text{Kg}}{\text{l}}\right) (0.4) = 0.0354 \text{ Kg} \quad 4.23$$

Este valor convertido a g y dividido por 20.01g/mol, resulta en:

$$(35.4\text{g}) \left(1 \frac{\text{ml}}{20.01\text{g}}\right) = 1.77\text{mol} \quad 4.24$$

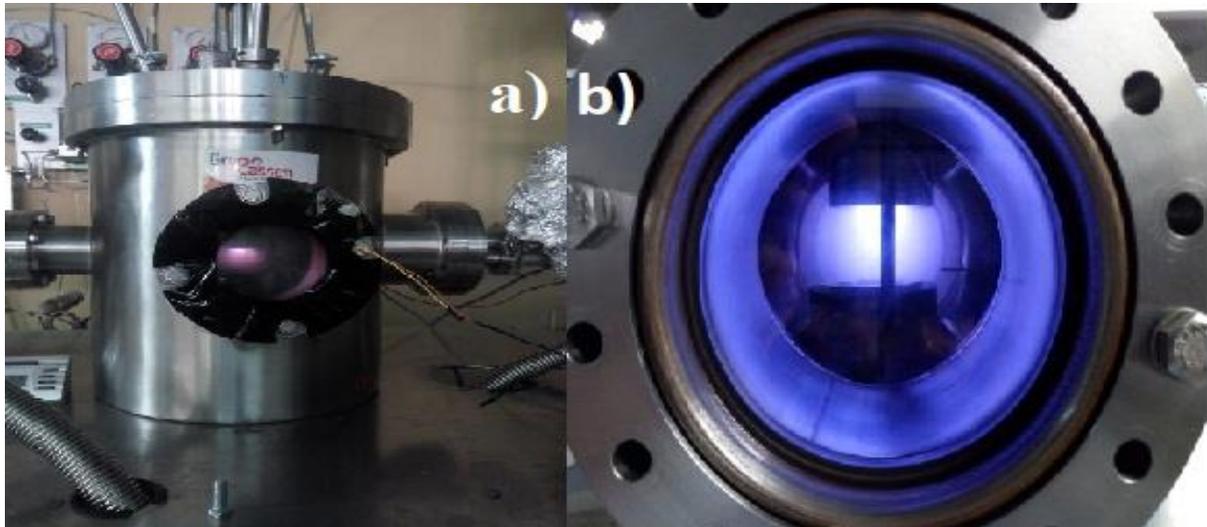
De esta forma tenemos que 1 L equivale a 17.7 mol y que la concentración  $C_1$  de nuestra disolución son las 17.7 mol. Por lo tanto, resolviendo para la concentración  $C_2$  se llega a que  $C_2 = 0.44$  mol, de esta forma tendremos que:

$$(17.7\text{mol})V_1 = (0.442\text{mol})(100 \text{ ml}) \quad 4.25$$

despejando nuevamente para  $V_1$  se llega a:

$$V_1 = 2.498 \text{ ml} \sim 25 \text{ ml} \quad 4.26$$

Con el volumen  $V_1$  preparado, se dejan los sustratos sumergidos en el Etching durante 10 minutos, luego, estos son retirados y se sumergen en un primer beaker con agua durante unos segundos (20-30 s), y de nuevo en un segundo beaker con agua, para finalmente sacarlos, una vez los sustratos están secos se ubican en el sample holder, al cual son llevamos lo más rápido posible a la vacuum chamber del sputtering. Es importante recordar que las dimensiones de los sustratos fueron 5 mm de largo por 5 mm de ancho, tal como se mostró en la Fig. 28 (c) y (d).



**Fig. 80** a) cámara Magnetrón sputtering – RF Laboratorio ciudad universitaria (Universidad de Antioquia-UdeA) y b) plasma generado en el momento de crecer las películas delgadas del blanco aleación  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  sobre Si (111) y Si (100) utilizando Argón puro como gas de trabajo.

Es importante resaltar que en nuestro sistema de crecimiento Magnetrón-Sputtering – RF solo podemos usar un blanco a la vez.

### Condiciones de crecimiento de películas aleaciones FeNiB

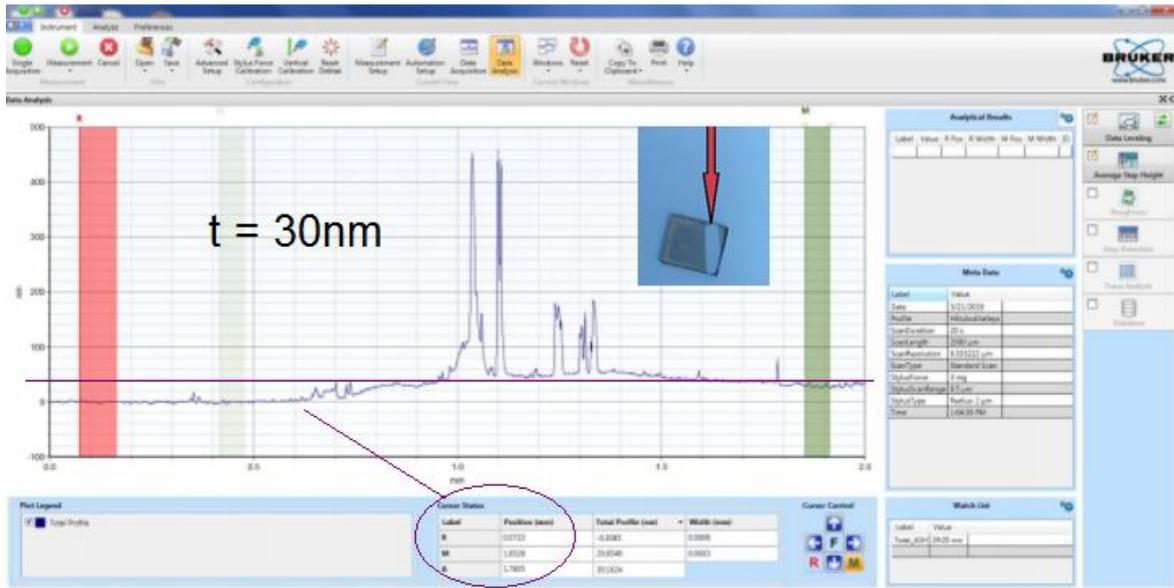
En la tabla 36 se enseñan las condiciones de crecimiento de algunas de las películas fabricadas a partir del blanco  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ .

**Tabla 36** condiciones de crecimiento de las películas delgadas  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}/\text{Si}(100)$  y/o  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}/\text{Si}(111)$

Película	Tiempo (h)	Temperatura	P(Torr)	P(W)	$P_{\text{ref}}(\text{W})$	F(Ar)	Espesor (nm)
1	2	400 °C	$3.6 \times 10^{-2}$	30	1	227	30
2	4	400 °C	$3.6 \times 10^{-2}$	30	1	227	60
3	2	600 °C	$3.4 \times 10^{-2}$	29	1	230	30
4	4	400 °C	$3.8 \times 10^{-2}$	30	1	235	60
5	4	600 °C	$3.3 \times 10^{-2}$	28	1	233	60

Los espesores de las películas fueron medidos sobre una muestra preparada especialmente con un escalón, parte del sustrato y parte de la película (ver inset Fig. 82). La medida se hizo con un perfilómetro Bruker Dectak-XT (Laboratorio de Celdas Solares – Ruta-N). Se hizo un registro del desplazamiento lineal de la aguja sobre la superficie de la película, con una fuerza constante. Con un radio de escaneo de 2.0 micras con un tiempo de duración de 20 segundo. En la Fig. 81 se muestra el perfil de alturas registrada en la medida donde se obtuvo un valor promedio del espesor de 30nm para

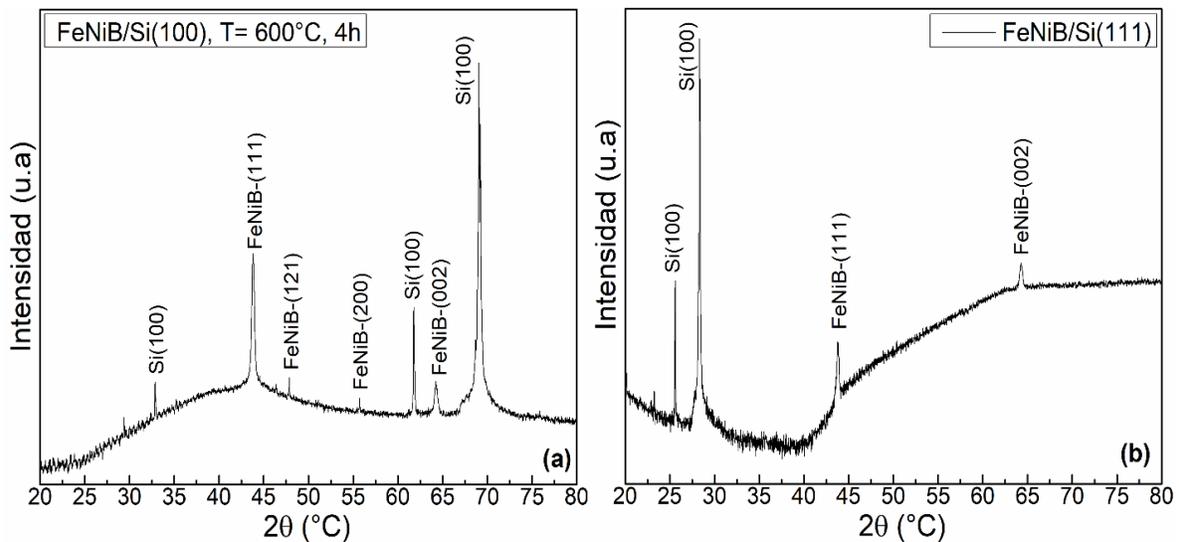
las películas crecidas durante 2 horas. Con este dato se pudo estimar la razón de deposición en función del tiempo.



**Fig. 81** Medida de espesores de las películas de  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}/\text{Si}$ . En el inset se muestra el escalón medido a través de perfilometría.

## Análisis estructural

En la Fig. 82 se enseña el patrón de difracción de las películas FNB/Si(111) y FNB/Si(100) en el sistema de deposición RF con periodos de 4 horas a  $600^\circ\text{C}$ .



**Fig. 82** Patrones de difracción DRX de películas delgadas de FeNiB crecidas sobre sustratos de silicio (Si) en las orientaciones (a) (100) y (b) (111) con tiempos de deposición de 4 horas a  $600^\circ\text{C}$ .

Los patrones de difracción muestran que hay un mayor número de reflexiones en las películas crecidas sobre el sustrato de Si(100), como se puede ver en la Fig. 83(a). Los picos de reflexión asociados a la aleación FeNiB/Si(100), son (111), (121), (200) y (002), el resto corresponden al sustrato del silicio (Si) en donde fue depositada la aleación FeNiB. Para el caso de las muestras crecidas FeNiB/Si(111) únicamente se observaron dos reflexiones (111) y (002). A partir de las posiciones de reflexión y teniendo en cuenta que la aleación FeNiB tiene estructura cúbica fcc, los parámetros estructurales se estimaron teniendo en cuenta que  $d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$ , con  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  para la radiación de Cu  $K_\alpha$  y con el ángulo hallado del ajuste Gaussiano en las reflexiones (111) de cada película FeNiB/Si(111) y FeNiB/Si(100), como se observa en la Fig. 83(a) y (b). El parámetro de red promedio es de:  $\langle a \rangle = 0.384 \text{ nm}$ , comparado con el del blanco  $a = 0.358 \text{ nm}$  (ver-capítulo 4) podemos decir que el sustrato de Si ha generado una expansión del 6.8% en la red de la aleación FeNiB si tenemos en cuenta que el Si tiene un parámetro de red igual a 0.543 nm.

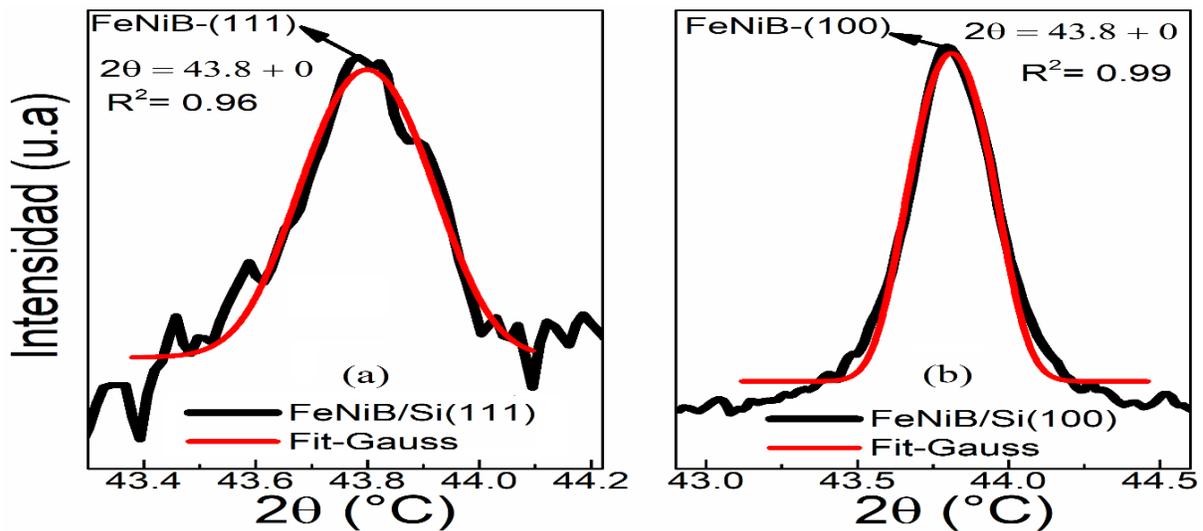
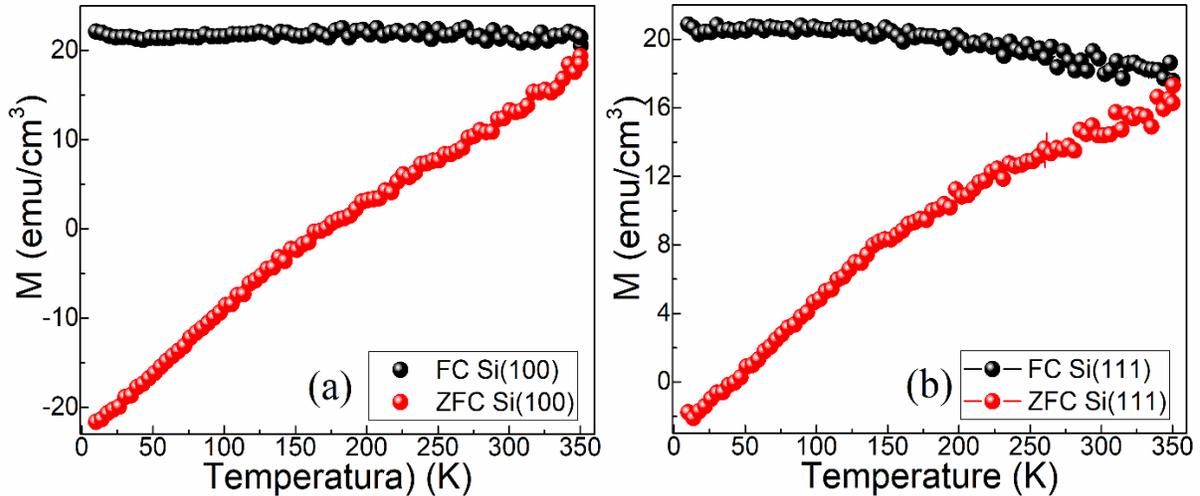


Fig. 83 ajustes Gaussianos en las reflexiones en la películas FeNiB/Si(111) y FeNiB/Si(100).

## Propiedades magnéticas de películas delgadas de $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$

En la Fig. 84 se presentan las curvas de magnetización Zero Field Cooling - ZFC y Field Cooling-FC medidas a 100 Oe para películas delgadas de FeNiB/Si(100) y FeNiB/Si(111).



**Fig. 84** Curvas ZFC y FC de sistemas FeNiB/Si(100) y FeNiB/Si(111) con un periodo de deposición de 4 horas a 600°C y un espesor promedio de ~90 nm.

Como se observa en la Fig. 84, ambas curvas de magnetización ZFC aumentan continuamente con el incremento de la temperatura desde 5 a 350 K, sin embargo, el comportamiento negativo de la curva ZFC en la Fig. 84(a) se atribuye a la contribución diamagnética del sustrato de silicio, Si(100), la cual es predominante a bajas temperaturas en un amplio rango de temperatura 5-150K. Mientras que en la figura 4.57b, las películas sobre Si(111) no es tan significativa la contribución del sustrato. En cuanto a las curvas de magnetización FC se mantiene constante en todo el rango de temperatura medido. En cercanías de 350K las curvas ZFC y FC se encuentran; esta temperatura puede estar asociada a una temperatura de irreversibilidad termomagnética ( $T_{irr}$ ), definida como la temperatura a la que las curvas ZFC y FC se bifurcan entre sí [162]. No se observa una transición magnética y el sistema es ferromagnético en todo el rango de medida desde 5 a 350K.

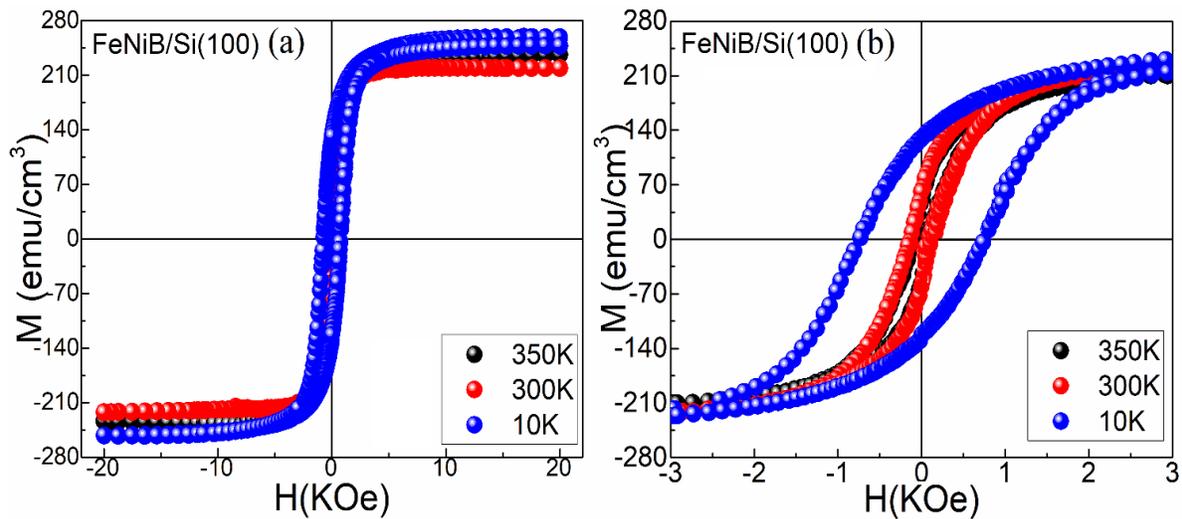
Las medidas de magnetización en función de la temperatura para las aleaciones de FeNiB en películas delgadas, no revelan una transición magnética como se pudo observar en todas las medidas, este comportamiento no permitió realizar un estudio de transiciones de fase y por ende analizar el efecto magnetocalórico en películas delgadas. Para esto, se sugiere en futuros trabajos buscar otras condiciones de crecimiento de películas delgadas utilizando otro tipo de sustratos, variación de espesores, entre otros parámetros que puedan estar relacionados con la temperatura crítica.

Continuando con los análisis magnéticos de las películas delgadas de FeNiB, se realizó otra medida magnética importante sobre las películas de FeNiB, curvas magnéticas  $M$  vs  $H$ . En estas medidas se observa un comportamiento propio de sistemas ferromagnéticos, se pueden observar en los ciclos de histéresis presentados en la Fig. 85 (a). Estas medidas fueron realizados a tres temperaturas diferentes (10, 300, 350 K) con el objetivo de analizar los valores de campo coercitivo,  $H_c$  y magnetización de saturación,  $M_s$ . Todas las curvas son presentadas sin la sustracción de la componente diamagnética ( $\chi$ ) debido al sustrato de silicio. Esta contribución fue eliminada para valores de campos altos ( $H > 10$  kOe) mediante un modelo de ajuste descrito por la expresión 4.6. En la Fig. 85 (b) se enseñan los mismos ciclos de histéresis en una región de campo más estrecha ( $-3 \text{ kOe} \leq H \leq +3 \text{ kOe}$ ) con el fin de

que pueda ser observada más fácilmente la variación del campo coercitivo con respecto a la temperatura de medición. Para hacer la estimación de los parámetros magnéticos, tales como:  $M_s$ ,  $H_c$ , magnetización remanente ( $M_r$ ) y la componente diamagnética  $\chi$ , fue necesario utilizar una función de ajuste propuesta por Duhalde et al (ec. 4.6) [148, 166].

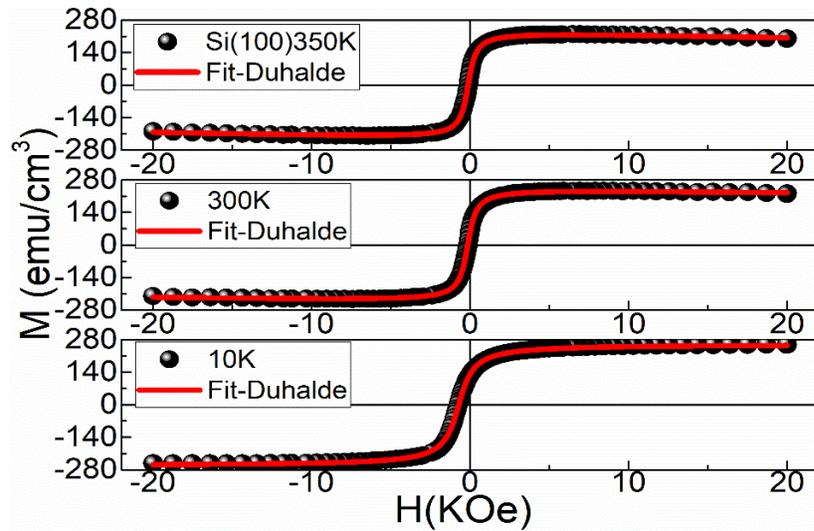
$$M = \left(\frac{2M_s}{\pi}\right) \tan^{-1} \left[ \left(\frac{H \pm H_c}{H_c}\right) \tan\left(\frac{\pi S}{2}\right) \right] + \chi H \quad 4.6$$

Donde  $S = M_r/M_s$ , el primer término es la función habitual que se utiliza para representar una curva de histéresis ferromagnética, y el segundo es una componente lineal que representa una posible contribución paramagnética [167]. Los resultados de los ajustes son presentados en la tabla 37 y en la Fig. 86 se hace referencia a la variación del  $H_c$  para cada temperatura registrada, donde se observa que, a bajas temperaturas, el  $H_c$  es muy grande, asociado a que las interacciones ferromagnéticas de tipo intercambio son mayores a bajas temperaturas, por ende, para invertir la orientación de los espines (signo de la magnetización) es necesario que la energía Zeeman asociada al campo externo deba aumentar. Dicho efecto es menor para 300 y 350 K, ya que las fluctuaciones térmicas son mayores, disminuyendo así las interacciones de corto alcance.



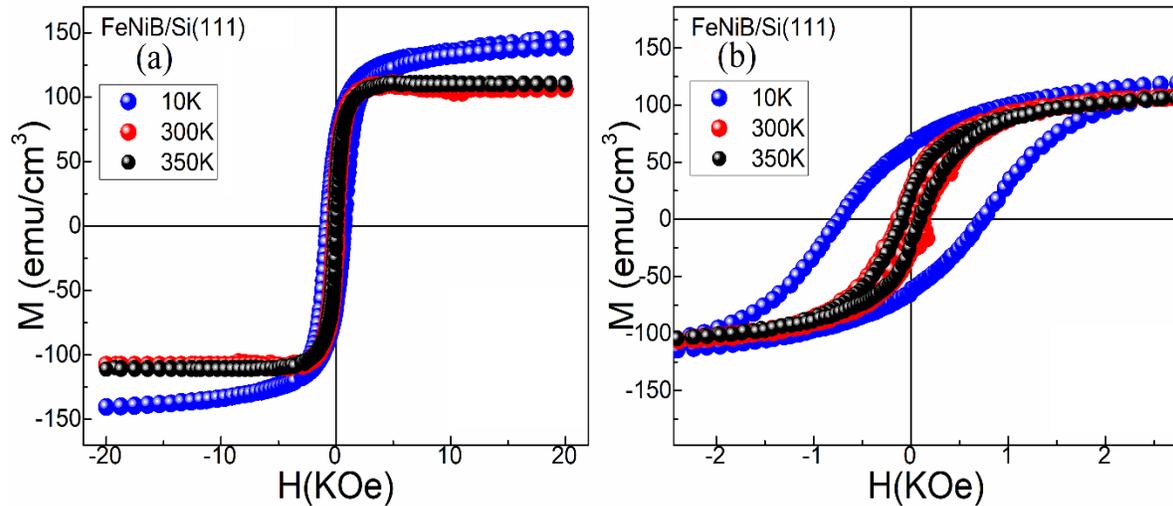
**Fig. 85** (a) curvas  $M$  vs  $H$  en películas delgadas de FeNiB/Si(100) medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y (b) ampliación entre -3 y 3 KOe para identificar  $H_c$ .

Para el caso de las películas de FNB/Si(100), primero se hicieron los ajustes del cual se encontraron todos los parámetros magnéticos, incluida la componente diamagnética ( $\chi$ ). Cabe mencionar que los ajustes en la Fig. 86 se realizaron al emplear la ec. 4.6 usando una sola rama del ciclo (línea en color rojo).



**Fig. 86** datos experimentales  $M(H)$  con forma de curvas anhistéricas sistemas de películas delgadas FeNiB/Si(100) medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y función de ajuste propuesto por Duhalde ec. 4.6 línea en color rojo.

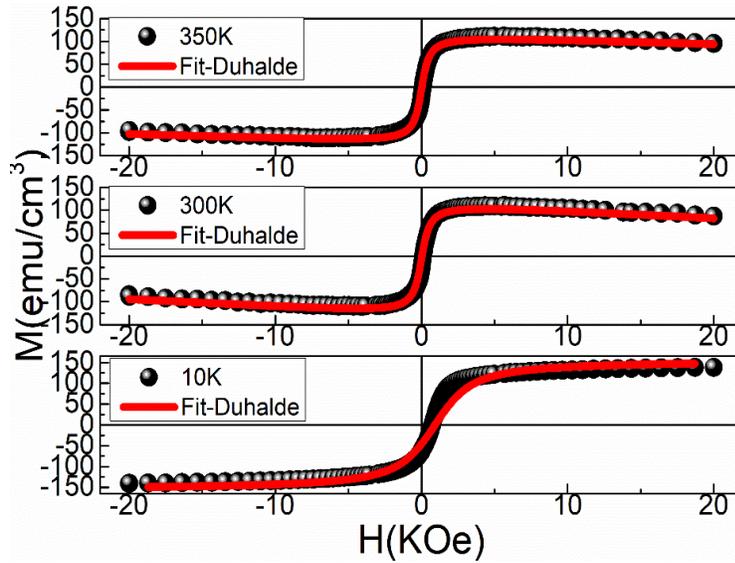
Al igual que en las películas crecidas en el sustrato de Si(100), también se realizaron medidas  $M(H)$  en las películas crecidas sobre Si(111), es decir, en las películas de FeNiB/Si(111) (ver-Fig. 87 (a) y (b)).



**Fig. 87** (a) curvas  $M$  vs  $H$  en películas delgadas de FeNiB/Si(111) medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y (b) ampliación entre -3 y 3 kOe para identificación del campo coercitivo.

Para restar la contribución diamagnética del sustrato se realizó el mismo procedimiento descrito para las películas crecidas sobre Si(100), como se puede observar en la Fig. 88.

Al igual que en el caso anterior en cada ajuste sólo se empleó una rama del ciclo de histéresis.



**Fig. 88** curvas anhistéricas sistemas de películas delgadas FeNiB/Si(111) medidas a temperaturas de 10, 300 y 350K y función de ajuste propuesto por Duhalde ec. 4.7 línea en color rojo.

En la Tabla 37 se resume los parámetros magnéticos calculados haciendo uso del modelo descrito por [166].

**Tabla 37** Valores de magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ), remanencia ( $M_r$ ), y campo coercitivo ( $H_c$ ) para las películas FeNiB/Si(100) y FeNiB/Si(111) a diferentes temperaturas 10, 300 y 350K

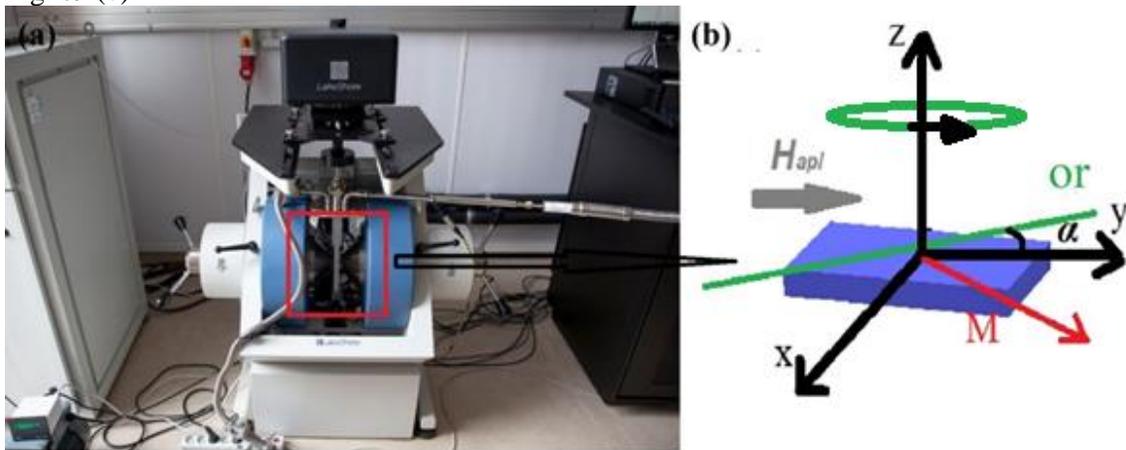
Si(100)/T(K)	$H_c$ (Oe)	$M_s$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$M_r$ (emu/cm <sup>3</sup> )	$\chi$ (emu/cm <sup>3</sup> Oe)
10	727.8±0.01	262.8±0.2	133.7±0.01	-0.01±0.1
300	95 ± 0	219.6 ± 1.2	14.4 ± 0.1	-0.86 ± 0.1
350	126.4±0	233.2±0.8	48.1±0.01	-1.3±0.1
<b>Si(111)</b>	<b>----</b>	<b>----</b>	<b>----</b>	<b><math>\chi</math> (emu/cm<sup>3</sup> Oe)</b>
10	739.7±0.01	156.8±0.0	0.01±0.1	-0.87±0.2
300	120.6±0.02	119.6±1.0	0.03±0	-1.01±0.2
350	90.3±0.1	119.4±0.4	0.03±0.01	-0.96±0.2

De acuerdo con los resultados presentados en la anterior tabla, se puede afirmar que el sistema de películas delgadas con mayor  $M_{sat}$ , son las películas crecidas sobre el sustrato de Si (100) (FeNiB/Si(100)), superando al sistemas de películas delgadas crecidos sobre el sustrato de Si(111) (FeNiB/Si(111)) en ~55.3% la  $M_{sat}$  en cada medida. Este aumento en la  $M_{sat}$  se puede atribuir a efectos de anisotropía magnetocristalina. Este efecto está relacionado con el hecho de que la aleación del blanco es (Fe<sub>63</sub>Ni<sub>37</sub>)<sub>89</sub>B<sub>11</sub>, la cual es rico en hierro (Fe). La estructura cristalina de la aleación FeNiB

es fcc, similar a la del Fe, además, el eje de magnetización fácil se encuentra a lo largo del plano (100), mientras que el eje duro o de difícil magnetización se encuentra en la dirección (111) [30, 29, 79, 168, 169]. Por otro lado, los altos valores de  $H_C$  de  $\sim 728$  Oe y  $\sim 740$  Oe a bajas temperaturas para el sistema FeNiB/Si(100) y FeNiB/Si(111) respectivamente, son campos altos, tal como fue observado en las aleaciones en polvo FNB-0 a FNB-36 (ver-tabla 23). Este comportamiento en ambos sistemas nanoestructurados confirma que a bajas temperaturas las interacciones entre los espines son mayores y por lo tanto es necesario emplear mayor energía tipo Zeeman para vencer las interacciones entre los espines y así poder orientarlos en la dirección del campo aplicado. 4.8

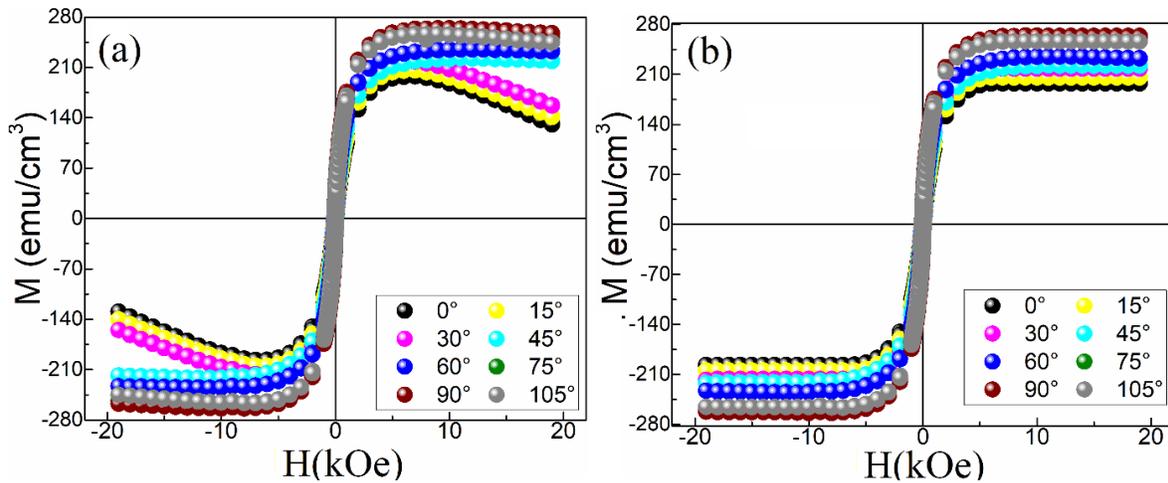
### Análisis de la variación angular de la magnetización en películas de $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$

A partir de los resultados obtenidos de las Figs. 86, 88 y la Tabla 37, donde quedó claro que entre las películas delgadas de FeNiB/Si(111) y FeNiB/Si(100), existe una mejor respuesta de la magnetización de saturación asociado al plano de fácil magnetización en las películas crecidas sobre Si(100). Debido a esto se hicieron una serie de medidas complementarias sobre las películas FeNiB/Si(100) para observar su comportamiento anisotrópico. Por ende, se realizaron medidas de  $M(H)$  a temperatura ambiente (300 K) para distintos ángulos de orientación de la película respecto a la incidencia del campo magnético externo aplicado. La Fig. 89 (a) muestra el VSM y el esquema de la forma cómo se realizaron las mediciones al barrer la orientación relativa ( $\alpha$ ) que se observa en la Fig. 89 (b).



**Fig. 89** foto y esquema de la forma en que se hicieron las medidas del barrido angular con  $\alpha = 0$  hasta  $\alpha = 105^\circ$ .

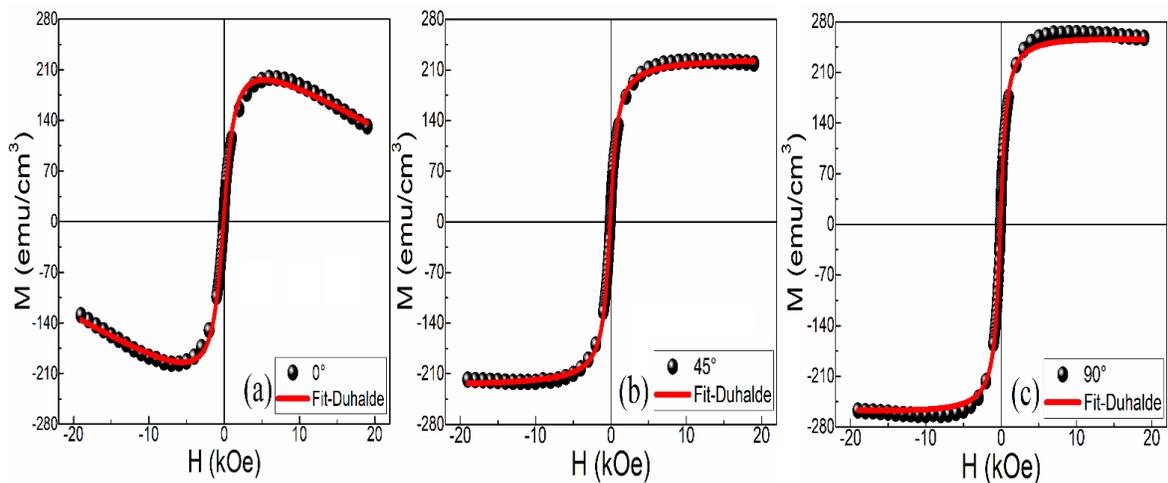
El barrido angular se hizo desde  $\alpha = 0^\circ$  hasta  $\alpha = 105^\circ$ . En la Fig. 90 (a) se muestran los resultados de las curvas  $M(H)$  para las películas  $\text{FeNiB}/\text{Si}(100)$  con la componente  $\chi$  y en la Fig. 90 (b) los resultados de las mismas curvas  $M(H)$  sin la componente  $\chi$ .



**Fig. 90** ciclos de histéresis  $M(H)$  a 300 K para las películas delgadas de  $\text{FeNiB}/\text{Si}(100)$  con barrido angular entre  $0^\circ$  y  $105^\circ$ . (a) Curvas  $M(H)$  con la componente diamagnética ( $\chi$ ) y (b) curvas  $M(H)$  sin la componente  $\chi$  del sustrato de Si.

En tres de los barridos angulares con  $\alpha$  ( $0^\circ$ ,  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ) se observa que la componente diamagnética es mayor que en el resto de las mediciones ( $45^\circ \leq \alpha \leq 105^\circ$ ), lo cual se atribuye al sustrato de silicio sobre el cual se depositaron las películas de aleación  $\text{FeNiB}$ .

Los ajustes de cada ciclo de histéresis también fueron realizados con el modelo de Duhalde (ec. 4.6), en la Fig. 91 se enseñan los datos experimentales de las curvas  $M(H)$  junto a los ajustes.



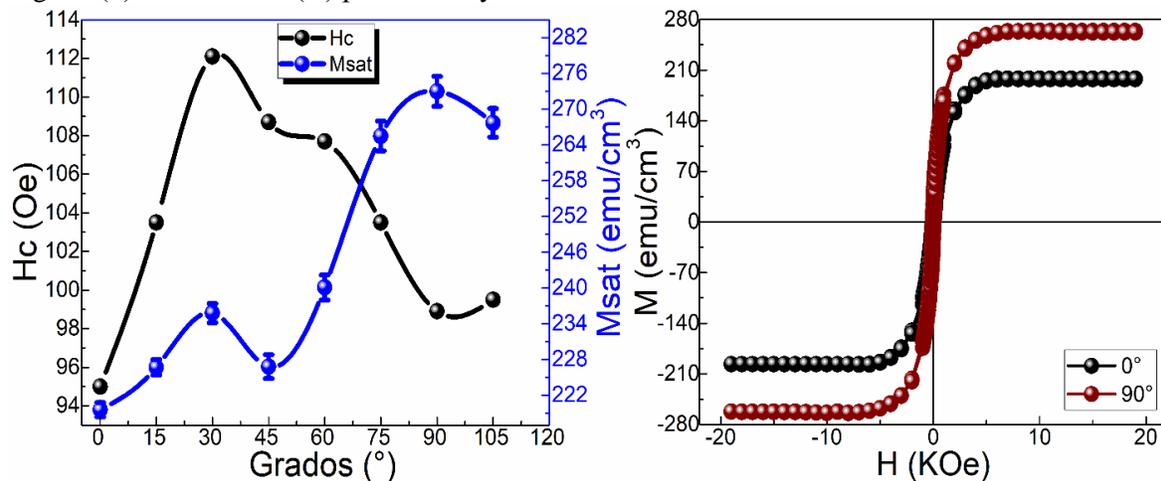
**Fig. 91** Curvas  $M(H)$  experimentales de las películas delgadas de  $\text{FeNiB}/\text{Si}(100)$  con barrido angular entre  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $90^\circ$  (símbolos-negros) y ajuste (línea continua-en rojo) usando el modelo de la ec. 4.6

La Tabla 38 resume los resultados obtenidos después de realizar el ajuste con la ec. 4.6 a cada curva  $M(H)$  con su respectivo barrido angular.

**Tabla 38** valores de magnetización de saturación y coercitividad magnética para las películas FeNiB/Si(100) a diferentes ángulos

ángulo (°C)	H <sub>C</sub> (Oe)	M <sub>S</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	M <sub>r</sub> (emu/cm <sup>3</sup> )	χ(emu/cm <sup>3</sup> Oe)
0	95 ± 0	219.6 ± 1.2	14.4 ± 0.1	-0.8 ± 0.1
15	103.5 ± 0	226.7 ± 1.3	17.4 ± 0	-0.8 ± 0.1
30	112.1 ± 0	235.8 ± 1.6	22.7 ± 0.1	-0.7 ± 0.2
45	108.7 ± 0	226.8 ± 2	21.4 ± 0	0.2 ± 0.2
60	107.7 ± 0	240.1 ± 2.1	25.4 ± 0	0.1 ± 0.2
75	103.5 ± 0	265.5 ± 2.5	28.9 ± 0	0.1 ± 0.2
90	98.9 ± 0	273 ± 2.5	28.4 ± 0	-0.12 ± 0.2
105	99.5 ± 0	267.7 ± 2.4	27.9 ± 0	-0.3 ± 0.2

La Fig. 92 (a) se muestran los valores obtenidos para H<sub>C</sub> y M<sub>sat</sub> en función del ángulo medido y en la Fig. 93 (b) las curvas M(H) para α = 0° y α = 90°.



**Fig. 92** variación del campo coercitivo H<sub>C</sub> y la magnetización de saturación M<sub>sat</sub> en función del barrido angular desde 0° a 105°.

Estos últimos resultados obtenidos por medio del barrido angular en las películas delgadas de FeNiB/Si(100) para  $0^\circ \leq \alpha \leq 105^\circ$ , permiten concluir que nuestro sistemas crecido sobre Si(100) presenta ejes relativos de fácil y difícil magnetización, es decir, para  $\alpha = 0^\circ$  se observo que tanto H<sub>C</sub> como M<sub>sat</sub> son relativamente pequeños comparados con  $\alpha = 90^\circ$  donde el H<sub>C</sub> y M<sub>sat</sub> presentan valores muy superiores. Finalmente, a partir de estas medidas podemos decir es que existe una posible dirección de fácil magnetización. No obstante, al ser crecidas por Sputtering junto con los rayos X mostrados se ve claramente que las películas no crecieron en un sólo eje cristalográfico preferencial, pues no hay un solo pico de la aleación FeNiB y por lo tanto no se observa una repetibilidad tipo Coseno en la magnetización que es lo que exige el modelo de macrospin.

## Conclusiones de la Tesis Doctoral

Luego de conocer todo el panorama con respecto a los resultados obtenidos en los tres sistemas de aleaciones FeMB (M= Cu, Ni, Zr) fabricados en forma de bloque por medio de fundición, en polvo (nanopartículas) vía molienda mecánica a 250 rpm y películas delgadas a través de un sistema de magnetron sputtering-RF. Podemos afirmar que el proceso de fundición empleado para la fabricación de las tres aleaciones ternarias  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_4$ ,  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  y  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  es económico, útil y rápido. A través de la caracterización estructural (DRX) quedo claro que el proceso de fundición permitió obtener la fase estructural deseada en las tres aleaciones. Para la aleación  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_4$  se logró obtener un 85% de la fase fcc, mientras que en las aleaciones  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  y  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  se alcanzó un 82% con fase fcc y un 89% de fase bcc, respectivamente, tal como se predijo en cada diagrama de fase. Los resultados de composición elemental de cada sistema en bloque obtenido vía WDXRF, permitieron identificar cada uno de sus componentes para la aleación  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  (~21wt. %Fe, ~80 wt. % Cu) y en  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_4$  (~62wt. %Fe, ~26 wt. %Ni), confirmando de esta forma que cada sistema fue elaborado de forma adecuada. Sin embargo, la pequeña diferencia presentada en la composición estequiométrica en la aleación FeCuB es debida a la poca miscibilidad del Fe en la matriz de Cu.

Por otro lado, el proceso de molienda mecánica en las aleaciones FeMB que fueron fabricadas a través de procesos de fundición, se realizaron con el objetivo de reducir el tamaño de las partículas y promover una mayor homogeneidad en las fases estructurales de cada sistema de aleaciones ( $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_4$ ,  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$ ,  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$ ) observados en las aleaciones con forma de bloque. A partir de la caracterización estructural DRX y TEM en las aleaciones con forma de polvo, se corrobora que las tres aleaciones cristalizaban a una sola fase cristalina fcc, fcc y bcc respectivamente. Además, vía TEM, nos dimos cuenta que a las 12 h de molienda mecánica es suficientes para obtener nanopartículas de las aleaciones FeMB (ver-capítulo 5, Figs. 41, 50 y 60), con un tamaño promedio de partículas entre ~5 - 8 nm. Sin embargo, la molienda mecánica indujo un comportamiento superparamagnético y fue observado unicamente en las aleaciones  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$ , dicho comportamiento estuvo acompañado de una temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) entre 41 - 57 K (ver-Fig. 44).

A través de las mediciones magneticas como por ejemplo: espectroscopía Mössbauer, EM, curvar de histeresis,  $M(H)$  y curvas ZFC-FC, se confirmo la naturaleza ferromagnética de los tres sistemas de aleaciones FeMB a temperatura ambiente. También, que son aleaciones magnéticamente blandas con campos coercitivos pequeños ( $H_C \leq 150$  Oe) y poseen alta magnetización de saturación  $M_{\text{sat}}$ . En la aleación  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  se observó una joroba correspondiente a la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), donde los espines relacionados con las nanopartículas de  $(\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{70})_{96}\text{B}_4$  se encuentran en un estado de bloqueo superparamagnético. La presencia de esta  $T_B$  está acorde con los resultados de la EM, donde el aumento en el tiempo de molienda mejoró la población para cada sitio de doblete a medida que disminuyó el tamaño de partícula, lo que también puede estar asociado con un comportamiento superparamagnético. Sin embargo, este comportamiento superparamagnético no fue observado en las otras dos aleaciones FeMB ( $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_4$ ,  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$ ). Además, los únicos sistemas de aleaciones FeMB que presentaron una temperatura de Curie ( $T_C$ ) cercana a la temperatura ambiente, fueron las aleaciones  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_4$  (FNB-0, FNB-36) con valores entre 330- 415 K, esta  $T_C$  fue calculada por medio de los mínimos de las curvas  $dM/dT$  vs  $T$ .

En de las Figuras 76 y 78 (ver- capítulo 5, Efecto magnetocalórico-EMC) donde se hace referencia al cambio de la entropía magnética  $-\Delta S_M(T)$ , se mostró que las aleaciones FNB-0 y FNB-36

presentaron una respuesta al efecto magnetocalórico (EMC) con un cambio de entropía magnética máxima ( $-\Delta S_M^{m\acute{a}x}$ ) de 0.4 y 2.6  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ , respectivamente para un campo máximo aplicado de 1.3 T. Además, basados en los resultados registrados en la tabla 35. y los reportados por diferentes autores para el EMC en sistemas de nanopartículas  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$ , Gd y otros tipos de aleaciones con respuesta al EMC, quedó claro que el  $-\Delta S_M$  de nuestros sistemas de aleaciones FNB no difiere significativamente de los valores que se obtienen en los diferentes sistemas para aplicaciones en RM. Vale la pena resaltar que el valor de  $-\Delta S_M^{m\acute{a}x} = 2.6 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  que se obtuvo en la aleación FNB-0 para el campo máximo aplicado de 1.3 T, es comparable con los que han registrados diferentes autores (3.5  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  en Gd y 2.1  $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  en  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$  para  $H = 5\text{T}$ ). Este valor es superior al de otros sistemas magnéticos, incluso para campos externos aplicados de 2 y 5 T (ver-Tabla 35, capítulo 5). Cabe aclarar que la eficiencia de enfriamiento magnético (EEM) registrado en nuestros sistemas para un campo máximos de 1.3 T se encuentra muy por debajo de aquellos reportados en la literatura ( $\sim 180 \text{ Jkg}^{-1}$  en Gd y  $540 \text{ Jkg}^{-1}$  en  $(\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30})_{89}\text{B}_{11}$ ). Sin embargo, es importante mencionar que esos valores fueron obtenidos para campos magnéticos altos (2 – 5T).

Por otro lado, las películas que se crecieron sobre sustratos de Si (100) y Si (111) se analizaron con DRX, el cual permitió confirmar la cristalinidad de las películas con reflexiones principales (111), (121) y (200) que son propias de la aleación  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  y de crecimiento preferencial en el sustrato Si (100). Vía caracterización magnética a través de las curvas  $M(T)$ , no se observó ningún tipo de transición magnética, sin embargo, se corroboró que ambos sistemas de películas son ferromagnéticos en todo el rango de medidas, es decir, 0 a 350K. A partir de los ciclos de histéresis  $M(H)$  para tres temperaturas diferentes 10, 300, 350 K, también observamos una mayor  $M_{\text{sat}}$  (55.3%) en las muestras crecidas sobre Si(100), esta mayor  $M_{\text{sat}}$  puede estar asociado a dos aspectos, el primero a la anisotropía magnetocristalina dada la composición del blanco ( $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$ ) y el segundo a la dirección preferencial del sistema  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  de crecer sobre el sustrato Si(100). Finalmente, a partir de las mediciones con barrido angular entre  $0^\circ$  y  $105^\circ$  se pudo concluir que las películas crecidas sobre Si (100) presentan un comportamiento magnético blando ( $H_C \leq 115 \text{ Oe}$ ), para esto debemos tener en cuenta el espesor de las películas delgadas ( $\sim 60 \text{ nm}$ ).

## Perspectivas

- ✓ Evaluar otras condiciones de crecimiento (presión de trabajo, mayor temperatura del sustrato, espesor de películas, etc) de películas delgadas del target FeNiB para analizar los cambios en la temperatura crítica ( $T_C$ ) con el objetivo de evaluar si es posible hacer estudios del EMC alrededor de la temperatura ambiente.
- ✓ Emplear otros sustratos como, por ejemplo: óxido de manganeso (MgO) en la orientación (001), debido a las excelentes propiedades magnéticas (alta  $M_{sat}$ , bajo  $H_C$ ) que se han desarrollado recientemente en sistemas de películas delgadas FeNi [169, 170].
- ✓ Usar un VSM que permita llevar el sistema a una temperatura superior a la empleada ( $T = 450\text{ K}$  y  $350\text{ K}$ ) tanto en los sistemas de aleaciones en polvo FeMB ( $M = \text{Ni, Cu, Zr}$ ) como en películas delgadas de FeNiB/Si(111) y FeNiB/Si(100) con el objetivo de ver si se puede hallar una transición magnética en los dos sistemas (polvos, películas). Esto nos permitiría realizar estudios del EMC en los tres sistemas de las aleaciones en polvo como en películas para temperatura superior al ambiente.
- ✓ Modelar estos sistemas mediante simulación Montecarlo o cálculos de primeros principios para evaluar las concentraciones óptimas para obtener aleaciones FeMB con temperaturas cercanas a  $300\text{ K}$ . Evaluar las propiedades magnéticas óptimas para una mayor eficiencia MC.

## AGRADECIMIENTOS

Aunque el camino que recorrí ha sido largo y escabroso, no me había imaginado este momento en donde faltaba poco para hacer la entrega de mi tesis doctoral, pero esto ha sido posible a un buen número de personas que conocí a lo largo de mi trabajo. Por ello quiero dar mis sinceros agradecimientos a todos aquellos que ayudaron a que esto fuera posible.

Primero, me gustaría agradecer al profesor Oscar Arnache quien me dio nuevamente la oportunidad de trabajar en el Grupo de Estado Sólido-GES de la Universidad de Antioquia, quien siempre estuvo dispuesto a ofrecerme su orientación académica y algo que vale resaltar, es que, en momentos de pandemia, siempre estuvo dispuesto a ayudar no sólo en lo académico sino también en lo personal. De la misma manera, quiero agradecer al profesor Jaime Osorio, por su tiempo y aportes en todos los aspectos que involucraron mi tiempo en el Ph.D. También, a los profesores de Ingeniería de Materiales, Ricardo Aristizábal, Francisco Bolívar quienes me facilitaron los equipos necesarios para el desarrollo de las aleaciones. Otro no menos importante es el profesor Carlos Ostos, gracias a él se permitió obtener la caracterización estructural de las muestras.

Este trabajo no sería posible sin mi paso por el Instituto de Física de la Plata-IFLP (La plata, Argentina). Aunque mi estancia allá fue corta, siempre agradeceré toda la Física y la ética laboral que aprendí de los Doctores Francisco Sánchez (Quique) y Pedro Mendoza, quienes, con su experiencia en magnetismo y disponibilidad para transmitir sus conocimientos, hicieron que me animara a ser un mejor investigador.

También a mi madre María del Rosario, la persona a la que debo todo lo que soy, a mis compañeros de posgrado Juan Marcos Marín, Johanna Gil, y finalmente, a mí pareja Verónica Builes, quien ha estado en todo este proceso y fue de gran ayuda en esta etapa final.

## **PRODUCCION PARTICIPACIÓN EN EVENTOS NACIONALES E INTERNACIONALES**

### **Eventos nacionales e Internacionales**

- ✓ IX congreso internacional de formación y modelación en ciencias básicas, 3-5 mayo 2017
- ✓ (2doSCCS) - 1er Workshop en espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X, 21-24, 2017
- ✓ 6th National Conference on Engineering Physics and the 1st International Conference on Applied Physics Engineering & Innovation, 22-26 October 2018
- ✓ 5+1 International Meeting for Researchers in Materials and Plasma Technology (5+1 IMRMPT), 2-4 June

### **Artículos**

- ✓ Parameters optimization in the casting processes of  $\text{Fe}_{32}\text{Cu}_{64}\text{B}_4$  magnetic alloys, D. Garzón et al 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1247 012012
- ✓ Assessment of magnetic properties and structural evolution of nanostructured  $\text{Fe}_{32}\text{Cu}_{64}\text{B}_4$  alloy
- ✓ Structural evolution and magnetic aspects in nanostructured  $(\text{Fe}_{92}\text{Zr}_8)_{96}\text{B}_4$  alloys
- ✓ Evidence of Magnetocaloric Effect in  $(\text{Fe}_{63}\text{Ni}_{37})_{89}\text{B}_{11}$  nanostructured alloys (Pendiente a someter en revista internacional)
- ✓ Effect of Ball-Milling on Magnetic and structural properties of  $\text{FeMB}$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zr}$ ) nanostructure alloys (Pendiente a someter en revista internacional)

### **Productos no relacionados con el doctorado**

- ✓ Influencia del Tiempo de Envejecimiento en la Conductividad Eléctrica de Aleaciones de Aluminio Serie 8000 AA-8176, Inf. tecnol. vol.30 no.6 La Serena dic. 2019

## Anexos

### Principio del código empleado para los ajustes de la función de distribución de Langevin Ec.4.3

```
function [y, name, pnames, pin]=Langevin_Desplazada_Hc(H,p,flag)
global sigma T N Hv mu0

%      Dos contribuciones:
% 1) Superparamagnetica: Lagnevine pesada con una distribucion LogNormal
% de numero de momentos momentos con un campo coercitivo
% 2) Fase paramagnetica.
% Se agrega una constante por problemas de "centrado" +Ms dif de -Ms

% Para poder ajustar ambas ramas simultaneamente se les suma a los valores
% de campo la cantidad Haux

Haux= 31000;

% Parametros de ajuste Langevin y distribucion

sigma = p(1);      % desv cuadr media
mu0   = p(2);      % mu El valor más probable (en unidades de mub)
T     = p(3);      % T en Kelvin
N     = p(4);      % número de particulas por unidad de masa

% el momento medio es mu0*exp(sigma^2/2)
Hc   = p(5);
% Parametros de ajuste de Fase paramagnetica
c    = p(6);      % constante contrib. Paramag
```

### Parámetros entregados por el código al emplear MATLAB

% Section: Parameters (6) - Data: FCB24-anhit.dat - Function: ajusta\_ciclo\_lognormal\_langevin\_fast\_anhist .

```
par 1 sigma 7.895960e-001 7.991630e-003 0
par 2 mucero 2.185820e+003 2.119140e+001 0
par 3 T 3.000000e+002 0.000000e+000 1
par 4 N 1.675980e+018 1.513670e-010 0
par 5 Hc 1.310630e+002 7.180140e-001 0
par 6 c_param -2.266850e-004 1.651730e-005 0
```

## 2 REFERENCIAS

---

- [1] E. G. Warburg, Magnetische Untersuchungen. Über einige, Wirkungen der Coërcitivkraft, *Annals of Physics* 13, 1881.
- [2] Q. G. B. Z. X. M. a. Z. C. Bingfeng Yu, «Review on research of room temperature magnetic refrigeration,» *International Journal of Refrigeration*, vol. 26, pp. 622-636, 2003.
- [3] V. Chaudhary y R. V. Ramanujan, «High Relative Cooling Power in a Multiphase Magnetocaloric FeNiB Alloy,» *IEEE Magnetics Letters* , vol. 6, n° 15298192, 2015.
- [4] V. C. & R. Ramanujan, «Magnetocaloric Properties of Fe-Ni-Cr Nanoparticles for Active Cooling,» *Scientific Reports*, vol. 6, p. 35156, 2016.
- [5] J. L. S. L. C. F. S. V. M. L. F. G. P. G. a. J. A. B. P. Alvarez-Alonso, «High-magnetic field characterization of magnetoaloric effect in FeZrB(Cu) amorphousribbons,» *J. of Appl physics*, vol. 117, n° 17, pp. 3-7, 2015.
- [6] S.-C. Y. Manh-Huong Phan, «Review of the magnetocaloric effect manganite materials,» *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, vol. 308, n° 8, pp. 325-340, 2007.
- [7] E. Brück, «Developments in magnetocaloric refrigeration,» *J. Phys. D: Appl. Phys.* 3, vol. 38, p. R381, 2015.
- [8] e. a. Wei Zhong, «Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides,» *Chinese Phys.*, vol. 22, p. 057501, 2013.
- [9] B.-G. S. J. S. G.-H. W. Feng-Xia Hu., «Large magnetic entropy change in a Heusler alloy Ni<sub>52.6</sub>Mn<sub>23.1</sub>Ga<sub>24.3</sub> single crystal,» *Physical Review B* , vol. 64, p. 13, 2001.
- [10] N. K. A. I. A. M. T. M. K. Suzuki, «High Saturation Magnetization and Soft Magnetic Properties of bcc Fe-Zr-B Alloys with Ultrafine Grain Structure,» *Materials Transition, JIM*, vol. 31, n° 3, pp. 743-746, 1999.
- [11] P. G. J. S. M. L. F. B. J. A. B. Pablo Álvarez, «The role of boron on the magneto-caloric effect of FeZrB metallic glasses,» *Intermetallics* , vol. 18, p. 2464e2467, 2010.
- [12] T. McGuire y R. Gambino, «Magnetic and transport properties of Gd-Ni amorphous alloys,» *IEEE Transactions on Magnetics* , vol. 14, n° 5, 1978.
- [13] V. a. M. R. D. V. a. C. A. a. S. I. a. R. R. V. Chaudhary, «Magnetocaloric properties and critical behavior of high relative cooling power FeNiB nanoparticles,» *Journal of Applied Physics*, vol. 116, n° 16, p. 163918, 2014.
- [14] L. C. P. R. M. M. B. A. B. & B. D. Yang Liu, «Large reversible caloric effect in FeRh thin films via a dual-stimulus multicaloric cycle,» *Nat Commun*, vol. 7, p. 11614, 2016.

- [15] D. V. W. N. S. B. a. H. S. Casey W. Miller, «Magnetocaloric effect in Gd/W thin film heterostructures,» *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 09A903, 2010.
- [16] A. K. K. E. a. D. M. H. M. Schwarz, «Physical Mechanism of Grain Refinement in Solidification of Undercooled Melts,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 73, n° 1380, 1994.
- [17] V. K. P. a. K. A. G. Jr., «Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, pp. 44-56, 1999.
- [18] P. A. Alonso, «magnetocaloric effect in Fe-based alloys,» *Journal of Applied Physics*, 2011.
- [19] Y. I. S. A. M.Tshin, The magnetocaloric effect and its applications, Mosow, Russia: Institute of Physics Publishing, 2003.
- [20] P. A. Alonso, *Magnetocaloric and magnetovolume effect in Fe-based alloys*, Oviedo Asturias España, 2011.
- [21] e. a. V. Chaudhary, «Iron and Manganese based Magnetocaloric Materials for Near Room Temperature Thermal Management,» *Progress in Materials Science*, vol. 100, pp. 64-98, 2019.
- [22] A. Zhukov, Novel functional magnetic materials, Springer series in materials, 2016, pp. 118-119.
- [23] R. M. W. C.-K. G. S. A. C. H. Ben Khelifa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 466, p. 7-16, 2018.
- [24] J. Lyubina, «Recent advances in the microstructure design of materials for near room temperature magnetic cooling (initiated),» *J. Appl. Phys.*, vol. 109, p. 07 A 902, 2011.
- [25] V. K. P. a. A. O. T. Gschneider K. A. Jr., «Recent developments in magnetocaloric materials,» *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, n° 6, pp. 1479-1539, 2005.
- [26] M. P. U. N. N. S. K. T. S. S. T. S. R. J. K. N. Raghu Ram, «Review on Magnetocaloric Effect and Materials,» *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2018.
- [27] V. Franco, «Determination of the magnetic entropy change from magnetic measurements: the importance of the measurement protocol,» 2015.
- [28] M.-H. P. a. S.-C. Yu., «Review of the magnetocaloric effect in manganite materials,» *J. of Magnetism and magnetic material*, vol. 308, pp. 325-340, 2007.
- [29] J. M. D. COEY, «Magnetostatics,» de *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge, CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2009, pp. 57-58.
- [30] S. BLUNDELL, *Magnetism in Condensed Matter*, Oxford University Press, 2001.
- [31] A. I. o. o. p. D.Beale, «Statistical Mechanics (Third Edition),» de *Phase Transitions: Criticality, Universality, and Scaling*, 2011, pp. 401-469.

- [32] N. Tesla, «Thermo-Magnetic Motor». US Patente 396,121, 15 Jan 1889.
- [33] T. A. EDISON, «Pyromagnetic generator». US Patente 396,121, 14 June 1892.
- [34] M. K. A. K. b. a. H. K. Engin Gedlk, «Magnetic Refrigeration Technology Applications on Near Room Temperature,» *Symposium A Quarterly Journal In Modern Foreign Literatures*, 2009.
- [35] K. A. G. J. Vitalij K. Pecharsky, «Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 200, n° , pp. 44-56, 1999.
- [36] W. F. a. M. D. P. Giauque, «Attainment of Temperatures Below 1° Absolute by Demagnetization of Gd<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O,» *Physical Review*, vol. 43, p. 768, 1933.
- [37] C. Muller, «Premiere of Revolutionary Medical Refrigerator with Cooltech,» 2015.
- [38] K. G. & V. K. Pecharsky, «Thirty years of near room temperature magnetic cooling cooling: Where we are today and future prospects,» *nternational Journal*, vol. 31, n° 6, pp. 945-9661, 2008.
- [39] A. A.-H. e. la, «Bringing Solid-State Magnetocaloric Cooling to the Market: A comercialization plan,» Energy & Transportation Science Division Building Tecnologies Program, 2017.
- [40] A. a. R. O. Abu heib a, «Non Vapor Compression Solid State Magnetic Cooling,» 2017.
- [41] J. B. a. L. J. a. T. P. Jr, «Magnetocaloric refrigeration reserch at the inct in cooling and thermophysics,» de *15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*, Belém, PA, Brazil, 2014.
- [42] BASF, «Premiere of cutting edge cooling appliance at CES,» 2015.
- [43] C. W. a. B. D. D. a. K. B. J. Miller, «Magnetocaloric effect in nanoscale thin films and heterostructures,» *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 32, n° 4, p. 040802, 2014.
- [44] V. a. B. J. a. I. B. a. C. A. Franco, «Annual Review of Materials Research,» *The Magnetocaloric Effect and Magnetic Refrigeration Near Room Tem perature: Materials and Models*, n° 1, pp. 305-342, 2012.
- [45] L. A. B. G. a. J. A. M. Aquino, «Propiedades magnetocalóricas y transiciones de fase en manganitas y aleaciones de SmCoFe,» CIMAT, Chihuahua, Chih. México , 2015.
- [46] B. a. J.-V. F. a. B. S. P. a. H. D. a. L. L. H. Kaeswurm, «Nanostructured FeRh in metallic and insulating films,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 354, pp. 284-289, 2015.

- [47] J. B. B. I. a. A. C. V. Franco, «The magnetocaloric effect and magnetic refrigeration near room temperature: materials and models,» *Annual Review of Materials Research*, vol. 42, pp. 305-342, 2012.
- [48] A. A. C. A. d. C. A. M. G. C. F. C. G. G. P. J. v. R. a. N. A. d. O. GaSergio Gama, «Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 237202, 2004.
- [49] S. a. C. A. A. a. C. A. D. a. O. N. A. Gama, «Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs,» vol. 237202, pp. 3-6, 2004.
- [50] T. G. W. N. S. a. O. G. Jian Liu, «Influence of annealing on magnetic field-induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni–Mn–In–Co ribbons,» *Acta Materialia*, vol. 57, n° 16, pp. 4911-4920, 2009.
- [51] S. a. C. A. A. a. C. A. D. a. O. N. A. D. Gama, «Pressure-Induced Colossal Magnetocaloric Effect in MnAs,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 237202, 2004.
- [52] A. C. e. a. V. Franco, «Field dependence of the magnetocaloric effect in core-shell nanoparticles,» *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 09A902, 2010.
- [53] K. R. e. a. Victorino Franco, «Tailoring of magnetocaloric response in nanostructured materials: Role of anisotropy,» *Phys. Rev. B*, vol. 77, p. 104434, 2008.
- [54] A. l. o. o. panelE. Calderón-Ortiz O. Perales-Perez a. P. Voyle s. G. Gutierrez d. M. S. Tomare, « $Mn_xZn_{1-x}Fe_2-yRyO_4$  (R=Gd, Eu) ferrite nanocrystals for magnetocaloric applications,» *Microelectronics Journal*, vol. 40, n° 4-5, pp. 677-680, 2009.
- [55] S. a. R. R. Du, «Mechanical alloying of Fe–Ni based nanostructured magnetic materials,» vol. 292, pp. 286-298, 2005.
- [56] G. P. A. a. J. M. G. J. Restrepo, «Phase diagram of a highly diluted, disordered Ising system: The Al-rich, Al–Fe system,» *Journal of Applied Physics*, vol. 83, p. 7249, 1998.
- [57] M. P. e. a. Da Li, «Control of Composition and Size in Discrete  $CoxFe_{2-x}P$  Nanoparticles: Consequences for Magnetic Properties,» *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 11, p. 3920–3927, 2016.
- [58] V. D. R. B. P. F. F. Enio Lima Jr., *Solid State Communications*, vol. 125, p. 265–270, 2003.
- [59] E. a. P. P. O. a. V. P. a. G. G. ... a. T. M. S. Calder{ón Ortiz, « $Mn_xZn_{1-x}Fe_{2-y}RyO_4$  (R=Gd, Eu) ferrite nanocrystals for magnetocaloric applications,» *Microelectronics Journal*, vol. 40, 2009.
- [60] B. K. M. e. al, «Magnetic properties of nanocrystalline  $Fe_{86.7}Zr_{3.3}B_4Ag_6$  thin film,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 248, n° 1, pp. 1-6, 2002.
- [61] R. Vajtai, «Springer Handbook of Nanomaterials,» de *Technology & Engineering* - , Houston, TX, Springer Science & Business Media, 2013, p. 1221.

- [62] H. a. I. J. J. a. L. D. a. M. M. E. Ucar, «Tuning the Curie temperature in  $\gamma$  FeNi nanoparticles for magnetocaloric applications by controlling the oxidation kinetics,» *Journal of Applied Physics*, vol. 113, 2013.
- [63] Y. T. Q. L.H. Kong, «Structure and magnetic properties of Nb-doped FeZrB soft magnetic alloys,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 323, p. 2165–2169, 2011.
- [64] T. K. V. F. A. C. L.F. Kiss, *Journal of Alloys and Compound*, vol. 622, p. 756–760, 2015.
- [65] V. S. R. R. D.V.Maheswar Repaka, «Near room temperature magnetocaloric properties and critical behavior of binary of binary FexCu100-xNanoparticles,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 690, pp. 575-582, 2017.
- [66] T. K. V. F. a. A. C. L. F. Kiss, «Enhancement of magnetocaloric effect in B-rich FeZrBCu amorphous alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 622, pp. 756-760, 2015.
- [67] K. C. C. L. X. P. Y. D. Q. Guo, «Magneto-caloric effect of Fe<sub>x</sub>Zr<sub>y</sub>B<sub>100-x-y</sub> metallic ribbons for room temperature magnetic refrigeration,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 423, pp. 379-385, 2017.
- [68] V. K. P. K. A. G. Jr., «Effect of alloying on the giant magnetocaloric effect of Gd<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>),» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 167, n° 3, pp. L179-L184, 1997.
- [69] D. Q. Z. M. X. P. a. W. H. W. Q. Luo, «Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses,» *Appl. Phys. Lett.* , vol. 89, p. 081914, 2006.
- [70] F. a. T. B. a. C. B. a. L. C. G. Lucas, «Mechanical Alloying of Fe-Cu Alloys from As-Received and Premilled Elemental Powder Mixtures,» *Key Engineering Materials* , Vols. 1 de 2230-232, pp. 631-634, 2002.
- [71] J. K. Wessel, «The Handbook of Advanced Materials: Enabling New Designs,» New Jersey, 2004, p. 656 .
- [72] S. H. AVNER, «Hierro fundido,» de *Avner 2ed Introducción a la Metalurgia física*, U.S.A, McGRAW-HILL Book Co, 1988.
- [73] D. R. Askeland, «Aleaciones Ferrosas,» de *Ciencia e ingeniería de los materiales*, México D. F., PWD Publishing company .
- [74] M. d. C. L., «Estudio por difracción de rayos x de la disminución de la concentración de metales en sólidos de aguas residuales industriales,» Instituto Tecnológico de Toluca, Toluca, México , 1996.
- [75] B. J. Inkson, «Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization,» *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, pp. 17-43, 2016.

- [76] D. G. A. M. W. S. C. A. G. a. E. C. S. M. Darby Dya, «Mossbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials,» *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, vol. 34, pp. 83-125, 2006.
- [77] L. N. M. A. A. E. V G Semenov, «Analytical potential of Mössbauer spectroscopy,» *Russian Chemical Reviews* , vol. 75, n° 4, pp. 317 - 327, 2006.
- [78] A. M. K. a. Z. L. J. W. Miller Herman Pollak John G. Stevens, «Mossbauer Effect,» de *Mossbauer Mineral Handbook*, North Carolina at Asheville, Data Center Asheville, 2005.
- [79] C. D. G. B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials* (John Wiley & Sons), 2011.
- [80] A. Z. a. S. Foner, «Detection coil, sensitivity function, and sample geometry effects for vibrating sample magnetometers,» *Review of Scientific Instruments*, vol. 53, pp. 13-44, 1982.
- [81] D. R. Maurice y T. H. Courtney, «The physics of mechanical alloying: A first report,» *Metallurgical Transactions A.*, vol. 21, n° 1, pp. 289-303, 1990.
- [82] A. I. M. M. S. M. a. F. P. N. BURGIO, «Mechanical Alloying of the Fe-Zr System. Correlation between Input Energy and End Products.,» *products. Il Nuovo Cimento D*, <https://doi.org/10.1007/BF02452130>, vol. 13, p. 459–476, 1991.
- [83] J. M. A. Martín, «Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización,» Madrid, 1993, p. 954.
- [84] K. Nowakowska-Langier, «Dependence of the specific features of two PAPVD methods: Impulse Plasma Deposition (IPD) and Pulsed Magnetron Sputtering (PMS) on the structure of Fe-Cu alloy layers,» *Applied Surface Science*, vol. 275, 2013..
- [85] E. B. P. C. S. D. G. E. A. G. K. H. I.-H. J. Y.-B. K. J. M. A. P. S. P. C. R. J. S. P. S. M.-A. V. E. C.W. Bale, «FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016,» *Calphad*, vol. 54, pp. 35-53, 2016.
- [86] J. H. a. J. Zhao, «Behavior of Fe-rich phase during rapid solidification of Cu–Fe hypoperitectic alloy,» *Materials Science and Engineering*, vol. 404, n° 1-2, pp. 85-90, 2005.
- [87] F. L. G. Y. X. X. Y. Z. Y.Z. Chen, «Rapid solidification of bulk undercooled hypoperitectic Fe–Cu alloy,» *Journal of Alloys and Compounds* , vol. 427, p. L1–L5, 2007.
- [88] A. E. -13, «Standard Test Methods for Determining Average Grain Size 3:83-125,» 2008.
- [89] O. A. R. A. A. S. C. O. A. E. D. Garzón, «Parameters optimization in the casting processes of,» *Journal of Physics: Conf. Series* , vol. 1247, p. 012012, 2019.
- [90] N. Liu, «Investigation on the phase separation in undercooled Cu–Fe melts,» *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, n° 2, pp. 196-199, 2012.
- [91] W. H. G. G. T. M. , a. Y. L. Xiaosi Sun, «Solidification Microstructure Evolution of Undercooled Cu-15 wt.% Fe Alloy Melt,» *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018.

- [92] A. S. f. T. M. (ASTM), «Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials,» *Norma ASTM*, vol. E 384 – 05a, 2013.
- [93] A. International, «Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials,» *Designation: E 384 – 05a*, 2005.
- [94] C. W. Y. a. D. Williams, «A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures (<400 °C),» *Basic and Applied Research*, 1996.
- [95] V. A. T. a. S. M. B. I. V. Vernyhora, «Thermodynamics of f.c.c.-Ni-Fe Alloys in a Static Applied Magnetic Field,» *ISRN Thermodynamics*, 2012.
- [96] C. K. a. L. Schultz, «Phase formation and martensitic transformation in mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Ni,» *Journal of Applied Physics* , vol. 73, p. 1975, 1993.
- [97] «Coexisting antiferromagnetism and ferromagnetism in mechanically alloyed Fe-rich Fe-Ni alloys: implications regarding the Fe-Ni phase diagram below 400°C,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , vol. 280, pp. 395-403, 2004.
- [98] Y. L. D. B. H. S. H. Z. K. L. a. T. Y. Junqiang Liu, «Magnetic properties of FeNi alloys for high-temperature thermomagnetic power generation,» *AIP Advances*, vol. 9, p. 045227 , 2019.
- [99] A. M. a. S. GHATAK, «MAGNETIC PROPERTIES OF AMORPHOUS Fe-Ni-B ALLOY UNDER HEAT-PULSE ANNEALING AND STRESS,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* , vol. 74, pp. 285-290, 1988.
- [100] G. a. D. K. J. a. F. R. a. K. U. a. L. J. a. W. P. Cacciamani, «Critical evaluation of the Fe-Ni, Fe-Ti and Fe-Ni-Ti alloy systems,» *Intermetallics*, vol. 14, n° 10-11, pp. 1312-1325, 2006.
- [101] A. D. M. P. A. P. G. Cacciamani, *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1148-1162 , 2010.
- [102] M. S. E. B. U. K. G. N. T. Degen, «The HighScore suite, Powder Diffraction,» vol. 29, pp. S13-S18, 2014.
- [103] F. L. J. F. X. a. G. C. Y. K. Zhang, «Microstructure refinement of Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>B<sub>20</sub> alloy in non-equilibrium solidification: possibility of nanostructure formation,» *Materials Science and Technology* , vol. 28, n° 7, 2012.
- [104] S. L. a. Z. Horita, «Annealing Behavior of FeNi Alloy Processed by High-Pressure Torsion,» *Materials Science Forum*, Vols. %1 de %2667-669, pp. 313-318, 2011.
- [105] «WanqiuYu, HuaiLin, Liping Lua, LiWang, GuozhongXing,» *Physics Letters A*, vol. 384, p. 126640 , 2020.
- [106] K. T. H. O. a. M. H. Tatsuya Tokunaga, «Thermodynamic Analysis of the Phase Equilibria in the Fe-Zr-B System,» *Materials Transactions*, vol. 49, n° 11, p. 2534 to 2540, 2008.

- [107] E. M. a. M. Atzmon, «Thermodynamic and magnetic properties of metastable fexcu100-x solid solutions formed by mechanical alloying,» *J. Appl. Phys.*, vol. 74, pp. 955-962, 1993.
- [108] J. C. H. a. W. L. J. J. Eckert, *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 131, 1993.
- [109] Y. D. Y. Y. K. W. D. X. L. H. Q. Y. J. Y. Huang, «Microstructure and nanoscale composition analysis of the mechanical alloying of FeCu100-x (x = 16, 60),» *Acta matter*, vol. 45, pp. 113-124, 1997.
- [110] G. W. W. Hall, «X-ray line broadening from filed aluminium and wolframL'elargissement des raies de rayons x obtenues des limailles d'aluminium et de tungsteneDie verbreiterung der roentgeninterferenzlinien von aluminium- und wolframspaenen,» *Acta Metallurgica*, vol. 1, n° 1, pp. 22-31, 1953.
- [111] M. A. E. Ma, *J. Appl. Phys.*, vol. 74, p. 955, 1993.
- [112] A. S. A. B. I. D. M. M. I. K. A. I. L. L. N. A. B. K. O. E. Y. O. K. R. Cardias, *Scientific reports*, vol. 7, pp. 40-58, 2017.
- [113] K. H. T. O. D. I. K. T. K. O. H. Ino, *Materials Science and Engineering A*, vol. 304–306, p. 972–974, 2001.
- [114] H. M. A. M. B. S. X. D. Fan, «,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 326, pp. 22-27, 2013.
- [115] B. T. B. C. G. L. C. F. M. Lucas, *Engineering Materials*, Vols. %1 de %2230-232, pp. 631-634, 2002 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.230-232.631>.
- [116] S. Bernhard, «DigitalMicrograph 3.4 User's Guide,» *Transmission Electron Microscopy pp*, pp. 167-196, 2016 [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-26651-0\\_6](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-26651-0_6).
- [117] H. C. V. M. K. Roy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 270, p. 186–193, 2004.
- [118] M. R. A. Y. G. F. V. Kuncser, *J. Alloys Compd.*, vol. 289, p. 270–276, 1999.
- [119] T. S. R. G. S. E. V. K. G. F. G. Principi, *J. Alloys Compd.*, vol. 326, p. 188–192, 2001.
- [120] S. H. L. D. K. W. Y. T. E. T. J. W. a. T. R. M. C. L. Chien, *Phys. Rev.*, vol. B 33, p. 3247, 1986.
- [121] A. S. A. B. I. D. M. M. I. K. A. I. L. L. N. A. B. K. O. E. Y. O. K. R. Cardias, *Scientific reports*, vol. 7, p. 4058, 2017.
- [122] J. D. a. R. S. M. Elion, «Magnetic and magnetoresistive properties of mechanically alloyed Fe<sub>25</sub>Cu<sub>75</sub>,» *Journal of Physics and condensed Matter*, vol. 7, p. 4921, 1995.
- [123] N. B. P. B. C. C. M. P. P. N. Duxin, *Langmuir*, vol. 14, pp. 1984-1989, 1998.
- [124] M. Respaud, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 556, 1999.

- [125] M. C. M. K. P. T. a. F. V. Paolo Allia, *Phys. Rev.*, vol. B 60, p. 12207, 1999.
- [126] J. P. a. S. W. C. R. W. Chantrell, *IEEE Transactions on magnetics.*, vol. 14, pp. 975-977, 1978 <https://doi.org/10.1109/TMAG.1978.1059918>.
- [127] B. M. M. R. J. Carrey, *J. Appl. Phys*, vol. 109, p. 083921, 2011.
- [128] A. L. A. B. H. T. N. S. S. B. D. L. A. Guittoum, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, p. 1385–1392, 2008.
- [129] H. A. T. E. P. N. J. M. Y.A. Abdul, *Magn. Mater.*, vol. 280, p. 243, 2004.
- [130] R. R. S.W. Du, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 292, p. 286–298, 2005.
- [131] A. C. I. S. a. R. V. R. Varun Chaudhary, *IEEE MAGNETICS LETTERS.*, vol. 5, 2014.
- [132] J. J. I. D. E. L. a. M. E. M. Huseyin Ucar, *J. Appl. Phys.*, vol. 113, p. 17 A 918, 2013 doi: <http://10.1063/1.4795012>.
- [133] D. V. M. R. A. C. I. S. a. R. V. R. V. Chaudhary, *Journal of Applied Physics*, , vol. 116, p. 163918, 2014 doi: <http://10.1063/1.4900736>.
- [134] Y. A. A. H. A. a. P. N. T. ericsson, «Hyperfine Interactions,» vol. 156/157, p. 151–155, 2004.
- [135] J. a. V. D. E. Lima, *phys. stat. sol. (a)* , vol. 187 N°1, p. 119–124 , 2001.
- [136] M. D. Kuz'min, *Phy. Review Letters, PRL*, vol. 94, p. 107204, 2005.
- [137] Y. S. W. Y. M. W. L. L. Z. Hua, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477, p. 529–531 , 2009.
- [138] H. F. Z. F. W. J. E. Hellstern, *J. Appl. Phys.*, vol. 65, pp. 305-310, 1989.
- [139] M. Kopcewicz, «Mössbauer study of nanocrystalline alloys,» *Acta Physica Polonica A*, vol. 96, 1999.
- [140] H. L. L. L. L. W. G. X. Wanqiu Yu, *School of Physics Letters A*, vol. 384, p. 126640, 2020.
- [141] Y. H. B. L. L. Z. J. L. Z. M. D.D. Wang, «A developed wedge fixtures assisted high precision TEM samples pre-thinning method: towards the batch lamella preparation,» *AIP Adv*, vol. 7, p. 045207, 2017.
- [142] A. S.-W. P. N. K. J. K. Brz6zka, *Materials Science and Engineering*, Vols. %1 de %2A226-228, pp. 654-658, 1997.
- [143] A. S.-W. K. J. K. Brz6zka, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, , vol. 160, pp. 255-256 , 1996.

- [144] Y. S. W. Y. M. W. L. L. Z. Hua, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 477, p. 529–531, 2009.
- [145] M. A. a. A. M. A. Fadaie, «Synthesis and Characterization of Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> Nanoalloys Produced by Surfactant Assisted Ball Milling,» *ACTA PHYSICA POLONICA A* , vol. 125, 2014.
- [146] 2. G. Williamson and W.H. Hall. 1, *Acta Met*, 1952.
- [147] a. R. V. R. V Chaudhary, «Magnetic and structural properties of high relative cooling power (Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>)<sub>92</sub>Mn<sub>8</sub> magnetocaloric nanoparticles,» *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, p. 305003, 2015.
- [148] H. H. M. G. H. D. C. J. W. W. J. F. C. Z. L. P. & Y. Z. Lei Zhang, *Sci Rep.*, vol. 7, p. 6545, 2016 [https://doi: 10.1038/s41598-017-06728-5](https://doi.org/10.1038/s41598-017-06728-5).
- [149] R. M. W. C.-K. G. S. A. C. H. Ben Khlifaa, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 466, p. 7–16 , 2018.
- [150] G. Jaeger, «The Ehrenfest Classification of Phase Transitions: Introduction and Evolution "Archive for History of Exact Science",» vol. 53, n° 1, pp. 51-81, 1998.
- [151] S. K. Banerjee, *Phys. Lett.*, vol. 12, p. 16, 1964.
- [152] A. Arrott A 1957, *Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms Physical Review*, vol. 108, 1394.
- [153] P. M. S. J. G. J. S. D. S. G. S. D. L. L.-P. J.G. Bohnet, *American journal of undergraduate research*, vol. 6, p. No. 2 , 2007 10.33697/ajur.2007.015.
- [154] D. V. M. R. V. C. a. R. V. R. V. Sharma, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 50, p. 14, 2017.
- [155] R. M. A. M. W. C.-K. A. C. a. E. K. H. S. Tarhouni, *RSC Adv.*, vol. 8, p. 18294, 2018.
- [156] Kadanoff, L. P. *Scaling laws for Ising models near TC. Physics*, vol. 2, p. 263–272, 1966.
- [157] V. R. R. Chaudhary, «Magnetocaloric Properties of Fe-Ni-Cr Nanoparticles Nanoparticles for cooling,» *Active Cooling. Sci Rep*, vol. 6, p. 35156, 2016.
- [158] W. F. SCHLOSSER, «phys. stat. sol. (a) 17,,» 199, p. 199, 1973.
- [159] S. K. L. T. E. S. Y. B. V.V. Tcherdyntsev, «Formation of iron-nickel nanocrystalline alloy by mechanical alloying,» *NanoStructured Materials*, vol. 12, n° 1-4, pp. 139-142, 1999.
- [160] V. P. I. a. C. B. A. L. J. Swartzendruber, *J. Phase Equilib.* , vol. 12, p. 288, 1991.
- [161] M. R. Gallas and J. A. H. Jornada, *J. Phys.: Condens. Matter* , vol. 155, p. 162, 1991.
- [162] S. A. J. a. S. R. D. Provenzano V, «Reduction of hysteresis losses in the magnetic refrigerant,» *Gd<sub>5</sub>Ge<sub>2</sub>Si<sub>2</sub> by the addition of iron Nature* , vol. 429, pp. 853-7 , 2004.

- [163] V. C. a. R. V. Ramanujan, «High Relative Cooling Power in a Multiphase Magnetocaloric Fe–Ni–B Alloy,» *IEEE MAGNETICS LETTERS*, vol. 6, 2015.
- [164] B. C. R. H. B. R. E. K. N. K. K. a. P. N. Smith A, *Adv. Energy Mater.* ), vol. 2, p. 1288 , 2012.
- [165] J. Vitalij K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, «Giant Magnetocaloric Effect in Ge<sub>5</sub>(Si<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>),» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, p. 4494, 1997.
- [166] A. F. C. M. M. R. M. R. A. F. C. O. Vazquez-Robaina, «Room-Temperature Ferromagnetism Induced by High-Pressure Hydrogenation of ZnO,» *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, pp. 19851-19861, 2019,.
- [167] M. B. C. Y. Stearns, «Determination of para- and ferromagnetic components of magnetization and magnetoresistance of granular Co/Ag films (invited).,» *J. Appl. Phys* , vol. 75, pp. 6894-6899 , 1994.
- [168] M. O. M. M. M. K. T. K. T. O. T.-Y. T. a. K. T. Takayuki Kojima, «Fe–Ni composition dependence of magnetic anisotropy in artificially fabricated L1 0-ordered FeNi films,» *J. Phys.: Condens. Matter*, p. 26, 2014.
- [169] M. M. T. K. K. O. M. K. a. K. T. Takayuki Kojima, «Magnetic Anisotropy and Chemical Order of Artificially Synthesized L10-Ordered FeNi Films on Au–Cu–Ni Buffer Layers,» *Japanese Journal of Applied Physics* , vol. 51, p. 010204, 2012.
- [170] M. M. T. K. a. T. T. Koki Takanashi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 50, p. 483002 , 2017.
- [171] A. Zamani, «Metallic Amorphous Thin Films and Heterostructures with Tunable Magnetic properties,» *Acta Universitatis Upsaliensis*, 2015.
- [172] N. M. I. B. Matvei Zinkevich, «Experimental and thermodynamic assessment of the Fe-Gd-Zr system,» vol. 93, 2002.
- [173] C. C. B. W. X.Y. Lu, «Microstructure evolution of undercooled iron–copper hypoperitectic alloy,» *Materials Science and Engineering* , vol. A313, p. 198–206, 2001 .
- [174] C. W. Y. a. D. B. Williams, «A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures (<400 °C),» *Basic and Applied Research*, 1996.
- [175] V. A. T. a. S. M. B. I. V. Vernyhora, «Thermodynamics of f.c.c.-Ni–Fe Alloys in a Static Applied Magnetic Field,» *ISRN Thermodynamics*, vol. , 2012.
- [176] D. T. a. J. Perepezko, «Microstructural transitions during containerless processing of undercooled Fe-Ni alloys,» *Metallurgical Transactions A* , vol. 23, p. 1347–1362, 1992.
- [177] I. J. e. a. A. Israel, «Neutron diffraction study of atomic bonding properties in the hydrogen-absorbing Zr(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub> system,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 20, pp. 265-267, 1997.

- [178] M. K. O. D. O. A. Grabias, «Phase transformations in the Fe(Co,Ni)ZrB alloys induced by ball milling,» *Journal of Alloys and Compounds* 339(1-2):, vol. 339, pp. 221-229, 2002.
- [179] «Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics,» *Journal of Applied Physics* , vol. 124, p. 161101, 2018.
- [180] G. B. C. Y. Z. e. a. Shan, «Rapid solidification of bulk undercooled hypoperitectic Fe-Cu alloy,» *Journal of Alloys and Compounds*, pp. L1-L2, 2007.
- [181] M. K. D. S. R. P. A. Bachmaier, «The formation of supersaturated solid solutions in Fe–Cu alloys deformed by high-pressure torsion,» *Acta Materialia*, vol. 60, p. 860–871, 2012.
- [182]
- [183]
- [184] M. F. M. D. M. Z. e. a. Muhammad Aiezzad Azhar, «Study on Gadolinium and LaFe<sub>11.5</sub>Si<sub>1.5</sub> compound as refrigerant for magnetic Refrigerator Application,» *AIP Conference Proceedings* , vol. 1930, p. 020037 , 2018.
- [185] e. a. Zhang Zheng, «The research of room temperature magnetic refrigeration technology,» *International Conference on Electrical Machines and Systems*, vol. 1, pp. 769-771 , 2005.
- [186] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, «Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A,» *Mathematical and Physical Sciences* , vol. 240, p. 599 , 1948.
- [187] D. G. M Sayad, *M Potthoff - The European Physical Journal B*, Springer, 2012.