



UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Estudio Experimental del Efecto del Indio Sobre
los Imanes Fe_3Sn y Fe_3Sn_2**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAGISTER EN CIENCIAS FÍSICAS**

PRESENTA:

Carlos Andrés Plachucán Ceballos

DIRECTOR:

Dra. Ligia Edith Zamora, Departamento de Física

CODIRECTOR:

Dr. Germán Antonio Pérez Alcázar, Departamento de Física

Santiago de Cali, Colombia.
Noviembre 2019

Estudio Experimental del Efecto del Indio Sobre los Imanes Fe_3Sn y Fe_3Sn_2

Trabajo de Investigación
Maestría en Ciencias Física

Carlos Andrés Plachucán Ceballos

DIRECTOR

Ligia Edith Zamora

CODIRECTOR

Germán Antonio Pérez Alcázar

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

2019

Agradecimientos

Estoy muy agradecido con mi directora, Dra. *Ligia Edith Zamora Alfonso* por permitirme estudiar e investigar bajo su tutela en un ambiente de igualdad y libertad por enseñarme tantas cosas, compartir sus ideas conmigo y apoyarme en todo momento. También estoy agradecido con el Dr. *Germán Antonio Pérez Alcázar* y con el Dr. *Jesús Anselmo Tabares Giraldo* por la colaboración y las discusiones tan interesante que compartieron con migo en está investigación.

Quisiera mostrar mi gratitud a *Cali* y a la *Universidad del Valle* por acogerme y tratarme con tanto respeto. Agradezco al *Programa de Física* de la *Universidad del Valle* por brindarme esta gran oportunidad de estudiar lo que más me gusta. Gracias a los investigadores del Grupo de Investigación Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de fase G.M.T.F, por compartir conmigo sus conocimientos y al personal administrativo por su ayuda eficiente y paciencia. Estoy en deuda con mis compañeros de estudio que han hecho mi estadía muy agradable y divertida.

Este trabajo fue apoyado y financiado por INAPEN número 691235 y por COLCIENCIAS a través del proyecto de investigación 110671250407 C.I. 71047.

Agradece por todas las bendiciones desconocidas que ya están en camino.

Índice general

Agradecimientos	3
	4
Índice de figuras	7
Resumen	14
Abstract	16
1. Introducción	18
1.1. Reseña histórica	18
1.2. Hipótesis	24
1.3. Objetivos	25
1.3.1. Objetivo general	25
1.3.2. Objetivos específicos	25
2. Fundamentos Teóricos	27
2.1. Introducción al Magnetismo	27
2.2. Tipos de Magnetismo en Sólidos	28
2.2.1. Paramagnetismo	28
2.2.2. Ferromagnetismo	30
2.2.3. Antiferromagnetismo	31
2.2.4. Ferrimagnetismo	32
2.3. Ciclo de Histéresis	33
2.4. Clasificación de los Materiales Magnéticos	35

2.4.1.	Materiales Magnéticamente Duros	35
2.4.2.	Materiales Magnéticamente Blandos	36
2.5.	Compuestos intermetálicos tipo $Fe-Sn$	36
2.6.	Estudios Estructurales y Magnéticos del Fe_3Sn	37
2.7.	Estudios Estructurales y Magnéticos del Fe_3Sn_2	38
2.8.	Estudios Estructurales y Magnéticos del $\alpha-Fe_{1-x}Sn_x$	40
3.	Técnicas Experimentales	42
3.1.	Difracción de rayos X	42
3.1.1.	Ley de Bragg	42
3.1.2.	Difractómetro de Polvo	44
3.2.	Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe	45
3.2.1.	El Efecto Mössbauer	45
3.2.2.	Lineas Espectrales	47
3.2.3.	Interacciones Hiperfinas	48
3.2.4.	Desvío Isomérico (Is)	48
3.2.5.	Desdoblamiento Cuadrupolar (Qs)	50
3.2.6.	Interacciones Magnéticas	50
3.3.	Espectrómetro Mössbauer	52
3.4.	Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)	53
3.4.1.	Magnetómetro de Muestra Vibrante	54
3.5.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	55
3.6.	Calorimétrica diferencial de barrido (DSC)	56
3.7.	Preparación de Muestras	57
3.7.1.	Proceso Experimental	58
4.	Resultados y Discusión	64
4.1.	Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Preparadas por una Reacción de Estado Sólido (1-RES)	65
4.2.	Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Preparadas por Melt Spinning	74
4.3.	Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Preparadas por Arc Melting	83
4.4.	Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por dos Reacciones de Estado Sólido (2-RES)	92
4.5.	Muestras $F_3Sn_{2(1-x)}In_x$ Preparadas por una Reacción de estado Sólido (1-RES)	109
5.	Conclusiones	117

Anexos	122
A. Presentaciones del desarrollo de este Proyecto	123
Bibliografía	129

Índice de figuras

1.1. Evolución en la densidad de energía $(BH)_{max}$ de materiales magnéticos duros en el siglo <i>XX</i> y presentación de diferentes tipos de materiales con capacidad de energía comparable [29].	21
2.1. Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material paramagnético, sin campo $\mathbf{H}=0$ y con campo aplicado $\mathbf{H}\neq 0$ [30, 33].	29
2.2. Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material ferromagnético en ausencia de un campo magnético aplicado [31, 32].	30
2.3. Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material Antiferromagnético en ausencia de un campo aplicado [30, 33].	32
2.4. Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material ferrimagnético en ausencia de campo aplicado [30, 33].	33
2.5. Ciclo de histéresis de una sustancia ferromagnética [31, 32].	34
2.6. Ciclos de histéresis M vs H característicos de materiales magnéticos duros y blandos [31, 32].	35
2.7. Diagrama de fase de la composita $Fe-Sn$ a varias temperaturas, extraído de las referencias [18].	37
2.8. Estructuras de los cinco compuestos intermetálicos de $Fe-Sn$. Las esferas grandes son átomos de Sn , las pequeñas esferas son átomos de Fe . En Fe_3Sn_2 : $Sn^{\#1}$ son las esferas con rayas horizontales y $Sn^{\#2}$ son las esferas con rayas verticalmente. Fe_5Sn_3 : los átomos de Fe en el sitio $2a$ son esferas negras y las esferas rayadas son de Fe en el sitio $2d$, que están ocupados dos tercios [39, 42, 43].	38
3.1. Esquema de la geometría de la ley de Bragg, tomado de [31].	43

3.2. Esquema del difractómetro de polvo, tomado de [31, 32].	44
3.3. Montaje del experimento Mössbauer, el cual se puede configurar en geometría de transmisión y geometría de retrodispersión [63].	46
3.4. Esquema de descomposición de la fuente ^{57}Co [61, 63].	47
3.5. Esquema de la Intensidad $I(E)$ en función de la energía de transición E [61] [63].	48
3.6. La interacción eléctrica monopolar entre la carga nuclear y los electrones alrededor del núcleo cambia los niveles de energía nuclear [63].	49
3.7. División cuadrupolar en ^{57}Fe con $I = 3/2$ en estado excitado e $I = 1/2$ en el estado fundamental [63].	51
3.8. División dipolar magnética (efecto Zeeman nuclear) en el ^{57}Fe [63].	52
3.9. Esquema de un equipo espectrometría Mössbauer [31].	53
3.10. Esquema de dispositivo VSM. Adaptado de [66].	54
3.11. Esquema de un microscopio electrónico de barrido, adaptado de [70].	56
3.12. Curva característica de los diferentes procesos térmicos observados en medidas de DSC [71].	57
3.13. Esquema de la preparación de las muestras $\text{Fe}_3\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ y $\text{Fe}_3\text{Sn}_{2(1-x)}\text{In}_x$ en forma de polvo con 1-RES y 2-RES.	60
3.14. Diagrama del proceso de melt spinning. El metal (A) es fundido por la bobina de inducción (i) y empujado por la presión del gas (P), en un chorro a través de un pequeño orificio en el crisol sobre el rodillo giratorio, donde se enfría rápidamente para formar cintas amorfas. [74].	61
3.15. Diagrama del Horno de arco en donde se trabaja la técnica arc melting o fusión por arco [81].	62
4.1. Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con Indio, $\text{Fe}_3\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 , preparadas por una reacción de estado sólido (1-RES).	66
4.2. Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por una reacción de estado sólido, $\text{Fe}_3\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ Vs la concentración de indio.	68
4.3. Parámetros de red de las muestras obtenidas por 1-RES; $\text{Fe}_3\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ Vs la concentración de indio.	69

4.4. Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (donde $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08) preparadas por una reacciones de estado sólido. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.	70
4.5. Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por una reacción de estado sólido Vs la concentración de indio.	72
4.6. Ciclos de histéresis para los las muestras obtenidas por una reacción de estado sólido (1-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.06$ y 0.08	73
4.7. Parámetros magnéticos tales como M_s , M_r y H_c de las muestras obtenidas por una reacción de estado sólido (1-RES); $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.06, 0.04$ y 0.08	74
4.8. Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con indio; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.02$ y 0.08 preparadas por el método melt spinning.	75
4.9. Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por el método melt spinning $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.	77
4.10. Parámetros de red de las muestras obtenidas por melt spinning; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.	78
4.11. Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (con $x = 0.00, 0.02$ y 0.08) preparadas por el método melt spinning. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.	79
4.12. Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por el método melt spinning Vs la concentración de indio.	81
4.13. Ciclos de histéresis para los las muestras obtenidas por la técnica melt spinning (en forma de cintas); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02$ y 0.08	82
4.14. Parámetros magnéticos tales como M_s , M_r y H_c de las muestras obtenidas por melt spinning; $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.00, 0.02$, y 0.08	83
4.15. Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con indio; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.02$ y 0.08 realizadas por el método Arc melting.	84

4.16. Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por el método arc melting $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.	86
4.17. Parámetros de red de las muestras obtenidas por arc melting; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.	87
4.18. Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (con $x=0.00, 0.02$ y 0.08) preparadas por el método arc melting. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.	88
4.19. Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por arc melting Vs la concentración de indio. . . .	89
4.20. Ciclos de histéresis para los las muestras obtenidas por la método arc melting; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x= 0.00, 0.02$ y 0.08	90
4.21. Parámetros magnéticos tales como Ms, Mr y Hc de las muestras obtenidas por arc melting; $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x= 0.00, 0.02$, y 0.08	91
4.22. Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con indio, $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 , preparadas por dos reacciones de estado sólido (2-RES).	93
4.23. Parámetros de red de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.	95
4.24. Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por dos reacciones de estado sólido $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.	96
4.25. Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (donde $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) preparadas por dos reacciones de estado sólido. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.	97
4.26. Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por dos reacciones de estado sólido Vs la concentración de indio.	99
4.27. Ciclos de histéresis para los las muestras obtenidas por dos reacciones de esta sólido (2-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20	100
4.28. Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis para los las muestras obtenidas por dos reacciones de esta sólido (2-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20	101

4.29. Curvas de magnetización paralelas (azul) y perpendiculares (rojo) para los polvos orientados al campo de la muestra de Fe_3Sn dopadas con Indio (2-RES). Las líneas azules y rojas representan la extrapolación de las curvas de magnetización paralelas $M_{\parallel}$ y perpendiculares $M_{\perp}$ para obtener un valor aproximado del campo de anisotropía H_a (donde las líneas se cortan).	103
4.30. Campo de anisotropía H_a Vs concentración de indio de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por 2-RES.	104
4.31. Curvas del análisis termomagnético TGA de los polvos $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con dos tratamientos térmicos.	105
4.32. Curvas del análisis termomagnético TGA de los polvos $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con dos tratamientos térmicos.	105
4.33. Micrografías SEM (a y c), para las respectivas muestras: $x = 0.00$ y $x = 0.50$, y sus correspondientes histogramas (d y d) del tamaño de partícula para polvos de Fe_3Sn dopados con indio con 2-RES.	106
4.34. Micrografías SEM (a, c y e), para las respectivas muestras: $x = 0.10$, $x = 0.15$ y $x = 0.20$, y sus correspondientes histogramas (b, d y f) del tamaño de partícula para polvos de Fe_3Sn dopados con indio con 2-RES.	107
4.35. Concentración de indio como función del tamaño de partícula medio ϕ para las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$, preparadas por una reacción de estado sólido (1-RES).	108
4.36. Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con Indio, $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 , preparadas por una reacción de estado sólido (1-RES).	110
4.37. Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por una reacción de estado sólido $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ Vs la concentración de indio.	110
4.38. Parámetros de red de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.	111
4.39. Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (donde $x = 0.00, 0.02, 0.04$ y 0.08) preparadas por una reacción de estado sólido. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferentes colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.	113
4.40. Probabilidad en función de campo hiperfino (para la distribución de campo hiperfino) para las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.04$ y 0.08	113

4.41. Ciclos de histéresis para los las muestras obtenidas por una reacción de estado sólido (1-RES); $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x= 0.00, 0.02, 0.04$ y 0.08	114
4.42. Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis para los las muestras obtenidas por dos reacciones de esta sólido (2-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20	116

Resumen

En este trabajo, se reporta el estudio de las propiedades magnéticas intrínsecas, tales como la magnetización de saturación M_s , la magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_c del sistema Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 dopados con In (Indio), además se buscó obtener la fase pura Fe_3Sn . El Fe_3Sn es un sistema promisorio y con potencial como imán permanente debido a su alta anisotropía magnética. Las muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $0.00 \leq x \leq 0.20$ se prepararon por distintos métodos con el objetivo de investigar la forma idónea de preparación y así obtener los mejores resultados. Los diferentes métodos fueron: 1) por una reacción de estado sólido (1-RES) con un tratamiento térmico, 2) por dos reacciones de estado sólido (2-RES) con dos tratamientos térmicos, 3) por arc melting en bulk o fusión en horno de arco y 4) por melt spinning o cintas. Las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $0.00 \leq x \leq 0.08$ solo se prepararon por reacción de estado sólido con un tratamiento térmico.

Todas las muestras preparadas fueron caracterizadas mediante Magnetización de Muestra Vibrante (VSM), Difracción de Rayos X (DRX) y Espectrometría Mössbauer (EM). El análisis de VSM mostró que todas las muestras son magnéticas blandas, y los valores más altos para M_s , M_r y H_c son para la muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00$ y 2-RES, donde $M_s = 133 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $M_r = 2.55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y $H_c = 5.19 \text{ mT}$. Los patrones de DRX de las muestras se ajustaron con las fases hexagonales: Fe_3Sn , Fe_2Sn , $FeSn_2$, $FeSn$, $In_{0.2}Sn_{0.8}$ y la fase cúbica $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$. Además, con este análisis estructural, se muestra que la fase Fe_3Sn presente en $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00$ obtenida por 2-RES es aproximadamente un 90 % de fase monocristalina. Los espectros Mössbauer para las muestras se ajustaron con sextetos asociados a las fases ferromagnéticas tales como: Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , $FeSn_2$, $FeSn$ y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$.

Después de analizar los resultados se concluyó que la forma más adecuada e idónea de preparar estas muestras son las obtenidas por dos reacciones de estado sólido con dos tratamientos térmicos.

Por otro lado, las muestras realizadas con dos reacciones de estado sólido fueron seleccionadas por ser las mejores en términos magnéticos y se les realizó Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Análisis Termogravimétrico (TGM). La microscopia electrónica de barrido mostró que la morfología de las partículas no es homogénea y el tamaño de partícula promedio de cada muestra crece conforme aumenta el dopaje o inserción de In . Del análisis TGM se mostró que las muestras contienen un gran porcentaje de fases ferromagnéticas como: Fe_3Sn y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$, lo cual concuerda con los ajustes de los espectros Mössbauer de cada una de estas.

Abstract

In this work, the study of the intrinsic magnetic properties is reported, such as the saturation magnetization M_s , the remanent magnetization M_r and the coercive field H_c of the system Fe_3Sn and Fe_3Sn_2 doped with In (Indium), also sought to obtain the pure phase Fe_3Sn . The Fe_3Sn is a promising system with potential as a permanent magnet due to its high magnetic anisotropy. Samples of $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ with $0.00 \leq x \leq 0.20$ were prepared by different methods in order to investigate the best way to prepare and obtain the best results. The different methods of preparation were: 1) by a solid state reaction (1-RES) with a thermal treatment, 2) by two solid-state reactions (2-RES) with two thermal treatments, 3) by arc melting and 4) by melt spinning. Samples $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ with $0.00 \leq x \leq 0.08$ were only prepared by reaction of states with a heat treatment.

All prepared samples were characterized by Vibrating Sample Magnetization (VSM), X-Ray Diffraction (XRD) and Mössbauer Spectrometry (MS). The VSM analysis showed that all the samples are soft magnetic, and the highest values for M_s , M_r and H_c are for the sample $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ with $x = 0.00$ and 2-RES, where $M_s = 133 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $M_r = 2.55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ and $H_c = 5.19 \text{ mT}$. The XRD patterns of the samples were adjusted with the hexagonal phases: Fe_3Sn , Fe_2Sn , $FeSn_2$, $FeSn$, $In_{0.2}Sn_{0.8}$ and the cubic phase $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$. Furthermore, with this structural analysis, it is shown that the phase Fe_3Sn present in $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ with $x = 0.00$ obtained by 2-RES is approximately a 90 % of monocrystalline phase. The Mössbauer spectra for the samples were adjusted with sextets associated to the ferromagnetic phases such as: Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , $FeSn_2$, $FeSn$ and $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$.

After analyzing the results, it was concluded that the most suitable way to prepare these samples are those obtained by two solid state reactions with two thermal treatments.

On the other hand, the samples made with two solid state reactions were selected for being the best in magnetic terms and they were made Scanning Electron Microscopy (SEM)

and Thermogravimetric Analysis (TGA). The scanning electron microscopy showed that the morphology of the particles is not homogeneous and the average particle size of each sample grows with increasing doping or insertion of In . From the TGA analysis it was shown that the samples contain a large percentage of ferromagnetic phases such as: Fe_3Sn and $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$, which agrees with the Mössbauer spectra adjustments of each of these.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Reseña histórica

La historia del desarrollo de los materiales magnéticos comienza con el descubrimiento del mineral magnetita (Fe_3O_4) o piedra imán; el primer material magnético conocido por la humanidad. La piedra imán fue descubierta cómo un imán permanente natural en Magnesia hace más de 3500 años, en la actualidad Magnesia se encuentra en el oeste de Turquía. Esta piedra imán fue llamada así después de su lugar de descubrimiento, y la palabra magnetismo se deriva de la palabra Magnesia [1, 2].

Hoy en día en el presente la humanidad trabaja y depende de un tipo de imanes más sofisticados y poderos que sus antiguos predecesores, los Imanes Permanentes (IPs), estos elementos y los dispositivos electromecánicos se encuentran en una gran variedad de productos que tienen un impacto importante en nuestra vida cotidiana [3]. Ejemplos de estos incluyen reproductores de audio y video, equipos de telecomunicaciones, ordenadores personales, impresoras, copiadoras, automóviles, motores eléctricos, electrodomésticos, herramientas eléctricas, dispositivos de almacenamiento de datos, discos duros y aparatos biomédicos [4]. Además, en la actualidad, los imanes sinterizados de alto rendimiento [5] están desempeñando un papel cada vez más importante en estos dispositivos [6], ya que los diseñados basados en IPs son generalmente más eficientes que los diseñados tradicionales de electroimán, pues no requieren energía externa para generar el campo magnético requerido. Además, Los sistemas de generación de energía basados en IPs son típicamente más compactos y requieren menos mantenimiento, y por lo tanto ofrecen menores costos de operación que los motores

y que generadores tradicionales. Por lo tanto, el uso de imanes modernos de tierras raras está proliferando a una notablemente velocidad, la cual está dando lugar a nuevos productos, mercados y estimulando la investigación en una variedad de nuevos dispositivos en nuevas direcciones [7].

Para obtener los máximos beneficios en términos de eficiencia de recursos sostenibles y energía renovable, los imanes permanentes deben estar basados en materiales con parámetros magnéticos intrínsecos excepcionales tales como; magnetización de saturación $M_s > 1.2$ T, constante de anisotropía $k_1 > 10^6$ J/m³, Temperatura Curie $T_C > 520$ K, adicionalmente una anisotropía magnética uniaxial. Para un nuevo compuesto o aleación, estos valores se pueden determinar o estimar a partir de datos de magnetización de polvos en un solo cristal u orientados a un campo magnético. Además de lo misionado anteriormente es necesario microestructuras optimizadas para garantizar una larga vida útil y rentabilidad del compuesto.

Para ser un buen imán permanente entonces se requieren valores de M_s grandes para dar lugar a grandes campos remanentes B_r , o equivalentemente a una gran magnetización remanente M_r , mientras que los grandes valores de k_1 pueden producir campos coercitivos grandes H_c , el producto de estos dos valores garantiza que la densidad de energía magnética sea máxima $(BH)_{máx}$. Los imanes permanentes de alto rendimiento más famosos actualmente están basados en Tierras Raras (TR) y Metales de Transición (MT) Inter metálicos, cómo: $Fe-Nd-B$, $Co-Sm$, $FePt$ y $CoPt$ [8].

Las etapas de desarrollo de estos IPs han sido clasificados debido al tipo de materiales utilizados en la manufacturación de estos mismos. El primer tipo de imán de acero fue desarrollado para alcanzar $(BH)_{máx}$ de aproximadamente 8 KJ/m³. Un gran salto en el producto energético magnético y la coercitividad ocurrió después del descubrimiento de los imanes de tierra raras (ver figura 1.1). Pues se ha logrado un $(BH)_{máx}$ de alrededor de 474 KJ/m³, y se ha informado de un valor teórico de $(BH)_{máx} \sim 512$ KJ/m³ para la fase dura de $Nd_2Fe_{14}B$. Hasta el momento se ha alcanzado el 93 % de este valor teórico [9].

Cómo ejemplo, uno de los mejores materiales magnéticos es: $Nd_2Fe_{14}B$, el cual posee $T_C = 588$ K, un momento de saturación $M_s = 1.6$ T, $k_1 = 4.9$ MJ/m³ y un eje magnético fácil a lo largo del eje tetragonal c [9]. Mientras que los valores de T_C , M_s y k_1 determinan los límites finales para el funcionamiento de un nuevo imán permanente, son necesarios pero no suficientes. Además de las propiedades intrínsecas de bulk, es necesario disponer de un material en el cual la microestructura pueda ser controlada para producir una alta coer-

citividad; esta característica está limitada por k_1 que depende de una manera complicada en la microestructura. Por lo tanto, aunque buenas propiedades intrínsecas son esenciales, también se busca un ferro-imán que sea fácilmente sintetizado y de un proceso amigable de fabricación.

La clave del buen rendimiento de un IP que contiene TR es el buen equilibrio entre la alta anisotropía magneto-cristalina proporcionada por el gran acoplamiento de espín-orbita de los elementos $4f$ (elementos TR) y la gran magnetización de saturación dada por el elemento metálico de transición (principalmente Fe). Como resultado, los imanes permanentes de alto rendimiento dependen totalmente de elementos TR, que por cierto son escasos y costosos como Dy , Nd o Tb , ahora estos materiales se consideran materias primas críticas (CRM), y China es el principal productor y exportador (97 % del suministro mundial). Últimamente, se ha registrado una creciente demanda mundial ya que los elementos de TR se utilizan en componentes electrónicos como teléfonos móviles, pantallas y, como se comentó anteriormente, en imanes permanentes, entre otros, mientras que el cupo de exportación de China es constante desde 2010 y disminuyó al menos dos veces en los años anteriores [10]. Esta situación preocupante hace que el desarrollo de IP sin TR sea una prioridad urgente y presenta un gran desafío científico y tecnológico. En este sentido, la Comisión Europea [11] y el Departamento de Energía (EE. UU.) [12] redactaron políticas para desarrollar IP libres de TR. Los avances y la investigación actual en IPM de TR se pueden encontrar en las referencias [13–16]. Nuestra motivación en este trabajo es desarrollar un material libre de TR.

Por otro lado existen cinco compuestos intermetálicos reportados en el sistema binario $Fe-Sn$, específicamente son: $FeSn_2$, $FeSn$, Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 y Fe_3Sn . Una discusión de las estructuras cristalinas, el diagrama de fase y las propiedades básicas de los cinco compuestos está dada por Gieffers y Nicol [21]. Para los posibles imanes permanentes, nos centramos solo en dos de las fases más ricas en hierro: Fe_3Sn_2 y Fe_3Sn . La fase Fe_3Sn es la más interesante como potencial fase de imán permanente, pero también es importante el compuesto Fe_3Sn_2 ya que posee una gran concentración de hierro y, por lo tanto, una gran valor de momento magnético.

El compuesto Fe_3Sn pose una estructura hexagonal con muchas de las propiedades deseadas para una nueva fase de imán permanente con una temperatura Curie de 725 K, un momento de saturación de 1.18 MA/m, una constante de anisotropía, k_1 de 1.8 MJ/m³ y el eje

fácil se encuentra en el plano hexagonal [19].

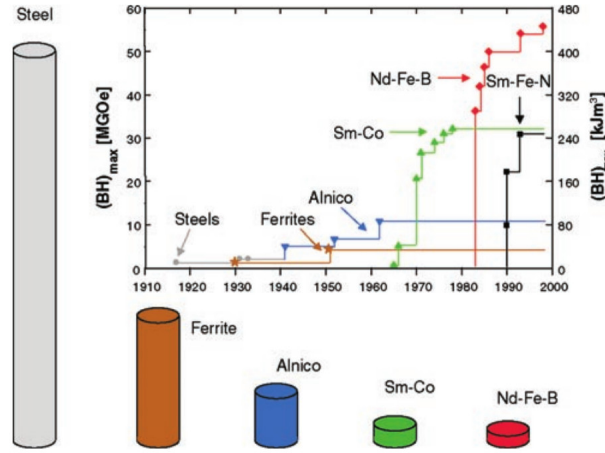


Figura 1.1: Evolución en la densidad de energía $(BH)_{max}$ de materiales magnéticos duros en el siglo XX y presentación de diferentes tipos de materiales con capacidad de energía comparable [29].

Cómo se mencionó anteriormente un material considerado para aplicaciones de IP es Fe_3Sn . Sin embargo, aunque posee una estructura hexagonal y una gran magnetización, se cree que presenta anisotropía planar no adecuada para aplicaciones de IP. Este compuesto no tiene absolutamente ningún elemento asociado a las tierras raras (TR) y sus constituyentes (Fe y Sn) son económicos y abundantes. Sin embargo, la fase hexagonal de Fe_3Sn (grupo espacial $P6_3/mmc$) solo es estable en el rango de temperatura 1023 a 1153 K, cómo se indica en el diagrama de fase del $Fe-Sn$ [18]. Así, esta es una fase metaestable que no puede ser lograda por métodos estándar. En su lugar, se ha reportado que se puede obtener por reacción de estado sólido (RES) [19, 21] o aleación mecánica (MA) [18, 19], aunque en este último método de preparación, un porcentaje no despreciable de la fase $bcc-Fe$ es todavía presente después del mejor procesamiento, cómo lo muestra la espectroscopia Mössbauer según [22]. Trumpy et al. (1970) [24] afirma que la existencia de un solo sexteto demuestra que la magnetización se dirige a lo largo del eje c . Sin embargo, mediciones magnéticas directas indican la existencia de anisotropía planar para la aleación Fe_3Sn [19]. Hay una cierta controversia sobre la naturaleza de la anisotropía de Fe_3Sn . También ha sido sugerido por Sales et. al que las aleaciones de Fe_3Sn con Sb podría cambiar la anisotropía a uniaxial [19]. Motivados por esta investigación, estudiamos la influencia del dopaje de In en las propiedades magnéticas del Fe_3Sn . En cualquier caso, hay muy pocos informes sobre las

Tabla 1.1: Tipo de estructura, propiedades magnéticas intrínsecas tales como la constante de anisotropía K_1 , la magnetización de saturación $\mu_0 M_s$ y la temperatura de Curie T_c de compuestos importantes usados como imanes permanentes [17, 19, 20, 29].

Compuesto	Tipo de estructura	$K_1(\text{MJm}^{-3})$	$\mu_0 M_s$	$T_c(\text{K})$
$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$	Tetragonal	4.9	1.3	585
SmCo_5	Hexagonal	17	0.8	990
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	Romboédrica	3.3	1.0	1097
$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	Romboédrica	8.6	1.2	749
FePt	Tetragonal	6.6	1.4	750
Fe_3Sn	Hexagonal	1.8	1.2	743
Fe_3Sn_2	Romboédrica	1.8	0.8	640

propiedades magnéticas de Fe_3Sn [23, 24], en contraste con el posible interés de dicha aleación para potenciales aplicaciones como imán permanente.

En este trabajo, reportamos un exhaustivo análisis estructural y magnético del estudio del Fe_3Sn producido por distintos métodos, con el fin de llenar este vacío que existe en la literatura, para averiguar cuál de las técnicas es idónea y la más adecuada para obtener la fase pura de la aleación de Fe_3Sn . Además se estudia la posibilidad de mejorar las propiedades magnéticas intrínsecas de Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 , sustituyendo los sitios de Sn en estas compositas por In , esto se realizará mediante el dopaje de indio en los compuesto. Esta posible mejoramiento se verificará usando técnicas y herramientas experimentales. Para comprobar que estos nuevos materiales poseen una fase propicia para los imanes permanentes se usará difracción de rayos X (DRX), para verificar los cambios en las propiedades magnéticas se usaran medidas magnetometría de muestra vibrante (VSM) y espectroscopia Mössbauer (EM).

Si bien existen varios imanes permanentes que no contienen tierras raras con propiedades excelentes, como FePt o CoPt , el costo prohíbe el uso de estos imanes en aplicaciones comerciales. En la tabla 1.1 se presenta propiedades magnéticas de algunos compuestos usados como IPs, en este trabajo es de destacar el Fe_3Sn y el Fe_3Sn_2 (compuestos ricos en Hierro), estos sistemas se seleccionó para el presente estudio debido al costo relativamente bajo de los elementos de partida y al hecho de que el compuesto Fe_3Sn se reporta como ferromagnético. El cual posee propiedades consistentes con un buen material magnético con potencial para ser usados como imán permanente [19].

Por otro lado se ha observado que la combinación de una fracción elevada de Fe , la estructura cristalina uniaxial y la presencia de Sn en Fe_3Sn y Fe_5Sn_3 , que aunque es más ligera que los elementos de tierras raras, podría proporcionar una importante contribución a la anisotropía (los electrones-p generalmente tienen interacciones espín-órbita más fuertes que los electrones-f y podrían en un compuesto con Sn potencialmente hibridarse sustancialmente con estados $Fe-d$) [19, 23]. Aprovechando este hecho y teniendo en cuenta que el In también posee electrones-p en su capa de valencia como el Sn , además que el radio atómico y radio medio de estos elementos (indio y estaño) son aproximadamente iguales, se espera entonces que al ser dopados los compuestos Fe_3Sn y Fe_5Sn_3 con In a diferentes concentraciones, el indio sustituya los sitios del Sn en estas compositas y así presente cambios interesantes las propiedades magnéticas.

A Continuación se citan algunos trabajos en donde el dopaje con indio mejora las propiedades magnéticas de compuestos usados en IPs y también su posible explicación.

- El efecto de adicionar indio sobre las microestructuras y las propiedades magnéticas de los nano-compuestos $Nd_9Fe_{85-x}B_6In_x$ ($x=0-2$) preparados por melt spinning han sido investigadas por Zongjun Tian y sus colaboradores [25]. En este estudio se encontró que una cierta cantidad de indio añadida a los imanes $Nd_9Fe_{85}B_6$ mejora las propiedades magnéticas duras. La coercitividad y la razón de remanencia de este imán, con 0.5 % de indio aumenta de 405 KA/m (sin indio) a 465 KA/m y de 0.7 a 0.86 respectivamente. La cuadratura de su bucle de histéresis también se ha mejorado mucho. El producto energético óptimo $(BH)_{max}$ aumenta notablemente de 95 KJ/m³ a 145 KJ/m³. El origen de estas mejoras se ha atribuido principalmente a los límites de grano magnéticamente suavizados y a una mayor coherencia cristalográfica por adición de indio, también se concluyó que el recocido magnético es útil para mejorar la coherencia y el acoplamiento entre las fases dura y blanda [25].
- En estudios realizados por Alexander M. Gabay y sus colaboradores se han observado que pequeñas adiciones de indio introducen fases de baja temperatura de fusión en imanes basados en $PrCo_5$. La temperatura de sinterización de polvos anisótropos con 0.5 % en peso de indio puede reducirse de 1370 K a 1220 K - 1245 K, dando como resultado un aumento de la magnetización remanente del imán sinterizado tratado térmicamente de forma óptima de 9.0 KG a 10.7 KG con un aumento simultáneo del coercitividad intrínseca de 6.7 KOe a 9.1 KOe [27].

- Se realizaron mediciones de susceptibilidad en el rango de 450 K a 620 K en cuatro aleaciones de composición $Au_2Mn_{2-x}In_x$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$ y 1.0). Las aleaciones muestran una transición gradual de antiferromagnetismo en $x=0$ a ferromagnetismo en $x=1$. El ordenar del tipo de Heusler explicaría los resultados pero la existencia de tal orden no podría ser establecida por los métodos de rayos X debido a los factores de dispersión atómicos inadecuados. La difracción de neutros proporcionaría una solución al problema. Todas las aleaciones muestran una transformación cúbico-tetragonal[28].

Este trabajo está distribuido de la siguiente forma; el capítulo 1 esta una pequeña reseña de los imanes permanentes y el magnetismo, además se da un estado del arte de los imanes a base de las aleaciones $Fe-Sn$, en el capítulo 2 se muestra y exponen algunos fundamentos teóricos del magnetismo los cuales son requisito y muy útiles para entender los resultados obtenidos, en el capítulo 3 se describe brevemente y de forma muy puntual las técnicas experimentales usadas para el análisis de las muestras investigadas, además se explica la forma de preparación de cada conjunto de muestras realizadas en este trabajo. En el capítulo 4 se exponen, analizan y detallan todos los resultados producto de esta investigación, esto se hace usando gráficas detalladas y tablas donde se anexa los valores y parámetros de los ajustes y refinamientos. En este capítulo primero se muestran los análisis de las muestras en forma de polvo $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con una reacción de estado sólido, se continúa con las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ fabricadas por arc melting u obtenidas en forma de bulk por fusión en horno de arco, luego con las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ en forma de cintas realizadas por melt spinning, después con las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ en forma de polvo desarrolladas usando dos reacciones de estado sólido y se concluye con las muestras realizadas en forma de polvo $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con una reacción de estado sólido. En el capítulo 5 se muestran y explican las conclusiones, además se dan algunas perspectivas. Por ultimo para finalizar este trabajo escrito en los anexos se muestran certificados de los congresos y eventos a los cuales se ha asistido y algo de los artículos que están sometidos a dos revistas.

1.2. Hipótesis

Como ya se mencionó en la sección anterior existen trabajos en la literatura en donde el dopaje con indio mejora las propiedades magnéticas de compuestos usados en IPs. Además recordemos que los compuestos a base de las aleaciones $Fe-Sn$ poseen ciertas ventajas sobre

los compuestos constituidos principalmente por tierras raras.

Los compuestos ferromagnéticos Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 son tomados y dopados con indio pues recordemos que en estos materiales la existencia de Sn es asociada en cierto grado de importancia a la contribución de la anisotropía, pues su electrones-p tienen interacciones espín-órbita más fuertes que los electrones-f y podrían en un compuesto con Sn , potencialmente combinarse de en gran medida con los estados $Fe-d$. Explotando el anterior resultado y teniendo en cuenta que el In también pose electrones-p en su capa de valencia como el Sn , además que el radio atómico y radio medio de estos elementos (indio y estaño) son aproximadamente iguales, se espera entonces que al ser dopados los compuesto Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 con In a diferentes concentraciones, el indio entre a sustituir los sitios del Sn en estas compuestos de partida y así mejore las propiedades magnéticas como: la magnetización de saturación, el campo coercitivo, el campo hiperfino, el campo de anisotropía, entre otras.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Realizar muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$, y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$; donde el indio actúa como dopante a diferentes concentraciones ($0.00 \leq x \leq 0.20$), la fabricación de estos compuestos se obtendrá por medio de diferentes técnicas o métodos de preparación. Posteriormente los compuestos se caracterizan estructural y magnéticamente usando difracción de rayos x (DRX), espectroscopia Mössbauer (EM), magnetometría de muestra vibrante (VSM). Las muestras que presenten mejor respuesta magnética serán estudiadas por medio del análisis termogravimétrico (TGM), campo de anisotropía H_a y microscopia electrónica de barrido (SEM).

1.3.2. Objetivos específicos

- Dar una revisión bibliográfica a los trabajos experimentales sobre compuestos de Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 dopados con In y sus aplicaciones al magnetismo
- Efectuar medidas de difracción de rayos x a las muestras obtenidas para determinar en detalle la estructura de estos nuevos compuestos, así como la posición de que ocupan los átomos, iones o moléculas que los conforman y así determinar propiedades físicas de estos.

- Efectuar medidas de espectroscopia Mössbauer y magnetometría de muestra vibrante para obtener información de los valores de las interacciones hiperfinas como: el campo hiperfino, el desdoblamiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y el ancho de línea medio, además de sus valores magnéticos intrínsecos como: magnetización de saturación, campo coercitivo y campo remanente.
- Las muestras que presenten mejor respuesta magnética se escogerán para ser estudiadas por medio de análisis termogravimétrico, esto para determinar las transiciones de fases presentes en cada muestra y su respectiva temperaturas asociadas, medidas de campo de anisotropía con el fin de determinar la primer constante de anisotropía y la dirección de esta anisotropía o la direccional fácil de magnetización, medidas de microscopia electrónica de barrido para obtener su tamaño promedio de partícula y su morfología a escala microscópica.
- Participar en eventos científicos, como congresos, escuelas, simposios y otros en los que se den a conocer los resultados obtenidos, además escribir y publicar artículos científicos en los que se reporte los resultados más importantes obtenidos y por ultimo terminar de escribir el trabajo de investigación.

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

En este apartado se hace una pequeña exposición de ciertos aspectos de la teoría del magnetismo con fin de comprender los imanes permanentes. Además se exponen algunas características y propiedades de los imanes Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 . Este capítulo se basa en los trabajos de Cullity y Graham ([30], cap. 3, 4 y 5), Juan Sebastian Trujillo [31], John Fernando Durán [32], Hugo Martínez [33] y Jordán Camilo Correa [34].

2.1. Introducción al Magnetismo

El magnetismo es una propiedad presente en todo tipo de materiales, pues tiene su origen en los átomos y en sus componentes más elementales como los protones, neutrones y electrones. El magnetismo se debe a la existencia de momentos magnéticos atómicos, los cuales tienen su origen, para un átomo, en tres fuentes principales:

- La primera es el movimiento orbital del electrón alrededor del núcleo a partir del cual se origina el llamado momento magnético orbital, μ_L . Este es una consecuencia de la rotación del electrón con carga e , alrededor del núcleo. La rotación del electrón se puede tomar como una circulación de corriente en un circuito cerrado, que genera un momento magnético perpendicular al plano de la rotación.
- La segunda fuente de momento magnético electrónico es explicada por la mecánica cuántica usando el concepto de espín que da origen al surgimiento del momento magnético de espín electrónico, μ_s .

- Una tercera fuente se debe al cambio en el momento orbital inducido por un campo magnético aplicado. Adicionalmente, se reconoce que los núcleos de los átomos pueden presentar un momento magnético de espín nuclear, μ_N , cuyo origen es análogo al del momento magnético, solo que se origina en el núcleo y su magnitud es del orden de 10^{-3} veces más pequeño que el momento magnético del electrón.

En un átomo los momentos magnéticos orbitales de algunos pares de electrones se anulan entre sí. Lo mismo es cierto para los momentos magnéticos de espín. El momento magnético general del átomo es, pues, la suma de todos los momentos magnéticos de los electrones individuales, tomando en cuenta la cancelación de momentos entre electrones apareados adecuadamente. Para el caso de una capa o subcapa de electrones completamente llena los momentos magnéticos se anulan completamente el uno al otro. Por lo tanto, sólo átomos con capas de electrones parcialmente llenas tienen un momento magnético neto diferente de cero.

Aunque las propiedades magnéticas de los materiales son en gran parte determinadas por la naturaleza y la magnitud de los momentos magnéticos atómicos, existen algunos parámetros externos tales como temperatura, presión, trabajo mecánico, etc. que pueden hacer variar las propiedades magnéticas de un material. Incluso, una pequeña variación en la concentración de cierto elemento en una aleación puede variar notablemente sus propiedades magnéticas, ya que se modifican las interacciones atómicas [30–32, 34].

2.2. Tipos de Magnetismo en Sólidos

Existen diferentes formas de magnetismo; estas son, diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo, superparamagnetismo, y vidrio de espín. Cada una de estas formas depende fuertemente de la composición y la temperatura, y son caracterizadas por valores de la permeabilidad magnética μ , la susceptibilidad magnética χ_m y la magnetización $\mathbf{M}$ del material. En este trabajo de investigación sólo se tendrá el paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo. Un tratamiento más completo puede hallarse en textos de estado sólido como Kittel [35], Ashcroft [36], etc.

2.2.1. Paramagnetismo

Los materiales paramagnéticos son aquellos que están compuestos por átomos libres con capas electrónicas incompletas, en los que los momentos magnéticos orbital y de espín de sus

electrones contribuyen a un momento magnético neto no nulo. Estos momentos magnéticos se orientan al azar, con la condición de tener al menos un momento magnético desapareado; y cuando se exponen a un campo magnético externo tienden a alinearse paralelo al campo aplicado, produciendo así una magnetización durante el tiempo de aplicación del campo como se observa en la Figura 2.1. Los materiales paramagnéticos describen un magnetismo débil que exhibe una susceptibilidad magnética positiva del orden de $\chi_m = 10^{-5} - 10^{-2}$ y una permeabilidad mayor que la unidad $\mu \geq 1$, con lo que el campo magnético aplicado aumenta en la presencia del material [30, 33].

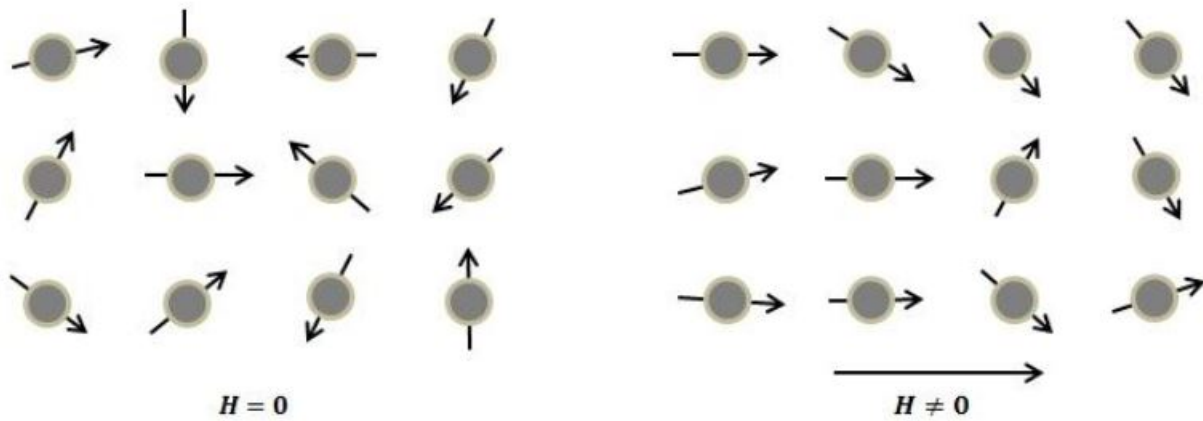


Figura 2.1: Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material paramagnético, sin campo $\mathbf{H}=0$ y con campo aplicado $\mathbf{H} \neq 0$ [30, 33].

Una medida de la respuesta del material al aplicar un campo magnético se expresa mediante la susceptibilidad magnética, definida como $\chi_m = \mathbf{M}/\mathbf{H}$, siendo $\mathbf{H}$ el campo aplicado y $\mathbf{M}$ la magnetización inducida.

Pierre Curie realizó mediciones de susceptibilidad magnética χ_m a diferentes sustancias y encontró que esta propiedad es independiente de la temperatura para el diamagnetismo, y varía inversamente con la temperatura absoluta para materiales paramagnéticos según la ley [37]:

$$\chi_m \equiv \frac{C}{T} \quad (2.1)$$

Sin embargo, se demostró más adelante que esta ley era un caso especial de la ley de Curie-Weiss.

$$\chi_m \equiv \frac{C}{T - \theta} \quad (2.2)$$

donde C es la constante de Curie y θ es una constante con unidades de temperatura absoluta. De esta manera cuando se aplica un campo magnético externo a la muestra con la presencia de agitación térmica hay una competitividad entre estos dos efectos; el del campo tratando de orientar los espines en su dirección y el de la agitación térmica tratando de orientarlos aleatoriamente, causando una susceptibilidad menor a la esperada para la alineación unidireccional [31, 33].

2.2.2. Ferromagnetismo

Los materiales ferromagnéticos se caracterizan por tener momentos magnéticos espontáneos y permanentes en ausencia de campo magnético externo, manifiestan una magnetización permanente muy grande, una permeabilidad relativa ligeramente mayor que la unidad, una susceptibilidad magnética de hasta 10^6 ; todo esto enmarcado en un comportamiento fuertemente magnético, cómo se ilustra en la figura 2.2. Los materiales que presentan tales características a temperatura ambiente son en especial metales de transición (3d) *Fe*, *Co* y *Ni* y algunos metales de tierras raras (4f) tales cómo *Gd*, *Tb*, *Dy*, *Ho*, *Er* y *Tm* [38].

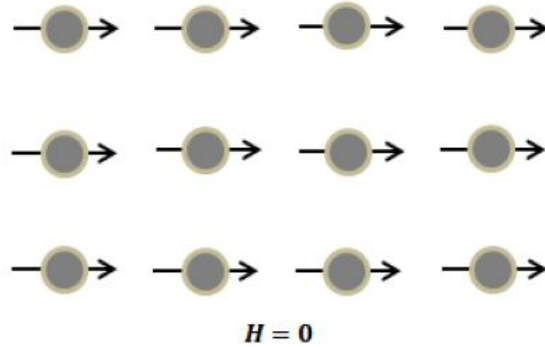


Figura 2.2: Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material ferromagnético en ausencia de un campo magnético aplicado [31, 32].

La explicación teórica del comportamiento magnético de estos materiales fue fundada en 1906 gracias a los trabajos de Pierre Weiss, quien establece dos postulados esenciales [30]: (i) La existencia de una magnetización espontánea y (ii) la existencia de división en

dominios. Los argumentos de Weiss que le permitieron sentar estos postulados se enmarcar en su hipótesis del campo molecular que conduce a la ley de Curie–Weiss $\chi = C/(T - \theta)$, que obedecen los materiales paramagnéticos; donde la medida de la fuerza de interacción se relaciona directamente con el campo molecular, dado que $\theta = \rho\gamma C$ y $H_m = \gamma M$, donde γ es el coeficiente de campo molecular; si $\theta > 0 \rightarrow \gamma > 0$ entonces H_m y M se orientan en la misma dirección, es decir que H_m ayuda al campo aplicado en la magnetización del material.

Por otro lado un material ferromagnético por encima de su temperatura de Curie T_C se convierte en paramagnético y su susceptibilidad sigue la ley de Curie–Weiss con un valor de θ aproximadamente igual a T_C , al igual que el coeficiente de campo molecular; con lo que Weiss supuso que la actuación de un H_m en un material ferromagnético es por debajo de su temperatura de Curie, por ser un campo tan fuerte puede magnetizar el material a la saturación incluso en ausencia de un campo magnético aplicado; con lo que el material es auto-saturado o espontáneamente magnetizado [30, 33].

2.2.3. Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética positiva ($\chi_m > 0$) a todas las temperaturas, además χ_m varía de forma característica con la temperatura. Cómo lo explicó Néel en su teoría sobre el antiferromagnetismo, apoyado en la teoría de campo molecular de Weiss. A medida que la temperatura disminuye, aumenta la susceptibilidad hasta un máximo a una temperatura crítica llamada la temperatura de Néel (T_N); temperatura que a menudo se encuentra muy por debajo de la temperatura ambiente. La temperatura de Néel es análoga a la temperatura de Curie para los materiales ferromagnéticos; es una temperatura crítica por encima de la cual, un material es paramagnético y por debajo de está es antiferromagnético. Por debajo de la temperatura crítica, los dipolos magnéticos de los iones metálicos magnéticos tienden hacia una alineación antiparalela suficientemente fuerte incluso en ausencia de un campo aplicado, de manera tal que los materiales antiferromagnéticos no presentan momento magnético neto. La red de iones magnéticos en el cristal se divide en dos subredes teniendo momentos más o menos opuestos cómo se ilustra en la figura 2.3.

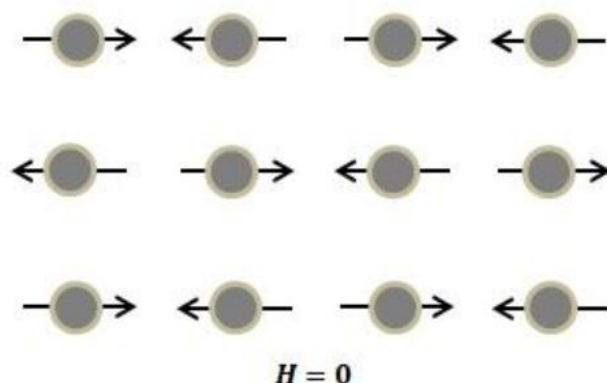


Figura 2.3: Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material Antiferromagnético en ausencia de un campo aplicado [30, 33].

La mayoría de los materiales antiferromagnéticos son compuestos iónicos: óxidos, sulfuros, cloruros. Por ejemplo, MnO , FeO , CoO , NiO , $FeCl_2$ y Cr_2O_3 son sustancias antiferromagnéticas con temperaturas de Néel de $122K$, $198K$, $293K$, $523K$, $24K$ y $307K$ respectivamente [30]. Las sustancias antiferromagnéticas son de gran interés científico dada su importancia en aplicaciones informáticas que hacen uso de la anisotropía [30, 33].

2.2.4. Ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos exhiben una magnetización espontánea a temperatura ambiente; al igual que el ferromagnetismo, consiste en dominios magnéticamente saturados, y se presentan el fenómeno de histéresis. Su magnetización espontánea desaparece por encima de una cierta temperatura crítica T_c , también llamada temperatura Curie, convirtiéndose en paramagnético. El acoplamiento entre momentos magnéticos atómicos adyacentes debido a su estructura cristalina tiene cierta relación con los materiales antiferrimagnéticos (ver figura. 2.3), con la diferencia de que sus espines son de diferente magnitud, cómo se muestra en la figura 2.4, y por ende una magnetización neta no nula, que puede ser en caso muy intensa.

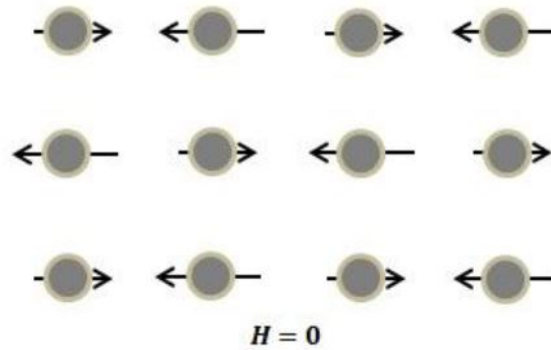


Figura 2.4: Esquema de la orientación de los momentos magnéticos de un material ferromagnético en ausencia de campo aplicado [30, 33].

Dentro los materiales ferrimagnéticos tenemos: La magnetita que se conoce como imán desde la antigüedad y es uno de los óxidos comunes del hierro (Fe_3O_4) que tienen una estructura *BCC*. Otros materiales ferrimagnéticos son las ferritas que se dividen en dos grupos: Las ferritas cúbicas que tienen estructura cristalina de espinela inversa, cuya fórmula general es $MoFe_2O_3$, en donde Mo es un ion metálico divalente, como Fe , Ni , Mn , Co o Mg ; la ferrita de cobalto, $CoOFe_2O_4$ es magnéticamente dura, pero todas las otras ferritas cúbicas son magnéticamente blandas. Las ferritas Hexagonales, son de bario y estroncio, $BaO_6Fe_2O_3$ y $SrO_6Fe_2O_3$ son magnéticamente duras [30, 31, 33].

2.3. Ciclo de Histéresis

Las propiedades magnéticas de un material son caracterizadas no solo por tener un comportamiento ferromagnético, ferrimagnético, antiferromagnético y Paramagnético, sino también por la magnitud y el signo de la magnetización M , por la permeabilidad magnética μ , y por la manera cómo la magnetización varía con el campo magnético H . A continuación, se presenta con más detalle el proceso de respuesta magnética de una muestra bajo la aplicación de un campo. Se describirá cómo son las curvas de magnetización M Vs. H [31, 32].

Un material ferromagnético tiene la característica de magnetizarse cuando experimenta la presencia de un campo magnético externo H , y de permanecer con esta magnetización (magnetización remanente) aun cuando dicho campo sea retirado. En esta situación parte de la energía del campo externo H ha sido utilizada para alinear los pequeños dominios magnéticos,

cuyos momentos magnéticos, antes de la aplicación del campo, tenían una dirección aleatoria y por consiguiente una magnetización total nula. Una manera sencilla y muy útil de caracterizar un material ferromagnético es por medio de una curva o ciclo de histéresis magnética. Una curva de histéresis es una gráfica de la magnetización del material M , cómo función del campo externo H aplicado (ver figura 2.5).

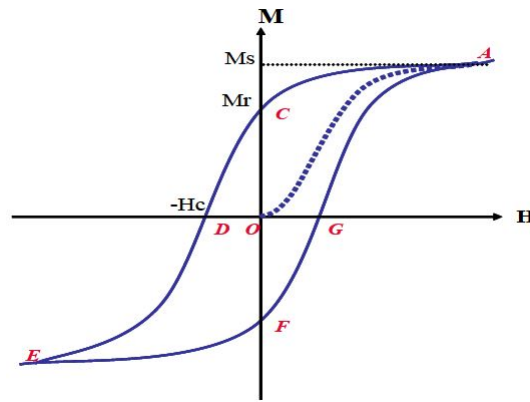


Figura 2.5: Ciclo de histéresis de una sustancia ferromagnética [31, 32].

Cuando este material ferromagnética es sometida a un campo magnético externo H , la magnetización del material aumenta hasta que todos sus momentos magnéticos llegan a alinearse en la dirección del campo H , siguiendo el camino desde O hasta A que se muestra en la figura 2.5. Al valor que alcanza la magnetización en el punto A se le conoce cómo magnetización de saturación M_s . Si en este momento el campo externo H se lleva nuevamente a cero, la muestra no se desmagnetiza por completo, queda en C una magnetización M_r , llamada magnetización remanente. Ahora para desmagnetizar el material, es necesario aplicar un campo externo en dirección contraria al campo inicial. Al campo H necesario para hacer $M = 0$ (el punto D) se le llama campo coercitivo H_c . El ciclo de histéresis se obtiene finalmente si se repite el proceso anterior en sentido contrario. Se disminuye H hasta conseguir en E una magnetización de saturación $-M_s$, luego se desmagnetiza el material aumentando el campo externo hasta el valor H_c siguiendo el camino EFG , y finalmente se aumenta H hasta obtener M_s de nuevo en A . En el ciclo de histéresis de un ferromagneto el campo externo H realiza un trabajo, parte del cual se convierte en energía magnética almacenada en el material en forma de momentos magnéticos alineados en ángulos privilegiados. El área encerrada en el ciclo es proporcional a la energía suministrada por el campo externo en cada ciclo [31].

2.4. Clasificación de los Materiales Magnéticos

El tamaño y la forma de los ciclos de histéresis definen las propiedades de un material ferromagnético, además determinan sus posibles aplicaciones. Por lo tanto, de acuerdo con las características de sus ciclos de histéresis los materiales magnéticos se clasifican en duros y blandos. A continuación, se presenta con más detalle la clasificación de estos materiales.

2.4.1. Materiales Magnéticamente Duros

Los materiales magnéticamente duros son difíciles de magnetizar y desmagnetizar; se caracterizan por tener un ciclo de histéresis ancho como se muestra en la figura 2.6, en este caso se tiene una razón de cuadratura ($B_r/B_s < 1$), baja permeabilidad magnética (μ) y en consecuencia su susceptibilidad magnética (χ), alta coercitividad (H_c), alto producto de energético máximo $(BH)_{\text{máx}}$ que varían entre aproximadamente 2-80 kJ/m³ y una gran área encerrada que se convierte en calor, es decir, que son materiales que disipan mucha energía. Desde el punto de vista cuantitativa un material es magnético duro cuando su campo coercitividad se encuentra en el rango de $1 < H_c < 20 \text{ KOe}$ [33].

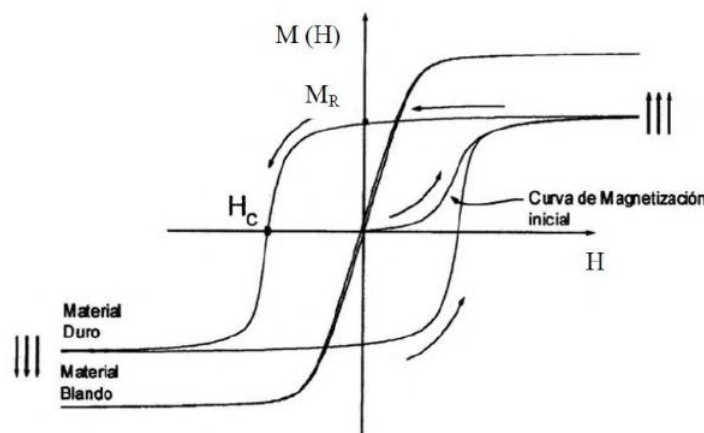


Figura 2.6: Ciclos de histéresis M vs H característicos de materiales magnéticos duros y blandos [31, 32].

Los materiales magnéticos duros se utilizan en los imanes permanentes, que deben tener una alta resistencia a la desmagnetización. Estos imanes tienen su uso en parlantes, en bocinas de teléfono, en dispositivos médicos, en instrumentos de medida entre otros. Dentro de los

principales materiales magnéticos duros se encuentran aleaciones de $CuNiFe$ (Cu-Ni-Fe), aleaciones de alnico (Al-Ni-Co), las ferritas hexagonales ($BaO-6Fe_2O_3$) y la aleación $Nd_2Fe_{14}B$ que es conocida como imanes de tierras raras y tiene múltiples aplicaciones en la industria moderna [33].

2.4.2. Materiales Magnéticamente Blandos

Los materiales magnéticos blandos son aquellos que son fáciles de magnetizar y desmagnetizar, sus dominios se pueden mover con facilidad. Estos tipos de materiales se caracterizan por tener: una razón de cuadratura ($B_r/B_s \ll 1$) muy cercana a cero, alta permeabilidad magnética (μ) y en consecuencia su susceptibilidad magnética (χ), baja coercitividad (H_c) y un área encerrada que se convierte en calor muy pequeña, por lo que disipan poca energía. Otra propiedad importante de los materiales magnéticos blandos es su alta resistividad eléctrica. Desde el punto de vista cuantitativo un material es magnético blando cuando su campo coercitivo $H_c < 1.25\text{Oe}$.

Estas propiedades excepcionales de los materiales magnéticamente blandos, permiten ser empleados en la construcción de sensores magnéticos y cabezas de grabación magnética, en dispositivos que son sometidos a campos magnéticos alternos como por ejemplo los transformadores, generadores, motores y núcleos alta frecuencia (Audio, Vídeo, Radiofrecuencias) en los que se requiere una alta permeabilidad y bajas pérdidas de energía. Los principales materiales magnéticos blandos empleados en estos dispositivos son Fe, Co y Ni puros, las ferritas y las aleaciones de las aleaciones de Fe-Si, Fe-Ni, Fe-Co, Fe-Co-V, Fe-Ni-Mo entre otras, en diferentes composiciones [33].

2.5. Compuestos intermetálicos tipo $Fe-Sn$

cómo se mencionó anteriormente existen cinco compuestos inter-metálicos reportados para el sistema binario $Fe-Sn$, específicamente estos son Fe_2Sn , $FeSn$, Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 y Fe_3Sn , las fases más ricas en hierro y por esto con potencial para fabricar imanes permanentes son Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_2 y Fe_3Sn . En este trabajo solo nos enfocaremos en Fe_3Sn_2 y Fe_3Sn .

El diagrama de fase relevante para los cinco compuestos mencionados se muestra en la figura 2.7. Este diagrama de fase de hierro-estaño de Hari Kumar et al. [39] muestra que Sn es soluble en $\alpha-Fe$ a aproximadamente 8.6 % en comparación con Fe , que es prácticamente

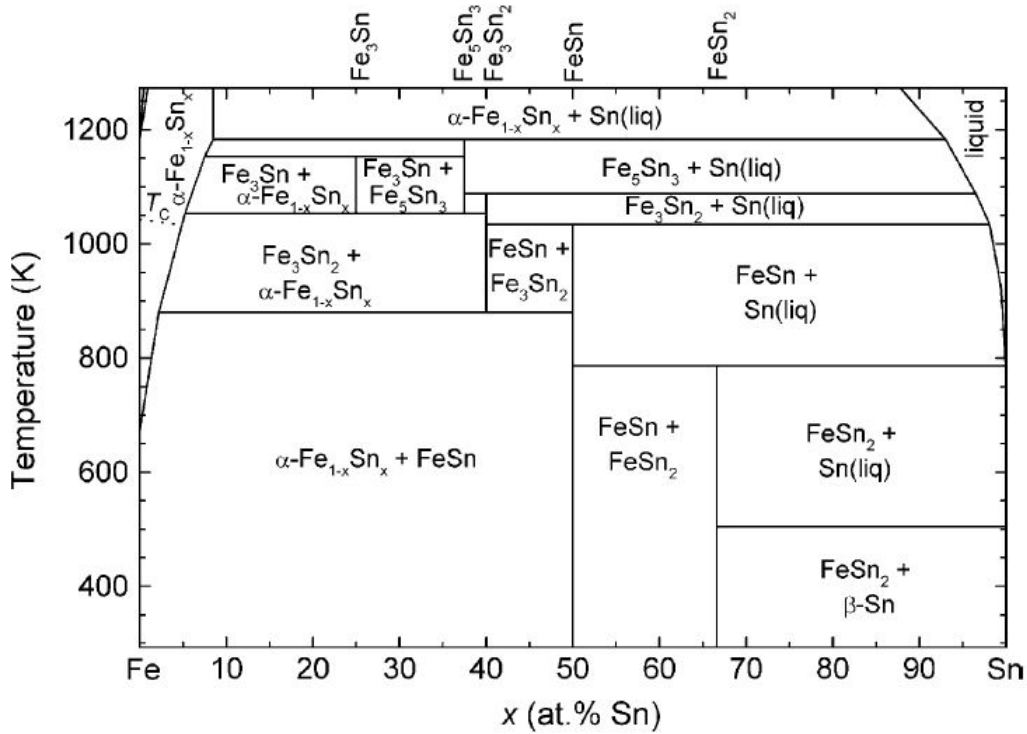


Figura 2.7: Diagrama de fase de la composita $Fe-Sn$ a varias temperaturas, extraído de las referencias [18].

insoluble en $\beta-Sn$. La molienda mecánica puede aumentar la solubilidad de Sn en $\alpha-Fe$ a 32,7% cómo lo muestran Yelsukov et al. [40, 41].

2.6. Estudios Estructurales y Magnéticos del Fe_3Sn

Fe_3Sn tiene una estructura hexagonal (Ni_3Sn , hP8, $P6_3/mmc$, SG No.194, $D0_{19}$, $Z=2$), en la que los átomos de Fe ocupan el sitio 6h ($x, 2x, 1/4$) y los átomos de Sn el sitio 2c ($1/3, 2/3, 1/4$). Los parámetros de celda unitaria de Fe_3Sn son: $a = 5.464(1) \text{ \AA}$, $c = 4.352(1) \text{ \AA}$ y $x = 0.844(1)$, ver figura 2.8. Tiene una densidad teórica de 8.445 g/cm^3 y es estable entre 1053 y 1153 K (figura 2.7) [44, 45].

Solo unos pocos estudios sobre el comportamiento magnético de Fe_3Sn se han realizado, por ejemplo, un análisis termomagnético se encuentra en [46], un estudio de Mössbauer en [43] y un estudio de PAC (Perturbed angular correlation) en [47]. El Fe_3Sn es un material ferromagnético con una temperatura Curie de $T_C = 743 \text{ K}$ [46]. Trumpy et al. [43] informan

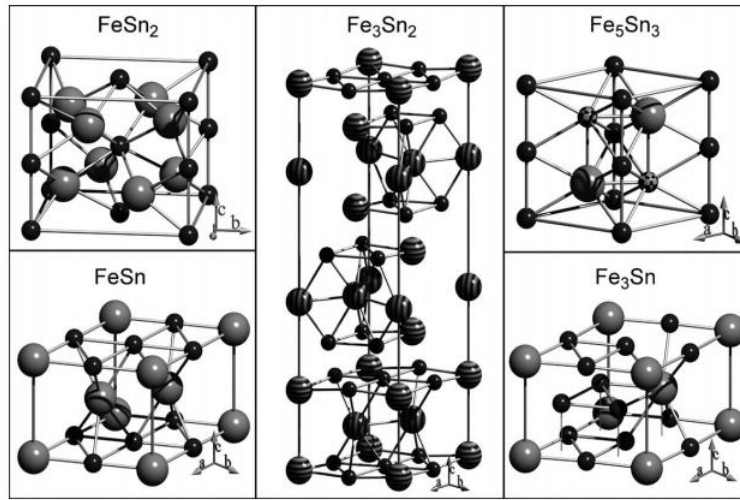


Figura 2.8: Estructuras de los cinco compuestos intermetálicos de $Fe-Sn$. Las esferas grandes son átomos de Sn , las pequeñas esferas son átomos de Fe . En Fe_3Sn_2 : $Sn^{\#1}$ son las esferas con rayas horizontales y $Sn^{\#2}$ son las esferas con rayas verticalmente. Fe_5Sn_3 : los átomos de Fe en el sitio $2a$ son esferas negras y las esferas rayadas son de Fe en el sitio $2d$, que están ocupados dos tercios [39, 42, 43].

que el eje de magnetización está en la dirección c , ver tabla 2.1 .

2.7. Estudios Estructurales y Magnéticos del Fe_3Sn_2

Fe_3Sn_2 adopta una estructura romboédrica (hR10, R $\bar{3}m$, SG No.166) con $Z = 6$ en la celda unitaria hexagonal. El Fe ocupa el sitio 18h (0.4949, $\bar{0}$.4949, 0.1134), los átomos $Sn^{\#1}$ ocupan el sitio 6c (0, 0, 0.10387), y los átomos $Sn^{\#2}$ ocupan los sitios 6c (0, 0, 0.33158), ver figura 2.8. Los parámetros de red de nuestra muestra de Fe_3Sn_2 son: $a = 5.340$ Å y $c = 19.797$ Å.

La estructura se puede describir cómo un apilamiento particular de la celda de unidad hexagonal de $FeSn$. Esta última celda se repite en la dirección c con un desplazamiento (2/3, 1/3, 1/3) y (1/3, 2/3, 2/3). La densidad teórica de Fe_3Sn_2 es de 8.243 g/cm³ con un rango de estabilidad de 880–1088 K (figura 2.7) [44, 45].

Las propiedades magnéticas de Fe_3Sn_2 se han medido con el efecto Mössbauer [43, 48, 49], la dispersión de neutrones [44] y PAC (Perturbed angular correlation) [51]. Fe_3Sn_2 es ferromagnético con una temperatura Curie T_C de 657 K [52], ver tabla 2.1 .

Tabla 2.1: Propiedades magnéticas de Fe_3Sn [43], Fe_5Sn_3 [43], Fe_3Sn_2 [53], $FeSn$ [54] y $FeSn_2$ [55].

	Fe_3Sn	Fe_5Sn_3	Fe_3Sn_2	$FeSn$	$FeSn_2$
Estructura	hexagonal	hexagonal	Romboédrica	hexagonal	hexagonal
cristalográfica	D0 ₁₉ estable 2020K < T < 1120K	B8 ₂ T < 110K vacantes ordenadas o T = 1170K vacantes desordenadas	R $\bar{3}$ m Fig. 2.8	B35	C16(CuAl ₂)
a[Å]	4.230	4.217	5.344	5.30	6.539
c[Å]	5.208	5.245	19.845	4.45	5.325
c/a	1.231	1.244	3.714	0.84	0.814
Magnetismo	Ferro.	Ferro.	Ferro.	Antiferro.	Antiferro.
T _C [K]	740	583	657		
T _N [K]				368	380
P _{Fe} [μ _B /Fe]	2.27	2.10	2.02	1.5	1.64
H _{hf} (⁵⁷ Fe)[kOe]	252	204	200	173	158
I _S (⁵⁷ Fe)[mm/s]	0.30 a T.A	0.53 a T.A	0.54 a T.A	0.30 a T.A	0.30 a T.A
ΔE _Q (⁵⁷ Fe)[mm/s]	0.53	0.64	0.33	0.54	0.73

2.8. Estudios Estructurales y Magnéticos del $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$

El estaño, con un radio covalente relativamente grande de 1.41 Å, pertenece a esos elementos, que pueden ser aleados con hierro *bcc* el cual tiene un radio covalente de 1.17 Å. Los elementos con un radio covalente ligeramente mayor no se pueden alea con el *Fe* a concentraciones del orden de o mayores del 1 %. Las mezclas de hierro-estaño entre 2.2 y 12.0 at. % de *Sn* se recomiendan ser recocidas durante 2 días a 1260 K para preparar soluciones sólidas de estaño en hierro *bcc* y luego ser enfriadas, templadas o hacerles quenching durante 10-15 segundos. La difracción de rayos X convencional ha revelado que las muestras con $x > 8$ at. % de *Sn*, tienen *Sn*, *FeSn* y *FeSn₂* como impurezas además de la solución sólida $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$. Compuestos intermetálicos de *Fe-Sn* se forman durante el enfriamiento o quenching.

La distribución estadística de los átomos de *Sn* en la red $\alpha\text{-Fe}$, junto con posibles defectos, amplía las líneas de difracción de las soluciones sólidas $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ en comparación con las líneas de $\alpha\text{-Fe}$ puro, y la ampliación aumenta ligeramente con aumento de la concentración de *Sn*. El ancho de línea de las soluciones sólidas *Fe-Sn* también depende de la forma, en que se prepara el polvo.

Algunos parámetros de red de las soluciones sólidas $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ se dan en la Tabla 2.3. La red $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ se expande linealmente al aumentar la concentración de *Sn* al menos hasta 6 at. % *Sn* de acuerdo con la ley de Vegard [44, 57]:

$$a = (1 + 0.258(2)x)a_{Fe} \quad (2.3)$$

con un $a_{Fe} = 2.867$ Å, el parámetro de red de $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Por encima del 6 % de contenido de *Sn*, la solución sólida se desvía ligeramente de la ley de Vegard. Una razón para la desviación de los valores medidos de la ley de Vegard por encima de 6 at. % de *Sn* puede deberse a impurezas de los compuestos intermetálicos *Sn* y *Fe-Sn* que reducen el valor real de x . [56, 57]

Tabla 2.2: Valores medidos de los parámetros de red de las soluciones sólidas $\alpha\text{-Fe}_{1-x}\text{Sn}_x$ [56, 57].

x (at. % Sn)	a (Å)
0	2.867(1)
0	2.867(1)
2.2	2.884(1)
4	2.897(1)
6	2.911(1)
7	2.917(1)
8	2.924(1)

Por otro lado trabajos Mössbauer relacionados con el compuesto $\text{Fe}_{1.86}\text{Sn}_{0.16}$ (FeSn 8 at. % Sn) se encuentran en [17, 43], en este trabajo por comodidad y por economía de espacio hemos simplificado la notación para las fases relacionadas con el compuesto FeSn 8 at. % Sn de la siguiente forma; 0 nn $\text{Sn} \equiv \text{Sn}0$, 1 nn $\text{Sn} \equiv \text{Sn}1$ y 2 nn $\text{Sn} \equiv \text{Sn}2$, ver tabla 2.3.

Tabla 2.3: Valores del campo hiperfino H_{hf} y cambio isomérico Is o δ_{Fe} , obtenidos del ajuste de los espectros de Mössbauer para la muestra $\text{Fe}_{1.84}\text{Sn}_{0.16}$. Los valores de desplazamiento isomérico se referían al $bcc\text{-Fe}$ a 295 K.

Compuesto	sitio de Fe	$H_{hf}(\text{Fe})(\text{KG})$	$\delta_{Fe}(\text{mm/seg})$
$\text{Fe}_{1.84}\text{Sn}_{0.16}$	0 nn Sn	33.3	0.04
	1 nn Sn	31.4	0.13
	2 nn Sn	30.0	0.20

Capítulo 3

Técnicas Experimentales

En esta capítulo se revisan y describen los elementos conceptuales de cada técnica experimental que fueron utilizadas para caracterizar las muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$. También se detalla un poco los métodos utilizados para preparar las muestras en forma de polvo, en forma bulk y en forma de cintas.

3.1. Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el físico alemán Röntgen [58, 59] y fueron llamados así debido a que su naturaleza era desconocida en ese momento. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos eran invisibles, pero viajaban en línea recta y afectaban láminas fotografiadas en la misma manera que la luz. Por otro lado, eran mucho más penetrantes que la luz y podría pasar fácilmente a través del cuerpo humano, madera, piezas bastante gruesas de metal y otros objetos “opacos”.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de alta energía y pequeña longitud de onda. Su origen se debe a transiciones electrónicas en las capas internas del átomo, y juegan un papel importante en el estudio de los sólidos cristalinos.

3.1.1. Ley de Bragg

Esta ley permite estudiar las direcciones y/o ángulos que tomara el haz de rayos X una vez difracten en la muestra, quien debe ser cristalina, es decir, debe tener una estructura periódica. La ley tiene como hipótesis dos hechos de gran importancia, que son los siguientes:

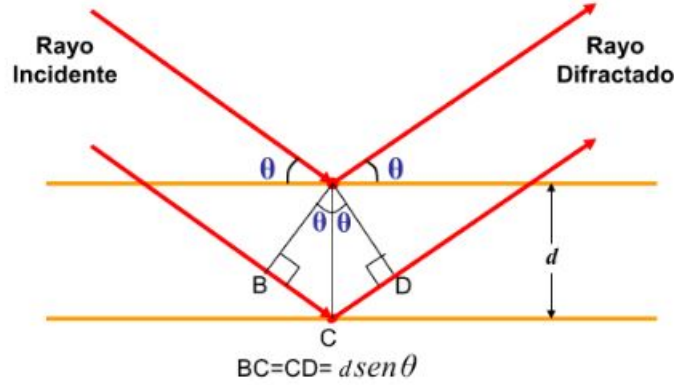


Figura 3.1: Esquema de la geometría de la ley de Bragg, tomado de [31].

1. El haz incidente, la normal del plano de átomos y el haz reflejado son coplanares.
2. El ángulo formado por el haz incidente y el reflejado es 2θ , siendo simétricos respecto a la normal del plano de átomos.

Una vez conocido esto, la ley de Bragg establece:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta) = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}\sin(\theta) \quad (3.1)$$

Siendo n un número natural, d la distancia entre planos adyacentes en el cristal, a el parámetro de red y h , k y l los índices de Miller del plano. La figura 3-1 muestra la difracción de rayos X y los parámetros para tener en cuenta cómo el ángulo de difracción θ . La ecuación 3.1 resulta de considerar que para que exista interferencia constructiva entre los haces incidentes, la diferencia de camino entre ellas debe ser un número entero de veces la longitud de onda, de esta manera, $AB + CB = n\lambda$, donde $AB = BC = d\sin(\theta)$ [34, 60].

Un difractograma se obtiene cuando se detecta la intensidad de los haces reflejados (número de cuentas) en función del ángulo 2θ . Que no exista interferencia constructiva en los haces incidentes y reflejados para un θ determinado implica que, según la ley de Bragg, la diferencia de caminos fue una fracción de λ , lo cual se verá reflejado en un menor conteo en el difractograma (disminución del pico de intensidad) [58]. Por otro lado, si existe interferencia constructiva, se verá un pico de gran intensidad en el difractograma. La intensidad depende entonces de la cantidad de planos que difractan constructivamente.

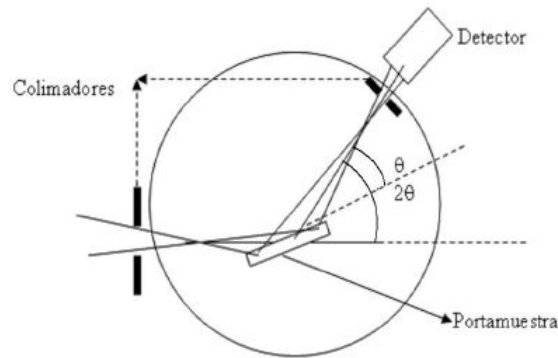


Figura 3.2: Esquema del difractómetro de polvo, tomado de [31, 32].

Si conocemos el valor de los ángulos θ donde hay máxima intensidad (leídas en un difractograma), los valores de $s = h^2 + k^2 + l^2$ y la longitud de los rayos X, se podría determinar, usando ecuación 3.1, los parámetros de red. Por último, conociendo el valor exacto de la intensidad de los picos para cada ángulo de difracción, se puede calcular la cantidad de cierto compuesto en una muestra determinada; con el ancho del pico se puede determinar el grado de desorden de la estructura cristalina, el tamaño promedio del cristal en dirección perpendicular al haz de rayos incidentes y las tensiones promedio acumuladas en el cristal [34, 60].

3.1.2. Difractómetro de Polvo

Entre las características más importantes de un difractómetro de polvo están: el tubo donde se generan los rayos X, (este no se muestra en la figura 3.2, estaría a la izquierda en la figura) portamuestras, detector, y dos colimadores (controlan la convergencia de la radiación X). El detector y el porta-muestras rotan alrededor de un eje perpendicular al plano de la hoja, y mientras el porta-muestras recorre un ángulo θ , el detector recorre un ángulo de 2θ . Los rayos que salen de los colimadores de la izquierda de la figura 3.2, divergen levemente con el fin de que la radiación pueda cubrir toda la muestra. Generalmente las muestras son polvos (cristalinos orientados al azar) [31, 32].

3.2. Espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe

Una herramienta notable para describir los estados de oxidación y los enlaces químicos, la simetría de los átomos circundantes o grupo atómicos y el desdoblamiento magnético hiperfino (efecto Zeeman) es la espectroscopia Mössbauer. Este es un método que ha sido utilizado en esta tesis para determinar el orden local en compuestos intermetálicos que contienen Fe , los momentos magnéticos y a menudo la orientación de magnetización en las muestras (en este trabajo hemos usado la espectroscopia Mössbauer del ^{57}Fe). La espectroscopia Mössbauer es una de las técnicas más sensibles en términos de resolución energética ($10^{-15}\text{eV}=1.602177\cdot 10^{-33}\text{J}$), debido a la alta energía y el ancho de línea extremadamente estrecho de los rayos γ [61].

Cómo es de esperarse, existen ciertos inconvenientes en este método, por ejemplo, el uso de radiación gamma, que es peligrosa para nuestro organismo, y el requisito de absorción libre de retroceso y emisión de rayos gamma conocido como efecto Mössbauer, que es factible solo en sólidos y no en soluciones gaseosas o líquidas. El efecto Mössbauer fue observado por primera vez por Rudolf Ludwig Mössbauer en 1958 durante su trabajo de doctorado en experimentos con ^{191}Ir , y por este notable logró se convirtió en ganador del Premio Nobel en 1961. Desde este brillante descubrimiento, el efecto Mössbauer ha sido observado para muchos isótopos diferentes de más de 40 elementos, pero, por supuesto, no todos los isótopos encontrados son adecuados para investigaciones debido a la corta vida útil de la fuente correspondiente. Sin embargo, la espectroscopia Mössbauer ha atraído una amplia atención como tema de numerosas investigaciones exitosas en la física del estado sólido, así como en la química [62]. El isótopo más común utilizado en los estudios de Mössbauer es el ^{57}Fe , que tiene una abundancia relativa del 2.2 % en hierro natural y también es usado el isótopo ^{119}Sn , en esta tesis solo usamos el del Fe . En la figura 3.3 se da la configuración del experimento o equipo Mössbauer, que se ha utilizado para estudiar y caracterizar las muestras de esta tesis.

3.2.1. El Efecto Mössbauer

La absorción y emisión sin retroceso de rayos gamma de un cierto átomo Mössbauer ligado en un sólido, el cual corresponde a una transición entre el estado base y el estado excitado del núcleo es llamado efecto Mössbauer [65]. Se sabe que la energía de retroceso E_R se describe con la fórmula $E_R = E_0/2M^*c^2$, y para el ^{57}Fe ($E_0 = E_e - E_g = 14.4 \text{ keV}$).

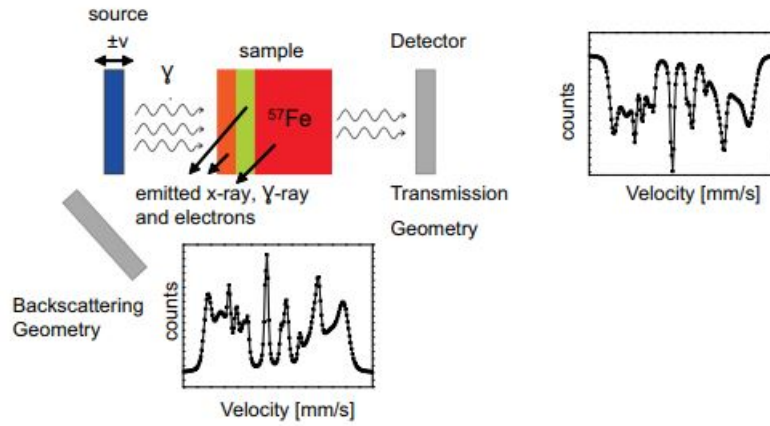


Figura 3.3: Montaje del experimento Mössbauer, el cual se puede configurar en geometría de transmisión y geometría de retrodispersión [63].

E_R se calcula que es $1.95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$. La energía de los rayos γ absorbidos de un átomo libre se debe al cambio E_R en $E_\gamma = E_0 + E_R$ y la energía de emisión también se desplaza en $E_\gamma = E_0 - E_R$, respectivamente. Debido a la alta E_R (energía de retroceso), que está sujeta a átomos o moléculas aisladas en estados gaseosos y líquidos y que es seis órdenes de magnitud mayor que el ancho de línea natural, por esta razón la absorción de resonancia nuclear se vuelve imposible. Cuando el átomo Mössbauer está embebido en un sólido, M representa la masa del todo sólido o de toda la estructura cristalina. La masa del sólido en comparación con la masa del átomo individual es de muchos órdenes de magnitud mayor y debido a esto, la mayor parte de la energía de retroceso se convierte en energía vibracional de la red y la E_R resulta insignificante [61]. La energía vibratoria es cuantizada, las excitaciones vibratorias se conocen como fonones. El efecto Mössbauer (para ver un esquema del montaje del experimento Mössbauer diríjase a la figura 3.4) corresponde a los procesos libre de retroceso (donde no hay fonones involucrados). Su probabilidad es descrita por el factor Lamb Mössbauer (f). El factor Lamb Mössbauer aumenta al disminuir la temperatura y la energía de transición E_γ o al aumentar la temperatura de Debye. La temperatura de Debye es una medida de la fuerza del acoplamiento entre el átomo Mössbauer y la red cristalina. Usualmente toma valores altos en compuestos metálicos mientras que es pequeño en sistemas orgánicos. Un elemento muy importante para la espectroscopia Mössbauer es la fuente de rayos γ . Una fuente de radiación para la espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe es el ^{57}Co . La figura 3.4 representa el esquema de descomposición de la fuente ^{57}Co que está incrustada en matrices como Rh : ^{57}Co es un

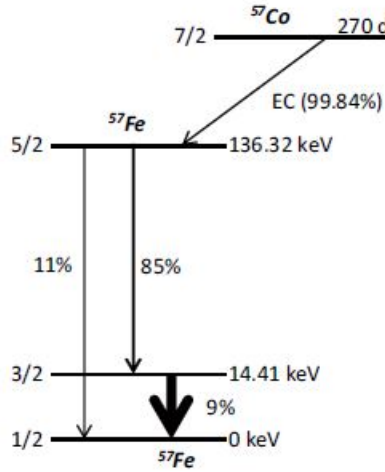


Figura 3.4: Esquema de descomposición de la fuente ^{57}Co [61, 63].

isótopo con una vida media de 271 días. Por captura de electrones (EC) de la capa- K del ^{57}Co se desintegra con una eficacia del 99.84 % hasta el nivel con el número cuántico de espín nuclear $I = 5/2$ que corresponde a una energía 136.32 keV, que luego vuelve a decaer al primer estado excitado con $I = 3/2$ con una energía 14.4 keV. El estado $I = 3/2$ tiene un tiempo de vida promedio de aproximadamente $1.43 \cdot 10^{-7} \text{ s}$ y luego se descompone con un 9 % de probabilidad por la emisión de un rayo γ de 14.4 keV en el estado fundamental $I = 1/2$. El ancho de línea natural correspondiente de la transición Mössbauer es 0.097 mm/s .

3.2.2. Líneas Espectrales

Un estado excitado nuclear o electrónico con un cierto tiempo de vida medio τ es siempre asociado con un rango de energía ΔE (esto significa que el nivel de energía E se distribuye o esparce en un rango de energía ΔE), el cual de acuerdo con la relación de incertidumbre de Heisenberg se define por la expresión:

$$\Delta E \tau = \frac{h}{2\pi} \quad (3.2)$$

donde h es la constante de Planck (con $\hbar = h/2\pi = 1.05457180 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)

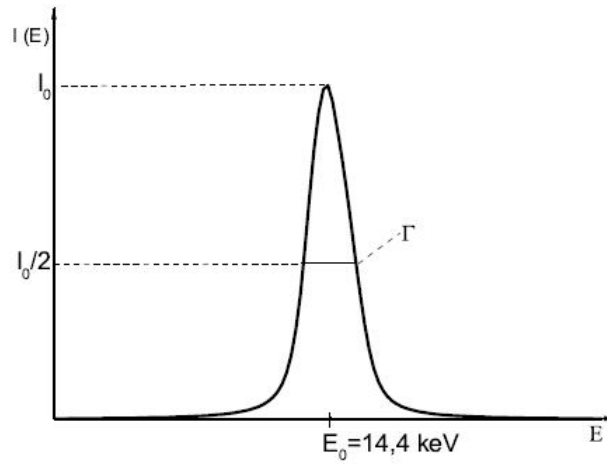


Figura 3.5: Esquema de la Intensidad $I(E)$ en función de la energía de transición E [61] [63].

La distribución de intensidad $I(E)$ asociada con la transición de un estado excitado en el estado base mostrado en la figura 3.5 conduce una línea espectral con una forma lorentziana alrededor del máximo en la energía E_0 con un cierto ancho de línea $\Delta E = \Gamma$ dado por la ecuación 3.2. Para los experimentos de espectroscopia Mössbauer, las duraciones adecuadas de los tiempos de vida de los estados excitados nucleares están en el intervalo de 10^{-6} s a 10^{-11} s. El ^{57}Fe tiene el tiempo de vida media $\tau = t_{1/2}/\ln 2 = 1.43 \cdot 10^{-7}$ s; y por lo tanto $\Gamma = 0.11 \text{ mm/s}$ [61].

3.2.3. Interacciones Hiperfinas

La perturbación de los niveles de energía nuclear de un átomo Mössbauer, debido a campos eléctricos o magnéticos se denomina interacción hiperfina. Las interacciones esenciales, que se describen a continuación son parámetros hiperfinos; desvío isomérico o isomer shift (I_s), el desdoblamiento cuadrupolar o quadrupole splitting (Q_s) y el campo hiperfino (H_{hf}).

3.2.4. Desvío Isomérico (I_s)

El desvío isomérico corresponde a una interacción electrostática de Coulomb entre la carga nuclear distribuida sobre un volumen finito y los electrones dentro de la región nuclear (véase la figura 3.6). Este parámetro proporciona información sobre la densidad de carga electrónica en el átomo Mössbauer.

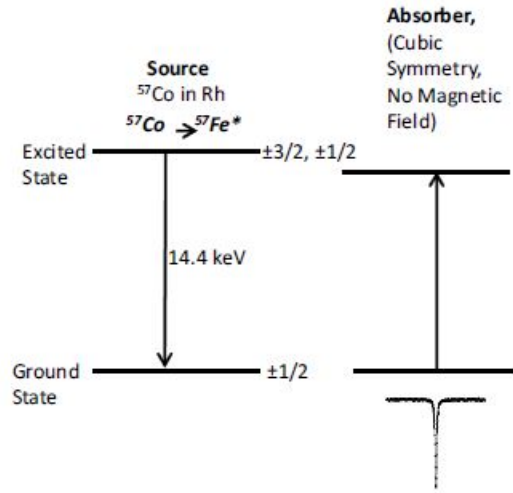


Figura 3.6: La interacción eléctrica monopolar entre la carga nuclear y los electrones alrededor del núcleo cambia los niveles de energía nuclear [63].

La expresión del desplazamiento de isómeros del ^{57}Fe , suponiendo o considerando los núcleos atómicos con una simetría esférica de radio R y densidad de carga nuclear constante $\rho_n(R) = 3Ze/4\pi R^3$ se expresa mediante la siguiente fórmula [61]:

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Ze^2 \frac{R}{R} R^2 \{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2 \} \quad (3.3)$$

Donde $\delta \frac{R}{R}$ es el cambio fraccionario en el radio de carga nuclear entre el estado base y el excitado; Con $|\psi(0)|_A^2$ y $|\psi(0)|_F^2$ son las densidades de los electrones s en el núcleo absorbedor y fuente, respectivamente [62]. El desvío isómero está directamente influenciado por electrones de los orbitales- s con probabilidad no nula en el núcleo e indirectamente se debe a al blindaje de los electrones- s por los orbitales- d y f . La relación de $\delta \frac{R}{R}$ puede ser positiva o negativa. Cuando esta cantidad es positiva indica un aumento de la densidad de electrones en el núcleo al pasar de la fuente al absorbedor; cuando esta cantidad es negativa se interpreta que la densidad de electrones en los núcleos absorbentes es menor que en los núcleos fuente [61]. Para el ^{57}Fe , la relación este parámetro $\delta \frac{R}{R}$ es negativo, lo que implica que una densidad de electrones creciente en el núcleo da como resultado un valor más negativo de δ .

3.2.5. Desdoblamiento Cuadrupolar (Q_s)

La desviación cuadrupolar refleja la desviación de la distribución de carga nuclear de la simetría esférica si $J > 1/2$, y esta contiene información sobre la simetría de la distribución de la carga de electrones en la vecindad del átomo Mössbauer. Se sabe por la física cuántica que los estados nucleares se caracterizan por un número cuántico de espín nuclear I y el número cuántico de espín nuclear $m_I = (I, I-1, \dots, -1)$. Solo los estados nucleares con $I > 1/2$ tienen un momento cuadrupolar eléctrico distinto de cero y por lo tanto pueden interactuar con un campo eléctrico no homogéneo [62]. Los estados nucleares se pueden dividir en subniveles $|I, \pm m_I\rangle$ mediante la interacción de cuadrupolo eléctrico, donde se conserva la degeneración de los niveles $\pm m_I$. En el caso del ^{57}Fe , el estado excitado con el número cuántico de espín $I = 3/2$ se divide en dos subniveles con $m_I = \pm 3/2$ y $m_I = \pm 1/2$ (ver figura. 3.7). La diferencia de energía entre estos dos subniveles se define por:

$$\Delta E_q = E_q(\pm 3/2) - E_q(\pm 1/2) = eQV_{zz}/2 \quad (3.4)$$

donde e es la carga del electrón, Q es el momento cuadrupolar nuclear y V_{zz} es la componente z del tensor del gradiente de campo eléctrico (EFG por sus siglas en inglés). En la ecuación 3.4 se supone que el EFG es axialmente simétrico. La figura. 3.7 muestra el patrón de dos líneas (“doblete cuadrupolar”)

En un espectro Mössbauer resultante de la división cuadrupolar en el caso de ^{57}Fe . La magnitud del desdoblamiento cuadrupolar Q_s , es solo la diferencia en la velocidad de las dos líneas: $Q_s = |v_2 - v_1|$. Básicamente, para el EFG final dos fuentes pueden contribuir, la contribución de la red y la contribución de electrones de valencia. La contribución de la red está relacionada con la influencia de cargas en iones distantes que rodean el átomo Mössbauer en la simetría no cúbica, mientras que la distribución de electrones anisotrópicos en la capa de valencia del átomo de Mössbauer describe la contribución de electrones de valencia [61].

3.2.6. Interacciones Magnéticas

El desdoblamiento magnético se define cómo la interacción entre el momento dipolar magnético nuclear asociado con $I > 0$ con un campo magnético H en el núcleo. Este último es la suma de un campo magnético externo y el campo hiperfino H_{hf} . El parámetro H_{hf} está relacionado con las propiedades magnéticas de las capas $3d$ parcialmente llenas del Fe para

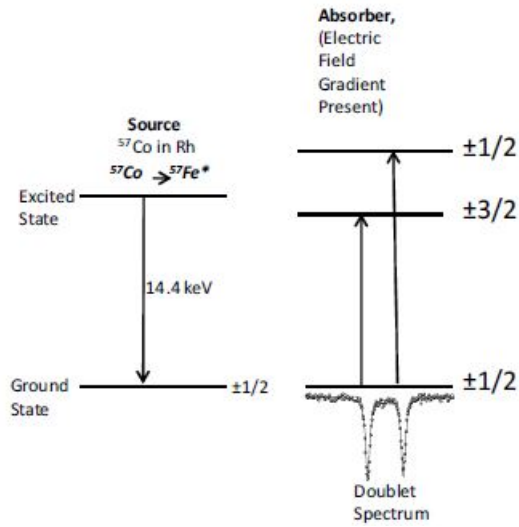


Figura 3.7: División cuadrupolar en ^{57}Fe con $I = 3/2$ en estado excitado e $I = 1/2$ en el estado fundamental [63].

los átomos de ^{57}Fe o para los campos magnéticos inducidos en el núcleo diamagnético de ^{119}Sn . El desdoblamiento magnético también se conoce como efecto nuclear Zeeman. Este puede ser descrito por el operador Hamiltoniano:

$$H = -\mu H = -g\mu_N I H \quad (3.5)$$

Donde μ es el momento magnético nuclear, μ_N es el magnetón nuclear, g es el factor nuclear y I es el espín nuclear. Los valores propios resultantes de la energía se pueden escribir como:

$$E_{mI} = -g\mu_N H m_I \quad (3.6)$$

la figura 3.8 muestra la división de los estados nucleares y las seis transiciones para el

^{57}Fe , donde el nivel $I = 3/2$ se divide en cuatro sub-estados y el estado fundamental con $I = 1/2$ en dos sub-estados. Cada nivel con espín nuclear I de acuerdo con la ecuación 4.17 se divide en $2I + 1$ sub-estados no degenerados e igualmente espaciados. Teniendo en cuenta la regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$ se observan seis transiciones permitidas en el caso de ^{57}Fe que conduce a sextetos hiperfinos en materiales ordenados magnéticamente.

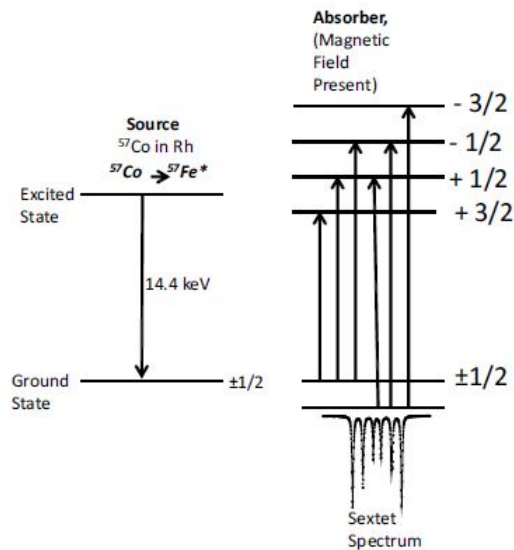


Figura 3.8: División dipolar magnética (efecto Zeeman nuclear) en el ^{57}Fe [63].

3.3. Espectrómetro Mössbauer

La figura 3.9 muestra el esquema de un espectrómetro Mössbauer. Generalmente consta de un transductor de velocidades, una fuente de radiación, un porta muestras, un detector de radiación, un preamplificador, un amplificador de señal, un analizador multicanal, y un computador. Entre el analizador multicanal y el movimiento del transductor se establece un sincronismo gobernado por un manejador (driver) tal que el almacenamiento de la señal registrada en el contador se produce en una memoria cuya ubicación está asociada a un valor específico de velocidad de la fuente. La fuente de radiación situada en el transductor de velocidades oscila linealmente en la misma dirección del detector. Algunos de los fotones emitidos por la fuente cuentan con la energía necesaria para ser absorbidos por la muestra, otros la atraviesan, siendo detectados algunos de ellos. Los fotones detectados generan pequeños pulsos discretos de carga, los cuales son preamplificados y amplificados con el fin de convertirlos en pulsos proporcionales de voltaje. Posteriormente se envían al multicanal los pulsos amplificados, en donde se cuentan y se almacena el dato en el canal con energía media correspondiente al intervalo de velocidad en el que se mueve la fuente en ese instante. Los datos almacenados en el multicanal (número de fotones en función de la velocidad de la fuente) son extraídos por medio del computador para obtener finalmente un espectro Mössbauer y realizar su respectivo ajuste. A esta técnica se le conoce como espectrometría Mössbauer de

transmisión. En este trabajo los espectros Mössbauer fueron tomados a temperatura ambiente por uno de los espectrómetros AMCMB96 [64], en la modalidad de aceleración constante, pertenecientes al Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase de la Universidad del Valle. Como espectro de calibración se ha utilizado el espectro Mössbauer del $\alpha\text{-Fe}$.

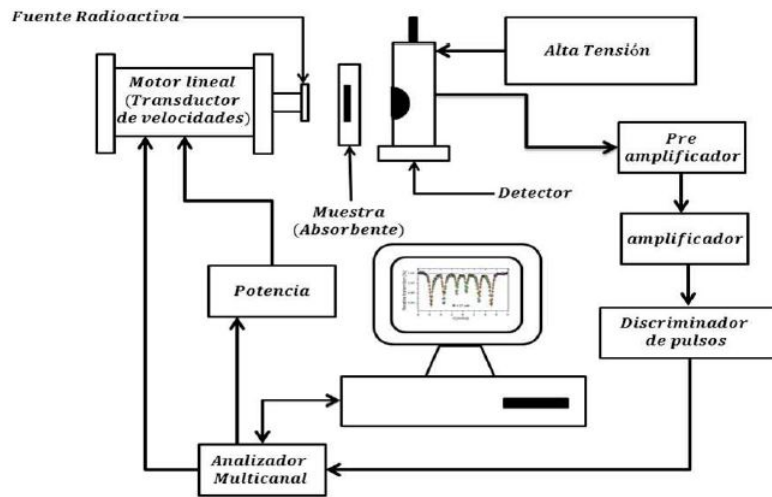


Figura 3.9: Esquema de un equipo espectrometría Mössbauer [31].

3.4. Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM)

Un magnetómetro de muestra vibrante o VSM (Vibrating Sample Magnetometer por sus siglas en inglés) es un instrumento que mide el momento magnético de una muestra cuando esta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir de este se puede determinar algunas propiedades magnéticas extrínsecas como por ejemplo la magnetización M , la susceptibilidad magnética χ , el campo coercitivo H_c y campo remanente H_r . Estas propiedades son derivadas fácilmente del ciclo de histéresis, que se obtienen experimentalmente por mediciones de la fem inducida ε en bobinas, producto de la variación en la magnetización, a causa de diferentes valores del campo magnético aplicado. Este método fue inventado en 1995 por Simón Foner, quien estudio la variación del flujo magnético de las bobinas en presencia del movimiento de una muestra de material magnético; esta técnica es conocida como manometría de muestra vibrante [31, 33].

3.4.1. Magnetómetro de Muestra Vibrante

Un ciclo de histéresis magnético se puede medir a través de un enfoque común basado en la ley de Inducción de Faraday, en el cual los cambios en el flujo magnético producirán un voltaje medible. La figura 3.10 muestra un diagrama simplificado de un VSM, el cual consta básicamente de una varilla de muestra en cuyo extremo se coloca la muestra y, se hace oscilar sinusoidalmente a través de un motor lineal, en dirección perpendicular a un campo magnético estático uniforme producido por un electroimán, en presencia de dos bobinas de detección que son las que detectan la variación del campo magnético o flujo magnético mediante el voltaje inducido. Estas oscilaciones en la muestra inducen una fem en las bobinas de detección, del mismo modo, en el otro extremo de la varilla una muestra de referencia (en forma de un pequeño imán permanente), oscila sinusoidalmente, generando otra fem en las bobinas de referencia. Los voltajes de estos dos conjuntos de bobinas se comparan y su diferencia es proporcional al momento magnético de la muestra. Luego se repite este proceso para diferentes valores de campo magnético aplicado y se obtiene finalmente el ciclo de histéresis [33, 66].

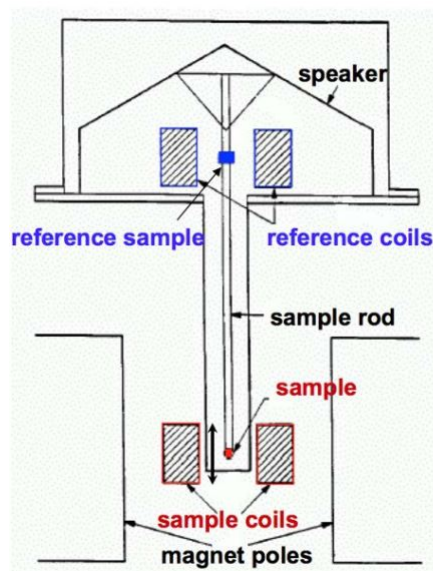


Figura 3.10: Esquema de dispositivo VSM. Adaptado de [66].

en resumen la medida es realizada básicamente por medio de la oscilación de la muestra cerca de la bobina de detección, y sincronizadamente se detecta el voltaje inducido. El prin-

cipio físico de funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante es un cambio en el flujo magnético el cual induce un voltaje en la bobina de detección. El voltaje inducido es dependiente del tiempo y está dado por:

$$V_{bobina} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz} \right) \left(\frac{dz}{dt} \right) \quad (3.7)$$

Donde Φ es el flujo magnético dentro de la bobina de detección, z es la posición vertical de la muestra con respecto a la bobina, y t es el tiempo. Debido a la oscilación de la muestra, el voltaje sigue una dependencia sinusoidal:

$$V_{bobina} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (3.8)$$

Donde C es una constante de acople, m es el momento magnético DC de la muestra, A es la amplitud de la oscilación, y f es la frecuencia de la oscilación [68, 69].

3.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Manfred Von Ardenne apoyándose en los trabajos de Max Knoll, inventó el microscopio electrónico de barrido (Scanning Electron Microscope) SEM, por sus siglas en inglés, en el año 1937. Un SEM consiste de un haz de electrones producidos en un cátodo de tungsteno o hexaboruro de lantano (LaB_6), que barre superficialmente una muestra, estos electrones interactúan con los átomos de la muestra y producen electrones secundarios, electrones retro dispersados, así como rayos X y electrones Auger. Inicialmente los electrones incidentes son acelerados a través de una diferencia de potencial que puede variar desde los 5 V a los 40 kV (los voltajes pequeños se utilizan para muestras biológicas y para las muestras metálicas se usan altos voltajes), y pasan por un sistema de lentes magnéticos y campos de deflexión en ultra alto vacío, estos electrones chocan con la muestra a estudiar y se producen electrones secundarios (el más común de los microscopios electrónicos de barrido es el que detecta estos electrones secundarios), estos son colectados en un detector Everhart-Thornle y su señal es amplificada y puede servir para modular algún tipo de dispositivo de visualización o grabación (como un tubo de rayos catódicos T.R.C) y de esta manera, obtener una imagen de la muestra.

En la figura 3.11 se muestra el esquema simplificado de un microscopio electrónico de

barrido. Estos pueden tener un factor de amplificación de hasta seis órdenes de magnitud, y permite obtener imágenes de objetos de tamaño nano métricos [32, 70].

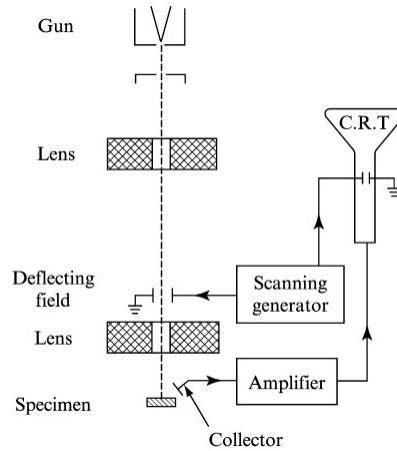


Figura 3.11: Esquema de un microscopio electrónico de barrido, adaptado de [70].

3.6. Calorimétrica diferencial de barrido (DSC)

Es una técnica que permite medir el flujo de calor diferencial entre una muestra de estudio y otra de referencia como función de la temperatura y el tiempo cuando ambas se encuentran en una atmósfera específica. Se utilizó el equipo de calorimetría diferencial de barrido (DSC Q100) de TA Instruments que se observa en la figura 3.12, para medir una muestra con un peso máximo de 5 mg que será depositada en una capsula de aluminio, la cual es llevada en el centro de la base del horno del equipo donde también se tendrá una capsula vacía que servirá como de referencia, así el horno deberá aumentar o disminuir su potencia para mantener una temperatura igual a la de la referencia. Este horno tiene la capacidad de enfriar hasta -90 C y calentar hasta 550 C con rampas desde 0.1 C/min hasta 50 C/min. Cuando se hace un barrido a una velocidad determinada dT/dt , la temperatura de la muestra aumenta o desciende linealmente y el flujo de calor es dado por:

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (3.9)$$

Donde H es el cambio de entalpía. Resulta así que el flujo de calor es proporcional a la velocidad de calentamiento (dT/dt) y a la capacidad calorífica ($C_p = dH/dT$), por lo que las

curvas del DSC se pueden representar en función de la capacidad calorífica. El procedimiento que se llevó a cabo para el estudio térmico de las membranas fue primero hacer un salto de temperatura de 30°C, después hacer una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a 100°C, luego una rampa de enfriamiento de 10 °C/min hasta llegar a -80°C y por último una rampa de 10 °C/min hasta 450 °C.

Se obtienen por DSC termogramas con los diferentes procesos térmicos, y en la figura 3.12 se puede observar la curva característica obtenida de las medidas de DSC [71].

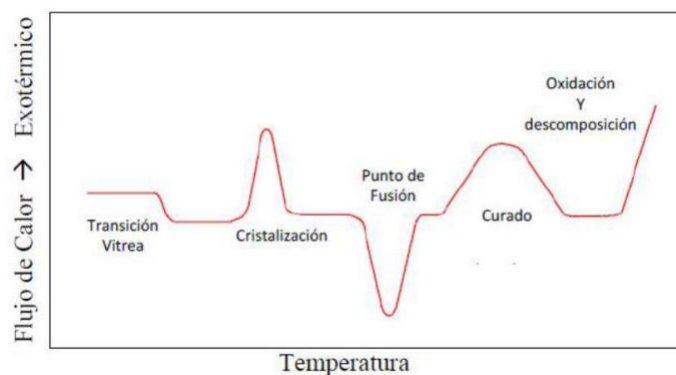


Figura 3.12: Curva característica de los diferentes procesos térmicos observados en medidas de DSC [71].

3.7. Preparación de Muestras

El proceso experimental necesario para lograr la fabricación de las muestras consistió en varias etapas, además se usaron varias técnicas como por ejemplo: una reacción de estado sólido con un tratamiento térmico, dos reacciones de estado sólido con dos tratamientos térmicos, melt spinning para fabricar las muestras en forma cintas, fundición en horno de arco o arc melting para fabricar muestras en forma bulk.

A continuación, se describirá con cierto detalle cada técnica utilizada y se hará un pequeño resumen del proceso realizado, el cual se hizo con los equipos, e instrumentos del grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de fase de la Universidad del Valle (G.M.T.F).

3.7.1. Proceso Experimental

Los materiales usados para la preparación de las diferentes muestras fueron polvos finos de hierro (Fe), estaño (Sn) e indio (In) con una pureza del 99.9 % Aldrich lab, en la tabla 3.1 se hace una descripción de cada una de las muestras realizadas en este trabajo. Para preparara las muestras se utilizó la estequiometria $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$. De acuerdo con esta estequiometria planteada y con el fin de determinar el peso de cada uno de los elementos (W_i) necesarios para realizar la mezcla de las muestras, se utilizó la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{yM_iC_i}{\sum_{j=1} M_jC_j} \quad (3.10)$$

Donde y es el peso total en gramos de la muestra (en este trabajo se hicieron muestras de aproximadamente 3.000 gm), C_i es la concentración deseada en porcentaje (%) del elemento i -ésimo, M_i es su peso atómico y la sumatoria corre en este caso hasta j , que representa el número de elementos que constituyen la muestra.

Tabla 3.1: Muestras realizadas es este trabajo de investigación.

Forma (Método de preparación)	$Fe_3Sn_{1-x}In_x$	$Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$
Polvos (1-RES)	$x= 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$	$x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.080$
Polvos (2-RES)	$x= 0.00, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$	
Cintas (Melt spinning)	$x= 0.00, 0.02, 0.08$	
Bulk (Arc melting)	$x= 0.00, 0.02, 0.08$	

Reacción de Estado Sólido (RES)

Las aleaciones con la estructura tipo $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ en “polvos” (ver tabla 3.1) se prepararon por reacción en estado sólido. Los polvos de Sn , Fe e In con pesos

apropiados se mezclaron y se homogeneizaron a mano en un mortero de ágata (ver figura 3.13) luego se compactaron en una probeta cilíndrica a una presión de 2000 *psi*, para formar pastilla de aproximadamente 13 *mm* de diámetro por 3 *mm* de ancho, de alrededor de 0.7 *gm* cada una de estas pastillas se introdujeron en unas ampollitas o pellet de cuarzo, luego se sellaron al vacío. Posterior a esto se hizo una primera cocción o tratamiento térmico a las muestras en el horno, las muestras se calentaron a una velocidad de 2 *K/min* hasta alcanzar una temperatura de 1080 *K* y se mantuvieron durante 2 días en esta temperatura, luego de este tiempo las muestras se templaron o se les realizó quenching en un recipiente que contenía agua con hielo, las pastillas se volvieron a moler a mano usando un mortero de ágata. Hasta este punto se obtiene las muestras que diremos que tienen una reacción de estado sólido con un tratamiento térmico (1-RES).

Si adicional al proceso anterior a las pastillas se les vuelve a encapsular en las ampollitas o pellets de cuarzo y luego de esto de nuevo son llevadas al horno y calentadas de a 1080 *K* con una rata de 275 *K/min*, y mantenidas a esta temperatura por durante otros 2 días y luego se temple o se les hace quenching en agua con hielo y por ultimo molidas a mano en el mortero de ágata se dice que las muestras tienen dos reacciones de estado sólido con dos tratamientos térmicos (2-RES).

Los procesos térmicos se hicieron teniendo en cuenta el diagrama de fase de la figura 2.7. Es decir las temperatura escogidas son las adecuadas para lograr la fases buscadas de Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 , esto de acuerdo a [18].

Algunas muestras se estropearon durante la fabricación, esto debido a procesos de oxidación o problemas técnicos. La cantidad final de muertas adecuadas fueron de 20, donde 14 son en forma de polvos; 9 con 1-RES y 5 con 2-RES, 3 en forma de cintas o realizadas bajo la metodología de melt spinning y 3 en forma de bulk o realizadas bajo la metodología de arc melting u horno de arco.

Muestras en forma de Cintas (Melt Spinning)

Melt spinning es una técnica utilizada para la asegurar una rápida solidificación de metales fundidos. La aleación generalmente se solidifica en la misma estructura del líquido, en un estado amorfo o altamente desordenado. El material resultante se conoce como vidrio metálico para el cual se pueden identificar la temperatura de transición vítrea y la temperatura de cristalización. Para los materiales cristalinos, el hilado por fusión o melt spinning puede eliminar la formación de fases desfavorables. Esta técnica se ha empleado durante más de



Figura 3.13: Esquema de la preparación de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ en forma de polvo con 1-RES y 2-RES.

30 años en la producción de aleaciones magnéticas amorfas blandas. Su uso en tecnología de imanes permanentes (IPs) representa un punto de partida de los métodos convencionales como la metalurgia de polvos. Un procedimiento típico para el hilado por fusión se explica en la figura 3.14. Un metal sólido se funde mediante bobinas de inducción (i) en un crisol y se empuja fuera del crisol por la presión del gas (P). Un chorro de la aleación fundida (A) se expulsa a continuación en una rueda de cobre enfriada por agua, que gira a gran velocidad. El líquido se solidifica a una velocidad de enfriamiento de hasta 10^6 °C/seg y da como resultado cintas que son expulsadas de la rueda. Dependiendo de la velocidad de la rueda, las condiciones de expulsión y la temperatura de fusión, el subenfriamiento sustancial por debajo de la temperatura de congelación de equilibrio, se logra una frecuencia muy alta de nucleación de cristales [29, 74].

En la producción de materiales magnéticos duros, esta técnica se utiliza para obtener cintas con finos granos monocristalinos uniformes. Para cristalizar las cintas y desarrollar H_c , es necesario recocer las cintas hiladas (melt-spun) por fusión o ajustar la velocidad de enfriamiento cambiando la velocidad de la rueda. Las cintas se trituran en polvos y luego se pueden conformar en imanes unidos a polímeros isotrópicos o se pueden compactar en caliente en imanes totalmente densos. Actualmente, la técnica de solidificación rápida se utiliza en la industria a gran escala para fabricar imanes con $(BH)_{\text{máx}}$ en el rango de 30–50 MGOe

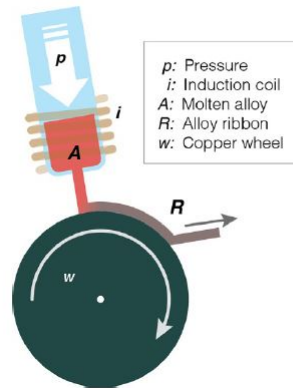


Figura 3.14: Diagrama del proceso de melt spinning. El metal (A) es fundido por la bobina de inducción (i) y empujado por la presión del gas (P), en un chorro a través de un pequeño orificio en el crisol sobre el rodillo giratorio, donde se enfría rápidamente para formar cintas amorfas. [74].

(240–400 kJ/m³). Desde la década de 1980, el método de hilado en fusión (melt-spinning) se convirtió en una de las técnicas más populares para preparar imanes duros de tierra raras a basados en hierro. En 1983, Hadjipanayis [75] utilizando hilado por fusión pudo obtener en $PrFeB(Si)$ con un H_c de 20 kOe (1592 kA/m) y $(BH)_{max}$ de 12MGOe (96 kJ/m³). Se obtuvieron resultados muy similares 1 año más tarde en las aleaciones de $Nd-Fe-B$ que se enfriaron rápidamente [76, 77]. La microestructura y las propiedades magnéticas de las cintas de $Nd-Fe-B$ hiladas por fusión son altamente sensibles a la velocidad de enfriamiento, y en un rango estrecho de velocidad de enfriamiento, por lo tanto H_c podría cambiar dramáticamente. Otros sistemas como $Sm-Co$ y $ThMn_{12}$ también se han sintetizado mediante melt spinning (rápida solidificación) [29, 78].

Muestras en forma de Bulk (Arc Melting)

Arc melting es un proceso de fusión para la producción de lingotes de metal con alta homogeneidad química y mecánica para aplicaciones exigentes [79]. El proceso fisión por arco ha revolucionado la industria de las técnicas metalúrgicas tradicionales de especialidad y ha hecho posible el uso de materiales increíblemente controlados en los campos biomédico, de aviación y aeroespacial (para ver un diagrama de este dispositivo diríjase a la figura 3.15). La fusión por horno de arco se utiliza con mayor frecuencia en aplicaciones de alto valor. Esencialmente es un paso de procesamiento adicional para mejorar la calidad del metal. Debido a que consume tiempo y costoso [80]. El uso de esta técnica sobre los métodos tradicionales



Figura 3.15: Diagrama del Horno de arco en donde se trabaja la técnica arc melting o fusión por arco [81].

presenta varias ventajas:

- La velocidad de solidificación del material fundido se puede ser controlada. Esto permite un alto grado de control sobre la microestructura, así como la capacidad de minimizar la segregación.
- Los gases disueltos en el metal líquido durante la fusión de metales en hornos abiertos, como nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, se consideran perjudiciales para la mayoría de los aceros y aleaciones. En condiciones de vacío, estos gases escapan del metal líquido a la cámara de vacío.
- Los elementos con alta presión de vapor, como el carbono, el azufre y el magnesio (frecuentemente contaminantes) disminuyen su concentración.
- Se eliminan la porosidad y la segregación.
- Ciertos metales y aleaciones, como el Ti , no pueden fundirse en hornos al aire libre

La aleación para someterse a fusión por horno de arco se forma en un cilindro típicamente mediante fusión por inducción al vacío. Este cilindro, denominado electrodo, se coloca en un gran crisol cerrado cilíndrico y se lleva a un vacío metalúrgico (0.001–0.1 mmHg o 0.1–13.3 Pa). En la parte inferior del crisol hay una pequeña cantidad de la aleación que se va a volver a fundir, a la que se acerca el electrodo superior antes de comenzar a fundir. Se utilizan

varios kilo amperes de corriente continua para iniciar un arco entre las dos piezas, y de allí se deriva una fusión continua. El crisol (típicamente hecho de cobre). Está rodeado por un flujo de agua que se utiliza para enfriar la masa fundida y controlar la velocidad de solidificación. Para evitar la formación de arcos entre el electrodo y las paredes laterales del crisol, el diámetro del crisol es mayor que el del electrodo. Como resultado, el electrodo debe bajarse a medida que la masa fundida lo consume. El control de la corriente, el agua de refrigeración y la separación del electrodo es esencial para el control efectivo del proceso y la producción de material libre de defectos. Idealmente, la velocidad de fusión se mantiene constante a lo largo del ciclo del proceso, pero la supervisión y el control del proceso de fusión del arco de vacío no es simple [82]. Esto se debe a que hay una transferencia de calor muy compleja que implica conducción, radiación, convección (dentro del metal líquido) y advección (causada por la Fuerza de Lorentz). Asegurar la consistencia del proceso de fusión en términos de la geometría de la piscina y la velocidad de fusión es fundamental para garantizar las mejores propiedades posibles de la aleación.

Todas las muestras o compuestos fueron estudiados e investigados por medio de difracción de rayos x, espectrometría Mössbauer y magnetometría de muestra vibrante para caracterizarlas magnética y estructuralmente. Un grupo de muestras fueron seleccionadas por presentar una mejor respuesta magnética y a estas muestras se les realizó Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Análisis Termogravimétrico (TGM) y medidas de Campo de Anisotropía, en el siguiente capítulo se discutirá estos resultados con profundidad y con detalle.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos por la caracterización realizada por Difracción de Rayos X (DRX), Espectrometría Mössbauer de Transmisión (EMT) y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM). Estas técnicas fueron aplicadas a las muestras obtenidas por: 1) una reacción de estado sólido (1-RES) y un tratamiento térmico (muestras en forma de polvo), 2) por dos reacción de estado sólido (2-RES) y dos tratamientos térmicos (muestras en forma de polvo), 3) la técnica melt spinning (muestras en forma de cintas) y 4) arc melting (muestras en forma de bulto o bulk).

Inicialmente se exponen y muestran las medidas y análisis obtenidos para las muestras realizadas por 1-RES, posterior a esto se discuten los resultados de las muestras obtenidas por melt spinning, se continúa con los resultados obtenidos por arc melting y se concluye con los resultados de las muestras obtenidas por 2-RES. Adicionalmente estas últimas muestras fueron seleccionadas por tener una mejor respuesta magnética y se les hizo una análisis de Campo de Anisotropía (Ha), Análisis Temogravimétrico (TGM) y Espectroscopia Electrónica de Barrido (SEM).

Para el refinamiento Rietveld de los patrones de difracción obtenidos por DRX se utilizó el programa *GSAS* [83], el ajuste de los espectros Mössbauer se realizó con los programa *Mosfit* 2016 [84] y *gnuplot* 5.2 [86], las imágenes producto del estudio SEM se analizaron con el programa *ImagenJ* [88].

Todos los datos obtenidos anteriores fueron organizados y graficados en *OrigenPro* 8 [88]. El Sistema de Unidades Gaussianas o Cegesimal (sistema CGS) y sistema de unidades Internacional (SI) [89] se usó para reportar los resultados VSM. Para reportar los parámetros

de red se usó la unidad de medida angstrom ($\text{\AA}$), para el tamaño de cristalito se usó el nanómetro (nm). También es importante mencionar que todas las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente ($300\text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$).

4.1. Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Preparadas por una Reacción de Estado Sólido (1-RES)

Difracción de Rayos X (1-RES)

En la figura 4.1 se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 , con un tratamiento térmico (reacción de estado sólido). En esta figura los números del 1 al 5 representan las cinco fases halladas en las muestras, la línea roja el ajuste teórico (Teo) y los puntos negros los datos experimentales (Exp). Para la muestra con $x = 0.00$ el refinamiento del patrón de difracción muestra que las reflexiones se produjeron sobre los planos característicos correspondientes a la fase mayoritaria Fe_3Sn cuya fracción en peso es 81.59%. Esta fase posee una estructura hexagonal (Fe_3Sn , hP8, $P6_3/mmc$, SG No. 194, $D0_{19}$, $Z=2$) como es propuesta por Hubertus Giefers y Malcolm Nicol [44]. También hubo reflexiones sobre los planos característicos correspondientes a la fase en menor cantidad $FeSn$, con fracción en peso 18.41%. El $FeSn$ tiene una estructura hexagonal ($CoSn$, hP6, $P6/mmm$, SG No. 191, B35, $Z = 3$) como ya se señaló en la referencia [44].

Para las muestras con dopaje $x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ los patrones de difracción de rayos X revelaron que además de Fe_3Sn , también están presentes las fases Fe_3Sn_2 (la cual posee una estructura romboédrica: hR10, R-3m, SG No. 166, ver tabla 2.1 y [53]), $FeSn$ (estructura hexagonal 2.1 y [54]), $In_{0.2}Sn_{0.8}$ (estructura hexagonal $P6/mmm$, prototipo $Hg_{0.1}Sn_{0.9}$, hP1 [91–93]) y $In_{1.5}Sn_{0.5}$ (estructura tetragonal SG. No. 139. $I4/mmm$ [94, 95]) en los productos finales o muestras finales (ver tabla 4.1).

En la tabla 4.1 se muestran los resultados del refinamiento Rietveld para las muestras mencionadas anteriormente. Allí se enlistan los parámetros de red (a y c), el tamaño de cristalito promedio en la dirección perpendicular $\phi_\perp$ y paralelos $\phi_\parallel$ a las reflexiones de los rayos X, la fracción en peso y la densidad teórica de cada una de las fases halladas en la respectiva muestra. Es importante mencionar que todos estos datos o parámetros son

extraídos del método de Rietveld [58]. Los parámetros de red y la densidad de nuestros análisis concuerdan con los valores reportados en otros trabajos, ver tabla 2.1 y capítulo 2; secciones 2.5, 2.6 y 2.7 o remitirse a los trabajos [43–45, 91–95].

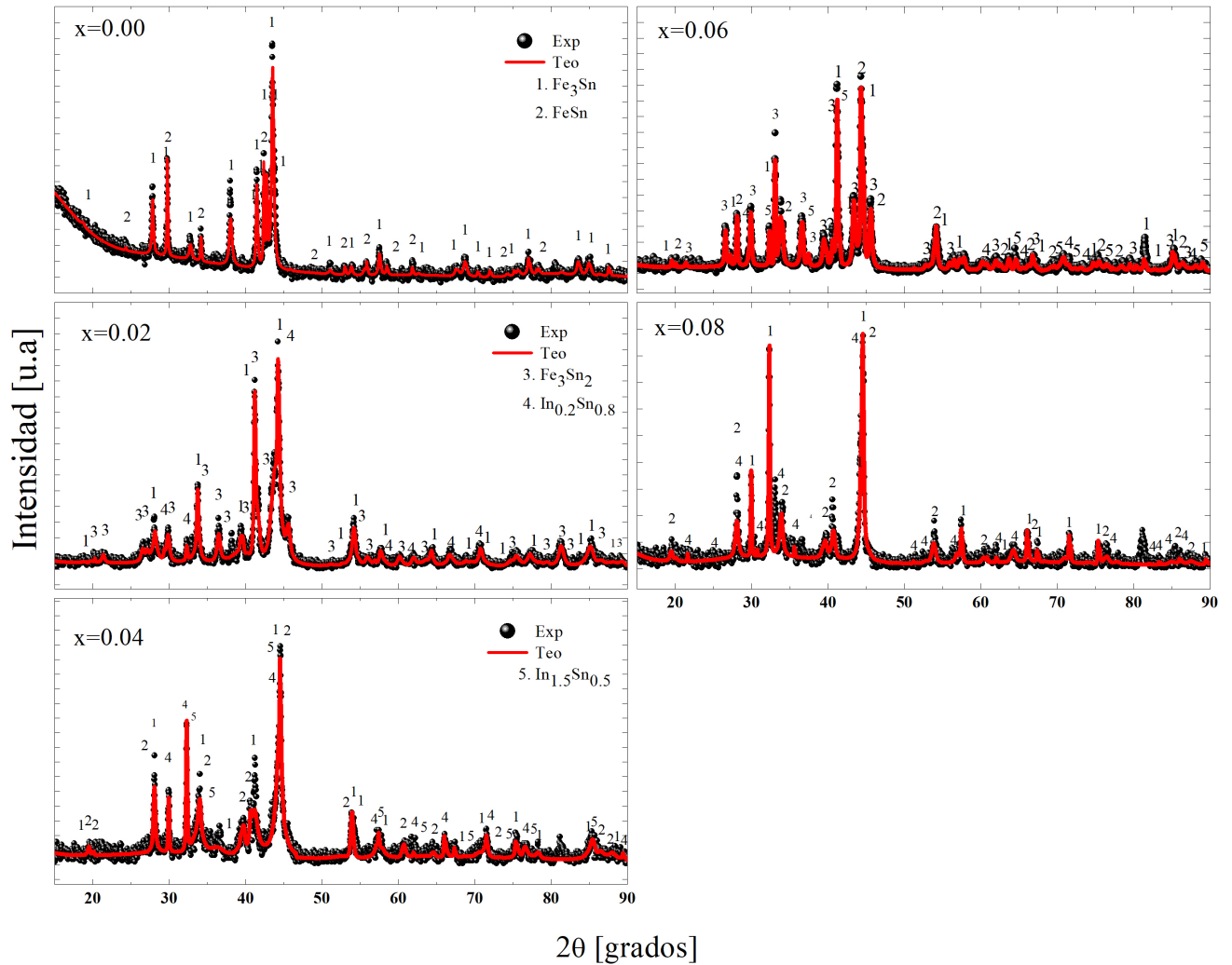


Figura 4.1: Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con Indio, $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 , preparadas por una reacciones de estado sólido (1-RES).

La figura 4.2 muestra como varía el peso en fracción wt % de cada fase hallada en las muestras, esto como función de la concentración de In , de esta curva se infiere que al aumentar

el dopaje de indio aumentan las fases: $FeSn$ y $In_{0.2}Sn_{0.8}$, mientras disminuyen la fase: Fe_3Sn . Las demás fases como; Fe_3Sn_2 y $In_{1.5}Sn_{0.5}$ no parecen seguir algún patrón aparente al aumentar el dopaje de In .

Tabla 4.1: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento o método Rietveld de los patrones de rayos X de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	Parámetros de red (Å)± 0.001	Tamaño de cristalito		Peso en fracción (wt %)	Densidad (g/cm ³) ± 0.001
			$\phi_{\perp}$ (nm)± 0.005	$\phi_{\parallel}$ (nm)± 0.005		
$x = 0.00$	Fe_3Sn	$a = 5.464, c = 4.356$	21.352	44.973	81.59	8.294
	$FeSn$	$a = 4.222, c = 5.244$	77.035	163.127	18.41	6.698
$x = 0.02$	Fe_3Sn	$a = 5.343, c = 4.386$	5.744	209.397	56.06	8.927
	Fe_3Sn_2	$a = 5.351, c = 19.819$	96.949	20.733	41.18	9.640
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.195, c = 3.035$	60.288	22.639	2.18	9.157
$x = 0.04$	Fe_3Sn	$a = 5.349, c = 4.406$	9.789	13.686	53.83	8.706
	$FeSn$	$a = 5.293, c = 4.452$	25.752	85.117	19.28	8.055
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.214, c = 2.999$	88.955	49.714	10.94	7.041
	$In_{1.5}Sn_{0.5}$	$a = 3.586, c = 4.189$	26.542	161.931	15.95	7.152
$x = 0.06$	Fe_3Sn	$a = 5.456, c = 4.369$	500.146	495.171	0.37	8.417
	$FeSn$	$a = 5.292, c = 4.462$	58.890	55.516	16.33	7.078
	Fe_3Sn_2	$a = 5.338, c = 19.807$	20.502	25.607	63.62	10.136
	$In_{1.5}Sn_{0.5}$	$a = 3.209, c = 3.029$	109.515	547.577	7.03	7.096
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.475, c = 4.364$	92.252	44.561	12.65	7.249
$x = 0.08$	Fe_3Sn	$a = 5.458, c = 4.361$	201.491	6.739	5.77	8.499
	$FeSn$	$a = 5.300, c = 4.450$	16.184	40.312	59.08	8.032
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.205, c = 2.995$	56.755	34.618	35.15	7.349

La figura 4.3 muestra cómo cambia los parámetros de red a y c en función de la concentración x de indio ($x = 0.00, 0.02, 0.04$ y 0.08), allí se observa que conforme aumenta el dopaje x de In en las muestras decrecen los parámetros mencionados.

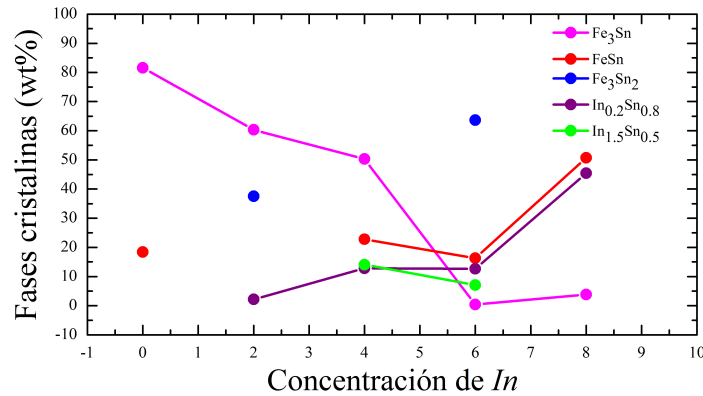


Figura 4.2: Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por una reacción de estado sólido, $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.

Espectrometría Mössbauer de Transmisión (1-RES)

Los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras de $Fe_3Sn_{(1-x)}In_x$ con 1-RES, se ajustaron con las fases ferromagnéticas: Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , $FeSn$ y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ (ver figura 4.2); es decir se utilizaron sextetos para ajustar las gráficas. En esta figura se ha representado con círculos sólidos grises los datos experimentales (Exp), la línea roja representa el ajuste teórico (Teo), la línea azul, verde, verde oscuro, naranja, negro y cian representan las contribuciones de los demás sitios o fases ferromagnéticas (ver recuadro inscrito en la figura 4.2).

La tabla 4.2 muestra los valores de los parámetros hiperfinos para las muestras, estos son: el desdoblamiento isómeroico I_s , el desplazamiento cuadrupolar Q_s , el campo hiperfino H_{hf} , el ancho de línea Γ y el porcentaje de área espectral (%). Cada conjunto de parámetros o valores corresponde a los sitios o sextetos asociados a las fases halladas en cada muestra. Estos valores fueron obtenidos del ajuste y fiteo de los espectros Mössbauer para las muestras estudiadas, usando el software *Mosfit* 2016.

Los parámetros fueron cotejados y comparados con los establecidos en la literatura y se concuerda en gran medida [17, 43] (ver tabla 2.1 y sección 2.5, 2.6, 2.7 y 2.8).

La figura 4.5 muestra cómo cambian las seis fases magnéticas halladas en cada una de las muestras, en esta gráfica se puede apreciar que el porcentaje de área espectral (%) de las fases: $Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$ y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$ aumenta, mientras que el de las fases; Fe_3Sn disminuye, las demás fases no siguen algún patrón recurrente.

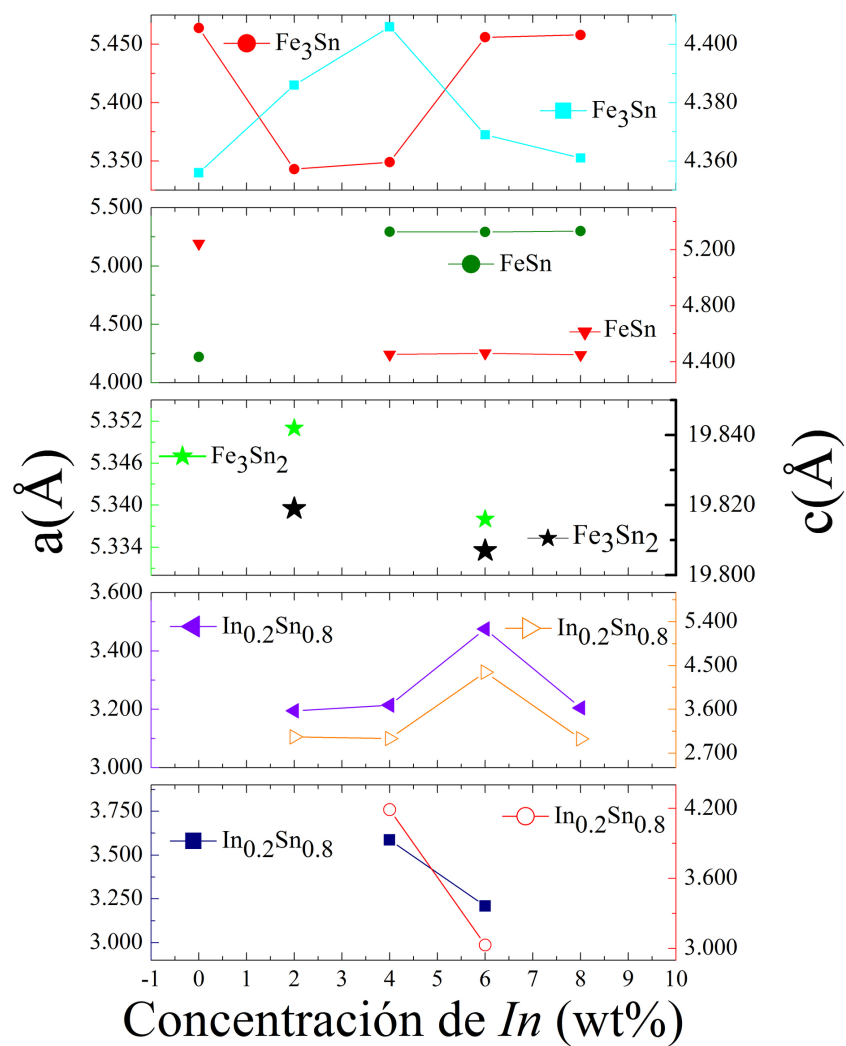


Figura 4.3: Parámetros de red de las muestras obtenidas por 1-RES; $\text{Fe}_3\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ Vs la concentración de indio.

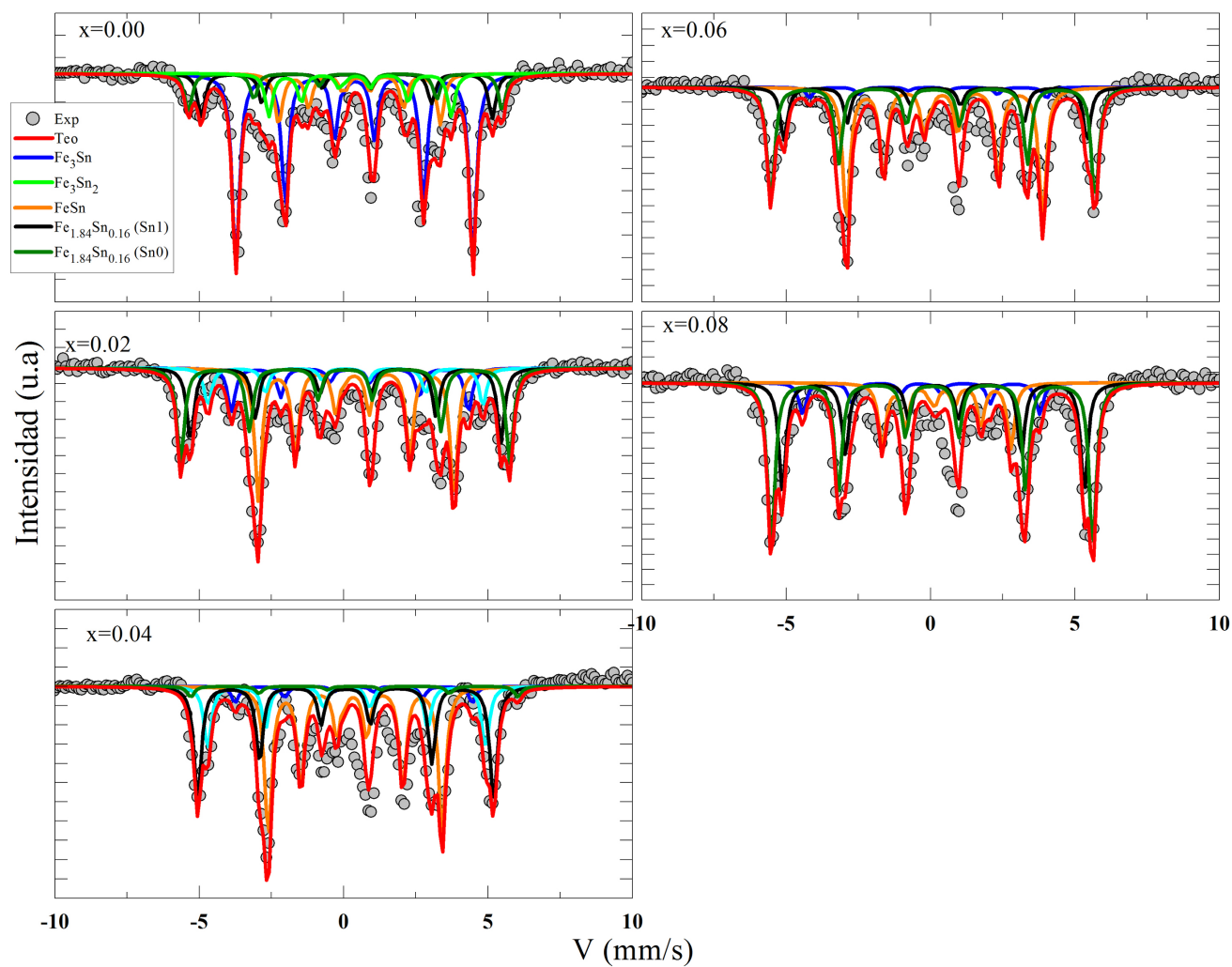


Figura 4.4: Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (donde $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08) preparadas por una reacciones de estado sólido. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.

Tabla 4.2: Valores del desdoblamiento isómeroico Is , el desplazamiento cuadrupolar Qs , el ancho de línea Γ , el campo hiperfino H_{hf} y el porcentaje de área espectral (%) obtenido de del fiteo de los espectros Mössbauer para las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ producidas por una reacción de estado sólido. Los valores de los desplazamientos de isómeros fueron referenciados par bcc- Fe a 300 K o 25°C.

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	Is (mm/s) ± 0.01	Qs (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	H_{hf} (Tesla) ± 0.1	Área (%) ± 0.01
$x = 0.00$	Fe_3Sn	0.31	0.00	0.30	25.2	52.30
	$FeSn$	0.52	0.12	0.30	17.1	13.75
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.28	0.00	0.30	31.0	12.14
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.09	0.00	0.30	33.9	10.28
	Fe_3Sn_2	0.51	0.19	0.30	19.5	11.53
$x = 0.02$	Fe_3Sn	0.28	0.13	0.30	25.2	11.57
	Fe_3Sn_2	0.39	0.12	0.30	20.7	34.52
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.09	0.00	0.30	33.9	24.65
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.30	0.00	0.30	32.5	19.45
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.07	0.00	0.30	29.3	9.80
$x = 0.04$	Fe_3Sn	0.29	0.13	0.30	25.2	7.31
	$FeSn$	0.37	0.10	0.30	17.5	41.18
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.11	0.00	0.30	33.5	6.36
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.09	0.00	0.30	31.5	27.77
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.13	0.00	0.30	2.96	17.39
$x = 0.06$	Fe_3Sn	0.25	0.12	0.30	25.2	5.24
	Fe_3Sn_2	0.44	0.13	0.30	20.8	42.14
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.10	0.00	0.30	34.6	36.00
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.18	0.00	0.30	32.3	16.62
$x = 0.08$	Fe_3Sn	0.30	0.14	0.30	25.2	5.79
	$FeSn$	0.52	0.12	0.30	13.5	18.55
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.12	0.00	0.30	34.3	45.17
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.07	0.00	0.30	32.2	30.49

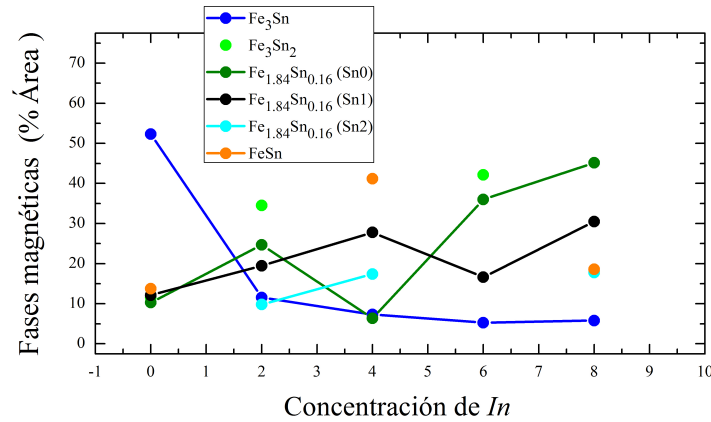


Figura 4.5: Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por una reacción de estado sólido Vs la concentración de indio.

Magnetometría de Muestra Vibrante (1-RES)

Los ciclos de histéresis tomados a temperatura ambiente para las muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con una reacción de estado sólido (1-RES) se muestran en la figura 4.6. Allí se ha graficado la magnetización (emu/g) en función del campo magnético aplicado (Teslas=T), el valor de campo magnético máximo aplicado es de 2.5 T.

En la tabla 4.3 se enlistan los valores magnéticos intrínsecos obtenidos para cada muestra. Estos parámetros fueron: la magnetización de saturación M_s , la magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_r . Recordemos la equivalencia entre los Sistemas de Unidades internacional (S.I.) y el Sistema de Unidades Cegesimal (CGS); $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y $1 \text{ T} = 10 \text{ kG} = 10000 \text{ G}$.

El valor de la magnetización correspondiente para la muestra con $x = 0.00$ es de 133.43 emu/g un poco mayor de lo que se reporta en la literatura [17] de 122 emu/g. Esto posiblemente se debe a que en esta muestra no solo se presenta la fase Fe_3Sn si no también otras fases según lo muestra los análisis anteriores de rayos X y Mössbauer. Las demás muestras con concentraciones $x = 0.02$, $x = 0.04$, $x = 0.06$ y $x = 0.08$ muestran un menor valor de M_s con respecto a la primera muestra, ver figura 4.3.

La figura 4.7 muestra cómo cambian los valores o parámetros M_r , M_s , H_c de cada una de las muestras en cuestión, allí se observa que conforme aumenta el dopaje de In en $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ cada uno de estos valores decrece monótonamente.

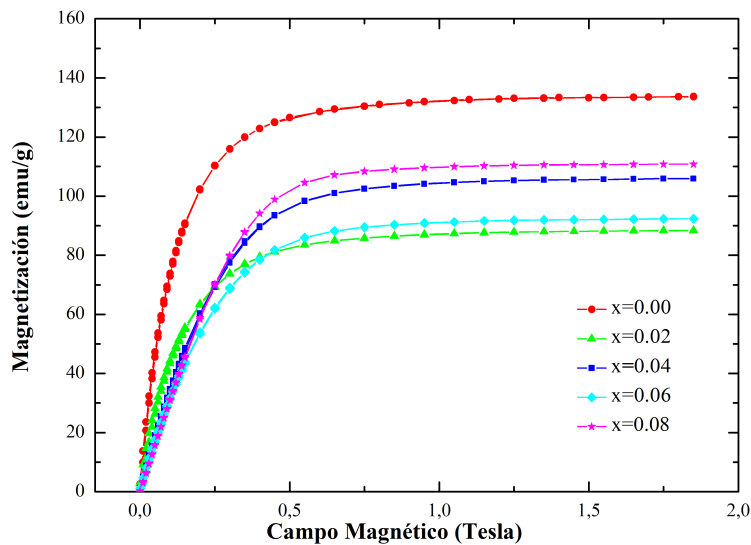


Figura 4.6: Ciclos de histéresis para los las muestras obtenidas por una reacción de estado sólido (1-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x= 0.00, 0.02, 0.06$ y 0.08 .

Tabla 4.3: Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis de la muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con una reacción de estado sólido.

Muestra	Ms	Mr	Hc	Mr/Ms
$Fe_3Sn_{1-x}In_x$	(emu/g)	(emu/g)	(Tesla)	
	± 0.05	± 0.05	± 0.003	± 0.002
$x = 0.00$	133.43	2.55	$5.1 \cdot 10^{-3}$	52.33
$x = 0.02$	88.37	2.78	$3.9 \cdot 10^{-4}$	31.79
$x = 0.04$	105.90	1.23	$4.2 \cdot 10^{-3}$	86.10
$x = 0.06$	92.34	1.15	$4.0 \cdot 10^{-3}$	80.27
$x = 0.08$	111.09	0.29	$1.5 \cdot 10^{-3}$	383.07

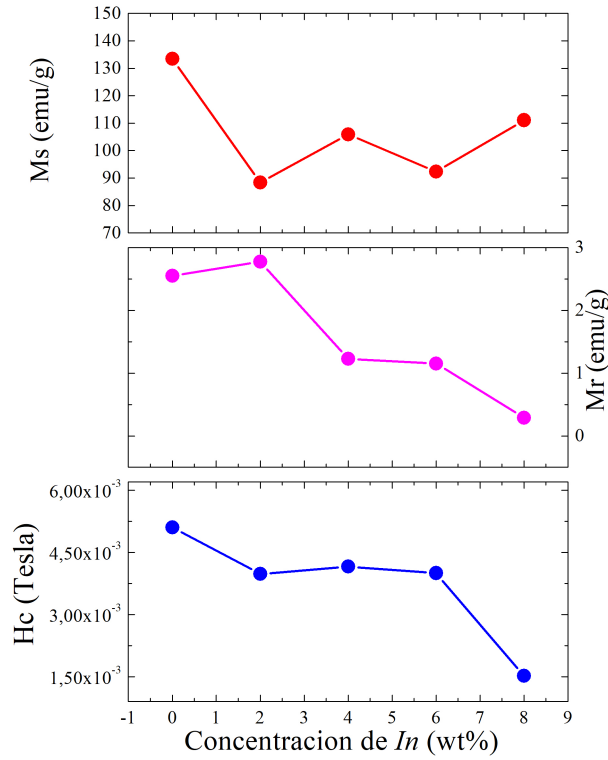


Figura 4.7: Parámetros magnéticos tales como M_s , M_r y H_c de las muestras obtenidas por una reacción de estado sólido (1-RES); $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.06, 0.04$ y 0.08 .

4.2. Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Preparadas por Melt Spinning

Difracción de Rayos X (Melt Spinning)

Los difractogramas de rayos X de las muestras obtenidas o realizadas por melt spinning (muestras en forma de cintas); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02$ y 0.08 son mostrados en la figura 4.8. Recordemos que en estas gráficas se denotan con los números del 1 al 5 a las fases presentes en cada una de las muestras, además notar que la línea roja es el ajuste teórico-Teo y los círculos sólidos negros son los datos experimentales-Exp. Para la muestra con $x = 0.00$ el refinamiento de los patrones de difracción mostro que las reflexiones se produjeron sobre los planos característicos correspondientes a la fase mayoritaria $FeSn$ con fracción en peso 82.27 %. Esta fase posee una estructura hexagonal ($CoSn$, hP6, $P6/mmm$, SG No. 191, B35,

$Z = 3$) como se propone en [44], las otras dos fases cristalinas que componen esta muestra son $FeSn_2$ con una fracción en peso del 18.41 %, que posee una estructura tetragonal (CuAl 2, $tI12$, $I4/mcm$, SG No. 140, C16, $Z = 4$) según lo establecido por Nial [44, 55] y Fe_3Sn con una fracción en peso del 13.65 %, con una estructura hexagonal (Ni_3Sn , hP8, $P6_3/mmc$, SG No. 194, D0 19, $Z = 2$) como se propone en [43, 44].

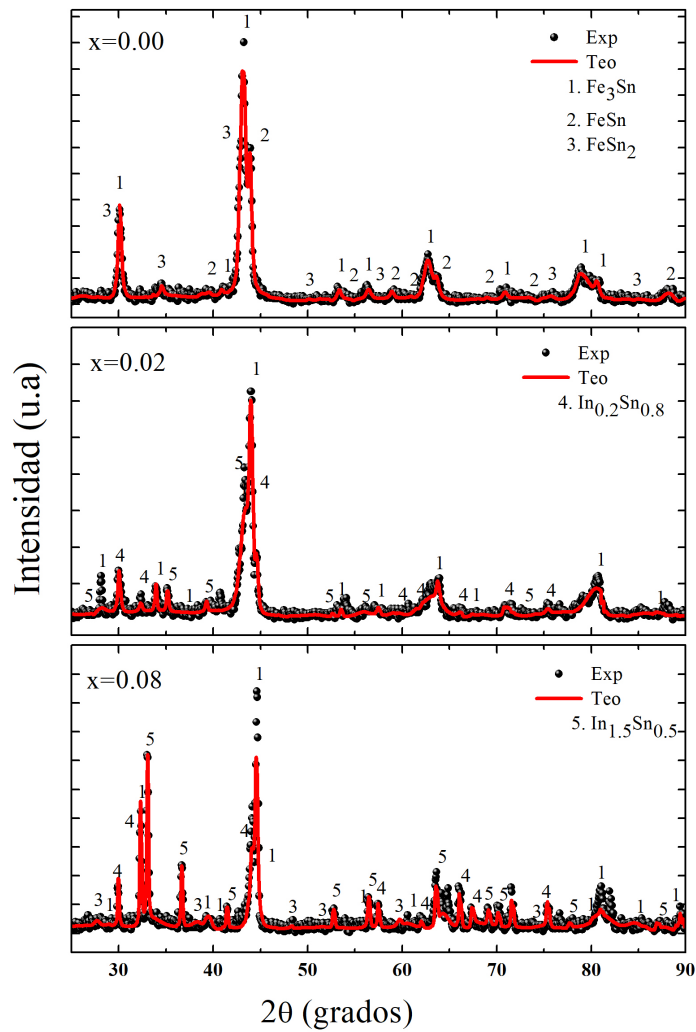


Figura 4.8: Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con indio; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con concentraciones $x=0.00$, 0.02 y 0.08 preparadas por el método melt spinning.

El refinamiento Rietveld de las dos muestras restantes con dopaje de indio $x = 0.02$ y

Tabla 4.4: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos X de las muestras realizadas por melt spinning; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x=0.00$, 0.02 y 0.08 .

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	Parámetros de red (Å)± 0.001	Tamaño de cristalito		Peso en fracción (wt %)	Densidad (g/cm ³) ± 0.001
			$\phi_{\perp}$ (nm)± 0.005	$\phi_{\parallel}$ (nm)± 0.005		
$x = 0.00$	Fe_3Sn	$a = 5.458, c = 4.361$	20.149	8.860	13.65	8.449
	$FeSn$	$a = 4.222, c = 5.244$	20.149	7.451	82.27	9.842
	$FeSn_2$	$a = 6.513, c = 5.295$	20.149	13.488	18.41	6.698
$x = 0.02$	Fe_3Sn	$a = 5.431, c = 4.134$	3.465	14.784	74.64	8.133
	$FeSn_2$	$a = 6.538, c = 5.302$	36.577	46.028	19.29	12.006
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.216, c = 2.993$	24.321	12.000	6.07	10.957
$x = 0.08$	Fe_3Sn	$a = 5.432, c = 4.134$	12.664	6.332	41.77	10.797
	$FeSn_2$	$a = 6.486, c = 7.049$	120.230	11.855	23.67	8.697
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.214, c = 2.998$	61.855	56.381	16.98	6.325
	$In_{1.5}Sn_{0.5}$	$a = 3.479, c = 4.368$	126.089	89.762	17.58	6.778

$x = 0.08$ mostraron que además poseer dos fases relacionadas con las aleaciones de $Fe-Sn$, también poseen las fases $In_{0.2}Sn_{0.8}$ [91–93] y $In_{1.5}Sn_{0.5}$ [94, 95]. Para una mejor descripción de estas fases remítase a las referencias ya mencionadas o a la tabla 4.4. Además la figura 4.9 tiene la información de como varía el peso en fracción (wt %) de cada fase hallada en las muestras, como función de la concentración de In . De esta curva se puede inferir que al aumentar el dopaje de indio aumentan las fases: $FeSn$ y $In_{0.2}Sn_{0.8}$, mientras disminuyen la fase: Fe_3Sn . Las demás fases como; Fe_3Sn_2 y $In_{1.5}Sn_{0.5}$ no parecen seguir algún patrón aparente al aumentar el dopaje de In .

En la tabla 4.4 se muestran los resultados del refinamiento Rietveld para las muestras mencionadas anteriormente. Allí se enlistan los parámetros de red (a y c), el tamaño de cristalito promedio en la dirección perpendicular $\phi_{\perp}$ y paralelos $\phi_{\parallel}$ a las reflexiones de los rayos X, la fracción en peso y la densidad teórica de cada una de las fases halladas en la respectiva muestra. Es importante mencionar que todos estos datos o parámetros son extraídos del método de Rietveld [58]. Los parámetro de red y la densidad de nuestros análisis concuerdan

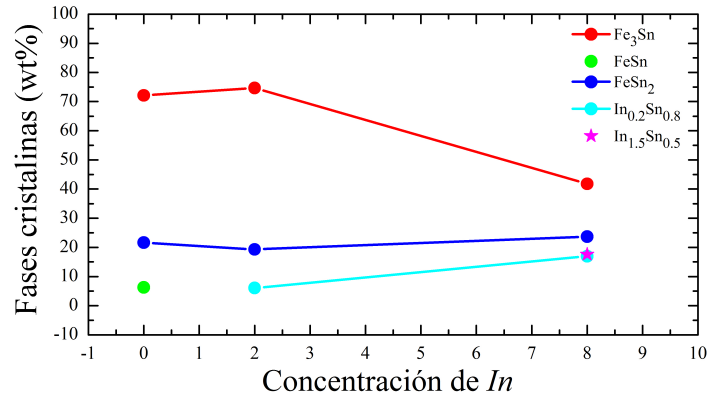


Figura 4.9: Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por el método melt spinning $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.

con los valores reportados en otros trabajos [43–45, 55, 91–95].

La figura 4.10 muestra cómo cambia los parámetros de red a y c en función de la concentración x de indio ($x = 0.00, 0.02$ y 0.08).

Espectrometría Mössbauer de Transmisión (Melt Spinning)

Los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras de $Fe_3Sn_{(1-x)}In_x$ elaboradas por el método melt spinning, se ajustaron con las fases ferromagnéticas: Fe_3Sn , $FeSn$, y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ (ver figura 4.11); esta vez también todas estas fases involucran sextetos. En esta figura se ha representado con círculos sólidos grises los datos experimentales (Exp), la línea roja representa el ajuste teórico (Teo), la línea azul, verde oscuro, naranja, negro y cian representan las contribuciones de los sitios o fases ferromagnéticas (ver recuadro inscrito en la figura 4.11). La tabla 4.5 muestra los valores de los parámetros hiperfinos para las muestras, estos son: el desdoblamiento isómero I_s , el desplazamiento cuadrupolar Q_s , el campo hiperfino H_{hf} , el ancho de línea Γ y el porcentaje de área espectral (%). Cada conjunto de parámetros o valores corresponde a los sitios o sextetos asociados a las fases halladas en cada muestra. Estos valores fueron obtenidos de del ajuste y fiteo de los espectros Mössbauer para las muestras estudiadas usando en software *Mosfit* 2016. Los parámetros fueron cotejados y comparados con los establecidos en la literatura y se concuerda en gran medida [17, 43]. La figura 4.12 muestra como cambian las cinco fases magnéticas halladas en cada una de las muestras, en esta gráfica se puede apreciar que el porcentaje de área espectral (%) de las

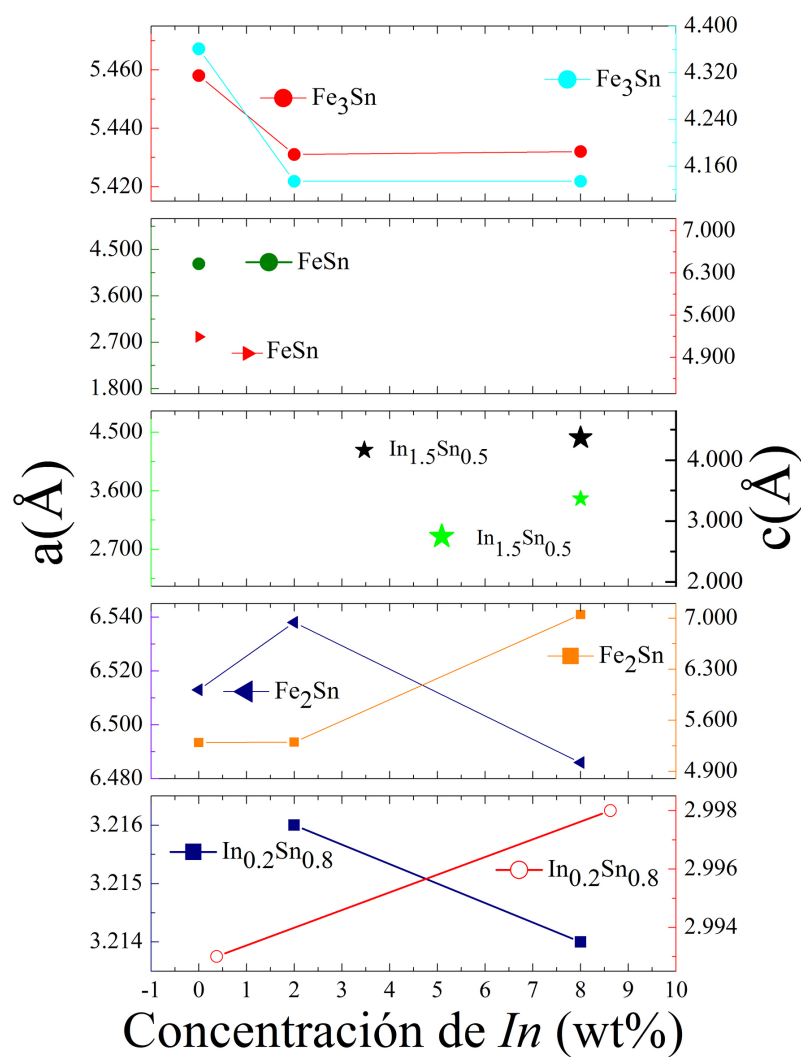


Figura 4.10: Parámetros de red de las muestras obtenidas por melt spinning; $\text{Fe}_3\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ Vs la concentración de indio.

fases: $Fe_{1.86}Sn_{0.16}$ (Sn0) y $Fe_{1.86}Sn_{0.16}$ (Sn1) aumenta, mientras que el de las fases; Fe_3Sn , $FeSn$ y $Fe_{1.86}Sn_{0.16}$ (Sn2) disminuye.

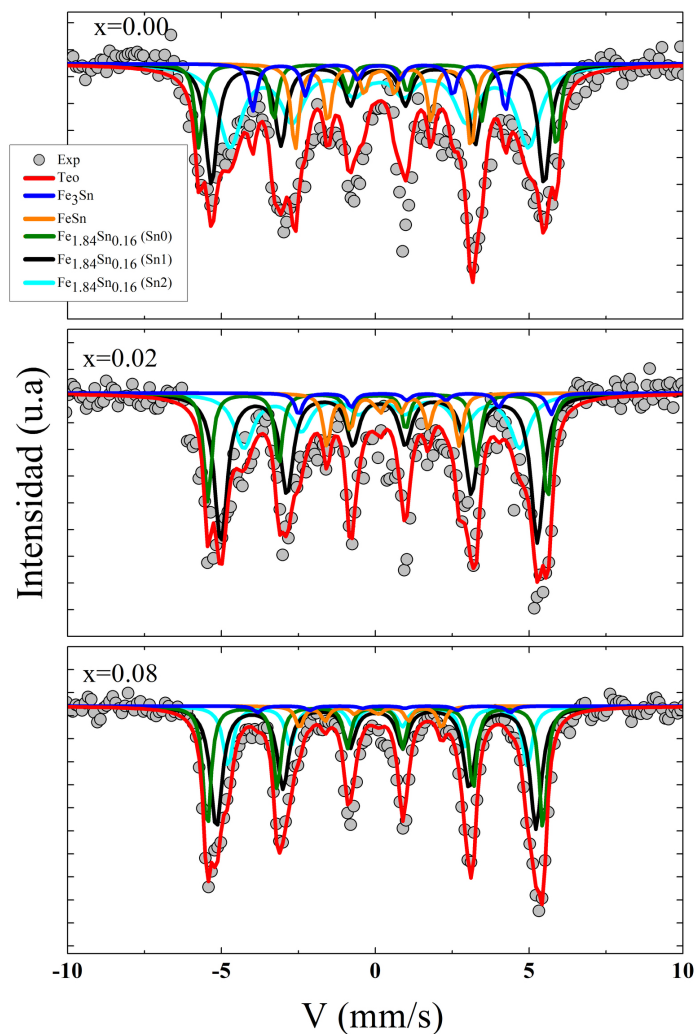


Figura 4.11: Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (con $x=0.00$, 0.02 y 0.08) preparadas por el método melt spinning. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.

Tabla 4.5: Valores del desdoblamiento isómero I_s , el desplazamiento cuadrupolar Q_s , el ancho de línea Γ , el campo hiperfino H_{hf} y el porcentaje de área espectral (%) obtenido de del fiteo de los espectros Mössbauer para las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ producidas por melt spinning. Los valores de los desplazamientos de isómeros fueron referenciados por bcc-Fe a 300 K o 25°C.

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	I_s (mm/s) ± 0.01	Q_s (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	H_{hf} (Tesla) ± 0.1	Área (%) ± 0.01
$x = 0.00$	Fe_3Sn	0.30	0.12	0.30	25.2	13.76
	$FeSn$	0.21	0.08	0.30	16.6	17.41
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.11	0.00	0.30	33.5	21.56
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.12	0.00	0.30	31.5	26.92
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.19	0.00	0.30	30.5	20.35
$x = 0.02$	Fe_3Sn	0.25	0.14	0.30	25.2	8.47
	$FeSn$	0.21	0.11	0.30	16.0	10.05
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.08	0.00	0.30	33.3	35.77
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.13	0.00	0.30	31.4	28.57
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.15	0.00	0.30	28.8	17.16
$x = 0.08$	Fe_3Sn	0.25	0.13	0.30	25.2	0.73
	$FeSn$	0.08	0.12	0.30	16.0	3.07
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.01	0.00	0.30	33.0	35.53
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.09	0.00	0.30	31.4	55.12
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.14	0.00	0.30	3.30	5.54

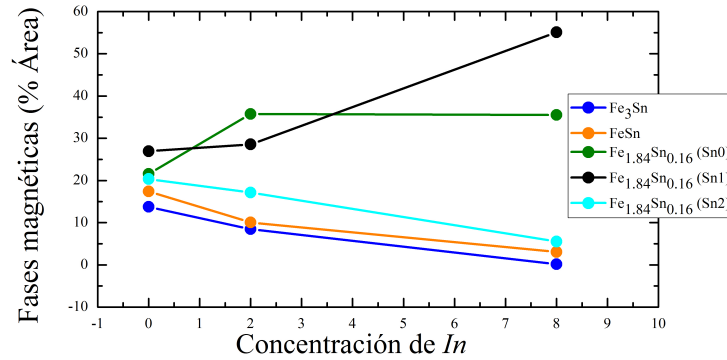


Figura 4.12: Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por el método melt spinning Vs la concentración de indio.

Magnetometría de Muestra vibrante (Melt Spinning)

Los ciclos de histéresis tomados a temperatura ambiente para las muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparados por melt spinning se muestran en la figura 4.13. Igual que en el caso anterior se ha graficado la magnetización (emu/g) en función del campo magnético aplicado, el valor de campo magnético máximo aplicado es también de 2.5 T.

En la tabla 4.3 se tienen los valores magnéticos intrínsecos obtenidos para cada muestra. Estos parámetros fueron: la magnetización de saturación M_s , la magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_r . La equivalencia entre los Sistemas de Unidades internacional (S.I.) y el Sistema de Unidades Cegesimal (CGS); $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y $1 \text{ T} = 10 \text{ kG} = 10000 \text{ G}$.

El valor de la magnetización saturación correspondiente para la muestra con $x = 0.08$ es de 134.98 emu/g , este valor es el mayor encontrado para las tres muestras de este tipo manufacturación. De nuevo la explicación de este valor elevado comparado con las muestras fabricadas por 1-RES y la reportada en la literatura [17] se puede atribuir a la riqueza de fases hayas en esta muestra según los análisis de rayos X y Mössbauer, además al dopaje de indio. (Ver tabla 4.6).

La figura 4.14 muestra cómo cambian los valores o parámetros M_r , M_s , H_c de cada una de las muestras antes mencionadas, allí se observa que conforme el aumenta el dopaje de In en $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ solo aumenta M_s la magnetización de saturación, mientras que M_r y H_r decrecen. Esta vez el dopaje de In si contribuye y optimiza una propiedad magnética intrínseca.

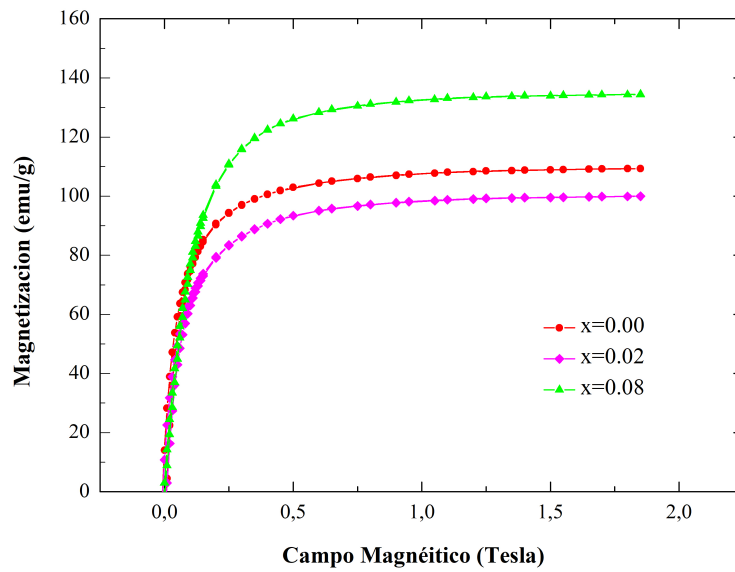


Figura 4.13: Ciclos de histéresis para las muestras obtenidas por la técnica melt spinning (en forma de cintas); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02$ y 0.08 .

Tabla 4.6: Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis de la muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ fabricadas por melt spinning.

Muestra	Ms	Mr	Hc	Mr/Ms
$Fe_3Sn_{1-x}In_x$	(emu/g)	(emu/g)	(Tesla)	
	± 0.05	± 0.05	± 0.003	± 0.002
$x = 0.00$	109.14	13.99	$7.6 \cdot 10^{-3}$	7.801
$x = 0.02$	100.02	10.79	$7.9 \cdot 10^{-4}$	9.270
$x = 0.08$	134.98	2.89	$2.5 \cdot 10^{-3}$	46.706

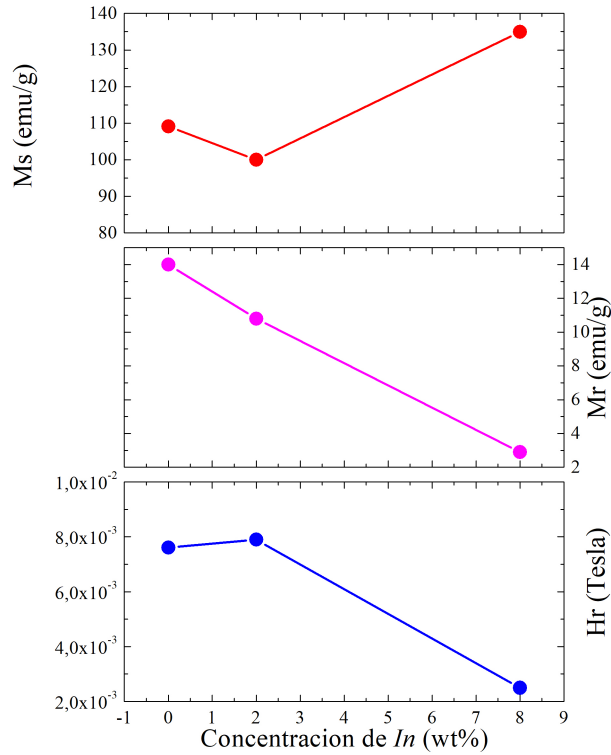


Figura 4.14: Parámetros magnéticos tales como M_s , M_r y H_c de las muestras obtenidas por melt spinning; $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.00, 0.02$, y 0.08 .

4.3. Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Preparadas por Arc Melting

Difracción de Rayos X (Arc Melting)

Los difractogramas de rayos X de las muestras fabricadas por la técnica o método arc melting (muestras en forma de bulk); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02$ y 0.08 se muestran en la figura 4.15. En esta gráfica como es de costumbre en este trabajo se han usado los números 1 al 7 para denotar que en cierta posición del difractograma están presentes los picos característicos de algunas fases, además igual que en los casos anteriores se ha representado el ajuste teórico-Teo con la línea roja y los círculos sólidos negros representan los datos experimentales-Exp.

El refinamiento de los patrones de difracción de la muestra con dopaje de Indio $x = 0.00$ mostró que las reflexiones se producen sobre los planos correspondientes a la fases Fe_3Sn ,

$FeSn_2$, $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ y una nueva fase que aparece por primera vez; $Sn_{0.85}$ (diríjase a la tabla 4.7).

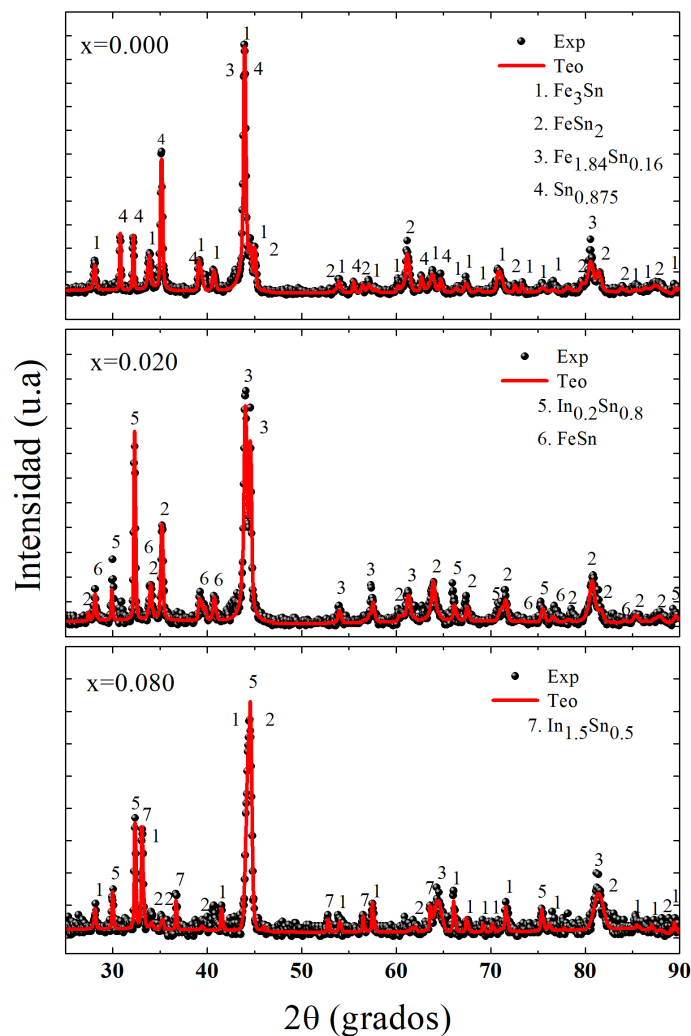


Figura 4.15: Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con indio; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con concentraciones $x=0.00$, 0.02 y 0.08 realizadas por el método Arc melting.

El refinamiento Rietveld de las muestras con dopaje de indio $x = 0.02$ y $x = 0.08$ mostraron que además de presentarse las fases relacionadas con las aleaciones de $Fe-Sn$ mencionadas en el párrafo anterior, también se presentan las fases $In_{0.2}Sn_{0.8}$ [91–93] y $In_{1.5}Sn_{0.5}$ [94, 95].

La tabla 4.7 muestran los resultados del refinamiento Rietveld para las muestras mencionadas anteriormente. Allí se enlistan los parámetros de red (a y c), el tamaño de cristalito promedio en la dirección perpendicular $\phi_{\perp}$ y paralelos $\phi_{\parallel}$ a las reflexiones de los rayos X, la fracción en peso y la densidad teórica de cada una de las fases halladas en la respectiva muestra. Los parámetro de red y la densidad de nuestros análisis concuerdan con los valores reportados en otros trabajos [43–45, 55, 91–95].

La figura 4.16 tiene la información de como varía el peso en fracción (wt %) de cada fase hallada en las muestras, como función de la concentración de In . De esta curva se puede concluir que al aumentar el dopaje de indio aumenta la fase $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$, mientras disminuyen las fases: Fe_3Sn , $FeSn_2$ y $In_{0.2}Sn_{0.8}$. Las fases como $Sn_{0.85}$ o $In_{1.5}Sn_{0.85}$ solo se presentan una vez en las muestras.

La figura 4.17 muestra cómo cambia los parámetros de red a y c en función de la concentración x de indio ($x = 0.00, 0.02$ y 0.08)

Tabla 4.7: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos X de las muestras realizadas por arc melting; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x=0.00, 0.02$ y 0.08 .

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	Parámetros de red (Å) ± 0.001	Tamaño de cristalito		Peso en fracción (wt %)	Densidad (g/cm ³) ± 0.001
			$\phi_{\perp}$ (nm) ± 0.005	$\phi_{\parallel}$ (nm) ± 0.005		
$x = 0.00$	Fe_3Sn	$a = 5.302, c = 4.453$	38.639	46.933	38.01	8.449
	$FeSn_2$	$a = 6.532, c = 5.305$	375.747	31.237	24.82	9.910
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}$	$a = 2.916$	10.999	8.999	30.01	7.480
	$Sn_{0.875}$	$a = 5.832, c = 3.180$	160.720	99.772	7.05	6.374
$x = 0.02$	$FeSn$	$a = 5.300, c = 4.499$	46.726	46.726	14.03	8.034
	$FeSn_2$	$a = 6.513, c = 5.295$	117.165	34.054	16.96	8.671
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}$	$a = 2.921$	19.183	11.196	51.57	7.442
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.205, c = 2.995$	95.539	68.912	17.44	7.349
$x = 0.08$	Fe_3Sn	$a = 5.442, c = 4.375$	251.290	81.065	6.77	6.152
	$FeSn_2$	$a = 6.518, c = 5.269$	249.466	11.736	2.42	8.701
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}$	$a = 2.904$	50.290	50.290	69.07	5.891
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.214, c = 2.998$	199.169	189.169	13.51	6.543
	$In_{1.5}Sn_{0.5}$	$a = 3.476, c = 4.364$	6.779	22.208	82.32	6.610

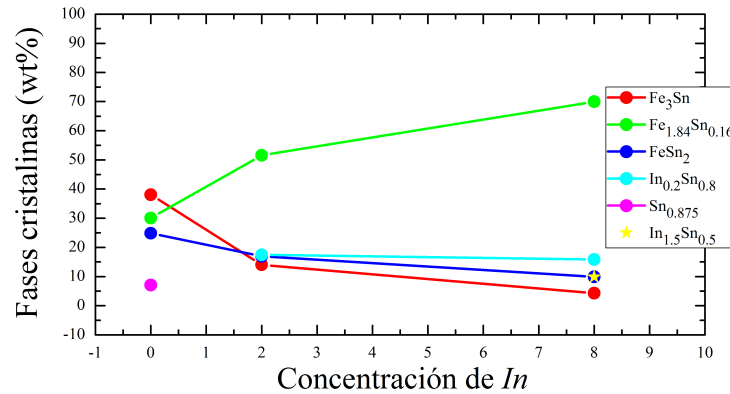


Figura 4.16: Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por el método arc melting $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.

Espectrometría Mössbauer de Transmisión (Arc Melting)

Los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras de $Fe_3Sn_{(1-x)}In_x$ elaboradas por el método arc melting, se ajustaron con las fases ferromagnéticas: Fe_3Sn , $FeSn$, y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ (ver figura 4.18); es decir se utilizaron sextetos como en los casos anteriores. En esta figura 4.18, se ha representado con círculos sólidos grises los datos experimentales (Exp), la línea roja representa el ajuste teórico (Teo), la línea azul, verde oscuro, naranja, y negra representan las contribuciones de los demás sitios o fases ferromagnéticas (ver recuadro inscrito en la figura).

La tabla 4.8 muestra los valores de los parámetros hiperfinos para las muestras, estos son: el desdoblamiento isómero Is , el desplazamiento cuadrupolar Qs , el campo hiperfino H_{hf} , el ancho de línea Γ y el porcentaje de área espectral (%). Cada conjunto de parámetros o valores corresponde a los sitios o sextetos asociados a las fases halladas en cada muestra. Estos valores fueron obtenidos de del ajuste y fiteo de los espectros Mössbauer para las muestras estudiadas usando en software *Mosfit* 2016. Los parámetros fueron cotejados y comparados con los establecidos en la literatura y se concuerda en gran medida [17, 43]. La figura 4.19 muestra como cambian las cinco fases magnéticas halladas en cada una de las muestras, en esta grafica se puede apreciar que el porcentaje de área (%) de la fase: $Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$ aumenta, mientras que el de las fases; $Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$, Fe_3Sn_2 y $FeSn$ disminuye, la fase $Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$ solo se presenta una sola vez.

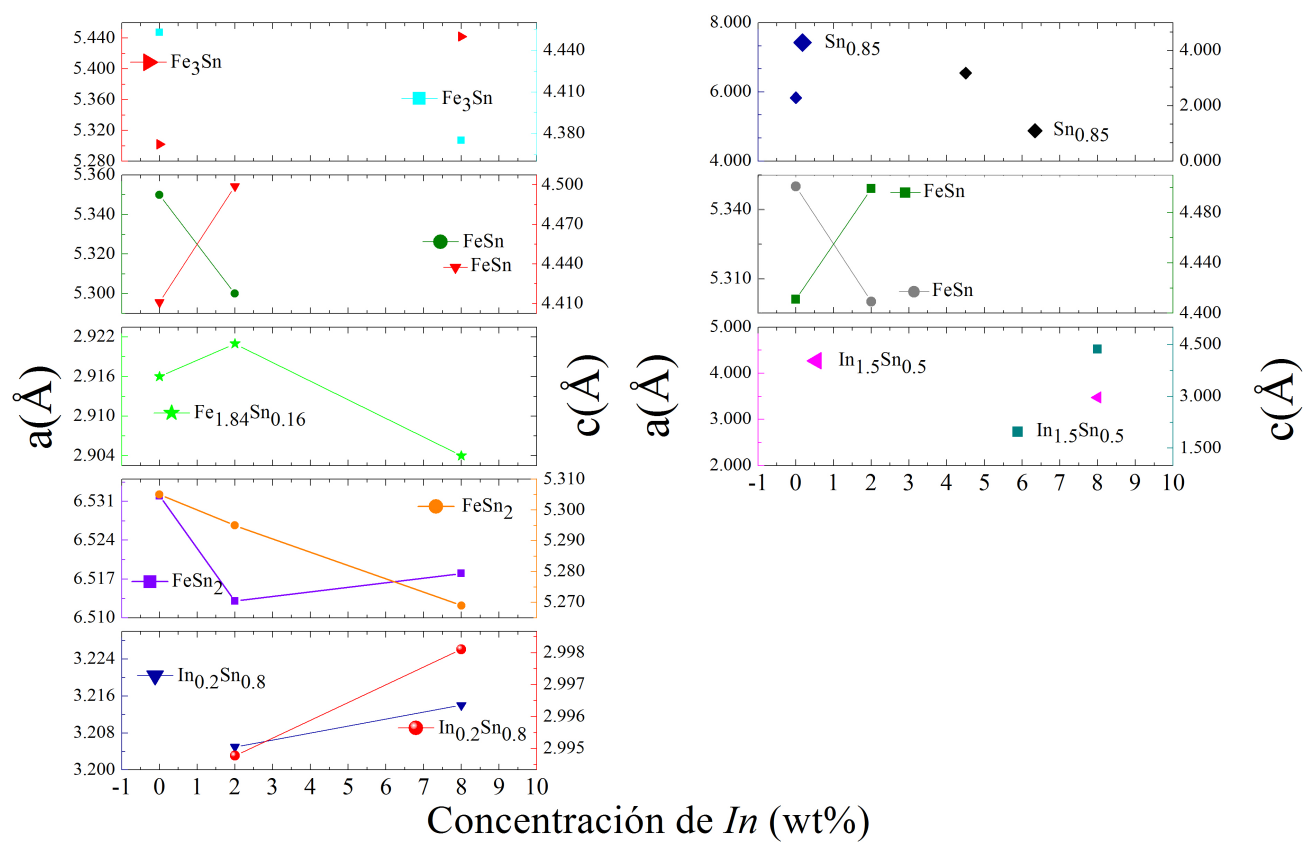


Figura 4.17: Parámetros de red de las muestras obtenidas por arc melting; $\text{Fe}_3\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x$ Vs la concentración de indio.

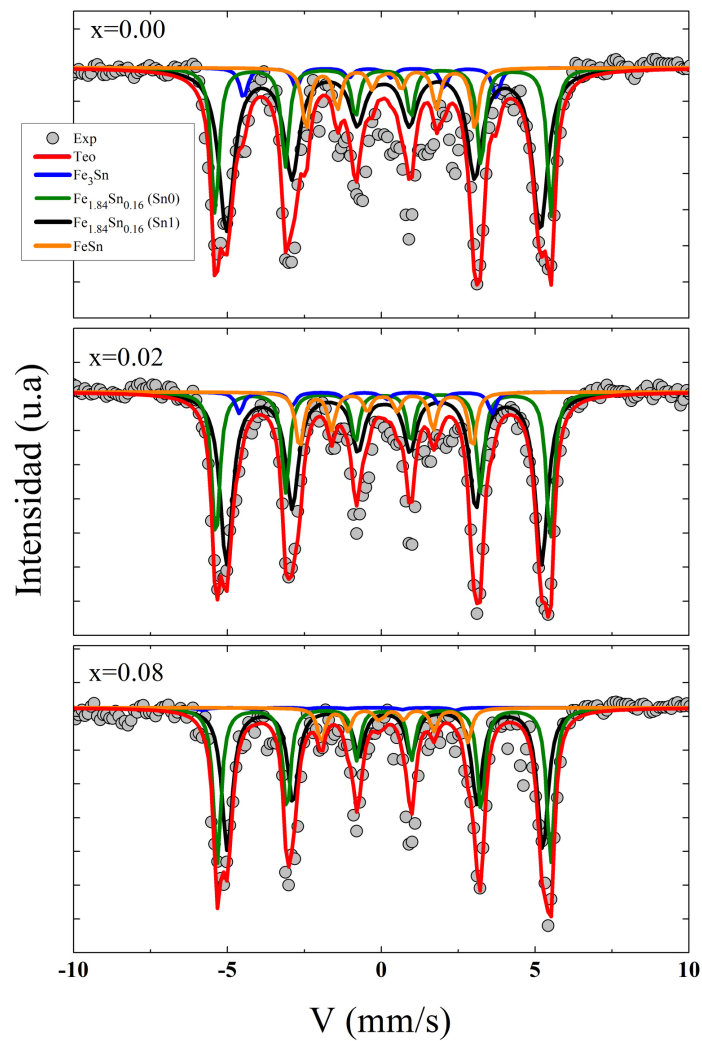


Figura 4.18: Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (con $x = 0.00, 0.02$ y 0.08) preparadas por el método arc melting. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.

Tabla 4.8: Valores del desdoblamiento isómero I_s , el desplazamiento cuadrupolar Q_s , el ancho de línea Γ , el campo hiperfino H_{hf} y el porcentaje de área espectral (%) obtenido de del fiteo de los espectros Mössbauer para las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ producidas por arc melting. Los valores de los desplazamientos de isómeros fueron referenciados par bcc- Fe a 300 K o 25°C.

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	I_s (mm/s) ± 0.01	Q_s (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	H_{hf} (Tesla) ± 0.1	Área (%) ± 0.01
$x = 0.00$	Fe_3Sn	0.30	0.12	0.30	25.2	4.88
	$FeSn$	0.43	0.12	0.30	16.0	37.19
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.07	0.00	0.30	33.4	14.65
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.11	0.00	0.30	30.9	43.29
$x = 0.02$	Fe_3Sn	0.25	0.14	0.30	25.2	2.98
	$FeSn$	0.40	0.11	0.30	16.0	9.17
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.09	0.00	0.30	33.4	31.86
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.12	0.00	0.30	31.4	55.99
$x = 0.08$	Fe_3Sn	0.33	0.13	0.30	25.2	5.62
	$FeSn$	0.41	0.12	0.30	16.0	5.34
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.09	0.00	0.30	33.3	39.16
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.13	0.00	0.30	31.6	49.87

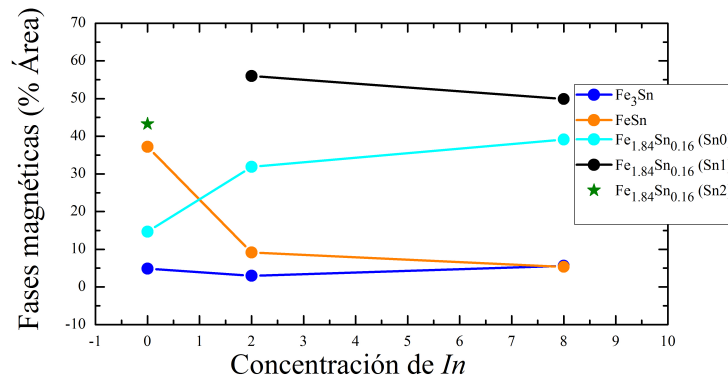


Figura 4.19: Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por arc melting Vs la concentración de indio.

Magnetometría de muestra Vibrante (Arc Melting)

Los ciclos de histéresis tomados a temperatura ambiente para las muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ manufacturadas o elaboradas por arc melting se muestran en la figura 4.20. Como ya es costumbre allí se ha graficado la magnetización (emu/g) en función del campo magnético aplicado T.

En la tabla 4.20 se en listan los valores magnéticos intrínsecos obtenidos para cada muestra. Al igual que en las gráficas VSM anteriores se tiene que la equivalencia entre los Sistemas de Unidades internacional (S.I.) y el Sistema de Unidades Cegesimal (CGS); $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y $1 \text{ T} = 10 \text{ kG} = 10000 \text{ G}$.

La figura 4.21 muestra cómo cambian los valores o parámetros M_r , M_s , H_c de las tres muestras estudiadas. Esta vez la muestra con un mayor valor de magnetización de saturación es la que tiene un dopaje de In $x=0.08$ con $M_s=100.54$ (ver tabla 4.9) emu/g, mientras que las demás muestras con $x=0.00$ y $x=0.02$ tienen valores muy similares. Los demás valores como M_r y H_c crecen conforme aumenta el dopaje de Indio.

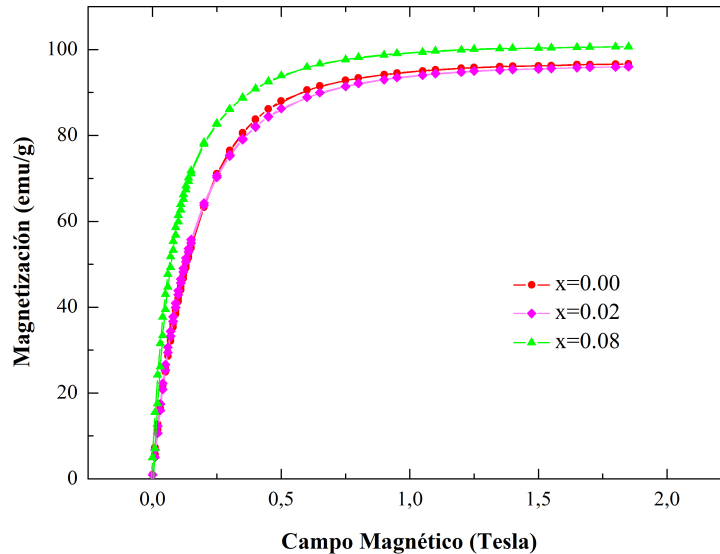


Figura 4.20: Ciclos de histéresis para las muestras obtenidas por el método arc melting; $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x=0.00$, 0.02 y 0.08 .

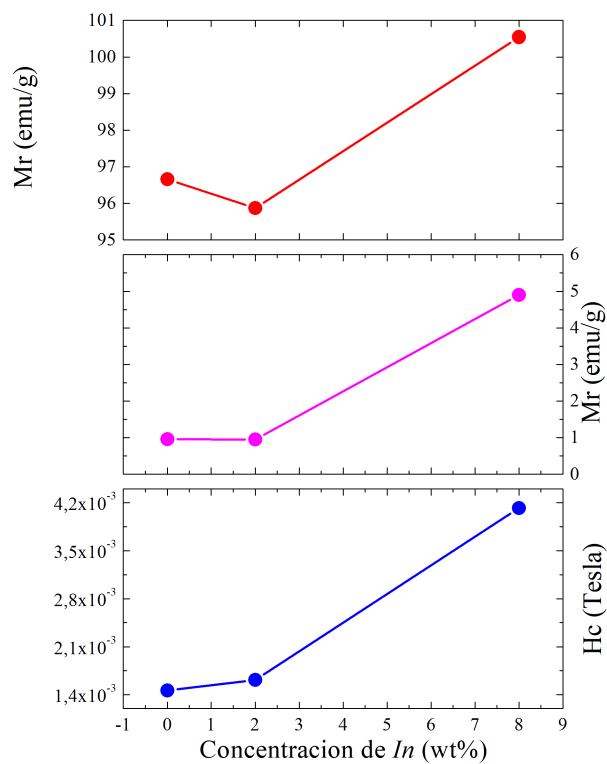


Figura 4.21: Parámetros magnéticos tales como M_s , M_r y H_c de las muestras obtenidas por arc melting; $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.00$, 0.02 , y 0.08 .

Tabla 4.9: Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis de la muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ fabricadas por arc melting.

Muestra	M_s	M_r	H_c	M_r/M_s
$Fe_3Sn_{1-x}In_x$	(emu/g)	(emu/g)	(Tesla)	
	± 0.05	± 0.05	± 0.003	± 0.002
$x = 0.00$	96.66	0.96	1.5×10^{-3}	7.801
$x = 0.02$	95.87	0.95	1.6×10^{-4}	9.270
$x = 0.08$	100.54	4.90	4.1×10^{-3}	46.706

4.4. Muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por dos Reacciones de Estado Sólido (2-RES)

Difracción de Rayos X (2-RES)

En la figura 4.22 se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 , con dos tratamientos térmicos (2 reacciones de estado sólido). Donde las esferas solidas negras representan los datos experimentales (Exp), la línea roja continúa representa el ajuste teórico (Teo), los números representan las fases cristalinas halladas en el refinamiento; 1. Fe_3Sn , 2. $FeSn$, 3. $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$, 4. Fe_2Sn , 5. $FeSn_2$ y 6. $In_{0.2}Sn_{0.8}$. Este método de preparación (2-RES) es muy adecuado y optimo con respecto a los anteriores pues por medio del ajuste Rietveld se encontró que la fase de Fe_3Sn presente en la muestra con $x = 0.00$ es aproximadamente 90 % fracción en peso de fase monocristalina, los parámetros de red y la densidad de esta fase concuerdan y corresponden a una estructura hexagonal típica de Fe_3Sn como se muestra en el capítulo 2 sección 2.6 [44]. Además esta muestra contiene 7.2 % en peso fracción de $FeSn$, 2.7 % en peso en fracción de $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ y 1.8 % en peso fracción de Fe_2Sn (ver tabla 4.10). Las demás muestras donde la concentración es $x = 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 presentan un porcentaje en peso menor de la fase Fe_3Sn y aumento de otras fases.

En la tabla 4.10 se muestran los resultados del refinamiento Rietveld para las muestras mencionadas anteriormente. En esta tabla como es costumbre se enlistan los parámetros de red (a y c), los tamaño de cristalito promedio en la dirección perpendicular $\phi_{\perp}$ y paralelo $\phi_{\parallel}$ a las reflexiones de los rayos X incidentes. También se encuentra la fracción en peso de cada una de las fases halladas en la respectiva muestra y la densidad de cada fase, es importante mencionar que todos estos datos o parámetros son extraídos del método o refinamiento Rietveld [58]. Algunos de estos datos para ciertas muestras no aparecen en la tabla 4.10 debido a que el método mismo no los proporciono.

Los parámetro de red y la densidad de nuestros análisis concuerdan con los valores reportados en otros trabajos [43–45, 56, 57, 91–95] y sección 2.8.

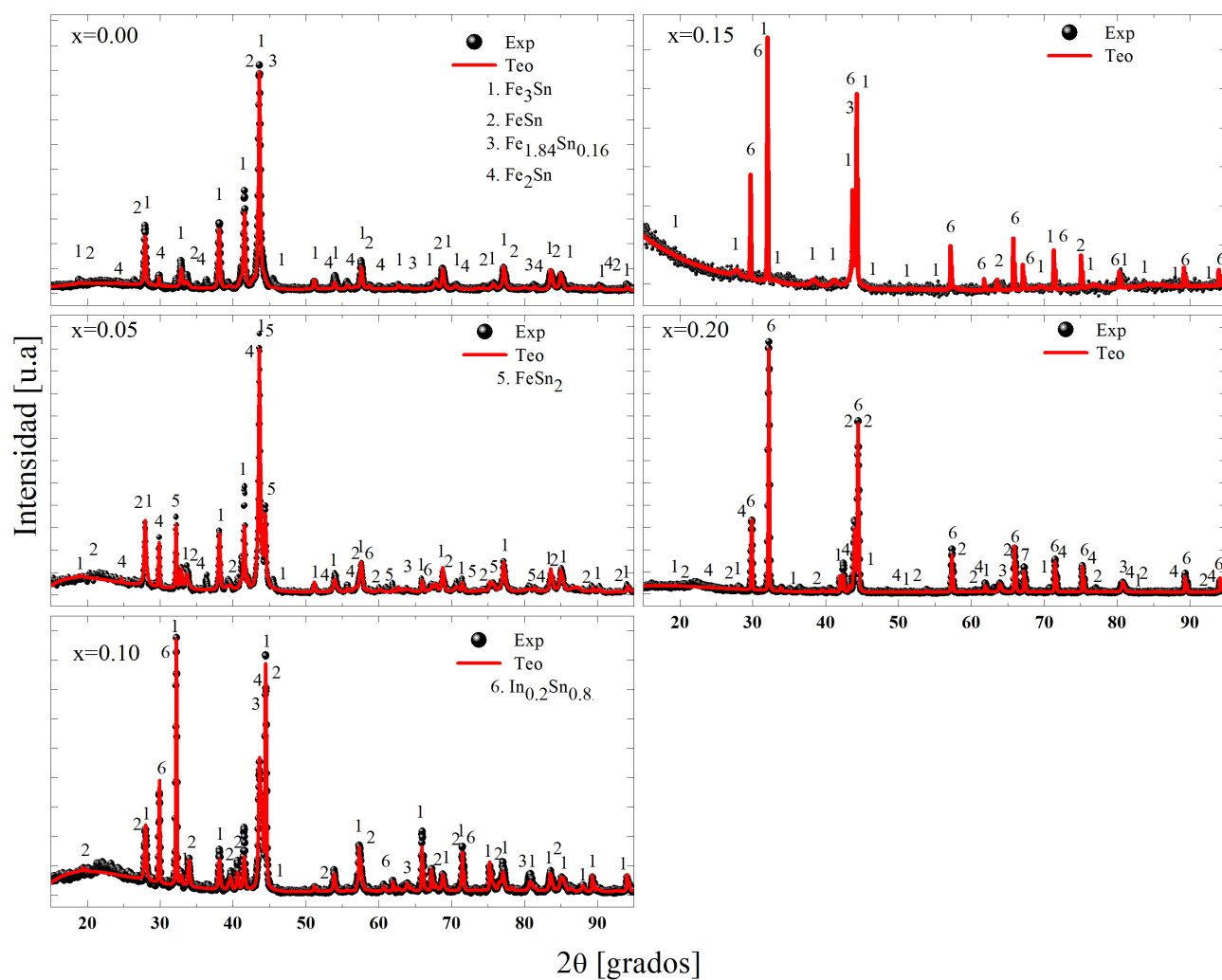


Figura 4.22: Difractogramas de rayos X de las muestras Fe_3Sn dopadas con indio, $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 , preparadas por dos reacciones de estado sólido (2-RES).

Tabla 4.10: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento Rietveld de los patrones de rayos X de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 .

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	Parámetros de red [Å] ± 0.001	Tamaño de cristalito		Peso en fracción (%)	Densidad (g/cm ³)
			$\phi_{\perp}$ [nm] ± 0.005	$\phi_{\parallel}$ [nm] ± 0.005		
$x = 0.00$	Fe_3Sn	$a = 5.464, c = 4.356$	43.878		88.23	8.45
	$FeSn$	$a = 5.350, c = 4.411$	15.052		7.19	7.95
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}$	$a = 2.915$	9.240	8.030	2.72	7.96
	Fe_2Sn	$a = 3.218, c = 2.999$			1.85	9.48
$x = 0.05$	Fe_3Sn	$a = 5.447, c = 4.352$	35.606	22.496	38.49	8.69
	$FeSn$	$a = 5.338, c = 4.406$	35.671	28.135	9.67	8.81
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}$	$a = 2.921$	144.086	11.287	4.93	7.44
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 2.998, c = 2.998$			4.85	7.28
	Fe_2Sn	$a = 4.179, c = 5.553$	43.867	42.915	42.07	16.13
$x = 0.10$	Fe_3Sn	$a = 5.466, c = 4.362$	42.517		31.61	8.42
	$FeSn$	$a = 5.294, c = 4.449$	46.907		15.69	8.05
	$Fe_{1.86}Sn_{0.16}$	$a = 2.915$	29.969		25.48	8.16
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.218, c = 2.999$	233.435		27.22	7.28
$x = 0.15$	Fe_3Sn	$a = 5.386, c = 4.386$	10.150	12.180	57.52	8.48
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}$	$a = 2.924$	49.900	273.030	10.42	7.34
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.218, c = 2.999$	49.906	273.040	32.05	7.28
$x = 0.20$	Fe_3Sn	$a = 5.438, c = 4.333$	293.820		1.17	8.57
	$FeSn$	$a = 5.293, c = 4.453$	60.832		3.08	8.05
	Fe_2Sn	$a = 4.212, c = 5.232$	193.969		36.27	9.52
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}$	$c = 2.998$	43.975		27.59	8.15
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 4.222, c = 5.244$	318.670		31.89	7.29

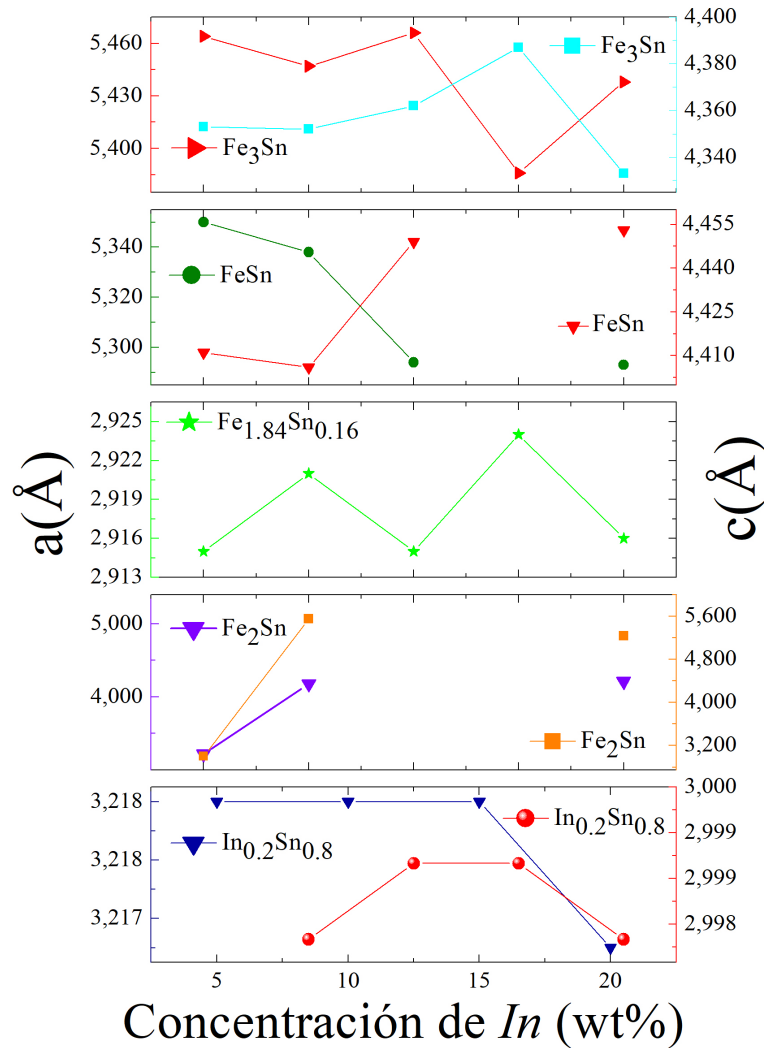


Figura 4.23: Parámetros de red de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.

La figura 4.24 muestra como varía el peso en fracción de cada fase hallada en las cinco muestras como función de la concentración x de In , de esta curva se infiere que al aumentar el dopaje de indio aumenta la fase $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ y disminuye la fase Fe_3Sn presentes en las muestras, las demás fases no presentan o siguen algún patrón lógico. La figura 4.23 muestra cómo cambia los parámetros de red a y c de las fases halladas en las cinco muestras en función de la concentración x de indio ($x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.08), aquí se observa que conforme aumenta el dopaje x de In en las muestras, estas gráficas tampoco siguen algún patrón o cambian de forma creciente o decreciente.

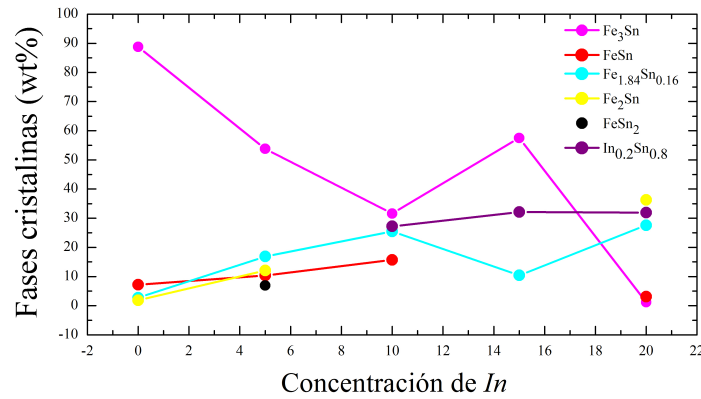


Figura 4.24: Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por dos reacciones de estado sólido $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.

Espectrometría Mössbauer de Transmisión (2-RES)

Los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras de $Fe_3Sn_{(1-x)}In_x$ con 2-RES, se ajustaron con las fases ferromagnéticas: Fe_3Sn_2 , $FeSn_2$, $FeSn$ y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ (para los sitios $Sn0$, $Sn1$ y $Sn2$; diríjase a [17, 43] o sección 2.8), ver figura 4.25. Es decir se utilizaron sextetos. Algunas de estas fases corresponden a los mismos sitios cristalográficos hallados por difracción de rayos X.

En la figura 4.25 se muestran los espectros Mössbauer característicos de las cinco muestras. En esta figura se ha representado con círculos sólidos grises los datos experimentales (Exp), la línea roja representa el ajuste teórico (Teo), la línea azul, verde, verde oscuro, cían, negra y naranja representan las contribuciones de los demás sitios o fases ferromagnéticas (ver leyenda inscrita en la figura).

Los valores para los parámetros hiperfinos son mostrados en la tabla 4.11, allí se encuentran enlistados el cambio isomérico o isomer shift Is , desdoblamiento cuadrupolar Qs , ancho de línea Γ , Campo Hiperfino H_{hf} y porcentaje de área espectral %. Estos valores están dentro de lo aceptado según [17].

La figura 4.26 muestra cómo cambian las seis fases magnéticas halladas en cada una de las muestras, en esta gráfica se puede apreciar que el porcentaje de área espectral (%) de las fases: $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ ($Sn0$) y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ ($Sn1$) aumenta, mientras que el de las fases; Fe_3Sn disminuye, las demás fases como $FeSn$, $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ ($Sn2$) y Fe_3Sn_2 no siguen algún patrón recurrente.

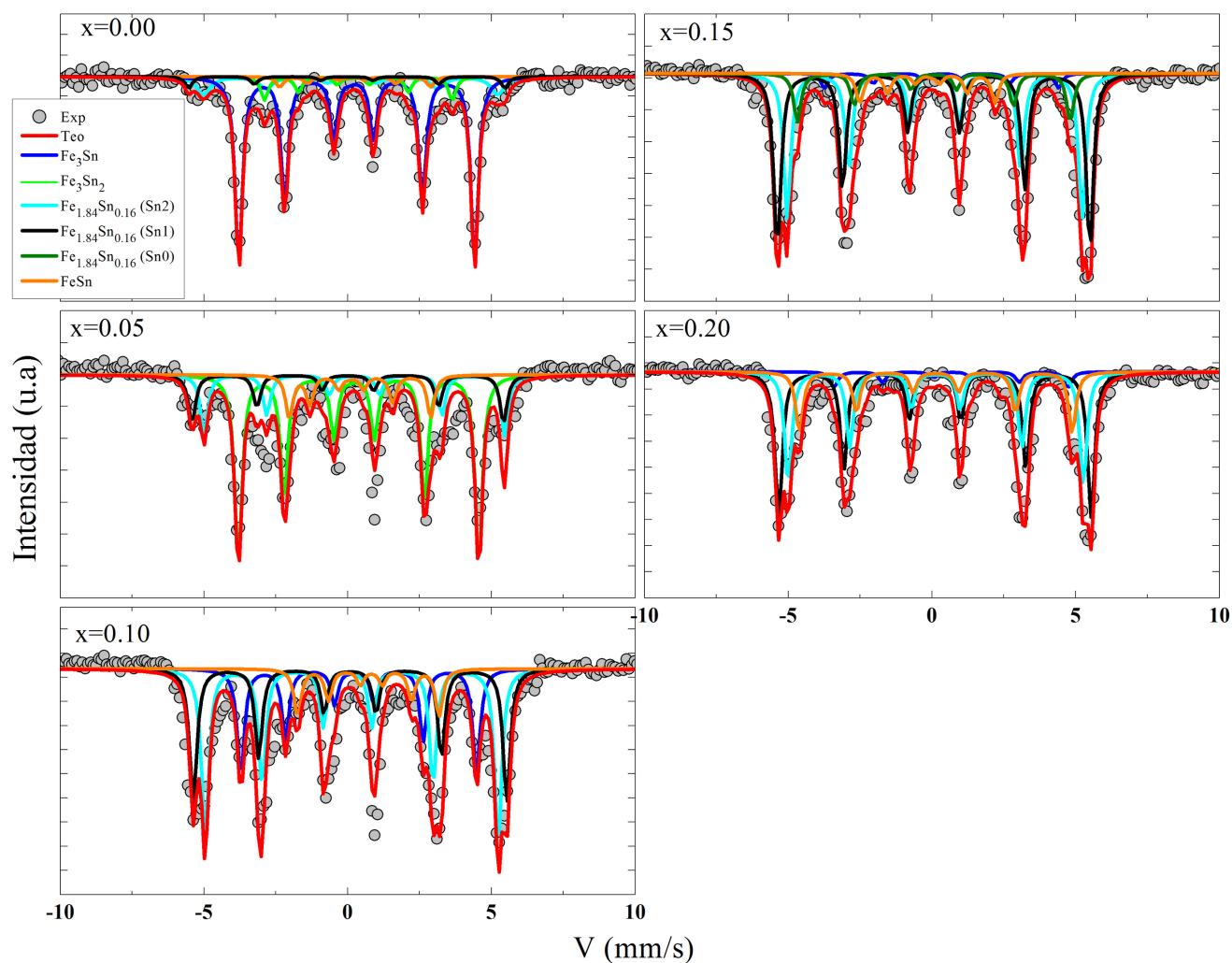


Figura 4.25: Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (donde $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) preparadas por dos reacciones de estado sólido. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.

Tabla 4.11: Valores del desdoblamiento isomérico Is , el desplazamiento cuadrupolar Qs , el ancho de línea medio Γ y el campo hiperfino H_{hf} obtenidos del ajuste de los espectros de Mössbauer de las muestras estudiadas. Los valores de los desplazamientos o cambios isómeros se referían a bcc-Fe a 295 K.

Muestra	Fases	Is (mm/s) ± 0.01	Qs (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	H_{hf} (Tesla) ± 0.1	Área (%)
$Fe_3Sn_{1-x}In_x$						
$x = 0.00$	Fe_3Sn	0.31	0.11	0.30	25.2	73.26
	$FeSn$	0.25	0.12	0.30	16.0	4.73
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.19	0.00	0.30	31.5	8.59
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.07	0.00	0.30	33.9	4.88
	Fe_3Sn_2	0.32	0.00	0.30	20.0	8.53
$x = 0.05$	Fe_3Sn	0.33	0.12	0.30	25.7	55.91
	$FeSn$	0.19	0.11	0.30	16.0	12.47
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.23	0.00	0.30	32.2	17.20
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.02	0.00	0.30	33.4	14.41
$x = 0.10$	Fe_3Sn	0.32	0.13	0.30	25.0	22.40
	$FeSn$	0.25	0.10	0.30	16.0	9.23
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.11	0.00	0.30	31.4	37.47
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.08	0.00	0.30	33.6	30.89
$x = 0.15$	Fe_3Sn	0.32	0.15	0.30	25.0	3.92
	$FeSn$	0.11	0.10	0.30	17.0	7.32
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.05	0.00	0.30	33.5	42.88
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.01	0.00	0.30	31.6	34.93
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.14	0.00	0.30	29.2	10.94
$x = 0.20$	Fe_3Sn	0.30	0.18	0.30	25.0	7.56
	$FeSn$	0.05	0.20	0.30	15.8	6.82
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn0)$	0.09	0.00	0.30	33.5	41.73
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn1)$	0.12	0.00	0.30	31.6	28.84
	$Fe_{1.84}Sn_{0.16}(Sn2)$	0.14	0.00	0.30	30.0	15.04

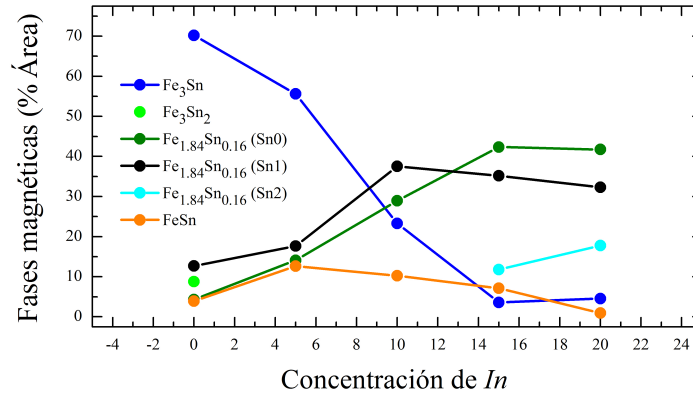


Figura 4.26: Porcentaje de área espectral de las fases magnéticas halladas en las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por dos reacciones de estado sólido Vs la concentración de indio.

Magnetometría de Muestra Vibrante VSM (2-RES)

Los ciclos de histéresis tomados a temperatura ambiente para las muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con dos reacciones de estado sólido (2-RES) se muestran en la figura 4.27. Allí se ha graficado la magnetización (emu/g) en función del campo magnético aplicado (Teslas=T), el valor de campo magnético máximo aplicado es de 2.5 T.

En la tabla 4.12 se en listan los valores magnéticos intrínsecos obtenidos para cada muestra. Estos parámetros fueron: la magnetización de saturación M_s , la magnetización remanente M_r y el campo coercitivo H_r . Recordemos la equivalencia entre los Sistemas de Unidades internacional (S.I.) y el Sistema de Unidades Cegesimal (CGS); $1 \text{ emu/g} = 1 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y $1 \text{ T} = 10 \text{ kG} = 10000 \text{ G}$.

El valor de la magnetización correspondiente para la muestra con $x = 0.00$ es de 133.43 emu/g; un poco mayor de lo que se reporta en la literatura [17] de 122 emu/g. Esto posiblemente se debe a que en esta muestra no solo se presenta la fase Fe_3Sn si no también otras fases según lo muestra los análisis anteriores de rayos X 4.10 y Mössbauer 4.11, estas fases de alguna manera aumentan densidad de momentos dipolares magnéticos. Las demás muestras con concentraciones; $x = 0.05$, $x = 0.10$, $x = 0.15$ y $x = 0.20$ muestran una menor valor de M_s con respecto a la primer muestra, ver figura 4.12.

La figura 4.28 muestra cómo cambian los valores o parámetros M_r , M_s , H_c de cada una de las muestras en cuestión, allí se observa que conforme el aumenta el dopaje de In en $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ cada uno de estos valores decrece.

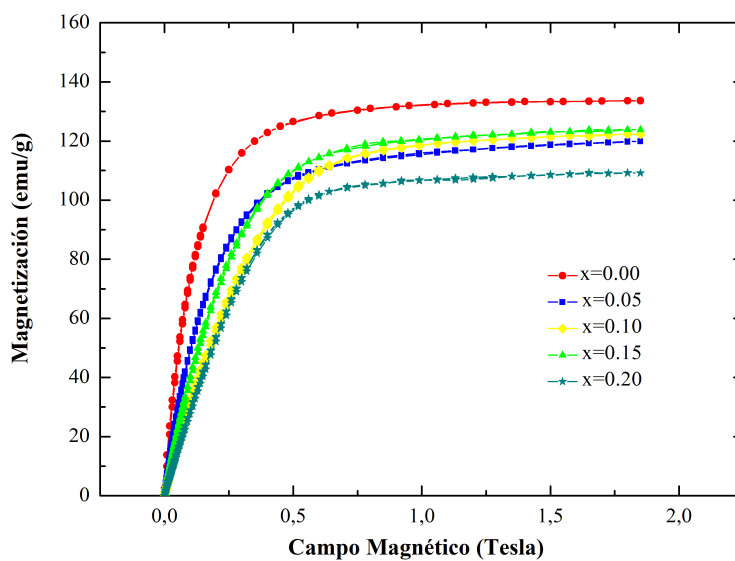


Figura 4.27: Ciclos de histéresis para las muestras obtenidas por dos reacciones de esta sólido (2-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 .

Tabla 4.12: Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis de la muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con dos reacciones de estado sólido.

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Ms (emu/g) ± 0.05	Mr (emu/g) ± 0.05	Hc (Tesla) ± 0.003	Mr/Ms ± 0.002	Ha (Tesla) ± 0.002
$x = 0.00$	133.43	2.55	$2.9 \cdot 10^{-3}$	52.325	2.80
$x = 0.05$	119.77	1.14	$1.7 \cdot 10^{-4}$	105.061	1.75
$x = 0.10$	122.39	0.49	$1.2 \cdot 10^{-3}$	249.775	1.95
$x = 0.15$	123.91	0.71	$1.4 \cdot 10^{-3}$	174.521	1.95
$x = 0.20$	109.09	0.12	$0.3 \cdot 10^{-3}$	909.083	1.96

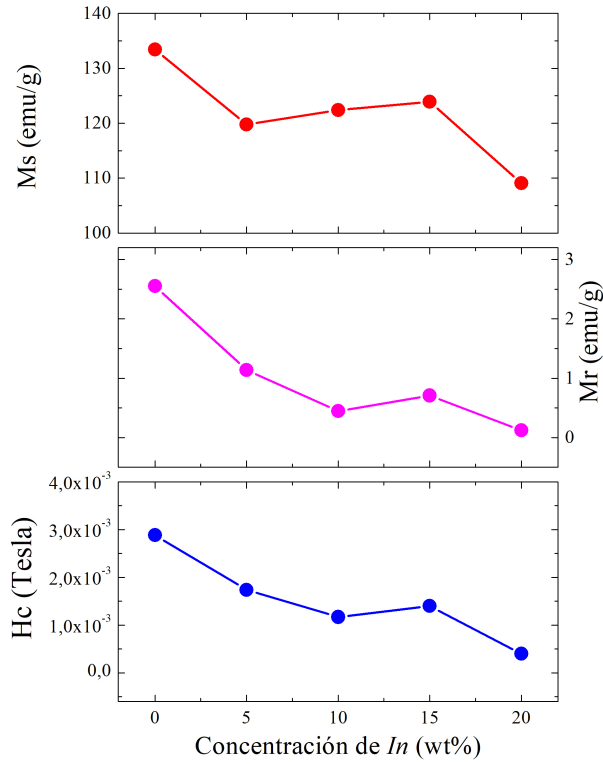


Figura 4.28: Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis para las muestras obtenidas por dos reacciones de esta sólido (2-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 .

Medidas de Campo de Anisotropía (H_a)

Para estudiar la naturaleza de la anisotropía magnetocristalina de las muestras, los polvos finos se incrustaron en un epoxi y se orientaron con un campo magnético de $H \sim 1.8$ T mientras se realiza el “curado” [97]. Los bucles o ciclos de histéresis de los polvos orientados en el campo se muestran en la figura 4.29, en esta grafica se ilustra los valores de la magnetización en unidades arbitrarias en la dirección paralela (símbolos sólidos azules) y perpendicular (símbolos vacíos rojos) en función del campo magnético aplicado. Estas curvas son características de una anisotropía magnética planar, es decir, la dirección fácil de la magnetización se encuentra en las estructuras del plano basal, estas mediciones confirman un trabajo previo de B.C. Sales et al. [19].

Extrapolado las curvas de magnetización paralelas $M_{\parallel}$ y perpendiculares $M_{\perp}$ se determinó el campo de anisotropía H_a y se obtuvo un valor de $\mu_0 H_a = 2.8$ T para la muestra con

concentración $x = 0.00$, las demás muestras mostraron un valor menor a este, por otro lado usando la aproximación (ver referencia [17])

$$K_1 \approx \frac{HaMs}{2} \quad (4.1)$$

donde Ms es la magnetización de saturación. Con esta fórmula podemos obtener un valor aproximado para la primera constante de anisotropía K_1 . Para la muestra con las mejores propiedades magnéticas ver tabla 4.12, es decir la muestra con $x = 0.00$ se tiene $K_1 = 1.53 \text{ MJ/m}^3$. Este valor es algo más bajo que el experimental obtenido por B. C. Sales et al. ($K_1 = 1.8 \text{ MJ/m}^3$) [19] pero más cercano a los teóricos predichos también por B. C. Sales et al. ($K_1 = 1.59 \text{ MJ/m}^3$) [19], P. Nieves et al. ($k_1 = 1.47 \text{ MJ/m}^3$) [96] y C. Echevarria-Bonet et al. ($K_1=1.29 \text{ MJ/m}^3$)[17].

Las curvas de magnetización paralelas (azul) y perpendiculares (rojo) para los polvos orientados al campo de la muestra de Fe_3Sn dopadas con Indio (2-RES) se muestran en la figura 4.29. Las líneas azules y rojas representa la extrapolación de las curvas de magnetización paralelas $M_{\parallel}$ y perpendiculares $M_{\perp}$. Esto se hizo para obtener un valor aproximado del campo de anisotropía Ha (donde las dos líneas se cortan) este método de aproximación es válido y usualmente usado en [17, 97].

los valores obtenidos de las medidas indirectas de campo de anisotropía Ha se han graficado con respecto a la concentración de indio de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ en la figura 4.30.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

La curva TGA de los polvos $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con dos tratamientos térmicos cada uno de 48 horas, se muestra en la figura 4.31. Los picos en esta grafica son atribuidos a transiciones de fase que sufren las muestras, y estos picos corresponden a algunas fases ya halladas anteriormente por los análisis DRX y Mössbauer. Lo anterior se puede afirmar, puesto que los valores en los cuales los picos tienen su mínimo es igual a la temperaturas en las que las fases presentan su temperatura transición o de Curie (T_T o T_c). Esto concuerda con la literatura [19, 43, 52].

La curva color rosa representa los polvos de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x=0.00$, en esta muestra se presentan las fases magnéticas: Fe_3Sn_2 ($T_c=370^\circ\text{C}=640\text{k}$), Fe_3Sn ($T_c=470^\circ\text{C}=743\text{k}$) y $Fe_{1.84}Sn_{1.6}$ ($T_c=760^\circ\text{C}=1033\text{k}$) [19, 43, 52]. La intensidad de los picos de esta curva están

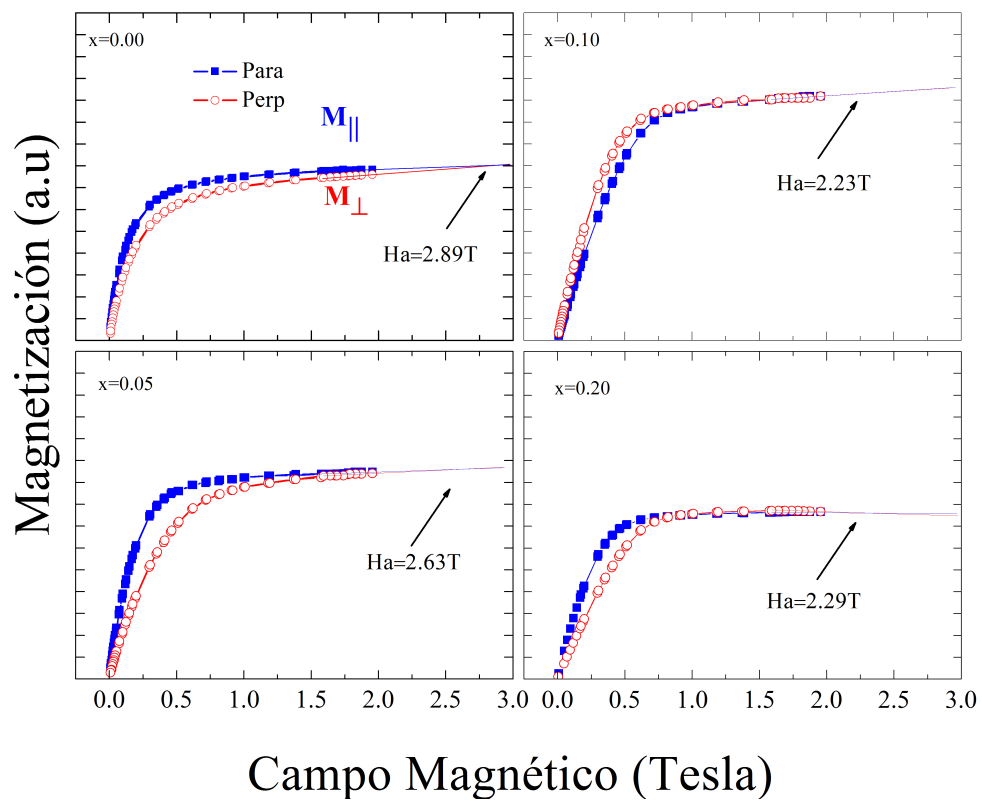


Figura 4.29: Curvas de magnetización paralelas (azul) y perpendiculares (rojo) para los polvos orientados al campo de la muestra de Fe_3Sn dopadas con Indio (2-RES). Las líneas azules y rojas representan la extrapolación de las curvas de magnetización paralelas $M_{\parallel}$ y perpendiculares $M_{\perp}$ para obtener un valor aproximado del campo de anisotropía Ha (donde las líneas se cortan).

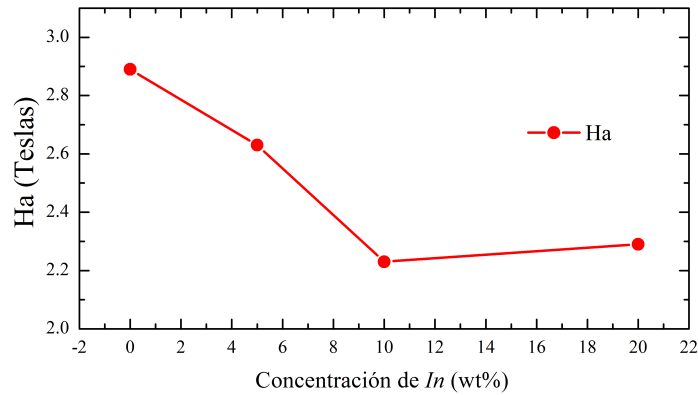


Figura 4.30: Campo de anisotropía H_a Vs concentración de indio de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ preparadas por 2-RES.

asociadas la porcentaje de las fases halladas, es decir para esta muestra la fase Fe_3Sn existe en mayor concentración que las demás fases.

La curva azul corresponde a la muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x=0.05$. En esta curva se presentan también las fases antes mencionadas. Pero esta vez la fase Fe_3Sn esta en el mismo porcentaje que $Fe_{1.84}Sn_{1.6}$; esto según la intensidad de sus picos, además el pico asociado a la fase Fe_3Sn_2 es muy pequeño y esta corrido a la derecha con respecto del valor antes establecido ($T_c=370^\circ C=640k$). Esto posiblemente se debe al dopaje de indio que modifíco parte de esta estructura magnética.

La curva negra solo presenta dos de las fases antes mencionadas: Fe_3Sn y $Fe_{1.84}Sn_{1.6}$, pero esto esta bien según los estudios Mössbauer realizados en este trabajo. El pico asociado a la fase Fe_3Sn esta corrido a la izquierda del valor inicial ($T_c=470^\circ C=743k$).

La curva roja correspondiente a los polvos $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x=0.20$, solo presenta la fase magnética $Fe_{1.84}Sn_{1.6}$, lo que concuerda con las medidas Mössbauer, pues es la fase que se presenta en mayor proporción en este análisis para esta muestra (ver tabla 2.1 y [43]). La muestra con concentración de indio $x=0.15$ no fue posible medir ya que presento problemas. La figura 4.32 resume el análisis mencionado anteriormente pero esta vez con un zoom en donde es posible identificar con más detalle los picos y temperaturas asociados a las fases magnéticas.

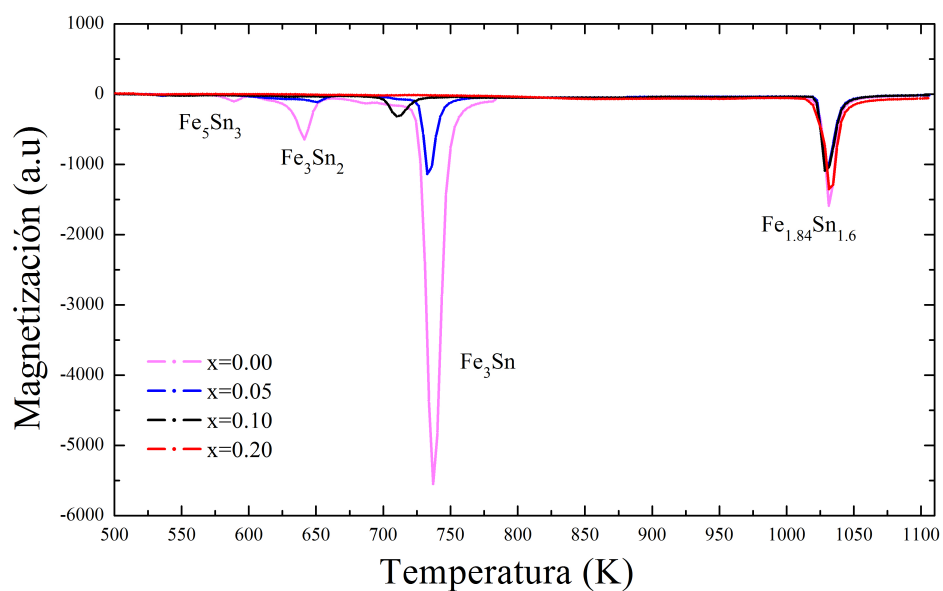


Figura 4.31: Curvas del análisis termomagnético TGA de los polvos $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con dos tratamientos térmicos.

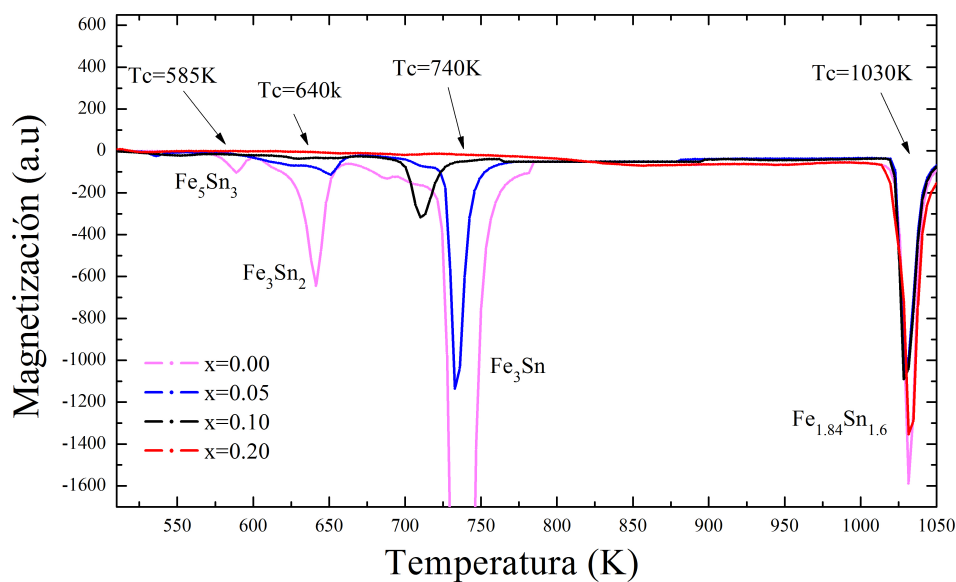


Figura 4.32: Curvas del análisis termomagnético TGA de los polvos $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con dos tratamientos térmicos.

Microscopía electrónica de Barrido SEM (2-RES)

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido realizadas a las cinco muestras: $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (con $x=0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20) permiten determinar el tamaño y la morfología de las partículas. En esta sección se determina el tamaño medio de las partículas y sus respectivos histogramas, esto para las muestras antes mencionadas.

En las figuras 4.34 y 4.33 se muestra las imágenes SEM y el histograma del tamaño de partícula, además se encuentra el tamaño de partícula medio ϕ . De estas imágenes se puede concluir que al aumenta el dopaje de indio la forma de las partículas se vuelve más homogéneas, es decir son más circulares y en promedio son más parecidas.

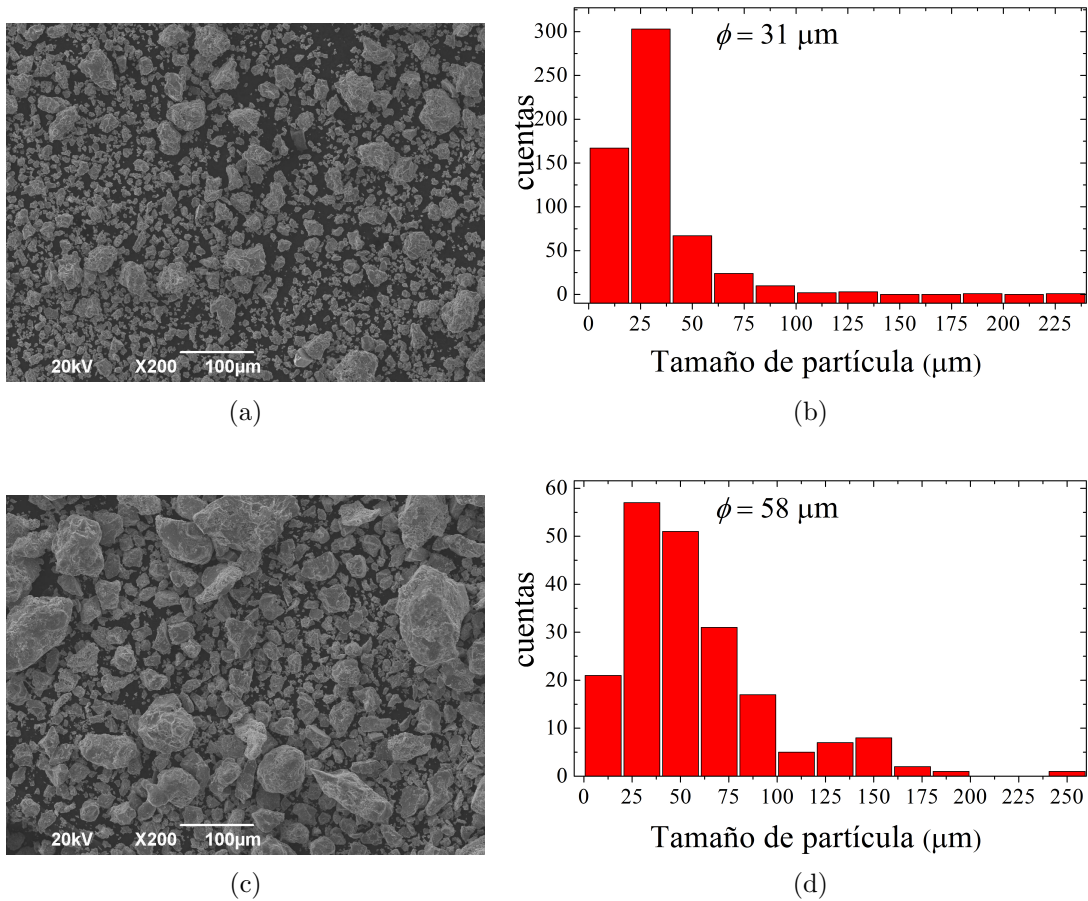
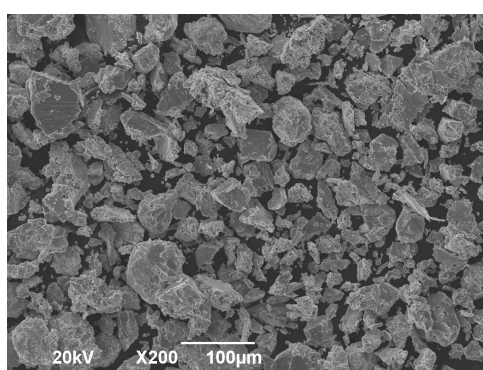
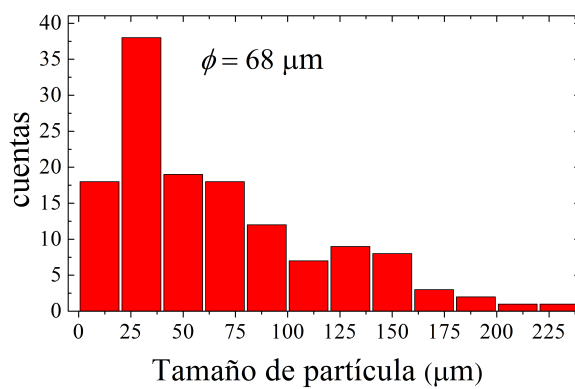


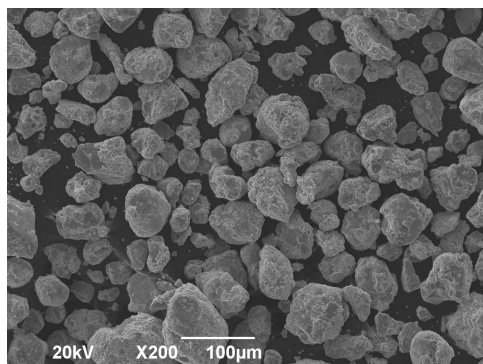
Figura 4.33: Micrografías SEM (a y c), para las respectivas muestras: $x = 0.00$ y $x = 0.50$, y sus correspondientes histogramas (d y d) del tamaño de partícula para polvos de Fe_3Sn dopados con indio con 2-RES.



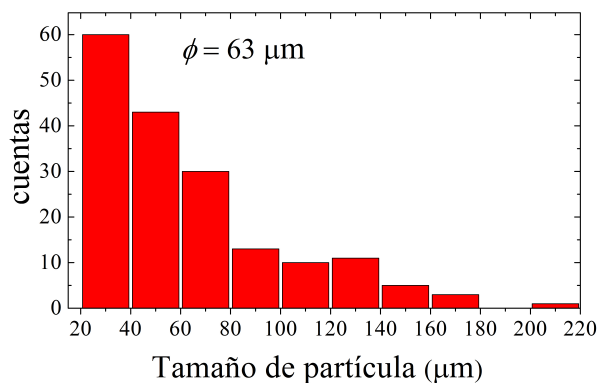
(a)



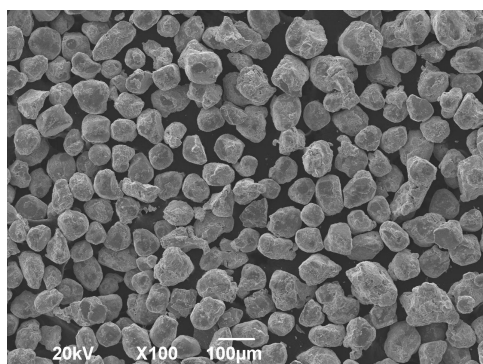
(b)



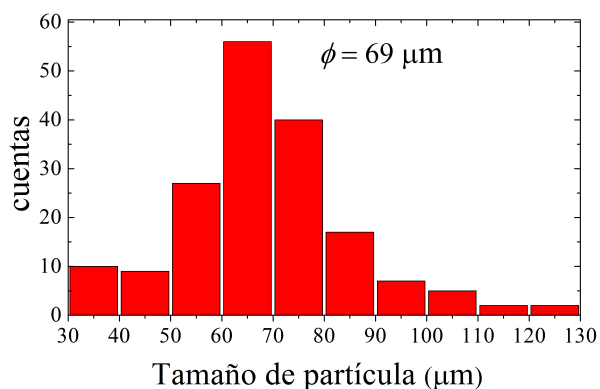
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.34: Micrografías SEM (a, c y e), para las respectivas muestras: $x = 0.10$, $x = 0.15$ y $x = 0.20$, y sus correspondientes histogramas (b, d y f) del tamaño de partícula para polvos de Fe_3Sn dopados con indio con 2-RES.

Tabla 4.13: Valores obtenidos para el tamaño medio de partícula y la desviación estándar de las muestras con 2-RES, $Fe_3Sn_{1-x}In_x$.

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Tamaño de partícula medio ϕ (μm)	Desviación estándar (μm)
$x=0.00$	31	17
$x=0.05$	58	35
$x=0.10$	68	45
$x=0.15$	63	35
$x=0.20$	69	14

En la tabla 4.13 se encuentra en listado el tamaño de partícula medio hallado en los histogramas y su correspondiente desviación estándar. La figura 4.35 se ha graficado el tamaño medio de partícula como función de la concentración de indio, allí se observa que al aumentar el dopaje de indio en las muestras aumenta ϕ .

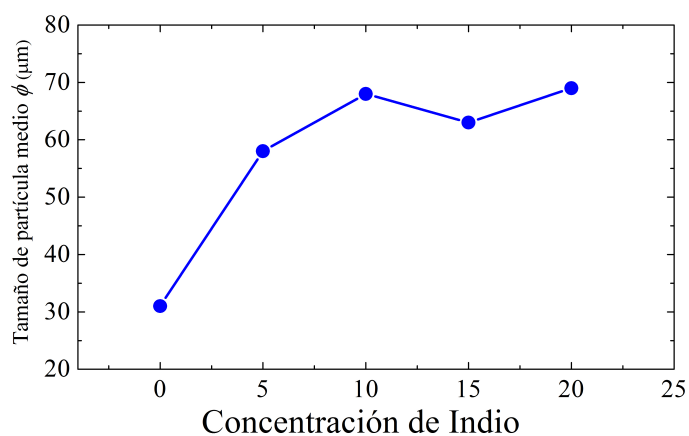


Figura 4.35: Concentración de indio como función del tamaño de partícula medio ϕ para las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$, preparadas por una reacciones de estado sólido (1-RES).

4.5. Muestras $F_3Sn_{2(1-x)}In_x$ Preparadas por una Reacción de estado Sólido (1-RES)

Difracción de Rayos X (1-RES)

En la figura 4.36 se muestran los difractogramas de rayos X de los polvos de $F_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.40$ y 0.8 , con un tratamiento térmico (una reacción de estado sólido). En esta gráfica las esferas solidas negras representan los datos experimentales (Exp), la línea roja continúa representa el ajuste teórico (Teo), los números representan las fases cristalinas halladas en el refinamiento, las cuales son; $1.Fe_3Sn_2$, $2.FeSn$ $2.In_{0.2}Sn_{0.8}$. Con este método de preparación (1-RES) se encontró según el ajuste Rietveld; que la fase de Fe_3Sn_2 presente en la muestra con $x = 0.00$ es aproximadamente 77.09 % y 22.09 % para la fase $FeSn$, los parámetros de red y la densidades de esta fases concuerdan y corresponden a estructuras; romboédricas y hexagonal típicas de Fe_3Sn_2 y $FeSn$ como se muestra en el capítulo 2 sección 2.5 y 2.7. Las demás muestras donde la concentración es $x = 0.02, 0.04$ y 0.08 , además de presentar las fases antes mencionadas también aparece la fase que contiene indio $In_{0.2}Sn_{0.8}$.

En la tabla 4.14 se muestran los resultados del refinamiento Rietveld para las muestras mencionadas anteriormente. En esta tabla cómo es habitual en este trabajo se enlistan los parámetros de red (a y c), los tamaño de cristalito promedio en la dirección perpendicular $\phi_{\perp}$ y paralelo $\phi_{\parallel}$ a las reflexiones de los rayos X incidentes. También se encuentra la fracción en peso de cada una de las fases halladas en la respectiva muestra y la densidad de cada fase, todos estos datos o parámetros son extraídos del método o refinamiento Rietveld [58]. Algunos de estos datos para ciertas muestras no aparecen en la tabla 4.14 debido a que el método mismo no los proporcione.

Los parámetro de red y la densidad de nuestros analisis concuerdan con los valores reportados en otros trabajos [43–45, 56, 57, 91–95], ver también sección 2.5 y 2.7.

La figura 4.37 muestra cómo varía el peso en fracción de cada fase hallada en las cuatro muestras cómo función de la concentración x de In , de esta curva se infiere que al aumentar el dopaje de indio aumenta la fase $In_{0.2}Sn_{0.8}$ y $FeSn$, mientras disminuye la fase Fe_3Sn_2 . La figura 4.38 muestra cómo cambia los parámetros de red a y c de las fases halladas en las cuatro muestras, esto en función de la concentración x de indio ($x = 0.00, 0.02, 0.04$ y 0.08), aquí se observa que conforme aumenta el dopaje x de In en las muestras, los parámetros no cambian demasiado.

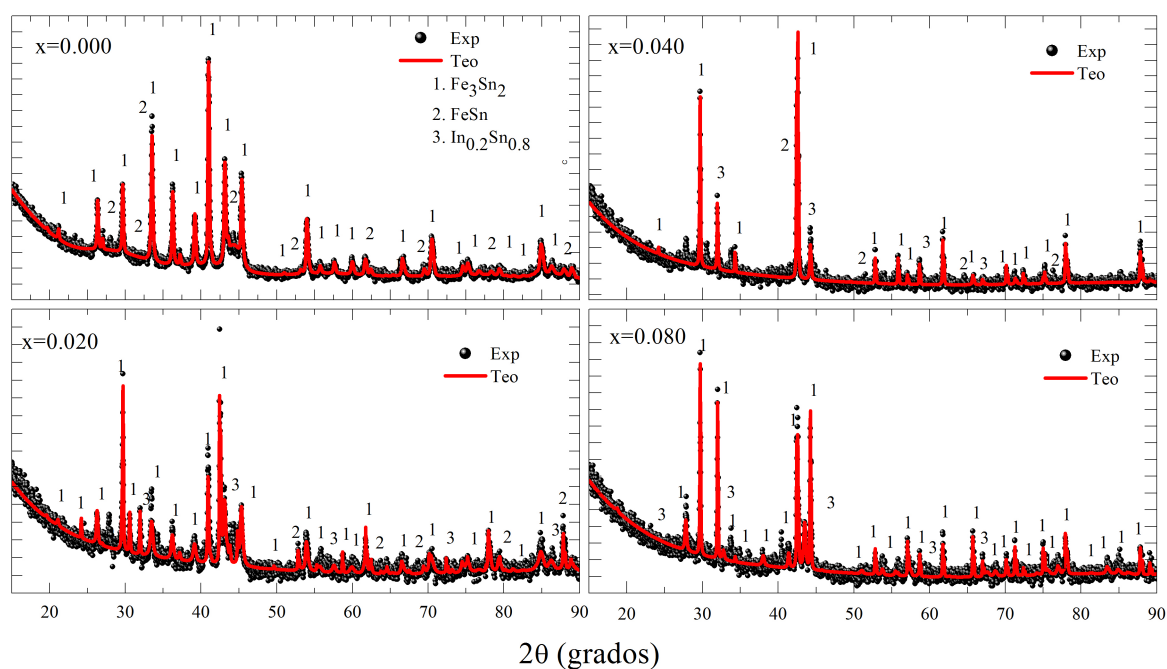


Figura 4.36: Difractogramas de rayos X de las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con concentraciones $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08 , preparadas por una reacciones de estado sólido (1-RES).

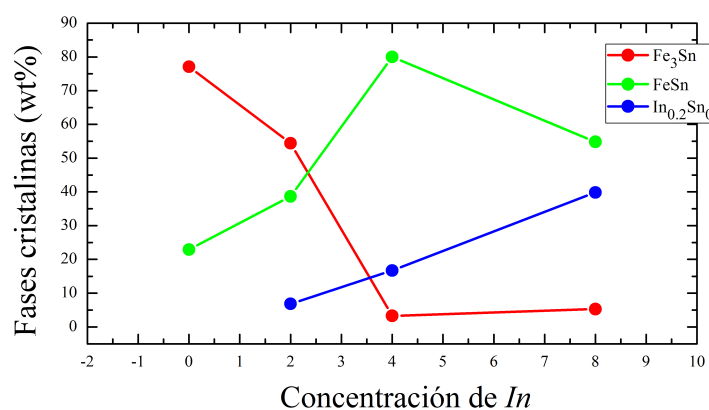


Figura 4.37: Fracción en peso de las fases cristalinas halladas en las muestras preparadas por una reacción de estado sólido $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ Vs la concentración de indio.

Tabla 4.14: Parámetros estructurales obtenidos del refinamiento de los patrones de rayos X de las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x = 0.00, 0.02, 0.04, 0.06$ y 0.08

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	Parámetros de red [Å] ± 0.001	Tamaño de cristalito		Peso en fracción (wt %)	Densidad (g/cm ³) ±0.001
			$\phi_{\perp}$ [nm] ± 0.005	$\phi_{\parallel}$ [nm] ± 0.005		
$x = 0.00$	Fe_3Sn_2	$a = 5.341, c = 19.798$	16.888	16.888	77.093	9.741
	$FeSn$	$a = 5.349, c = 4.383$	89.114	89.114	22.907	8.174
$x = 0.02$	Fe_3Sn_2	$a = 5.344, c = 19.844$	273.030	273.030	54.424	8.220
	$FeSn$	$a = 4.238, c = 5.216$	273.030	273.030	38.691	7.145
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.218, c = 2.999$	273.030	273.030	6.884	7.285
$x = 0.04$	Fe_3Sn_2	$a = 5.344, c = 19.844$	273.030	273.030	3.290	8.220
	$FeSn$	$a = 4.238, c = 5.276$	273.030	273.030	79.985	7.145
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.218, c = 2.999$	273.030	273.030	16.721	7.285
$x = 0.08$	Fe_3Sn_2	$a = 5.344, c = 19.844$	273.030	273.030	5.299	8.220
	$FeSn$	$a = 4.238, c = 5.216$	273.030	273.030	54.850	7.145
	$In_{0.2}Sn_{0.8}$	$a = 3.218, c = 2.998$	273.030	273.030	39.843	7.285

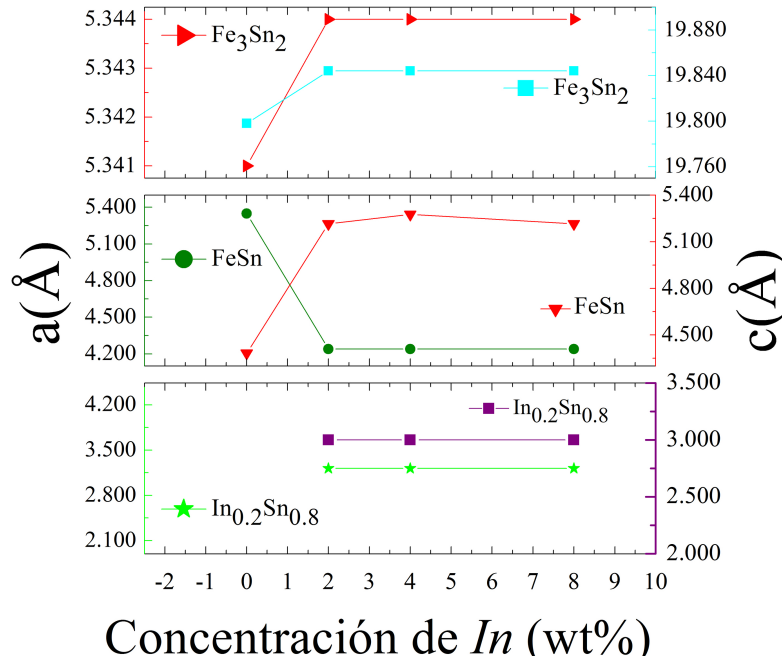


Figura 4.38: Parámetros de red de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ Vs la concentración de indio.

Espectrometría Mössbauer de Transmisión (1-RES)

Los espectros Mössbauer correspondientes a las muestras de $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con 1-RES, donde $x=0.00$ y $x=0.02$ se ajustaron con las fases ferromagnéticas: Fe_3Sn_2 y $FeSn$ (diríjase a [43, 50] o sección 2.7), ver figura 4.40. Es decir se utilizaron dos sextetos. Algunas de estas fases corresponden a los mismos sitios cristalográficos hallados por difracción de rayos X. Para el ajuste de las muestras con dopaje de indio $x=0.04$ y $x=0.08$ se usó distribuciones de campo hiperfino (DHF), en la tabla 4.15 están consignados los valores para los parámetros hiperfinos de los dos sextetos antes mencionados y los valores promedio en el caso de la distribución de campo hiperfino (DHF) de estos parámetros. Los campos hiperfinos a los que corresponden los valores más probables en la DHF se encuentran entre 19.8 T, para la muestra con $x=0.04$ y 16.7 T para la muestra con $x=0.08$, estos valores son cercanos a los reportados para los sitios Fe_3Sn_2 y $FeSn$ respectivamente.

Cómo ya se mencionó anteriormente los valores para los parámetros hiperfinos son mostrados en la tabla 4.15, allí se encuentran enlistados el cambio isomérico o isomer shift Is , desdoblamiento cuadrupolar Qs , ancho de línea Γ , Campo Hiperfino H_{hf} y porcentaje de Área %. Estos valores están dentro de lo aceptado según [43] o tabla 2.1.

Los espectros Mössbauer para las muestras con concentraciones $x=0.04$ y $x=0.08$ presentan un ensanchamiento. A este ensanchamiento se le puede asociar la aparición de nuevos ambientes magnéticos que están sintiendo los átomos de Fe debido al aumento del desorden y al cambio en los parámetros de red, por eso se hace necesario, la utilización de una distribución de campo hiperfino (DHF) en lugar de los sextetos que ajustaban las fases de las aleaciones $Fe-Sn$ antes estudiadas y analizadas en este mismo trabajo. Este ensanchamiento de los espectros Mössbauer y la utilización de distribuciones de campo hiperfinos, no se ha usado en este tipo de muestras en la literatura.

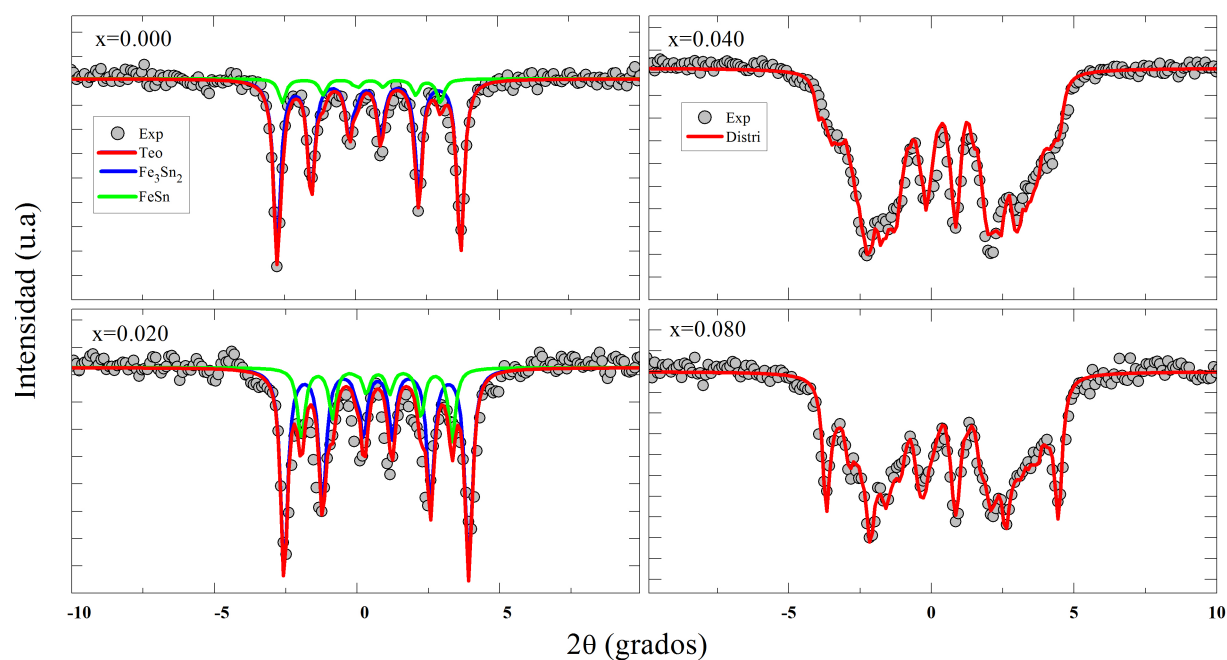


Figura 4.39: Espectros Mössbauer de las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ (donde $x = 0.00, 0.02, 0.04$ y 0.08) preparadas por una reacción de estado sólido. La línea roja corresponde al ajuste teórico, las demás líneas de diferente colores; representan las contribuciones de los sitios en listados en el recuadro de la figura.

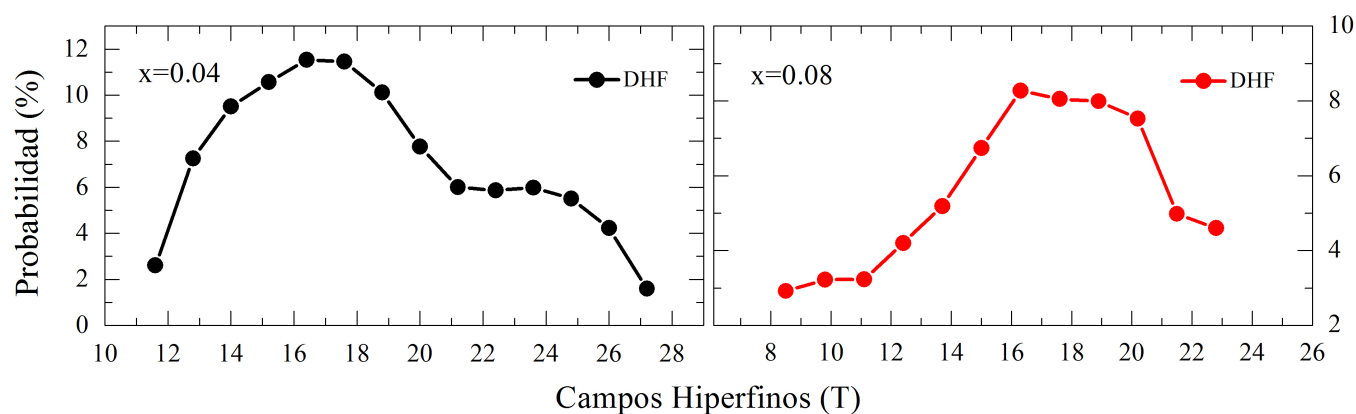


Figura 4.40: Probabilidad en función de campo hiperfino (para la distribución de campo hiperfino) para las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x=0.04$ y 0.08 .

Tabla 4.15: Valores del desdoblamiento isómero I_s , el desplazamiento cuadrupolar Q_s , el ancho de línea Γ , el campo hiperfino H_{hf} y el porcentaje de área espectral (%) obtenido de del fito de los espectros Mössbauer para las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ producidas por una reacción de estado sólido. Los valores de los desplazamientos de isómeros fueron referenciados par bcc- Fe a 300 K o 25°C.

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Fases	I_s (mm/s) ± 0.01	Q_s (mm/s) ± 0.01	Γ (mm/s) ± 0.01	H_{hf} (Tesla) ± 0.1	Área (%) ± 0.01
$x = 0.00$	Fe_3Sn_2	0.304	0.00	0.30	19.8	87.96
	$FeSn$	0.126	0.00	0.30	17.0	12.04
$x = 0.02$	Fe_3Sn_2	0.472	0.00	0.30	19.8	73.53
	Fe_3Sn	0.882	0.00	0.30	16.5	26.47
$x = 0.04$	DHF	0.305	0.00	0.30	19.4	100.00
$x = 0.08$	DHF	0.472	0.00	0.30	16.7	100.00

Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM) (para $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con 1-RES)

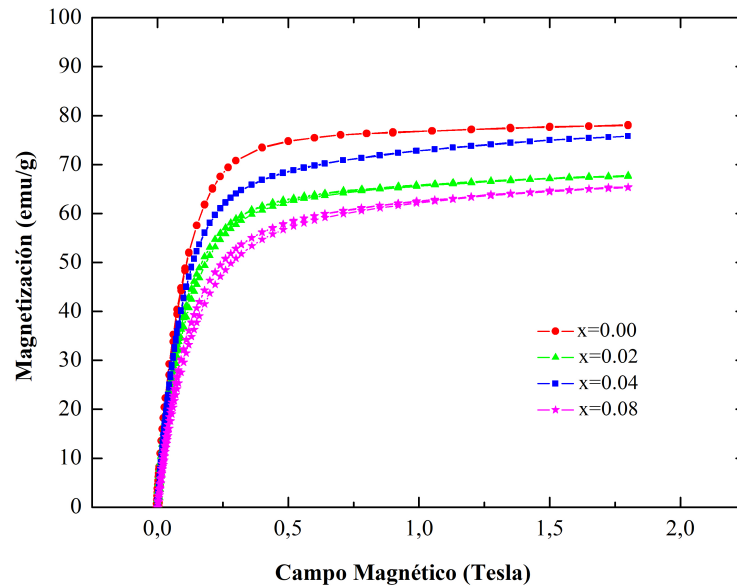


Figura 4.41: Ciclos de histéresis para las muestras obtenidas por una reacción de estado sólido (1-RES); $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x= 0.00, 0.02, 0.04$ y 0.08 .

Tabla 4.16: Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis de la muestra $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con una reacción de estado sólido.

Muestra $Fe_3Sn_{1-x}In_x$	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Tesla)	Mr/Ms
	± 0.05	± 0.05	± 0.003	± 0.002
$x = 0.00$	78.05	3.82	$4.8 \cdot 10^{-3}$	0.048
$x = 0.02$	67.80	3.23	$4.3 \cdot 10^{-3}$	0.047
$x = 0.04$	75.82	1.44	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.019
$x = 0.08$	65.40	1.29	$6.4 \cdot 10^{-4}$	0.018

Los ciclos de histéresis para las muestras de $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con una reacción de estado sólido (1-RES) se muestran en la figura 4.41. Allí cómo es de costumbre en este trabajo se ha graficado la magnetización (emu/g) en función del campo magnético aplicado (Teslas=T). En la tabla 4.16 se ha en listan los valores magnéticos intrínsecos obtenidos para las cuatro muestras. los parámetros son: la magnetización de saturación Ms, la magnetización remanente Mr y el campo coercitivo Hr.

El valor de la magnetización correspondiente para la muestra con $x = 0.00$ es de 78.05 emu/g; un poco mayor de lo que se reporta en la literatura [19] de 80.00 emu/g. Esto posiblemente se debe a que en esta muestra no solo se presenta la fase Fe_3Sn_2 si no también la fase $FeSn$ otras fases según lo muestra los análisis anteriores de rayos X 4.14 y Mössbauer 4.40, esta fases de alguna manera aumentan densidad de momentos dipolares magnéticos. Las demás muestras con concentraciones $x = 0.02$, $x = 0.04$ y $x=0.08$ muestran un menor valor de Ms con respecto a la primer muestra, ver tabla 4.16.

La figura 4.42 muestra cómo cambian los valores o parámetros Mr, Ms, Hc de cada una de las muestras en cuestión, allí se observa que conforme el aumenta el dopaje de In en $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ cada uno de estos valores decrece.

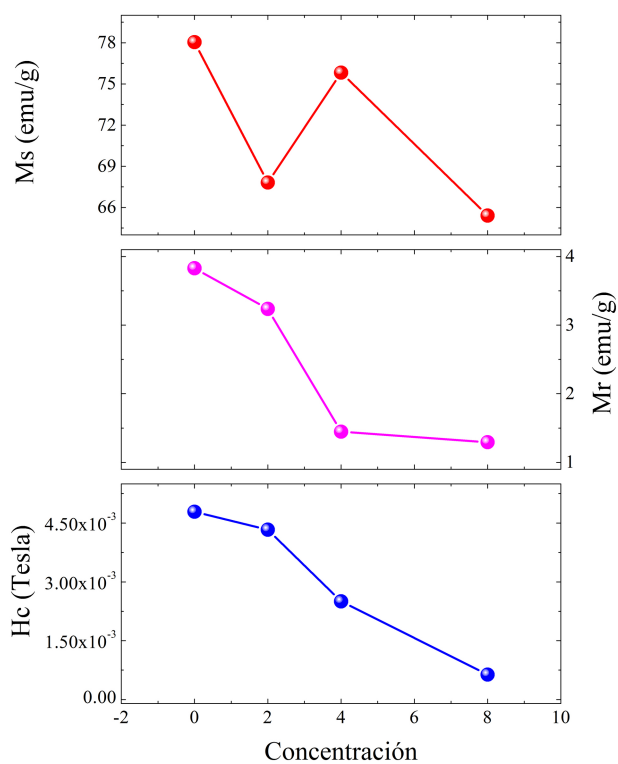


Figura 4.42: Principales parámetros correspondientes al ciclo de histéresis para las muestras obtenidas por dos reacciones de esta sólido (2-RES); $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 .

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo de investigación tuvo cómo objeto de estudio los diferentes métodos de preparación de las muestra $Fe_3Sn_{1-x}In$ y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In$. Para esto, se empleó distintas técnicas o herramientas experimentales las cuales nos dan información acerca de su estructura y parámetros cristalinos, parámetros hiperfinos y fases magnéticas, valores de las propiedades magnéticas intrínsecas, en algunos casos medidas de campo de anisotropía, medidas de microscopia electrónica de barrido y medidas termogravimétricas.

Nuestro estudio se dividió en cinco capítulos. En el primer 1 y segundo 2 capítulo se presentó un breve background del estado del arte de nuestros sistemas estudiados además el marco teórico que resume los conceptos fundamentales de la teoría magnética que se utilizaron a lo largo de este trabajo. El capítulo 3 se dio una pequeña introducción de las técnicas y métodos que nos ayudador a estudiar nuestros sistemas. El capítulo 4 muestra el fruto de nuestra investigación, el cual contiene variados resultados y conclusiones que nombraremos a continuación.

1. Se lograron preparar muestras de $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$, bajo procedimientos convencionales tales cómo: 1) una reacción de estado sólido, 2) dos reacción de estado sólido con dos tratamientos térmicos, 3) melt spinning y 3) arc melting, la pureza de las muestras ($Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con $x=0.00$) según el análisis de los difractogramas de rayos X es 81.59 % para las muestras con 1-RES, 13.65 % para las muestras obtenidas por melt spinning, 38.01 % para la muestra obtenida por arc meltin , de 88.23 % para la muestra fabricada por 2-RES y de 77.01 % (de fase Fe_3Sn_2) para las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ donde $x=0.00$, fabricadas 1-RES. Los parámetros de red y densidad obtenidos para las

- muestras de este trabajo concuerdan con los datos establecidos de la literatura.
2. Los espectros Mössbauer muestran un comportamiento desordenado en algunos casos; para algunas muestras cuando el ancho de del sexteto resultante es grande. En la mayoría de los casos se pudo ajustar los espectros con sextetos correspondientes a las aleaciones de $Fe-Sn$ y generalmente se presentó la fase magnética Fe_3Sn , es decir sin importar la forma de preparación y el dopaje de indio de las muestras siempre estuvo presente esta fase magnética, eso sí, con cierto grado probabilidad (porcentaje de área espectral). Los ajustes de nuestros espectros están dentro de lo aceptable, pues los parámetros hiperfinos a los que llegamos concuerdan con los de las referencias usadas. Estos mismos ajustes Mössbauer muestran que en las muestras obtenidas por los diferentes tipos de preparación el campo hiperfino H_{hf} , para algunas fases de las aleaciones $Fe-Sn$ presenta una tendencia a disminuir con el incremento o dopaje de indio. Algunas fases cristalinas obtenidas por el de Método de Rietveld también son obtenidas u observadas por la espectrometría Mössbauer, pero en este caso estas fases son magnéticas. Las muestras $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$ con $x=0.04$ y $x=0.08$ fueron ajustadas con distribuciones de campo hiperfino, en donde el valor promedio de esta DHF, concuerda con el de las fases magnéticas Fe_3Sn_2 para la muestras con $x=0.04$ y $FeSn$ para la muestra con $x=0.08$, el uso de estas distribuciones hace referencia a la no estabilidad de las muestras en la temperatura a la cual se hizo el tratamiento térmico, debido a esto no se definen una o dos fases para este tipo de muestras, si no que por el contrario existe un rango variado de sextetos cada uno de ellos con diferentes valores de campos hiperfinos.
 3. De los estudios de magnetometría de muestra vibrante, se puede asegurar que todas las muestras obtenidas presentan un comportamiento de material magnético blando. Para las muestras $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ con 2-RES, las coercitividads H_c varían entre 2.9 y 0.3 mT y las magnetizaciones de saturación M_s , varían entre 133.43 y 109.09 emu/g. Se observa entonces que en este tipo de muestras la magnetización de saturación inicialmente obtiene su valor más grande y luego decrece con el incremento o dopaje de indio. Para las muestras fabricadas por: una reacción de estado sólido ($Fe_3Sn_{1-x}In_x$ y $Fe_3Sn_{2(1-x)}In_x$) y arc meltin el comportamiento es similar; es decir, decrece H_c y M_s con el incremento de indio. Pero las muestras fabricadas por melt spinning presentaron una coercitividad H_c entre 7.6 y 2.5 mT y magnetización de saturación M_s entre 109.14

y 134.98 emu/g, es decir aumento Ms con el incremento de indio, este valor fue el más alto obtenido para las diferentes tipos de muestras.

las muestras con mejores resultados del porcentaje de fase cristalina, porcentaje de área espectral (fases magnéticas) y con los mejores parámetros magnéticos fueron las muestras preparadas por dos reacciones de estado solido (ver tabla 5.1).

El valor de la primera constante de anisotropía encontrado en este trabajo esta dentro del rango de lo aceptado según los trabajos teóricos y experimentales realizados anteriormente (ver tabla 5.1). Además de los cálculos de los valores H_a y de k_1 se concluye que el eje fácil de las muestras producidas por dos reacciones de estado solido cambia ya que disminuye el momento de saturación de las muestras.

Tabla 5.1: Porcentaje de fase cristalina, porcentaje de área espectral y principales parámetros del ciclo de histéresis de las muestras Fe_3Sn preparadas por distintos procesos.

Proceso de Preparación	% Fase Fe_3Sn Crist.	% Área Fe_3Sn Mag.	Ms (emu/g) ± 0.05	Mr (emu/g) ± 0.05	Hr (emu/g) ± 0.05
1-RES	81.20	52.3	133.43	2.55	$5.10 \cdot 10^{-3}$
2-RES	88.23	73.3	133.43	2.89	$1.56 \cdot 10^{-3}$
Melt spinning	8.40	13.7	109.14	13.99	$7.60 \cdot 10^{-3}$
Arc melting	38.01	4.9	96.66	0.96	$1.50 \cdot 10^{-3}$

La presencia de indio en las muestras degrada las propiedades magnéticas y contribuye fuertemente a la formación de la fase $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$, tal como se se observa en los análisis del capítulo anterior, la fase mencionada anteriormente posee propiedades muy similares al $bcc-Fe$; como la temperatura de Curi, parámetros estructurales, campo hiperfino, entre otros.

Tabla 5.2: Valor de la constante de anisotropía k_1 de las muestras Fe_3Sn , medidas por diferentes autores y el obtenido en este trabajo.

Muestras	k_1
$Fe_3Sn_{1-x}In_x$	(MJ/m ³)
$x = 0.00$	± 0.05
B. C. Sales et al.	1.80 (teo)
B. C. Sales et al.	1.59 (exp)
Nuestro trabajo	1.56 (exp)
P. Nieves et al.	1.47 (exp)
C. Echevarria et al.	1.29 (exp)

- De las medidas de campo de anisotropía H_a , se concluye que la muestra con la mejor constante de anisotropía es la que contiene 0% de indio es decir $x=0.00$, las otras muestras tienen un valor por debajo de este. El análisis termogravimétrico mostró que las muestras contienen un gran porcentaje de fases ferromagnéticas como: Fe_3Sn y $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$, lo cual concuerda con análisis de los espectros Mössbauer y de rayos X. De las imágenes de microscopia electrónica de barrido se concluye que las muestra con mayor concentración de indio presentan una morfología mas homegenea es decir en promedio son mas esféricas un mayor tamaño de partícula medio.

Perspectivas

1. El trabajo de obtener un imán permanente duro sin tierras raras sería la realización de un gran capítulo de investigación en el campo del magnetismo y de la ciencia de los materiales. Se espera entonces que en algún momento de la historia estos materiales que sean descubiertos y ayuden a la humanidad y al medio ambiente. Es por este motivo que se debe de impulsar la investigación en esta dirección; no solamente buscando mejores propiedades magnéticas y estructurales con ciertas mezclas de algunos elementos y determinadas aleaciones de $Fe-Sn$, si no con más sistemas ricos en hierro y otros.
2. Es importante complementar el trabajo de investigación del Fe_3Sn dopado con algún elemento que mejore las propiedades magnéticas de este. Además de buscar obtener la muestra Fe_3Sn con un mayor grado de pureza de la que se obtuvo en este trabajo, esto posiblemente se logre con más de dos reacciones de estado sólido. Por otro lado el método melt spinning mostró buenos resultados cuando las muestras contienen mayor dopaje de indio, es por eso que se recomienda fabricar muestras con mayor contenido de indio, es decir mayor que 8 wt %.
3. Dejamos para un trabajo futuro realizar un análisis cuantitativo y cualitativo más profundo de las implicaciones físicas de nuestras muestras obtenidas. En particular estudiar y tratar de explicar porque las propiedades de M_s , M_r y H_c disminuyen cuando incrementa en dopaje de indio en las muestras para casi el 100 % de las veces. Además también realizar medidas de microscopia electrónica de barrido, de campo de anisotropía, medidas termogravimétricas, entre otras a las muestras obtenidas por melt spinning ya que mostraron un incremento de las propiedades antes mencionadas.

Anexos

Anexo A

Presentaciones del desarrollo de este Proyecto

El desarrollo de este proyecto ha permitido obtener resultados que han sido presentados en diferentes eventos, y actualmente dos artículos están sometidos a las revistas *Hyperfine Interactions* e *Ion* de la Universidad Industrial de Santander. Los certificados de los eventos a los cuales fue posible asistir y parte de los artículos se muestran a continuación:



UNIVERSIDAD
DE SANTIAGO
DE CHILE



LACAME 2018

XVI Latin American Conference on the Applications of the Mössbauer Effect

November 18th - 23rd 2018 • Santiago, Chile

CERTIFICATE OF PARTICIPATION

This certification is given to

CARLOS PALCHUCÁN CEBALLOS

for participating at the XVI Latin American Conference
on the Applications of the Mössbauer Effect,
Universidad de Santiago de Chile, November 18th to 23rd, 2018.

Dr. Carmen Pizarro Arriagada
President of Local Organizing Committee
Universidad de Santiago de Chile

Dr. Mauricio Escudey Castro
Vice-President of Local Organizing Committee
Universidad de Santiago de Chile

mm IV Escuela Colombiana de Espectroscopia Mössbauer

Certifica a:
CARLOS ANDRES PALCHUCAN CEBALLOS
Universidad del Valle

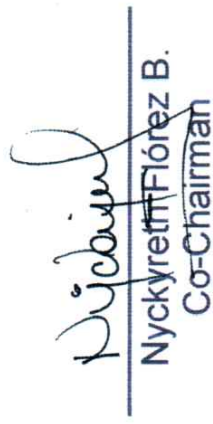
Por haber participado como: asistente () Expositor Oral (x) Expositor Escrito (),
en el 4° encuentro de la Escuela Colombiana de Espectroscopia Mössbauer,
realizado los días 10, 11 y 12 de Julio del 2019 en la ciudad de Ibagué



Jean Marc Greneche.
Chairman



Humberto Bustos R.
Co-Chairman



Nyckireth Flórez B.
Co-Chairman



Universidad
del Valle



Universidad
del Tolima



UNIVERSIDAD
DE ANTIOQUIA

UNIVERSIDAD
EAFIT

 **Universidad
de Ibagué**
Comprometidos con el desarrollo regional
Vigilada y regulada

**La Universidad del Quindío y el comité organizador
del IX SIQUIA y el I CINNN 2019 certifican que:**

**C. A. Palchucán, L. E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, J. A.
Tabares.**

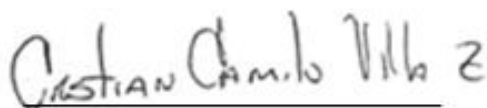
han presentado la contribución titulada:

Estudio experimental del efecto del indio sobre el sistema de
 Fe_3Sn

En modalidad:

Oral

Como presentación oral en el **IX SIMPOSIO DE QUÍMICA
APLICADA (IX SIQUIA)** Y **I CONGRESO INTERNACIONAL DE
NANOQUÍMICA, NANOFÍSICA Y NANOMEDICINA (I CINNN)**,
desarrollado en Armenia, Colombia, Agosto 21 al 23, 2019.



Dr. Cristian camilo Villa
Coordinador Comité Organizador
Docente Programa de Química



Dr. Fernando Cuenca Cabezas
Director Programa de Química



M.Sc. Germán Darío Gómez Marín
Decano de la Facultad de Ciencias
Básicas y Tecnologías

Mössbauer and structural study of the Fe_3Sn system and the Effect of Doping with Indium

C. A. Palchucán*, Ligia E. Zamora, G. A. Pérez Alcázar, and J. A. Tabares
Physics Department, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia

Abstract

In this work, we study the possibility of obtaining the pure Fe_3Sn phase by means of two solid-state reactions (2-SSR) method in which two thermal treatments are made. Samples of $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ were prepared with $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.15$ and 0.20 by means of two solid state reactions. These samples were studied by X-ray diffraction (DRX) and Mössbauer spectrometry (MS). Rietveld analysis showed that the DRX patterns of the samples were refined with the hexagonal crystalline phases: Fe_3Sn , Fe_2Sn , $FeSn_2$, $FeSn$, $In_{0.2}Sn_{0.8}$ and the cubic phase $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$. With this structural analysis, it was shown that the Fe_3Sn phase appears in the $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ sample with $x = 0.00$ in an approximately 90% wt. In addition, it was found that the weight percentage (wt %) of the Fe_3Sn phase present in each of the 5 samples decreases as the doping or insertion of In increases in the $Fe_3Sn_{1-x}In_x$ samples, while the weight percentage of the $In_{0.2}Sn_{0.8}$ phase increases as indium doping increases. The other crystalline phases present in the samples do not change monotonously or follow some pattern. The Mössbauer spectra for the samples were adjusted with sextets associated with the ferromagnetic phases such as: Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , $FeSn$ and $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$. The Mössbauer adjustments showed that the percentage of spectral area of the Fe_3Sn magnetic phase decreases as indium doping increases and the percentage of spectral area of the Fe_3Sn_2 , $FeSn$ and $Fe_{1.84}Sn_{0.16}$ phases increase.

Keywords Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, Ferromagnetic.

*Carlos Andrés Palchucán
carlos.palchucan@correounivalle.edu.co

1. Introduction

Hard permanent magnets are important for many clean energy applications such as wind turbines and motors for hybrid and electric vehicles. The increasing importance of permanent magnets in modern society has resulted in renewed interest in the design or discovery of new permanent magnet materials that are cheaper and use less rare earths.

Given the tremendous number of potential permanent magnet materials that have been examined in the past, this is a big task [1, 2, 3]. To be a good permanent magnet a ferromagnetic compound should have a Curie temperature, T_C , above 400 K, a saturation moment, M_s , in the range of 1 MA/m, anisotropy energy, K_1 , of about 4 MJ/m³, and additionally a uniaxial magnetic anisotropy. For a new compound or alloy, these values can be determined or estimated from vibrating sample magnetometer. As an example, one of the best magnetic materials, $Nd_2Fe_{14}B$, has $T_C=588$ K, $M_s= 1.28$ MA/m, $K_1= 4.9$ MJ/m³

Estudio experimental del efecto del indio sobre el sistema Fe₃Sn

Experimental study of the effect of indium on the system Fe₃Sn

Estudo experimental do efeito do índio no sistema Fe₃Sn

C. A. Palchucán ^{1*}, L. E. Zamora ², G. A. Pérez Alcázar ³ y J. A. Tabares ⁴
^{1, 2, 3, 4} Departamento de Física, Universidad del valle, A.A 25360, Cali, Colombia.

* carlos.palchucan@correounivalle.edu.co

Fecha recepción: 30 de septiembre 2019

Fecha aceptación:

Resumen

En este trabajo, se reporta el estudio para mejorar las propiedades magnéticas intrínsecas, tales como la magnetización de saturación M_s , la remanente M_r y el campo coercitivo H_c del sistema Fe₃Sn dopados con In, además se buscó obtener la fase pura Fe₃Sn. El Fe₃Sn es un sistema promisorio como imán permanente debido a su alta anisotropía magnética. Las muestras de Fe₃Sn_{1-x}In_x con $0.00 \leq x \leq 0.20$ se prepararon por distintos métodos, los cuales fueron: 1) una reacción de estado sólido (1-RES), 2) dos reacciones de estado sólido (2-RES), 3) arc melting y 4) melt spinning. Todas las muestras fueron caracterizadas mediante magnetización de muestras vibrante (VSM), difracción de rayos X (DRX) y espectrometría Mössbauer. El análisis de VSM mostró que todas las muestras son magnéticas blandas, y los valores más altos para M_s , M_r y H_c son para la muestra con $x=0.00$ y 2-RES, donde $M_s = 133 \text{ Am}^2/\text{kg}$, $M_r = 2.55 \text{ Am}^2/\text{kg}$ y $H_c = 5.19 \text{ mT}$. Los patrones de DRX de las muestras se ajustaron con las fases cristalinas: Fe₃Sn, Fe₂Sn, FeSn₂, FeSn, In_{0.2}Sn_{0.8} y Fe_{1.84}Sn_{0.16}. Los espectros Mössbauer para las muestras se ajustaron con sextetos asociados a las fases ferromagnéticas tales como: Fe₃Sn, Fe₃Sn₂, FeSn₂, FeSn y Fe_{1.84}Sn_{0.16}. Después de analizar todos los resultados, la forma idónea de preparar estas muestras en términos magnéticos y de pureza son las fabricadas por 2-RES, y por esto se les realizó análisis termomagnético. Este análisis mostró que las muestras tienen un gran porcentaje de fases ferromagnéticas como: Fe₃Sn y Fe_{1.84}Sn_{0.16}, lo cual concuerda con los ajustes de los espectros Mössbauer.

Palabras clave: Difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer, magnetometría de muestra vibrante, análisis termomagnético, ferromagnético.

Abstract

In this work, the study is reported to improve the intrinsic magnetic properties, such as the saturation magnetization M_s , the remnant magnetization M_r and the coercive field H_c of the Fe₃Sn system doped with In, in addition the Fe₃Sn pure phase was sought. The Fe₃Sn is a promising system as a permanent magnet due to its high magnetic anisotropy. Samples of Fe₃Sn_{1-x}In_x with $0.00 \leq x \leq 0.20$ were prepared by different methods, which were: 1) a solid state reaction (1-RES), 2) two solid state reactions (2-RES), 3) arc melting and 4) melt spinning. All samples were characterized by vibrating sample magnetization (VSM), X-ray diffraction (DRX) and Mössbauer spectrometry. The VSM analysis showed that all samples are soft magnetic, and the highest values for M_s , M_r and H_c are for the

Bibliografía

- [1] J. F. Herbst and J. J. Croat. *Neodymium-iron-boron permanent magnets*. Journal of magnetism and magnetic materials, **100**, 57–78, (1991).
- [2] C. Chen. *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. Courier Corporation, (2013).
- [3] N. Jones. *Materials science: The pull of stronger magnets*. Nature News, **472**, 22–23, (2011).
- [4] N. Poudyal and J. P. Liu. *Advances in nanostructured permanent magnets research*. Journal of Physics D: Applied Physics, **46**, 1–23, (2012).
- [5] J. J. Becker. *Rare-Earth-Compound Permanent Magnets*. Journal of Applied Physics, **41**:3, 1055–1064, (1970).
- [6] H. Li, Z. Chen, and H. Polinder. *Optimization of multibrid permanent-magnet wind generator systems*. IEEE transactions on energy conversion, **24**, 82–92, (2009).
- [7] E. Furlani and P. Edward. *Permanent magnet and electromechanical devices: materials, analysis, and applications*. Academic press, (2001).
- [8] D. Goll, R. Loeffler, J. Herbst, R. Karimi and G. Schneider. *High-throughput search for new permanent magnet materials*. Journal of Physics: Condensed Matter, **26**, 1–13 (2014).
- [9] I. Moosa. *History and development of permanent magnets*. History, **2**, 18–26, (2014).
- [10] S. Massari and M. Ruberti. *Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies*. Resources Policy, **38**:1, 36–43, (2013).

-
- [11] EC–European Commission et al. *Report on critical raw materials for the eureport of the ad hoc working group on defining critical raw materials*. European Commission, (2014).
- [12] SUS Chu. *Department of energy critical materials strategy*, 2011.
- [13] R. W. McCallum, L. H. Lewis, R. Skomski, M. J. Kramer, and I. E. Anderson. *Practical aspects of modern and future permanent magnets*. Annual Review of Materials Research, **44**, 451–477, (2014).
- [14] P. Narayan and J. P. Liu. *Advances in nanostructured permanent magnets research*. Journal of Physics D: Applied Physics, **46**:043001, (2012).
- [15] E. Lottini, A. López–Ortega, G. Bertoni, S. Turner, M. Meledina, G. V. Tendeloo, C. Julián and C. Sangregorio. *Strongly exchange coupled core shell nanoparticles with high magnetic anisotropy: a strategy toward rare-earth-free permanent magnets*. Chemistry of Materials, **28**, 4214–4222, (2016).
- [16] L. H. Lewis and F. J. Villacorta. *Perspectives on permanent magnetic materials for energy conversion and power generation*. Metallurgical and Materials Transactions A, **44**:2–20, (2013).
- [17] C. Echevarria-Bonet, N. Iglesias, J. S. Garitaonandia, D. Salazar, G. C. Hadjipanayis, and J. M. Barandiaran. *Structural and magnetic properties of hexagonal Fe_3Sn prepared by non-equilibrium techniques*. Journal of Alloys and Compounds, **769**; 843–847, (2018)
- [18] B. Predel. *Fe–Sn (iron–tin)*. In *Dy–Er–Fr–Mo*. Springer, 1–5, (1995).
- [19] B. C. Sales, B. Saporov, M. A. McGuire, D. J. Singh and D. S. Parker. *Ferromagnetism of Fe_3sn and alloys*. Scientific reports, **4**:7024, (2014).
- [20] J. Coey. *Permanent magnet applications*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **248**:3, 441–456, (2002).
- [21] G. Hubertusand M. Nicol. *High pressure X-ray diffraction study of all Fe–Sn inter-metallic compounds and one Fe–Sn solid solution*. Journal of alloys and compounds, **422**,132–144, (2006).

-
- [22] C. Bansal, Z. Q. Gao, L. B. Hong, and B. Fultz. *Phases and phase stabilities of Fe_3X alloys ($X = Al, As, Ge, In, Sb, Si, Sn, Zn$) prepared by mechanical alloying*. Journal of applied physics, **76**:5961–5966, (1994).
- [23] G. Trumphy, E. Both, C. Djega-Mariadassou and P. Lecocq. *Mössbauer-effect studies of iron-tin alloys*. Physical Review B, **2**:3477, (1970).
- [24] C. Djega-Mariadassou, P. Lecocq, G. G. Trumphy, J. Träff, and P. Østergaard. *Mössbauer Study on $FeSn$ and Fe_3Sn* . Il Nuovo Cimento B, (1965-1970), **46**:35–45, (1966)
- [25] Z. Tian, S. Li, Y. Du, and Y. Huang. *Preparation and Magnetic Properties of the Exchange Coupling $NdFeB$ Nanocomposited Permanent Magnets*, 2007 First International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems, 1267–1270, (2007).
- [26] A. M. Gabay, M. Marinescu, J. Liu, and G. C. Hadjipanayis. *Sintered Sm_2Co_{17} -Based Magnets With Small Additions of Indium*. IEEE Transactions on Magnetics, **44**:11, 4218–4221, (2008).
- [27] A. M. Gabay, M. Marinescu, J. Liu, and G. C. Hadjipanayis. *Effects of Indium on $PrCo_5$ Magnets Prepared by Powder Sintering and Hot-Deformation of Nanocrystalline Precursors*. IEEE Transactions on Magnetics, **44**:10, 4409–4412, (2009).
- [28] D. P. Morris, G. W. Davies, and C. D. Price. *Antiferromagnetic-ferromagnetic transition in gold-manganese-indium alloys*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **23**:1–2, 109-111, (1962).
- [29] O. Gutfleisch. *Controlling the properties of high energy density permanent magnetic materials by different processing routes*. Journal of Physics D: Applied Physics, **33**: 157, (2000).
- [30] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, (2009).
- [31] J. S. Trujillo. *Efecto del Ni y el Co en las Propiedades Magnéticas y Estructurales de Imanes Permanentes Nano-estructurados de $NdFeB$* . Tesis de Maestría, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia, (2014).

-
- [32] J. F. Durán. *Estudio de las Propiedades Estructurales y Magnéticas de Nano Partículas de NdFeB Producidas por Molienda Asistida por Surfactantes*. Trabajo de Grado, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia, (2017).
- [33] H. Martínez. *Estudio de Propiedades Estructurales y Magnéticas de Aleaciones de Tierras raras y Metales de Transición del Sistema $Gd_{0.257-x}Nd_xFe_{0.743}$* . Tesis de Maestría, Facultad de ciencias, Universidad del Tolima, Ibagué, Colombia, (2017).
- [34] J. C. Correa. *Caracterización del Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 usando DRX y espectrometría Mössbauer y simulación computacional de propiedades magnéticas de un sistema con estructura hexagonal*. Trabajo de Grado, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali, Colombia, (2017).
- [35] C. Kittel and P. McEuen. *Introduction to solid state physics*, 8 edition, Wiley New York, (1996)
- [36] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Thompson Learning, Inc. Florence, (1976).
- [37] S. Chikazumi, and C. D Graham. *Physics of Ferromagnetism 2 edition*. Oxford University Press on Demand **94**, (2009).
- [38] C. W. Chen. *Series of Monographs on Selected Topics in Solid State Physics*. Elsevier North-Holland **15**, (1977).
- [39] K.C. Hari Kumar, P Wollants, and L. Delaey. *Thermodynamic evaluation of Fe-Sn phase diagram*. Calphad **20**:2, 139–255, (1996).
- [40] E.P. Yelsukov, EV Voronina, GN Konygin, VA Barinov, SK Godovikov, GA Dorofeev, AV and Zagainov. *Structure and magnetic properties of $Fe_{100-x}Sn_x$ ($3.2 < x < 62$) alloys obtained by mechanical milling*. Journal of magnetism and magnetic materials, **166**:3, 334–348, (1997)
- [41] H. Giefers, and M. Nicol. *Equations of state of several iron-tin intermetallic compounds*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **67**:9-10, 2027–2032, (2006).
- [42] C. Djega-Mariadassou, E. Both, and G. Trumphy. *Etude de la phase Fe_5Sn_3 et de quelques solutions solides*. Annales de Chimie (Paris), **1970**:1970, 505–516, (1970).

-
- [43] G. Trumphy, E. Both, C. Djega-Mariadassou, and P. Lecocq. *Mössbauer-effect studies of iron-tin alloys*. Physical Review B, **2**:9, 3477–3485, (1970).
- [44] H. Giefers and M. Nicol. *High pressure X-ray diffraction study of all Fe–Sn intermetallic compounds and one Fe–Sn solid solution*. **422**:1–2, 132–144, (2006).
- [45] U. Godswill. *Development of Nanoparticulate Forms of Tin–Based Alloy Materials For High Energy Density Anodes in Lithium-Ion Batteries*, Doctoral Thesis. Department of Inorganic Chemistry And Chemical Engineering, University of Córdoba, Córdoba, Spain, (2012).
- [46] C. Jannin, A. Michel, and P. Lecocq. *Magnetism and Properties of Different Phases in the Fe–Sn System*. Comptes Rendus Hebdomadaires Seances Acad. Sci, **257**, 1906–1915, (1963)
- [47] B. Wodniecka, P. Wodniecki, A. Kulinska. *Hyperfine Interaction of ^{111}Cd in Fe_3Sn Compound*. Hyperfine Interaction. **136**:137, 529–534, (2001).
- [48] G. L. Caër, and J.M. Dubois. *Evaluation of hyperfine parameter distributions from overlapped Mossbauer spectra of amorphous alloys*. Journal of Physics E: Scientific Instruments, **12**:11, 1083, (1979).
- [49] S. Ichiba, M. Mishima, H. Sakai, and H. Negita. *Mössbauer Effect of the ^{119}Sn in the Molecular Complexes of Tin Tetrachloride with Some Aliphatic Compounds*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, **41**:1, 49–52, (1968).
- [50] S. Ichiba, H. Sakai and H. Negita. *The Mössbauer Effect in Fe_3Sn_2* . Bulletin of the Chemical Society of Japan, **41**:11, 2791–2792, (1968).
- [51] B. Wodniecka, P. Wodniecki, A. Kulińska, A.Z Hryniewicz. *Hyperfine interaction of ^{111}Cd in Fe–Sn compounds*. Journal of alloys and compounds, **321**:1, 1–9, (2001).
- [52] G. L. Caër, B. Malaman and B. Roques. *Mössbauer effect study of Fe_3Sn_2* . Journal of Physics F: Metal Physics, **8**:2, 323–336, (1978).
- [53] B. Malaman, D. Fruchart, and G. Le Caër. *Magnetic properties of Fe_3Sn_2 . II. Neutron diffraction study (and Mossbauer effect)*. Journal of Physics F: Metal Physics, **8**:11, 2389–2395, (1978).

-
- [54] L. Häggström, T. Ericsson, R. Wäppling, and K. Chandra. *Studies of the Magnetic Structure of FeSn Using the Mössbauer Effect*. Physica Scripta, **11**:1, 47-51, (1975).
- [55] G. L. Caër, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart, and B. Roques. *A Mossbauer study of FeSn₂*. Journal of Physics F: Metal Physics, **15**: 8, 1813–1820, (1985).
- [56] E. P. Yelsukov, E. V. Voronina, G. N. and Konygin, V. A. Barinov, S. K. Godovikov, G. A. Dorofeev, and A. V. Zagainov. *Structure and magnetic properties of Fe_{100-x}Sn_x (3.2 < x < 62) alloys obtained by mechanical milling*. Journal of magnetism and magnetic materials, **166**:(3),334–348,(1997).
- [57] W. F. Ehret, and A. F. Westgren. *x-Ray Analysis of Iron–Tin Alloys*. Journal of the American Chemical Society, **55**:(4), 1339–1351,(1933).
- [58] A. Germán Pérez, *Difracción de rayos x y el método de rietveld*, (2011).
- [59] B. D. Cullity, and S. R. Stock. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice hall New Jersey, **3**. (2001).
- [60] A. C. Larson, and R. B. Von Dreele. *General structure analysis system (GSAS)(Report LAUR 86-748)*. Los Alamos, New Mexico: Los Alamos National Laboratory, (2004).
- [61] P. Gütllich, E. Bill, and A. X. Trautwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer Science & Business Media, (2011).
- [62] V. Goldanskii, and R. Herber. *Chemical applications of Mossbauer spectroscopy*. Academic Press, (1968).
- [63] Teuta Gasi. *⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Mössbauer studies on new Heusler compounds for spintronic applications*. Ph. D. thesis, Johannes Gutenberg Universitat Mainz, (2013).
- [64] A. J. Sanchez Asseff, Tesis doctoral, Universidad del Valle, cali, Colombia (1997).
- [65] S. Rajagopalan. Mössbauer spectroscopy, nuclear inelastic scattering and density functional theory studies on oxobridged iron complexes and their reaction under Gif-type conditions. *Institut fr Physikalische Chemie der Universität Stuttgart*, 165, (2010).
- [66] R. Averitt, *Magnetic Properties of a Paper Clip*, (2000).

-
- [67] Quantum Design, *Vibrating Sample Magnetometer (VSM) Option User's Manual Part Number 1096-100, A-2* (2004).
- [68] S. Foner. *Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer*. Review of Scientific Instruments, **45**:7, 548–557, (1959).
- [69] S. Foner. *The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer*. Journal of applied physics, **79**:8, 4740–4745, (1996).
- [70] P. W. Hawkes, and J. C. Spence. *Science of microscopy*. Springer Science & Business Media, (2008).
- [71] P. Roonasi, and A. Holmgren. *A Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nano-particle surface*. Applied Surface Science, **255**(11):5891–5895, (2009).
- [72] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J.R. Michael, N. W. Ritchie, J.H. Scott, and D. C. Joy, David. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, (2017).
- [73] L. Reimer. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. **45**, Springer, (2013).
- [74] R. Madugundo, N. V. Rao, A. M. Schönhöbel, D. Salazar, and A. A. El-Gendy. *Recent Developments in Nanostructured Permanent Magnet Materials and Their Processing Methods*. Magnetic Nanostructured Materials, 157–198. Elsevier, (2018).
- [75] George C Hadjipanayis, RC Hazelton, y KR Lawless. New iron-rare-earth based permanent magnet materials. *Applied Physics Letters*, **43**(8):797–799, 1983.
- [76] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, and F. E. Pinkerton. *High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets*. Applied Physics Letters, **44**(1):148–149, (1984).
- [77] John J Croat, Jan F Herbst, Robert W Lee, and Frederick E Pinkerton. *Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets*. Journal of Applied Physics, **55**(6): 2078–2082, (1984).

-
- [78] R. Madugundo, D. Salazar, J. M. Barandiaran, and G. C. Hadjipanayis. *High coercivity in rare-earth lean nanocomposite magnets by grain boundary infiltration*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **400**: 300–303, (2016).
- [79] Y. Tang. *Modeling for Casting and Solidification Processing*. JOM Springer Science & Business Media, **64**:64, (2002).
- [80] D. V. Zagrebelnyy. *Modeling macrosegregation during the Vacuum Arc Remelting of Ti-10v-2Fe-3Al alloy*. (2007)
- [81] L. Christodoulou, D. C. Nagle and J. M. Brupbacher. *Arc-melting process for forming metallic-second phase composites*. Google Patent, (1992).
- [82] Y. Yokoyama and A. Inoue. *Solidification condition of bulk glassy $Zr_{60}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}Pd_5$ alloy by unidirectional arc melting*. Materials Transactions, JIM. **36**(11):1398-1402, (1995).
- [83] B. H. Toby and R. B. Dreele. *GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package*. Journal of Applied Crystallography, **46**(2):544–549, (2013).
- [84] J. Teillet and F. Varret. *Unpublished Mosfit program*. Université du Maine.
- [85] M. A. a Rengifo. *Guia para el ajuste de espectros Mössbauer con Mossfit*. (2013).
- [86] P. K. Janert. *Gnuplot in action: understanding data with graphs*. Manning, (2010).
- [87] J. T. Collins. *ImageJ for microscopy*. Biotechniques, **43**(S1): S25–S30, (2007).
- [88] K. J. Stevenson. *Review of originpro 8.5*. ACS Publications, (2011).
- [89] B. M. Moskowitz. *Fundamental physical constants and conversion factors*. A Handbook of Physical constants, **1**:346–355, (1995).
- [90] J. A. Ferrero. *Curso básico de análisis térmico*. Editorial Club Universitario, (2014)
- [91] P. Villars, K. Cenzual, and R. Gladyshevskii. *Handbook*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, (2014)

-
- [92] S. Podgornykh, E. Gerasimov, N. Mushnikov, and T. Kanomata. *Heat capacity of the $Ni_{50}Mn_{37}(In_{0.2}Sn_{0.8})$ 13 alloy*. Journal of Physics: Conference Series, **266**:(1), 012004, (2011)
- [93] V. Degtyareva, O. Degtyareva, W. Holzapfel, and K. Takemura. *Phase transitions of a simple hexagonal $In_{0.2}Sn_{0.8}$ alloy under high pressure*. Physical Review B, **61**:(9); 5823, (2000)
- [94] R. Kubiak, and K. Lukaszewicz. *The crystal structure and thermal expansion of In_3Sn and $InSn_4$* . Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences. Serie des Sciences Chimiques, **22**:(4), 281–286, (1974)
- [95] P. Villars, and K. Cenzual. *Applying high-throughput computational techniques for discovering next-generation of permanent magnets*. Springer Materials, (2012).
- [96] P. Nieves, S. Arapan, G. C. Hadjipanayis, D. Niarchos, J. M. Barandiaran, S. Cuesta-López. *Applying high-throughput computational techniques for discovering next-generation of permanent magnets*. physica status solidi (c), **13**:(10–12), 942–950, (2016).
- [97] Y. Zuev, E. Specht, C. Cantoni, D. Christen, J. Thompson, R. Jin, A. Sefat, D. Mandrus, M. McGuire, B. Sales. *Aligned crystallite powder of $NdFeAsO_{0.86}F_{0.14}$: Magnetic hysteresis and penetration depth*. Physical Review B, **79**:(22), 224523, (2009)