



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

**Facultad de Ciencias Físicas**

**Escuela Profesional de Física**

**Efecto de la temperatura sobre las propiedades  
magnéticas del cuasicristal nanoestructurado**

**$\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$**

**TESIS**

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

**AUTOR**

Antony Alexander NECIOSUP PUICAN

**ASESOR**

Dr. Carlos Vladimir LANDAURO SÁENZ

Lima, Perú

2022



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Neciosup, A. (2022). *Efecto de la temperatura sobre las propiedades magnéticas del cuasicristal nanoestructurado Al<sub>64</sub>Cu<sub>23</sub>Fe<sub>13</sub>*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

---

## Metadatos complementarios

| <b>Datos de autor</b>            |   |
|----------------------------------|---|
| Nombres y apellidos              | Antony Alexander Neciosup Puican  |
| Tipo de documento de identidad   | DNI   |
| Número de documento de identidad | 75714063  |
| URL de ORCID                     | <a href="https://orcid.org/0000-0002-1481-2523">https://orcid.org/0000-0002-1481-2523</a> |
| <b>Datos de asesor</b>           |   |
| Nombres y apellidos              | Carlos Vladimir Landauro Sáenz  |
| Tipo de documento de identidad   | DNI   |
| Número de documento de identidad | 09613168  |
| URL de ORCID                     | <a href="https://orcid.org/0000-0002-1361-7355">https://orcid.org/0000-0002-1361-7355</a> |
| <b>Datos del jurado</b>          |   |
| <b>Presidente del jurado</b>     |   |
| Nombres y apellidos              | Víctor Anthony García Rivera  |
| Tipo de documento                | DNI   |
| Número de documento de identidad | 10628227  |
| <b>Miembro del jurado 1</b>      |   |
| Nombres y apellidos              | Juan Adrian Ramos Guivar  |
| Tipo de documento                | DNI   |
| Número de documento de identidad | 46209587  |
| <b>Miembro del jurado 2</b>      |   |
| Nombres y apellidos              | Carlos Vladimir Landauro Sáenz  |
| Tipo de documento                | DNI   |
| Número de documento de identidad | 09613168  |
| <b>Miembro del jurado 3</b>      |   |
| Nombres y apellidos              | Robert Marino Espinoza Bernardo   |
| Tipo de documento                | DNI   |

|  |  |
|--|--|
| Número de documento de identidad                       | 41704209   |
| <b>Datos de investigación</b>                          |  |
| Línea de investigación                                 | A.2.1.3. Aplicaciones de la Física en Nanociencia y Nanotecnología de Materiales Magnéticos.   |
| Grupo de investigación                                 | Grupo de Investigación de Sistemas Complejos Funcionalizados (GISICOF)   |
| Agencia de financiamiento                              | País: Perú<br>Nombre y Siglas de la Agencia: Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM)<br>Programa: Proyectos con Fondos Monetarios Con-Con 2012-2013<br>Número de contrato: R.R. 01113-R-2012 y R.R.02324-R-13 |
| Ubicación geográfica de la investigación               | País: Perú<br>Departamento: Lima<br>Provincia: Lima<br>Distrito: Cercado de Lima<br>Latitud: -12.059858<br>Longitud: -77.081747  |
| Año o rango de años en que se realizó la investigación | 2019-2020  |
| URL de disciplinas OCDE                                | Física de la materia condensada.<br><a href="https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02">https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02</a>  |



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**  
Universidad del Perú. Decana de América

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN LA MODALIDAD VIRTUAL PARA OPTAR  
EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Siendo las 20:00 horas del miércoles 26 de enero del 2022, en la Sala de Sesión Virtual de la Facultad de Ciencias Físicas, bajo la Presidencia del Dr. Víctor Anthony García Rivera, el Dr. Juan Adrian Ramos Guivar (Miembro), el Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz (asesor), y el Mg. Robert Marino Espinoza Bernardo (Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública Virtual de Sustentación de Tesis para la obtención del Título Profesional de Licenciado en Física, mediante la Modalidad M1- Por Sustentación y Aprobación de Tesis Profesional, del Bachiller:

**Antony Alexander Neciosup Puican**

El Presidente del Jurado en primer lugar dio lectura al documento formal que designa al Jurado y aprueba el acto de sustentación de la Tesis, así como el Resumen del Expediente e invitó al citado Bachiller a realizar la presentación y exposición de su Tesis:

**“Efecto de la temperatura sobre las propiedades magnéticas del cuasicristal nanoestructurado  $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ ”**

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente del Jurado con el apoyo de la Unidad de Informática, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión Virtual, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Víctor Anthony García Rivera invitó al candidato y al público en general a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al Acta de Calificación, en cuyo contenido se ha registrado la nota obtenida por el bachiller, la misma que ha sido de:

|          |            |                              |
|----------|------------|------------------------------|
| 19       | Diecinueve | Aprobado con máximos honores |
| .....    | .....      | .....                        |
| (NÚMERO) | (LETRAS)   | (MENCIÓN)                    |

Habiendo concluido la Sustentación de la Tesis, el Presidente del Jurado, remitirá el Acta al Vicedecano Académico de la Facultad de Ciencias Físicas, quien la suscribirá dando fe de la realización del acto virtual de manera remota.

El Acta de Calificación será remitida al Director de la Escuela Profesional de Física quien a su vez solicitará la aprobación del Consejo de Facultad para el otorgamiento del Título Profesional de Licenciado en Física al Bachiller Antony Alexander Neciosup Puican.



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**  
Universidad del Perú. Decana de América

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**

Siendo las 21:20 horas, se dio por concluido el acto académico, expidiéndose tres (03) Actas originales de la Sustentación de la Tesis.

Ciudad Universitaria, 26 de enero del 2022.

  
**Dr. Víctor Anthony García Rivera**  
PRESIDENTE

  
Firmado digitalmente por RAMOS  
GUIVAR Juan Adrian FAU  
20148092282 soft  
Motivo: Soy el autor del documento  
Fecha: 28.01.2022 18:29:05 -05:00

**Dr. Juan Adrian Ramos Guivar**  
MIEMBRO

  
**Mg. Robert Marino Espinoza Bernardo**  
SUPLENTE

  
Firmado digitalmente por:  
LANDAURO SAENZ Carlos  
Vladimir FAU 20148092282 soft  
Motivo: En señal de  
conformidad  
Fecha: 29/01/2022 10:50:30-0500

**Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz**  
ASESOR

  
Firmado digitalmente por LOZANO  
BARTRA Whualkuer Enrique FAU  
20148092282 soft  
Motivo: Soy el autor del documento  
Fecha: 07.03.2022 19:43:30 -05:00

**Dr. Whualkuer Enrique Lozano Bartra**  
VICEDECANO ACADÉMICO - FCF

**Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:**

Enlace:

Unirse a la reunión Zoom

<https://us06web.zoom.us/j/81522653957?pwd=YkNaNFJzTnRlN2ZzMEdBLL1d0MGZkdz09>

ID de reunión: 815 2265 3957

Código de acceso: 689425

Grabación archivada en:

<https://www.facebook.com/FCFUNMSM/videos/233315472340758>



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**  
**Universidad del Perú. Decana de América**

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**

## **INFORME DE EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD**

1. Facultad: Ciencias Físicas.
2. Escuela Profesional: Física.
3. Director de la Escuela Profesional de Física: Dr. Carlos Javier Solano Salinas.
4. Operador del programa Informático de similitudes: Dr. Carlos Javier Solano Salinas  
Directo de la Escuela Profesional de Física.
5. Documento evaluado: Tesis optar el Título Profesional de Licenciado en Física:  
**“Efecto de la temperatura sobre las propiedades magnéticas  
del cuasicristal nanoestructurado  $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ ”**
6. Autor del documento: Antony Alexander Neciosup Puican
7. Asesor: Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz
8. Fecha de recepción del documento: 13/07/22
9. Fecha de aplicación del programa informático de similitudes: 17/11/21
10. Software utilizado
  - Turnitin
11. Configuración del programa detector de similitudes
  - Excluye textos entrecomillados
  - Incluye Bibliografía
  - Excluye cadenas menores a 40 palabras
12. Porcentaje de similitudes según programa detector de similitudes: 9% (nueve por ciento)
13. Fuentes originales de las similitudes encontradas
  - rdu.unc.edu.ar 4%
  - docplayer.es 2%
  - repositorio.unan.edu.ni 1%
  - diposit.ub.edu 2%
14. Observaciones: ninguna
15. Calificación de antiplagio
  - Documento cumple criterios de antiplagio, sin observaciones.

Fecha del Informe: 29 de diciembre del 2021



**Dr. Carlos Javier Solano Salinas**  
Director (e) de la Escuela Profesional de Física



## Resumen

En este trabajo se presenta un estudio experimental acerca de la influencia de la temperatura sobre las propiedades magnéticas del cuasicristal icosaédrico nanoestructurado  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , el cual fue sintetizado y nanoestructurado empleando las técnicas de horno de arco y molienda mecánica, respectivamente. Las características estructurales, elementales y magnéticas fueron analizadas mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), magnetometría de muestra vibrante a diferentes temperaturas (MMV) y curvas de magnetización con campo (FC) y sin campo magnético (ZFC).

Los resultados de difracción de rayos X, indican que la muestra cuasicristalina  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  sintetizada presenta una alta calidad estructural, exhibiendo un tamaño de dominio cristalográfico promedio de

$\sim 613$  nm, y  $\sim 18$  nm luego de 5 horas de molienda. Asimismo, las medidas de fluorescencia de rayos X no mostraron elementos contaminantes que contribuyan a su respuesta magnética. Manifestándose así, el alto grado de eficiencia que presenta la técnica de nanoestructuración como también la estabilidad de las muestras cuasicristalinas bajo estas condiciones.

Por otra parte, las medidas de magnetometría de muestra vibrante, indican un comportamiento ferromagnético débil a 300 K y un aumento de este al disminuir la temperatura y el tamaño de dominio cristalográfico. Así, se obtiene una saturación magnética de hasta  $\sim 14$  veces su valor correspondiente a la muestra nanoestructurada por 5 horas a 50 K comparado con su contraparte sólida a 300 K.

En base a estos resultados, el crecimiento de la respuesta magnética de las muestras en estudio es justificado por la reducción de las fluctuaciones térmicas al disminuir la temperatura y el aumento de la zona intersticial al reducir el tamaño de dominio cristalográfico.

## Abstract

In this thesis, the dependence of the temperature and the average grain size on the magnetic properties of the icosahedral  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  quasicrystal is studied. For this purpose, the sample was synthesized employing the arc furnace technique and then a nanostructuring process has been carried out using the mechanical milling technique. X ray diffractometry and X ray fluorescence have been employed for structural and elemental characterization, respectively. Magnetization curves with and without applied external field have been obtained from vibrating sample magnetometry (VSM).

X-ray diffraction patterns of the  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  quasicrystal show the high structural quality of the sample (average grain size of 613 nm for the solid sample and 18 nm for the five hours milled sample). X-ray fluorescence results indicate no presence of contaminant elements that could modify the magnetic response of the samples. Hence, the milling procedure used in the present work is a practical and efficient way to nanostructure the solid sample without loss of stability of the samples; i.e. there is no formation of other phases during the milling process.

VSM measurements show a weak ferromagnetic behavior at 300 K, which increases after reducing the temperature and the average grain size of the nanostructured samples. Thus, comparing the magnetic response of the five hours nanostructured sample at 50 K with its solid counterpart at 300 K, an increment of 14 times of the saturation magnetization is observed.

In summary, the obtained results indicate that the magnetic response of the samples can be increased when the thermal fluctuations are reduced (reducing the temperature) or when the average grain size is reduced (increasing the interstitial region during the nanostructuring process).

## **Agradecimientos**

Agradezco a mi asesor de tesis Dr. Carlos Landauro Sáenz por el constante ímpetu y orientación otorgado en la realización de esta tesis; a la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos que con los proyectos Con-Con de Códigos: 121301011 y 131301011 financiaron parcialmente el presente trabajo; al Centro de investigaciones Tecnológicas, Biomédicas y Medioambientales (CITBM) por el fácil acceso a sus laboratorios; a mis compañeros del Grupo de Materia Condensada de la Facultad de Ciencias Físicas por la ayuda en las medidas experimentales y discusión de los temas que abarca este trabajo. Y de manera especial a mi familia por el inmenso apoyo en todo momento.

# Tabla de contenidos

|  |            |
|--|------------|
| <b>Resumen</b>   | <b>I</b>   |
| <b>Abstract</b>  | <b>II</b>  |
| <b>Agradecimientos</b>   | <b>III</b> |
| <b>Tabla de contenidos</b>   | <b>IV</b>  |
| <b>Índice de figuras</b>   | <b>VI</b>  |
| <b>Índice de tablas</b>  | <b>XI</b>  |
| <b>I. Introducción</b>   | <b>1</b>   |
| <b>II. Cristales y sus propiedades magnéticas</b>                        | <b>3</b>   |
| 2.1. Cristales periódicos y aperiódicos . . . . .                        | 3          |
| 2.1.1. Cuasicristal . . . . .  | 6          |
| 2.2. Cristales nanoestructurados . . . . .                               | 14         |
| 2.3. Propiedades magnéticas . . . . .                                    | 16         |
| 2.3.1. Momento magnético . . . . .                                       | 16         |
| 2.3.2. Tipos de estados magnéticos . . . . .                             | 17         |
| 2.3.3. Ciclo de histéresis . . . . .                                     | 19         |
| 2.3.4. Superparamagnetismo . . . . .                                     | 20         |
| 2.3.5. Curvas ZFC/FC (enfriamiento sin campo y con campo magnético ) . . | 22         |
| 2.3.6. Magnetismo en cuasicristales . . . . .                            | 23         |
| <b>III. Procedimiento experimental</b>                                   | <b>28</b>  |
| 3.1. Síntesis . . . . .  | 28         |
| 3.2. Nanoestructuración . . . . .  | 30         |
| 3.3. Caracterización estructural . . . . .                               | 31         |
| 3.3.1. Difracción de rayos X . . . . .                                   | 31         |
| 3.3.2. Condiciones de medida . . . . .                                   | 32         |
| 3.4. Caracterización magnética . . . . .                                 | 32         |

|            |   |           |
|------------|---|-----------|
| 3.4.1.     | Magnetometría de muestra vibrante . . . . .   | 32        |
| 3.4.2.     | Condiciones de medida . . . . .   | 33        |
| 3.5.       | Caracterización elemental . . . . .   | 33        |
| 3.5.1.     | Fluorescencia de rayos X . . . . .  | 33        |
| 3.5.2.     | Condiciones de medida . . . . .   | 34        |
| <b>IV.</b> | <b>Resultados y discusión</b>   | <b>35</b> |
| 4.1.       | Caracterización de la muestra sólida i-Al <sub>64</sub> Cu <sub>23</sub> Fe <sub>13</sub> . . . . .                 | 35        |
| 4.1.1.     | Difracción de rayos X . . . . .   | 35        |
| 4.1.2.     | Fluorescencia de rayos X . . . . .  | 37        |
| 4.1.3.     | Magnetometría de muestra vibrante . . . . .   | 39        |
| 4.1.4.     | Curvas de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC) magnético   | 44        |
| 4.2.       | Caracterización de la muestra cuasicristalina nanoestructurada i-Al <sub>64</sub> Cu <sub>23</sub> Fe <sub>13</sub> | 46        |
| 4.2.1.     | Difracción de rayos X . . . . .   | 46        |
| 4.2.2.     | Fluorescencia de rayos X . . . . .  | 48        |
| 4.2.3.     | Magnetometría de muestra vibrante . . . . .   | 50        |
| 4.2.4.     | Curvas de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC) magnético   | 56        |
| <b>V.</b>  | <b>Conclusiones y perspectivas</b>  | <b>58</b> |
| 5.1.       | Conclusiones . . . . .  | 58        |
| 5.2.       | Perspectivas . . . . .  | 59        |
|            | <b>Bibliografía</b>   | <b>60</b> |
| <b>A.</b>  | <b>Espectros de fluorescencia de rayos X a diferentes tiempos de molienda</b>                                       | <b>67</b> |
| <b>B.</b>  | <b>Curvas de histéresis a diferentes tiempos de molienda con sus respectivos parámetros magnéticos</b>              | <b>72</b> |

# Índice de figuras

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 2.1.  | Representación de la celda unitaria . . . . .   | 3  |
| 2.2.  | Representación de los diferentes ordenes de simetría: (a) dos, (b) tres, (c) cuatro, (d) seis y (e) cinco (no compatible con la simetría de traslación) . . . . .   | 4  |
| 2.3.  | Las 14 redes de Bravais (figura tomada de la Ref. [9]) . . . . .  | 5  |
| 2.4.  | Patrón de difracción por microscopía electrónica de transmisión del primer cuasicristal $Al_{86}Mn_{14}$ , mostrando orden de simetría cinco (figura tomada de la Ref. [10]). . . . .   | 6  |
| 2.5.  | Estructura unidimensional no periódica con orden de largo alcance. . . . .  | 7  |
| 2.6.  | Esquema de un aparato de hilado por fusión. La aleación se derrite por una bobina y luego se rocía sobre una rueda giratoria a través de una boquilla. La velocidad de enfriamiento depende de varios parámetros: velocidad de expulsión del metal, ángulo entre la rueda giratoria y la bobina, velocidad de rotación y destreza del experimentador (tomado de la Ref.[21]). . . . . | 8  |
| 2.7.  | Vista esquemática de la deposición de multicapas en la que se depositan capas alternas de Al y Mn sobre un sustrato de NaCl. Posteriormente a la deposición, las multicapas son bombardeadas por iones de Xe e inmersas en tratamientos térmicos de acuerdo a la fase en estudio (esquema tomado de [24]). . . . .  | 9  |
| 2.8.  | Diagrama esquemático de la aleación mecánica o molienda mecánica. Dentro de un recipiente, usualmente de acero inoxidable, los polvos elementales son aleados por la energía cinética producida por el movimiento de las bolas dentro del contenedor. (Tomado de [29]). . . . .   | 10 |
| 2.9.  | Horno de arco voltaico. Los reactivos elementales son ubicados en un (1) banco de cobre, los cuales son aleados usando un (2) electrodo de tungsteno dentro de una (3) cámara por el cual circula un gas inerte. (4) y (5) son parte del sistema de refrigeración. (6) diferencia de voltaje. . . . .   | 11 |
| 2.10. | Microscopía Electrónica de Barrido del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ . (a) muestra sin tratamiento térmico cuya escala es $10\ \mu m$ y (b) con tratamiento térmico cuya escala es $15\ \mu m$ (Tomado de la Ref.[36]). . . . .  | 12 |
| 2.11. | Diagrama de fases del sistema AlCuFe. La fase icosaedral se encuentra en el cuadro marcado y el trabajo de Galey fue realizado en la región oscura (figura tomada de la Ref.[39]) . . . . .   | 13 |

|   |    |
|---|----|
| 2.12. Modelo de un material nanocristalino. En la regiones oscuras se observa los átomos cristalinos. Los círculos claros representan los contornos de grano o interfaces (figura tomada de la Ref.[43]) . . . . .  | 15 |
| 2.13. Momento magnético (a) intrínseco y (b) orbital. . . . .   | 16 |
| 2.14. Ilustración esquemática de los diferentes tipos de estados magnéticos. Las flechas oscuras indican la dirección del campo aplicado y las claras la magnetización del material bajo el campo aplicado (izquierdo) o en ausencia del campo (derecho), tomado de la Ref.[47]. . . . .  | 18 |
| 2.15. Curva de histéresis. Los esquemas alrededor de la gráfica ilustran el comportamiento en los puntos 1, 2, 3 y 4. M = Magnetización, $M_s$ = Magnetización de saturación, $M_r$ = Magnetización remanente, H = Campo magnético aplicado y $H_c$ = Campo coercitivo, tomado de la Ref. [48]. . . . .   | 19 |
| 2.16. Material magnético con a) multidominios y nanopartículas con b) monodominios , tomado de la Ref. [49]. . . . .  | 20 |
| 2.17. La energía de anisotropía representa una barrera, la cual impide que la magnetización de la partícula (representada como flecha) cambie su dirección (a) si la energía térmica de la partícula (en $T_1$ ) no es suficiente. Por encima de una cierta temperatura $T_B$ , la energía térmica es suficiente para superar la barrera de anisotropía. (b) Por lo tanto, en $T_2$ , la dirección de magnetización de la partícula puede fluctuar libremente, tomado de la Ref. [51] . . . . . | 21 |
| 2.18. Esquema de las curvas de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo magnético (FC). La dirección de magnetización $\mathbf{m}$ de algunas nanopartículas (flechas negras) bajo un campo magnético externo $\mathbf{H}_{ext}$ aplicado, tomado de la Ref. [51]   | 22 |
| 2.19. Dependencia de la temperatura sobre la susceptibilidad magnética de cuasicristales basados en Al (a) Al-Cu-TM y (b) Al-Pd-TM, tomado de la Ref. [64]. . .   | 24 |
| 2.20. Dependencia de la temperatura sobre la susceptibilidad magnética de cuasicristales basados en Al (a) Al-Cu-TM y (b) Al-Pd-TM, tomado de la Ref.[64]. . .  | 25 |
| 2.21. Curvas de histéresis de la muestras cuasicristalinas $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ después del tratamiento térmico. Las series A y B indican la reproducibilidad de la muestra, tomado de la Ref.[4]. . . . .  | 27 |
| 2.22. Curvas de histéresis de las muestras cuasicristalinas nanoestructuradas $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ a diferentes tiempos de molienda. La muestra 5.0 h con tamaño de grano 27 nm señala un aumento en la saturación magnética comparado con la muestra 0.0 h con tamaño de grano 11nm, tomado de la Ref.[4]. . . . .   | 27 |
| 3.1. Reactivos elementales de Al, Cu y Fe . . . . .   | 29 |
| 3.2. (a) Prensa manual, (b) Equipo de horno de arco, (c) Muestra sólida $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , (d) Proceso de encapsulado, (e) Horno tubular, (f) Lima de hierro y mortero de agata. . . . .  | 29 |
| 3.3. (a) Relación de masas billas-muestra, (b) Contenedor de acero inoxidable, (c) Reactivo surfactante: Etanol, (d) Molino vibratorio de alta energía SPEX 8000, (e) Cámara de control ambiental. . . . .  | 30 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 3.4.  | Difractómetro, marca Bruker, modelo D8 Focus. . . . .  | 31 |
| 3.5.  | Magnetómetro de muestra vibrante, marca Versa-Lab, modelo Quantum Design. . . . .  | 33 |
| 3.6.  | Equipo de fluorescencia de rayos X por reflexión total, marca Bruker, modelo S2 PICOFOX. . . . .   | 34 |
| 4.1.  | Difractograma de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. Los picos de difracción siguen la nomenclatura M/N de Cahn et al.(véase capítulo 3). . . . .  | 36 |
| 4.2.  | Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra sólida $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. . . . .  | 38 |
| 4.3.  | Curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas de la muestra sólida $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ preparada por horno de arco voltaico y sometido a tratamiento térmico de $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. . . . .   | 39 |
| 4.4.  | Pasos para calcular la magnetización de saturación $M_s$ . Curva de histéresis de la muestra sólida cusicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ a 300 K. (a) selección de rango entre 2000 Oe a 3000 Oe y (b) ajuste lineal al gráfico $M$ vs $1/H$ , el valor del intercepto del ajuste indica su correspondiente $M_s$ . . . . .                         | 40 |
| 4.5.  | Pasos para calcular la magnetización remanente. Curva de histéresis de la muestra sólida cusicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ a 300 K. La selección de datos cerca a la intersección de la curva de histéresis con el eje de ordenadas es ajustada a una curva lineal, el valor del intercepto del ajuste indica su correspondiente $M_r$ . . . . . | 41 |
| 4.6.  | Pasos para calcular el campo coercitivo $H_c$ . Curva de histéresis de la muestra sólida cusicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ a 300 K. La selección de datos cerca a la intersección de la curva $M$ vs $H$ con el eje de ordenadas es ajustada a una curva lineal, el valor del intercepto del ajuste indica su correspondiente $H_c$ . . . . .    | 41 |
| 4.7.  | Curva de magnetización de saturación ( $M_s$ ) y magnetización remanente ( $M_r$ ) en función de la temperatura de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. . . . .   | 43 |
| 4.8.  | Curva de campo coercitivo ( $H_c$ ) en función de la temperatura de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. . . . .  | 43 |
| 4.9.  | Curva de ZFC/FC de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. . . . .   | 44 |
| 4.10. | Esquema de la región intersticial, considerada en buena aproximación como un mono-dominio magnético para la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. . . . .   | 44 |



|   |    |
|---|----|
| 4.11. Difractogramas de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (denotada como 0.0 h) y nanoestructuradas a diferentes tiempos de molienda, entre 0.5 y 5.0 horas. No se evidencia otras fases en el proceso de molienda. . . . .  | 46 |
| 4.12. Variación del tamaño de dominio cristalográfico $\langle D \rangle$ , en función del tiempo de molienda $t$ . La línea punteada representa la curva tipo ley de potencia $\langle D \rangle = At^\alpha$ para todo $t > 0$ , donde $A = 71.17 \text{ nmh}^{0.905}$ y $\alpha = -0.905$ . El valor del tamaño de dominio cristalográfico para $t = 0$ es $\langle D_0 \rangle = 613.863 \text{ nm}$ . . . . .                    | 48 |
| 4.13. Gráfica de la evolución del contaminante tungsteno en función del tiempo de molienda para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . La evolución del contaminación es constante, lo cual indica que su origen es principalmente del proceso de síntesis. . . . .  | 49 |
| 4.14. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 0.5 horas. . . . .   | 50 |
| 4.15. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 5.0 horas. . . . .   | 51 |
| 4.16. Variación de la magnetización de saturación, $M_s$ , en función de la temperatura, para diferentes tiempos de molienda. El aumento de la saturación magnética es más fuerte cuanto más bajo sea la temperatura y mayor sea el tiempo de molienda. . . . .   | 52 |
| 4.17. Variación de la magnetización de remanente, $M_r$ , en función de la temperatura, para diferentes tiempos de molienda. El aumento de la magnetización es más fuerte cuanto más bajo sea la temperatura y mayor sea el tiempo de molienda. . . . .   | 53 |
| 4.18. Variación del campo coercitivo, $H_c$ , en función de la temperatura, para diferentes tiempos de molienda. Presencia de una temperatura crítica en la cual existe un cambio de pendiente en el comportamiento del campo coercitivo. . . . .   | 54 |
| 4.19. Modelo esquemático del proceso de nanoestructuración y reducción de la temperatura. A 0.0 horas, las regiones intersticiales se aproximan a monodominios magnéticos, y a medida que aumenta el tiempo de molienda y se reduce la temperatura, el porcentaje de átomo de Fe con momento magnético incrementa. Sin embargo, como resultado de la nanoestructuración, se pierde la aproximación a monodominios magnéticos. . . . . | 55 |
| 4.20. Curvas de enfriamiento sin campo y con campo magnético para los diferentes tiempos de molienda. El valor de la temperatura de bloqueo es indicado en cada curva, notando una disminución conforme el tiempo de molienda aumenta. . . . .  | 57 |
| 1.1. Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra sólida $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^\circ\text{C}$ por 48 horas. . . . .  | 68 |
| 1.2. Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada durante 0.5 horas. . . . .  | 68 |
| 1.3. Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada durante 1.0 hora. . . . .   | 69 |

|  |    |
|--|----|
| 1.4. Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada durante 1.5 horas. . . . .   | 69 |
| 1.5. Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada durante 2.0 horas. . . . .   | 70 |
| 1.6. Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada durante 3.0 horas. . . . .   | 70 |
| 1.7. Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada durante 5.0 horas. . . . .   | 71 |
| 2.1. Curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas de la muestra sólida $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ preparada por horno de arco voltaico y sometido a tratamiento térmico a $800^{\circ}\text{C}$ por 48 horas. . . . . | 73 |
| 2.2. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 0.5 horas. . . . .   | 74 |
| 2.3. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 1.0 hora. . . . .  | 75 |
| 2.4. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 1.5 horas. . . . .   | 76 |
| 2.5. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 2.0 horas. . . . .   | 77 |
| 2.6. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 3.0 horas. . . . .   | 78 |
| 2.7. Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 5.0 horas. . . . .   | 79 |

# Índice de tablas

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1. | Susceptibilidad de los cuasicristales diamagnéticos y los parámetros del ajuste de la susceptibilidad por la ecuación $\chi(T) = \chi_0 + AT^2$ . . . . .   | 25 |
| 4.1. | Energía de los elementos Al, Cu, Fe, W identificados y su concentración presente en la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^\circ\text{C}$ por 48 horas. . . . .                                       | 38 |
| 4.2. | Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^\circ\text{C}$ por 48 horas. . . . .  | 42 |
| 4.3. | Tabla de los porcentajes de átomos de Fe con momento magnético a diferentes temperatura de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a $800^\circ\text{C}$ por 48 horas. . . . .                                | 45 |
| 4.4. | Tabla de los diferentes tamaños de dominio cristalográfico $\langle D \rangle$ , del cuasicristal sólido y nanoestructurado $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ correspondientes a los diferentes tiempos de molienda, determinado a partir del ancho a media altura del pico de difracción ubicado en $42.83^\circ$ . . . . . | 47 |
| 4.5. | Concentración del contaminante tungsteno (W) durante el proceso de molienda de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . La concentración de tungsteno se encuentra en el orden de partes por millón, considerándose despreciable. . . . .   | 49 |
| 4.6. | Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 0.5 horas. . . . .  | 51 |
| 4.7. | Parámetros magnéticos a diferente temperatura de la muestra 5.0 h. . . . .  | 54 |
| 4.8. | Valores de la temperatura de bloqueo de las muestras nanoestructuradas considerando el valor de temperatura donde la derivada las curvas ZF/FC es cero. El valor de la temperatura de bloque disminuye a medida que el tamaño de dominio cristalográfico se reduce. . . . .   | 56 |
| 2.1. | Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra sólida cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ preparada por horno de arco voltaico y sometido a tratamiento térmico a $800^\circ\text{C}$ por 48 horas. . . . .   | 73 |

|   |    |
|---|----|
| 2.2. Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 0.5 horas. . . . . | 74 |
| 2.3. Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 1.0 hora. . . . .  | 75 |
| 2.4. Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 1.5 horas. . . . . | 76 |
| 2.5. Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 2.0 horas. . . . . | 77 |
| 2.6. Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 3.0 horas. . . . . | 78 |
| 2.7. Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ nanoestructurada por 5.0 horas. . . . . | 79 |

# Capítulo I

## Introducción

El desarrollo de un nuevo material conocido como cuasicristal ha desafiado aceptaciones ampliamente difundidas de la cristalografía y la física del estado sólido. Por décadas, se pensaba que la simetría pentagonal o de orden cinco era imposible en los sólidos cristalinos, que los picos de difracción de Bragg implicaban una estructura con orden traslacional. Sin embargo, el descubrimiento de una fase icosaedrales en aleaciones metálicas complejas, con simetría rotacional pero no traslacional, ha obligado a la teoría a considerar estas hipótesis y confrontar nuevos problemas.

Cabe destacar que la mayoría de las propiedades de los materiales están estrechamente relacionadas con la naturaleza de su estructura atómica. Es así que la estructura atómica de un cuasicristal hace de éste, un material con inesperadas propiedades. Entre las muchas propiedades sorprendentes de los cuasicristales, su comportamiento magnético es quizás el menos conocido. En efecto, se han reportado diversos comportamientos que van desde, diamagnetismo [1], paramagnetismo [2], ferromagnetismo [3], [4] y spin-glass [5], [6] para este tipo de aleaciones, las cuales son usualmente asociadas a factores como la técnica de preparación, impurezas, tamaño de partículas, entre otras. En este sentido, el esquema sistemático reportado por Pillaca en la Ref. [4] señala que el proceso de nanoestructuración incrementa la región intersticial y éste sería la fuente principal del comportamiento ferromagnético del cuasicristal icosaédrico  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , al considerar que existe una interacción directa entre los átomos de Fe en dicha zona. Por otro lado, este comportamiento solo se ha evidenciado a 300 K, sin verificar esta conducta a bajas temperaturas, donde las fluctuaciones térmicas se reducen y el comportamiento magnético es más evidente.

En este contexto el presente trabajo de tesis tiene como objetivo, estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades magnéticas del cuasicristal icosaédrico  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , el cual fue sintetizado mediante la técnica de horno de arco con posterior tratamiento térmico y nanoestructurado a través de la técnica de molienda mecánica utilizando un molino vibratorio de alta energía SPEX3000. Posteriormente, a estas muestras se les realizó una caracterización estructural, elemental y magnética, mediante uso de las técnicas de difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y magnetometría de muestra vibrante, respectivamente. Además, se presenta una interpretación de los resultados en función de la zona intersticial del material nanoestructurado. Todos estos puntos han sido detallados y organizados de la siguiente manera.

En el capítulo 2 se describe brevemente los conceptos básicos de estructuras cristalinas, cuasicristalinas y amorfas, también de algunos métodos de preparación de los materiales cuasicristalinos, estudios acerca del sistema Al–Cu–Fe, los sistemas nanocristalinos y diversos reportes acerca del comportamiento magnético que presentan estos materiales.

En el capítulo 3 se describe detalladamente las condiciones de síntesis, nanoestructuración y caracterización estructural, elemental y magnética del cuasicristal icosaédrico  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ .

En el capítulo 4 se dan a conocer los resultados obtenidos por las diferentes técnicas de caracterización, así como también una breve discusión de los mismos.

En el capítulo 5 se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos y algunas perspectivas para posibles trabajos futuros.

Finalmente, se incluyen dos apéndices (A y B) con los espectros de fluorescencia de rayos X y magnetometría de muestra vibrante a diferentes temperaturas para los diferentes tiempos de molienda.

# Capítulo II

## Cristales y sus propiedades magnéticas

En este capítulo se dan a conocer algunos conceptos básicos tales como estructuras cristalinas, amorfas y cuasicristalinas, también se describe brevemente los sistemas nanocristalinos y los diferentes estados magnéticos que presentan los materiales cuasicristalinos tanto en su fase sólida como nanoestructurada.

### 2.1. Cristales periódicos y aperiódicos

Tradicionalmente la clasificación estructural de un sólido, según su ordenamiento atómico, se divide en dos clases: cristalinas y amorfas. Los sólidos con estructuras cristalinas son contruidos a partir de una unidad básica denominada celda unitaria, la cual tesela todo el espacio periódicamente mediante operaciones de traslación y rotación (véase figura 2.1), estableciendo de esta manera el orden a largo alcance [7].

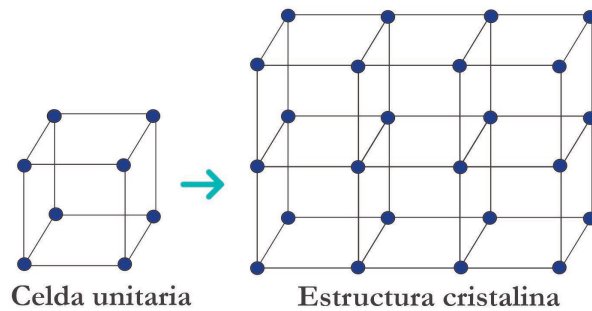


Figura 2.1: Representación de la celda unitaria

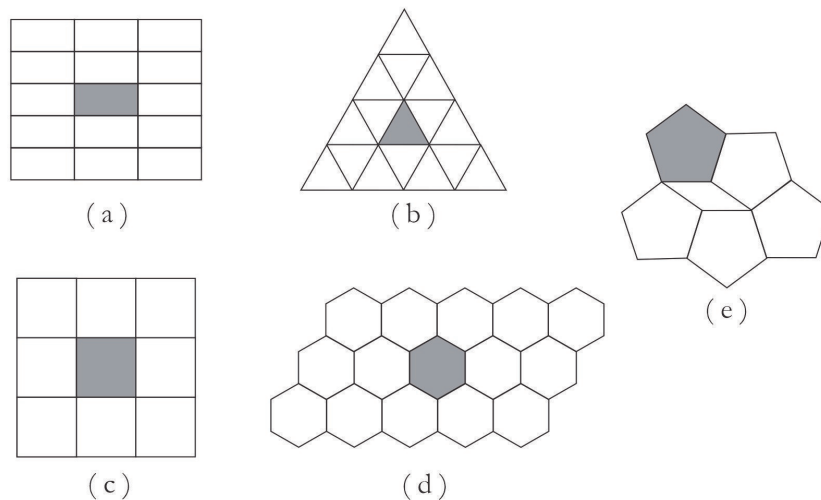


Figura 2.2: Representación de los diferentes ordenes de simetría: (a) dos, (b) tres, (c) cuatro, (d) seis y (e) cinco (no compatible con la simetría de traslación)

En concordancia con la simetría de traslación, solo es posible realizar operaciones de rotación de orden dos (rotación de  $180^\circ$ ), tres (rotación de  $120^\circ$ ), cuatro (rotación de  $90^\circ$ ) y seis (rotación de  $60^\circ$ ), las cuales son usualmente representados por un rectángulo, triángulo, cuadrado y hexágono, respectivamente (véase figura 2.2). Asimismo, según la longitud de lados y ángulos de la celda unitaria, existen siete sistemas cristalinos: cúbica, tetragonal, ortorrómbico, hexagonal, trigonal, monoclinica y triclinica, así como también 4 disposiciones atómicas: cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras y hexagonal compacta. Combinando los 7 sistemas cristalinos y las 4 disposiciones atómicas se obtienen 28 configuraciones disponibles para la red cristalina. Sin embargo, 14 de ellas son las más elementales, obteniéndose el resto a partir de ellas. A estas 14 configuraciones se les conoce como redes de Bravais (véase figura 2.3)[8].

A diferencia de las estructuras cristalinas, las estructuras amorfas carecen de ordenamiento a largo alcance y son usualmente modelados por esferas que son aleatoriamente empaquetadas (en realidad las estructura amorfas presentan orden local, a primeros y/o segundos vecinos atómicos, pero cada uno de esos sub-ordenamientos locales están distribuidos aleatoriamente en todo el material).



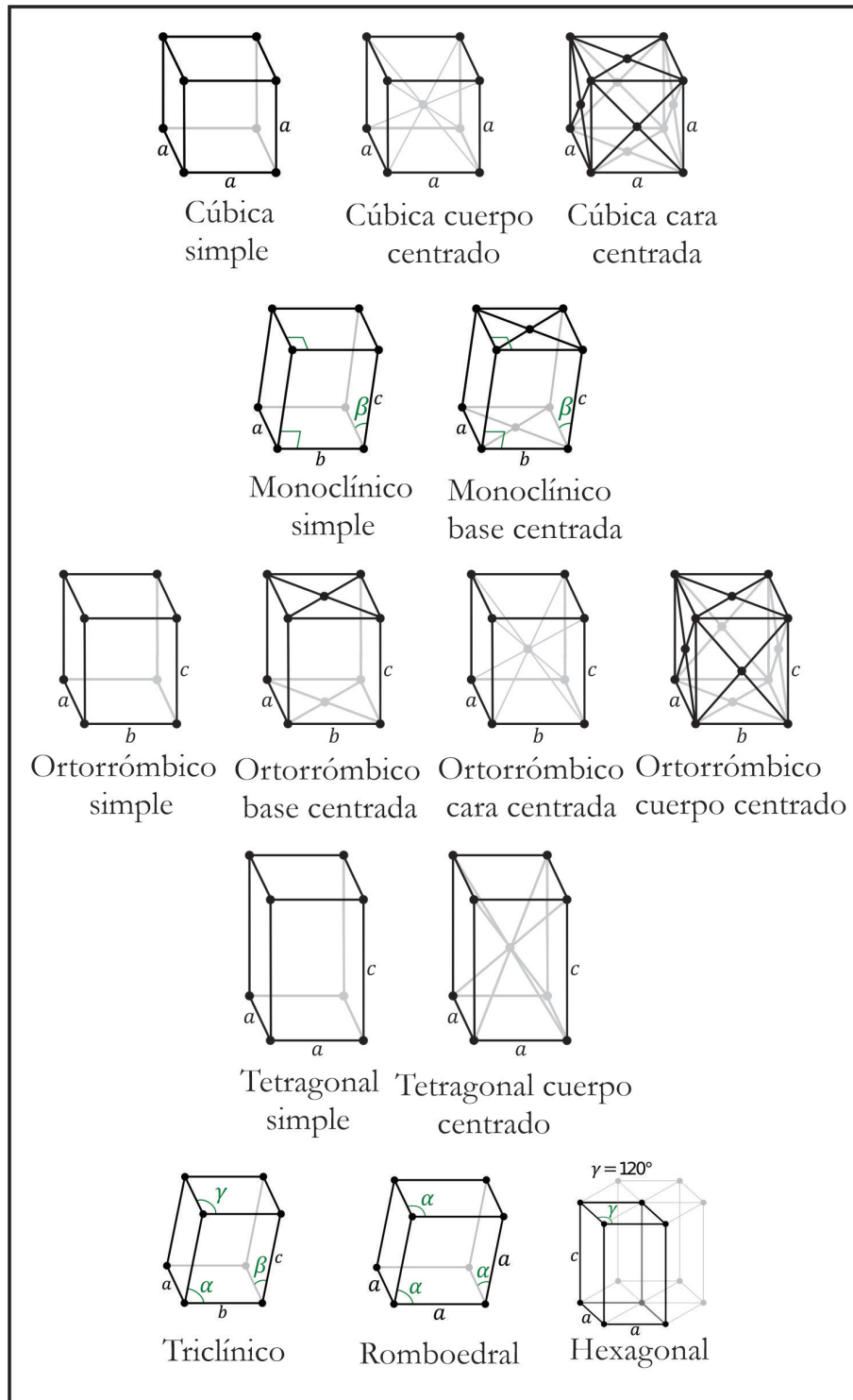


Figura 2.3: Las 14 redes de Bravais (figura tomada de la Ref. [9])

### 2.1.1. Cuasicristal

Como hemos descrito anteriormente, los sólidos se pueden clasificar como aquellos que tienen orden y periodicidad (cristalinos) y aquellos que lo carecen (amorfos). No obstante, en 1982 el científico israelí Dan Shechtman descubrió un nuevo material al sintetizar el sistema intermetálico  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ , el cual presentaba un patrón de difracción con picos agudos, indicando la presencia de un orden de largo alcance, similar a la de un cristal, pero con simetría de orden cinco (simetría incompatible con la simetría de traslación). A este nuevo material se le denominó cuasicristal (véase figura 2.4).

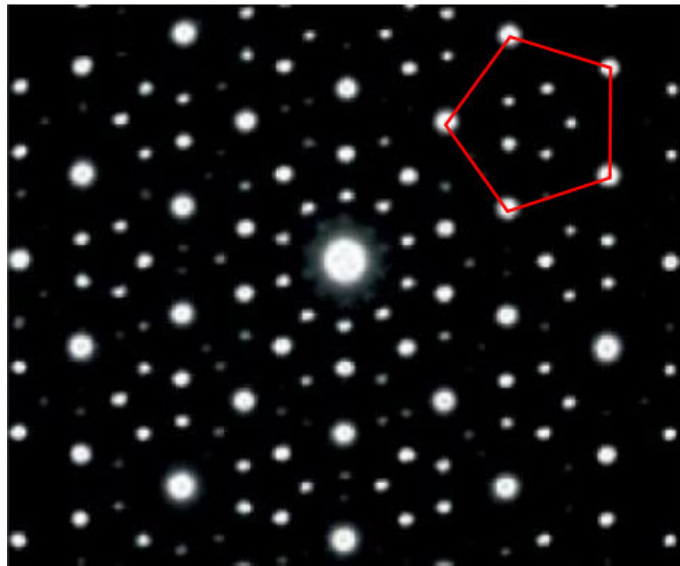


Figura 2.4: Patrón de difracción por microscopía electrónica de transmisión del primer cuasicristal  $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ , mostrando orden de simetría cinco (figura tomada de la Ref. [10]).

Un cuasicristal se caracteriza por tener una estructura ordenada a largo alcance sin ser periódica, esto se debe a que su estructura es teselada siguiendo un patrón bien definido pero no repetitivo. Por ejemplo, si queremos construir una estructura unidimensional cuasiperiódica empleando como regla de formación la secuencia de Fibonacci, la cual es dada por la aplicación iterativa de la regla de sustitución:

$$\varphi : L \rightarrow LS, S \rightarrow L \quad (2.1)$$

a dos segmentos de longitud  $L$  y  $S$ , y ubicamos un átomo en los extremos de cada segmento, tenemos como resultado una estructura unidimensional ordenada no periódica (véase figura

2.5). Asimismo, para una estructura tridimensional, es posible hacer uso de dos rombohedros, uno agudo con  $63,43^\circ$  (oblato) y otro con un ángulo de  $116,57^\circ$  (prolato). De esta manera, una amplia gama de aleaciones cuasicristalinas han sido reportadas presentando ordenes de simetría cinco, ocho, diez y doce [11], [12], [13]. En este contexto, uno de los primeros desafíos en el estudio de estos nuevos materiales fue encontrar la aleación cuasicristalina que presentara estabilidad térmica, ya que estos pasaban a su correspondiente fase periódica al ser calentados, es decir, son fases meta-estables. Es así que en 1987 se descubrió el primero de muchos sistema termodinámicamente estable Al-Cu-Li [14].

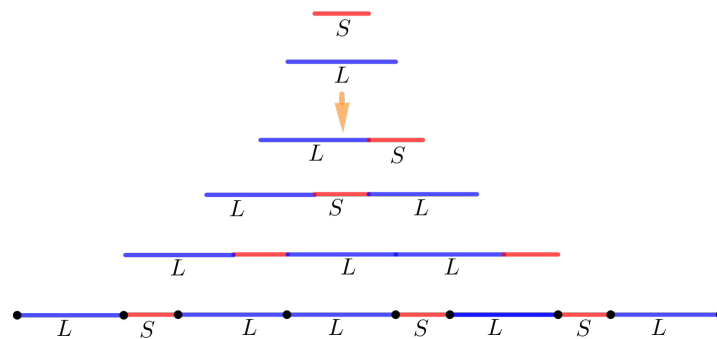


Figura 2.5: Estructura unidimensional no periódica con orden de largo alcance.

Posteriormente, en el año 2009, durante un estudio mineralógico del río Khatyrka en Rusia oriental, se encontró el primer cuasicristal natural con una estequiometría  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{13}$  al cual denominaron icosaedrita, este sistema además de ser termodinámicamente estable, se ha reportado que presenta una alta calidad estructural [15].

En general, los materiales cuasicristalinos presentan alta dureza [16], [17], bajo coeficiente de fricción [18] como también resistencia a la oxidación [19]. Por otra parte, dentro de sus propiedades eléctricas, estos presentan una alta resistividad eléctrica en comparación con los materiales que lo constituyen [20].

A pesar de estos estudios, un tema que aún permanece en discusión son sus propiedades magnéticas, ya que se han reportado diferentes estados magnéticos, poniendo en controversia su dependencia con su estructura, composición química y su técnica de preparación [17].

## Métodos de preparación

Muchos cuasicristales han sido obtenidos por solidificación rápida de un líquido. Este procedimiento es similar a la producción de vidrios metálicos donde las tasas de enfriamiento van desde  $10^5$  a  $10^9$   $\text{Ks}^{-1}$  para evitar la nucleación de las fases de equilibrio a altas temperaturas.

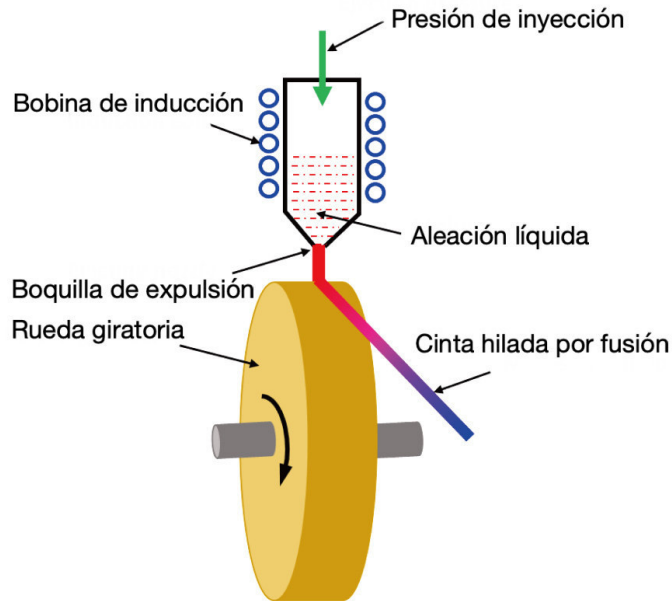


Figura 2.6: Esquema de un aparato de hilado por fusión. La aleación se derrite por una bobina y luego se rocía sobre una rueda giratoria a través de una boquilla. La velocidad de enfriamiento depende de varios parámetros: velocidad de expulsión del metal, ángulo entre la rueda giratoria y la bobina, velocidad de rotación y destreza del experimentador (tomado de la Ref.[21]).

Como esta, existen varias técnicas que permiten variar la velocidad de sobreenfriamiento en el estado de nucleación, como la de hilado por fusión o la fundición de flujo plano. En estos procesos, las aleaciones fundidas se rocían sobre una rueda giratoria y el líquido producido se apaga a una velocidad del orden de  $10^6$   $\text{Ks}^{-1}$ , logrando muestras de unos  $\mu\text{m}$  de espesor y unos mm de ancho, similares a una cinta. Un esquema de este aparato es observado en la figura 2.6. La velocidad de enfriamiento se puede cambiar hasta cierto punto variando la velocidad de rotación de la rueda. Las cintas, generalmente contienen granos individuales de cuasicristal con un tamaño de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  de ancho [22]. Tal tamaño es adecuado para la técnica de difracción de electrones, pero los estudios de rayos X de polvo para un monocristal no son posibles. Aún así, es posible producir cuasicristales monofásicos pero, con dificultad y

con poca reproducibilidad, ya que los parámetros involucrados en el procedimiento son algo incontrolados. El cuasicristal inicial de  $\text{Al}_{80}\text{Mn}_{20}$ , por ejemplo, se obtiene en coexistencia con otra fase cristalina. Sin embargo, la adición de una pequeña cantidad de silicio, alrededor del 5 por ciento, favorece la formación del cuasicristal y conduce a una fase casi única [7]. Se pueden obtener velocidades de enfriamiento más rápidas utilizando la técnica de enfriamiento por salpicadura, en la cual una gota de aleación líquida se comprime entre un yunque y un pistón. Sin embargo, la cantidad de muestra obtenida es obviamente mucho menor que con el hilado por fusión, y los parámetros de formación son más difíciles de controlar [23].

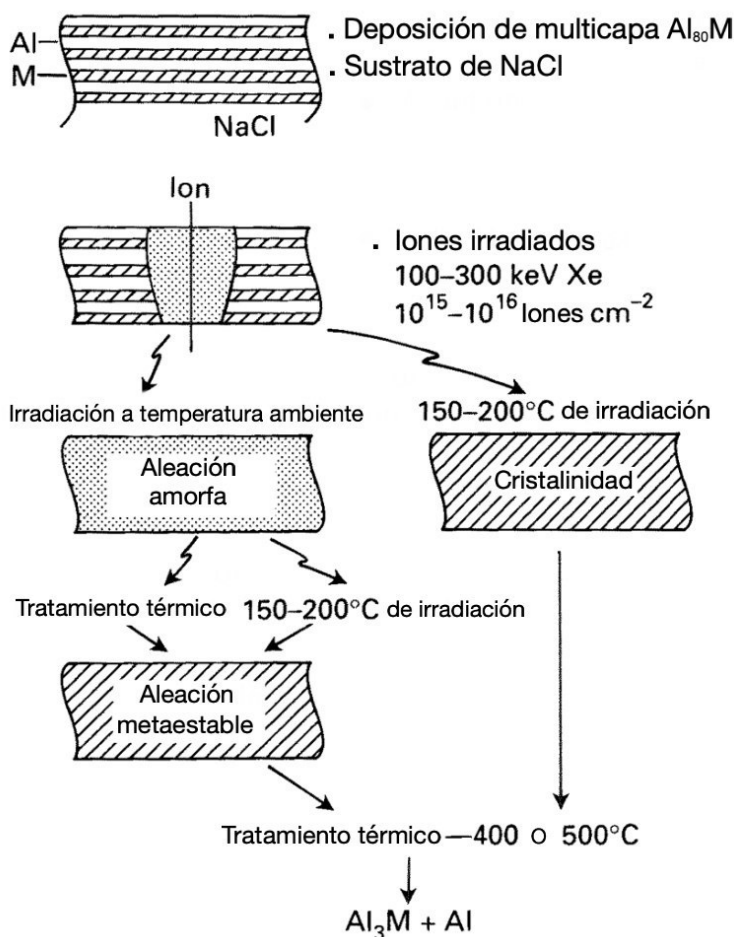


Figura 2.7: Vista esquemática de la deposición de multicapas en la que se depositan capas alternas de Al y Mn sobre un sustrato de NaCl. Posteriormente a la deposición, las multicapas son bombardeadas por iones de Xe e inmersas en tratamientos térmicos de acuerdo a la fase en estudio (esquema tomado de [24]).

Del mismo modo, todos los métodos de producción relevantes para aleaciones y vidrios metaestables también se han aplicado a cuasicristales. Estos, se basan en la generación de desorden a nivel atómico, lo cual generalmente se realiza mediante una reacción de estado sólido. Un método típico es la deposición de multicapas en la que se depositan capas alternas de Al y Mn sobre un sustrato, cuyo grosor es del orden de 100 Å. Una vez que se obtiene la multicapa con la composición promedio correcta, las muestras son bombardeadas por iones de alta energía de gases inertes (por ejemplo:  $\text{Xe}^{2+}$ ). Dependiendo de la energía de estos iones y de la temperatura de la muestra se puede obtener un estado amorfo, cuasicristalino o cristalino. Como se logra deducir, el desorden es introducido por la energía cinética de los iones (como una bola en un boliche) y también es impulsado por la temperatura de la muestra (los átomos se vuelven más móviles a medida que aumenta la temperatura) [25]. Una vista esquemática de este proceso es observado en la figura 2.7. Usando esta técnica, se pueden obtener fases cuasicristalinas en el sistema AlMn, lo que permite el estudio de las diversas transformaciones de fase entre el estado cuasicristalino, amorfo y cristalino [24], [26], [27]. Es preciso señalar que el estado cuasicristalino de AlMn también puede formarse mediante la implantación directa de iones de Mn en una matriz de Al orientada [28].

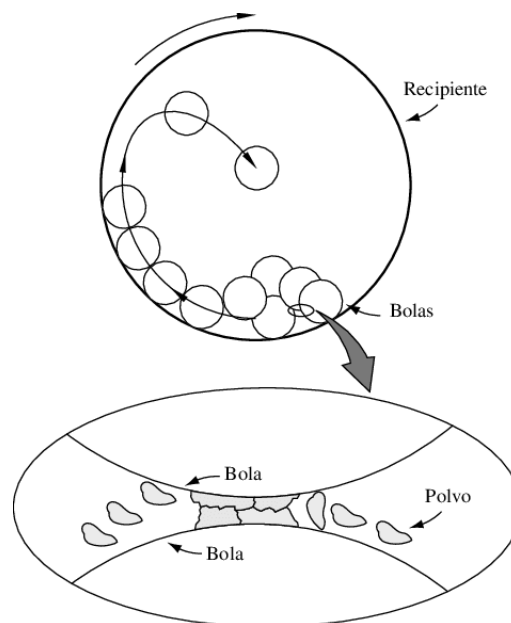


Figura 2.8: Diagrama esquemático de la aleación mecánica o molienda mecánica. Dentro de un recipiente, usualmente de acero inoxidable, los polvos elementales son aleados por la energía cinética producida por el movimiento de las bolas dentro del contenedor. (Tomado de [29]).

Así también, la aleación mecánica o también llamada molienda mecánica puede producir un estado amorfo, cristalino o cuasicristalino, por ejemplo, A. Eckert obtuvo una muestra cuasicristalina en el sistema AlCuMn [30]. En este proceso, los polvos de los diferentes elementos son aleados por la energía cinética de las bolas que vibran en un contenedor de acero, como se muestra en la figura 2.8.

Por otra parte, las aleaciones por horno de arco voltaico (figura 2.9) es otro método novedoso de preparación, aquí la masa de los elementos que componen la estequiometría del cuasicristal son ubicados en un banco de cobre, y por una diferencia de voltaje que alcanza temperaturas más altas que las temperatura de fusión de los elementos que lo constituyen, el cuasicristal es aleado [4].



Figura 2.9: Horno de arco voltaico. Los reactivos elementales son ubicados en un (1) banco de cobre, los cuales son aleados usando un (2) electrodo de tungsteno dentro de una (3) cámara por el cual circula un gas inerte. (4) y (5) son parte del sistema de refrigeración. (6) diferencia de voltaje.

Además de la preparación por reacción en estado sólido, se deben considerar otras dos técnicas: la técnica de evaporación y la fusión láser o electrónica de capas delgadas. En estos métodos, se produce una "niebla" de pequeñas gotas de aleación líquida, que se apaga. Las "partículas de humo" presentan interesantes formas y estructuras externas, con tamaños típicos en el rango de 500 a 300 Å. Ishimasa [31], [32] preparó la fase cuasicristalina dodecagonal en el sistema NiCr utilizando láser o fusión de electrones de una pequeña muestra de capas delgadas [23].

### Cuasicristal icosaédrico Al–Cu–Fe

La fase icosaédrica (denotada como i) en el sistema Al–Cu–Fe fue reportada por primera vez por Tsai [15]. Esta fase se formó tanto por solidificación rápida como por fundición convencional con la fórmula  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ . La simetría icosaédrica se confirmó por difracción de electrones e indirectamente, por la observación de granos dodecaedros como se observa en la figura 2.10. Otras fases relacionadas se descubrieron posteriormente en los sistemas Al–Cu–Ru y Al–Cu–Os [33], y más recientemente en Al–Mn–Pd [34]. Estas fases son estables luego de ser sometidas a tratamientos largos a altas temperaturas [35] cerca de su punto de fusión peritético, una propiedad compartida solo por las fases AlCuLiSi y GaMgZn.

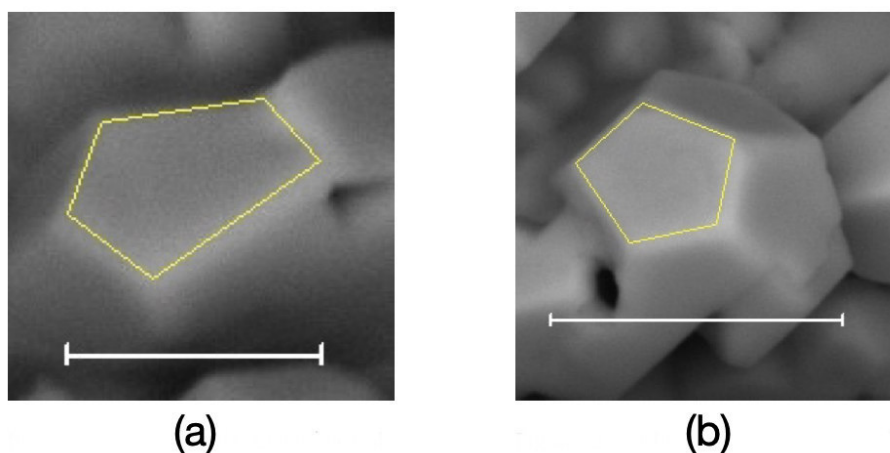


Figura 2.10: Microscopía Electrónica de Barrido del cuasicristal  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . (a) muestra sin tratamiento térmico cuya escala es  $10\ \mu\text{m}$  y (b) con tratamiento térmico cuya escala es  $15\ \mu\text{m}$  (Tomado de la Ref.[36]).

Asimismo, se ha reportado que la aleación cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  presenta una alta calidad estructural, buena estabilidad térmica y estabilidad al proceso de nanoestructuración



[37], [36], [4] , haciendo de esta composición química la ideal para realizar estudios acerca de sus propiedades magnéticas a diferentes temperaturas. En este contexto, la fase cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  presenta un comportamiento ferromagnético débil a temperatura ambiente y a escala nanométrica este comportamiento se hace más evidente, debido a la activación de los momentos magnéticos de los átomos de Fe ubicados en la zona intersticial durante el proceso de nanoestructuración [4].

## Diagrama de fases Al–Cu–Fe

Bradley y Goldschmidt [38] estudiaron por primera vez en detalle el sistema Al–Cu–Fe en 1939. Ellos propusieron un diagrama de fases, que incluía once fases distintas, pero no establecieron estas estructuras en detalle. Se informó que la fase icosaédrica era una fase compleja con una estructura indeterminada. Posteriormente Gayle [39] y Faudot [40] llevaron a cabo estudios cuidadosos del diagrama de fase en las proximidades de la fase i. Estos estudios encuentran un acuerdo general con el diagrama de fase de Bradley y Golschmindt, aunque con algunas modificaciones.

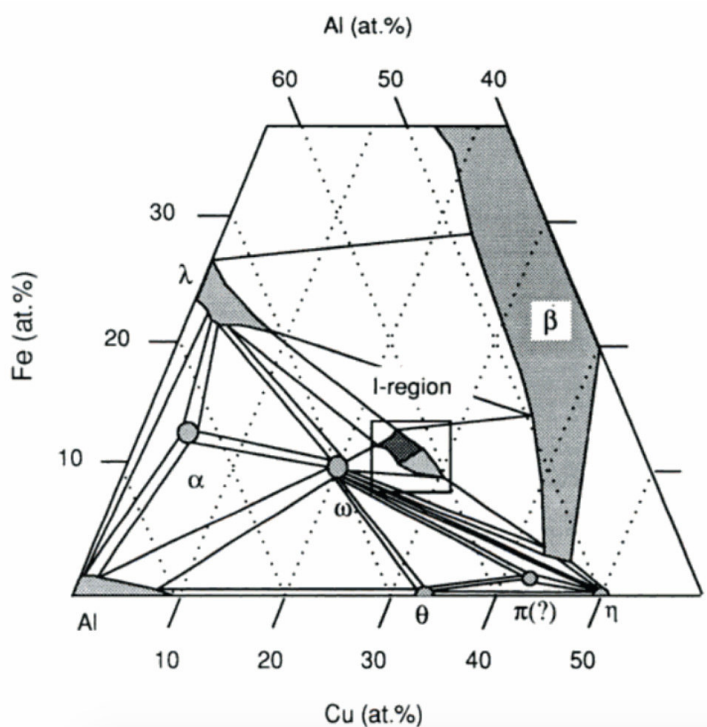


Figura 2.11: Diagrama de fases del sistema AlCuFe. La fase icosaedra se encuentra en el cuadro marcado y el trabajo de Galely fue realizado en la región oscura (figura tomada de la Ref.[39])

En las proximidades de la fase  $i$ , las aleaciones de Al–Cu–Fe exhiben una segregación de fases macroscópicas que da como resultado composiciones inhomogéneas a gran escala. Para evitar este problema, tanto Gale y Faudot hilaron en fusión las aleaciones para producir cintas con microestructuras finas, logrando así composiciones promedio bien controladas. Las muestras se llevaron a temperaturas seleccionadas, luego se enfriaron rápidamente y se prepararon para el análisis. En este trabajo Foudot combinó el análisis térmico y difracción de rayos X, mientras que Gayle utilizó microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de dispersión de energía para el análisis composicional de las fases [39].

En la figura 2.11 se observa que alrededor de la fase  $i$  existen tres fases cristalinas denotadas como  $\beta$ ,  $\lambda$  y  $\omega$ . Las fases  $\beta$  y  $\lambda$  se funden a temperaturas superiores a 1100°C. La fase  $\lambda$  tiene una composición nominal de  $\text{Al}_3\text{Fe}$ , y se extiende a lo largo del diagrama ternario sustituyendo Cu por Fe. La fase  $\beta$  tiene una estructura cúbica centrada en las caras. Converge con la fase binaria AlFe, pero admite una sustitución extensa de Cu por Fe, como se muestra en el diagrama de fase. Entre 700°C y 872°C la fase icosaédrica sufre fusión peritética [41]. En este rango de temperatura, coexiste con el líquido y con las fases  $\beta$  o  $\lambda$ , dependiendo de la composición de la aleación. Por lo tanto es importante tener un cuidadoso control de la composición para mantener la fase  $i$ .

## 2.2. Cristales nanoestructurados

Los materiales nanocristalinos son policristales monofásicos o multifásicos con un tamaño de grano de dimensión nanométrica (10 - 100 nm). Estos materiales se caracterizan estructuralmente por estar compuestos de grandes volúmenes de límites de grano, que pueden alterar significativamente sus propiedades físicas, mecánicas y químicas en comparación con los materiales policristalinos con tamaño de grano convencional (10 – 300  $\mu\text{m}$ ) [42]. La figura 2.12 muestra una descripción esquemática de un material nanocristalino. Los átomos del límite de grano son claros y se encuentran visiblemente desordenados.

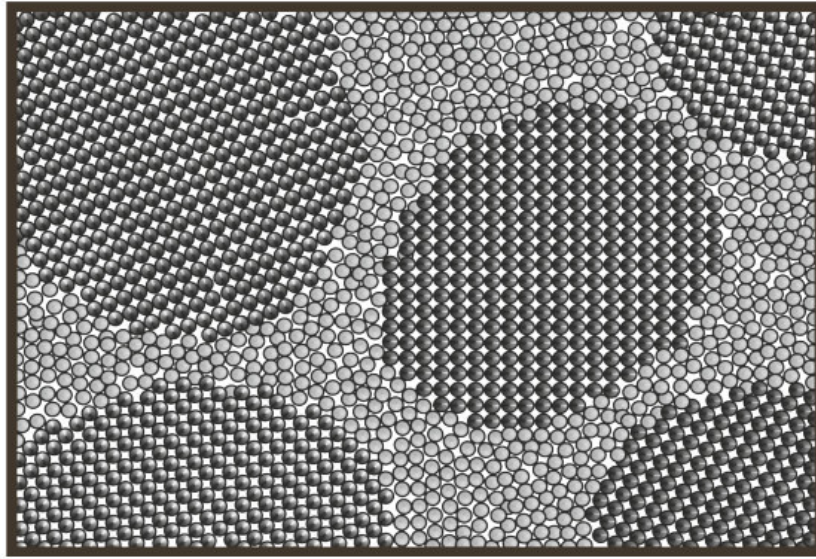


Figura 2.12: Modelo de un material nanocristalino. En la regiones oscuras se observa los átomos cristalinos. Los círculos claros representan los contornos de grano o interfaces (figura tomada de la Ref.[43])

De este modo podemos considerar dos tipos de átomos en la estructura de los materiales nanocristalinos: los átomos cristalinos con una configuración correspondiente a una red cristalina y átomos de contorno de grano separados con una variedad de espacios interatómicos [44]. Debido a que los materiales nanocristalino contienen una alta densidad de interfaces, una fracción sustancial de átomos se encuentran en dichas interfaces. Suponiendo que los granos tienen la forma de esferas o cubos, la fracción de volumen de las interfaces en el material nanocristalino se puede estimar como  $\frac{3\Delta}{d}$  (donde  $\Delta$  es el espesor promedio de la región intersticial y  $d$  es el diámetro promedio del grano cristalino)[45]. Por lo tanto, la fracción de volumen de la región intersticial puede ser de hasta 50% para granos de 5 nm, 30% para granos de 10 nm y aproximadamente 3% para granos de 100 nm. Asimismo, estos materiales presentan una mayor resistencia, dureza, tenacidad, difusividad, calor específico, coeficiente de expansión térmica y propiedades magnéticas superiores en comparación con los materiales policristalinos convencionales [46]. De esta manera, los materiales nanoestructurados nos brindan no solo una excelente oportunidad para estudiar la naturaleza de las interfaces sólidas y ampliar nuestra comprensión de la relación estructura-propiedad en materiales sólidos hasta el régimen nanométrico, sino que también presentan un potencial atractivo para aplicaciones tecnológicas con sus propiedades novedosas.

## 2.3. Propiedades magnéticas

### 2.3.1. Momento magnético

La unidad básica del magnetismo es el momento magnético  $\mu$ . A escala atómica las dos principales contribuciones son: (1) por el movimiento del electrón alrededor de su propio eje, conocido como momento magnético de spin, y (2) asociada al movimiento del electrón alrededor del núcleo, llamado momento magnético orbital (véase la figura 2.13).

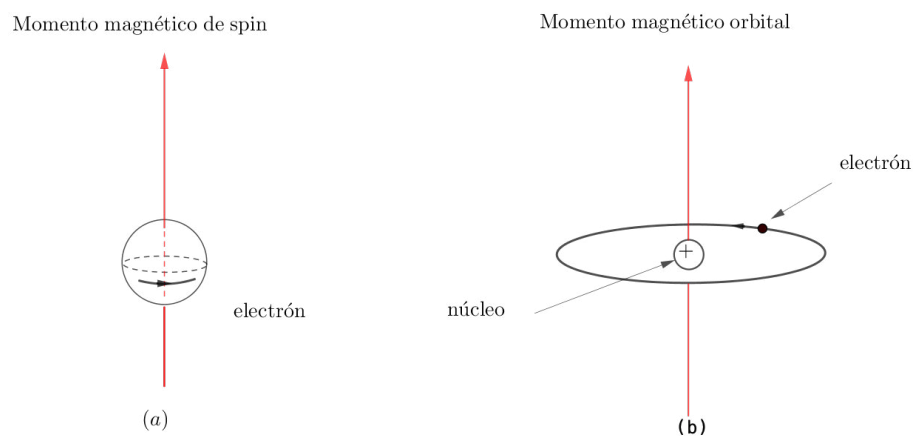


Figura 2.13: Momento magnético (a) intrínseco y (b) orbital.

El momento magnético de spin es una propiedad intrínseca, como la masa o la carga eléctrica. Esta propiedad magnética está relacionada con el hecho de que las partículas elementales tienen un momento angular intrínseco. Para partículas cargadas eso lleva inevitablemente a que se comporten de modo similar a un pequeño circuito con cargas en movimiento. El valor del momento magnético de spin del electrón está dado por la siguiente ecuación:

$$\mu_e = -g_s \mu_B (s/\hbar) \quad (2.2)$$

Donde:

$g_s$ , es la constante giromagnética, siendo para el electrón igual a 2.00232

$\mu_B$ , magnetón de Bohr

$s$ , el spin del electrón

$\hbar$ , la constante de Planck reducida.

Por otro lado, podemos considerar el movimiento del electrón alrededor del núcleo como un lazo de corriente  $\mathbf{I}$  sobre una superficie con área  $\mathbf{A}$ , así el momento magnético orbital será:

$$\mu = \mathbf{I} \cdot \mathbf{A} = \frac{-e}{T} \pi r^2, T = \frac{2\pi r}{\mathbf{v}} \quad (2.3)$$

$$\Rightarrow \mu = \frac{-e}{2\pi r} \mathbf{v} \pi r^2 \quad (2.4)$$

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} \mathbf{l} \quad (2.5)$$

Donde:

$e$ , es la carga de electrón

$m_e$ , es la masa de electrón

$\mathbf{l}$ , es el momento angular orbital

$r$ , radio nuclear

$\mathbf{v}$ , la velocidad del electrón

$T$ , el periodo

Siendo el momento magnético neto en un átomo, la suma vectorial de todos los momentos magnéticos electrónicos y de acuerdo a como estos se ordenen, existirán diferentes estados magnéticos.

### 2.3.2. Tipos de estados magnéticos

#### Diamagnetismo

El diamagnetismo es un efecto de inducción, el cual surge al aplicar un campo magnético externo sobre los átomos de un material, desequilibrando ligeramente los electrones de los orbitales y creando pequeños dipolos magnéticos que se oponen al campo aplicado. Esta acción produce un efecto magnético negativo conocido como diamagnetismo (véase figura 2.14 a).

#### Paramagnetismo

Los materiales que presentan una pequeña magnetización al aplicar un campo magnético externo se denominan paramagnéticos. Este fenómeno se produce por la alineación de los momentos magnéticos de los átomos por la acción de un campo magnético. Este efecto desaparece cuando se elimina el campo magnético aplicado, puesto que la agitación térmica distribuye

aleatoriamente la dirección de los momentos magnéticos (véase figura 2.14 b).

## Ferromagnetismo

A diferencia de los estados diamagnéticos y paramagnéticos, los cuales son inducidos por la aplicación de un campo externo, los materiales ferromagnéticos poseen un momento magnético permanente en ausencia de un campo externo. Esta propiedad es debida al modo en que los espines de los electrones internos desapareados se alinean en la red cristalina, formando grandes volúmenes llamados dominios magnéticos (véase figura 2.14 c).

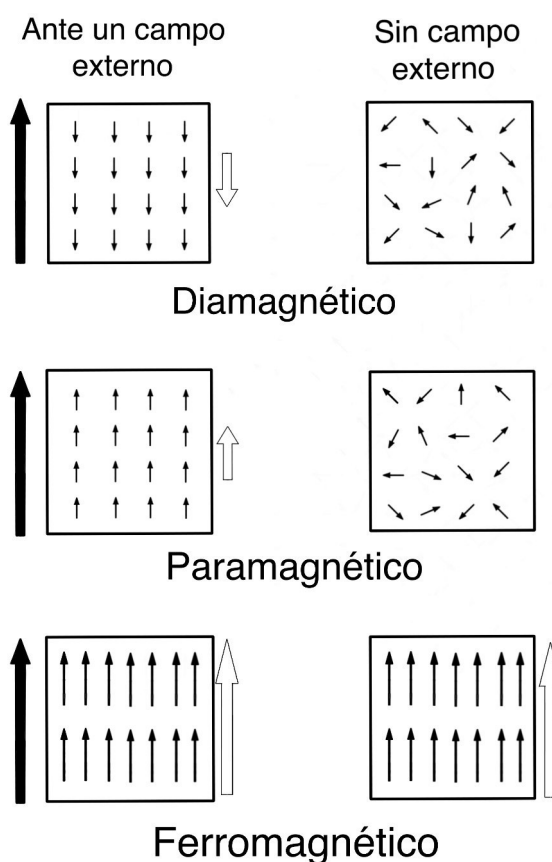


Figura 2.14: Ilustración esquemática de los diferentes tipos de estados magnéticos. Las flechas oscuras indican la dirección del campo aplicado y las claras la magnetización del material bajo el campo aplicado (izquierdo) o en ausencia del campo (derecho), tomado de la Ref.[47].

### 2.3.3. Ciclo de histéresis

Cuando a un material ferromagnético se le aplica un campo magnético creciente  $\mathbf{H}$ , su magnetización crece desde 0 hasta la magnetización de saturación  $\mathbf{M}_s$  (curva 1, Figura 2.15). Este efecto de saturación ocurre cuando todos los momentos magnéticos se encuentran alineados, por lo que cualquier incremento posterior en el campo aplicado no puede causar una mayor alineación (punto 2, Figura 2.15). Posteriormente, si se hace decrecer  $\mathbf{H}$  gradualmente hasta anularlo, la magnetización no decrece del mismo modo, ya que la reorientación de los momentos magnéticos no son completamente reversibles, quedando una magnetización remanente  $\mathbf{M}_r$  (punto 3, Figura 2.15). Si además invertimos el campo  $\mathbf{H}$ , logramos anular la magnetización con un campo magnético coercitivo  $\mathbf{H}_c$  (punto 4, Figura 2.15) y nuevamente llegamos a una  $\mathbf{M}_s$ , ahora en sentido inverso (punto 5, Figura 2.15), seguido del retiro del campo hasta donde el material conserva su  $\mathbf{M}_r$  (punto 6, Figura 2.15). El resto del ciclo se consigue aumentando de nuevo el campo magnético aplicado. Este efecto de no reversibilidad se denomina ciclo de histéresis.

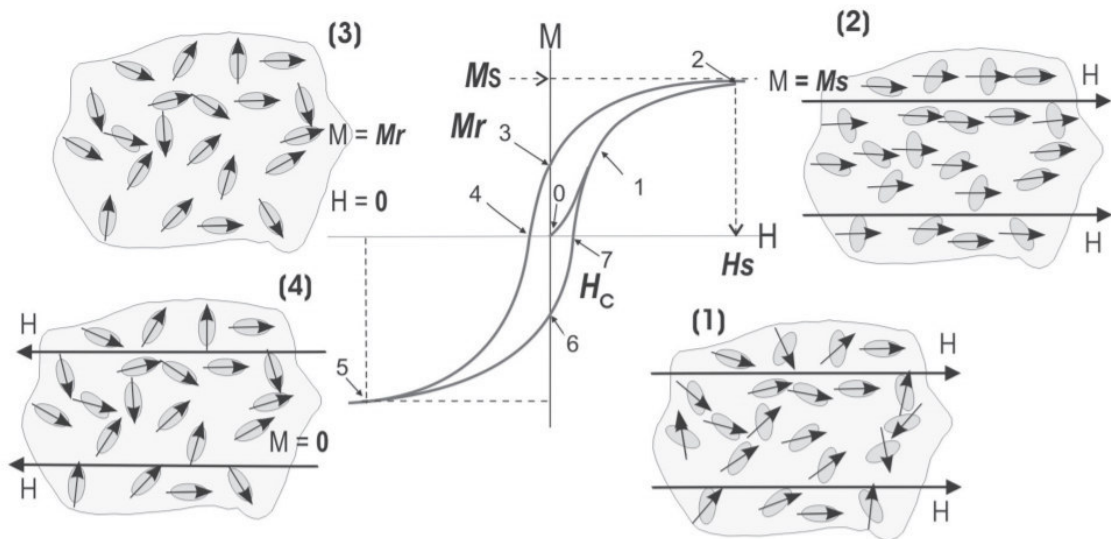


Figura 2.15: Curva de histéresis. Los esquemas alrededor de la gráfica ilustran el comportamiento en los puntos 1, 2, 3 y 4.  $M$  = Magnetización,  $M_s$  = Magnetización de saturación,  $M_r$  = Magnetización remanente,  $H$  = Campo magnético aplicado y  $H_c$  = Campo coercitivo, tomado de la Ref. [48].

### 2.3.4. Superparamagnetismo

Un material ferromagnético o ferrimagnético pasa a un estado paramagnético por encima de su temperatura de Curie ( $T_C$ ). Por el contrario, el superparamagnetismo ocurre por debajo de la  $T_C$  [49]. Este fenómeno sucede concretamente en nanopartículas, las cuales son consideradas como un monodominio magnético donde su magnetización es producido por un momento magnético gigante único como resultado de la suma de todos los momentos magnéticos individuales de cada átomos de la nanopartícula (véase figura 2.16).

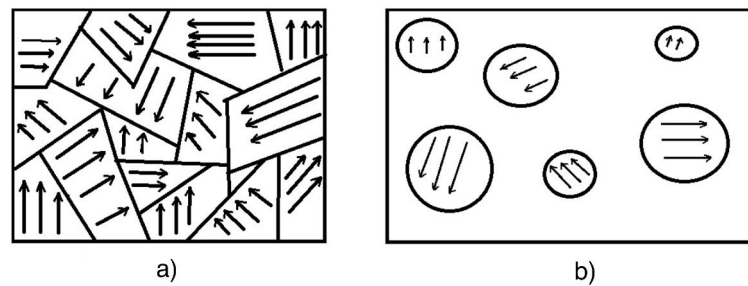


Figura 2.16: Material magnético con a) multidominios y nanopartículas con b) monodominios , tomado de la Ref. [49].

Cada nanopartícula magnética tiene una energía de anisotropía, la cual mantiene su momento magnético en uno de los dos ejes de magnetización fáciles (antiparalelos,  $0^\circ$  y  $180^\circ$ ) energéticamente iguales [50]. Esta energía de anisotropía magnética se puede expresar de la siguiente manera:

$$\mathbf{E}(\theta) = KVsen^2(\theta) \quad (2.6)$$

Donde  $V$  es el volumen de la partícula,  $K$  es la constante de anisotropía y  $\theta$  es el ángulo entre la magnetización y el eje fácil. Así, las dos direcciones de ejes fáciles están separadas por una barrera de energía  $KV$  [50]. Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula disminuye, la energía térmica ambiental  $K_B T$  puede superar la barrera energética  $KV$  y la magnetización de la partícula se puede voltear fácilmente [51] (véase figura 2.17). En ese sentido, en situaciones en las que la energía térmica excede la barrera de energía entre las dos direcciones del eje fácil, la partícula se comporta como un estado paramagnético en el sentido de que en ausencia de un campo magnético externo, el momento magnético neto de la partícula es cero. Sin embargo, en presencia de un campo magnético externo, se desarrolla un momento magnético gigante dentro de la partícula que es igual a la suma combinada de todos los momentos magnéticos atómicos



individuales. A este estado se le conoce como estado superparamagnético [49].

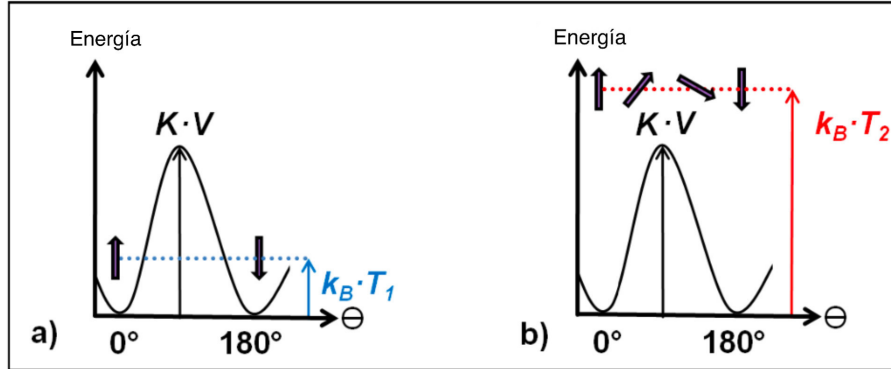


Figura 2.17: La energía de anisotropía representa una barrera, la cual impide que la magnetización de la partícula (representada como flecha) cambie su dirección (a) si la energía térmica de la partícula (en  $T_1$ ) no es suficiente. Por encima de una cierta temperatura  $T_B$ , la energía térmica es suficiente para superar la barrera de anisotropía. (b) Por lo tanto, en  $T_2$ , la dirección de magnetización de la partícula puede fluctuar libremente, tomado de la Ref. [51]

Desde otra perspectiva, se denomina tiempo de relajación de Néel al tiempo medio entre dos rotaciones, y se puede determinar mediante la siguiente ecuación, la cual se denomina ecuación Néel-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(K \cdot V / K_B \cdot T) \quad (2.7)$$

Donde  $\tau$  es el tiempo medio en la cual la magnetización de la nanopartícula cambia debido a las fluctuaciones térmicas;  $\tau_0$  es el tiempo característico del material, llamado tiempo de intentos, cuyo valor oscila entre  $10^{-9}$  o  $10^{-12}$  segundos [50], [51], [52]. Así, el tiempo de medida  $\tau_m$  de la técnica experimental cumple un rol importante, ya que si  $\tau_m \gg \tau$ , el sistema se relajará muy rápidamente para ser observado, de manera que el promedio temporal de la orientación de la magnetización visto con ese instrumento es nulo, mostrándose así un comportamiento análogo a un estado paramagnético. Si por el contrario  $\tau \gg \tau_m$ , la relajación del sistema resulta muy lenta y se observan propiedades cuasiestáticas como en los sistemas magnéticamente ordenados. Este último régimen se denomina bloqueado y la temperatura que separa estos regímenes se denomina temperatura de bloqueo  $T_B$  y se define como aquella en la que  $\tau_m = \tau$ .

Los tiempos comúnmente utilizados para la medición  $\tau_m$  son: magnetización (SQUID - VSM): 100 s; espectroscopia Mössbauer:  $10^{-8}$  s; susceptibilidad en corriente alterna:  $10^{-4} - 1$  s [52]. Así, para un volumen fijo  $V = V_0$ ,  $\tau_m = \tau = 100$  s y usando la ecuación 2.7, se tiene que:

$$T_B = \frac{K \cdot V_0}{25K_B} \quad (2.8)$$

Cabe destacar que la  $T_B$  se encuentra asociado a la energía de barrera y, por lo tanto, incrementa con el aumento de tamaño de la partícula [52], [53].

### 2.3.5. Curvas ZFC/FC (enfriamiento sin campo y con campo magnético )

Las curvas de magnetización versus temperatura, realizadas con enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo magnético (FC), son particularmente interesantes ya que es fácil encontrar, con solo observar las gráficas, propiedades magnéticas útiles de un sistema de nanopartículas. Por ejemplo, se puede determinar la temperatura de bloqueo, la constante de anisotropía y en menor medida la fuerza de interacción entre partículas de un sistema de nanopartículas con solo observar los gráficos [54].

El protocolo ZFC consiste en enfriar la muestra bajo un campo magnético nulo desde altas temperaturas, donde todas las partículas están en estado superparamagnético, hasta la temperatura de medición más baja. Posteriormente se aplica un valor mínimo de campo magnético estático y se mide la magnetización durante un periodo de calentamiento. Por el contrario, el protocolo FC consiste en enfriar la muestra bajo un campo magnético aplicado y medir la magnetización durante el enfriamiento, sin quitar el campo.

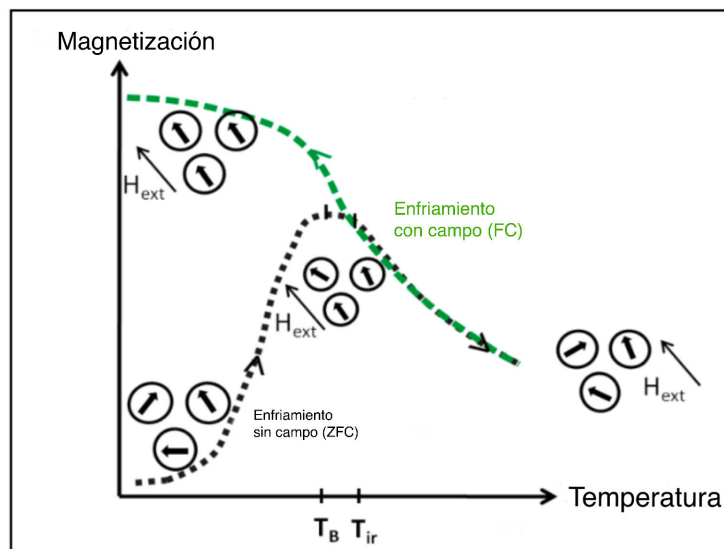


Figura 2.18: Esquema de las curvas de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo magnético (FC). La dirección de magnetización  $\mathbf{m}$  de algunas nanopartículas (flechas negras) bajo un campo magnético externo  $\mathbf{H}_{ext}$  aplicado, tomado de la Ref. [51]

En condiciones de ZFC a bajas temperaturas, la magnetización de cada partícula se alinea a lo largo de una dirección que minimiza la energía total dada la anisotropía y el campo aplicado. A medida que aumenta la temperatura, las fluctuaciones térmicas permiten que la magnetización gire hacia la dirección del campo aplicado, lo que resulta en un aumento de la magnetización hasta un valor máximo alcanzado a la temperatura  $T_{max}$ . A medida que aumenta la temperatura, la agitación térmica comienza a competir con el efecto de alineación del campo aplicado; como consecuencia, la magnetización neta comienza a reducirse. La competencia entre el campo de alineación y los efectos desordenadores de la temperatura determina, la temperatura de bloqueo  $T_B$ , que está estrechamente relacionada con  $T_{max}$  (y a menudo se toma igual a  $T_{max}$ ) [50], [51], [52]. En la condición FC, los momentos magnéticos se bloquean nuevamente a bajas temperaturas, pero ahora ya no están orientados aleatoriamente en el espacio, sino están parcialmente alineados a lo largo de la dirección del campo [55]. Como en el caso de la curva ZFC, la magnetización disminuye como resultado de la activación térmica.

Las curvas FC y ZFC se encuentran a la temperatura de irreversibilidad  $T_{irr}$ , es decir, cuando todos los momentos magnéticos se han desbloqueado. Por encima de  $T_{irr}$ , se logra el régimen superparamagnético y las dos curvas unidas alcanzan la temperatura a la que ha comenzado la medida.

La  $T_B$  se interpreta como la temperatura inicial de fluctuación libre de magnetización para las partículas más pequeñas, mientras que la  $T_{irr}$  se considera como la temperatura por encima de la cual las partículas más grandes comienzan a fluctuar libremente. Así también, una interpretación alternativa, es el cociente diferencial  $d(M_{T_{ir}} - M_{T_B}) / dT$ , que está relacionado con la distribución del tamaño de partícula [51], [52].

### 2.3.6. Magnetismo en cuasicristales

La mayoría de los cuasicristales, como por ejemplo el icosaédrico Al-Cu-Fe y Al-Pd-Re [56], [57] o el dodecagonal Al-Ni-Co [58] exhiben una susceptibilidad negativa (diamagnetismo) que puede ser considerada, en primera aproximación, como independiente de la temperatura en el rango [5 - 300 K] (véase figura 2.19). Así también, un comportamiento similar se observa en los cuasicristales Al-Pd-Mn, al desprestigiar la fracción de átomos de Mn magnéticos [59]. Por otro lado, también se han reportado valores negativos de la susceptibilidad en los aproximantes romboédricos, ortorrómbicos y pentagonales en el sistema Al-Cu-Fe (en el rango  $[-0,4, -0,2] \cdot 10^{-6}$  emu/g). A modo de comparación, la susceptibilidad de la fase cúbica (no aproximante)  $\beta$ -Al<sub>52</sub>Cu<sub>35</sub>Fe<sub>13</sub> es igual a  $+0,6 \cdot 10^{-6}$  emu/g, es decir, igual a la susceptibilidad

del aluminio [60].

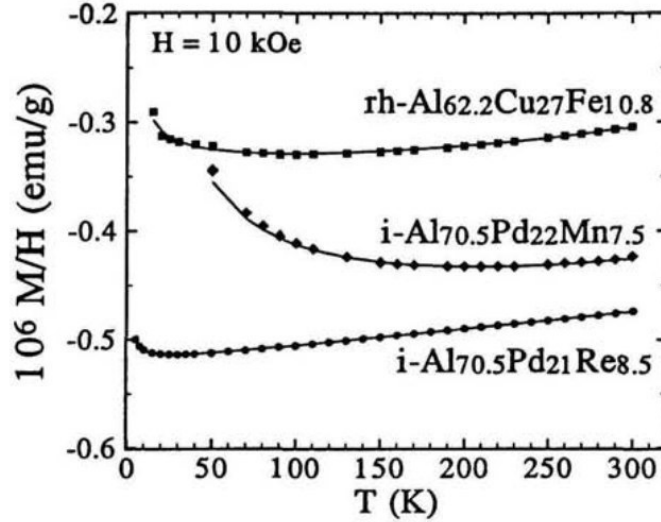


Figura 2.19: Dependencia de la temperatura sobre la susceptibilidad magnética de cuasicristales basados en Al (a) Al-Cu-TM y (b) Al-Pd-TM, tomado de la Ref. [64].

En un metal, la susceptibilidad total es la suma de la contribución del núcleo de iones diamagnéticos negativos (Larmor)  $\chi_L$  y de la contribución de electrones de conducción  $\chi_e = \chi_p + \chi_l$ , donde  $\chi_p = \mu_B^2 N(E_F)$  es el término positivo de Pauli y  $\chi_l$  el término negativo de Landau. Para electrones libres  $\chi_l = -\chi_p/3$  con  $\chi_e$  positivo. En cuasicristales y las fases aproximadas, se espera un término de Pauli débil, debido a la existencia de un pseudo-gap a nivel de Fermi [61] que conduce a una baja densidad de estados  $N(E_F)$  [62]. Además, se ha propuesto la posibilidad de un fuerte diamagnetismo de Landau de electrones de conducción (que conduce a un  $\chi_e$  negativo) resultante de la superficie de Fermi de cuasicristales y aproximantes [63]. Desafortunadamente, la gran incertidumbre de la contribución de Larmor dificulta la determinación de  $\chi_e$ .

Por otra parte, al realizar cuidadoso análisis de la figura 2.19, se muestra que la susceptibilidad aumenta con la temperatura, aunque este aumento a veces está enmascarado por la presencia de términos de Curie ( $\propto 1/T$ ). Este comportamiento se observó por primera vez en los cuasicristales Al-Cu-Fe [57] donde la dependencia de  $T$  de la susceptibilidad puede ajustarse por  $\chi(T) = \chi_0 + AT^2$ , donde  $\chi_0$  es la contribución independiente de la temperatura. También se observa en los cuasicristales Al-Pd-Mn, una vez restada la contribución de Curie debida a momentos localizados en los átomos de Mn [65].

| Muestra   | Referencia | $10^6 \chi_0$ (emu/g) | $10^{12} A$ (emu/g.K <sup>2</sup> ) |
|---|------------|-----------------------|-------------------------------------|
| i-Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>      | [57]       | -                     | 0.47                                |
| rh-Al <sub>63,5</sub> Cu <sub>24</sub> Fe <sub>12,5</sub> | [66]       | -                     | 0.48                                |
| i-Al <sub>72,1</sub> Pd <sub>20,7</sub> Mn <sub>7,2</sub> | [67]       | -                     | 0.375                               |
| i-Al <sub>70</sub> Pd <sub>21</sub> Mn <sub>9</sub>       | [68]       | 0                     | 0.47                                |
| i-Al <sub>71</sub> Pd <sub>20,5</sub> Mn <sub>8,5</sub>   | [65]       | -0.37                 | 0.41                                |
| i-Ga <sub>20</sub> Mg <sub>40</sub> Zn <sub>40</sub>      | [69]       | -1.55                 | 0.2                                 |

Tabla 2.1: Susceptibilidad de los cuasicristales diamagnéticos y los parámetros del ajuste de la susceptibilidad por la ecuación  $\chi(T) = \chi_0 + AT^2$ .

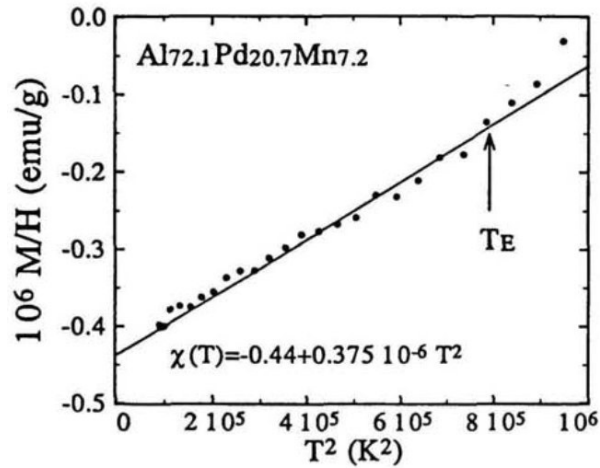


Figura 2.20: Dependencia de la temperatura sobre la susceptibilidad magnética de cuasicristales basados en Al (a) Al-Cu-TM y (b) Al-Pd-TM, tomado de la Ref.[64].

Realizando dicho ajuste, los valores  $A$  medidos en los dos sistemas son similares (véase la tabla 2.1). Adicionalmente, en las aleaciones de Al-Pd-Mn, se ha demostrado que la dependencia  $T^2$  se mantiene hasta la temperatura de fusión (véase figura 2.20) [67]. Esta dependencia anómala de  $T^2$  no está relacionada con la presencia de elementos de transición puesto que también se ha observado un término  $T^2$ , con un valor  $A$  cercano, en los cuasicristales Ca-Mg-Zn [69] (véase table 2.1). Sin embargo, en los cuasicristales Al-Pd-Re, el incremento de la susceptibilidad con la temperatura sigue una dependencia lineal [56] (véase figura 2.12).

La presencia de un término  $T^2$  en la susceptibilidad se ha atribuido a una susceptibilidad de Pauli  $\chi_p$  dependiente de la temperatura, debido a la existencia de una característica aguda en la densidad de estados (DOS) cerca del nivel de Fermi.

Así, teniendo en cuenta la dependencia energética de  $N(E)$ ,  $\chi_p$  viene dado por [57]:

$$\chi_p(T) = \mu_B^2 N(E_F) \left\{ 1 + \frac{\pi^2}{6} (K_B T)^2 \left[ \frac{N''(E_F)}{N(E_F)} - \left( \frac{N'(E_F)}{N(E_F)} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.9)$$

En ese sentido, asumiendo que  $E_F$  se encuentra en un mínimo del DOS, los valores A dan una estimación aproximada del ancho de energía del valle del DOS, del orden de 0.1 eV. Tal valor es menor que el pseudogap de Hume-Rothery [61] ( $\sim 0.5$  eV) y más bien podría estar relacionado con la existencia de una estructura fina, como la que se encuentra en los cálculos de estructura de bandas de aproximantes [70]. Nótese que la existencia de una característica aguda en el DOS debe detectarse en las mediciones de espectroscopia de túnel [71] y debe afectar todas las propiedades que involucran un promedio en la superficie de Fermi, como el tiempo de relajación nuclear [72]. Los resultados publicados son contradictorios y se requieren más investigaciones para establecer si la dependencia anómala de la susceptibilidad a la temperatura revela una característica aguda en el DOS de los cuasicristales. Además, la dependencia de la temperatura lineal observada en los cuasicristales de Al-Pd-Re no se puede explicar simplemente en este marco. Otra explicación podría ser una dependencia anómala de la temperatura de la susceptibilidad Landau  $\chi_l$ . La contribución de los huecos más pequeños en la superficie de Fermi, responsable del valor alto del término de Landau, se vuelve ineficaz con el aumento de temperatura [63]. Entonces, el valor absoluto de  $\chi_l$  podría disminuir con la temperatura, lo que provocaría un aumento de la susceptibilidad medida.

### Ciclo de histéresis en cuasicristales

Usualmente, las curvas de M-H de las aleaciones cuasicristalinas tienen una forma convexa y son difíciles de saturar, incluso por encima de los 300 kOe. Es por ello que para encontrar el valor de la saturación magnética,  $M_s$ , se realiza el gráfico  $1/H$  y se extrapola mediante una curva lineal. En este contexto, en la figura 2.21 se muestra las curvas de histéresis de la aleación cuasicristalina i-Al<sub>64</sub>Cu<sub>23</sub>Fe<sub>13</sub> y su reproducibilidad (serie A y serie B) a temperatura ambiente, las cuales fueron sintetizadas mediante la técnica de horno de arco seguidamente de un tratamiento térmico, mostrando un comportamiento ferromagnético débil. Este comportamiento no es visible mediante la técnica de espectroscopía Mossbauer, debido a que la cantidad de hierro con momento magnético presente no es suficiente para ser detectada por esta técnica [4]. Asimismo, bajo este proceso de síntesis, según M. Pillaca y colaboradores [4] muestran una alta calidad estructural, siendo su tamaño de grano 111 nm luego de su correspondiente tratamiento

térmico (denotado como 0.0 h) y 27 nm luego de 5 horas del proceso de nanoestructuración (denotado como 5.0 h). En la figura 2.22 se muestra la comparación de las respuestas magnéticas a diferentes tiempos de molienda, señalando que la muestra 5.0 h tiene una saturación magnética mucho mayor que la muestra 0.0 h, este incremento es justificado por la activación de momentos magnéticos de los átomos de Fe ubicados en la zona intersticial [4].

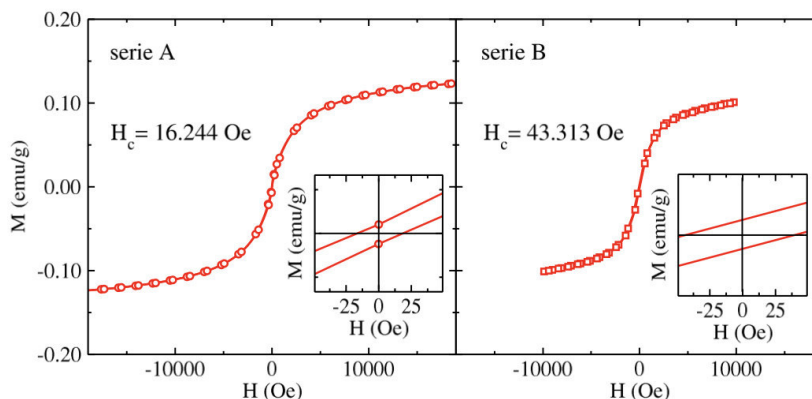


Figura 2.21: Curvas de histéresis de las muestras cuasicristalinas  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  después del tratamiento térmico. Las series A y B indican la reproducibilidad de la muestra, tomado de la Ref.[4].

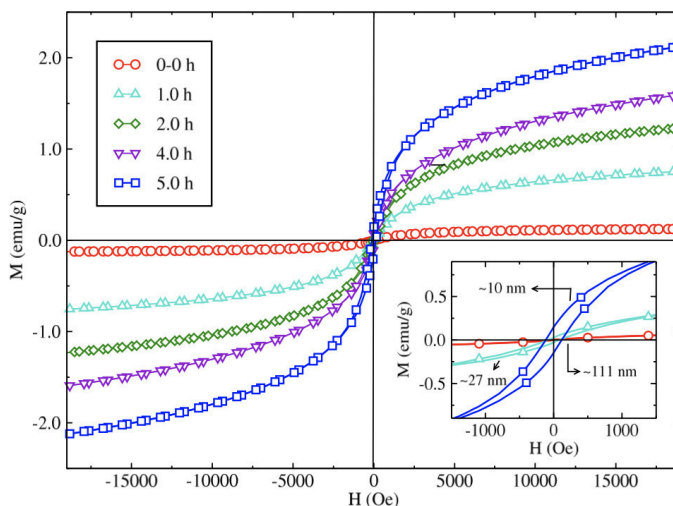


Figura 2.22: Curvas de histéresis de las muestras cuasicristalinas nanoestructuradas  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  a diferentes tiempos de molienda. La muestra 5.0 h con tamaño de grano 27 nm señala un aumento en la saturación magnética comparado con la muestra 0.0 h con tamaño de grano 11 nm, tomado de la Ref.[4].

# Capítulo III

## Procedimiento experimental

En el presente capítulo se detallan los procesos de síntesis, nanoestructuración y caracterización estructural y magnética del cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  haciendo uso de las técnicas de horno de arco, molienda mecánica, difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante, respectivamente. Asimismo, se describe brevemente la técnica de fluorescencia de rayos X, la cual nos permite realizar un seguimiento del grado de contaminación durante el proceso de síntesis y nanoestructuración.

### 3.1. Síntesis

En la preparación de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  se utilizaron reactivos elementales en forma de alambre de Al (99.9%) y Cu 99.9%, y *chips* de Fe (99.5%) (véase figura 3.1). Todos los reactivos fueron adquiridos de la empresa Merck. La composición nominal requerida para la formación del cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  es de la proporción de 44.11% wt. de Al, 37.34% wt. de Cu y 18.55% wt. de Fe. En este proceso se prepararon 8 muestras cuasicristalinas de 1.5 g cada una para las cuales se requirieron 661.65 mg de Al, 560.1 mg de Cu y 278.25 mg de Fe. Estos elementos fueron pesados en una balanza electrónica con un error de precisión de  $\pm 0,05$  mg, seguidamente las componentes de Al y Cu fueron empastilladas con una prensa manual de geometría cilíndrica a 133 bar durante un minuto y medio (véase figura 3.2 (a)). En el transcurso de la fundición, los materiales de Al, Cu y Fe son ingresados sobre una base de cobre a un horno de arco de acuerdo a su punto de fusión ( $T_{Al}=660$  °C,  $T_{Cu}=1083$  °C,  $T_{Fe}=1536$  °C), ubicándose en la parte inferior el Al, seguidamente el Cu y en la parte superior el Fe. Para este proceso, se sometió a la muestra a un ambiente de argón y se



hizo uso de un electrodo de tungsteno, el cual forma un arco eléctrico que atraviesa el material a fundir (véase figura 3.2 (b)). Esta aleación se produce puesto que el calor producido sobrepasa las temperaturas de fusión de sus componentes, teniendo como resultado muestras esféricas (véase figura 3.2 (c)), las cuales fueron encapsuladas en un tubo de cuarzo en un ambiente inerte (argón) e introducidas en un horno tubular a 800 °C durante 48 horas, con el objetivo de eliminar posibles fases metaestables (véase figura 3.2 (d) y (e)). Finalmente, las muestras esféricas son extraídas del horno tubular y son pulverizadas utilizando una lima de hierro y un mortero de ágata para continuar con su caracterización y nanoestructuración (véase figura 3.2 (f)).



Figura 3.1: Reactivos elementales de Al, Cu y Fe

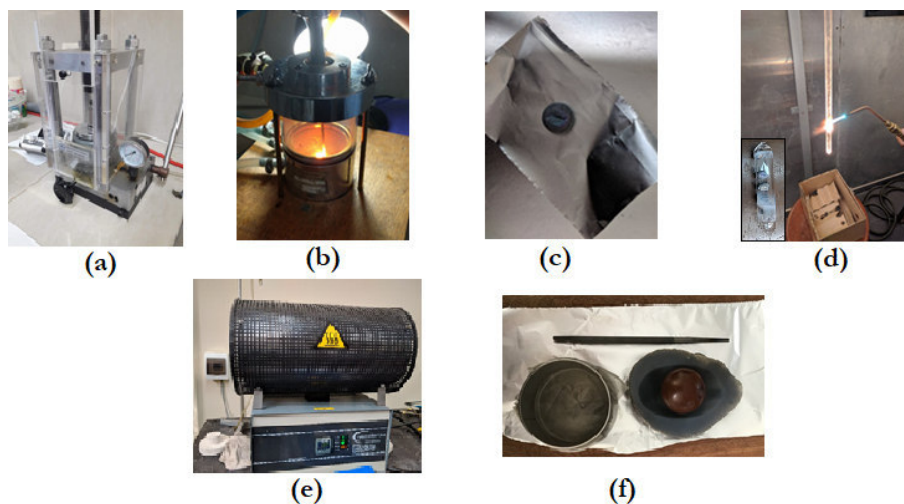


Figura 3.2: (a) Prensa manual, (b) Equipo de horno de arco, (c) Muestra sólida  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , (d) Proceso de encapsulado, (e) Horno tubular, (f) Lima de hierro y mortero de ágata.

## 3.2. Nanoestructuración

El proceso de nanoestructuración del cuasicristal sólido  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  fue realizado empleando la técnica de molienda mecánica. Para ello se hizo uso de un molino vibratorio de alta energía - SPEX 8000 y un contenedor de acero inoxidable junto con 10 billas de acero de 5 mm de diámetro.

La relación entre peso de las billas de acero y muestra a nanoestructurar es de 1:7; es decir, para 10.23 g (10 billas) se usó 1461.2 mg de muestra (véase figura 3.2 (a)). Luego el contenedor es llenado con las billas, la muestra y se agregan tres gotas de etanol en un intervalo de 30 minutos, siendo este último un medio surfactante para reducir la adhesión del polvo en las billas y las paredes del contenedor (véase figura 3.2 (b) y (c)). Todo este proceso fue realizado dentro de una cámara de control ambiental con gas inerte (argón) con el objetivo de evitar contaminación con otros componentes y principalmente su oxidación (véase figura 3.2 (d) y (e)). El proceso de nanoestructuración fue monitoreado con retiros de muestras a 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 y 5.0 horas de molienda.



Figura 3.3: (a) Relación de masas billas-muestra, (b) Contenedor de acero inoxidable, (c) Reactivo surfactante: Etanol, (d) Molino vibratorio de alta energía SPEX 8000, (e) Cámara de control ambiental.

### 3.3. Caracterización estructural

#### 3.3.1. Difracción de rayos X

Una de las técnicas más usadas para el análisis estructural de materiales que presentan orden de largo alcance, tales como los materiales cristalinos y cuasicristalinos, es la técnica de difracción de rayos X.

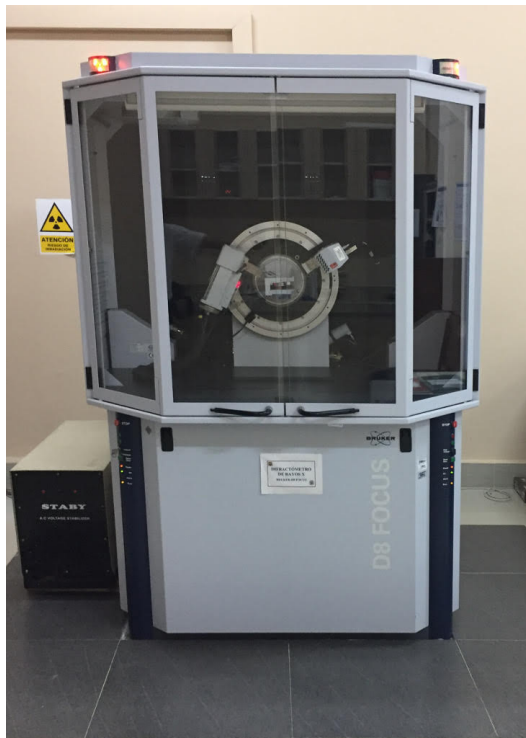


Figura 3.4: Difractómetro, marca Bruker, modelo D8 Focus.

Este fenómeno ocurre al darse dos eventos: (1) al incidir rayos X monocromáticos sobre el material a estudiar, estos son reflejados especularmente por los átomos que contienen los planos reticulares del sólidos y (2) que los rayos reflejados por planos consecutivos deben interferir constructivamente. Para que se cumpla esta última condición, la diferencia de caminos entre los rayos reflejados debe ser un número entero de longitud de onda, llevando a la condición de Bragg [73]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

donde  $n$  es el orden de la reflexión,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente y  $d$  la

distancia interplanar. Siendo para el caso de un cristal con índices de Miller ( $hkl$ ),  $d = d_{hkl}$ ; y para el caso de un cuasicristal, utilizando la indexación propuesta por Cahn y con la notación  $N/M$ ,  $d(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6) = a_{6D} \sqrt{\frac{2(2+\tau)}{N+\tau M}}$ , donde  $\tau$  es el número áureo y  $a_{6D}$  es la constante de red en un espacio 6-dimensional [4].

### 3.3.2. Condiciones de medida

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras sintetizadas y nanoestructuradas fueron obtenidos en el Laboratorio de Difracción de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo con el cual se trabajó fue un difractómetro de polvo modelo D8 Focus marca Bruker con geometría Bragg-Brentano. Los haces de rayos X en este equipo son generados por un tubo de Cu con longitud de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

Para la medición se hizo uso de un portamuestra de acero cromado de 3 cm de diámetro con 2 mm de profundidad. Además la barradura del ángulo de Bragg( $2\theta$ ) fue de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  con un paso  $0,02^\circ$  por 2 segundos.

## 3.4. Caracterización magnética

### 3.4.1. Magnetometría de muestra vibrante

Uno de los instrumentos más usados para caracterizar las propiedades magnéticas es el magnetómetro de muestra vibrante (MMV), destacándose por su precisión al determinar curvas de magnetización versus campo magnético aplicado.

El funcionamiento del MMV consiste en realizar un movimiento oscilatorio a una muestra, la cual se encuentra ubicada entre dos bobinas de detección y perpendicular a un campo magnético uniforme. La muestra en movimiento induce un voltaje en las bobinas de detección permitiéndonos determinar las respuestas magnéticas de la muestra [74].



Figura 3.5: Magnetómetro de muestra vibrante, marca Versa-Lab, modelo Quantum Design.

### 3.4.2. Condiciones de medida

Las curvas de magnetización versus campo magnético aplicado fueron realizadas en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo con el cual se obtuvo las medidas magnéticas fue un magnetómetro de muestra vibrante modelo Versa-Lab marca Quantum Design con frecuencia de oscilación de  $\omega = 40$  Hz. Las medidas se realizaron a diferentes temperaturas: 300 K, 250 K, 200 K, 150 K, 100K, 90 K, 80 K, 70 K, 60 K y 50 K con un valor máximo del campo magnético aplicado de 30 kOe, también se realizaron medidas de enfriamiento hasta 50 K con campo y sin campo magnético a 50 Oe. La masa utilizada para todas las medidas fue de 20 mg.

## 3.5. Caracterización elemental

### 3.5.1. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica que mide la composición elemental de una sustancia sólida o líquida al ser expuesta a una radiación de rayos X.

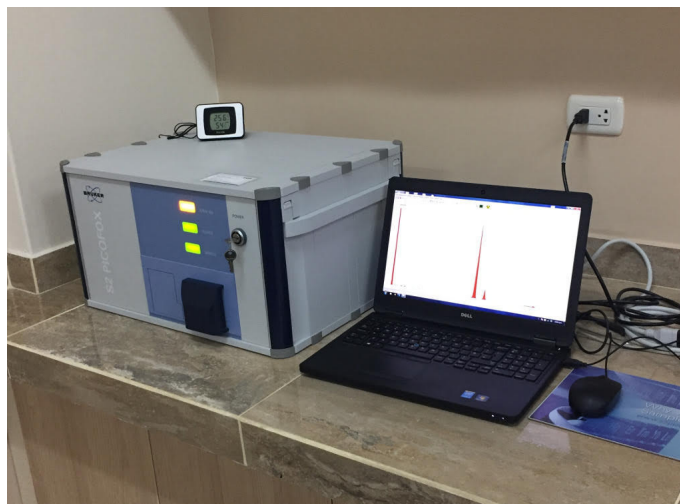


Figura 3.6: Equipo de fluorescencia de rayos X por reflexión total, marca Bruker, modelo S2 PICOFOX.

Esta técnica consiste en hacer excitar los átomos de los elementos que contiene la muestra en análisis al ser sometido a una radiación de rayos X, haciendo que se expulse un electrón de una capa interna de dicho átomo. Los átomos excitados tienden a volver a su estado fundamental emitiendo un fotón de alta energía, característico de cada elemento, producto de la transición de otro electrón de una capa externa. A esta radiación, se le conoce como radiación X secundaria o radiación de fluorescencia.

Asimismo con esta técnica es posible determinar la concentración de los elementos constituyentes al medir la intensidad de las líneas características emitidas usando un elemento estándar de cuantificación (Ga).

### 3.5.2. Condiciones de medida

Las medidas de fluorescencia de rayos X fueron realizadas en la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. El equipo utilizado fue un espectrómetro modelo S2 PICOFOX marca Bruker. Para este proceso se utilizó 25 mg de muestra, la cual fue diluida en 250  $\mu\text{l}$  de tritón al 10%, 5  $\mu\text{l}$  de galio como estándar interno de cuantificación y 2.25 ml de agua destilada. Esta solución es colocada en un agitador (vortex) durante 900 segundos a 2500 rpm. Luego se pipeteó 10  $\mu\text{l}$  sobre tres portamuestras de acrílico para posteriormente ser llevado a un desecador. Cada medida fue realizada durante 1000 segundos, siendo este el procedimiento por el cual se determinó las concentraciones de su composición elemental.

# Capítulo IV

## Resultados y discusión

En el presente capítulo se exponen los resultados de la caracterización de las muestras  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  sólida y nanoestructurada utilizando las diferentes técnicas que fueron detalladas en el capítulo anterior.

### 4.1. Caracterización de la muestra sólida $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$

#### 4.1.1. Difracción de rayos X

A continuación se presenta la caracterización estructural de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas, con el objetivo de identificar las fases de la muestra en estudio.

En la figura 4.1 se expone el difractograma de la muestra, cuyas posiciones angulares se encuentran en concordancia con los obtenidos experimentalmente por [15], [75] y [4], corroborando así la fase cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ .

El cálculo del tamaño del dominio cristalográfico promedio ( $\langle D \rangle$ ) se realizó por la fórmula de Scherrer [76]:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (4.1)$$

Donde  $K$  el factor de forma (cuyo valor típico es aproximadamente  $K = 0.9$ ),  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X (para este caso  $\lambda = 0,15418$  nm),  $\theta_B$  el ángulo de Bragg y  $B$  el ancho a media altura del pico de mayor intensidad de la muestra ( $42.83^{\circ}$ ).

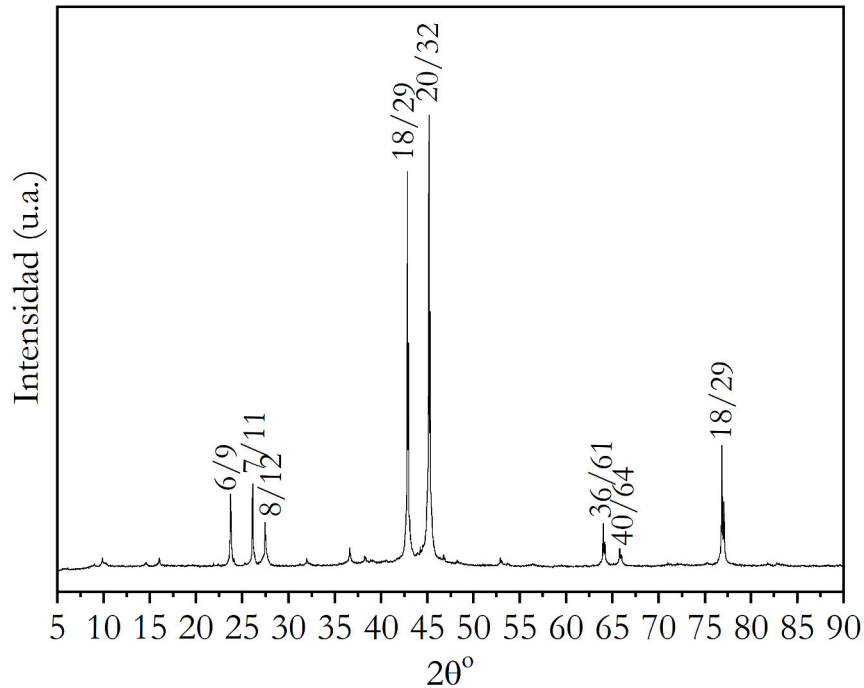


Figura 4.1: Difractograma de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Los picos de difracción siguen la nomenclatura M/N de Cahn et al. (véase capítulo 3).

Es importante destacar que el ancho a media altura observado ( $B_{\text{observado}}$ ) en el difractograma de rayos X tiene dos contribuciones, una de la muestra en estudio ( $B_{\text{muestra}}$ ) y la otra del factor instrumental ( $B_{\text{instrumental}}$ ), es decir:

$$B_{\text{observado}}^2 = B_{\text{muestra}}^2 + B_{\text{instrumental}}^2 \quad (4.2)$$

Para obtener  $B_{\text{observado}}$  se mide el ancho a media altura del pico de mayor intensidad del difractograma. En este caso se ha considerado la posición angular  $42.83^{\circ}$ , con lo que se obtiene un valor de  $0.059^{\circ}$  para el difractograma de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . El término  $B_{\text{instrumental}}$  se calcula midiendo el ancho a media altura de una muestra patrón, en este caso usamos el corundum  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuyo valor es de  $0.043^{\circ}$ . Sustituyendo estos dos valores en la ecuación 4.2, se obtiene el ancho a media altura producido por la muestra, siendo este  $B_{\text{muestra}} = 0.040^{\circ}$ . Finalmente, reemplazando todos los valores en la ecuación de Scherrer se obtiene un tamaño de dominio cristalográfico promedio del orden de  $613.863 \text{ nm}$  mostrando una alta calidad estructural en comparación con la muestra reportada en la Ref. [4], cuyo tamaño de dominio cristalográfico es del orden de  $111 \text{ nm}$ .



Por otro lado, para la indexación del cuasicristal icosaédrico  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  asociamos un arreglo periódico de dimensión alta, conocida como hiperred, donde la estructura aperiódica del cuasicristal viene dada por un corte tridimensional (método de corte y proyección) de tal manera que podemos definir un parámetro de red de 6 dimensiones y construir un espacio recíproco correspondiente a la hiperred. De esta manera, haciendo uso del método de corte y proyección, y de la notación de Cahn (N/M), se puede obtener como resultado los parámetros equivalentes a los índices de Miller correspondientes a cada posición angular: 6/9 ( $23.64^\circ$ ), 7/11 ( $25.98^\circ$ ), 8/12 ( $27.38^\circ$ ), 18/29 ( $42.78^\circ$ ), 20/32 ( $45.06^\circ$ ), 38/61 ( $63.94^\circ$ ), 40/64 ( $65.70^\circ$ ), 52/84 ( $76.78^\circ$ ) (para mayores detalles puede revisar la Ref. [75]).

#### **4.1.2. Fluorescencia de rayos X**

A continuación se presenta la caracterización elemental de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 48 horas, con el objetivo de encontrar algunos contaminantes en la muestra de estudio.

En la figura 4.2 se exhibe el espectro obtenido por fluorescencia de rayos X (FRX) para la muestra cuasicristalina, la identificación de los elementos se realizó ubicando el valor energético correspondiente a cada componente, hallándose de esta manera los siguientes elementos:

- Al, Cu, Fe; elementos utilizados en la síntesis de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ .
- Ga; estándar interno para la cuantificación del equipo de fluorescencia de rayos X (ver sección 3.5.1).
- Mo; originada por la excitación del tubo de molibdeno (Mo), posterior a la monocromatización en el equipo de fluorescencia de rayos X.
- W; contaminante de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , cuyo origen se encuentra en el electrodo del horno de arco voltaico.

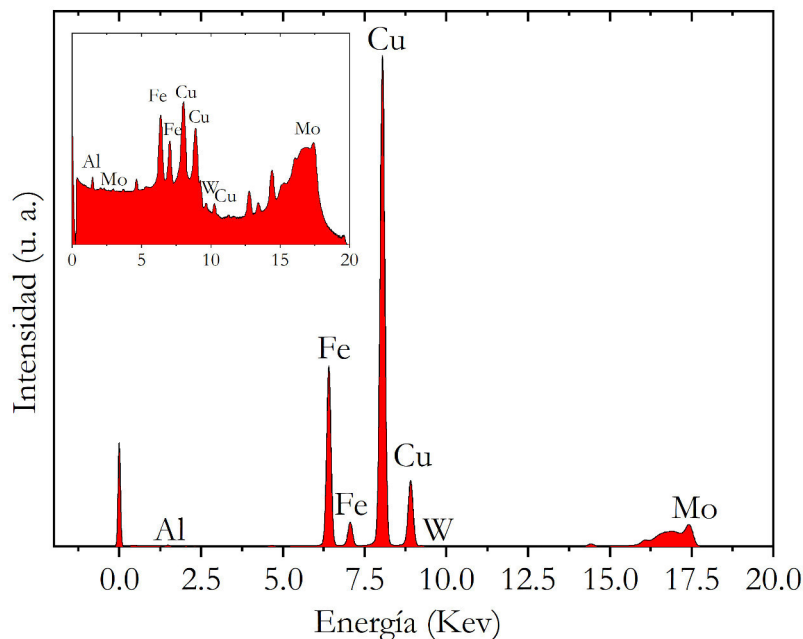


Figura 4.2: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra sólida  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

Asimismo, se observan picos ubicados entre 13 KeV y 15 KeV, que no corresponden a elementos químicos presentes en la muestra, sino a la detección de dos fotones de un mismo elemento que llegan simultáneamente al detector, lo cual lo considera como aproximadamente el doble de su energía. Así, por ejemplo, la línea espectral de Fe ubicada en 6.5 KeV da lugar a la línea que se observa en 13 KeV.

En el cuadro 4.1 se muestra los diferentes elementos identificados con sus correspondientes valores energéticos y concentración para la muestra sólida cuasicristalina. La impureza de tungsteno (W), es consecuencia del proceso de síntesis. Esto ocurre exactamente cuando el electrodo del horno de arco roza ligeramente los elementos de la aleación.

| Elemento | Energía (keV) | Concentración (ppm) |
|----------|---------------|---------------------|
| Al       | 1.486         | 533 654             |
| Cu       | 8.046         | 129 786             |
| Fe       | 6.405         | 719 234             |
| W        | 8.398         | 171.7               |

Tabla 4.1: Energía de los elementos Al, Cu, Fe, W identificados y su concentración presente en la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

### 4.1.3. Magnetometría de muestra vibrante

En la figura 4.3 se señalan las curvas de histéresis a diferentes temperaturas de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico de  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas, además de un ciclo de histéresis reescalado exhibiendo el comportamiento típico de los materiales ferromagnéticos.

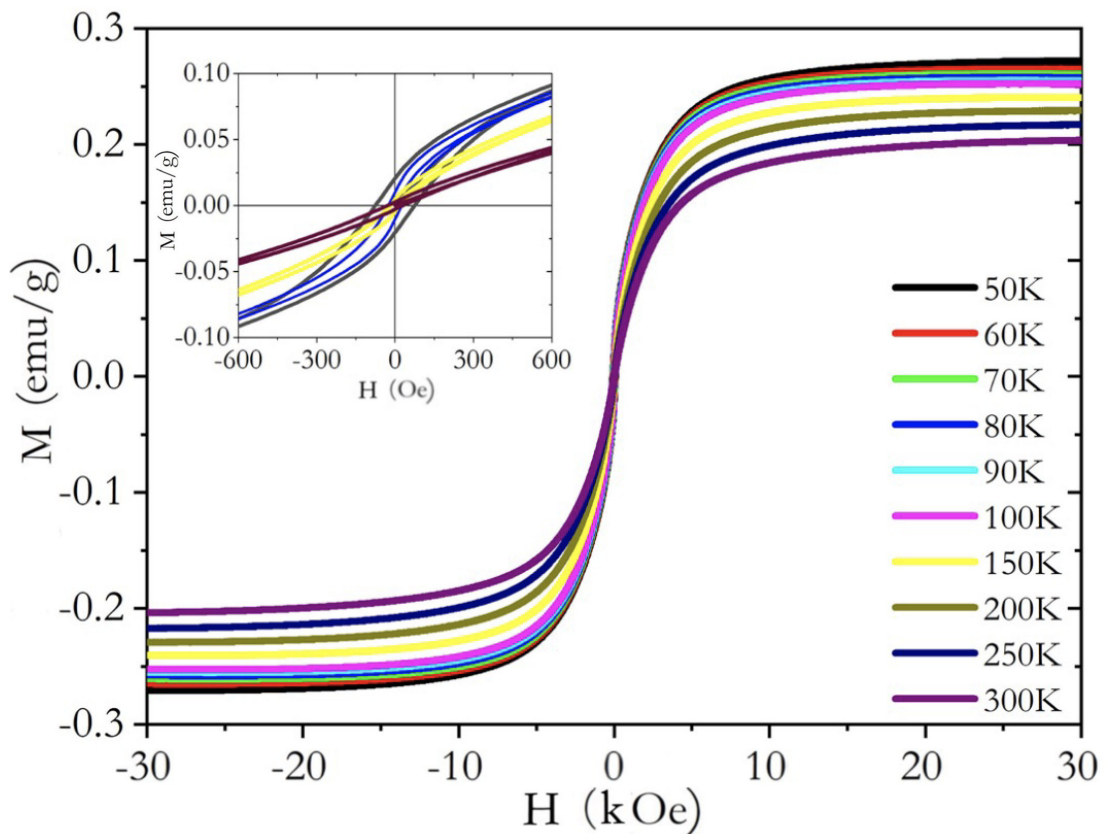
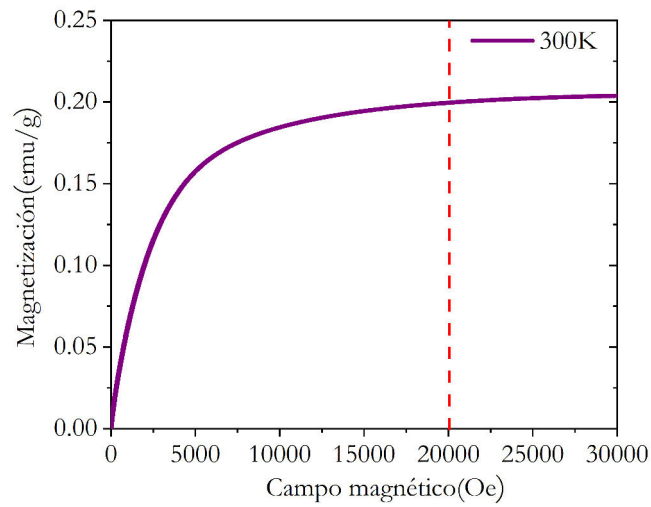
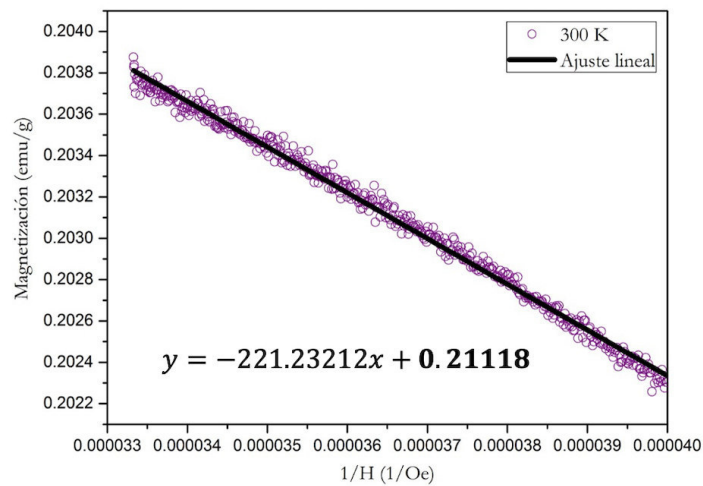


Figura 4.3: Curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas de la muestra sólida  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  preparada por horno de arco voltaico y sometido a tratamiento térmico de  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

Dentro de los principales parámetros que se pueden obtener en las curvas de histéresis, se encuentran la magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ). El cálculo de la magnetización de saturación fue realizada mediante la técnica de Chernikov [77] la cual consiste en invertir los valores, cercanos a la saturación, del campo magnético  $H$  (entre  $2000$   $\text{Oe}$  y  $3000$   $\text{Oe}$ ), para luego realizar el gráfico  $M$  vs  $1/H$  y ajustar a una curva lineal, siendo el intercepto el valor de la magnetización de saturación (Figura 4.4).



(a)



(b)

Figura 4.4: Pasos para calcular la magnetización de saturación  $M_s$ . Curva de histéresis de la muestra sólida cusicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  a 300 K. (a) selección de rango entre 2000 Oe a 3000 Oe y (b) ajuste lineal al gráfico  $M$  vs  $1/H$ , el valor del intercepto del ajuste indica su correspondiente  $M_s$ .

En el caso del cálculo de la magnetización remanente, continuando con la técnica de Chernikov [77], los valores cercanos a la intersección de la curva  $H$  vs  $M$  con el eje de ordenadas fueron ajustados a una curva lineal, siendo el valor del intercepto el correspondiente a la magnetización remanente (figura 4.5).

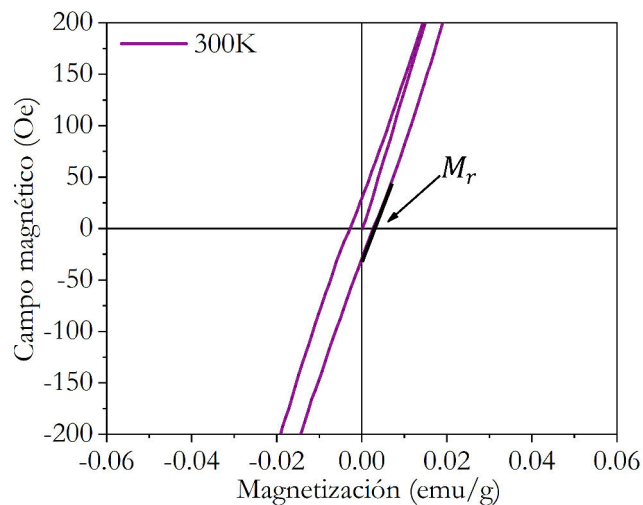


Figura 4.5: Pasos para calcular la magnetización remanente. Curva de histéresis de la muestra sólida cusicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  a 300 K. La selección de datos cerca a la intersección de la curva de histéresis con el eje de ordenadas es ajustada a una curva lineal, el valor del intercepto del ajuste indica su correspondiente  $M_r$ .

Finalmente, para el cálculo del campo coercitivo, los valores cercanos del campo coercitivo cuando el campo es creciente y decreciente ( $H_c^+$  y  $H_c^-$ ) fueron ajustados a una curva lineal, siendo el valor del campo coercitivo absoluto y despreciando otros efectos, el promedio de  $H_c^+$  y  $H_c^-$  tomados en valor absoluto [4], (figura 4.6).

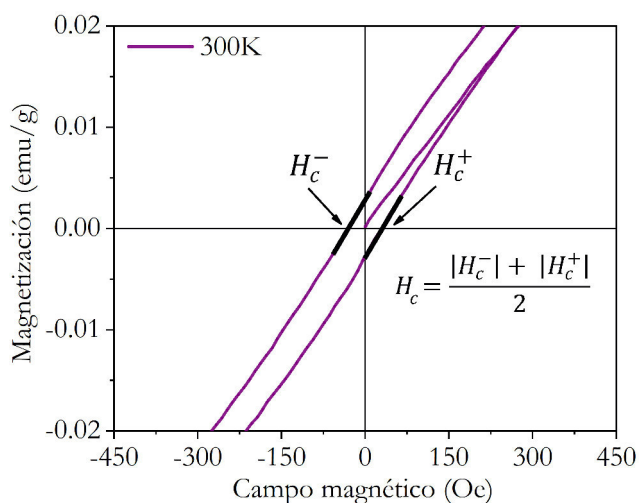


Figura 4.6: Pasos para calcular el campo coercitivo  $H_c$ . Curva de histéresis de la muestra sólida cusicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  a 300 K. La selección de datos cerca a la intersección de la curva  $M$  vs  $H$  con el eje de ordenadas es ajustada a una curva lineal, el valor del intercepto del ajuste indica su correspondiente  $H_c$ .

En la tabla 4.2, se señalan los valores de los distintos parámetros magnéticos ( $M_s$ ,  $M_r$ ,  $H_c$ ) correspondiente a las diferentes temperaturas. Observándose así, un aumento en el valor de la saturación magnética ( $M_s$ ) a medida que la temperatura disminuye, lo cual es justificado por la reducción de las fluctuaciones térmicas permitiendo que los momentos magnéticos se alineen con mayor comodidad al campo magnético aplicado. De la misma manera, la magnetización remanente ( $M_r$ ) aumenta con la disminución de la temperatura, lo cual se debe a que es mucho más fácil mantener la orientación del campo magnético aplicado a temperaturas bajas. Por otro lado, el campo coercitivo ( $H_c$ ) aumenta conforme la temperatura disminuye debajo de los 100 K, esto se debe a la orientación permanente que se presenta a bajas temperaturas necesitando campos de mayor intensidad para reducir su magnetización a cero, así también, por encima de los 100 K se presenta un fenómeno, el cual da lugar a un aumento del campo coercitivo a medida que la temperatura aumenta.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 0.270         | 0.0172        | 73.685     |
| 60    | 0.263         | 0.0127        | 50.022     |
| 70    | 0.258         | 0.0095        | 35.917     |
| 80    | 0.256         | 0.0073        | 27.545     |
| 90    | 0.253         | 0.0061        | 23.327     |
| 100   | 0.250         | 0.0051        | 20.773     |
| 150   | 0.241         | 0.0035        | 21.046     |
| 200   | 0.232         | 0.0031        | 25.264     |
| 250   | 0.222         | 0.0028        | 28.012     |
| 300   | 0.211         | 0.0026        | 30.713     |

Tabla 4.2: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 48 horas.

Los valores de la tabla 4.2 son graficados y mostrados en las figuras 4.7 y 4.8. Estas figuras exhiben la naturaleza magnética del cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  preparado por horno de arco voltaico y sometido a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 48 horas. A diferencia de la muestra sintetizada, el valor de la saturación magnética reportados en la Ref. [4], en la cual la muestra cuasicristalina es tratada térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  por 168 horas teniendo como resultado un tamaño de dominio cristalográfico promedio de 111 nm, tiene una magnetización de saturación de 0.124 emu/g a 300 K. Ello lleva a considerar que las condiciones de preparación de las muestra

cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  tienen una influencia en su respuesta magnéticas, como ha sido mencionado en reportes anteriores [17].

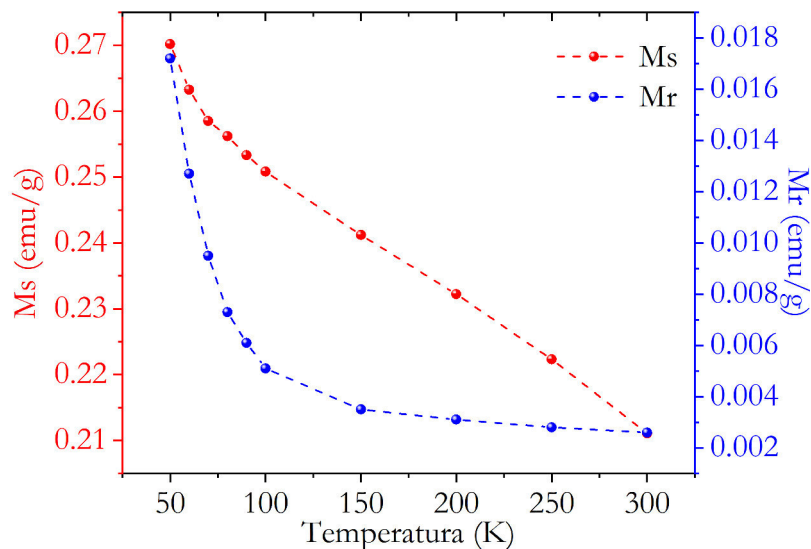


Figura 4.7: Curva de magnetización de saturación ( $M_s$ ) y magnetización remanente ( $M_r$ ) en función de la temperatura de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 48 horas.

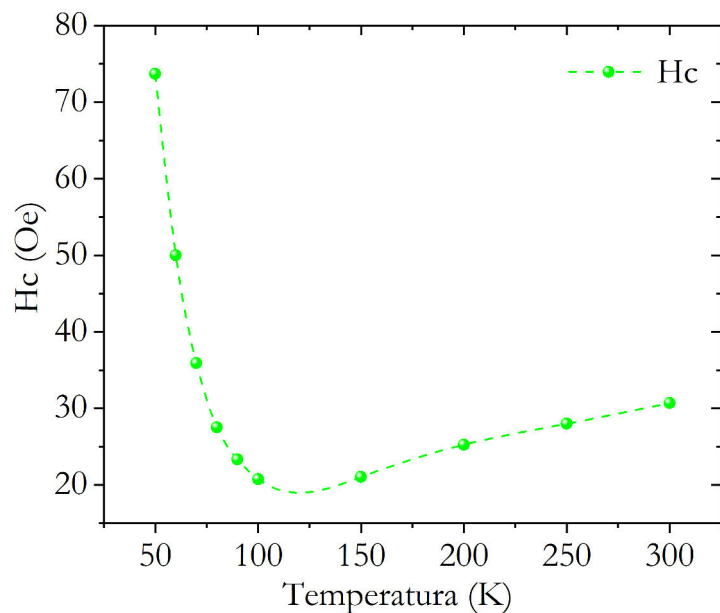


Figura 4.8: Curva de campo coercitivo ( $H_c$ ) en función de la temperatura de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 48 horas.

#### 4.1.4. Curvas de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC) magnético

En la figura 4.9 se muestra las curvas de ZFC/FC de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas. Estas curvas nos brindan información del comportamiento de los momentos magnéticos del material bajo la aplicación de un campo magnético externo (FC) como también en la ausencia de este (ZFC). En la curva de magnetización a campo cero, se aprecia una loma con una magnetización máxima de  $0.018 \text{ emu g}^{-1}$  a una temperatura de 83 K, la cual es conocida como temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) [50], [51], esto es posible ya que las zonas intersticiales (color verde de la Figura 4.10), las cuales son la fuente del comportamiento magnético del material cuasicristalino, son pequeñas y pueden ser aproximadas a "mono-dominios magnéticos".

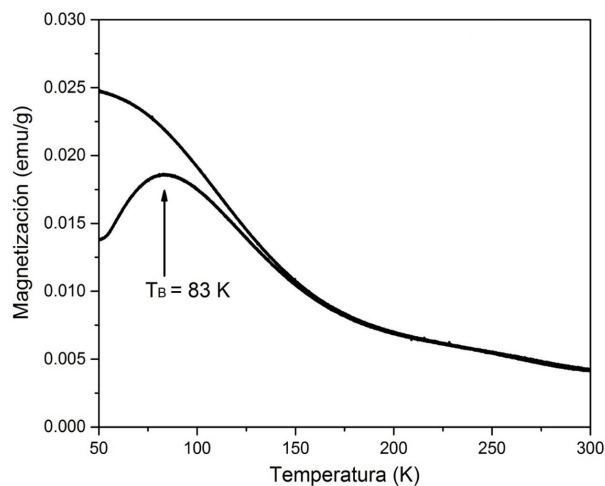


Figura 4.9: Curva de ZFC/FC de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

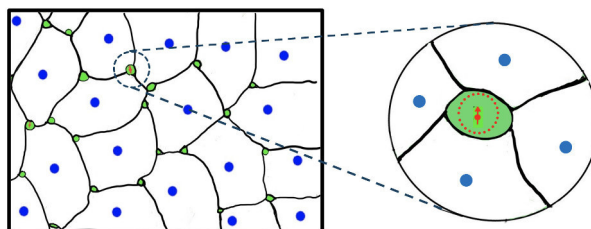


Figura 4.10: Esquema de la región intersticial, considerada en buena aproximación como un mono-dominio magnético para la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.



## Porcentaje de átomos de Fe con momento magnético

El cálculo del porcentaje de átomos de Fe con momento magnético se basó en el trabajo de la Ref.[78]. Para esto se partió considerando que el momento magnético de cada átomo de hierro es  $2,2\mu_B$ . Entonces, si todos los iones de Fe fueran magnéticos, la saturación magnética ideal es  $M_{s_i} = 13 \times 2,2\mu_B \text{ f.u.}^{-1} = 28,6\mu_B \text{ f.u.}^{-1}$ , donde  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y f.u. es la masa de la unidad fórmula de  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . Reemplazando estos valores tenemos que la  $M_{s_i} = 40,79 \text{ emu g}^{-1}$ . Luego, conociendo que el valor de la saturación magnética de la muestra sólida a 300 K es  $M_s^{exp} = 0,211 \text{ emu g}^{-1}$  (véase tabla 4.2), se determina que solo el  $\sim 0.52\%$  de todos los átomos de Fe tienen momento magnético. Análogamente, el cálculo de porcentajes de átomo de Fe con momento magnético, es realizado en todo el rango de temperaturas (50 K a 300 K) trabajado, obteniéndose así, la tabla 4.3 la cual muestra los porcentajes de átomos de Fe con momento magnético a diferentes temperaturas de la muestra sólida cuasicristalina i- $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 48 horas. Así, se observa que a 300 K cerca del  $0.52\%$  del total de átomos de Fe contribuyen a la magnetización. Mas aún, al disminuir la temperatura este porcentaje se va incrementando, tal que a 50 K se alcanza un valor de  $0.66\%$  debido a la disminución de la energía térmica. Similares resultados de la cantidad de átomos de hierro con momento magnético a 300 K han sido reportados. Por ejemplo, el cuasicristal Al-Cr-Fe presenta un porcentaje de  $0.8\%$  [78] y para el sistema Al-Pd-Mn,  $1\%$  de átomos de Mn con momento magnético [77].

| T(K) | % de átomos de Fe con momento magnético |
|------|---|
| 50   | 0.662                                   |
| 60   | 0.645                                   |
| 70   | 0.633                                   |
| 80   | 0.628                                   |
| 90   | 0.620                                   |
| 100  | 0.613                                   |
| 150  | 0.591                                   |
| 200  | 0.569                                   |
| 250  | 0.544                                   |
| 300  | 0.517                                   |

Tabla 4.3: Tabla de los porcentajes de átomos de Fe con momento magnético a diferentes temperatura de la muestra sólida cuasicristalina i- $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  por 48 horas.

## 4.2. Caracterización de la muestra cuasicristalina nanoestructurada $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$

### 4.2.1. Difracción de rayos X

A continuación se presenta la caracterización estructural de las muestras nanoestructuradas cuasicristalinas  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  las cuales fueron sintetizadas mediante la técnica de molienda mecánica de alta energía partiendo de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , a la cual hemos denotado como 0.0 h.

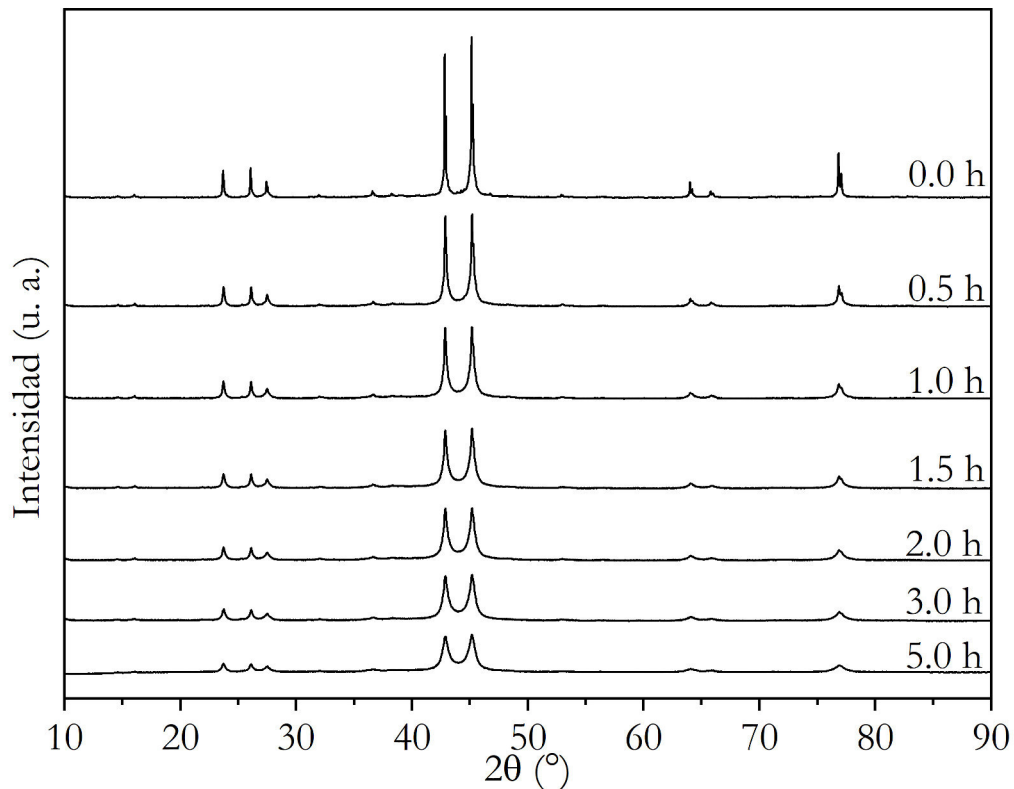


Figura 4.11: Difractogramas de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  (denotada como 0.0 h) y nanoestructuradas a diferentes tiempos de molienda, entre 0.5 y 5.0 horas. No se evidencia otras fases en el proceso de molienda.

En la figura 4.11 mostramos los difractogramas correspondientes a los diferentes tiempos de molienda, donde se observa un aumento en el ancho a media altura de los picos de difracción, como también una disminución de sus intensidades. De esta manera se concluye que existe una

| Tiempo de molienda (horas) | $\langle D \rangle$ (nm) |
|----------------------------|--------------------------|
| 0.0                        | 613.8                    |
| 0.5                        | 139.9                    |
| 1.0                        | 74.5                     |
| 1.5                        | 44.4                     |
| 2.0                        | 33.5                     |
| 3.0                        | 24.4                     |
| 5.0                        | 18.8                     |

Tabla 4.4: Tabla de los diferentes tamaños de dominio cristalográfico  $\langle D \rangle$ , del cuasicristal sólido y nanoestructurado  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  correspondientes a los diferentes tiempos de molienda, determinado a partir del ancho a media altura del pico de difracción ubicado en  $42.83^\circ$ .

reducción del tamaño de dominio cristalográfico promedio de la muestra cuasicristalina en estudio a medida que el tiempo de molienda aumenta desde 0.0 h hasta 5.0 h. Asimismo, la ausencia de picos entre la región angular  $42^\circ$  y  $45^\circ$  durante todo el proceso de molienda, nos indica que no se han generado nuevas fases, de esta manera podemos concluir que el material en estudio es estable bajo estas condiciones. En la tabla 4.4 se muestra los diferentes valores de tamaño de dominio cristalográfico a diferentes tiempos de molienda, los cuales fueron calculados de la misma manera que se calculó para la muestra sólida (mediante la ecuación de Scherrer en 4.1), es decir, calculados a partir del ancho a media altura del pico de difracción ubicado en  $42.83^\circ$ . Observándose una disminución del tamaño de dominio cristalográfico promedio hasta el valor de 18.8 nm luego de 5.0 horas de molienda. Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con trabajos previos [75] en donde se obtuvieron también tamaños de dominios cristalográficos promedios del orden de 10 nm luego de 5 horas de molienda. Asimismo, con el objetivo de encontrar una dependencia entre el tiempo de molienda y tamaño de dominio cristalográfico de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ ,  $\langle D \rangle$ , se realizó el gráfico tiempo de molienda versus tamaño de dominio cristalográfico promedio y se ajustó a una curva tipo ley de potencia, de la siguiente forma:

$$\langle D \rangle = \langle D_0 \rangle + At^\alpha \quad (4.3)$$

Este ajuste es representado por la curva punteada en la figura 4.12, siendo los valores de  $\langle D_0 \rangle = 613.863$  nm,  $A = 71.17$  nmh<sup>0.905</sup> y  $\alpha = -0.905$ .

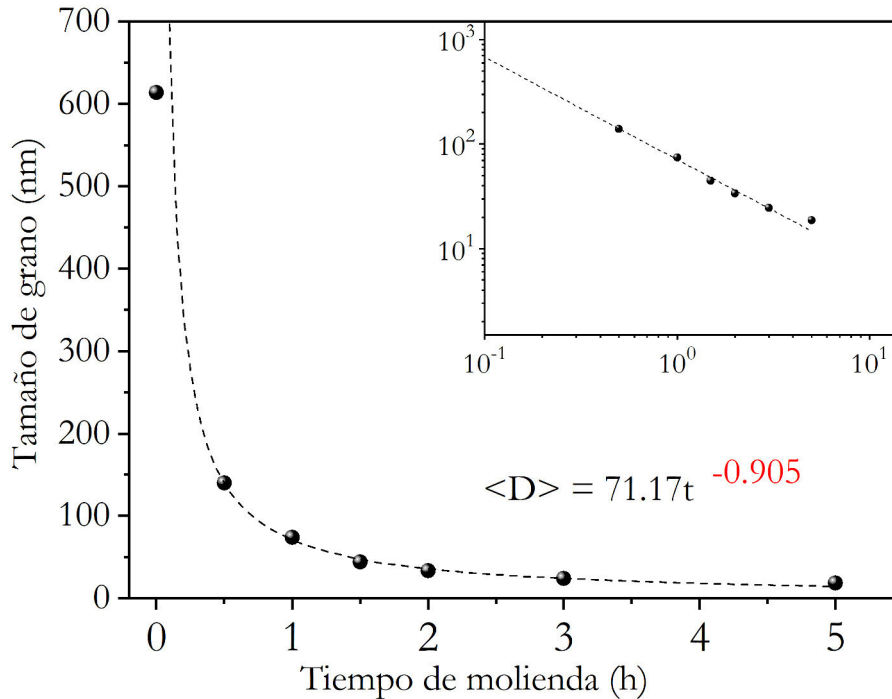


Figura 4.12: Variación del tamaño de dominio cristalográfico  $\langle D \rangle$ , en función del tiempo de molienda  $t$ . La línea punteada representa la curva tipo ley de potencia  $\langle D \rangle = At^\alpha$  para todo  $t > 0$ , donde  $A = 71.17 \text{ nm h}^{0.905}$  y  $\alpha = -0.905$ . El valor del tamaño de dominio cristalográfico para  $t = 0$  es  $\langle D_0 \rangle = 613.863 \text{ nm}$

#### 4.2.2. Fluorescencia de rayos X

Los espectros de fluorescencia de rayos X para los diferentes tiempos de molienda, entre 0.5 horas y 5.0 horas (apéndice A) indican la presencia del contaminante de tungsteno (W) en todos los espectros, esta contaminación proviene del proceso de síntesis de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  usando la técnica de horno de arco.

Como se observa en el cuadro 4.5, la cantidad de tungsteno en todas las muestras es constante, así para términos de comparación entre las muestras cuasicristalinas, no cumple una función relevante. Así también, es importante destacar que durante el proceso de nanoestructuración, por molienda mecánica, no se generaron otros elementos contaminantes ya sea por el contenedor o por las billas usadas. Por lo tanto cualquier propiedad que se mida por alguna técnica de

| Tiempo de molienda (h) | Concentración(ppm) | Error  |
|------------------------|--------------------|--------|
| 0.0                    | 171.564            | 15.329 |
| 1.0                    | 180.789            | 17.848 |
| 1.5                    | 185.286            | 14.763 |
| 2.0                    | 175.586            | 15.819 |
| 3.0                    | 170.691            | 18.573 |
| 5.0                    | 175.062            | 16.816 |

Tabla 4.5: Concentración del contaminante tungsteno (W) durante el proceso de molienda de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . La concentración de tungsteno se encuentra en el orden de partes por millón, considerándose despreciable.

caracterización será inherente a la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ .

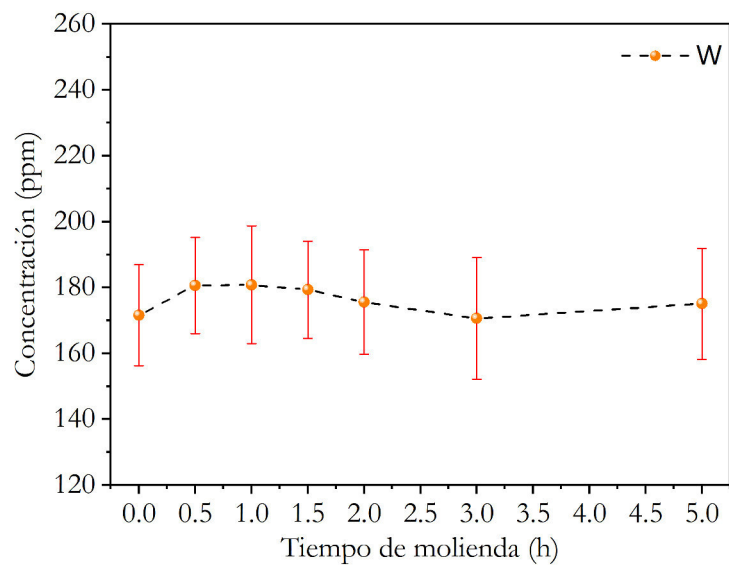


Figura 4.13: Gráfica de la evolución del contaminante tungsteno en función del tiempo de molienda para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ . La evolución del contaminación es constante, lo cual indica que su origen es principalmente del proceso de síntesis.

### 4.2.3. Magnetometría de muestra vibrante

En la figura 4.14 se muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado desde 50 K hasta 300 K de la muestra nanoestructurada por 0.5 horas. En esta figura, se aprecia que a medida que la temperatura disminuye, se genera un aumento en la saturación magnética ( $M_s$ ), siendo para 50 K,  $1.129 \text{ emu g}^{-1}$ , es decir, 1.57 veces más comparado con el valor correspondiente a 300 K.

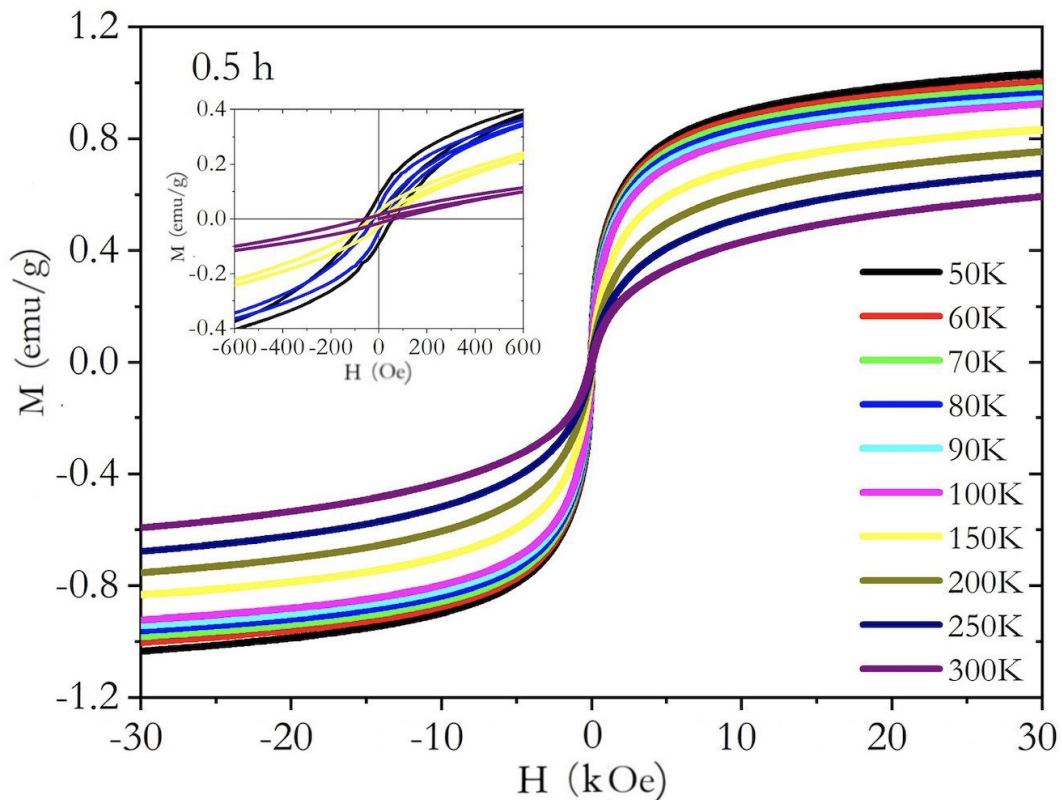


Figura 4.14: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 0.5 horas.

Mientras que comparado con la muestra sólida cuasicristalina a 300K, la magnetización de saturación de la muestra nanoestructurada por 0.5 h es 5.4 veces más que la muestra sin nanoestructurar. Este incremento, se aprecia mejor mientras mayor sea el tiempo de molienda y más baja sea la temperatura (mirar el apéndice B), siendo la saturación magnética para la muestra nanoestructurada por 5.0 h a 50 K, 14 veces más comparada con su contraparte sólida a 300 K.

| T (K) | Ms (emu/g) | Mr (emu/g) | Hc (Oe) |
|-------|------------|------------|---------|
| 50    | 1.129      | 0.080      | 61.352  |
| 60    | 1.097      | 0.066      | 44.563  |
| 70    | 1.072      | 0.052      | 36.411  |
| 80    | 1.057      | 0.044      | 32.685  |
| 90    | 1.037      | 0.039      | 30.494  |
| 100   | 1.016      | 0.035      | 30.321  |
| 150   | 0.939      | 0.027      | 34.472  |
| 200   | 0.869      | 0.020      | 41.299  |
| 250   | 0.801      | 0.016      | 50.204  |
| 300   | 0.722      | 0.015      | 64.135  |

Tabla 4.6: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 0.5 horas.

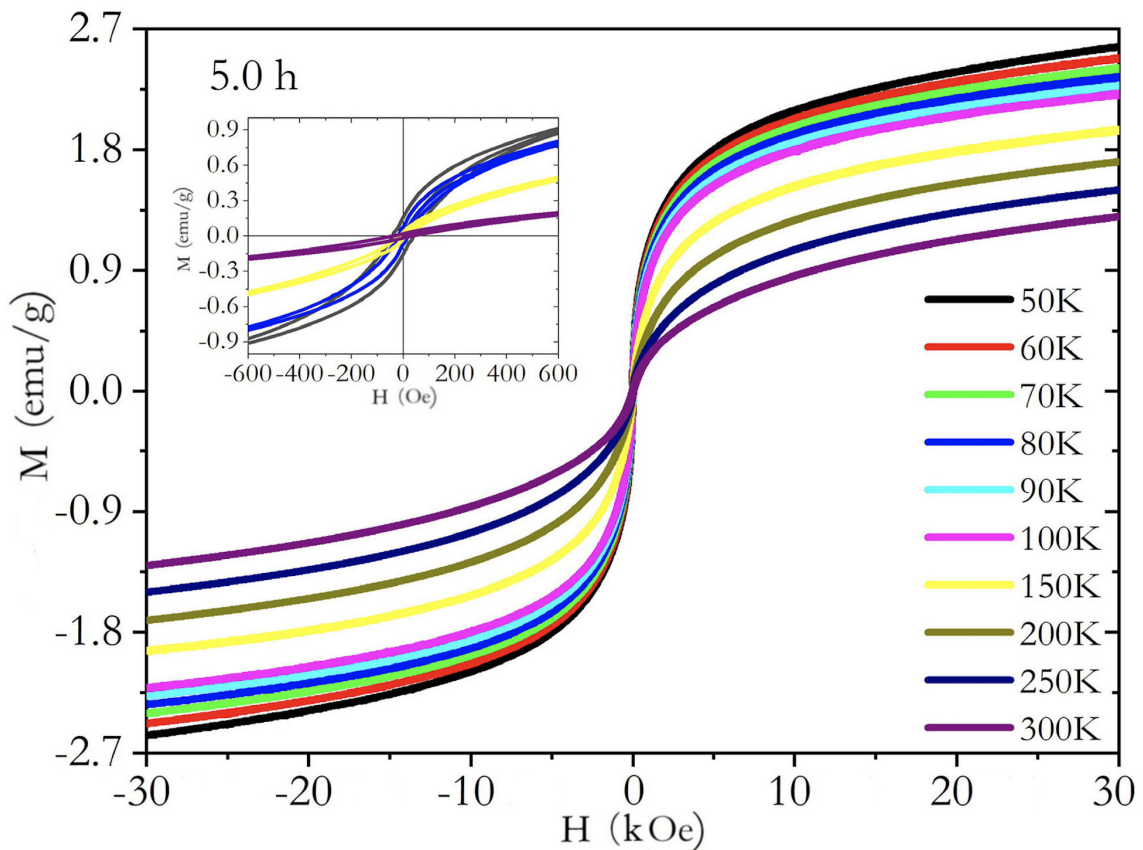


Figura 4.15: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 5.0 horas.

Asimismo, como se puede apreciar dentro del pequeño recuadro insertado en las figuras 4.14 y 4.15, las curvas de histéresis se ensanchan a medida que la temperatura disminuye y el tiempo de molienda aumenta, por lo cual tanto la magnetización remanente ( $M_r$ ) y el campo coercitivo ( $H_c$ ) incrementan desde  $0.0026 \text{ emu g}^{-1}$  (muestra sólida a 300 K) hasta  $0.159 \text{ emu g}^{-1}$  (muestra nanoestructurada por 5.0 h a 50 K) y 30.713 Oe (muestra sólida a 300 K) hasta 43.573 Oe (muestra nanoestructurada por 5.0 h a 50 K), respectivamente.

Todos los parámetros magnéticos fueron calculados de la misma forma como se hallaron en la muestra sólida sin nanoestructurar, los cuales son resumidos en los cuadros del apéndice B donde se aprecia el aumento de los parámetros magnéticos al disminuir la temperatura y aumentar el tiempo de molienda. Este efecto es justificado por el proceso de molienda mecánica, el cual induce un incremento de los parámetros magnéticos, mediante el aumento de las regiones intersticiales reportado en la Ref. [4] (figura 4.19), mientras que la disminución de la temperatura se encarga de reducir las fluctuaciones térmicas que interfieren con la alineación de los momentos magnéticos con el campo aplicado.

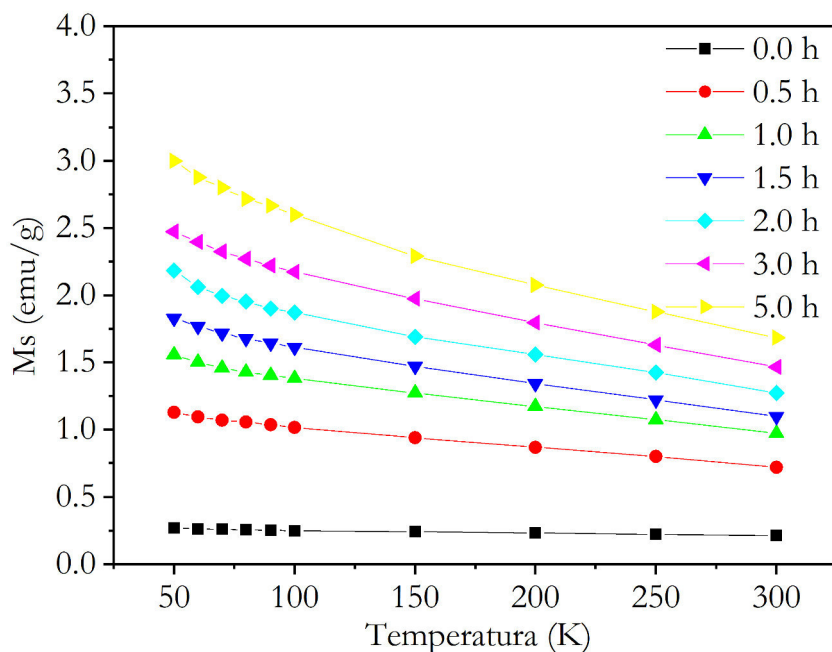


Figura 4.16: Variación de la magnetización de saturación,  $M_s$ , en función de la temperatura, para diferentes tiempos de molienda. El aumento de la saturación magnética es más fuerte cuanto más bajo sea la temperatura y mayor sea el tiempo de molienda.



En la figura 4.16 se encuentran resumidas las curvas de saturación magnética en función de la temperatura a diferentes tiempos de molienda. En dicha figura se muestra claramente el aumento de la saturación magnética de forma lineal cuando la temperatura disminuye, manteniéndose esta tendencia, al incrementar tiempo de molienda aumenta. Del mismo modo, en la figura 4.17 se realiza el análisis de la magnetización remanente en función de la temperatura de todas la muestras nanoestructuradas, manifestando una tendencia similar a la saturación magnética, pero de forma exponencial al disminuir la temperatura.

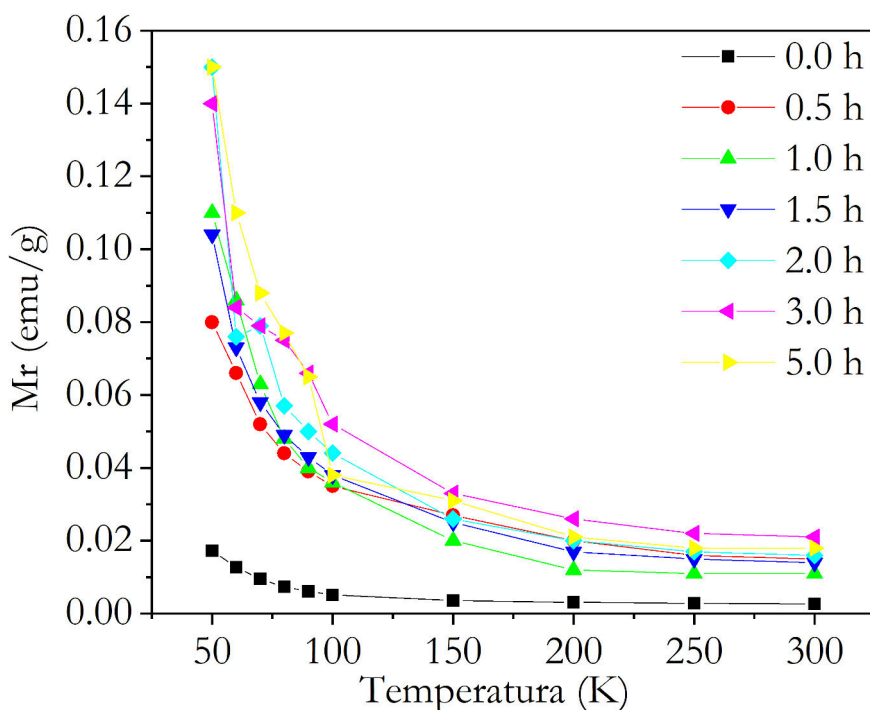


Figura 4.17: Variación de la magnetización de remanente,  $M_r$ , en función de la temperatura, para diferentes tiempos de molienda. El aumento de la magnetización es más fuerte cuanto más bajo sea la temperatura y mayor sea el tiempo de molienda.

Por otro lado, el campo coercitivo en función de la temperatura mostrada en la figura 4.18, exhibe un cambio de pendiente alrededor de los 90 K, es decir, exhiben una temperatura crítica en la cual el campo necesario para desmagnetizar es mínimo.

| T (K) | Ms (emu/g) | Mr (emu/g) | Hc (Oe) |
|-------|------------|------------|---------|
| 50    | 2.998      | 0.150      | 43.573  |
| 60    | 2.876      | 0.110      | 33.928  |
| 70    | 2.800      | 0.088      | 25.708  |
| 80    | 2.715      | 0.077      | 21.201  |
| 90    | 2.665      | 0.065      | 18.753  |
| 100   | 2.598      | 0.038      | 17.568  |
| 150   | 2.289      | 0.031      | 17.267  |
| 200   | 2.077      | 0.021      | 22.622  |
| 250   | 1.878      | 0.018      | 29.639  |
| 300   | 1.685      | 0.018      | 41.876  |

Tabla 4.7: Parámetros magnéticos a diferente temperatura de la muestra 5.0 h.

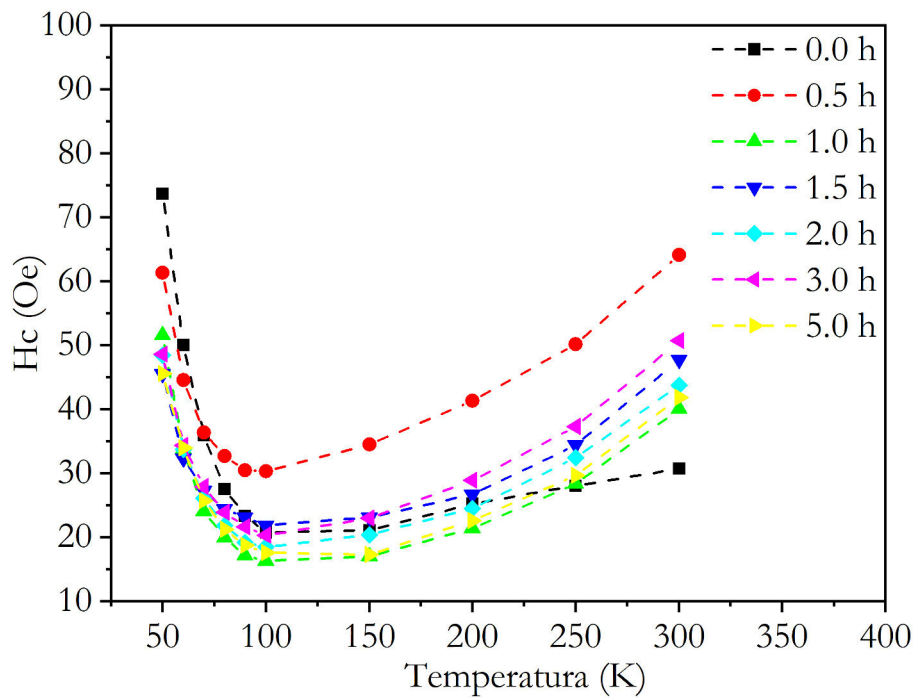


Figura 4.18: Variación del campo coercitivo, Hc, en función de la temperatura, para diferentes tiempos de molienda. Presencia de una temperatura crítica en la cual existe un cambio de pendiente en el comportamiento del campo coercitivo.

## Porcentaje de átomos de Fe con momento magnético

De manera similar como se realizó el cálculo del porcentaje de átomos con momento magnético para la muestra sólida  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  sin nanoestructurar, se realizó el cálculo para los diferentes tiempos de molienda y temperaturas, teniendo como resultado la tabla que se encuentra en la figura 4.19, la cual muestra un aumento del porcentaje de átomos de Fe con momento magnético al reducir la temperatura y aumentar el tiempo de molienda, este incremento del porcentaje de momentos de Fe se da por dos razones. La primera razón es la disminución del desorden de los momentos magnéticos al reducir la temperatura, pasando de un estado en el cual los momentos magnéticos son agitados por la energía térmica (flechas de color rojo) a un estado más alineado (flechas de color azul) a bajas temperaturas. La segunda razón, es el aumento de las regiones intersticiales con carácter magnético generado en el proceso de nanoestructuración (región verde). Así, se observa que el cuasicristal icosaédrico  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurado por 5 horas a 50 K presenta un porcentaje de átomos de Fe con momento magnético 14 veces más comparado con su contraparte sólida sin nanoestructurar a 300K. Asimismo, al aumentar el tiempo de molienda, se observa que la zona intersticial incrementa su volumen y se va interconecta con las demás regiones intersticiales, careciendo de monodominios magnéticos.

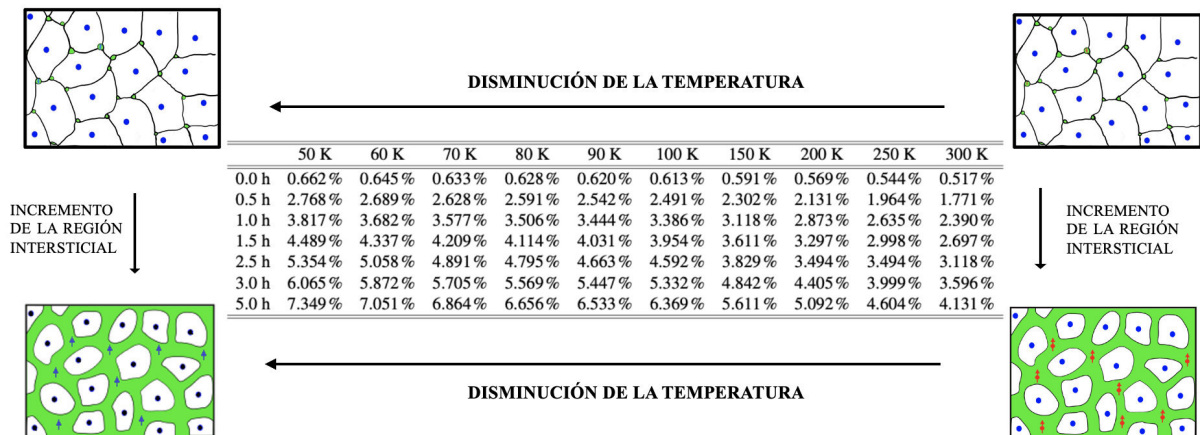


Figura 4.19: Modelo esquemático del proceso de nanoestructuración y reducción de la temperatura. A 0.0 horas, las regiones intersticiales se aproximan a monodominios magnéticos, y a medida que aumenta el tiempo de molienda y se reduce la temperatura, el porcentaje de átomo de Fe con momento magnético incrementa. Sin embargo, como resultado de la nanoestructuración, se pierde la aproximación a monodominios magnéticos.

#### 4.2.4. Curvas de enfriamiento sin campo (ZFC) y con campo (FC) magnético

En la figura 4.20 se muestran las curvas de ZFC/FC de las muestras nanoestructuradas de 0.5 horas hasta 5.0 horas, las cuales no muestran claramente una temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), como sí en la de 0.0 horas (véase figura 4.9). Este comportamiento es explicado por la carencia de monodominios magnético ubicados en la zona intersticial al aumentar el tiempo de molienda.

Si bien la temperatura de bloqueo  $T_B$ , en buena aproximación, disminuye al aumentar el tiempo de molienda (véase tabla 4.8), lo cual indica que dentro de la distribución de tamaños de las regiones intersticiales existen monodominios remanentes, cuyo volumen es pequeño comparado al de 0.0 horas, también se observa, que la temperatura en la cual las curvas de ZFC y FC se juntan (temperatura de irreversibilidad) se encuentra alrededor de los 200 K, señalando la existencia de volúmenes grandes de posibles monodominios al aumentar el tiempo de molienda, esto es explicado por el esquema presentado en la figura 4.19, donde las regiones intersticial se conectan y aumentan su volumen al aumentar el tiempo de molienda. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, se refuerza la idea de que la fuente del comportamiento magnético es la región intersticial y no los dominios cristalográficos.

| Tiempo de molienda (h) | Tamaño de dominio cristalográfico (nm) | $T_B$ (K) |
|------------------------|--|-----------|
| 0.0                    | 613.863                                | 83        |
| 0.5                    | 139.968                                | 64        |
| 1.0                    | 74.513                                 | 64        |
| 1.5                    | 44.423                                 | 63        |
| 2.0                    | 33.512                                 | 63        |
| 3.0                    | 24.433                                 | 63        |
| 5.0                    | 18.801                                 | 63        |

Tabla 4.8: Valores de la temperatura de bloqueo de las muestras nanoestructuradas considerando el valor de temperatura donde la derivada las curvas ZF/FC es cero. El valor de la temperatura de bloque disminuye a medida que el tamaño de dominio cristalográfico se reduce.

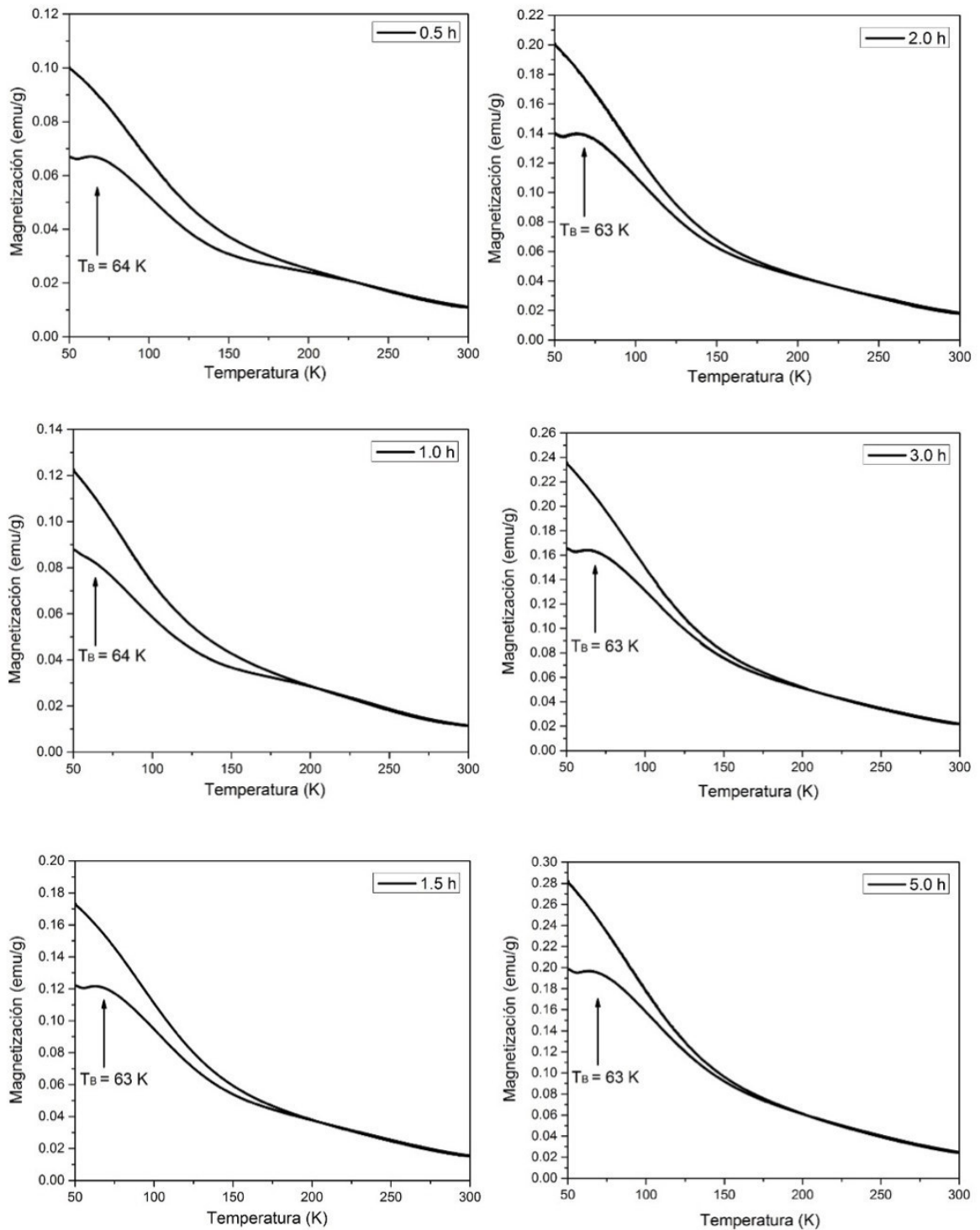


Figura 4.20: Curvas de enfriamiento sin campo y con campo magnético para los diferentes tiempos de molienda. El valor de la temperatura de bloqueo es indicado en cada curva, notando una disminución conforme el tiempo de molienda aumenta.

# Capítulo V

## Conclusiones y perspectivas

### 5.1. Conclusiones

En acuerdo con los resultados obtenidos, se concluye lo siguiente:

- El cuasicristal icosaédrico  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurado por 5 horas a 50 K eleva su comportamiento ferromagnético 14 veces más comparado con su contraparte sólida sin nanoestructurar a 300 K.
- Se verifica que la respuesta magnética del sistema cuasicristalino  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  radica en la región intersticial, lo cual se evidencia al disminuir la temperatura.
- El tungsteno (W) fue el único contaminante visible mediante la técnica de fluorescencia de rayos X presente en todas las muestras. Dicho contaminante surge a la hora de alejar los reactivos elementales (Al, Cu, Fe) con el electrodo del horno de arco, siendo constante durante el proceso de nanoestructuración.
- El cuasicristal sintetizado mediante la técnica de horno de arco presenta una alta calidad estructural, con un tamaño de dominio cristalográfico promedio de 613 nm, el cual fue calculado mediante la fórmula de Scherrer del difractograma obtenido por la técnica de difracción de rayos X.
- La muestra sólida cuasicristalina fue satisfactoriamente nanoestructurada mediante la técnica de molienda mecánica, una técnica económica y controlable.

- La muestra cuasicristalina  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada durante 5h de molienda mecánica, presenta un tamaño de dominio cristalográfico promedio de 18.8 nm. Además la rapidez en la variación del tamaño de grano con el tiempo de molienda fue de  $\alpha = -0.905$ .
- El proceso de nanoestructuración, no originó otras fases o contaminantes a la muestras nanoestructuradas.
- El campo coercitivo mostró un punto de inflexión mínimo alrededor de 100 K para la muestra sólida y las muestras nanoestructuradas, cuyo origen aún no ha sido determinado.

## 5.2. Perspectivas

Como parte del desarrollo de este trabajo han surgido una serie de interrogantes nuevas que pueden ser usadas como base para los objetivos de nuevos trabajos de investigación. Entre ellos se mencionan los más resaltantes:

- Investigar la razón por la cual existe un campo coercitivo mínimo alrededor de 100 K en el sistema Al-Cu-Fe.
- Mejorar la técnica de síntesis, por ejemplo, con un horno de inducción, que elimine posibles contaminaciones.
- Realizar medidas de tiempo de relajación, con el objetivo de calcular la constante de anisotropía y tener una mejor comprensión de las propiedades magnéticas del cuasicristal en estudio.
- Verificar si este comportamiento magnético es universal con otros sistemas cuasicristalinos.

# Bibliografía

- [1] M. Bobnar, P. Jeglič, M. Klanjšek, Z. Jagličić, M. Wencka, P. Popčević, J. Ivkov, D. Stanić, A. Smontara, P. Gille y J. Dolinšek, “Intrinsic anisotropic magnetic, electrical, and thermal transport properties of  $d$ -Al-Co-Ni decagonal quasicrystals”, *Physical Review B* **85**, 024205 (2012).
- [2] Z. M. Stadnik, G. Stroink, H. Ma y G. Williams, “Magnetic properties of icosahedral alloys: The case of  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ ”, *Physical Review B* **39**, 9797 (1989).
- [3] M. Roy, “Formation and magnetic properties of mechanically alloyed  $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$  quasicrystal”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **302**, 52-55 (2006).
- [4] M. Pillaca, “Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ ”, Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú (2013).
- [5] Y. Hattori, K. Fukamichi, K. Suzuki, A. Niikura, A. P. Tsai, A. Inoue y T. Masumoto, “Electronic specific heat coefficient and magnetic entropy of icosahedral Mg-RE-Zn (RE= Gd, Tb and Y) quasicrystals”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 4183 (1995).
- [6] A. I. Goldman, T. Kong, A. Kreyssig, A. Jesche, M. Ramazanoglu, K. W. Dennis, S. L. Bud’ko y P. C. Canfield, “A family of binary magnetic icosahedral quasicrystals based on rare earths and cadmium”, *Nature materials* **12**, 714-718 (2013).
- [7] C. Janot, *Quasicrystals: A Primer* (OUP Oxford, 2012).
- [8] J. Bermúdez-Polonio, *Metodos de Difraccion de Rayos X: Principios y Aplicaciones* (Pirámide Ediciones, 1981).
- [9] J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume 1: Structure and Dynamics*, volumen 1 (Springer Science & Business Media, 2007).



- [10] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias y J. W. Cahn, “Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry”, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951-1953 (1984).
- [11] T. Ishimasa, H.-U. Nissen e Y. Fukano, “New ordered state between crystalline and amorphous in Ni-Cr particles”, *Physical Review Letters* **55**, 511 (1985).
- [12] L. Bendersky, “Quasicrystal with One-Dimensional Translational Symmetry and a Ten-fold Rotation Axis”, *Physical Review Letters* **55**, 1461-1463 (1985).
- [13] N. Wang, H. Chen y K. H. Kuo, “Two-dimensional quasicrystal with eightfold rotational symmetry”, *Physical review letters* **59**, 1010 (1987).
- [14] B. Dubost, J. M. Lang, M. Tanaka, P. Sainfort y M. Audier, “Large AlCuLi single quasicrystals with triacontahedral solidification morphology”, *Nature* **324**, 48-50 (1986).
- [15] A.-P. Tsai, A. Inoue y T. Masumoto, “A stable quasicrystal in Al-Cu-Fe system”, *Japanese Journal of Applied Physics* **26**, L1505 (1987).
- [16] A. P. Tsai, A. Sato, A. Yamamoto, A. Inoue y T. Masumoto, “Stable one-dimensional quasi crystal in a Al-Cu-Fe-Mn system”, *Japanese journal of applied physics* **31**, L970 (1992).
- [17] P. C. Gibbons, K. F. Kelton y Z. M. Stadnik, “Physical properties of quasicrystals”, *Solid State Sciences* **126**, 403-431 (1999).
- [18] J.-M. Dubois, “New prospects from potential applications of quasicrystalline materials”, *Materials Science and Engineering: A* **294**, 4-9 (2000).
- [19] D. J. Sordelet, M. F. Besser y J. L. Logsdon, “Abrasive wear behavior of Al–Cu–Fe quasicrystalline composite coatings”, *Materials Science and Engineering: A* **255**, 54-65 (1998).
- [20] B. D. Biggs, S. J. Poon y N. R. Munirathnam, “Stable Al-Cu-Ru icosahedral crystals: A new class of electronic alloys”, *Physical Review Letters* **65**, 2700-2703 (1990).
- [21] C. Rong y B. Shen, “Nanocrystalline and nanocomposite permanent magnets by melt spinning technique”, *Chinese Physics B* **27**, 117502 (2018).
- [22] H.-U. Nissen, R. Wessicken, C. Beeli y A. Csanady, “Al-Mn quasicrystal aggregates with icosahedral morphological symmetry”, *Philosophical Magazine B* **57**, 587-597 (1988).
- [23] M. J. Aziz y J. D. Budai, “Precipitation of Icosahedral Al–Mn during pulsed laser melting”, *Journal of Materials Research* **1**, 401-404 (1986).

- [24] D. A. Lilienfeld, M. Nastasi, H. H. Johnson, D. G. Ast y J. W. Mayer, “Amorphous-to-quasicrystalline transformation in the solid state”, *Physical review letters* **55**, 1587 (1985).
- [25] D. Follstaedt y J. Knapp, “Icosahedral phase formation by ion beam alloying methods”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **24**, 542-547 (1987).
- [26] D. A. Lilienfeld, L. S. Hung y J. W. Mayer, “Ion induced metastable phases”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **19**, 1-7 (1987).
- [27] K. Urban, N. Moser y H. Kronmüller, “Phase Transitions between the Quasicrystalline, Crystalline, and Amorphous Phases in Al<sub>14</sub> at% Mn”, *Physica status solidi (a)* **91**, 411-422 (1985).
- [28] J. D. Budai y M. J. Aziz, “Formation of icosahedral Al-Mn by ion implantation into oriented crystalline films”, *Physical Review B* **33**, 2876-2878 (1986).
- [29] J. M. Cabrera y B. R. Rodriguez, “Obtención de materiales metálicos de tamaño de grano ultrafino”, *Scientia et Technica* **1** (2008).
- [30] A. Eckert, L. Schultz y B. Urban, “Phase transitions and quasi-crystal formation in Al-Cu-Mn induced by ball milling”, *EPL (Europhysics Letters)* **13**, 349 (1990).
- [31] T. Ishimasa, H.-U. Nissen e Y. Fukano, “Electron microscopy of crystalloid structure in Ni-Cr small particles”, *Philosophical Magazine A* **58**, 835-863 (1988).
- [32] S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa e Y. Fukano, “Magnetic properties and the electronic structure of a stable Al-Cu-Fe icosahedral phase”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, 6893 (1989).
- [33] A.-P. Tsai, A. Inoue y T. Masumoto, “New stable icosahedral Al-Cu-Ru and Al-Cu-Os alloys”, *Japanese journal of applied physics* **27**, L1587 (1988).
- [34] C. Beeli, H. U. Nissen y J. Robadey, “Stable Al-Mn-Pd quasicrystals”, *Philosophical Magazine Letters* **63**, 87-95 (1991).
- [35] K. Hiraga, K. H. Lee, M. Hirabayashi, A.-P. Tsai, A. Inoue y T. Masumoto, “Phason strains and periodicity in Al-Ru-Cu icosahedral quasicrystals”, *Japanese journal of applied physics* **28**, L1624 (1989).

- [36] S. M. Yaro Medina, “Estudio experimental del cuasicristal  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y cálculo de la conductividad electrónica en modelos afines”, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú (2008).
- [37] Y. Yokoyama, K. Fukaura y H. Sunada, “Preparation of large grained  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  icosahedral quasicrystal directly from the melt”, *Materials transactions, JIM* **41**, 668-674 (2000).
- [38] A. J. Bradley y H. J. Goldschmidt, “An x-ray study of slowly cooled iron-copper-aluminium alloys-Part I. Alloys rich in iron and copper”, *J Inst Met* **65**, 389-401 (1939).
- [39] F. W. Gayle, A. J. Shapiro, F. S. Biancanello y W. J. Boettinger, “The Al-Cu-Fe phase diagram: 0 to 25 At. pct Fe and 50”, *Metallurgical Transactions A* **23**, 2409-2417 (1992).
- [40] F. Faudot, A. Quivy, Y. Calvayrac, D. Gratias y M. Harmelin, “About the Al-Cu-Fe icosahedral phase formation”, *Materials Science and Engineering: A* **133**, 383-387 (1991).
- [41] T. Ishimasa y M. Mori, “Millimetre-size single quasicrystals in Al—Cu—Fe alloy”, *Philosophical magazine letters* **62**, 357-364 (1990).
- [42] C. Suryanarayana y C. C. Koch, “Nanocrystalline materials-Current research and future directions”, *Hyperfine Interactions* **130**, 5 (2000).
- [43] J. Medina Medina, “Análisis microestructural, estructura magnética fina y propiedades magnéticas en polvos nanoestructurados  $(\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x})_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$  con  $x= 1.0, 0.5, 0.75$  obtenidas por mecano-síntesis”, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima-Perú (2016).
- [44] R. Birringer, H. Gleiter, H. Klein y P. Marquardt, “Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder?”, *Physics Letters A* **102**, 365-369 (1984).
- [45] S. Stankov, Y. Z. Yue, M. Miglierini, B. Sepiol, I. Sergueev, A. I. Chumakov, L. Hu, P. Svec y R. Rüffer, “Vibrational properties of nanograins and interfaces in nanocrystalline materials”, *Physical review letters* **100**, 235503 (2008).
- [46] C. Suryanarayana, *Non-equilibrium processing of materials* (Elsevier, 1999).
- [47] C. S. S. R. Kumar, *Magnetic nanomaterials* (John Wiley & Sons, 2009).
- [48] R. F. Butler, “Paleomagnetism: Magnetic domains to geologic terranes”, Electronic edition **23** (1998).
- [49] J. O. Márquez, “Estudio del superparamagnetismo: nanomagnetismo en partículas”, (2014).

- [50] G. Cordova, “Magnetic Force Microscopy (MFM) Characterization of Superparamagnetic Nanoparticles (SPIONs)”, Tesis de maestría (University of Waterloo, 2012).
- [51] K. Mandel, “Synthesis and characterisation of superparamagnetic nanocomposite particles for water purification and resources recovery”, Tesis doctoral (Universität Würzburg, 2013).
- [52] L. M. Socolovsky, M. Knovel y J. M. Vargas, *Propiedades magnéticas de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos* (Universidad de La Habana, 2003).
- [53] S. A. Majetich, T. Wen y O. T. Mefford, “Magnetic nanoparticles”, *MRS Bulletin* **38**, 899-903 (2013).
- [54] E. P. Wohlfarth, *Handbook of magnetic materials*, volumen 2 (Elsevier, 1986).
- [55] M. F. Hansen y S. Mørup, “Estimation of blocking temperatures from ZFC/FC curves”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **203**, 214-216 (1999).
- [56] C. R. Lin, S.-T. Lin, C. R. Wang, S. L. Chou, H.-E. Horng, J. M. Cheng, Y. D. Yao y S. C. Lai, “Electron transport and magnetic properties of the icosahedral Al-Pd-Re quasicrystals”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 1509 (1997).
- [57] S. Matsuo, T. Ishimasa, H. Nakano e Y. Fukano, “High-temperature magnetic properties of a stable Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> icosahedral phase”, *Journal of Physics F: Metal Physics* **18**, L175 (1988).
- [58] Y. Yamada, Y. Yokoyama, K.-I. Matono, K. Fukaura y H. Sunada, “Anisotropic Diamagnetic Susceptibility of AlNiCo Quasi-crystal”, *Japanese journal of applied physics* **38**, 52 (1999).
- [59] P. Lanco, T. Klein, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, G. Fourcaudot y A. Sulpice, “High resistivity and diamagnetism in AlPdMn icosahedral phase”, *EPL (Europhysics Letters)* **18**, 227 (1992).
- [60] F. Hippert, V. Simonet y G. T. de Laissardiere, “Magnetism of Quasicrystals”, en *Quasicrystals: Current Topics* (World Scientific, 2000), páginas 475-497.
- [61] W. Hume-Rothery, “The structure of metals and alloys”, *Indian Journal of Physics* **11**, 74-74 (1969).
- [62] J. C. Lasjaunias, A. Sulpice, N. Keller, J. J. Préjean y M. de Boissieu, “Magnetic and calorimetric study of a single grain of quasicrystalline Al-Pd-Mn”, *Physical Review B* **52**, 886 (1995).

- [63] F. Cyrot-Lackmann, “A Comparison between Electronic Properties of Metallic Ordered Compounds, Amorphous and Quasicrystals Phases”, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials* **1**, 43 (1999).
- [64] K. Fukamichi y T. Goto, “Magnetic Moment and Spin Glass Behavior of AlCuMn and AlPdMn Quasicrystalline and Amorphous Alloys ((B) Quasicrystals)”, *Science reports of the Research Institutes, Tohoku University. Ser. A, Physics, chemistry and metallurgy* **36**, 143-158 (1991).
- [65] A. Kobayashi, S. Matsuo, T. Ishimasa y H. Nakano, “Magnetic properties of F-and P-type icosahedral quasicrystals of Al-Pd-Mn”, *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 3205 (1997).
- [66] A. Gupta, N. Paul, V Vijaykumar y B. Godwal, “High pressure Mössbauer studies of stable quasicrystal  $\text{Al}_{63,5}\text{Cu}_{24}\text{Fe}_{12,5}$ ”, *Journal of non-crystalline solids* **334**, 243-246 (2004).
- [67] V. Simonet, F. Hippert, H. Klein, M. Audier, R. Bellissent, H. Fischer, A. P. Murani y D. Boursier, “Local order and magnetism in liquid Al-Pd-Mn alloys”, *Physical Review B* **58**, 6273 (1998).
- [68] K. Saito, S. Matsuo, H. Nakano, T. Ishimasa y M. Mori, “Magnetic and electrical properties of a single-grained  $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{21}\text{Mn}_9$  icosahedral quasicrystal”, *Journal of the physical society of Japan* **63**, 1940-1947 (1994).
- [69] K. Saito, S. Matsuo y T. Ishimasa, “Magnetic Properties of an Icosahedral Phase of Ga-Mg-Zn Alloy”, *Journal of the Physical Society of Japan* **62**, 604-611 (1993).
- [70] T. Fujiwara y T. Yokokawa, “Universal pseudogap at Fermi energy in quasicrystals”, *Physical review letters* **66**, 333 (1991).
- [71] T. Klein, O. G. Symko, D. N. Davydov y A. G. M. Jansen, “Observation of a narrow pseudogap near the Fermi level of AlCuFe quasicrystalline thin films”, *Physical review letters* **74**, 3656 (1995).
- [72] X.-P. Tang, E. A. Hill, S. K. Wonnell, S. J. Poon e Y. Wu, “Sharp feature in the pseudogap of quasicrystals detected by NMR”, *Physical review letters* **79**, 1070 (1997).
- [73] N. Ashcroft y N. Mermin, *Solid State Physics* (Cengage Learning, 2011).
- [74] S. Foner, “Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer”, *Review of Scientific Instruments* **30**, 548-557 (1959).

- [75] J. Q. Marcatoma, C. Landauro, M Taquire, C. R. Ayala, M Yaro y V. P. Rodriguez, “Formation of nanostructured  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  icosahedral quasicrystal by the ball milling technique”, en *LACAME 2008* (Springer, 2009), páginas 105-109.
- [76] P. Scherrer, “Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen”, en *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (Springer, 1912), páginas 387-409.
- [77] M. A. Chernikov, A. Bernasconi, C. Beeli, A. Schilling y H. R. Ott, “Low-temperature magnetism in icosahedral  $\text{Al}_{70}\text{Mn}_9\text{Pd}_{21}$ ”, *Physical Review B* **48**, 3058-3065 (1993).
- [78] Ž. Bihar, A. Bilušić, J. Lukatela, A. Smontara, P. Jeglič, P. J. McGuinness, J. Dolinšek, Z. Jagličić, J. Janovec, V. Demange y J. M. Dubois, “Magnetic, electrical and thermal transport properties of Al–Cr–Fe approximant phases”, *Journal of Alloys and Compounds* **407**, 65-73 (2006).

## Anexos A

# Espectros de fluorescencia de rayos X a diferentes tiempos de molienda

La caracterización elemental de todas las muestras, a través de la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX), permite encontrar elementos contaminantes que puedan influir en las propiedades magnéticas en estudio. Para el caso de la síntesis del cuasicristal icosaédrico  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  por horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico de  $800^{\circ}\text{C}$ , así como para las muestras nanoestructuradas, los elementos que se encuentran son los siguientes:

- Al, Cu, Fe; elementos utilizados en la síntesis de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ .
- Ga; estándar interno para la cuantificación del equipo de fluorescencia de rayos X (ver sección 3.5.1).
- Mo; originada por la excitación del tubo de molibdeno (Mo), posterior a la monocromatización en el equipo de fluorescencia de rayos X.
- W; contaminante de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ , cuyo origen se encuentra en el electrodo del horno de arco voltaico.

A continuación se muestran todos los espectros de fluorescencia de rayos X para los diferentes tiempos de molienda. En estos espectros se puede apreciar que no existe otro elemento contaminante diferente al tungsteno, por lo tanto podemos indicar que el proceso de nanoestructuración no genera elementos contaminantes.

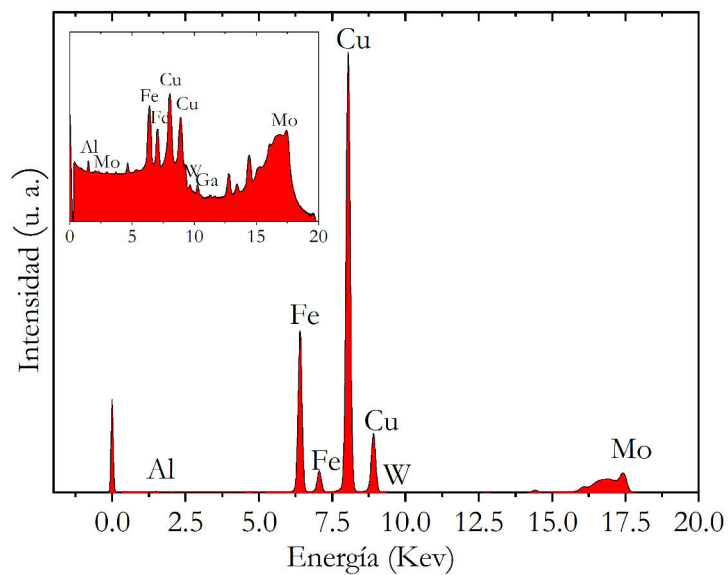


Figura 1.1: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra sólida  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  obtenida por la técnica de horno de arco voltaico y sometida a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

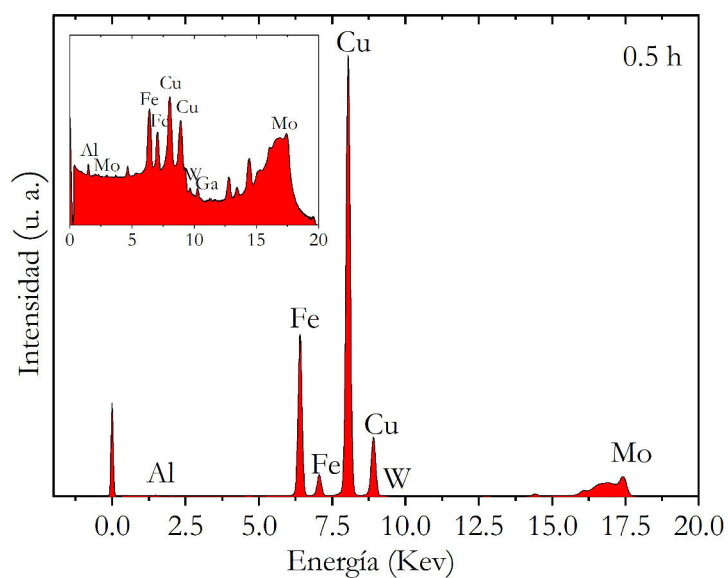


Figura 1.2: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada durante 0.5 horas.



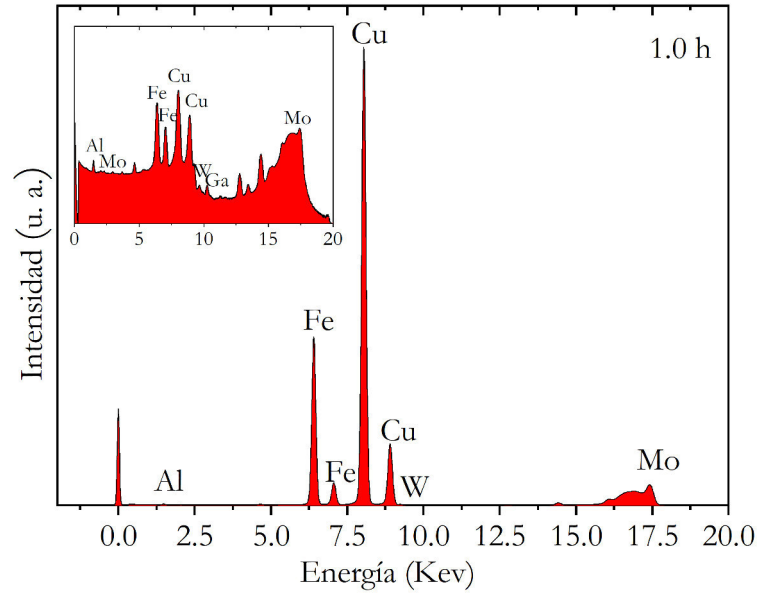


Figura 1.3: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada durante 1.0 hora.

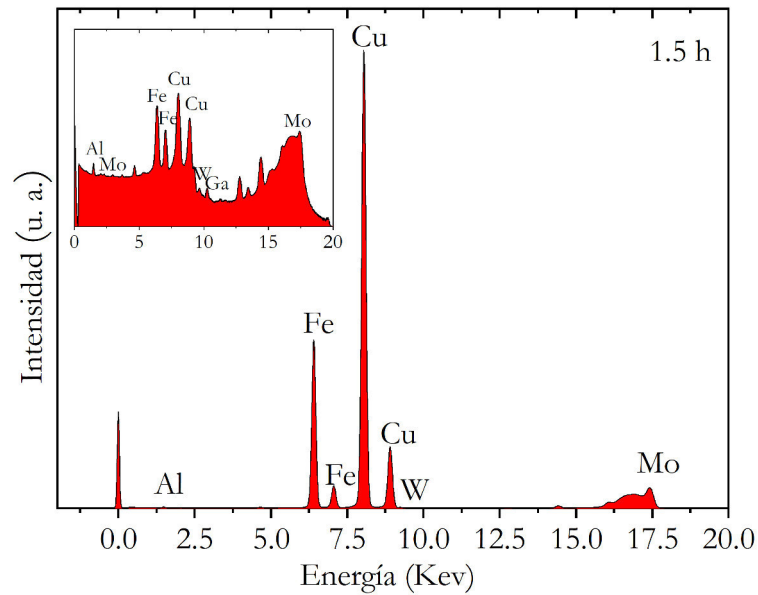


Figura 1.4: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada durante 1.5 horas.

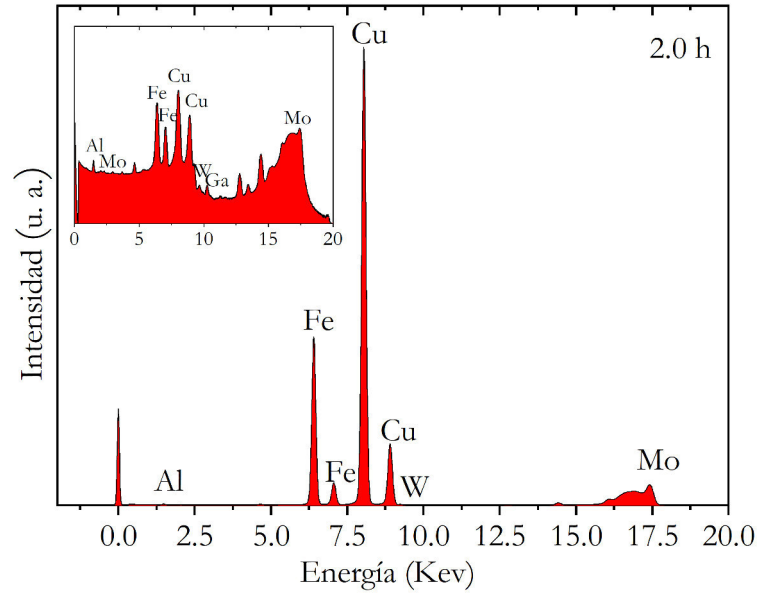


Figura 1.5: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada durante 2.0 horas.

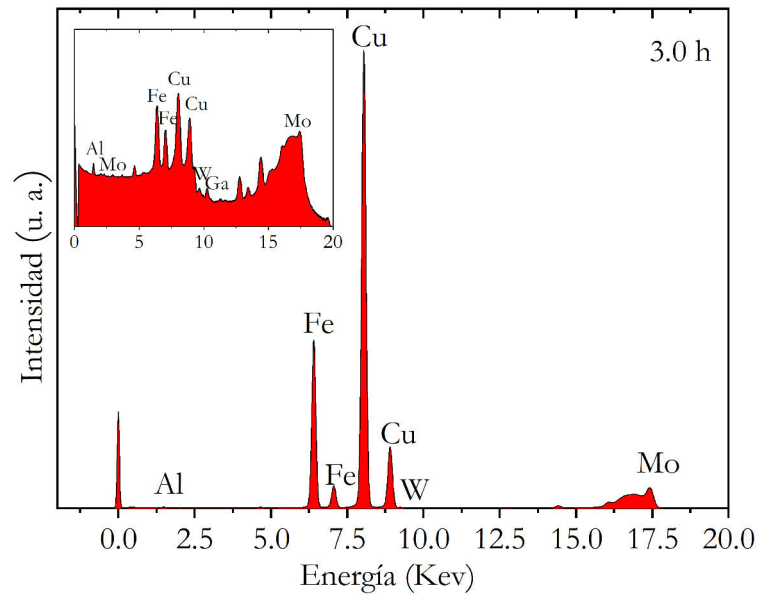


Figura 1.6: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada durante 3.0 horas.

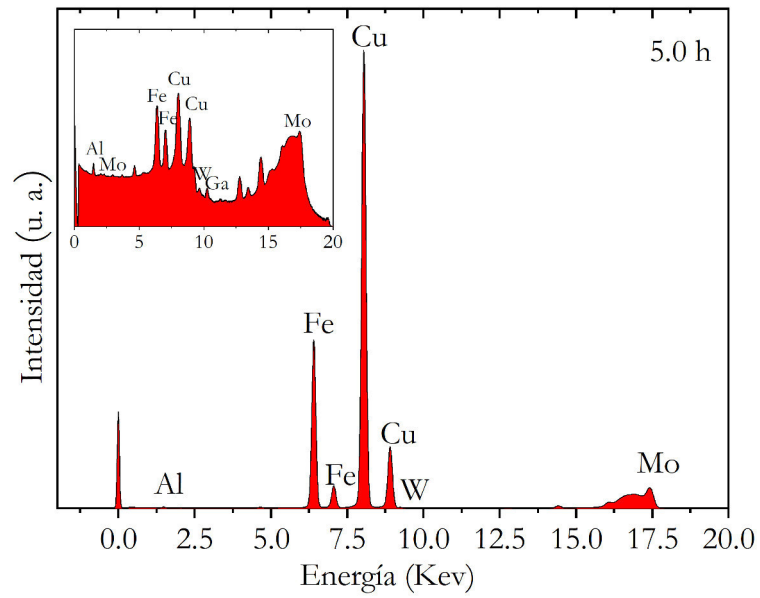


Figura 1.7: Espectro de fluorescencia de rayos X de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada durante 5.0 horas.

## **Anexos B**

# **Curvas de histéresis a diferentes tiempos de molienda con sus respectivos parámetros magnéticos**

La caracterización magnética de todas las muestras, a través de la técnica de magnetometría de muestra vibrante (MMV), nos permite obtener curvas de histéresis, dichas curvas asignan el comportamiento magnético de las muestras cuasicristalinas icosaédricas  $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  y nos permiten conocer algunos parámetros magnéticos importantes tales como la magnetización de saturación ( $M_s$ ), magnetización remanente ( $M_r$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ).

A continuación se muestran todas las curvas de histéresis a diferentes temperaturas y a diferentes tiempos de molienda con sus respectivos parámetros magnéticos. Las temperaturas en las cuales fueron medidas las curvas de histéresis van desde los 50 K hasta los 300 K, por otro lado el rango del tiempo de molienda va desde 0.5 horas hasta 5 horas. Todas las muestras presentan un comportamiento ferromagnético tendiendo a aumentar a medida que la región intersticial aumenta y las fluctuaciones térmicas disminuyan, es decir, cuando el tiempo de molienda aumenta y la temperatura disminuye.

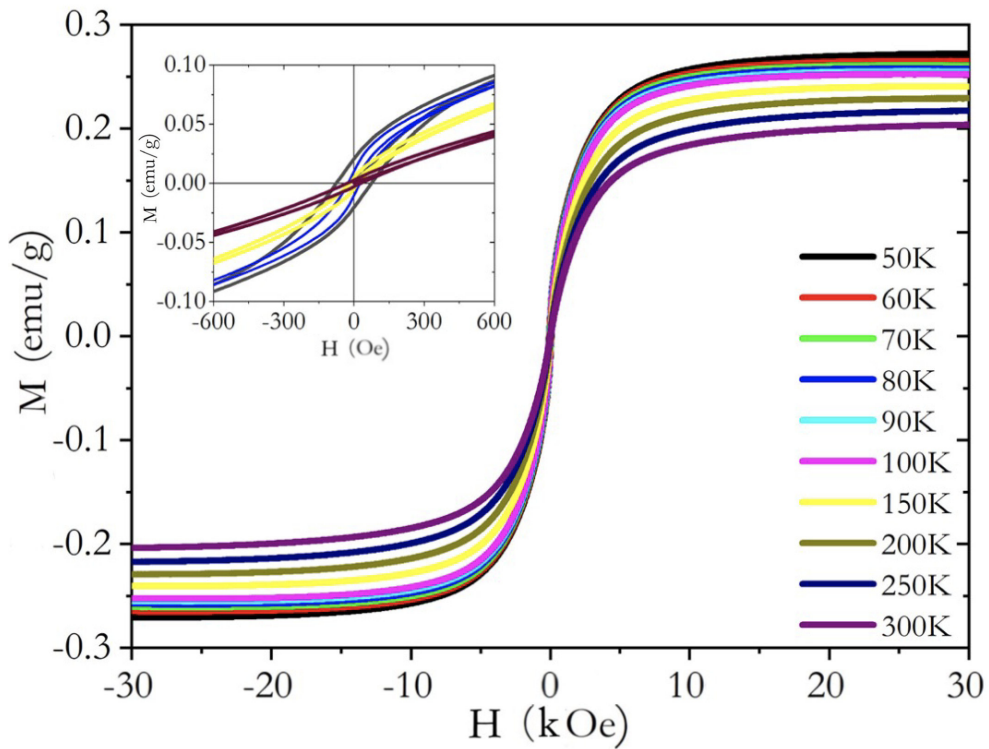


Figura 2.1: Curvas de magnetización en función del campo aplicado a diferentes temperaturas de la muestra sólida  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  preparada por horno de arco voltaico y sometido a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 0.270         | 0.0172        | 73.685     |
| 60    | 0.263         | 0.0127        | 50.022     |
| 70    | 0.258         | 0.0095        | 35.917     |
| 80    | 0.256         | 0.0073        | 27.545     |
| 90    | 0.253         | 0.0061        | 23.327     |
| 100   | 0.250         | 0.0051        | 20.773     |
| 150   | 0.241         | 0.0035        | 21.046     |
| 200   | 0.232         | 0.0031        | 25.264     |
| 250   | 0.222         | 0.0028        | 28.012     |
| 300   | 0.211         | 0.0026        | 30.713     |

Tabla 2.1: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra sólida cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  preparada por horno de arco voltaico y sometido a tratamiento térmico a  $800^{\circ}\text{C}$  por 48 horas.

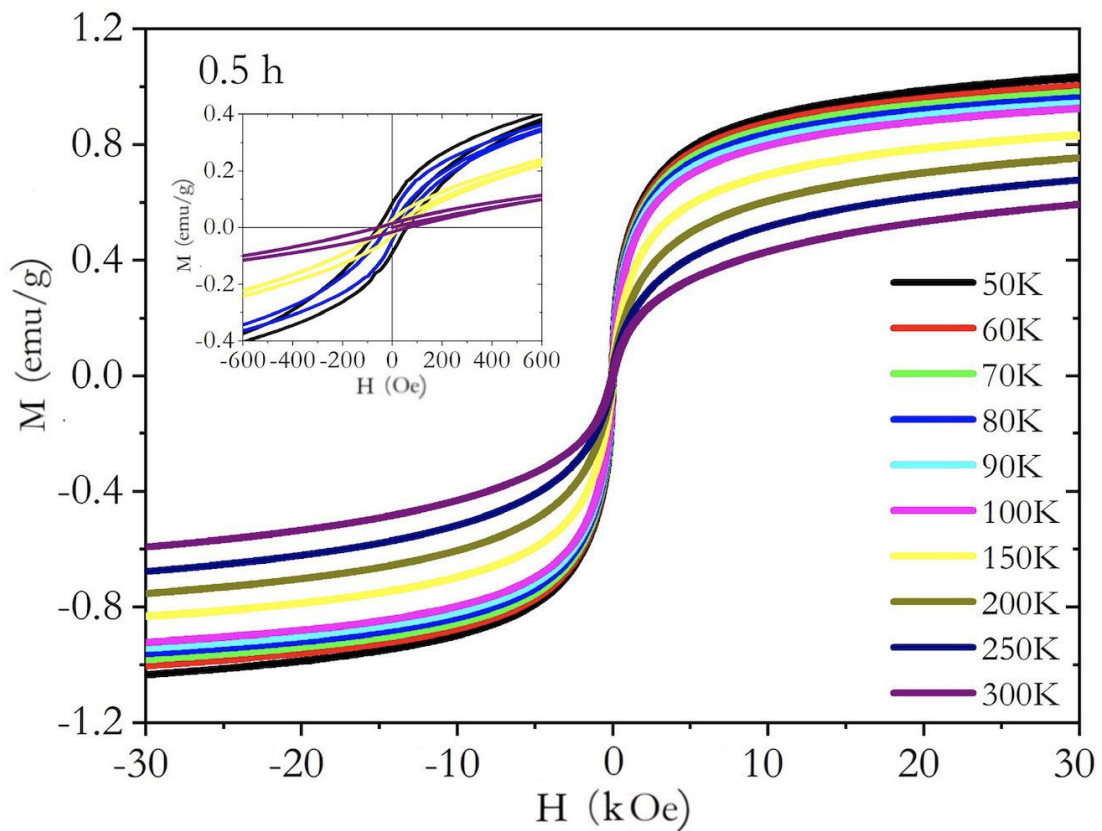


Figura 2.2: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 0.5 horas.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 1.129         | 0.080         | 61.352     |
| 60    | 1.097         | 0.066         | 44.563     |
| 70    | 1.072         | 0.052         | 36.411     |
| 80    | 1.057         | 0.044         | 32.685     |
| 90    | 1.037         | 0.039         | 30.494     |
| 100   | 1.016         | 0.035         | 30.321     |
| 150   | 0.939         | 0.027         | 34.472     |
| 200   | 0.869         | 0.020         | 41.299     |
| 250   | 0.801         | 0.016         | 50.204     |
| 300   | 0.722         | 0.015         | 64.135     |

Tabla 2.2: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 0.5 horas.

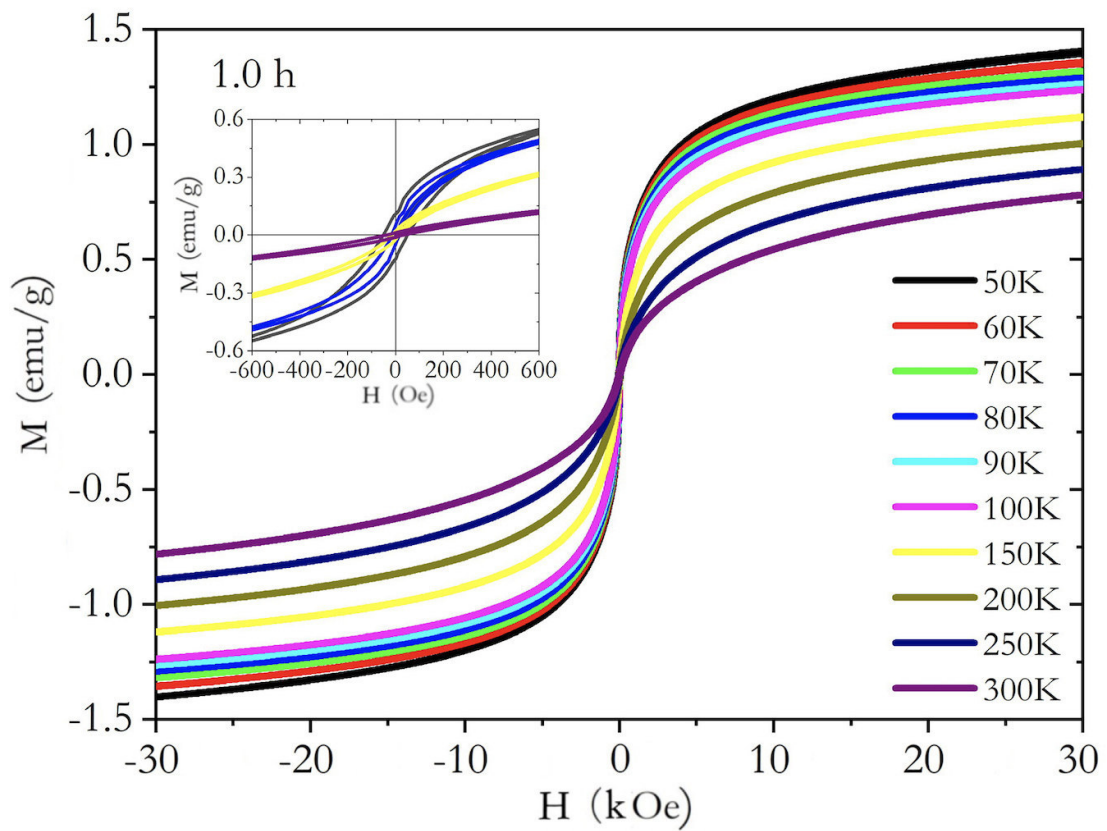


Figura 2.3: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 1.0 hora.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 1.557         | 0.110         | 51.581     |
| 60    | 1.502         | 0.086         | 33.696     |
| 70    | 1.459         | 0.063         | 24.092     |
| 80    | 1.430         | 0.048         | 19.914     |
| 90    | 1.405         | 0.040         | 17.130     |
| 100   | 1.381         | 0.036         | 16.278     |
| 150   | 1.272         | 0.020         | 16.940     |
| 200   | 1.172         | 0.011         | 21.367     |
| 250   | 1.075         | 0.011         | 28.322     |
| 300   | 0.975         | 0.010         | 40.063     |

Tabla 2.3: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 1.0 hora.

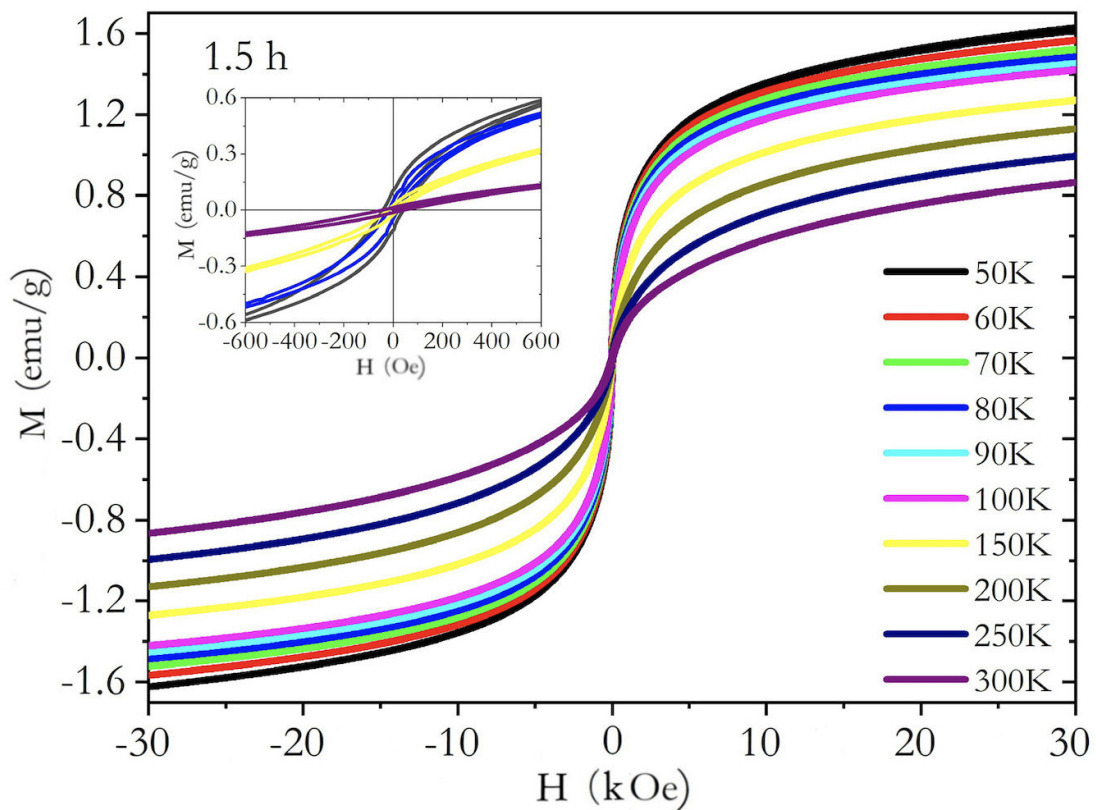


Figura 2.4: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 1.5 horas.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 1.831         | 0.104         | 45.539     |
| 60    | 1.769         | 0.073         | 32.359     |
| 70    | 1.717         | 0.058         | 27.307     |
| 80    | 1.678         | 0.049         | 24.440     |
| 90    | 1.644         | 0.043         | 23.106     |
| 100   | 1.613         | 0.038         | 21.839     |
| 150   | 1.473         | 0.025         | 23.090     |
| 200   | 1.345         | 0.017         | 26.677     |
| 250   | 1.223         | 0.015         | 34.417     |
| 300   | 1.100         | 0.014         | 47.762     |

Tabla 2.4: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 1.5 horas.



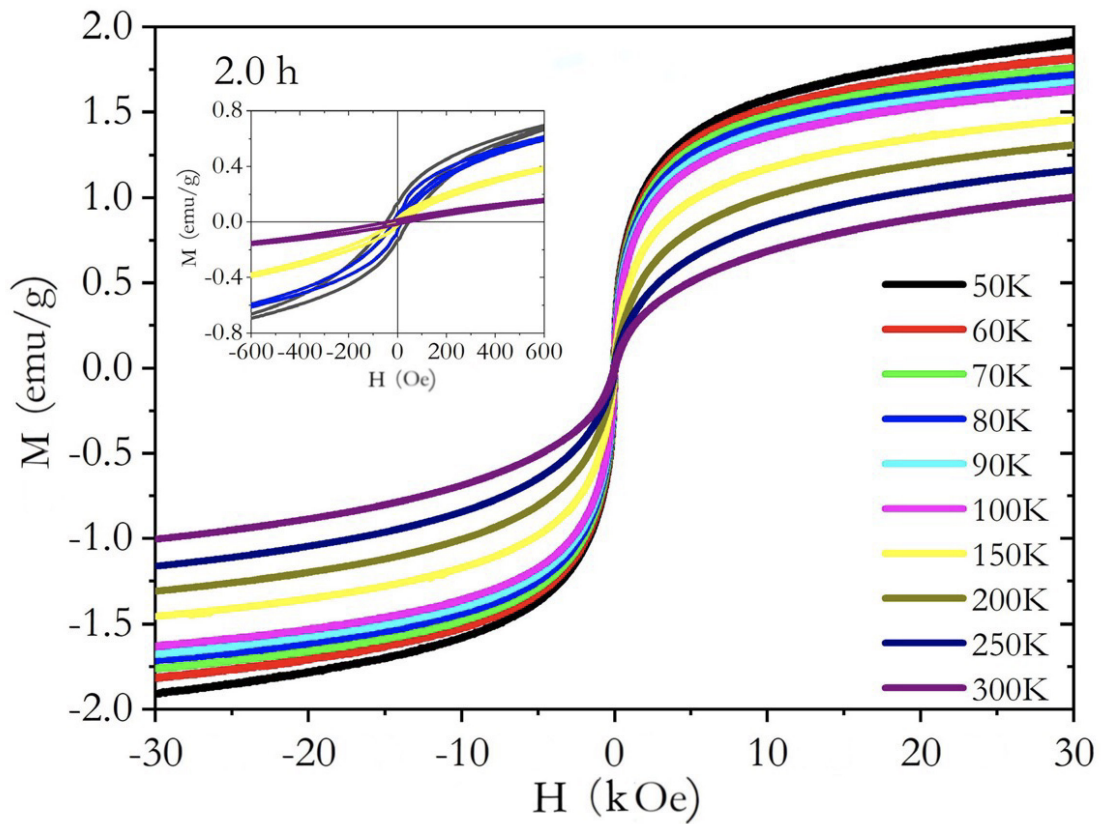


Figura 2.5: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 2.0 horas.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 2.184         | 0.150         | 48.475     |
| 60    | 2.063         | 0.076         | 33.730     |
| 70    | 1.995         | 0.079         | 26.053     |
| 80    | 1.956         | 0.057         | 21.839     |
| 90    | 1.902         | 0.005         | 19.139     |
| 100   | 1.873         | 0.044         | 18.471     |
| 150   | 1.690         | 0.026         | 20.389     |
| 200   | 1.562         | 0.002         | 24.478     |
| 250   | 1.425         | 0.017         | 32.411     |
| 300   | 1.272         | 0.016         | 43.727     |

Tabla 2.5: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 2.0 horas.

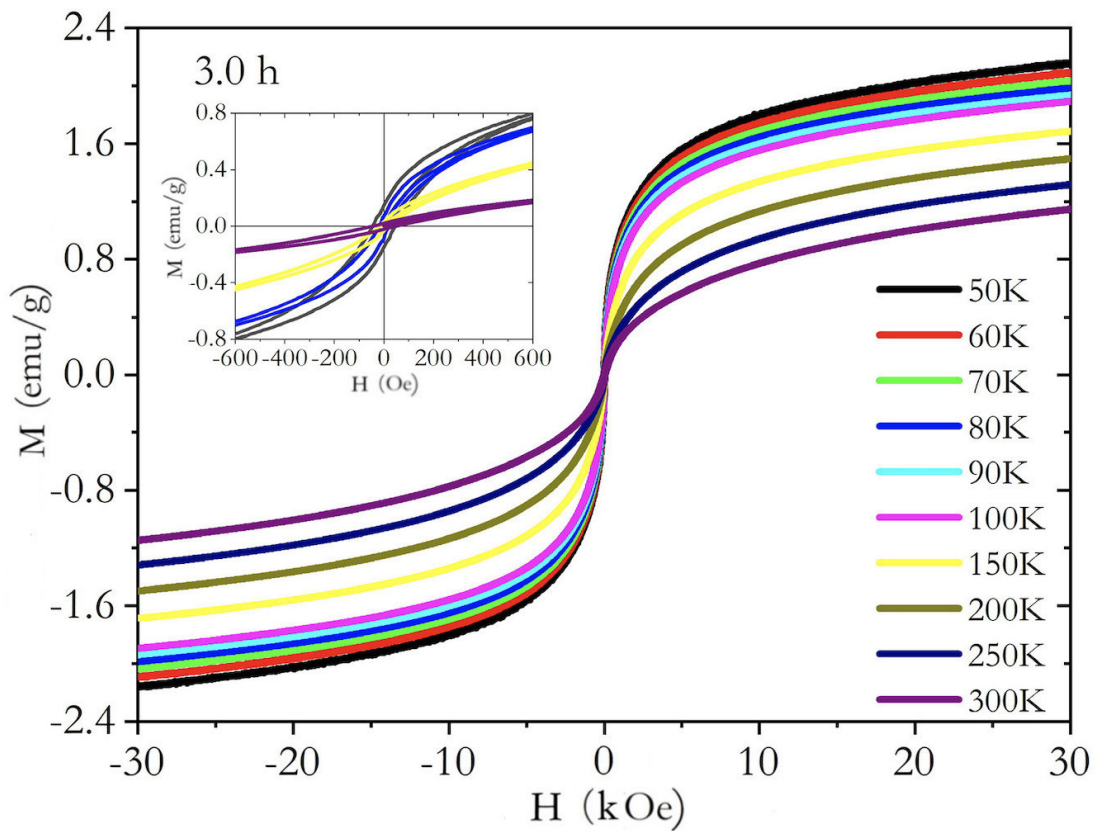


Figura 2.6: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 3.0 horas.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 2.474         | 0.140         | 48.566     |
| 60    | 2.395         | 0.084         | 34.326     |
| 70    | 2.327         | 0.089         | 27.879     |
| 80    | 2.272         | 0.075         | 23.881     |
| 90    | 2.222         | 0.066         | 21.631     |
| 100   | 2.175         | 0.052         | 20.275     |
| 150   | 1.975         | 0.033         | 22.944     |
| 200   | 1.797         | 0.026         | 28.869     |
| 250   | 1.631         | 0.022         | 37.274     |
| 300   | 1.467         | 0.021         | 50.719     |

Tabla 2.6: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 3.0 horas.

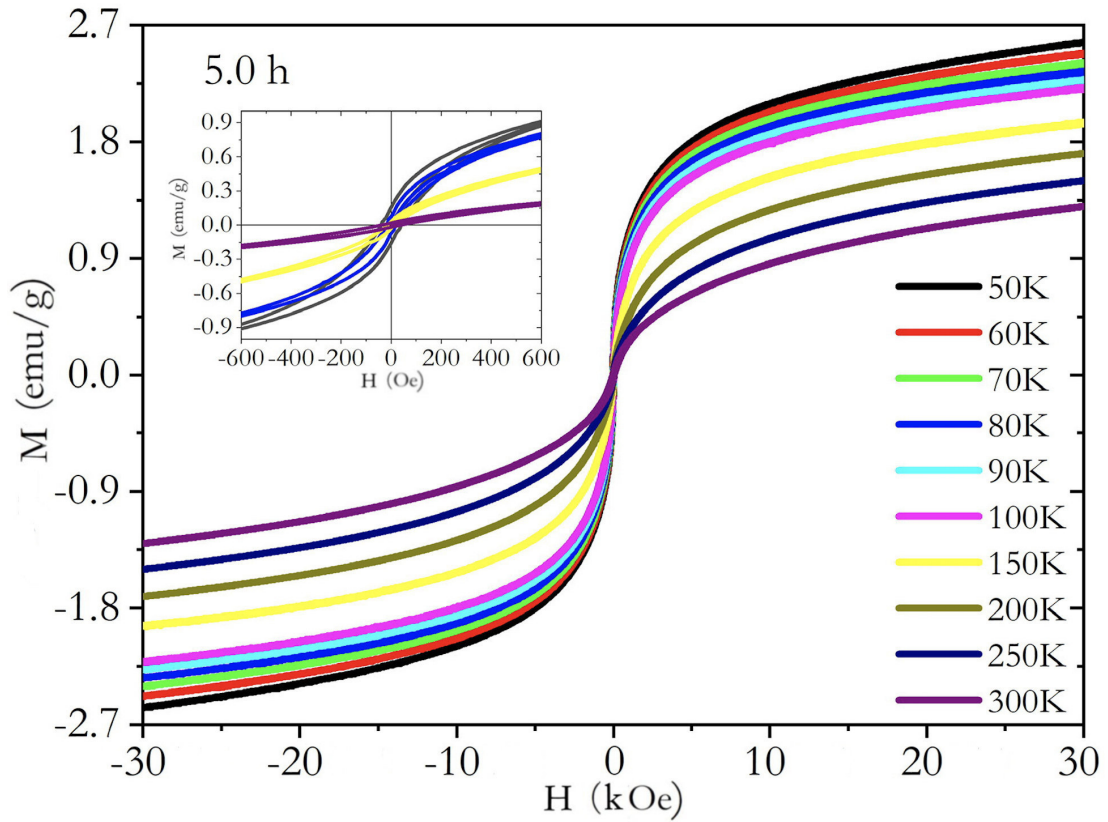


Figura 2.7: Curvas de histéresis en función del campo aplicado a diferentes temperaturas para la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 5.0 horas.

| T (K) | $M_s$ (emu/g) | $M_r$ (emu/g) | $H_c$ (Oe) |
|-------|---------------|---------------|------------|
| 50    | 2.998         | 0.150         | 43.573     |
| 60    | 2.876         | 0.110         | 33.928     |
| 70    | 2.800         | 0.088         | 25.708     |
| 80    | 2.715         | 0.077         | 21.201     |
| 90    | 2.665         | 0.065         | 18.753     |
| 100   | 2.598         | 0.038         | 17.568     |
| 150   | 2.289         | 0.031         | 17.267     |
| 200   | 2.077         | 0.021         | 22.622     |
| 250   | 1.878         | 0.018         | 29.639     |
| 300   | 1.685         | 0.018         | 41.876     |

Tabla 2.7: Parámetros magnéticos a diferentes temperaturas de la muestra cuasicristalina  $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$  nanoestructurada por 5.0 horas.