



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

**Estudio de las propiedades magnéticas y estructurales
de las aleaciones fuera de la estequiometría de Heusler**



TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Wilber FACHIN CÁRDENAS

ASESOR

Víctor Antonio PEÑA RODRÍGUEZ
Ludwin Misael LEÓN HILARIO (Coasesor)

Lima, Perú

2023



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

Fachin, W. (2023). *Estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de las aleaciones fuera de la estequiometría de Heusler $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$* . [Tesis de maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas/Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Wilber Fachin Cárdenas
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	43914261
URL de ORCID	(No tiene)
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Víctor Antonio Peña Rodríguez
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	07602971
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-4658-9968
Datos de coasesor	
Nombres y apellidos	Ludwin Misael León Hilario
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	40806964
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-1793-8102
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Ángel Guillermo Bustamante Domínguez
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	06445752
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Pablo Héctor Rivera Riofano
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	08280449
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Juan Carlos González González

Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	00489197
Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1. Física de la Materia Condensada A.2.1.3. Aplicaciones de la Física en Nanociencia y Nanotecnología de Materiales Magnéticos
Grupo de investigación	Grupo de Investigación de Materia Condensada - GIMC
Agencia de financiamiento	Perú. Fondo Nacional de Desarrollo Científico, Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT). Programa CienciActiva. Contrato N°11-2014-FONDECYT.
Ubicación geográfica de la investigación	Edificio: Laboratorio de Difracción de Rayos X localizado en el pabellón de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Latitud: -12.059930486347437 Longitud: -77.08163987180608
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Mayo 2014 - enero 2020
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02 Física atómica, molecular y química https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.01



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

**ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS EN LA MODALIDAD VIRTUAL
PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGISTER EN FÍSICA
CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO**

Siendo las 8:00 horas del 7 de junio de 2023, en la Sala de Sesión Virtual de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, se reunieron los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez	(Presidente)
Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano	(Miembro)
Dr. Juan Carlos González González	(Miembro externo)
Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública de la tesis para optar el Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller Wilber Fachin Cárdenas con código de matrícula N°13137010.

Después de darse lectura al expediente de Grado, en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la tesis titulada:

“Estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de las aleaciones fuera de la estequiometría de Heusler $Fe_{50} Mn_{25+x} Sn_{25-x}$ ”

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado Examinador, el presidente y los miembros del Jurado Examinador pasaron a otra sala virtual para la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación, el Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez invitó a los miembros del Jurado Examinador a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al resultado de la deliberación. Obteniendo como resultado la calificación de:

18	DIECIOCHO	MUY BUENO
(NÚMERO)	(LETRAS)	(ESCALA)

A continuación, el Presidente del Jurado Examinador entrega el Acta de Sustentación de Tesis a la Unidad de Posgrado, para continuar el trámite correspondiente para obtener el Grado Académico de Magister en Física con mención en Física del Estado Sólido, del Bachiller Wilber Fachin Cárdenas.

Siendo las 9:23 horas, se levantó la sesión.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

Los miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en la Ciudad de Lima, a los 7 días del mes de junio de 2023.

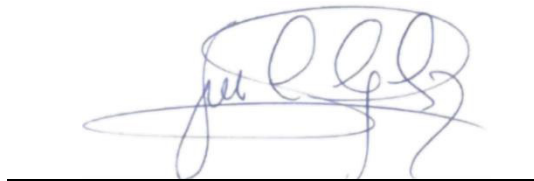
Acta de Sustentación de Tesis del Bachiller Wilber Fachin Cárdenas.



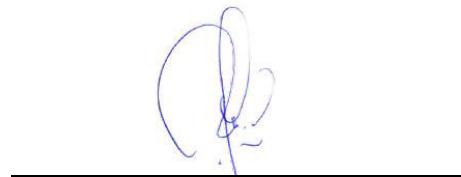
Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez
Presidente



Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano
Miembro interno



Dr. Juan Carlos González González
Miembro externo



Dr. Víctor Antonio Peña Rodríguez
Asesor

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:

Unirse a la reunión Zoom:

<https://us06web.zoom.us/j/89151153881?pwd=dkhsU09FOVFrcW9XMys1ZFhXanROZz09>

ID de reunión: 891 5115 3881

Código de acceso: 318268

Grabación archivada en:

<https://drive.google.com/drive/folders/1TDIyK1zSGQG-S2EmIEOqiGPIZdTheGIM>

CALIFICACIÓN OBTENIDA:

18 (dieciocho) "Muy Bueno"



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIDAD DE POSGRADO

Lima, 15 de Mayo del 2023

INFORME N° 000012-2023-UPG-VDIP-FCF/UNMSM

INFORME DE EVALUACIÓN DE ORIGINALIDAD

1. Facultad de Ciencias Físicas
2. Unidad de Posgrado
3. Director de la Unidad de Posgrado
4. Dr. Rojas Acuña, Joel
5. Lic. Dávila Benavente, Kirstie Kheyth
6. Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido: **“Estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de las aleaciones fuera de la estequiometría de Heusler Fe₅₀ Mn_{25+x} Sn_{25-x}”**
7. Fachin Cárdenas, Wilber
8. Fecha de recepción: **13 / 04 / 2023**
9. Fecha de aplicación del programa: **21 / 04 / 2023**
10. Software utilizado: **Turnitin**
11. Configuración del programa detector de similitudes:
 - Excluye textos entrecomillados
 - Excluye bibliografía
 - Excluye cadenas menores a 40 palabras
12. Porcentaje de similitud: **3% (Tres por ciento)**
13. Fuentes de las similitudes encontradas:
 - [1] cris.ulima.edu.pe
 - [2] vbook.pub
 - [3] hdl.handle.net
 - [4] Submitted to Universidad Nacional de Colombia
 - [5] cdigital.dgb.uanl.mx
 - [6] Peña Rico Miguel Angel. "Estudio de colágena amorfa en huesos con interes medico por difraccion de rayos x (metodo de polvo)", TESIUNAM, 2002
 - [7] www.scielo.org.co
 - [8] Tapia Montalvo Marcos. "Nano-partículas luminiscentes de sistemas cerámicos: síntesis y propiedades", TESIUNAM, 2019
 - [9] stutzartists.org
 - [10] idus.us.es
14. Observaciones: **ninguna**
15. Calificación de originalidad:
 - Documento cumple con los criterios de originalidad, sin observaciones.
16. Lima, 15 de mayo de 2023.

Documento Firmado Digitalmente
Dr. JOEL ROJAS ACUÑA
DIRECTOR DE LA UNIDAD DE POSGRADO



JRA/kdb



A mis padres, familiares y amigos.

Agradecimientos

A mi asesor el Dr. Víctor Peña Rodríguez por la paciencia, dedicación, confianza y el apoyo incondicional que permitió desarrollar esta investigación científica.

A los docentes de la Unidad de Posgrado de Física de la UNMSM por su paciencia, dedicación y contribución al desarrollo científico del país.

A los integrantes del Grupo de Investigación de Materia Condensada “GIMC” de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos UNMSM, que sin la ayuda de ellos no hubiera sido posible concluir este trabajo.

Al Círculo de Investigación e Innovación de Materiales Avanzados para la Industria y Biomedicina. Al convenio de financiamiento No. 011-2014-FONDECYT, “CIENTÍFICOS INC - CÍRCULOS DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA”, Programa CienciActiva.

Así también agradecer por la subvención de esta tesis al Programa Nacional de Innovación para la Competividad y Productividad, Innovate Perú, Proyecto de Investigación INNOVATE C. 389-PNICO-PIBA-2014.

Wilber.

Resumen

El presente trabajo presenta un estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 dentro y fuera de la estequiometría de Heusler. Estas aleaciones fueron producidas mezclando Fe, Mn y Sn, elementos metálicos en forma de polvo de alta pureza (mejor que 4N), para cada composición x . Posteriormente, las aleaciones obtenidas se encapsularon en tubos de cuarzo rellenos con argón y luego fueron recocidas durante 4 días a una temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$ usando un horno tubular programable. Después del recocido, todas las aleaciones se enfriaron rápidamente en una mezcla de agua y hielo. Finalmente, las pepas policristalinas se pulverizaron. La caracterización estructural y magnética de las aleaciones preparadas y recocidas se realizaron por difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante a temperatura ambiente, respectivamente. La información magnética local y los momentos magnéticos transferidos fueron obtenidos por espectroscopía Mössbauer de transmisión de ^{57}Fe y ^{119}Sn . Los análisis de difracción de rayos X de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 muestran la presencia de dos fases: una $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$ de mayor contribución y otra $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Sn}_3$ de menor contribución. Los patrones de difracción de rayos X de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 muestran solo una fase $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$. Los análisis Rietveld de los patrones de difracción de rayos X de las aleaciones $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 muestran que el Mn comparte con el Fe el sitio de *Wyckoff* 6h de la estructura hexagonal ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) de la fase $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$. Además, los análisis Rietveld correspondientes a las aleaciones $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 muestran que debido al exceso de Mn y defecto de Sn, el Mn y Fe comparten sitios de *Wyckoff* 2c y 6h de la estructura hexagonal ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) de la fase $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$. Los tamaños de grano promedio, calculados por el método de Williamson-Hall, están dentro del rango de 14-146 nm para las aleaciones policristalinas con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 , respectivamente. Estas propuestas concuerdan con el análisis Mössbauer de ^{57}Fe y ^{119}Sn . Los espectros Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente de las aleaciones $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 muestran la presencia de una distribución

de campos magnéticos hiperfinos, asociada a la fase ϵ -(Fe/Mn)₃Sn, y los sextetos cristalinos correspondientes a la fase ϵ -Fe₅Sn₃. Mientras que los espectros Mössbauer de ⁵⁷Fe de las aleaciones ϵ -Fe₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x} con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 muestran la presencia de una distribución de campos magnéticos hiperfinos correspondientes al Fe colocado en el sitio de *Wyckoff* 6h más un singlete correspondiente al Fe en el sitio de *Wyckoff* 2c de la estructura hexagonal (P6₃/mmc) de la fase ϵ -(Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn). Los parámetros hiperfinos como el corrimiento isomérico, corrimiento cuadrupolar y el campo magnético hiperfino varían en función del contenido de Mn y Sn. Los espectros Mössbauer de ¹¹⁹Sn muestran los campos magnéticos hiperfinos transferidos, generados por el orden magnético del hierro en los núcleos de estaño en las aleaciones ϵ -Fe₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x} con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 . Las curvas de magnetización de -2200 Oe a 2200 Oe de las aleaciones ϵ -Fe₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x} con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 muestran un orden magnético pero no alcanzan el régimen de saturación.

Palabras clave: Aleaciones Fe-Mn-Sn; magnetismo blando; composiciones de Heusler; espectroscopía Mössbauer del ⁵⁷Fe; espectroscopía Mössbauer del ¹¹⁹Sn.

Abstract

The present work presents a structural and magnetic study of $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys with $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ and 7.5 inside and outside Heusler stoichiometry. These alloys were produced by melting the mixture of Fe, Mn and Sn high purity powder metallic elements (better than 4N), for each composition, x . Subsequently, the obtained alloys were encapsulated in quartz tubes backfilled with argon, and then annealed for 4 days at $900\text{ }^\circ\text{C}$ using a programmable tubular furnace. After annealing, all alloys were quenched in a mixture of water and ice. Finally, the obtained polycrystalline pellets were powdered. Structural and magnetic characterization of as-prepared and annealed alloys were carried out by X-ray diffraction and vibrating sample magnetometry at room temperature, respectively. Local magnetic information and transferred moments were obtained by ^{57}Fe and ^{119}Sn transmission Mössbauer spectroscopy. The X-ray diffraction analysis of $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys with $x = -1.25$ and 0.0 reveal the presence of two phases: the main contribution $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$ alloy and the other minor $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Sn}_3$ alloy. The X-ray diffraction patterns of $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys with $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 show only a single $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$ phase. The Rietveld analysis of X-ray diffraction patterns of $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys with $x = -1.25$ y 0.0 reveal that Mn and Fe share the 6h Wyckoff site of hexagonal structure ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) of the $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$ phase. Furthermore, the Rietveld analysis corresponding to the $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys with $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 show that, due to excess of Mn and defect of Sn, the Mn and Fe share the 2c and 6h Wyckoff sites of the hexagonal structure ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) of the $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$ phase. The average grain size, estimated by the Williamson-Hall method, are within the range of 14-146 nm for polycrystalline alloys with $x = 2.5, 5.0$ and 7.5 , respectively. These proposals are in good agreement with ^{57}Fe and ^{119}Sn Mössbauer analysis. The ^{57}Fe Mössbauer spectra at room temperature of the $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys with $x = -1.25$ y 0.0 show the presence of a magnetic hyperfine field distribution, associated to the $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$ phase, plus crystalline sextets corresponding to the $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Sn}_3$ phase. While the ^{57}Fe Mössbauer spectra of

the $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys with $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 show the presence of a magnetic hyperfine field distribution, corresponding to the Fe placed in the 6h Wyckoff site plus a singlet corresponding to the Fe in the 2c Wyckoff site of the hexagonal structure (P6₃/mmc) of the $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$ phase. The hyperfine parameters as isomer shift, quadrupole shift and magnetic hyperfine field depend on the Mn and Sn content. The ¹¹⁹Sn Mössbauer spectra show transferred hyperfine magnetic field generated by the iron magnetic order on tin nuclei in the $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ samples with $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 . The curves of magnetization, from -2200 Oe to 2200 Oe, of $\epsilon\text{-Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ alloys, with $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 show a magnetic order but do not reach the saturation regime.

Keywords: Fe-Mn-Sn alloys - soft magnetism - Heusler compositions - ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy; ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy.

Índice general

Índice de figuras	X
Índice de tablas	XIV
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1. Compuestos intermetálicos	4
2.2. Compuestos intermetálicos Fe-Sn	4
2.3. Compuesto intermetálico Fe ₃ Sn	5
2.4. Compuesto intermetálico Fe ₅ Sn ₃	7
2.5. Aleaciones Fe-Mn	8
2.6. Aleaciones Fe-Mn-Sn	10
2.6.1. Aleación (Fe/Mn) ₃ Sn	10
2.6.2. Aleación (Fe/Mn) ₃ (Sn/Fe/Mn)	11
2.7. Materiales magnéticos	12
2.8. Materiales magnéticos blandos	15

2.9. Aleaciones Heusler	16
2.10. Estructura cristalina de las aleaciones Heusler	17
2.10.1. Compuestos Full-Heusler	17
2.10.2. Compuestos Half-Heusler	19
2.10.3. Compuestos Heusler inverso	20
2.11. Propiedades magnéticas de aleaciones Heusler	22
3. Métodos y materiales	24
3.1. Producción de las muestras	24
3.1.1. Síntesis	27
3.1.2. Aleación mecánica	29
3.2. Técnicas de caracterización	31
3.2.1. Difracción de rayos X	31
3.2.2. Espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe y ^{119}Sn	39
3.2.3. Medidas de magnetización	49
4. Resultados y discusión	51
4.1. Medidas por difracción de rayos X	51
4.1.1. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de horno de arco	51
4.1.2. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de aleación mecánica	64
4.2. Medidas Mössbauer	67

4.2.1. Espectros de muestras preparadas con la técnica de horno de arco	67
4.2.2. Espectros de muestras preparadas con la técnica de aleación mecánica	73
4.3. Medidas de magnetización	75
5. Conclusiones y recomendaciones	79
5.1. Conclusiones generales	79
5.2. Conclusiones específicas	80
5.3. Recomendaciones	81
Bibliografía	82
Apéndices	91
A. Estequiometría de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$.	92
B. Archivo .PCR de la fase $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x = 2.5$.	94
C. Datos cristalográficos y simulación.	95
D. Información de las fases Fe_3Sn y Fe_5Sn_3.	96

Índice de figuras

2.1. Diagrama de fases de la composición de Fe-Sn a temperaturas específicas en grados Kelvin. Tomado de la referencia [1].	5
2.2. Estructura cristalina del compuesto Fe_3Sn . Las esferas grandes son átomos de Sn y las pequeñas son átomos de Fe. Tomado de la referencia [2].	6
2.3. Estructura cristalina del compuesto Fe_5Sn_3 . Las esferas grandes son átomos de Sn y las pequeñas son átomos de Fe. Tomado de la referencia [1].	8
2.4. Diagrama de fases de la composición de Fe-Mn a varias temperaturas. Tomado de la referencia [3].	9
2.5. La figura (a) representa el comportamiento magnético de un material diamagnético y (b) el comportamiento magnético de un material paramagnético.	13
2.6. Curva de histéresis de un material ferromagnético. Adaptado de la referencia [4].	16
2.7. Tabla periódica de los elementos. El gran número de materiales de Heusler puede ser formado por la combinación de los diferentes elementos de acuerdo con el esquema de color. Tomado de la referencia [5].	17

2.8.	Diferentes tipos de estructura Heusler: (a) Full-Heusler, (b) Full-Heusler donde el borde de la celda unitaria Heusler es desplazado $(1/4,1/4,1/4)$ con respecto a la celda $Fm\bar{3}m$, (c) Inversa-Heusler, (d) Half-Heusler, (e) Heusler parcialmente desordenada conocida como tipo B2 y (f) estructura Heusler completamente desordenada conocida como tipo A2. Tomado de la referencia [7] y adaptado de la [8].	18
2.9.	La estructura inversa y regular para compuestos de Heusler basados en Mn_2 . Tanto la estructura inversa como la regular pueden formarse para compuestos de Heusler basados en Mn_2 dependiendo del número atómico del elemento en la posición Y. Tomado de la referencia [6].	21
3.1.	(a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Balanza analítica.	25
3.2.	(a) Prensadora y empastilladora, (b) Horno de arco y (c) Lingote (Aleación).	25
3.3.	(a) Horno tubular, (b) Prensadora pequeña y (c) Mortero de porcelana y un tamizador.	25
3.4.	(a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Molino mecánico, (c) Mortero de porcelana y un tamizador y (d) Muestra.	26
3.5.	Muestra de estudio encapsulada en tubo de cuarzo.	28
3.6.	Difracción de Bragg de la radiación de los planos interatómicos de la red. Tomado de la referencia [9].	32
3.7.	La figura ilustra la indexación de planos equivalentes. Tomado de la referencia [9].	32
3.8.	Difractómetro Bruker, modelo D8 Focus, junto con el portamuestras de polvo del mismo. Tomado de la referencia [10].	38
3.9.	Esquema de la configuración para medir un espectro Mössbauer en geometría de transmisión. Adaptado de la referencia [11].	40

3.10. Esquema de desintegración nuclear de la fuente de ^{57}Co para espectroscopía de Mössbauer de ^{57}Fe . tomado de la referencia [12].	41
3.11. Intensidad $I(E)$ en función de la energía de transición E . Tomado de la referencia [7].	42
3.12. (a) Corrimiento de los niveles de energía en el núcleo debido a la interacción monopolar eléctrica entre la carga nuclear y los electrones en el núcleo. (b) El espectro es del absorbente acero inoxidable a temperatura ambiente. Adaptado de la referencia [12].	44
3.13. (a) Desdoblamiento de los niveles nucleares del ^{57}Fe debido a la interacción cuadrupolar eléctrica, en consecuencia se dividen la línea en el espectro Mössbauer. (b) El espectro es del absorbente Nitroprusiato de Sodio a temperatura ambiente. Adaptado de la referencia [12].	45
3.14. (a) El desdoblamiento dipolar magnético (Efecto Zeeman nuclear) en el ^{57}Fe . (b) El espectro es del absorbente $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Adaptado de la referencia [12].	46
3.15. (a) Los niveles de energía para el núcleo de ^{119}Sn en campos eléctricos y magnéticos. (b) El espectro Mössbauer en un campo magnético de 60 kOe con ancho de línea de 1 mm/s. Adaptado de la referencia [13].	47
3.16. Espectrómetro Mössbauer junto con el portamuestras del mismo. Tomado de la referencia [10].	48
3.17. Equipo VSM. Tomado de la referencia [14].	50
4.1. Padrones de difracción de rayos X de las muestras con: (a) $x = -1,25$, (b) $x = 0$, (c) $x = 2,5$, (d) $x = 5$ y (e) $x = 7,5$. La representación de las fases es del siguiente modo: $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$ (■), $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Sn}_3$ (Δ) y $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$ (○).	53
4.2. Padrones de difracción de rayos X (curvas de color rojo) obtenidos por refinamiento Rietveld de los patrones experimentales (puntos de color negro) para las muestras con: (a) $x = -1,25$ y (b) $x = 0$. El modelo usado, en ambos casos, fue el estructural (método Rietveld).	58

4.3. Padrones de difracción de rayos X (curvas de color rojo) obtenidos por refinamiento Rietveld de los patrones experimentales (puntos de color negro) de las muestras con: (c) $x=2.5$, (d) $x=5.0$ y (e) $x=7.5$. El modelo usado, en ambos casos, fue el estructural (método Rietveld).	61
4.4. Difractogramas de la primera ($x = 2.5$), segunda ($x = 5.0$) y tercera ($x = 7.5$) aleación obtenidas a: 1, 4, 6, 9 y 12 horas de molienda.	64
4.5. Difractogramas del $L2_1$ y de los sistemas $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ donde $x = 2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica obtenidas a: 6, 9 y 12h).	66
4.6. Difractogramas de los sistemas $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ donde $x = 2.5, 5$ y 7.5 (Preparados con horno de arco y molienda mecánica).	67
4.7. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe (curvas de color negro) obtenidos por ajuste Mössbauer a partir de los espectros experimentales (curvas sólidas) de las muestras con: (a) $x=-1.25$, (b) $x=0.0$, (c) $x=2.5$, (d) $x=5.0$ y (e) $x=7.5$. A la derecha de cada espectro se encuentra la probabilidad del B_{hf}	69
4.8. Espectros Mössbauer de ^{119}Sn (curvas de color negro) obtenidos por ajuste Mössbauer de los espectros experimentales (curvas sólidas) de las muestras con: (a) $x=-1.25$, (b) $x=0.0$, (c) $x=2.5$, (d) $x=5.0$ y (e) $x=7.5$. A la derecha de cada espectro se encuentra la probabilidad del B_{hf}	72
4.9. Espectros de los sistemas $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ donde $x=2.5$ y 5 (Molienda mecánica obtenidas a: 6 h y 12 h)	74
4.10. Espectros de los sistemas $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ donde $x=2.5, 5$ preparados mediante horno de arco y molienda mecánica.	75
4.11. (a) Curvas de magnetización en función del campo externo aplicado H , para las aleaciones $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$, medida a temperatura ambiente. (b) Ampliación de la parte central para una mejor visión del campo remanente y coercitivo.	77
C.1. Picos de los patrones de difracción de las fases Fe_3Sn y Fe_2Sn mostrando sus datos cristalográficos.	95

Índice de tablas

2.1. Parámetros estructurales de la fase Fe_3Sn (Ni_3Sn , hP8, $P6_3/mmc$, EG nro. 194, $D0_{19}$ y $Z=2$).	7
2.2. Parámetros estructurales de la fase Fe_5Sn_3 (InNi_2 , hP6, $P6_3/mmc$, EG nro. 194, $B8_2$ y $Z = 2/3$).	7
2.3. Características físicas de los elementos metálicos hierro ($\text{Fe}\alpha$), manganeso ($\text{Mn}\alpha$) y estaño ($\text{Sn}\beta$). Tomado de las referencias [15, 16, 2, 17, 7].	11
2.4. Sitios atómicos de la estructura cristalina de tipo $L2_1$ del compuesto Full-Heusler.	19
2.5. Ocupaciones de sitio no equivalentes dentro de la estructura de tipo $C1_b$ del compuesto Half-Heusler.	20
3.1. Composición nominal de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5	27
3.2. Masas para la producción de lingote de 2 g de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5	29
3.3. Valores de temperatura y tiempo para el tratamiento térmico de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5	29
3.4. Masas de Fe, Mn y Sn en las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$ donde $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 para sintetizar mediante molienda mecánica.	30

4.1. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.	56
4.2. Posiciones de los átomos de la fase Fe_5Sn_3 en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.	56
4.3. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.	57
4.4. Posiciones de los átomos de la fase Fe_5Sn_3 en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.	57
4.5. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.	59
4.6. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.	60
4.7. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, listos para el refinamiento.	60
4.8. Los parámetros estructurales de las fases $\varepsilon\text{-(Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$, $\varepsilon\text{-(Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$ y Fe_5Sn_3 determinados por refinamiento.	63
4.9. Tamaños de grano promedio para cada aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 (Aleación mecánica obtenidas a: 6h, 9h y 12h)	65
4.10. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ a 300 K, obtenidos de los ajustes del espectro Mössbauer de ^{57}Fe	70
4.11. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ a 300 K, obtenidos de los ajustes del espectro Mössbauer de ^{119}Sn	73
4.12. Medidas de magnetizaciones de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ a temperatura ambiente.	78
A.1. Pesos atómicos de los elementos Fe, Mn y Sn.	92

D.1. Posiciones de los átomos en la fase Fe_3Sn	96
D.2. Posiciones de los átomos de la red del compuesto InNi_2	96

Capítulo 1

Introducción

En la actualidad, muchos grupos de investigación en todo el mundo están trabajando en el desarrollo de nuevas aleaciones con propiedades magnéticas blandas para aplicaciones tecnológicas en espintrónica, biomedicina, sensores magnéticos y energía. En particular, las aleaciones de Heusler, o de composiciones cercanas a ellas, han atraído sistemáticamente el interés de la comunidad científica debido a su gran variedad de propiedades magneto-estructurales interesantes, tales como: (a) el efecto magneto-calórico gigante, (b) efecto de memoria de forma ferromagnética, (c) efecto de semi-metalicidad y (d) efecto de polarización de intercambio, entre otros [18, 19, 20, 21, 22, 23].

Las aleaciones de Heusler, representadas por la fórmula X_2YZ , están constituidas por dos átomos de metales de transición, X, con número de electrones en la capa d ($n_d > 5$) e Y, con número de electrones en la capa d ($n_d \leq 5$), respectivamente, y por un átomo de un no metal, Z, con número de electrones en la capa d ($n_d = 0$ o $n_d = 10$) e hibridaciones del tipo sp . A temperatura ambiente éstas aleaciones tienen una estructura cristalina de tipo $L2_1$. Los estudios reportados mencionan que los átomos X ocupan la posición de *Wyckoff* 8(c) y los átomos Y ocupan la posición 4(a) y Z la posición 4(b) en la estructura $L2_1$ (fase austenítica)[7].

En el caso de aleaciones ferromagnéticas de Heusler con $Y = Mn$ [24, 25, 26, 27], el átomo de Mn desempeña usualmente el rol de polarizador del espín de los electrones. En tanto, el átomo X es responsable de cambiar el parámetro de red cristalina de la fase $L2_1$, así como de proporcionar los electrones localizados ($3d$) y los electrones de conducción ($4s$), responsables del magnetismo localizado e itinerante, respectivamente.

Los átomos Z hacen las veces de espaciadores no-magnéticos regulando la interacción de intercambio, constituyendo fuente de electrones *sp* que participan de la interacción magnética entre los átomos de Mn (acoplamiento de intercambio indirecto). En el caso de aleaciones de Heusler a base de Mn, se observa que las propiedades magnéticas dependen fundamentalmente de la distancia entre los átomos de manganeso (Mn-Mn) que, a su vez, depende del parámetro de red cristalina de la fase L2₁.

Sobre las aleaciones en las composiciones, o próximas, de Heusler Fe₂MnSn han sido publicado pocos trabajos [28, 29, 30]. Entre ellos, V. K. Jain y cols. [28] estudiaron la nanoestructuración por molienda mecánica de la aleación de Heusler Fe₂MnSn, previamente preparada por fusión de una mezcla de elementos de Fe, Mn y Sn. En dicho trabajo se reporta un análisis combinado de medidas por difracción de rayos X, medidas de magnetización (frente a un campo magnético externo continuo, DC), así como los cálculos teóricos de densidad de estados y estructura de bandas. Los difractogramas de la muestra inicial fundida, reportados en el artículo de V. K. Jain y cols. [28] mostraron la presencia de una fase mayoritaria L2₁, correspondiente a una aleación de Heusler, con un parámetro de red cristalina igual a 6.246 Å, co-existiendo con una fase tetragonal. Comparando los difractogramas de las muestras nanocristalinas se observa una reducción de la fase tetragonal.

En el presente trabajo, se estudia la estructura micro-granular de las aleaciones Fe₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x} para los casos cuando $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 . Estas muestras fueron obtenidas utilizando dos técnicas: (a) la técnica de síntesis en horno de arco; luego fueron sometidas a tratamiento térmico durante 4 días a una temperatura de 1173 °K e inmediatamente fue sometida a un enfriamiento rápido en un baño con agua helada; y (b) la técnica de aleación mecánica. Los resultados de los análisis de difracción de rayos X de estas aleaciones producidas no muestran la formación de la estructura L2₁. Sin embargo, debido al enfriamiento rápido se forman las fases ϵ -(Fe/Mn)₃Sn y ϵ -(Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn), que poseen una simetría hexagonal de tipo DO₁₉ (grupo espacial: P6₃/mmc); donde, Mn comparte aleatoriamente sitios con Fe y Sn.

La estructura del presente trabajo es de la siguiente manera: en el capítulo 1 se hace una introducción al tema de investigación. En el capítulo 2 se desarrolla el marco teórico de los compuestos intermetálicos, aleaciones a base de Fe-Mn-Sn, materiales magnéticos, en particular de los materiales magnéticos blandos y por último las aleaciones de Heusler y sus aplicaciones para entender el estudio de las aleaciones producidas. En el capítulo 3 se presentan los métodos y materiales para la preparación de las muestras utilizadas en esta investigación y, además, se presenta un resumen de las

técnicas de caracterización empleadas, como son: difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y medidas de magnetización. En el capítulo 4 se describen los resultados y se hace la discusión de los difractogramas, espectrogramas y curvas de magnetización, medidas con las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y medidas de magnetización. En el capítulo 5 se formulan las conclusiones y recomendaciones. Finalmente, se presentan la bibliografía y cuatro apéndices.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Compuestos intermetálicos

Los compuestos intermetálicos son materiales que poseen una fase ordenada de dos o más elementos metálicos, donde los átomos ocupan sitios específicos en la estructura cristalina. Normalmente las estructuras ordenadas poseen alta resistencia a la deformación mecánica, un alto punto de fusión, son frágiles, de baja ductilidad, con subredes químicamente distintas, y en algunos casos, con alta resistencia a la corrosión (Al, Ti, Cr o Si) [31].

Las propiedades de los intermetálicos son altamente influenciadas por cambios pequeños en la microestructura que pueden significar grandes cambios en la tenacidad y ductilidad del intermetálico formado. En la formación de los intermetálicos se usan denominaciones relativamente comunes como: Fase de Laves (NbFe_2), aleaciones Heusler, compuestos de titanio, níquel, hierro y otros [32].

2.2. Compuestos intermetálicos Fe-Sn

En el diagrama de fases de las aleaciones Fe-Sn, ilustrado en la figura 2.1, los únicos compuestos intermetálicos son: FeSn_2 , FeSn , Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 y Fe_3Sn [1]. Los compuestos que contienen igual o mayor de 50 de % at. de Sn (FeSn y FeSn_2)

son antiferromagnéticos; los compuestos con menos del 50 de % at. de Sn son ferromagnéticos [33, 34]. En cuanto a los parámetros hiperfinos de espectroscopía Mössbauer el campo magnético hiperfino de FeSn_2 es aproximadamente de 10 T para el ^{57}Fe [35], y un campo magnético de 2.4 T para el ^{119}Sn [36]. Las temperaturas de Neel, T_N , de FeSn_2 y FeSn son 378 K y 368 K, respectivamente. Las temperaturas de Curie, T_C , de Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 y Fe_3Sn son 657, 588 y 743 de grados Kelvin, respectivamente [37].

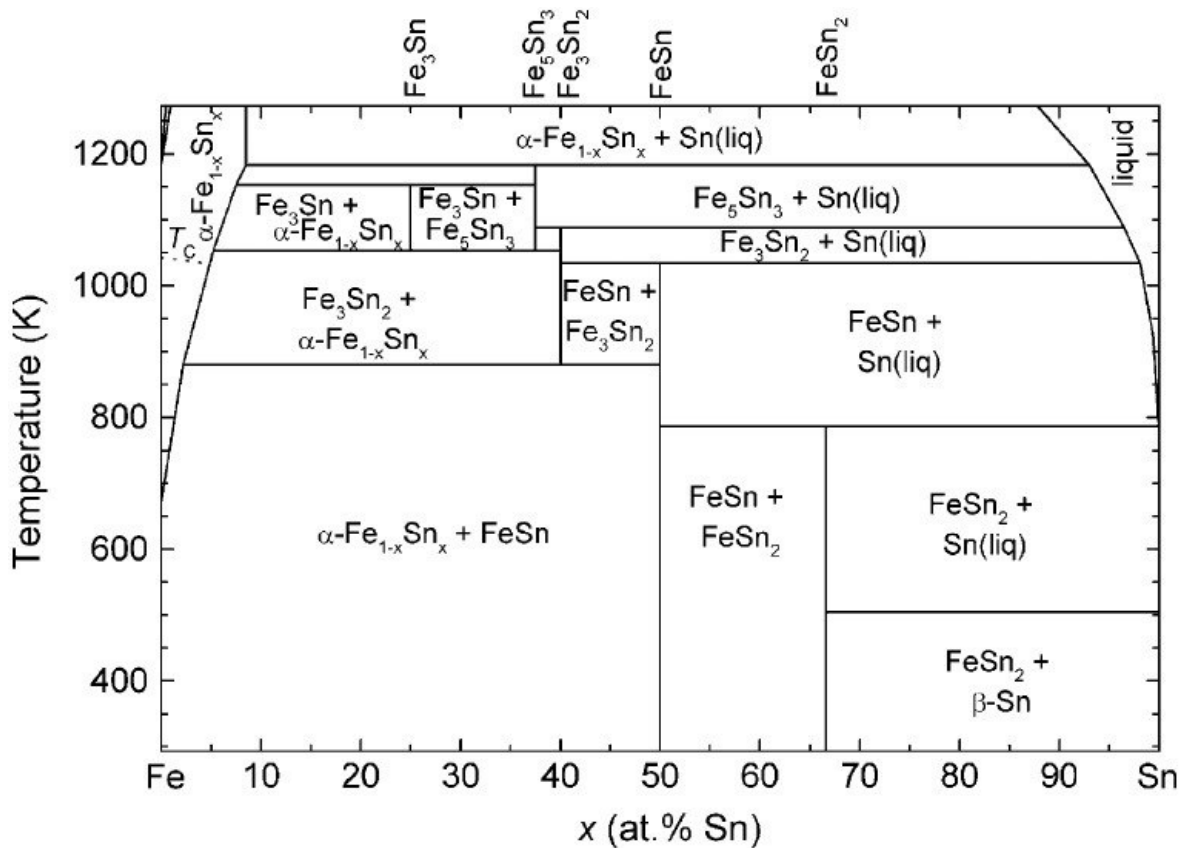


Figura 2.1. Diagrama de fases de la composición de Fe-Sn a temperaturas específicas en grados Kelvin. Tomado de la referencia [1].

2.3. Compuesto intermetálico Fe_3Sn

El Fe_3Sn tiene una estructura hexagonal (Ni_3Sn , hP8, $P6_3/\text{mmc}$, EG nro. 194, $D0_{19}$ y $Z=2$) en la que los átomos de Fe ocupan el sitio 6h ($x, 2x, 1/4$) y los átomos de Sn el sitio 2c ($1/3, 2/3, 1/4$). Los parámetros de celda unitaria del Fe_3Sn son: $a = 5.464 \text{ \AA}$, c

$= 4.352 \text{ \AA}$ y $x = 0.844$. Asimismo, el Fe_3Sn tiene una densidad teórica de 8.445 g cm^{-3} y es estable a temperaturas entre 1053 y 1153 grados Kelvin (ver figura 2.1). Con la técnica de difracción de rayos X la fase Fe_3Sn se obtuvo en su forma pura mezclando 24.5 de % at. de Sn en polvo y 75.5 de % at. de Fe en polvo. Después, se analizó la aleación a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 días, luego se enfrió a temperatura ambiente [38].

Pocos estudios se realizaron sobre el comportamiento magnético del intermetálico Fe_3Sn , uno de ellos fue con la técnica de espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe y ^{119}Sn . En relación a los parámetros hiperfinos según la técnica de espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe para el Fe_3Sn el campo magnético hiperfino fue de 25 T según [38]; pero según [39] fue de 31 T; y los parámetros hiperfinos según la técnica de espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn para el compuesto Fe_3Sn el campo magnético hiperfino fue de 8 T según [38], pero según [39] fue de 7 T. El Fe_3Sn es un intermetálico ferromagnético con temperatura de Curie de $T_C = 743 \text{ K}$ [1]. La estructura de Fe_3Sn posee 2 sitios cristalográficos como

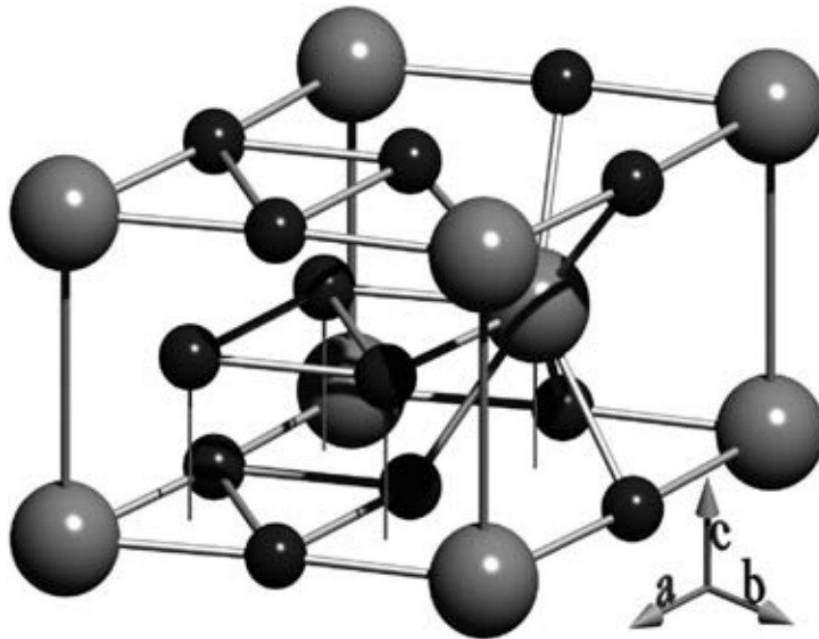


Figura 2.2. Estructura cristalina del compuesto Fe_3Sn . Las esferas grandes son átomos de Sn y las pequeñas son átomos de Fe. Tomado de la referencia [2].

se puede observar en la tabla 2.1. La estructura de Fe_3Sn está formada de tal manera que el Fe está rodeado por 4 átomos de Fe a una distancia de 2.73 \AA y otros 4 átomos de Fe a una distancia de 2.69 \AA y también por 2 átomos de Sn a una distancia de 2.73 \AA y otros 2 átomos de Sn a una distancia de 2.69 \AA ; y el Sn está rodeado por 6 átomos de Fe a una distancia de 2.73 \AA y otros 6 átomos de Fe a una distancia de 2.69 \AA como vecinos más cercanos. El Fe está rodeado por 8 átomos de Fe y 4 átomos de Sn,

y el Sn está rodeado por 12 átomos de Fe como vecinos más cercanos, considerando las distancias 2.73 y 2.69 Å iguales según [40], como se aprecia en la figura 2.2.

Tabla 2.1. Parámetros estructurales de la fase Fe₃Sn (Ni₃Sn, hP8, P6₃/mmc, EG nro. 194, D0₁₉ y Z=2).

Grupo Espacial	Notación <i>Strukturbericht</i>	Parámetro de red (Å)	Posiciones <i>Wyckoff</i>	x	y	z
149	DO ₁₉	a=5,487;	Fe 6h	0,844	0,688	0,25
		c=4,385	Sn 2c	0,333	0,667	0,25

2.4. Compuesto intermetálico Fe₅Sn₃

El Fe₅Sn₃ adopta una estructura hexagonal (InNi₂, hP6, P6₃/mmc, EG nro. 194, B8₂ y Z = 2/3), donde el sitio 2a (0,0,0) está completamente ocupado por el Fe; pero solo las 2/3 partes del sitio 2d (1/3, 2/3, 3/4) está ocupado por átomos de Fe. Los átomos de Sn ocupan el sitio 2c (1/3, 2/3, 1/4). Los parámetros de celda unitaria son a = 4,2187 Å, c = 5,2464 Å. Su densidad cristalográfica está entre 8,670 y 8.693 gcm⁻³ con un rango de estabilidad térmica de 1053 a 1183 K. Giefer en [1] obtuvo este compuesto en su forma pura mezclando 36.2 de % at. de Sn y 63.8 de % at. de Fe. Los espectros

Tabla 2.2. Parámetros estructurales de la fase Fe₅Sn₃ (InNi₂, hP6, P6₃/mmc, EG nro. 194, B8₂ y Z = 2/3).

Grupo Espacial	Notación <i>Strukturbericht</i>	Parámetro de red (Å)	Posiciones <i>Wyckoff</i>	x	y	z
149	B8 ₂	a=5,487;	FeI 2a	0,0	0,0	0,0
		c=4,385	FeII 2d	0,3333	0,6667	0,75
			Sn 2c	0,3333	0,6667	0,25

de Mössbauer obtenidos para el compuesto Fe₅Sn₃ tienen líneas bastante amplias, lo que indica que cada muestra contiene algún desorden o in-homogeneidades locales. En cuanto al campo hiperfino el Fe₅Sn₃ presenta 3 campos diferentes, donde se resalta el campo de 195 KG con una intensidad de 40 % aproximadamente (en las muestras tratadas a temperaturas de 900 y 840 °C). Esto se debe a que en este compuesto hay dos sitios diferentes de Fe, en las que se ajusta con tres sextetos, porque todos los FeII

tienen coordinación de 6 FeI, y a su vez los FeI varían entre 8 y 2 de sus primeros vecinos de Fe (muestra a 900 °C) y para el caso de la muestra a 840 °C los FeI probablemente tengan una coordinación de 3 o 4 de FeII, donde la componente de campo alto es menos intenso. El espectro Mössbauer del ^{119}Sn está muy difuminado, y es obviamente el resultado de varios sitios de Sn con diferentes propiedades magnéticas locales. Solo se puede obtener un promedio de campo B [40]. El Fe_5Sn_3 es ferromagnético con la temperatura de Curie $T_C = 280^\circ\text{C}$.

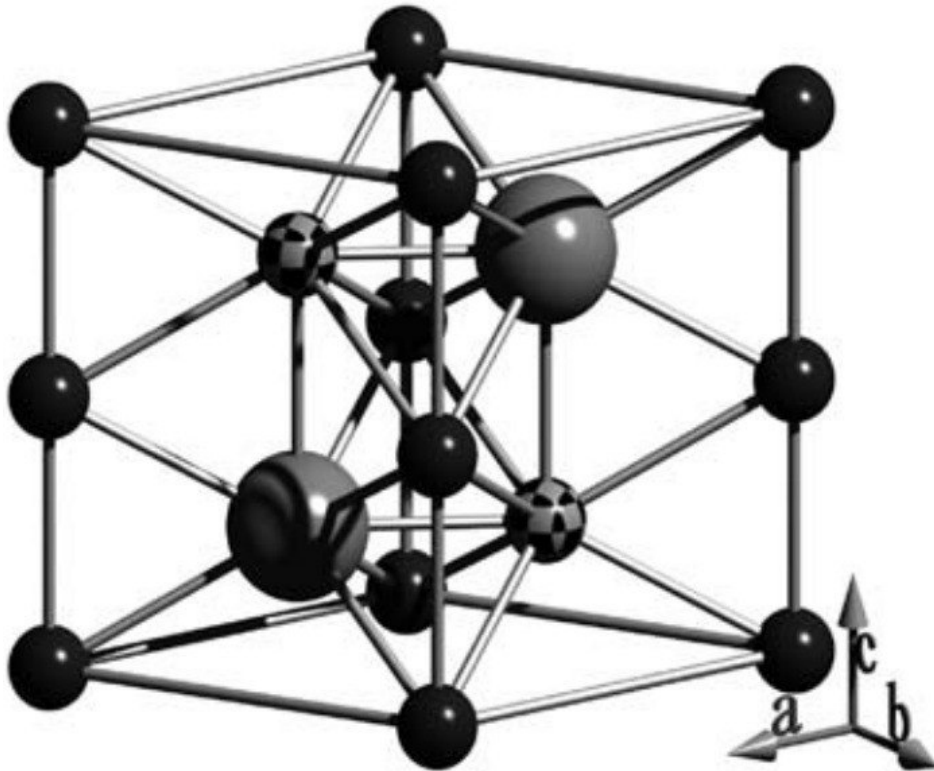


Figura 2.3. Estructura cristalina del compuesto Fe_5Sn_3 . Las esferas grandes son átomos de Sn y las pequeñas son átomos de Fe. Tomado de la referencia [1].

2.5. Aleaciones Fe-Mn

En el diagrama de fases de las aleaciones Fe-Mn, mostrado en la figura 2.4, se observa una fase γ de estructura *fcc* en un amplio rango de composición. Para una composición de entre el 20 de % at. de Mn y aproximadamente el 60 de % at. de Mn tiene un comportamiento antiferromagnético en un intervalo de temperatura de 350 K a 520 K. Las aleaciones con alta concentración de Mn, es decir, en el intervalo de fase

γ , sufren la formación de dos productos martensíticos cuando baja la temperatura: una de las soluciones posee una estructura cristalina hexagonal de fase ε , y la otra, cúbica de tipo bcc , en la fase α' ; ambas con composición estequiométrica de solución sólida γ [32].

El sistema $Fe_{1-x}Mn_x$ en el intervalo de composición $0.53 \leq x \leq 0.69$ presenta las fases γ - α_{Mn} y, para $x \geq 0.69$ hasta 100 de % at. de Mn aparece la fase α_{Mn} que también posee un ordenamiento antiferromagnético [32].

Baruj, A. [41] hizo un estudio de la aleación Fe-Mn donde se presenta la fase ε (estructura hcp) como resultado de la preparación del sistema Fe-Mn con una composición de 28.5 de % at. de Mn. Para conocer las propiedades magnéticas se usaron mediciones de espectroscopía Mössbauer. Se obtuvo de tal manera un campo magnético hiperfino de 0.91 T.

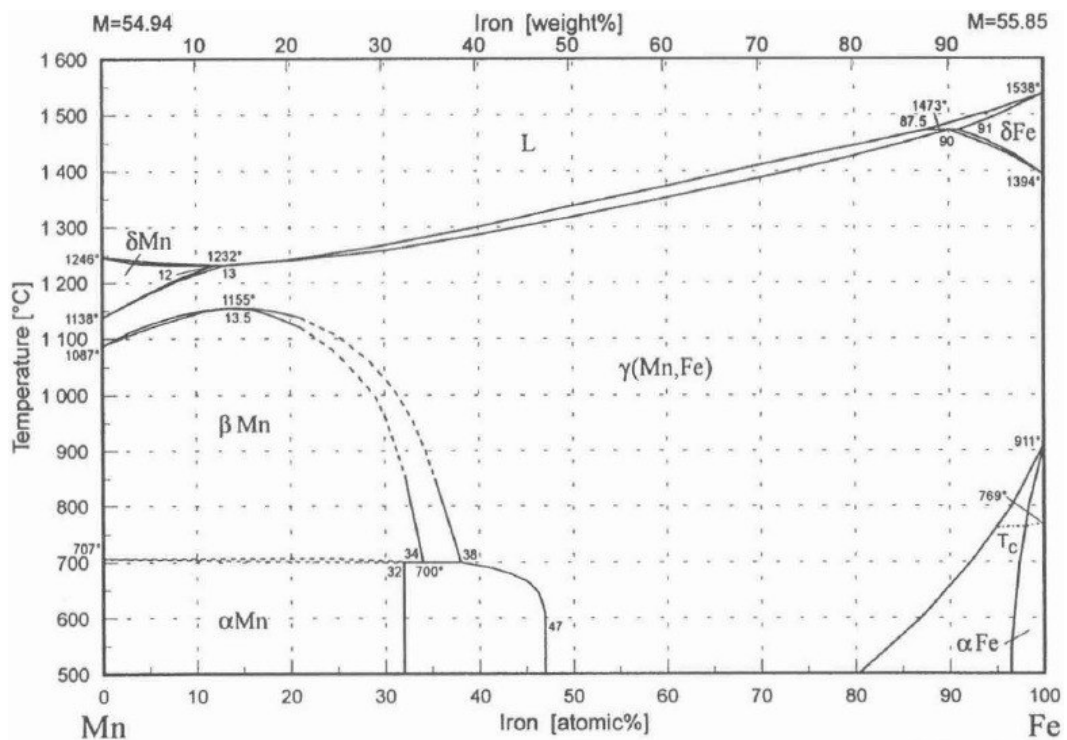


Figura 2.4. Diagrama de fases de la composición de Fe-Mn a varias temperaturas. Tomado de la referencia [3].

2.6. Aleaciones Fe-Mn-Sn

Sheikh encontró en el sistema Fe-Mn-Si dos fases (cúbica y hexagonal) donde la hexagonal fue analizada inicialmente usando el grupo espacial $P6_3/mmc$ con una estructura de tipo DO_{19} [42], y en el sistema Fe-Ni-N se encontró también dos fases (cúbica y hexagonal), donde la hexagonal se cristaliza en una estructura de tipo DO_{19} [43]. Por otro lado, Passamani [44] hizo medidas con las técnicas de Mössbauer de ^{57}Fe y ^{119}Sn , donde se aprecian ajustes por componentes diferentes cuando los átomos de Fe están en distintos sitios cristalográficos, también se observa posición compartida entre átomos de Mn y Sn.

En la tabla 2.3 se presentan algunas propiedades del Fe, Mn y Sn, que nos dan a entender que hay posibilidad de que los átomos de Fe, Mn y Sn compartan un mismo sitio cristalográfico.

En la presente investigación se hicieron mediciones estructurales y magnéticas, a muestras en base de Fe-Mn-Sn; que se diferencian por sus composiciones estequiométricas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{23,75}\text{Sn}_{26,25}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$, y se encontraron dos fases hexagonales, una de tipo DO_{19} y la otra de tipo $B8_2$. En esta tesis, se profundizará con mayor dedicación al estudio de la fase hexagonal de tipo DO_{19} .

Los análisis estructurales y magnéticos desarrollados en esta tesis, confirmaron la presencia de las fases $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ y $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$. Estas fases se apoyan en la estequiometría general Z_3W , o sea se considera un átomo de W por cada 3 átomos de Z. Los Z ocupan el sitio 6h y los W ocupan el sitio cristalográfico 2c.

2.6.1. Aleación $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$

En la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ el $Z = (\text{Fe}/\text{Mn})$ y $W = \text{Sn}$. Esto quiere decir que los átomos Fe y Mn comparten el mismo sitio (6h) y los átomos Sn ocupan el mismo sitio (2c).

2.6.2. Aleación (Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn)

En esta fase (Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn) el Z = (Fe/Mn) y W = (Sn/Fe/Mn). Esto significa que parte de los átomos Fe y Mn (en mayores proporciones) comparten el mismo sitio (6h) y los átomos de Sn y parte de los átomos de Fe y Mn (en menores proporciones) comparten el mismo sitio (2c).

Tabla 2.3. Características físicas de los elementos metálicos hierro (Fe α), manganeso (Mn α) y estaño (Sn β). Tomado de las referencias [15, 16, 2, 17, 7].

Propiedades (20 °C)	Hierro (Fe α)	Manganeso (Mn α)	Estaño (Sn β)
Número atómico	26	25	50
Distribución electrónica	[Ar]4s ² 3d ⁶	[Ar]4s ² 3d ⁵	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²
Electronegatividad	1.83	1.55	1.96
Valencia	2,3,4 o 6	1,2,3,4,6 o 7	2 o 4
Radio atómico (nm)	0.126	0.137	0.158
Estructura cristalina	BCC	BCC	BCT
Parámetro de red	a=0.28665	a=0.89126	a=0.58318 c=0.31819
Masa molar (g/mol)	55.847	54.938	118.69
Masa específica (g/cm ³)	7.87	7.3	7.17
Temperatura de fusión (°C)	1538	1246	232
Presión de vapor a 1500 °C	2.05		41.75
Susceptibilidad molar (10 ⁻⁶ cm ³ mol ⁻¹)	-	+511	-37.4
Clasificación magnética	ferromagnético	antiferromagnético	diamagnético

2.7. Materiales magnéticos

Las propiedades magnéticas de los sólidos son diversas y su estudio son de interés tanto para la generación de nuevos conocimientos, así como también para aplicaciones tecnológicas. Para ello, se requiere observar, describir, comprender, analizar las propiedades físicas de dichos sistemas. El presente trabajo tiene uno de sus objetivos estudiar las propiedades magnéticas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ para los casos cuando $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 . En la mayoría de las aplicaciones se requiere una magnetización espontánea proporcionada por ferro o ferrimagnetos. Para optimizar las aplicaciones es importante comprender los mecanismos subyacentes que en la formación de los momentos magnéticos y el acoplamiento entre ellos dan lugar a fenómenos cooperativos. Para sistemas localizados, como materiales aislantes, el momento magnético está determinado por la regla de Hund. Entonces, el acoplamiento de los momentos de espín es indirecto involucrando a los electrones sp , generalmente a través de un mecanismo de interacción de superintercambio. Si los electrones que dan lugar a los momentos también participan en el proceso de conducción, entonces la situación es más compleja. Los cálculos de estructura electrónica y estructura de banda se emplean generalmente para tener en cuenta las propiedades magnéticas del estado fundamental; pero hasta el momento no existe una teoría confiable para el estudio de las propiedades magnéticas de las aleaciones a temperatura finita.

Clases diferentes de magnetismo

La teoría del magnetismo radica esencialmente en los grados de libertad de los orbitales y del espín de los electrones y en la interacción de un electrón con otro. Esta afirmación es bastante simple. Antes de que se pueda comenzar a discutir las diversas clases de magnetismo, es primordial considerar la naturaleza de los materiales que se estudian. Al considerar un solo átomo el momento magnético de un sistema monoatómico, según Kittel [45], tiene tres contribuciones principales que son: (a) el espín que posee cada electrón, (b) el momento angular asociado a cada electrón mientras orbita el núcleo y (c) el cambio en el momento magnético orbital inducido por la aplicación de un campo externo [45].

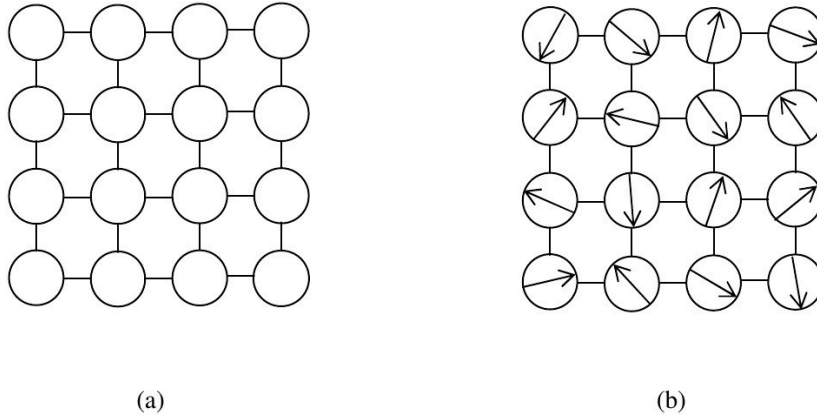


Figura 2.5. La figura (a) representa el comportamiento magnético de un material diamagnético y (b) el comportamiento magnético de un material paramagnético.

Colectivamente, cada uno de estos efectos da lugar a un momento magnético μ , asociado con un átomo libre así como a una magnetización macroscópica neta M . La magnetización se define como el “momento magnético por unidad de volumen”. Por último, para discutir las diferentes variedades de magnetismo se debe considerar la susceptibilidad magnética. La susceptibilidad magnética es esencialmente el grado de magnetización en respuesta a un campo magnético aplicado y viene dada por la ecuación 2.7.1, respectivamente.

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{H} \quad (2.7.1)$$

donde H es el módulo del campo magnético macroscópico aplicado, M es la magnetización definida anteriormente y μ_0 es la permeabilidad magnética del espacio libre. Es posible agrupar materiales en diferentes clases de magnetismo. Para ello, lo mejor es describir como responden los materiales a la acción de campos magnéticos. Así, por definición, la susceptibilidad magnética es esencialmente una medida de la magnetización de un material cuando está sujeto a un campo magnético macroscópico aplicado. Por lo tanto, las sustancias con una susceptibilidad magnética negativa relativamente pequeña se clasifican como diamagnéticas. Las sustancias que tienen una susceptibilidad magnética positiva se clasifican como paramagnéticas. Las figuras 2.5 (a) y (b) ilustran el comportamiento atómico cuando se considera un sistema de muchos átomos para una respuesta diamagnética y paramagnética, respectivamente. Considerando la figura 2.5 (a): dentro de un material diamagnético no hay momentos magnéticos asociados con un átomo y, en consecuencia, la sustancia no da lugar a una magnetización neta. Sin embargo, dentro de un material paramagnético, cada átomo posee un momento magnético; pero los momentos están orientados aleatoriamente, lo que da como resultado que no haya magnetización neta en ausencia de un campo

magnético aplicado. Adoptando este criterio las clases de magnetismo según los trabajos citados en [46, 47] son los siguientes: (a) Diamagnetismo, (b) paramagnetismo, (c) antiferromagnetismo, (d) ferromagnetismo y (e) ferrimagnetismo.

A continuación, en forma breve se describe el ferromagnetismo.

Ferromagnetismo

Dentro de un átomo, se produce un momento magnético por la interacción de momentos magnéticos intrínsecos, que resultan tanto del espín de los electrones presentes dentro del átomo como de la configuración electrónica en los orbitales circundantes del átomo. Los momentos magnéticos atómicos dentro del átomo pueden interactuar entre sí. Por ello, es posible describir esta interacción como una superposición de dos o más orbitales de átomos vecinos, donde la superposición está relacionada con la energía de intercambio ganada por el sistema. En consecuencia, si la energía de intercambio es positiva, entonces los momentos magnéticos se alinean paralelamente entre sí, dando como resultado una magnetización macroscópica del material. La alineación de los momentos magnéticos se puede mejorar aún más mediante la acción de un campo magnético externo; los momentos atómicos tienden a alinearse paralelamente al campo externo. Sin embargo, una vez que se ha eliminado el campo externo, los momentos atómicos permanecen alineados, y es ésta propiedad de los materiales ferromagnéticos la que llama mucho la atención.

Aunque es posible describir muchos sistemas ferromagnéticos por la superposición de funciones de ondas electrónicas, tal interacción de intercambio ininterrumpido no puede explicar el orden magnético que se encuentra en las aleaciones de Heusler, que contienen específicamente manganeso, por ejemplo, porque no hay superposición de funciones de onda entre los átomos vecinos de Mn. Se ha establecido durante mucho tiempo, para la mayoría de las aleaciones de Heusler que contienen manganeso, que el momento magnético está centrado en el sitio de Mn, con un valor de aproximadamente $\mu_{Mn} \approx 4\mu_B$. La superposición de los orbitales d que soportan el momento magnético en los átomos de manganeso está muy localizada. Por lo tanto, el espacio vecino más cercano entre dos átomos de manganeso está dado por $a/\sqrt{2} \approx 4,2 \text{ \AA}$. Esto implica que la superposición de estos orbitales es mínima.

Las propiedades magnéticas de tales sistemas localizados pueden describirse mediante la teoría de Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida (RKKY), que fue

desarrollada y recibió el nombre de sus creadores. La teoría RKKY explica cómo surge el ordenamiento magnético por una interacción de intercambio indirecto entre los momentos magnéticos localizados, que está mediado por la polarización de los electrones de la banda de conducción. El nacimiento de la interacción ocurre como producto de la polarización de los electrones de la banda de conducción en el campo de un átomo, donde la polarización depende de la configuración electrónica del primer átomo, así como de su distribución de espín. Los electrones de conducción polarizados luego transmiten esta polarización a un segundo átomo, donde los electrones del segundo átomo interactúan con los electrones de conducción y su polarización.

En un sistema ferromagnético, las interacciones de acoplamiento originan que los momentos magnéticos de los vecinos más cercanos se alineen en paralelo entre sí. Esto hace que los grupos de átomos alineen sus momentos magnéticos, lo que da como resultado una magnetización isotrópica dentro de estos grupos. Recordando que los materiales ferromagnéticos son comúnmente heterogéneos, la energía libre de un sistema ferromagnético es minimizada por la formación de tales grupos. El nombre que recibe estos grupos de átomos, que alinean sus momentos magnéticos, es dominio ferromagnético. Weiss propuso que un ferroimán en su estado desmagnetizado se divide en varios dominios pequeños y cada dominio está magnetizado localmente a la magnetización de saturación, M_s . Sin embargo, los momentos en los dominios adyacentes tienen otra orientación, lo que produce en un alto grado de magnetización en dominios locales. Por el contrario, a nivel macroscópico, la formación de una estructura de dominio reduce la magnetización neta general del material.

2.8. Materiales magnéticos blandos

Los materiales magnéticos blandos poseen propiedades físicas que tienen diversas aplicaciones tecnológicas, entre ellas, en espintrónica, biomedicina, sensores magnéticos y energía [48].

Los materiales ferromagnéticos pueden ser caracterizados mediante la curva de histéresis. A modo de ejemplo, en la figura 2.6 se muestra la curva de histéresis, donde H_c es medido como la medida horizontal de la curva y M_r como la medida vertical de la curva. La energía almacenada es medida por el área de la curva. Los materiales magnéticos blandos son fácilmente magnetizables, de modo que los H_c y M_r tienen bajos valores.

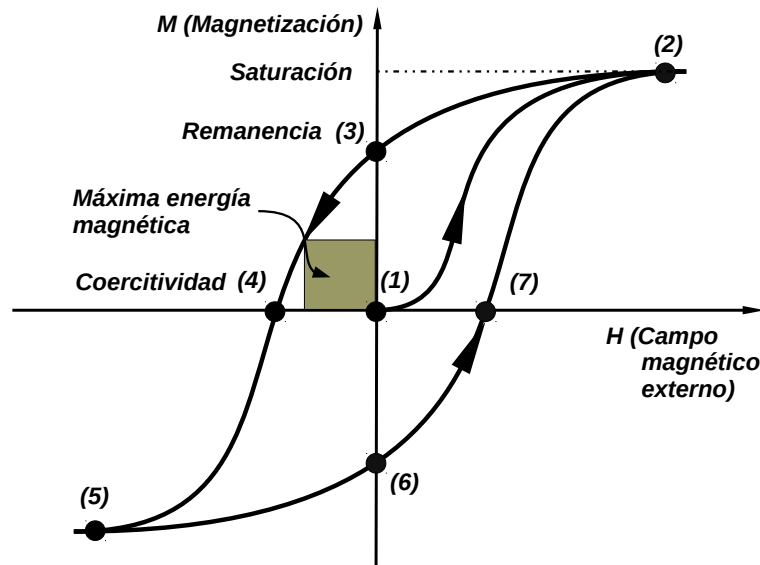


Figura 2.6. Curva de histéresis de un material ferromagnético. Adaptado de la referencia [4].

Los materiales con propiedades magnéticas blandas son comúnmente usados en núcleos magnéticos de transformadores, motores, inductores y generadores, porque poseen alta permeabilidad y muy bajas pérdidas magnéticas debido a que poseen campo coercitivo bajo.

En la actualidad, se están fabricando cabezales de dispositivos modernos a base de estos materiales magnéticos blandos para el registro de datos.

2.9. Aleaciones Heusler

El ingeniero y químico alemán Friedrich Heusler, en 1903, descubrió que al adicionar elemento metálico no magnético tipo Z (Al, Sn, Sb, Bi, In) en la aleación binaria CuMn se producía un ordenamiento ferromagnético, ya sea cuando los elementos constituyentes sean paramagnéticos, diamagnéticos o antiferromagnéticos. A los científicos les pareció interesante esta aleación por su gran aplicación tecnológica, pues estas aleaciones poseen efecto magnetocalórico gigante (descubierta en 1988), efectos magnetoresistivos [18], comportamiento de semi metales [49, 20, 19, 8] y efectos de polarización de intercambio [22, 50, 51].

X₂YZ Heusler compounds

H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Figura 2.7. Tabla periódica de los elementos. El gran número de materiales de Heusler puede ser formado por la combinación de los diferentes elementos de acuerdo con el esquema de color. Tomado de la referencia [5].

2.10. Estructura cristalina de las aleaciones Heusler

2.10.1. Compuestos Full-Heusler

Los compuestos Full-Heusler son completamente ordenados y representados por la fórmula X_2YZ con estequiometría 2:1:1 [52, 53, 54]. La figura 2.7 muestra una vista general de posibles combinaciones de elementos que forman estos materiales. A temperatura ambiente normalmente poseen estructura cúbica (grupo espacial nro. 225, $Fm\bar{3}m$) con Cu_2MnAl (de tipo $L2_1$) como prototipo. Esta estructura consta de cuatro subredes interpenetrantes de tipo *fcc*, dos de las cuales están igualmente ocupadas por X, con coordenadas A, B, C y D. Los átomos X_2 forman una subred cúbica primitiva y los cubos adyacentes de esta subred X_2 se llenan alternadamente con átomos de Y o Z. La celda primitiva de la estructura $L2_1$ representada en las figuras 2.8 (a) y (b) contiene cuatro átomos que forman la base de la celda primitiva *fcc* [55]. El resultado es una red con la simetría $Fm\bar{3}m$ donde Z ocupa la posición de *Wyckoff* 4a (0, 0, 0), Y ocupa la posición 4b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), y X_2 ocupa la posición 8c ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$) y ($\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) [8, 56, 5, 57].

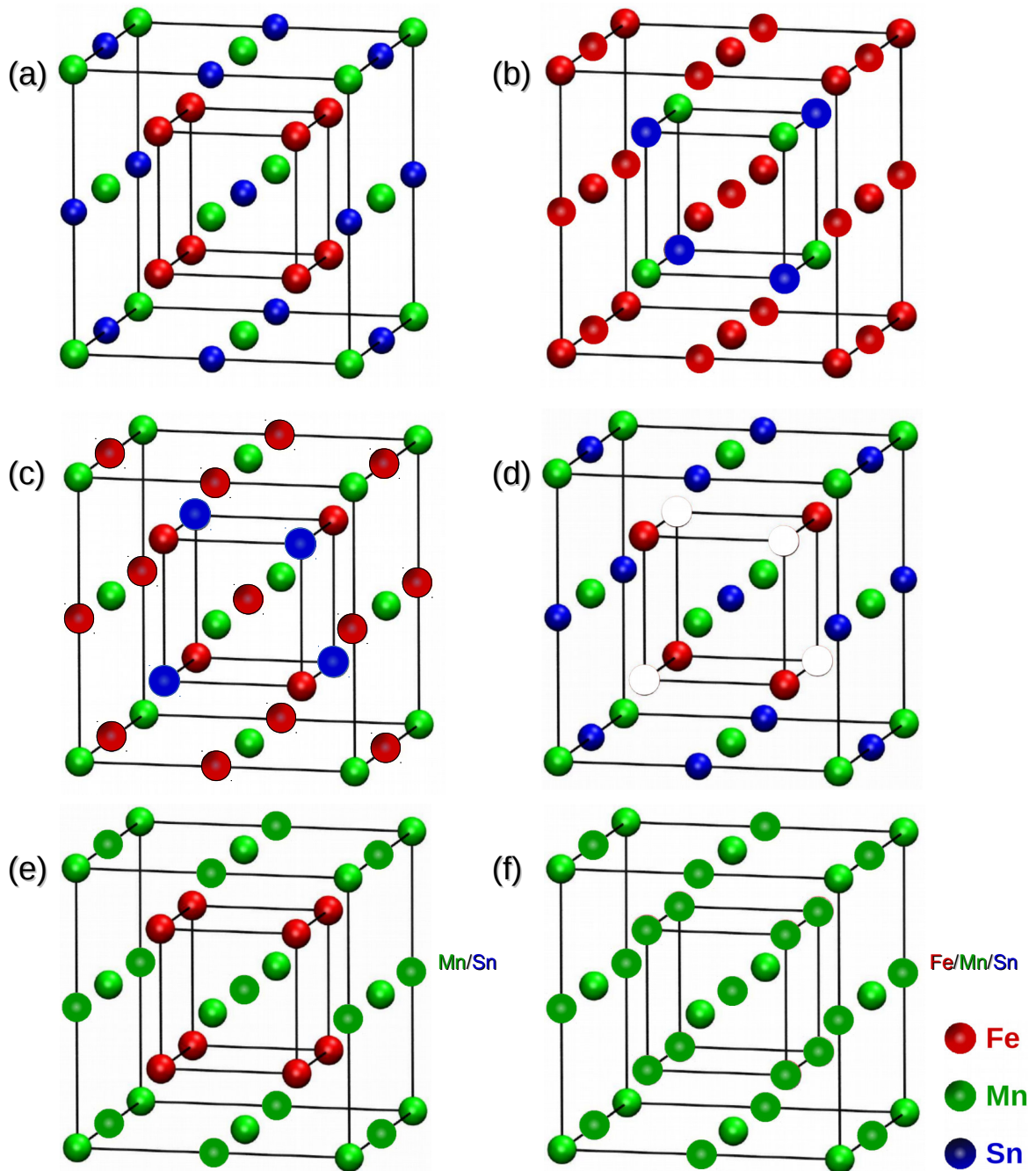


Figura 2.8. Diferentes tipos de estructura Heusler: (a) Full-Heusler, (b) Full-Heusler donde el borde de la celda unitaria Heusler es desplazado $(1/4, 1/4, 1/4)$ con respecto a la celda $Fm\bar{3}m$, (c) Inversa-Heusler, (d) Half-Heusler, (e) Heusler parcialmente desordenada conocida como tipo B2 y (f) estructura Heusler completamente desordenada conocida como tipo A2. Tomado de la referencia [7] y adaptado de la [8].

La tabla 2.4 resume los arreglos atómicos en la que es posible este tipo de estructura.

En el caso $L2_1$ del compuesto ordenado X_2YZ la primera esfera de coordinación de los átomos de Z (*Wyckoff position* 4b) consta de 8 átomos de X (8c) a una distancia de $a\sqrt{3}/4$, la segunda de 6 átomos de Y (4a) a una distancia de $a/2$, y la tercera consta de 12 átomos de Z a una distancia de $a\sqrt{2}/2$, donde a es el parámetro de red cúbica [58].

Tabla 2.4. Sitios atómicos de la estructura cristalina de tipo $L2_1$ del compuesto Full-Heusler.

Estructura cristalina			Cúbica $L2_1$, $Fm\bar{3}m$			
Temperatura [K]			310			
Parámetro de red [Å]			$a=5.95809$			
Átomo			Sitio			
C	X	8(c)	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$
D			$\left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$	$\left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right)$	$\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$
A	Y	4(a)	(0, 0, 0)	$\left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$
B	Z	4(b)	$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$	$\left(0, \frac{1}{2}, 0\right)$	$\left(0, 0, \frac{1}{2}\right)$

Nota. En esta tabla se muestra la estructura de Heusler, donde los sitios C y D son ocupados por los átomos de X, los sitios A por los átomos de Y, y los sitios B por los átomos de Z. Tomado de las referencias [59, 60].

2.10.2. Compuestos Half-Heusler

Los compuestos Half-Heusler son desordenados y están representados por la fórmula química XYZ con estequiometría 1:1:1. A temperatura ambiente, normalmente poseen estructura cúbica no centrosimétrica de tipo $C1_b$ (grupo espacial nro. 216, $F\bar{4}3m$) que es una variante ordenada ternaria de la estructura CaF_2 y puede derivarse de la estructura tetrahedral tipo ZnS llenando los sitios de la red octahedral (figura 2.8 (d)). Los compuestos $C1_b$ de la composición XYZ constan de tres subredes interpenetrantes *fcc*, cada una de las cuales está ocupada por los átomos de X, Y y Z. Las posiciones *Wyckoff* ocupadas correspondientemente son 4a (0,0,0), 4b (1/2,1/2,1/2) y 4c (1/4,1/4,1/4). La tabla 2.5 resume tres arreglos atómicos no equivalentes que son posibles para este tipo de estructura.

Tabla 2.5. Ocupaciones de sitio no equivalentes dentro de la estructura de tipo $C1_b$ del compuesto Half-Heusler.

Arreglo atómico	4a	4b	4c
	(0,0,0)	(1/2,1/2,1/2)	(1/4,1/4,1/4)
I	X	Y	Z
II	Z	X	Y
III	Y	Z	X

Nota. Esta tabla muestra a los átomos en las posiciones *Wyckoff* 4a y 4c que forman una subred de tipo ZnS y a los átomos en las posiciones 4b que ocupan los huecos octaédricos.

2.10.3. Compuestos Heusler inverso

En los compuestos X_2YZ cuando el número atómico del elemento metálico de transición Y ($Z(Y)$), es mayor que el número atómico del elemento X ($Z(X)$), del mismo periodo, es decir cuando $Z(Y) > Z(X)$ se observa una estructura de Heusler inversa ($F\bar{4}3m$, grupo espacial nro. 216, tipo X). También ello puede aparecer en los compuestos con metales de transición de diferentes períodos [5]. Por lo general, el elemento X es más electropositivo que Y. A diferencia de la estructura normal de Heusler, donde los átomos de X llenan los huecos de la estructura tetraédrica (ver la figura 2.9), en la estructura inversa de Heusler, los átomos de los elementos X y Z forman una red de sal de roca para lograr una coordinación octaédrica para los átomos del elemento X. Los átomos restantes de los elementos X e Y llenan los huecos tetraédricos con una simetría cuádruple. Tanto los huecos octaédricos como los tetraédricos para la estructura inversa de Heusler se muestran en la figura 2.9. Esta estructura todavía se describe por cuatro subredes *fcc* que se interpenetran, sin embargo los átomos del elemento X no forman una red cúbica simple. En cambio, los átomos de X se colocan en las posiciones de *Wyckoff* 4b (1/2,1/2,1/2) y 4d (3/4,3/4,3/4), mientras que los átomos de los elementos Y y Z están situados en 4c (1/4,1/4,1/4) y 4a (0,0,0), respectivamente (véase la figura 2.8 (d)). La aleación $AgLi_2Sb$ es el prototipo de esta estructura Heusler inversa (la versión más antigua según el manual de Pearson usa $CuHg_2Ti$ [7]; pero en la versión actual se utiliza al compuesto $AgLi_2Sb$ como un prototipo del Heusler inverso[61]). También, es posible enfatizar la diferencia con los compuestos de Heusler normales expresando la fórmula como (XY)XZ. La estructura inversa de Heusler se observa con frecuencia para materiales basados en Mn2 con $Z(Y) > Z(Mn)$ (ver la figura 2.9). El compuesto Mn_2CoSn o $(MnCo)MnSn$ es el ejemplo más destacado para esta estructura [6].

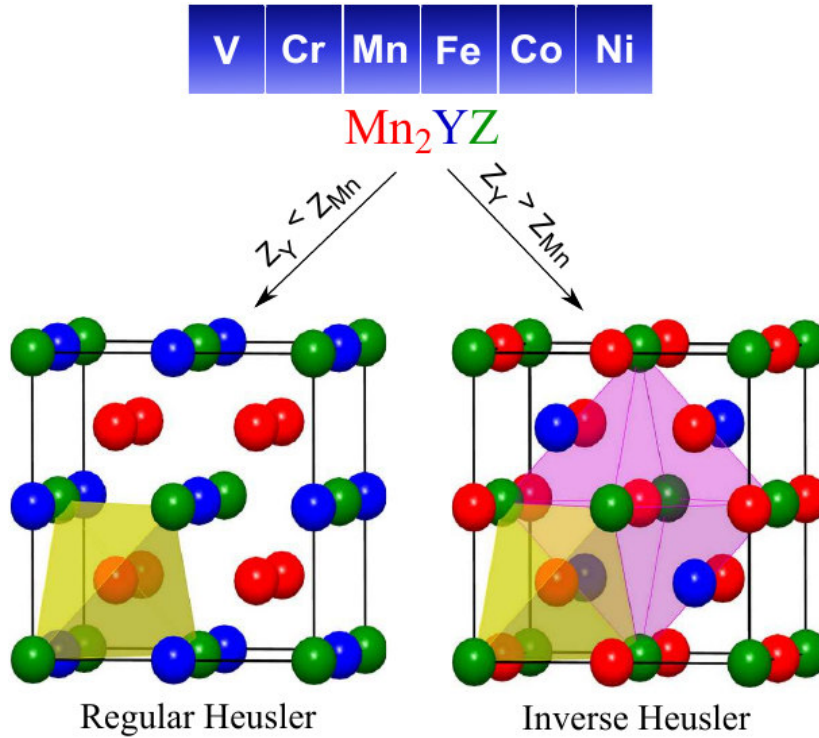


Figura 2.9. La estructura inversa y regular para compuestos de Heusler basados en Mn_2 . Tanto la estructura inversa como la regular pueden formarse para compuestos de Heusler basados en Mn_2 dependiendo del número atómico del elemento en la posición Y. Tomado de la referencia [6].

Asimismo se muestran en la figura 2.8 (e) y (f), dos tipos frecuentes de desorden de su estructura en los compuestos B2 y A2 de la estructura Heusler. Una distribución uniforme de átomos de Y y Z conduce a una estructura de CsCl, conocida como desorden de tipo B2 ($Pm\bar{3}m$, grupo espacial nro. 221) [62], mientras que en el tipo A2 todos los sitios de red son ocupados aleatoriamente por los elementos constituyentes ($Im\bar{3}m$, grupo espacial nro. 229). La fase estructural A2 es formada a altas temperaturas, donde los átomos de X, Y y Z son distribuidos aleatoriamente (desorden químico) en los sitios de estructura cristalina de tipo $L2_1$. Cabe mencionar que una fase A2, en general, ocurre debido a fallas experimentales en el proceso de fabricación de las muestras (error en el tratamiento térmico). La estructura tipo A2 (estado desordenado) se obtiene a alta temperatura, que al enfriarse pasa a la estructura $L2_1$ (estado ordenado); pero al llegar a la estructura $L2_1$ pasa por la estructura intermedia B2 (estado débilmente ordenado). Las fases A2, B2 y $L2_1$ poseen una misma celda convencional con diferentes distribuciones atómicas en cada una de ellas [63].

En base a la estructura Heusler convencional o regular, se pueden originar las estructuras distorsionadas tetragonalmente y también distorsionadas ortorómbicamente [64, 65].

En cuanto a la composición química de las aleaciones Heusler, los elementos X, Y y Z presentan las siguientes características:

X: son metales nobles o de transición 3d, 4d o 5d, con la capa d exterior casi completa, o sea con más de 5 electrones en la capa d externa (Fe, Co, Ni, Cu, etc.) [62, 66].

Y: son metales de transición con la capa d exterior menos completa, o sea con igual o menos de 5 electrones en la capa d externa (Mn, Tl, Zr, Hf, V, Nb, Sc, etc.) [62, 66].

Z: metal de la serie $s - p$, es un metal no magnético o simplemente un elemento no metálico [66], es decir donde los orbitales 3d, 4d o 5d están llenos de electrones (Sn, Al, Ga, Si, etc.) [62, 66].

2.11. Propiedades magnéticas de aleaciones Heusler

En esta sección se describe las propiedades magnéticas de las aleaciones Heusler del tipo X_2MnZ , que generalmente son ferromagnéticas (FM) y poseen una temperatura de ordenamiento magnético (T_C) por encima de la temperatura ambiente [32, 18, 49, 7, 52, 53]. El ferromagnetismo puede tener dos orígenes: (a) magnetismo localizado, que se debe a la interacción de intercambio entre espines fijos en los átomos de la red cristalina que ocurre en algunas aleaciones de Heusler, como X_2MnZ , y (b) magnetismo itinerante, que se debe a la amplia separación espacial entre los átomos de X, Mn y Z en la fase cúbica. Esta mayor separación tiene una gran influencia directa en las interacciones magnéticas porque provoca una reducción considerable en la superposición de los orbitales d. Es de esperar que debido a esta menor superposición de los orbitales d, no habría orden magnético en estas aleaciones. Sin embargo, como en las tierras raras, el orden magnético se obtiene indirectamente por polarización de los electrones de conducción (electrones 4s) a través de la interacción RKKY [67, 68, 69].

En las aleaciones Heusler, generalmente se observa que el carácter de momento localizado está asociado a los átomos de Mn, debido a que los cinco electrones

desapareados en el orbital 3d de este átomo (regla de Hund - átomo libre) le confieren un momento magnético alto ($5 \mu_b$), mientras que para los átomos de X (Fe) y Z (Sn) se observa que tienen momentos magnéticos menores que el átomo de Mn. Específicamente, las mediciones de magnetización para varias aleaciones de Heusler indican un momento magnético de aproximadamente $4 \mu_b$ por celda unitaria asociado con los sitios de Mn, mientras que para los otros sitios se encuentran valores significativamente más bajos, como el sitio del Fe, donde el valor del momento magnético es aproximadamente $0.4 \mu_b$ [60]. Cambios en los parámetros como el campo magnético aplicado y/o la temperatura en el material pueden inducir variaciones en la distancia entre los átomos de Mn, lo que a su vez, puede generar cambios en algunos acoplamientos magnéticos del sistema, como la aparición de interacciones antiferromagnéticas (AF) entre átomos de Mn. La interacción entre los átomos de Mn en las aleaciones de Heusler ocurre indirectamente, por polarización electrónica de los electrones de conducción. Por lo tanto, se espera que las variaciones en la estequiometría (concentración electrónica) de estos compuestos provoquen cambios considerables en las interacciones magnéticas de estas aleaciones. Así, en cuanto a la influencia en las propiedades magnéticas de las aleaciones de Heusler tipo X_2MnZ , las contribuciones de cada elemento se pueden resumir de la siguiente manera: (a) Los metales utilizados como X tienen una fuerte influencia en el parámetro de red de estas aleaciones, es decir la elección de X determina la separación entre los átomos de Mn, provocando un aumento o disminución en la superposición de los orbitales 3d de Mn. Por tanto, la elección de X tiene como consecuencia la presencia de una mayor o menor intensidad de los acoplamientos magnéticos entre los átomos de Mn y, (b) Los metales elegidos como Z tienen una fuerte influencia en la polarización de los electrones de conducción de estas aleaciones. Por lo tanto, la elección de Z puede influir en el tipo de interacción magnética entre los átomos de Mn (cambio en la interacción de intercambio) [69].

Una aleación antiferromagnética posee un campo hiperfino magnético bastante pequeño, así como el valor pequeño del momento magnético del átomo de hierro ($\sim 0.4 \mu_B$). El momento magnético del manganeso es muy grande ($\sim 4 \mu_B$), por tanto la presencia del átomo de Mn con orientación paralela (o antiparalela) del momento magnético en los entornos más cercanos del átomo central del Fe permite el significativo incremento (o disminución) en el valor del campo magnético hiperfino B_{hf} [70].

Capítulo 3

Métodos y materiales

En este capítulo se describen los materiales, equipos y procedimientos experimentales utilizados para la obtención y caracterización de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$.

Básicamente se explica dos etapas de trabajo: 1) preparación o producción de las muestras y 2) caracterización de las muestras mediante las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y medidas de magnetización.

En la primera etapa se prepararon muestras con las concentraciones de elementos constituyentes de Fe, Mn y Sn en atmósfera de argón puramente alta. En la segunda etapa se usaron un difractómetro de rayos X, un equipo del efecto Mössbauer y un magnetómetro de muestra vibrante (MMV), a temperatura ambiente, para la caracterización (su consiguiente interpretación) de las muestras estudiadas en la presente investigación. Para el procesamiento de los datos obtenidos se usaron programas computacionales especializados, tales como: Origin, Grace, Normos, etc.

3.1. Producción de las muestras

Para la producción de las muestras de las aleaciones estudiadas se utilizaron instrumentos y herramientas de los laboratorios de la Facultad de Ciencias Físicas (FCF) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM), entre las que podemos mencionar:

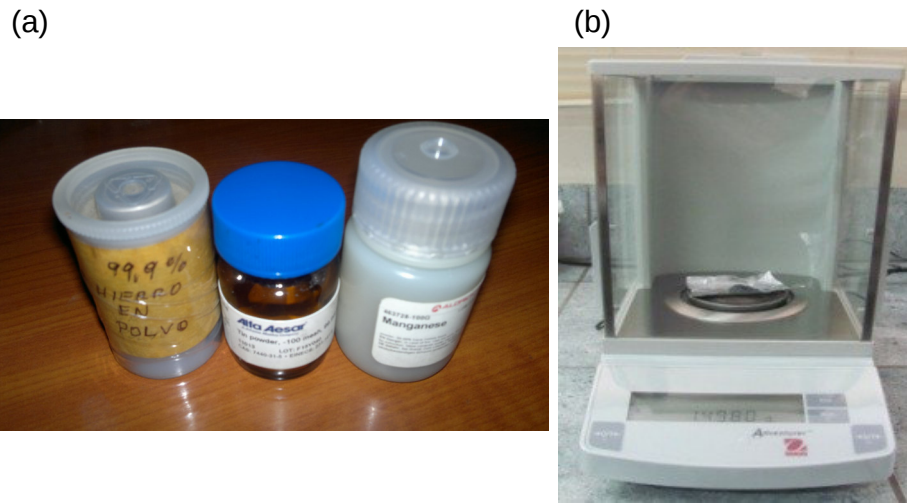


Figura 3.1. (a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Balanza analítica.

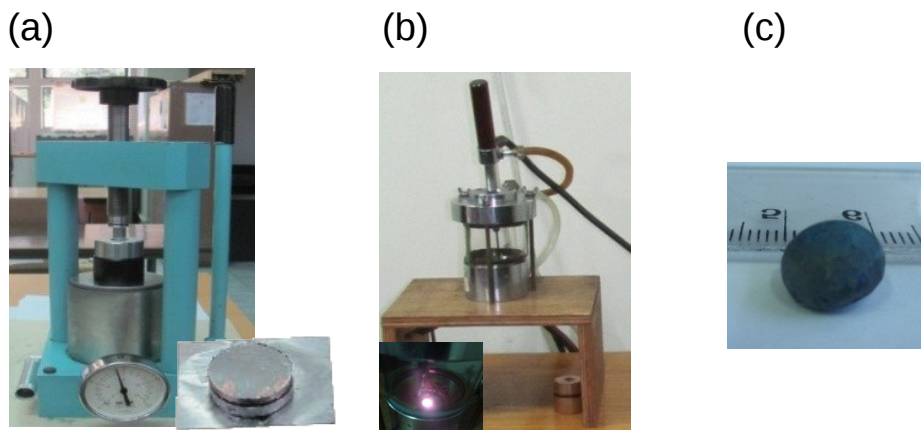


Figura 3.2. (a) Prensadora y empastilladora, (b) Horno de arco y (c) Lingote (Aleación).

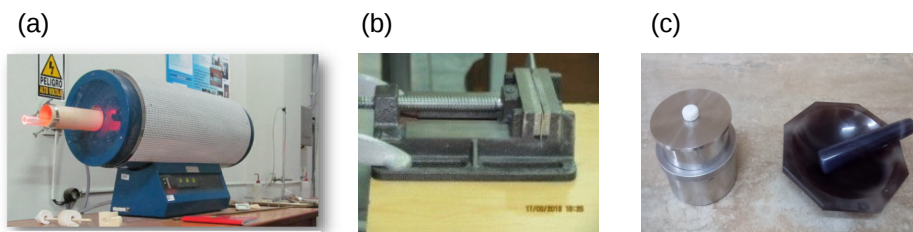


Figura 3.3. (a) Horno tubular, (b) Prensadora pequeña y (c) Mortero de porcelana y un tamizador.

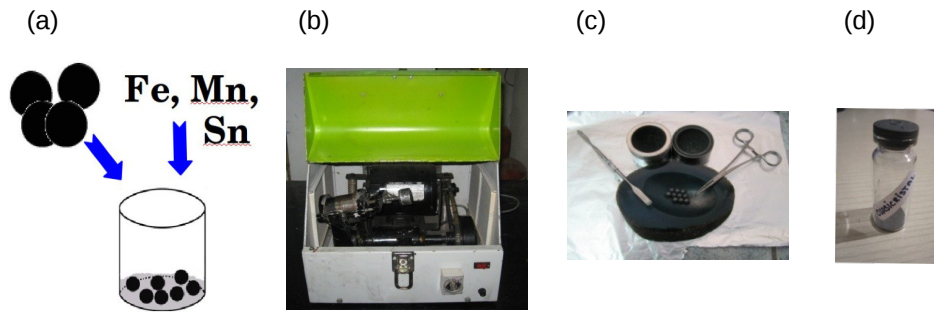


Figura 3.4. (a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Molino mecánico, (c) Mortero de porcelana y un tamizador y (d) Muestra.

- Balanza analítica moderna, que se muestra en la figura 3.1(b), que proporciona valores pequeños con precisión tanto para gramos y miligramos.
- Prensadora y empastilladora, que se muestra en la figura 3.2(a), y se usan las dos en su conjunto para formar cada elemento de Fe, Mn y Sn en forma de pastillas.
- Horno de arco, que se muestra en la figura 3.2(b), que sirve para el proceso de síntesis de las muestras.
- Sistema de alto vacío, que consiste de una bomba rotativa, que permite la evacuación de aire del tubo de cuarzo y también la evacuación de gas inerte (argón).
- Molino mecánico, que se muestra en la figura 3.4(b), que sirve para la síntesis de materiales o muestras.
- Cámara de argón, que se usa para manipular y extraer muestras, pero en ambiente con argón.
- Horno tubular, que se muestra en la figura 3.3(a), que sirve para homogenizar las muestras.
- Mortero de porcelana y un tamizador, que se muestran en la figura 3.3(c), que permiten triturar las muestras y separar las mezclas de partícula sólidas, respectivamente, de tal modo que las partículas de menor tamaño pasan por los poros del tamizador y las grandes quedan atrapadas por el mismo.
- Pinzas, espátulas, papel de aluminio, etiquetas, papeles, casco oscuro para protección al arco voltaico, etc. Todas ellas fueron utilizadas sin lugar a dudas.

Las aleaciones ternarias $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 que se han producido se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición nominal de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 .

Aleación	Fe (%at.)	Mn (%at.)	Sn (%at.)
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{23,75}\text{Sn}_{26,25}$	50	23.75	26.25
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$	50	25	25
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}$	50	27.5	22.5
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$	50	30	20
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$	50	32.5	17.5

Para producir las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ se usaron el Fe, Mn y Sn granulados y producidos por Alfa Aesar, con 99.99 % de pureza mínima (Fe, 99.5 %, Mn, 99.99 % y Sn, 99.995 %).

Para la preparación de las muestras de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ se utilizó: (a) horno de arco y (b) aleación mecánica como técnicas de trabajo.

3.1.1. Síntesis

Se utilizó la técnica de horno de arco para la síntesis de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 . Esta técnica permite la rápida fusión de componentes metálicos ya sea compuesta por dos, tres o más elementos para obtener una aleación. El horno de arco está constituido por dos electrodos de tungsteno, uno en la parte superior en forma de punta, y el otro en la parte inferior en forma de placa, ambos refrigerados en agua, envueltos por una cámara de vidrio *pyrex*, cuyas bases inferior y superior están aseguradas con ligas bañadas con grasa de vacío. En la tapa de la parte superior existe una válvula que controla el ingreso del gas de argón y también la evacuación de aire. Al acercarlos estos dos electrodos muy próximos se origina un arco eléctrico, como se muestra en la figura 3.2 (b), que atraviesa y retorna las componentes de los elementos hasta que finalmente la aleación se logra debido al calor que produce el arco eléctrico, aproximadamente a una temperatura de 3000 °C.

Tratamiento térmico

Consiste en someter una muestra a una determinada temperatura durante un tiempo definido. Para la realización del tratamiento térmico, cada lingote (aleación sólida) fue encapsulado en un tubo de cuarzo con atmósfera de argón, como se muestra en la figura 3.5. El tratamiento térmico se realizó utilizando un horno resistivo



Figura 3.5. Muestra de estudio encapsulada en tubo de cuarzo.

programable de la marca LEPTOM LTF-PTF MODELO 16/610. Este horno se muestra en la figura 3.3 (a).

En cuanto a la obtención de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{23,75}\text{Sn}_{26,25}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$ se muestran a continuación los pasos seguidos:

- Se pesaron los elementos de cada concentración, utilizando una balanza digital con precisión de 0.0001 g. Antes de ello, se obtuvo el valor de la masa de cada elemento en la proporción estequiométrica correspondiente, para pesar. Para ello, se desarrolló un pequeño y comprensible cálculo presentado en el apéndice A. En la tabla 3.2 se muestran las masas calculadas de los metales para la producción de lingotes (con una masa total de 2 gr), debido a la poca cantidad que soporta el horno de arco.
- Fueron prensadas cada componente de Fe, Mn y Sn para formar las pastillas (*pellets*).
- Fusión de las tres pastillas (Fe, Mn y Sn) en horno de arco con gas de argón, recibiendo una descarga voltaica de 50 A. Se obtuvo cada aleación en forma de pepas, cuyo diámetro es de 1 mm y peso de 2 g aproximadamente.

- Encapsulado de muestras separadamente con tubos de cuarzo en ambiente de argón para evitar contaminación.
- Tratamiento térmico, en el cual las muestras fueron tratadas a 900 °C (1173 °K) durante 4 días y capturadas a enfriamiento rápido en una mezcla de agua y hielo ni bien culminaba los cuatro días de recocido. En la tabla 3.3 se muestran el tratamiento térmico aplicado a cada aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$.
- Trituración y tamizado de las muestras.

Tabla 3.2. Masas para la producción de lingote de 2 g de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 .

Aleación	Fe (g)	Mn (g)	Sn (g)
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{23,75}\text{Sn}_{26,25}$	0.7743	0.3618	0.8639
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$	0.7829	0.3851	0.832
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}$	0.8008	0.4333	0.7659
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$	0.8196	0.4837	0.6967
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$	0.8392	0.5366	0.6242

Tabla 3.3. Valores de temperatura y tiempo para el tratamiento térmico de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 .

Aleación	Temperatura (°C)	Tiempo (ds)
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{23,75}\text{Sn}_{26,25}$	900	4
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$	900	4
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}$	900	4
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$	900	4
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$	900	4

3.1.2. Aleación mecánica

Se utilizó la técnica de aleación mecánica para la síntesis de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 . El equipo de molienda que se usó, es un molino vibratorio de alta energía SPEX 8000 [10], al cual se le adapta un contenedor

en forma de cilindro con 4 billas de acero de 1.5 cm de diámetro cada una, véase las figuras 3.4 (a) y 3.4 (b), respectivamente.

La preparación de las muestras obtenidas por aleación mecánica se inician a partir de elementos de alta pureza (Fe, 99.5 %; Mn, 99.99 %; y Sn, 99.995 %). La razón de la masa de la muestra a moler respecto a la masa de las cuatro billas fue de 1:8, es decir 4.1402 g de la muestra de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ en polvo y 33.1219 g de las billas (equivalentes a 4 unidades), 4.1431 g de la muestra de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ en polvo y 33.1449 g de las billas (equivalentes a 4 unidades) y 4.1413 g de la muestra de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ en polvo y 33.1304 g de las billas (equivalentes a 4 unidades).

Para pesar los elemento de cada aleación, en la tabla 3.4 se muestran las masas calculadas, en el presente trabajo, para cada aleación en las composiciones atómicas nominales (considerando la masa total a moler de la razón 1:8 para cada aleación). Se utilizó una balanza digital con precisión de 0.0001 g. Posteriormente, las cuatro billas y la muestra de cada aleación son selladas en un contenedor, manipulado dentro de la cámara de argón, luego es llevado para montarlo en el brazo del molino. Después, comienza el proceso de agitación del contenedor con la muestra y las billas. Los intervalos de tiempo de molienda, para extraer la muestra, fueron de 1, 3, 2, 3, 3 horas, respectivamente. El desarrollo de la molienda de las muestras es monitoreado con retiros de 0h, 1h, 4h, 6h, 9h y 12h de molido del contenedor en ambiente de argón; guardado en recipiente pequeño, como se muestra en la figura 3.4 (d), para hacer las mediciones estructurales y magnéticas con difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía Mössbauer (EM).

Tabla 3.4. Masas de Fe, Mn y Sn en las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$ donde $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 para sintetizar mediante molienda mecánica.

Aleación	Fe (g)	Mn (g)	Sn (g)
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}$	1.6578	0.8969	1.5855
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$	1.6978	1.0021	1.4432
$\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32,5}\text{Sn}_{17,5}$	1.7376	1.1111	1.2926

Las muestras obtenidas por horno de arco se tuvieron que limar hasta obtener todas ellas en forma de polvo. Una vez que se ha tenido la muestra en forma de polvo se pone en un portamuestra para el análisis con DRX, EM de ^{57}Fe y ^{119}Sn y medidas de magnetización. En cuanto a la preparación por molienda mecánica, las muestras ya

se obtienen en polvo. Las cantidades usadas en el portamuestra de DRX fue de 330 mg, en el portamuestra de EM de 50 mg y en el portamuestra de magnetización frente a un campo (M(H)) de 30 mg, aproximadamente.

3.2. Técnicas de caracterización

En esta sección se describe las técnicas de caracterización usadas para el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de las muestras sintetizadas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 . Entre ellas se tienen las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer de transmisión de ^{57}Fe y ^{119}Sn y de medidas de magnetización.

3.2.1. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es usada para obtener información estructural (fases presentes, parámetros de red, tamaño de grano promedio, etc.) de los sólidos (amorfos, cristales y cuasicristales). En 1912 el físico alemán von Laue hizo el primer avance en esta área y mencionó que: “Si los cristales estuvieran compuestos por átomos regularmente espaciados que podrían actuar como centros de dispersión de rayos X, y si los rayos X fueran ondas electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente igual a las distancias interatómicas en los cristales, entonces debería ser posible difractar los rayos X por medio de cristales” [9]. Posteriormente el joven estudiante W. L. Bragg logró analizar con éxito el experimento de Laue, modelando la difracción de rayos X de las redes cristalinas como una serie de reflexiones de planos interatómicos consecutivos. Esto se ilustra en la figura 3.6 [9]. La difracción de rayos X surge debido a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. Bragg describió la difracción de un haz incidente de radiación de rayos X sobre una red cristalina como una serie de reflexiones de ondas sobre planos interatómicos consecutivos, como se muestra en la figura 3.7. Si las ondas 1 y 2 son difractadas por átomos de los elementos A y B, respectivamente, entonces la diferencia de trayectoria para ambas ondas puede ser expresada en términos del ángulo de incidencia de la onda θ y de la distancia entre un par de planos reticulares d_{hkl} ; dada por la ecuación 3.2.1

$$\overline{CB} + \overline{BD} = d_{hkl}\text{sen}(\theta) + d_{hkl}\text{sen}(\theta) \quad (3.2.1)$$

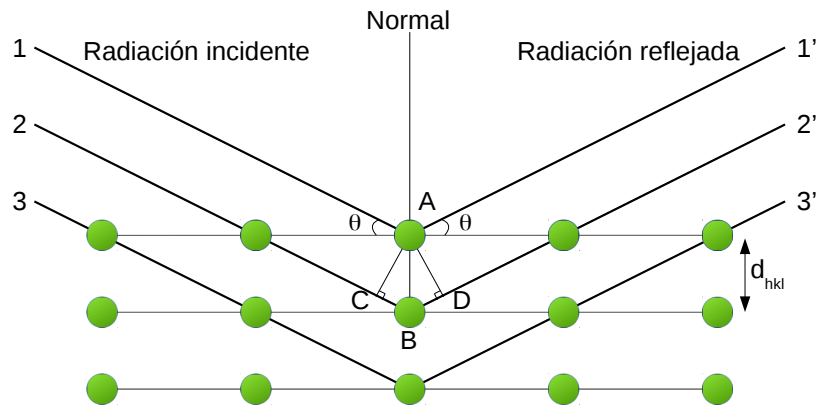


Figura 3.6. Difracción de Bragg de la radiación de los planos interatómicos de la red. Tomado de la referencia [9].

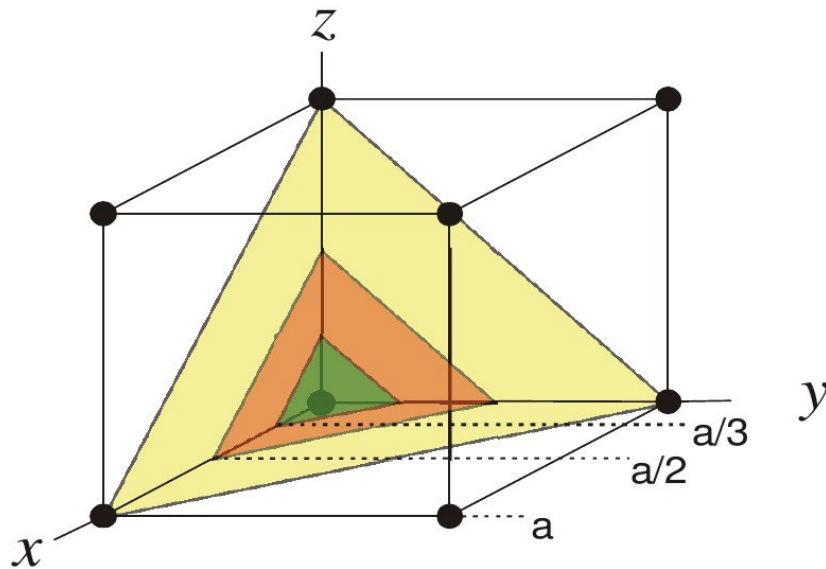


Figura 3.7. La figura ilustra la indexación de planos equivalentes. Tomado de la referencia [9].

La interferencia constructiva de ondas ocurre solo para aquellas ondas que dejan el cristal cuando están en fase una con respecto a la otra. Si esto es cierto, entonces la fase depende de las longitudes de trayectorias individuales tomadas por cada onda a través de la red. En consecuencia, se puede concluir que la longitud de la trayectoria de una onda está determinada por el ángulo de incidencia de la radiación, así como la distancia entre planos interatómicos desde donde se reflejan las ondas, dada por la ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.2.2)$$

, donde n es un número entero, que representa el orden de difracción, λ es la longitud de onda de radiación, d_{hkl} es la distancia entre un par de planos reticulares más cercanos y θ es el ángulo de incidencia en el que tiene lugar la interferencia constructiva. La ecuación de Bragg define el ángulo θ en el que la radiación incidente se difractará desde el cristal después de recorrer una longitud de trayectoria aproximadamente igual a un número entero de la longitud de onda. En una reflexión de primer orden, donde $n = 1$, las ondas reflejadas 1' y 2' que se muestran en la figura 3.6 tendrían una diferencia en longitud de trayectoria y fase igual a una longitud de onda, y las ondas 1' y 3' diferirían en dos longitudes de onda y así sucesivamente. El modelo de Bragg predice los ángulos en los que se produciría una interferencia de onda constructiva en un cristal teóricamente perfecto; sin embargo, este modelo no proporciona información sobre las intensidades del haz difractado.

Por lo expuesto, para calcular la intensidad de un haz difractado, se requiere un enfoque un poco más detallado. Es decir se hace necesario considerar la dispersión no sólo de un solo átomo sino de la colección de átomos que se encuentran en el cristal. También es importante considerar la naturaleza de la interacción entre los átomos de los elementos y la radiación. Las explicaciones sobre difracción están ampliamente documentadas y Bacon aborda los temas clave de la física de la difracción [71].

Para el análisis cuantitativo de las características estructurales de las aleaciones mediante difracción de rayos X se ha empleado en este trabajo el método de Rietveld.

Método Rietveld

El método de Rietveld es una técnica para ajustar un patrón calculado al patrón de difracción de rayos X, basada en ciclos de mínimos cuadrados no lineales, con la finalidad de refinar los parámetros estructurales y el patrón. También este método es útil para el análisis de microestructuras y de la fase cuantitativa de las aleaciones.

Para el refinamiento Rietveld se identifica correctamente las fases del patrón de difracción de rayos X, aunque no sean exactas el ancho de cada pico del patrón, las posiciones de los picos; porque están desplazadas ligeramente las intensidades de todos los picos del patrón de difracción.

Consideremos el patrón de difracción experimental $\{y_{io}\}$ y el patrón calculado $\{y_{ic}\}$, donde y_{ic} es una función de n parámetros refinables $\{x_1, \dots, x_j, \dots, x_n\}$. La idea básica

del método de Rietveld es obtener la mejor estimación del parámetro refinable x_j minimizando, mediante la técnica de mínimos cuadrados, la siguiente cantidad (función residual):

$$S = \sum_{i=1}^n w_i [y_{io} - y_{ic}]^2, \quad (3.2.3)$$

donde la sumatoria es sobre todos los puntos del difractograma que se desea ajustar; $w_i = T_i y_{io}^{-1}$ es el peso asociado al punto i -ésimo observado.

El refinamiento debe minimizar la diferencia entre el patrón calculado y observado, es decir que la curva diferencia debe ser una recta, sin embargo esto es ideal.

Para conseguir una recta de la “curva diferencia”, se requiere una descripción matemática precisa de la forma del pico. Existen varios modelos para obtener la forma del pico, entre ellas la función Pseudo - Voigt (f_{PV}). La función Pseudo - Voigt, (combinación lineal entre una Gaussiana (G) y una Lorentziana (L)), usada para ajustar la forma del pico en el proceso de refinamiento de Rietveld, es una de las funciones que produce un mejor ajuste entre el patrón calculado y experimental (observado), está definida como:

$$f_{PV} = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (3.2.4)$$

el parámetro η define cuán Gaussiano o Lorentziano es la forma de los picos. Si $\eta = 0$ equivale a una función Gaussiana y si $\eta = 1$ equivale a una función Lorentziana.

El ancho completo a la mitad de la altura (FWHM=*Full Width at Half Maximum*) de la componente Gaussiana de la forma del pico en función de 2θ , está descrito por

$$\text{FWHM}_G = (Utg^2\theta + Vtg\theta + W)^{1/2}, \quad (3.2.5)$$

y la de la parte Lorentziana por

$$\text{FWHM}_L = Xtg\theta + Y/\cos\theta, \quad (3.2.6)$$

donde U, V, W, X e Y son parámetros a refinar. La forma del pico del patrón depende principalmente del tamaño del cristal y de la microtensión de la microestructura. También los parámetros fundamentales de la configuración del equipo influyen en la forma del pico del patrón.

La forma de fondo se ajusta mediante un polinomio Lagrangiano de orden n . Los parámetros de fondo (los coeficientes del polinomio) deben ser positivos, para garantizar la convergencia del fondo estable.

La estrategia en el refinamiento Rietveld se basa en la relación que existe entre la característica del patrón de difracción de rayos X y la característica estructural de las muestras estudiadas. Para corregir el error de la posición del pico se debe considerar y manipular los parámetros de celda unitaria, de desplazamiento de altura de la muestra y del corrimiento cero 2θ . Para corregir el error de la intensidad absoluta se debe considerar y manipular la fracción de peso (factor de escala). Para corregir el error de la intensidad relativa de los picos se deben considerar y manipular la orientación preferencial, la muestra granulada, las especies atómicas/sustituciones/vacancias, las coordenadas atómicas, ocupancias de sitios atómicos, y los factores térmicos isotrópicos y anisotrópicos. Mientras que para corregir el error del ancho del pico se deben considerar y manipular el tamaño del cristalito, la microdeformación, la rugosidad superficial y la transparencia de la muestra.

La función residual S es una función no lineal [siendo y_{ic} una función no lineal], por lo tanto, el procedimiento de minimización se lleva a cabo de manera repetitiva: en el primer ciclo de refinamiento se utilizan valores aproximados para todos los parámetros, luego se aplican los siguientes ciclos de refinamiento a los parámetros actualizados hasta que se alcance un criterio de convergencia.

Debido a la no linealidad de las relaciones entre los parámetros refinables y el patrón calculado, el modelo inicial a refinar debe ser cercano al verdadero; si no se cumple esta condición, el procedimiento de refinado puede divergir o converger a falsos mínimos. La trampa de los falsos mínimos es particularmente crítica en el caso de los datos de polvo, debido a la correlación entre los diversos parámetros refinados (por ejemplo, la ocupancia atómica y el factor térmico).

La confiabilidad del resultado de refinamiento de Rietveld depende no solo del modelo de inicio que se va a refinar, sino también de la calidad de los datos, de la calidad de descripción del patrón observado por función analítica y de la estrategia de refinamiento.

Se utilizan varios criterios de ajuste para controlar el progreso del refinamiento de Rietveld capaces de verificar la diferencia entre el patrón observado y el calculado:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_{i=1}^n w_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} = \left[\frac{S}{\sum_{i=1}^n w_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} \quad (3.2.7)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(n - P)}{\sum_{i=1}^n w_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} \quad (3.2.8)$$

$$R_B = \frac{\sum_{j=1}^n |I_{jo} - I_{jc}|}{\sum_{j=1}^n I_{jo}} \quad (3.2.9)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}, \quad (3.2.10)$$

donde se usa la siguiente notación:

- R_{wp} : Residuo del patrón ponderado.
- R_{exp} : Valor esperado.
- R_B : Residuo del factor de Bragg.
- χ^2 : Bondad de ajuste.
- n : Número de datos observados.
- P : Número de parámetros a refinar.
- y_{io} : Intensidad medida en el punto i de los datos del patrón.
- y_{ic} : Intensidad calculada en el punto i de los datos del patrón.
- w_i : Peso en el punto i de los datos del patrón ($w_i = T_i y_{io}^{-1}$).
- T_i : Tiempo de conteo preseleccionado para el punto i de los datos del patrón.
- I_{jo} : Intensidad medida de la reflexión de difracción j .
- I_{jc} : Intensidad calculada de la reflexión de difracción j .

Idealmente, el R_{wp} final debe aproximarse al R_{exp} , de tal modo que la bondad de ajuste debe aproximarse a 1.

Entre los diferentes criterios de ajuste el R_{wp} es el más significativo y por esta razón es en el numerador de la ecuación 3.2.7 la función residual S que debe minimizarse.

Para calcular el tamaño de grano promedio y la microtensión de una aleación utilizamos el método de trazado Williamson-Hall [72, 73]. En los datos de DRX, el ensanchamiento total (β_T) de los picos se debe al efecto combinado del ensanchamiento debido al tamaño de grano promedio (β_D) y al ensanchamiento debido a la microtensión

(β_ε) y se expresa de la siguiente manera:

$$\beta_T = \beta_D + \beta_\varepsilon \quad (3.2.11)$$

Según la ecuación de Scherer, se conoce que:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos\theta}$$

de donde se obtiene

$$\beta_D = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos\theta}, \quad (3.2.12)$$

donde β_D es el ancho a media altura (FWHM) de la intensidad en radianes, $K = 0,9$ es el factor de forma, $\lambda = 0,15406$ nm es la longitud de onda de la fuente de rayos X, $\langle D \rangle$ es el tamaño de grano promedio y θ es la posición del pico en radianes.

De manera similar, el ensanchamiento del pico de DRX debido a la microtensión está dado por:

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan\theta, \quad (3.2.13)$$

donde β_ε es el ensanchamiento debido a la microtensión, ε es la microtensión y θ es la posición del pico en radianes.

Poniendo las ecuaciones 3.2.12 y 3.2.13 en la ecuación 3.2.11, obtenemos,

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{\langle D \rangle \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (3.2.14)$$

Multiplicando por el $\cos\theta$ la ecuación 3.2.14, se obtiene

$$\beta_T \cos\theta = \varepsilon(4\sin\theta) + \frac{K\lambda}{\langle D \rangle} \quad (3.2.15)$$

La ecuación 3.2.15 representa una línea recta, $y = mx + b$, donde $y = \beta_T \cos\theta$, $x = 4\sin\theta$, la $m = \varepsilon$ (pendiente de la recta), $b = K\lambda/\langle D \rangle$ (intersección con y). El valor de “ m ” que representa la gradiente (pendiente) de la línea, será el valor de la microtensión. Finalmente, se calcula el tamaño de grano a partir de la intersección con $y = “K\lambda/\langle D \rangle”$.

Condiciones de medida de difracción de rayos X

Las medidas de las muestras por DRX se realizaron en el Laboratorio de Rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas en la UNMSM usando un difractómetro de polvo de la

marca Bruker, modelo D8 Focus geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ), véase la figura 3.8, cuya radiación es de $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ y lleva consigo una longitud de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ que opera con un voltaje de 40 KV y una corriente de 30 mA [10]. La técnica de difracción de rayos X es frecuentemente usada para obtener los detalles de la estructura del orden atómico en los materiales [44]. Las intensidades fueron recogidas en un intervalo de ángulos de $20^\circ - 90^\circ$, con paso de 0.02° cada 0.5 s.

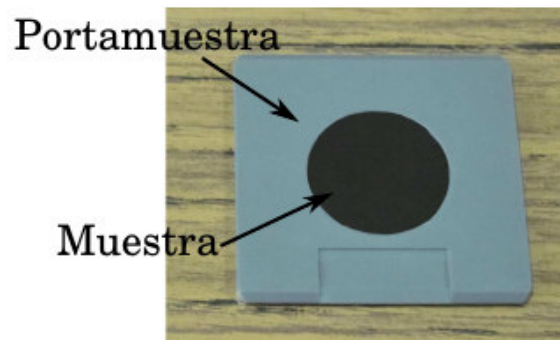


Figura 3.8. Difractómetro Bruker, modelo D8 Focus, junto con el portamuestras de polvo del mismo. Tomado de la referencia [10].

3.2.2. Espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe y ^{119}Sn

Introducción de espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una herramienta notable para describir los estados de oxidación y los enlaces químicos, la simetría de los átomos o grupos de átomos circundantes y el desdoblamiento magnético hiperfino (efecto Zeeman) [74, 75, 76]. Este es un método que es usado en la presente tesis para determinar el ordenamiento local en los compuestos intermetálicos que contienen Fe o Sn, el momento magnético y a menudo la orientación de la magnetización en muestras en forma de disco. La espectroscopía Mössbauer es una de las técnicas más sensibles en términos de identificación de la resolución de energía debido a la alta energía y ancho de línea extremadamente estrecha de rayos gama. Ciertamente, existen inconvenientes con este método, por ejemplo, el uso de la radiación gama, que es peligroso para nuestro organismo, y el requisito de absorción y emisión de los rayos gama sin retroceso llamado efecto Mössbauer, que es factible solo en estado sólido y no en soluciones gaseosas o líquidas. El efecto Mössbauer primero fue observado por R. L. Mössbauer en 1958 durante su trabajo de doctorado en experimentos con ^{191}Ir con el cual se hizo ganador del premio Nobel en 1961. Desde este brillante descubrimiento, el efecto Mössbauer se ha observado para muchos isótopos diferentes de más de 40 elementos; pero no todos los isótopos encontrados son convenientes para investigaciones debido a su corta vida útil de la fuente correspondiente. Sin embargo, la espectroscopía Mössbauer ha atraído una gran atención como tema de numerosas investigaciones exitosas en física del estado sólido y en química [76]. El isótopo más común utilizado en el estudio de Mössbauer es el ^{57}Fe que tiene una abundancia relativa de 2.2 % en el hierro natural y también el ^{119}Sn que se ha analizado más adelante con más detalle en la presente tesis. En la figura 3.9 está dado el instalado del experimento Mössbauer que es usado para las muestras discutidas en esta tesis.

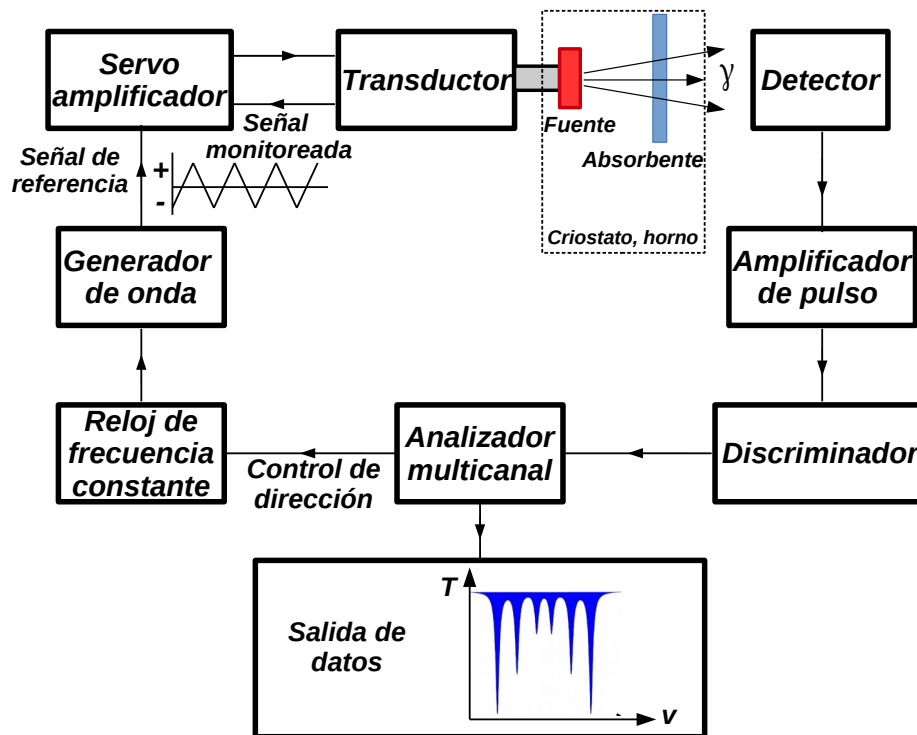


Figura 3.9. Esquema de la configuración para medir un espectro Mössbauer en geometría de transmisión. Adaptado de la referencia [11].

Efecto Mössbauer

La absorción y emisión sin retroceso de rayos gama de un determinado isótopo de Mössbauer unido a un sólido, que corresponde a la transición entre el estado fundamental y excitado del núcleo, se denomina efecto Mössbauer [77, 78]. Se sabe que la energía de retroceso E_R se describe por la fórmula $E_R = E_0/2Mc^2$. Para el ^{57}Fe se cumple que $E_0 = E_e - E_f = 14,4\text{KeV}$, por lo tanto E_R es $1.95 \times 10^{-3}\text{eV}$. La energía de rayos gama absorbidos por un átomo libre se desplaza de E_R a E_γ , donde $E_\gamma = E_0 + E_R$ y la energía de emisión también se desplaza a E_γ , donde $E_\gamma = E_0 - E_R$, respectivamente. Debido a la alta energía de retroceso, E_R , que está sujeta a átomos aislados o moléculas en estados gaseoso y líquido de un material, ésta es de seis órdenes de magnitud mayor que el ancho de línea natural por lo que la absorción de resonancia nuclear es imposible. Cuando un isótopo de Mössbauer está incrustado en un sólido, entonces M representa la masa de todo el sólido o cristalito, respectivamente. La masa del cristalito comparada con la masa de un solo átomo es muchos órdenes de magnitud mayor y debido a ello, la mayor parte de la energía de retroceso se convierte en energía vibracional de red media y

la E_R resulta ser insignificante. La energía vibracional está cuantizada, las excitaciones vibratorias se conocen como fonones. El efecto Mössbauer corresponde a los procesos sin retroceso (donde no hay fonones involucrados). Su probabilidad está descrita por el factor *Lamb Mössbauer* (f), que aumenta con la disminución de la temperatura y la energía de transición E_γ y con el aumento de la temperatura de Debye. La temperatura de Debye es una medida de la fuerza del acoplamiento entre el isótopo de Mössbauer y la red. Usualmente para la temperatura de Debye se consideran valores altos para compuestos metálicos mientras que para sistemas orgánicos los valores son pequeños. Un elemento muy importante para la espectroscopía Mössbauer es la fuente de rayos γ . Una fuente de radiación para espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe es el ^{57}Co . La figura 3.10 representa el esquema de decaimiento de la fuente de ^{57}Co que está incrustada en matrices como Rh: El ^{57}Co es un isótopo con una vida media de 271 días. Por captura de electrones de la capa K el ^{57}Co decae con una eficiencia de 99.84 % al nivel con número cuántico de espín nuclear $I=5/2$ con energía de 136.32 KeV, que luego decae nuevamente al primer estado excitado $I=3/2$ con energía de 14.4 keV. El estado $I=3/2$ tiene un tiempo de vida media de aproximadamente 1.43×10^{-7} y luego decae con una probabilidad de 9 % por emisión de un cuanto γ de 14.4 keV en el estado fundamental $I=1/2$. El ancho de línea natural correspondiente de la transición Mössbauer es 0.097 mm/s [77, 78].

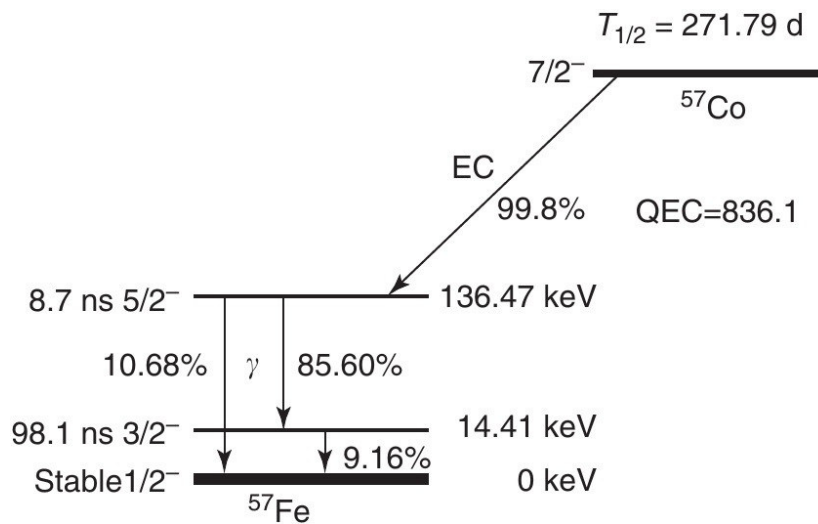


Figura 3.10. Esquema de desintegración nuclear de la fuente de ^{57}Co para espectroscopía de Mössbauer de ^{57}Fe . tomado de la referencia [12].

Forma de línea espectral

Un estado excitado nuclear o electrónico con un cierto tiempo de vida media τ siempre está asociado con un rango de energía ΔE (esto significa que el nivel de energía se distribuye sobre rango de energía ΔE), que según la relación de incertidumbre de Heisenberg se define por la expresión:

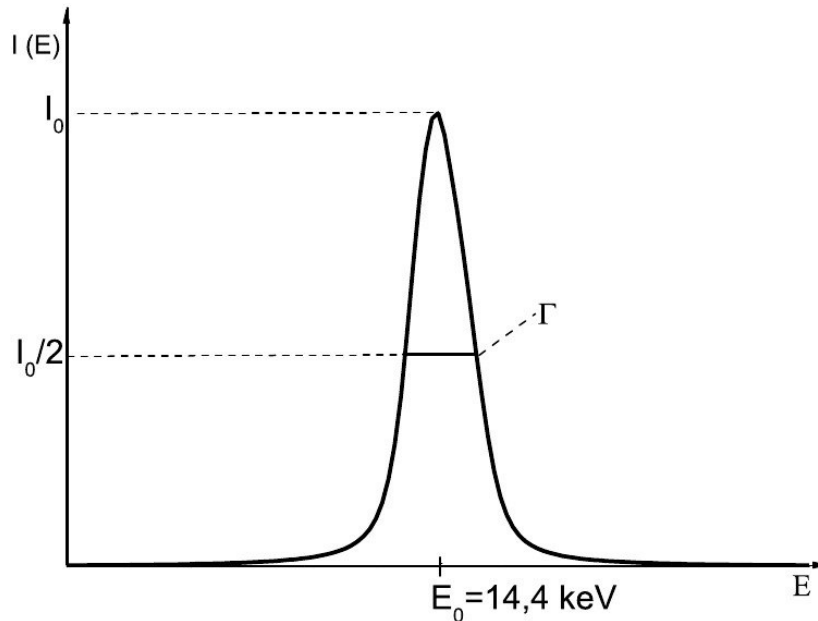


Figura 3.11. Intensidad $I(E)$ en función de la energía de transición E . Tomado de la referencia [7].

$$\Delta E_{\tau} \geq \frac{h}{2\pi} \quad (3.2.16)$$

Aquí, h es igual a la constante de Plank.

La distribución de intensidad $I(E)$ asociada con la transición de un estado excitado al estado fundamental, que se muestra en la figura 3.11, conduce a una línea espectral con una forma Lorentziana al rededor del máximo en la energía E_0 con un cierto ancho de línea $\Delta E = \Gamma$ que está dada por la ecuación 3.2.16. Para experimentos de espectroscopía Mössbauer los tiempos de vida adecuados de los estados nucleares excitados están en el rango de 10^{-6} s a 10^{-11} s. El ^{57}Fe tiene un tiempo de vida media $\tau = t_{1/2}/\ln 2 = 1,43 \times 10^{-7}$ s; por lo tanto $\Gamma = 0,11$ mm/s [7].

Interacciones hiperfinas

La perturbación de los niveles de energía nuclear de un isótopo de Mössbauer debido a campos eléctricos o magnéticos se denomina interacciones hiperfinas. Las interacciones hiperfinas esenciales se describen con los siguientes parámetros hiperfinos: (a) el corrimiento isomérico (δ), (b) el desdoblamiento cuadrupolar (DC) y (c) el desdoblamiento magnético (H_{hf}) [79, 12, 80, 75, 77, 81].

Corrimiento isomérico (δ)

El corrimiento isomérico corresponde a una interacción electrostática de Coulomb entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y los electrones dentro de la región nuclear (ver la figura 3.12). Proporciona información sobre la densidad de carga electrónica en el isótopo de Mössbauer [77, 82]. La expresión para el corrimiento isomérico de ^{57}Fe considerando que los núcleos atómicos tienen una simetría esférica con radio R y densidad de carga nuclear constante $\rho_n = 3Ze/4\pi R^3$ se expresa mediante la siguiente fórmula [83]:

$$\delta = \frac{4}{5}\pi Ze^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2 [|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2] \quad (3.2.17)$$

donde $\delta R/R$ es el cambio fraccionario en el radio de carga nuclear entre el estado fundamental y excitado y $|\psi(0)|_S^2$ y $|\psi(0)|_A^2$ son las densidades totales de los electrones s en los núcleos fuente y absorbente, respectivamente. El corrimiento isomérico está directamente influenciado por los electrones de los orbitales s con probabilidad distinta de cero en el núcleo e indirectamente debido al apantallamiento de los electrones s por los orbitales d y f . La relación $\delta R/R$ puede ser positiva o negativa. Para $\delta R/R$ positivo, un corrimiento isomérico positivo indica un aumento de la densidad de electrones en el núcleo al pasar de la fuente al absorbente; cuando $\delta R/R$ es negativa, un corrimiento isomérico positivo implica que la densidad de electrones en los núcleos absorbentes es menor que en los núcleos fuente [77]. Para el ^{57}Fe , la relación $\delta R/R$ es negativa, lo que implica que una densidad electrónica creciente en el núcleo da como resultado un valor más negativo de δ . A diferencia del caso del Fe, el Sn muestra lo contrario.

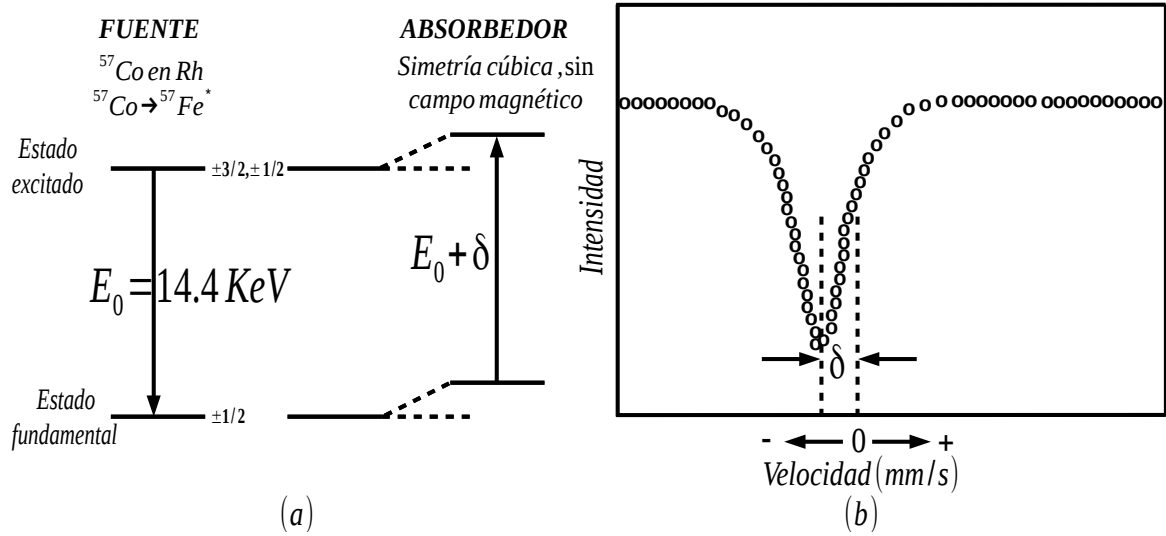


Figura 3.12. (a) Corrimiento de los niveles de energía en el núcleo debido a la interacción monopolar eléctrica entre la carga nuclear y los electrones en el núcleo. (b) El espectro es del absorbente acero inoxidable a temperatura ambiente. Adaptado de la referencia [12].

Desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q)

El desdoblamiento cuadrupolar refleja la desviación de la distribución de carga nuclear de la simetría esférica cuando $I > 1/2$ y brinda información sobre la simetría de la distribución de la carga de los electrones en la vecindad del isótopo de Mössbauer. Se sabe por la física cuántica que los estados nucleares se caracterizan por un número cuántico de espín nuclear I y el número cuántico de espín magnético nuclear $m_I = I, I - 1, \dots, -I$. Solo el estado nuclear con $I > 1/2$ tiene un momento cuadrupolar eléctrico distinto de cero y, por lo tanto, puede interactuar con un campo eléctrico no homogéneo [84]. Los estados nucleares se pueden dividir en subniveles $|I, \pm m_I\rangle$ por la interacción cuadrupolar eléctrica donde se mantiene la degeneración de los subniveles $\pm m_I$. En el caso de ^{57}Fe , el estado excitado con el número cuántico de espín $I = 3/2$ se divide en dos subniveles con $m_I = \pm 3/2$ y $m_I = \pm 1/2$. La diferencia de energía entre estos dos subniveles se define por

$$\Delta E_Q = E_Q(m_I = \pm 3/2) - E_Q(m_I = \pm 1/2) = \frac{eQV_{zz}}{2} \quad (3.2.18)$$

donde e es la carga del electrón, Q es el momento cuadrupolar nuclear y V_{zz} es la componente z del tensor de gradiente de campo eléctrico (GCE). En la ecuación 3.2.18 se supone que el GCE es axialmente simétrico. La figura 3.13 muestra el patrón de dos

líneas (doblete cuadrupolar) en un espectro Mössbauer resultante del desdoblamiento cuadrupolar en el caso del ^{57}Fe . La magnitud del desdoblamiento cuadrupolar es solo la diferencia de velocidades de las dos líneas: $\Delta E_Q = |v_2 - v_1|$. Básicamente, a la GCE total pueden contribuir dos fuentes: la contribución de la red y la contribución de los electrones de valencia. La contribución de la red significa la influencia de las cargas de los iones distantes que rodean al isótopo de Mössbauer en simetría no cúbica, mientras que la distribución anisotrópica de electrones en la capa de valencia del isótopo de Mössbauer describe la contribución de los electrones de valencia [77].

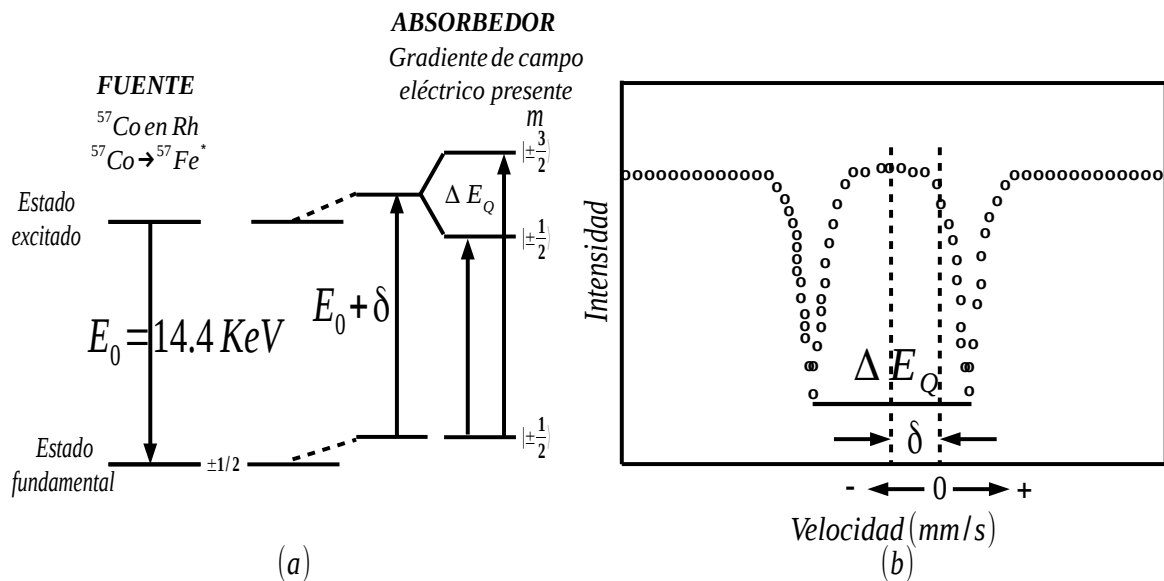


Figura 3.13. (a) Desdoblamiento de los niveles nucleares del ^{57}Fe debido a la interacción cuadrupolar eléctrica, en consecuencia se divide la línea en el espectro Mössbauer. (b) El espectro es del absorbente Nitroprusiato de Sodio a temperatura ambiente. Adaptado de la referencia [12].

Desdoblamiento magnético

El desdoblamiento magnético define la interacción entre el momento dipolar magnético nuclear asociado a $I > 0$ con un campo magnético H en el núcleo. Este último es la suma de un campo magnético externo y el campo hiperfino H_{hf} . El parámetro H_{hf} está relacionado con las propiedades magnéticas de las capas $3d$ del Fe parcialmente llenas para átomos de ^{57}Fe o con los campos magnéticos inducidos en el núcleo diamagnético del ^{119}Sn . El desdoblamiento magnético también se conoce

como efecto Zeeman nuclear. Puede ser descrito por el operador Hamiltoniano:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \hat{I}_z H \quad (3.2.19)$$

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

$$E_{m_I} = -g\mu_N H m_I \quad (3.2.20)$$

La figura 3.14 muestra el desdoblamiento de los estados nucleares y las seis transiciones permitidas resultantes para el ^{57}Fe , donde el nivel $I = 3/2$ se divide en cuatro subestados y el estado fundamental con $I = 1/2$ en dos subestados. Cada nivel con espín nuclear I según la ecuación 3.2.20 se divide en $2I + 1$ subestados no degenerados e igualmente espaciados. Teniendo en cuenta la regla de selección $\Delta m_I = 0, \pm 1$ se observan seis transiciones permitidas en el caso de ^{57}Fe que conducen a sextetos hiperfinos en materiales magnéticamente ordenados.

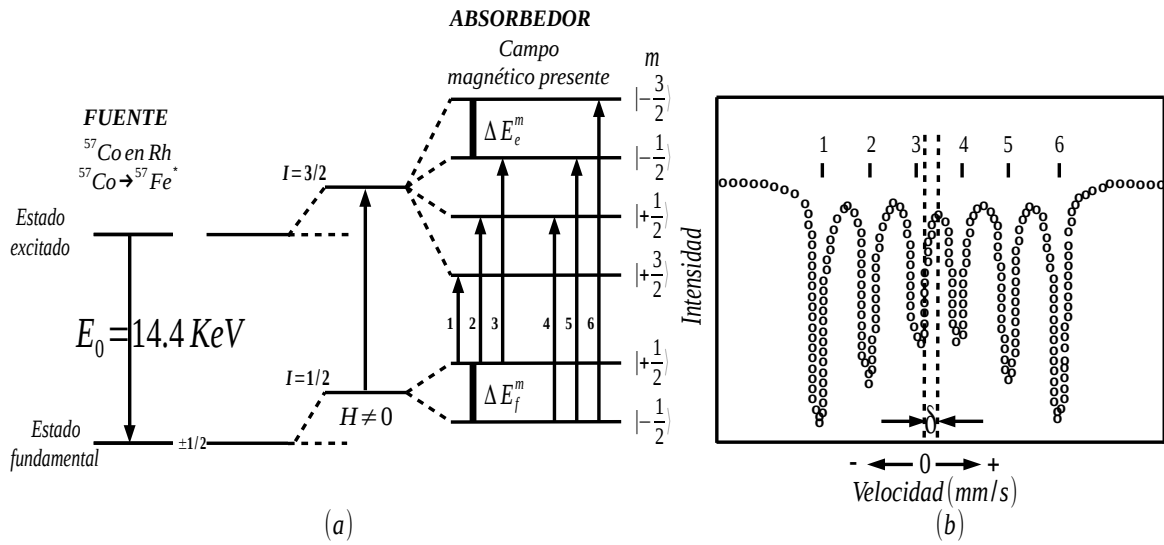


Figura 3.14. (a) El desdoblamiento dipolar magnético (Efecto Zeeman nuclear) en el ^{57}Fe . (b) El espectro es del absorbente $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Adaptado de la referencia [12].

Espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn

Esta sección está dedicada a la comparación de la espectroscopía Mössbauer de ^{57}Fe y ^{119}Sn y que da una visión más profunda de espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn . Mientras que la fuente de radiación de ^{57}Fe es el isótopo ^{57}Co , para el ^{119}Sn el núclido

padre es el ^{119m}Sn que puede ser producido por una irradiación de neutrón de ^{118}Sn en un reactor de mayor flujo. La energía utilizada para el experimento Mössbauer de ^{119}Sn es de 23.87 KeV. El nivel metaestable de 89.54 KeV ^{119}Sn decae por una transición isomérica directamente al primer estado excitado de 23.87 KeV del ^{119}Sn . Este es un nivel Mössbauer con espín $+3/2$ y una vida media de 1.85×10^{-8} s, a su vez, decae por una transición Mössbauer al estado fundamental estable con espín $+1/2$ con un ancho de línea natural de 0.31 mm/s. Una de las fuentes más favorables para la espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn es el $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ y debido a su simetría cúbica de la matriz, es posible observar una estrecha emisión de ancho de línea. Para disminuir la radiación de fondo de 25.04 keV emitida por la fuente, se usa un filtro fino de lámina de Pd ($100\mu\text{m}$) entre la fuente y el detector para realizar la medición en geometría de transmisión. La información química y física de las aleaciones también se extrae a partir de los parámetros de las interacciones hiperfinas, es decir teniendo en cuenta, el corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y el desdoblamiento magnético. A diferencia del hierro, el Sn es diamagnético y por lo tanto no hay campo magnético inherente en el núcleo del ^{119}Sn . Sin embargo, si el Sn está aleado en compuestos ferromagnéticos, entonces se puede inducir un campo magnético, lo que conduce a seis subniveles magnéticos como en el caso del ^{57}Fe donde el estado fundamental de $I=+1/2$ está desdoblado en dos subniveles y el estado excitado $I=+3/2$ está desdoblado en cuatro subniveles [7]. (Ver la figura 3.15)

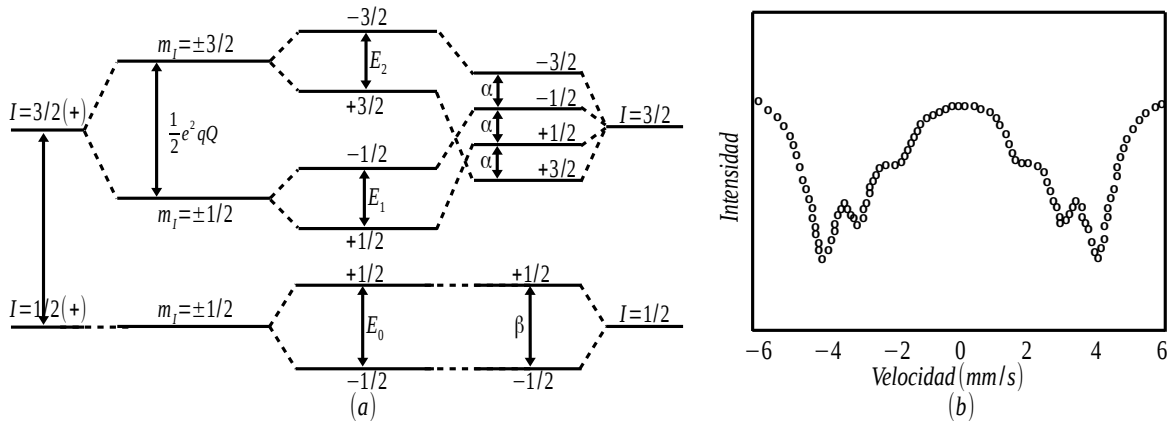


Figura 3.15. (a) Los niveles de energía para el núcleo de ^{119}Sn en campos eléctricos y magnéticos. (b) El espectro Mössbauer en un campo magnético de 60 kOe con ancho de línea de 1 mm/s. Adaptado de la referencia [13].

Condiciones de las medidas de espectroscopía Mössbauer de transmisión

Las medidas de los espectros de las muestras sintetizadas se llevaron a cabo en el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer de la Facultad Ciencias Físicas en la UNMSM. El equipo Mössbauer, como muestra la figura 3.16, empleado en el presente trabajo corresponde a un espectrómetro convencional con un modo de aceleración constante en la geometría de transmisión. Las medidas fueron hechas usando una fuente de ^{57}Co incorporada en una matriz de rodio (Rh). Los valores de corrimiento isomérico están relacionados al $\alpha\text{-Fe}$. El absorbente posee el mismo isótopo Mössbauer que el de la fuente; la concentración y espesor deben ser apropiados para cada aleación [85]. Para materiales que contienen ^{57}Fe se usa espectroscopía Mössbauer que es una técnica de información de laboratorio que caracteriza el orden atómico local y magnético en las muestras [44].

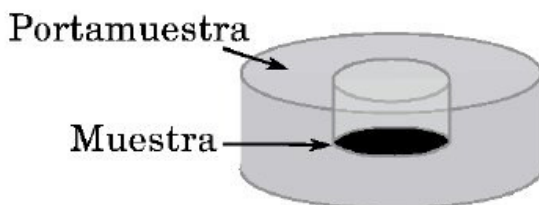


Figura 3.16. Espectrómetro Mössbauer junto con el portamuestras del mismo. Tomado de la referencia [10].

En cuanto a medidas de espectroscopía Mössbauer de ^{119}Sn se usó una fuente de ^{119m}Sn incorporada en una matriz de $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$. Los valores de corrimiento

isomérico están relacionados al SnO_2 . Estas medidas fueron realizadas en el laboratorio Mössbauer del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

3.2.3. Medidas de magnetización

Para estudiar las propiedades magnéticas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ se han hecho estudios de magnetización (M) frente a un campo magnético externo (H) aplicado en condiciones de temperatura ambiente. La medida de magnetización es una técnica que nos permite estudiar las propiedades magnéticas de los materiales basadas en la ley de inducción de Faraday. La muestra es sometida a vibración con una determinada frecuencia de oscilación en dirección perpendicular a un campo magnético uniforme, H , que induce una corriente eléctrica sobre el par de bobinas conductoras cuyos ejes son paralelos a la dirección de vibración de la muestra. Esta corriente genera un voltaje que es proporcional al momento magnético de la muestra en estudio.

Condiciones de medidas de curvas de magnetización

Las medidas de las muestras por la técnica de magnetización se llevaron a cabo en el laboratorio de nanoestructuración de la Facultad de Ciencias en la Universidad Nacional de Ingeniería de Lima - Perú (UNI), usando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM, *vibrating sample magnetometer*) con una sensibilidad de 10^{-6} , capaz de medir momentos magnéticos de 101 *emu* bajo un campo de 2300 Oe. Un disco de Níquel (99.9 %) de 38 mm de diámetro, 120 μm de espesor y 30,7 mg de masa fue usado en la calibración del sistema. En la figura 3.17 se muestra las partes del equipo, donde (a) es un electroimán, las bobinas de detección y varilla de vidrio o de cuarzo, (b) es un transductor electromecánico, (c) un generador de funciones, (d) voltímetro, (e) transductor magnético, (f) amplificador *Lock-in* y (g) es una fuente de corriente.

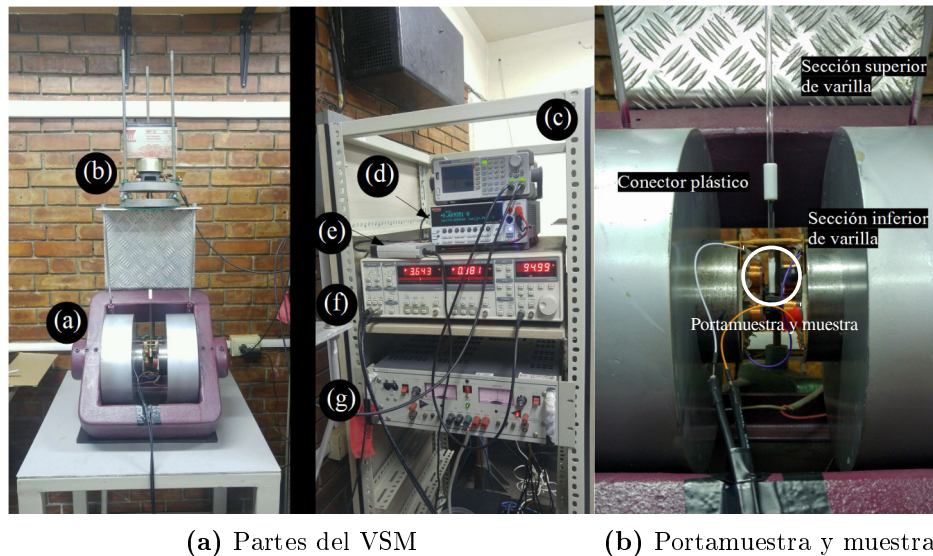


Figura 3.17. Equipo VSM. Tomado de la referencia [14].

Por último, para analizar y estudiar las muestras, los datos obtenidos mediante difracción de rayos X, espectroscopía Mössbauer y magnetización fueron graficados usando los softwares Origin, Grace y Grapher.ipynb (Phyton) y algunas veces se consiguió datos utilizando Fortran. Para obtener los datos de espectroscopía Mössbauer se usó el programa Normos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados de las medidas estructurales y magnéticas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX), de espectroscopía Mössbauer y de magnetización a temperatura ambiente, preparadas con: (a) la técnica de fusión en horno de arco, bajo una atmósfera controlada, recocidos y homogeneizados a una temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 días en atmósfera inerte y con (b) la técnica de aleación mecánica. Así mismo se desarrolla la discusión de los resultados obtenidos en el presente estudio.

4.1. Medidas por difracción de rayos X

A continuación se muestran los resultados obtenidos con la técnica de horno de arco y aleación mecánica y se desarrolla su discusión.

4.1.1. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de horno de arco

En la figura 4.1 se representa los patrones de difracción de rayos X de las muestras de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 preparadas en el horno de arco. Se observa que los difractogramas de las muestras presentan picos con alto grado

de cristalinidad, muy bien definidos, con anchos de línea estrechas, excepto para el $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 7.5$ que tiene menor cristalinidad.

Para aplicar el análisis Rietveld es necesario pre-establecer el número de fases cristalinas presentes en los difractogramas. Por ello, se realizó la identificación de los patrones de difracción de estas muestras utilizando las fichas JCPDFS-PDF en la base de datos ICDD-2007, contenida en el software EVA 13.0.0.3 (ver apéndice C) y luego se desarrolló una simulación de los difractogramas experimentales de las muestras de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 usando el grupo espacial hexagonal $P6_3/mmc$. La simulación ha sido generada a través del programa PowderCell (Software libre) [86], y para aplicar dicho programa se necesitó conocer el número de grupo espacial, el parámetro de red y la ocupación de sitios cristalinos (*Wyckoff*).

Por lo expuesto, a partir de la identificación y simulación de los patrones de difracción se dedujo la presencia de tres fases cristalinas hexagonales: (a) Fe_5Sn_3 [87], (b) $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ y (c) $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$. La figura 4.1 muestra las posiciones de los picos característicos de cada una de las fases. En cada pico visible del difractograma, las marcadas con ■ corresponde a la fase ϵ - $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$, las marcadas con Δ corresponde a la fase ϵ - Fe_5Sn_3 , mientras que las marcadas con \circ corresponde a la fase ϵ - $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$.

En los patrones de difracción de rayos X de las muestras estudiadas se observa principalmente la estructura hexagonal ternaria Fe-Mn-Sn con estructura de tipo DO_{19} . Los compuestos de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 no presentan solo la fase hexagonal ternaria. Los patrones de difracción de rayos X muestran claramente que al aumentar la fracción (en % at.) de Mn, las fases Fe_5Sn_3 y $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ coexisten en los compuestos $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 como se puede observar en las figuras 4.1 (a) y (b). Sin embargo, los patrones de difracción de rayos X de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 no muestran la presencia de la fase Fe_5Sn_3 (ver figuras 4.1 (c), (d) y (e)). Por consiguiente, los patrones de difracción de rayos X de las muestras revelan que los compuestos $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ presentan microestructuras fásicas, que consiste de fases Fe_5Sn_3 (con estructura de tipo B8_2) y fases ternarias Fe-Mn-Sn con DO_{19} de tipo de estructura. Para los compuestos $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 se identificaron dos fases: (a) la fase Fe_5Sn_3 (estructura tipo B8_2) y (b) la fase ternaria Fe-Mn-Sn con estructura de tipo DO_{19} (representada por $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$), ambas con la misma estructura hexagonal ($P6_3/mmc$, 194); mientras que, para los compuestos de $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 se identifica solo una fase ternaria Fe-Mn-Sn, con DO_{19} de tipo de estructura (representada por

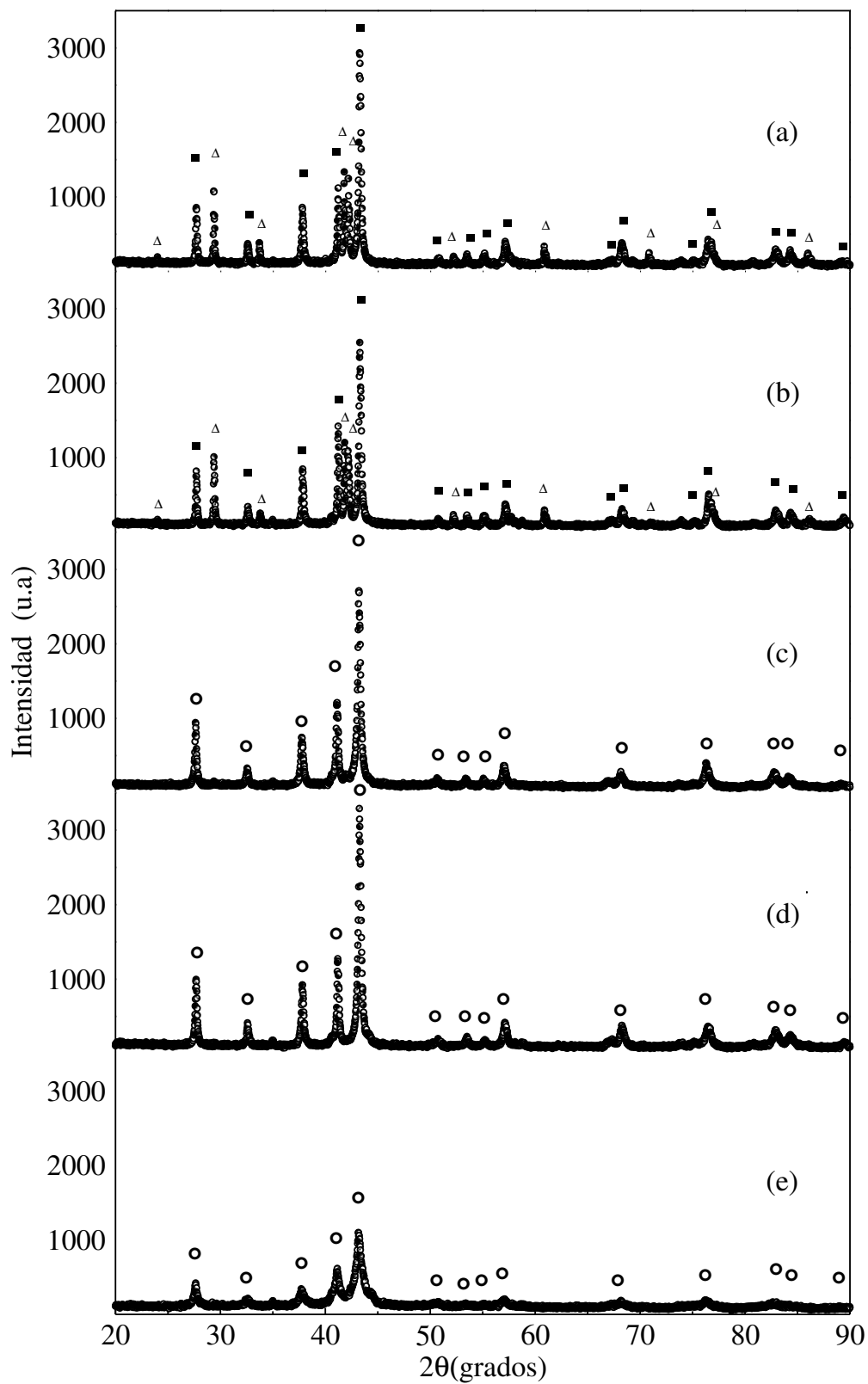


Figura 4.1. Padrones de difracción de rayos X de las muestras con: (a) $x = -1,25$, (b) $x = 0$, (c) $x = 2,5$, (d) $x = 5$ y (e) $x = 7,5$. La representación de las fases es del siguiente modo: $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$ (■), $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Sn}_3$ (△) y $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$ (○).

(Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn)), de estructura hexagonal (P6₃/mmc, 194).

Para las muestras con $x = -1.25$ y 0.0 el refinamiento Rietveld de los difractogramas nos confirma la presencia de las fases ε -(Fe/Mn)₃Sn y ε -Fe₅Sn₃; y en el caso de las muestras con $x = 2.5$, 5.0 y 7.5 confirma la existencia de una sola fase, ε -(Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn). Así mismo, el arreglo de los átomos es confirmado mediante la espectroscopía Mössbauer de ⁵⁷Fe y ¹¹⁹Sn.

No se observó la presencia de la fase Fe₂MnSn con el tipo de estructura L2₁ en ninguna de las 5 aleaciones que fueron preparadas y estudiadas. En particular, en la aleación Fe₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x} con $x = 0.0$ existen dos fases (Fe/Mn)₃Sn y Fe₅Sn₃ con el porcentaje de participación respectiva de cada fase, cuyos valores fueron obtenidos realizando el refinamiento Rietveld.

Refinamiento Rietveld para la identificación de las fases (Fe/Mn)₃Sn, (Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn) y Fe₅Sn₃

Los datos de las muestras preparadas en el presente estudio fueron analizados usando el software FullProf (herramienta de difracción en polvo) [88]. Para llevar a cabo el refinamiento Rietveld de las fases (Fe/Mn)₃Sn, (Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn) y Fe₅Sn₃ se usó la función *Pseudo-Voigt* (P-V). Se debe observar que el refinamiento fue realizado mediante un proceso iterativo hasta alcanzar una condición de convergencia entre los valores de las intensidades experimentales y del modelo teórico.

Las estructuras cristalinas se determinaron a partir de los siguientes parámetros estructurales: (a) los parámetros de celda unitaria, (b) los números de fases presentes en la muestra, (c) el grupo espacial, (d) el factor de ocupación, (e) los sitios de *Wyckoff* y (f) las coordenadas o posiciones atómicas para cada elemento. Estos parámetros son factores importantes a considerar para llevar a cabo el refinamiento Rietveld. Así mismo, para obtener estos parámetros es necesario contar con una base de datos que nos permita la identificación de los patrones de difracción.

La información de la fase Fe₃Sn con estructura DO₁₉ (ver apéndice D) sirve de base para la construcción de las fases ternarias (Fe/Mn)₃Sn y (Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn), que poseen la misma estructura del Fe₃Sn.

Para el refinamiento se necesita conocer el factor de ocupación OCC de cada

elemento (número de moles de átomos presentes en un compuesto). Para las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 a la fase con estructura de tipo DO_{19} se le considera como $\text{Fe}_{2 \times 50/25}\text{Mn}_{2 \times (25+x)/25}\text{Sn}_{2 \times (25-x)/25}$ debido a los sitios 6h y 2c (6 átomos en sus respectivas coordenadas cartesianas y 2 átomos en las otras coordenadas cartesianas de la celda unitaria). La máxima multiplicidad para el grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ es 24 y este valor puede ser obtenido usando las Tablas Internacionales de Cristalografía [89]; en este caso, el OCC está dado por la siguiente relación:

$$\text{OCC} = \frac{\text{Ocupancia química por la multiplicidad del sitio del átomo X del sistema } \text{Fe}_{2 \times 50/25}\text{Mn}_{2 \times (25+x)/25}\text{Sn}_{2 \times (25-x)/25}}{24}, \quad (4.1.1)$$

donde X = Fe, Mn o Sn en sitios correspondientes.

Análogamente, se obtuvieron los OCC para las fases Fe_5Sn_3 y $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$. En cada muestra se respeta la proporcionalidad de 3:1 para las fases hexagonales de tipo DO_{19} y la proporcionalidad de 5:3 para la fase hexagonal de tipo B8_2 , teniendo en cuenta la concentración nominal de los átomos.

A continuación se describe, explica y analiza los refinamientos Rietveld de las aleaciones para los siguientes casos: (a) $x = -1.25$, (b) $x = 0.0$, (c) $x = 2.5$, (d) $x = 5.0$ y (e) $x = 7.5$.

Caso (a): $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$

Los difractogramas de rayos X de este sistema muestran dos fases, $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ y Fe_5Sn_3 , ambas con la misma estructura cristalina hexagonal (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$). En la fase hexagonal de tipo DO_{19} los átomos de Fe y Mn comparten el sitio de *Wyckoff* 6h; mientras que los átomos de Sn ocupan el sitio de *Wyckoff* 2c.

Según Giefer [1] para la fase Fe_5Sn_3 se asume que el sitio de *Wyckoff* 2a (0,0,0) está completamente ocupado por Fe; pero solo los 2/3 del sitio de *Wyckoff* 2d (1/3,2/3,3/4) está ocupado por átomos de Fe. Los átomos de Sn ocupan el sitio de *Wyckoff* 2c (1/3,2/3,1/4). Teniendo en cuenta este dato se debe utilizar los valores adecuados para el factor de ocupación de tal modo que se mantenga la proporcionalidad.

Por lo tanto, al contar con todos los factores de ocupación necesarios mostrados en las tablas 4.1 y 4.2 se procedió a realizar el refinamiento Rietveld.

Tabla 4.1. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Fe	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.16204
Mn	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.08796
Sn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.07989

Tabla 4.2. Posiciones de los átomos de la fase Fe_5Sn_3 en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
FeI	2a	0.00000	0.00000	0.00000	0.25058
FeII	2d	0.33333	0.66667	0.75000	0.16608
Sn	2c	0.33333	0.66667	0.25000	0.24119

Los factores de ocupación (OCC) son refinados cuidadosamente, pero considerando la proporcionalidad de los porcentajes atómicos.

Así mismo, la posición atómica $(x, 2x, 1/4)$ del Fe y Mn fue refinada, excepto la posición atómica del Sn, $(1/3, 2/3, 1/4)$.

Caso (b): $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 0.0$

En este sistema, el difractograma de rayos X muestra dos fases, $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ y Fe_5Sn_3 , ambas con la misma estructura cristalina hexagonal (espacio grupal $P6_3/mmc$). En la fase hexagonal de tipo DO_{19} los átomos de Fe y Mn también comparten el sitio de *Wyckoff* 6h; mientras que los átomos de Sn ocupan el sitio de *Wyckoff* 2c.

Según Gieffer [1], en la fase Fe_5Sn_3 se debe tener en cuenta que el sitio de *Wyckoff* 2a $(0,0,0)$ está completamente ocupado por Fe; pero solo los $2/3$ del sitio de *Wyckoff* 2d $(1/3, 2/3, 3/4)$ está ocupado por átomos de Fe. Los átomos de Sn ocupan el sitio de *Wyckoff* 2c $(1/3, 2/3, 1/4)$. Teniendo en cuenta estos datos se usan valores adecuados para el factor de ocupación; de tal manera que se mantenga la proporcionalidad de sus concentraciones. Por lo tanto, al contar con todos los factores de ocupación necesarios

mostrados en las tablas 4.3 y 4.4 se procedió a realizar el refinamiento Rietveld.

Tabla 4.3. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Fe	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.16176
Mn	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.08824
Sn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.08149

Tabla 4.4. Posiciones de los átomos de la fase Fe_5Sn_3 en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
FeI	2a	0.00000	0.00000	0.00000	0.27778
FeII	2d	0.33333	0.66667	0.75000	0.13889
Sn	2c	0.33333	0.66667	0.25000	0.25000

Por otro lado, la posición atómica $(x, 2x, 1/4)$ del Fe y Mn fue refinada, excepto la posición atómica $(1/3, 2/3, 1/4)$ del Sn.

Por lo expuesto, el refinamiento Rietveld realizado a los sistemas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 confirma la presencia de dos fases $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ y Fe_5Sn_3 , con proporciones de fases de 93 % y 7 % para $x = -1.25$; mientras que para las muestras con $x = 0.0$ las proporciones de fases son de 92 % y 8 %, respectivamente. En la figura 4.2 se observa el refinamiento de los difractogramas de las muestras $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 , para los cuales el parámetro de ajuste, chi-cuadrado χ^2 , es aproximadamente igual a 1.7. La diferencia entre los valores experimentales y la curva calculada son mostradas en la parte inferior de cada patrón de difracción.

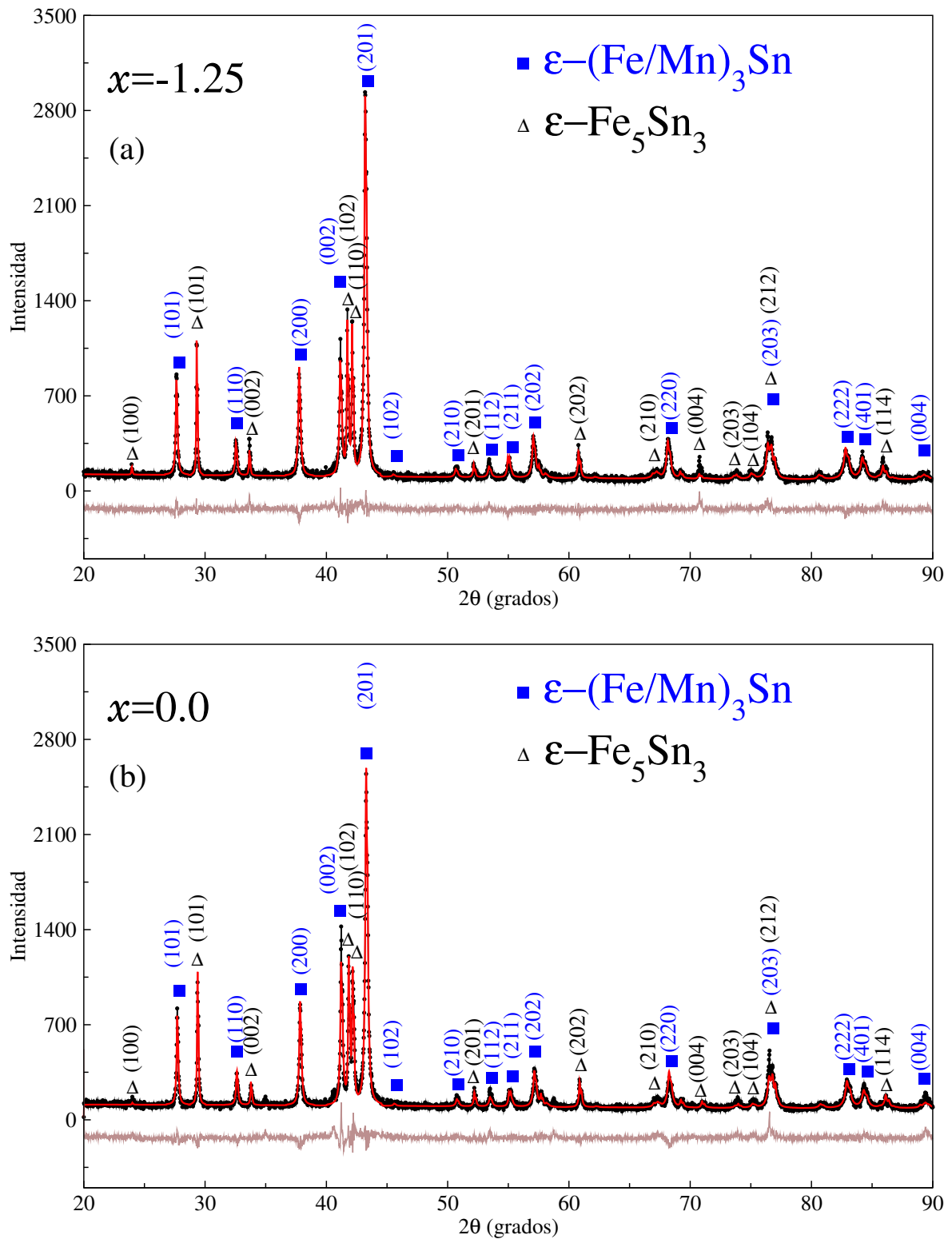


Figura 4.2. Patrones de difracción de rayos X (curvas de color rojo) obtenidos por refinamiento Rietveld de los patrones experimentales (puntos de color negro) para las muestras con: (a) $x = -1,25$ y (b) $x = 0$. El modelo usado, en ambos casos, fue el estructural (método Rietveld).

Caso (c): $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5$

En este sistema los difractogramas muestran una fase pura, con estructura cristalina hexagonal de tipo DO_{19} (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$). En esta fase los átomos de Fe y Mn (en mayor proporción) comparten el sitio de *Wyckoff* 6h; mientras que, los átomos de Sn ocupan el sitio de *Wyckoff* 2c. Para este sistema en la simulación se consideró que la proporción de exceso de Mn ocupa sitios vacíos de Sn, y que el 1 de % at. de Fe está en la posición atómica de Sn, o sea se cumple $0.9\text{Sn}+0.04\text{Fe}+0.06\text{Mn}$ en el sitio (2c) de Sn, propuesta bajo información del trabajo realizado por Passamani [44]. Esta propuesta está confirmada por ajustes Mössbauer. Teniendo en cuenta esta información se usan valores adecuados para el factor de ocupación, de tal manera que se mantenga la proporcionalidad de la composición química de la aleación. Por ello, al contar con todos los factores de ocupación necesarios mostradas en la tabla 4.5 se procedió a realizar el refinamiento.

Tabla 4.5. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Fe	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.16333
Mn	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.08667
Sn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.07500
Fe	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.00333
Mn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.00500

Sin embargo, las coordenadas o posiciones atómicas siempre son refinadas, excepto la posición $(1/3, 2/3, 1/4)$. Así mismo, la posición atómica $(x, 2x, 1/4)$ del Fe y Mn en (6h) se refina.

Caso (d): $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 5.0$

En este sistema el difractograma de rayos X muestra una fase pura con estructura cristalina hexagonal de tipo DO_{19} (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$). Para esta fase, los átomos de Fe y Mn (en mayor proporción) comparten el sitio de *Wyckoff* 6h del grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$; mientras que, los átomos de Sn ocupan el sitio de *Wyckoff* 2c. También para

este sistema, similarmente a la muestra con $x = 2.5$ en la simulación se consideró que la proporción de exceso de Mn ocupan los sitios vacíos de Sn, y que el 1 de % at. de Fe está en la posición atómica de Sn, o sea cumple que $0.8\text{Sn}+0.04\text{Fe}+0.16\text{Mn}$ en el sitio (2c) de Sn. Esta propuesta está confirmada por los ajustes Mössbauer. Considerando esta información se introducen valores adecuados para el factor de ocupación, de tal manera se mantenga la proporcionalidad de composición química de la aleación. Por esta razón, al contar con todos los factores de ocupación necesarios mostradas en la tabla 4.6 se procedió a realizar el refinamiento.

Tabla 4.6. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, usados para el refinamiento.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Fe	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.16333
Mn	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.08667
Sn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.06667
Fe	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.00333
Mn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.01333

De este modo, las coordenadas o posiciones atómicas siempre son refinadas, excepto la posición $(1/3, 2/3, 1/4)$. Así mismo, la posición atómica $(x, 2x, 1/4)$ del Fe y Mn en (6h) se refina.

Tabla 4.7. Posiciones de los átomos de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$ en la celda unitaria y los OCC de cada elemento, listos para el refinamiento.

Átomo	Sitio	X	Y	Z	OCC
Fe	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.16333
Mn	6h	0.8440	0.6880	0.25	0.08667
Sn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.05833
Fe	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.00333
Mn	2c	0.3333	0.6667	0.25	0.02167

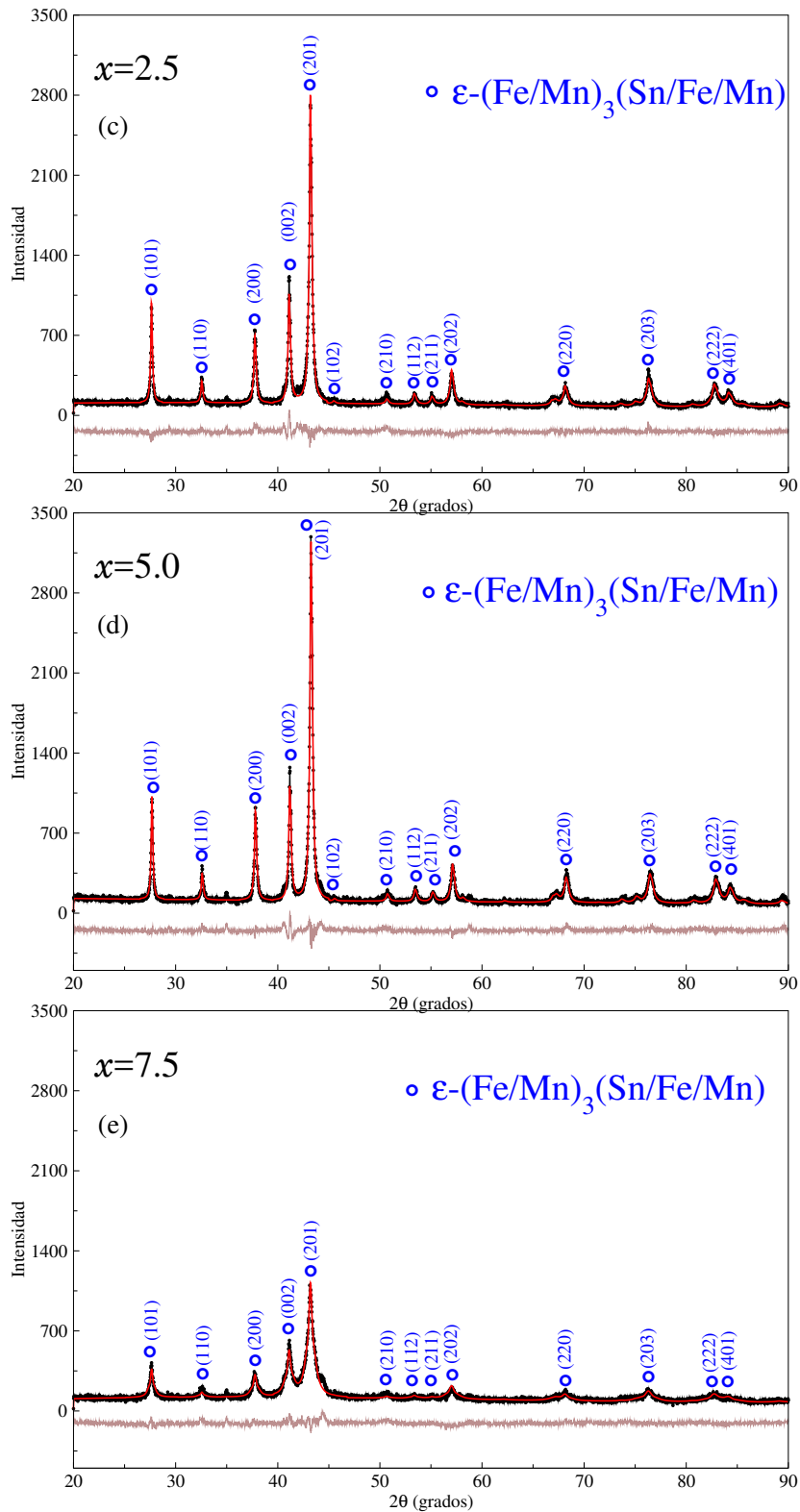


Figura 4.3. Patrones de difracción de rayos X (curvas de color rojo) obtenidos por refinamiento Rietveld de los patrones experimentales (puntos de color negro) de las muestras con: (c) $x=2.5$, (d) $x=5.0$ y (e) $x=7.5$. El modelo usado, en ambos casos, fue el estructural (método Rietveld).

Caso (e): $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 7.5$

En este sistema, el refinamiento Rietveld del difractograma de rayos X muestra una fase pura, con estructura cristalina hexagonal de tipo DO_{19} (espacio grupal $\text{P6}_3/\text{mmc}$). En esta fase, los átomos de Fe y Mn (en mayor proporción) comparten el sitio de *Wyckoff* 6h; mientras que, los átomos de Sn ocupan el sitio de *Wyckoff* 2c. Para este sistema, igualmente que para los anteriores sistemas con $x = 2.5$ y 5.0 en la simulación se consideró que la proporción de exceso de Mn ocupan sitios vacíos de Sn, y que el 1 de % at. de Fe está en la posición atómica de Sn, o sea se cumple que $0.7\text{Sn}+0.04\text{Fe}+0.26\text{Mn}$ en el sitio (2c) de Sn. Esta propuesta está confirmada por los ajustes Mössbauer.

Por lo tanto, al contar con todos los factores de ocupación necesarios mostradas en la tabla 4.7 se procedió a realizar el refinamiento.

Por otro lado, la posición atómica $(x, 2x, 1/4)$ de la mayor parte de Fe y Mn se refinó, excepto la posición atómica $(1/3, 2/3, 1/4)$ de la menor parte de Fe y Mn y de Sn, que no tuvo sentido refinarlo.

Por lo tanto, el refinamiento Rietveld realizado a los sistemas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 confirma la presencia de una única fase, con una contribución al 100 %. En la figura 4.3 se observa el refinamiento de los difractogramas de las muestras $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 respectivamente; para los cuales el parámetro de ajuste, chi-cuadrado χ^2 , es aproximadamente igual a 1,5. La diferencia entre los valores experimentales y la curva calculada son mostradas en la parte inferior de cada patrón de difracción. Los valores del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5$ son plasmados en el archivo *.PCR que se encuentra en el apéndice B. La concordancia en los estudios de difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer tanto para el ^{57}Fe y el ^{119}Sn avalan la propuesta hecha en el ordenamiento de los elementos en ciertas posiciones cristalográficas de la estructura hexagonal.

Los criterios de ajuste durante el refinamiento y los datos cristalográficos obtenidos están mostrados en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Los parámetros estructurales de las fases ε -(Fe/Mn)₃Sn, ε -(Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn) y Fe₅Sn₃ determinados por refinamiento.

x	Fase	G.E.	Átomo	Sitio	x	y	z	O_{cp}	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\langle D \rangle$ (nm)	$(\varepsilon^2)^{1/2}$ $\times 10^3$	x_f (%)	G.O.F.
-1.25	(Fe/Mn) ₃ Sn	P6 ₃ /mmc	Fe	6h	0.84	0.68	0.25	0.65	5.50(4)	5.50(4)	4.29(5)	62(8)	1.548	93	1.63
			Mn	6h	0.84	0.68	0.25	0.35	5.50(4)	5.50(4)	4.29(5)	62(8)	1.548		
			Sn	2c	0.333	0.667	0.25	0.96	5.50(4)	5.50(4)	4.29(5)	62(8)	1.548		
0.0	Fe ₅ Sn ₃	P6 ₃ /mmc	FeI	2a	0.0	0.0	0.0	1	4.29(5)	4.29(5)	5.32(3)	146(8)	0.689	7	1.87
			FeII	2d	0.333	0.667	0.75	0.66	4.29(5)	4.29(5)	5.32(3)	146(8)	0.689		
			Sn	2c	0.333	0.667	0.75	0.96	4.29(5)	4.29(5)	5.32(3)	146(8)	0.689		
2.5	(Fe/Mn) ₃ (Sn/Fe/Mn)	P6 ₃ /mmc	Fe	6h	0.84	0.68	0.25	0.66	5.50(3)	5.50(3)	4.38(4)	69(8)	1.619	100	1.57
			Mn	6h	0.84	0.68	0.25	0.34	5.50(3)	5.50(3)	4.38(4)	69(8)	1.619		
			Sn	2c	0.333	0.667	0.25	0.9	5.50(3)	5.50(3)	4.38(4)	69(8)	1.619		
5.0	(Fe/Mn) ₃ (Sn/Fe/Mn)	P6 ₃ /mmc	Fe	2c	0.333	0.667	0.25	0.02	5.50(5)	5.50(5)	4.39(2)	48(8)	2.417	100	1.63
			Mn	2c	0.333	0.667	0.25	0.08	5.50(5)	5.50(5)	4.39(2)	48(8)	2.417		
			Sn	2c	0.333	0.667	0.25	0.08	5.50(5)	5.50(5)	4.39(2)	48(8)	2.417		
7.5	(Fe/Mn) ₃ (Sn/Fe/Mn)	P6 ₃ /mmc	Fe	6h	0.84	0.68	0.25	0.66	5.50(4)	5.50(4)	4.38(3)	50(8)	2.489	100	1.61
			Mn	6h	0.84	0.68	0.25	0.34	5.50(4)	5.50(4)	4.38(3)	50(8)	2.489		
			Sn	2c	0.333	0.667	0.25	0.7	5.50(4)	5.50(4)	4.38(3)	50(8)	2.489		

Nota. Los parámetros estructurales de las fases mixtas hexagonal ($c/a=0.79$) y hexagonal ($c/a=1.24$) y de la sola fase hexagonal ($c/a=0.79$) para cada aleación Fe₅₀Mn_{25+x}Sn_{25-x} fueron obtenidos a partir del refinamiento Rietveld. Estos parámetros son: Grupo espacial (G.E.), tamaño de grano ($\langle D \rangle$), microtensión interna $(\varepsilon^2)^{1/2}$, las posiciones atómicas, ocupancia (O_{cp}), parámetros de red, porcentaje de participación de cada fase (x_f) y calidad de ajuste (G.O.F.).

4.1.2. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de aleación mecánica

En esta sección, con fines prácticos, se muestra solamente las medidas experimentales. La figura 4.4 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 preparadas en un molino mecánico con una duración desde 0 h hasta 12 h. Los difractogramas a diferentes tiempos de molienda verificando en forma vertical cada aleación en la figura 4.4 muestran intensidades diferentes, intensidades altas y bajas y a su vez se tiene un mayor ancho a media altura de los picos de difracción. Analizando cada uno de estos difractogramas se observa que los picos diferentes indican probablemente la formación de nuevas fases, y los picos altos y bajos con mayor ancho a media altura indican la reducción de los tamaños de grano de las aleaciones.

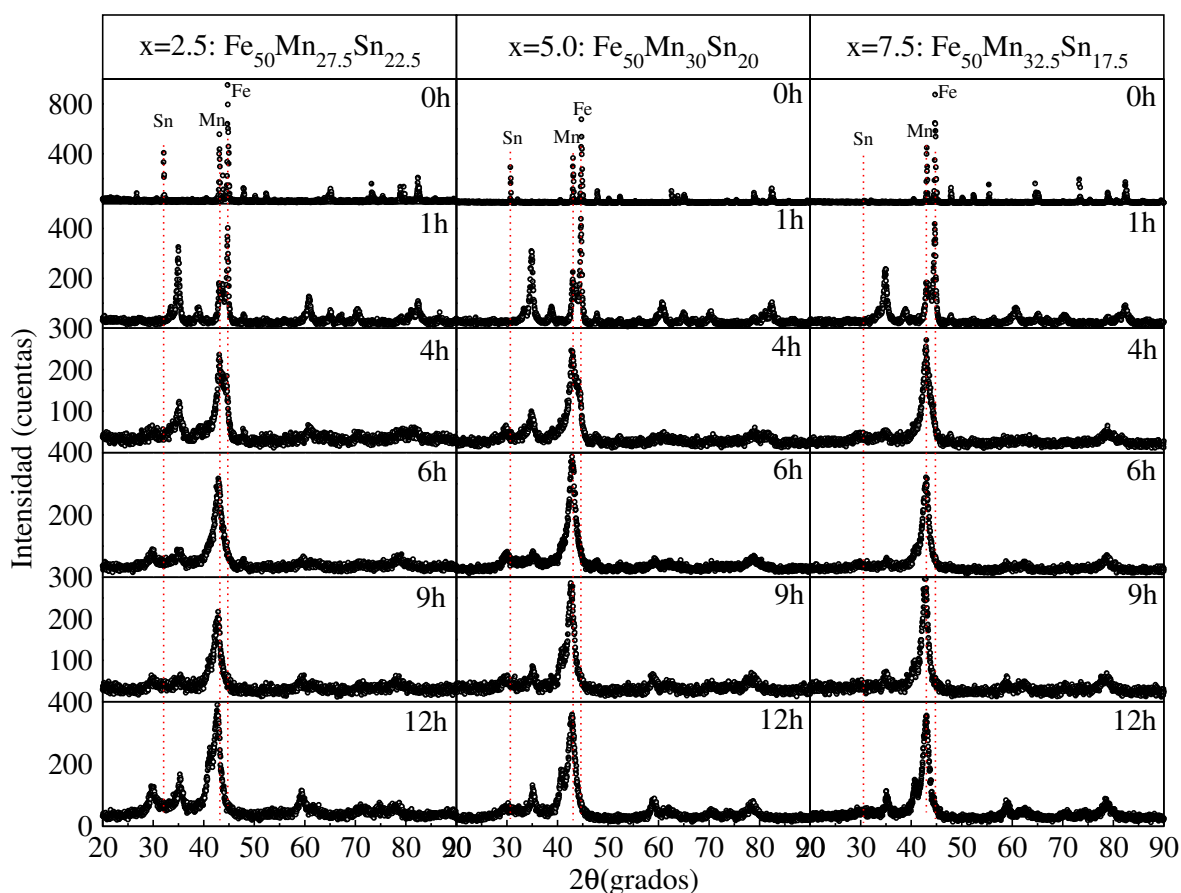


Figura 4.4. Difractogramas de la primera ($x = 2.5$), segunda ($x = 5.0$) y tercera ($x = 7.5$) aleación obtenidas a: 1, 4, 6, 9 y 12 horas de molienda.

De la figura 4.4, a partir de una hora de molienda, se puede notar la presencia de fases probablemente unaria, binaria o ternaria; pero se observa que a más tiempo de molienda se forman otras fases, respectivamente.

Los difractogramas de la figura 4.4 nos indican que a medida que aumenta el tiempo de molienda no se logra verificar la reducción del tamaño de grano de una fase específica, en las aleaciones con $x = 2.5$ y 7.5 ; pero si para la aleación con $x = 5.0$ verificado por el valor de los tamaños de grano. Los valores del tamaño de grano promedio, $\langle D \rangle$, para cada aleación, mostrada en la tabla 4.9, han sido obtenidos a partir de la fórmula de Scherrer.

Tabla 4.9. Tamaños de grano promedio para cada aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5$, 5.0 y 7.5 (Aleación mecánica obtenidas a: 6h, 9h y 12h)

x	Tiempo de molienda t [h]	Tamaño de grano promedio $\langle D \rangle$ [nm]
2.5	6	3.97(7)
	9	4.13(5)
	12	3.43(9)
5.0	6	4.51(8)
	9	4.21(6)
	12	3.4(7)
7.5	6	4.85(5)
	9	5.16(6)
	12	4.59(9)

Para saber si está presente o no la fase Heusler, se ha simulado su difractograma utilizando el software libre llamado Power Cell [62]. Para ello, se debe conocer la posición de *Wyckoff* del grupo espacial y los parámetros de red (estos pueden ser arrastrados en una pequeña cantidad con la finalidad de que coincidan casi perfectamente las posiciones de los picos principales). Una vez simulada y mostrada la fase Heusler gráficamente en la figura 4.5, lo que se hace es comparar los difractogramas de la fase Heusler simulada con los demás difractogramas de cada aleación [62], [8]. Luego al identificar las posiciones principales de los picos del difractograma $L2_1$ se verifica que no hay picos de las muestras que coincidan con los picos de la fase Heusler, lo cual significa que en todas las aleaciones no están presentes la fase Heusler.

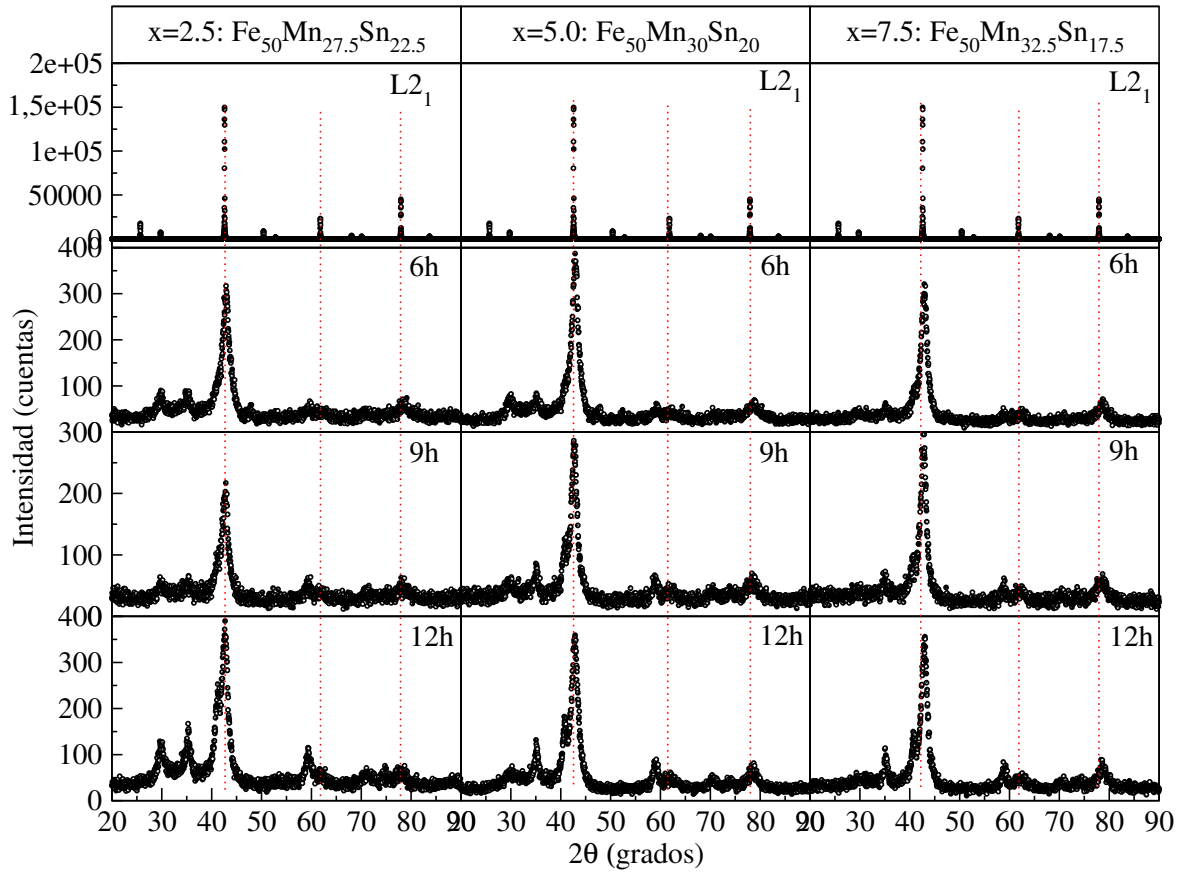


Figura 4.5. Difractogramas del $L2_1$ y de los sistemas $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ donde $x = 2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica obtenidas a: 6, 9 y 12h).

La figura 4.6 muestra los patrones de difracción de rayos X de las muestras $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 preparadas en el horno de arco y molino mecánico. Se observa claramente que los difractogramas preparados mediante molienda mecánica no coinciden con el difractograma preparado mediante horno de arco en cada aleación, lo que significa que las aleaciones preparadas mediante molienda mecánica poseen otras fases. Por otro lado, las muestras preparadas mediante horno de arco presentan un mayor grado de cristalinidad que las muestras preparadas por molienda mecánica.

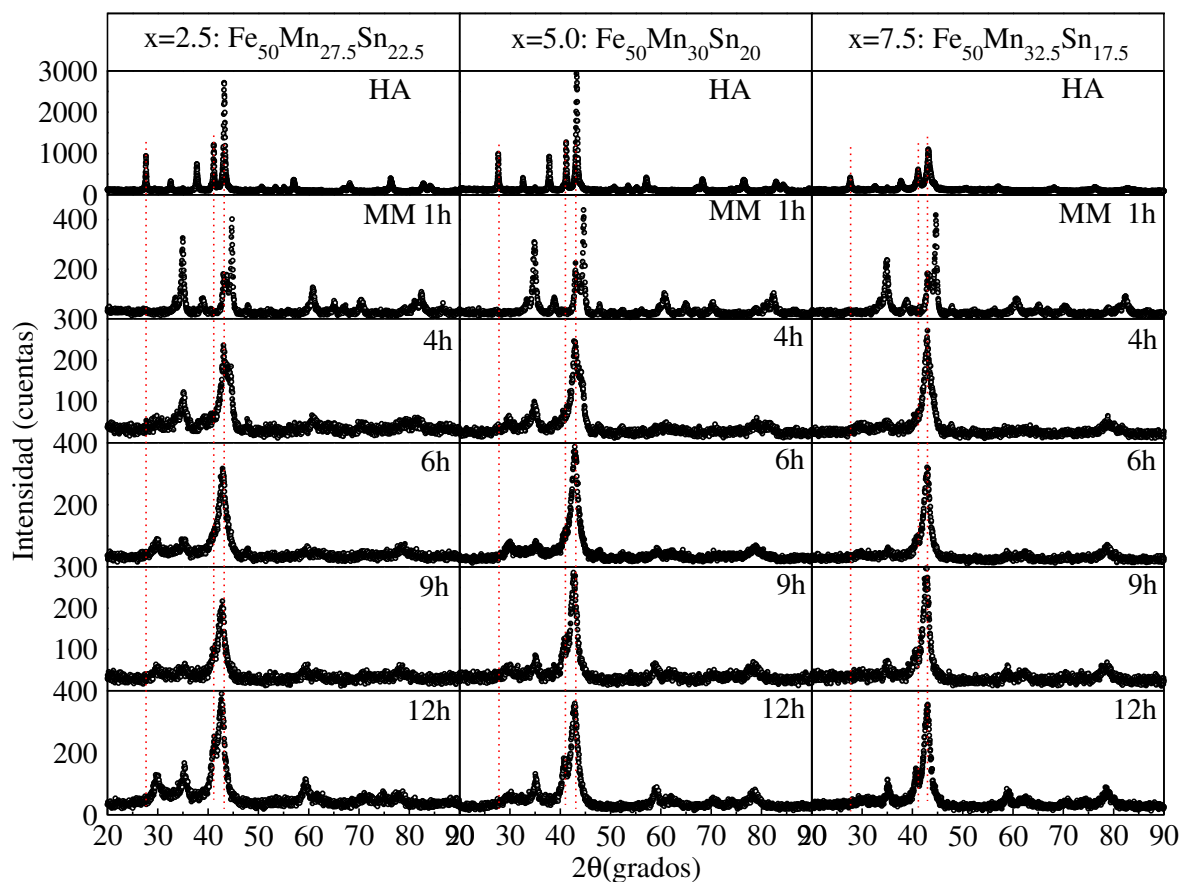


Figura 4.6. Difractogramas de los sistemas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x = 2.5, 5$ y 7.5 (Preparados con horno de arco y molienda mecánica).

4.2. Medidas Mössbauer

A continuación se muestran los resultados obtenidos con la técnica de horno de arco y aleación mecánica.

4.2.1. Espectros de muestras preparadas con la técnica de horno de arco

La figura 4.7 muestra los espectros Mössbauer de ^{57}Fe para las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 medidos a temperatura ambiente (300 K). En general, los espectros Mössbauer analizados muestran, en cada uno de

ellos, un patrón de sub-espectros de seis líneas relativamente anchas debido a la interacción Zeeman [interacción entre el momento magnético nuclear (μ) y el campo magnético hiperfino (B_{hf}) en el núcleo producido por los electrones s polarizados y los $3d$ no apareados, que determinan el momento magnético electrónico de los átomos]. El ensanchamiento de las líneas de los espectros Mössbauer indica que los átomos de Fe se encuentran ordenados magnéticamente, pero hay una distribución de sitios de Fe no-equivalentes magnéticamente. Estos sub-espectros fueron ajustados con una distribución de 40 campos magnéticos hiperfinos. A fin de resolver las asimetrías de los espectros se asumió una correlación lineal entre el B_{hf} y el corrimiento isomérico (δ) de los 40 sub-espectros.

Los espectros Mössbauer fueron analizados usando el programa NORMOS de la versión *distribution* [90]. Por un lado, los espectros de las muestras con $x = -1.25$ y 0.0 fueron ajustados usando una distribución de campos magnéticos hiperfinos (88 %) y tres sextetos (12 %). Por otro lado, los espectros con $x = 2.5$, 5.0 y 7.5 fueron ajustados con dos componentes: una distribución de campos magnéticos hiperfinos (73 %) y un singlete (27 %).

En las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 la distribución de campos magnéticos hiperfinos es atribuida a la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$, mientras que las tres componentes están atribuidas a la fase Fe_5Sn_3 . Para dicha distribución utilizamos un bloque de 40 sextetos. En la figura 4.7 se observa las probabilidades del B_{hf} , denotadas como $P(B_{\text{hf}})$. La distribución de campos magnéticos hiperfinos correspondientes a la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ se puede atribuir a la distribución de los átomos de Fe en los sitios 6h de la estructura DO_{19} , [44]. Los tres sextetos corresponden a la fase Fe_5Sn_3 , con campos magnéticos hiperfinos de 20.8, 20 y 24 T que están de acuerdo con los valores obtenidos por Trumphy [40]. Esto es debido a que en esta fase hay dos sitios diferentes de Fe; pero hay un sitio de Fe que tiene diferentes primeros vecinos. Con respecto a la contribución de la fase $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$, la probabilidad $P(B_{\text{hf}})$ muestra un pico sobresaliente alrededor del campo magnético hiperfino de 22 T. Este valor del B_{hf} (22 T) se mantiene al aumentar la concentración de Mn en las aleaciones con $x = -1.25$ y 0.0 lo cual refleja la no variación de los entornos de los sitios de Fe en esta fase.

Los ajustes Rietveld de los patrones de rayos X de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5$, 5.0 y 7.5 muestran una fase ε - $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$. Esta información es usada para el ajuste de los espectros Mössbauer. Los subespectros que se describen, son atribuidos a esta fase. Los espectros fueron ajustados con dos subespectros: (a) con una distribución de campos magnéticos hiperfinos y (b) con un singlete ancho.

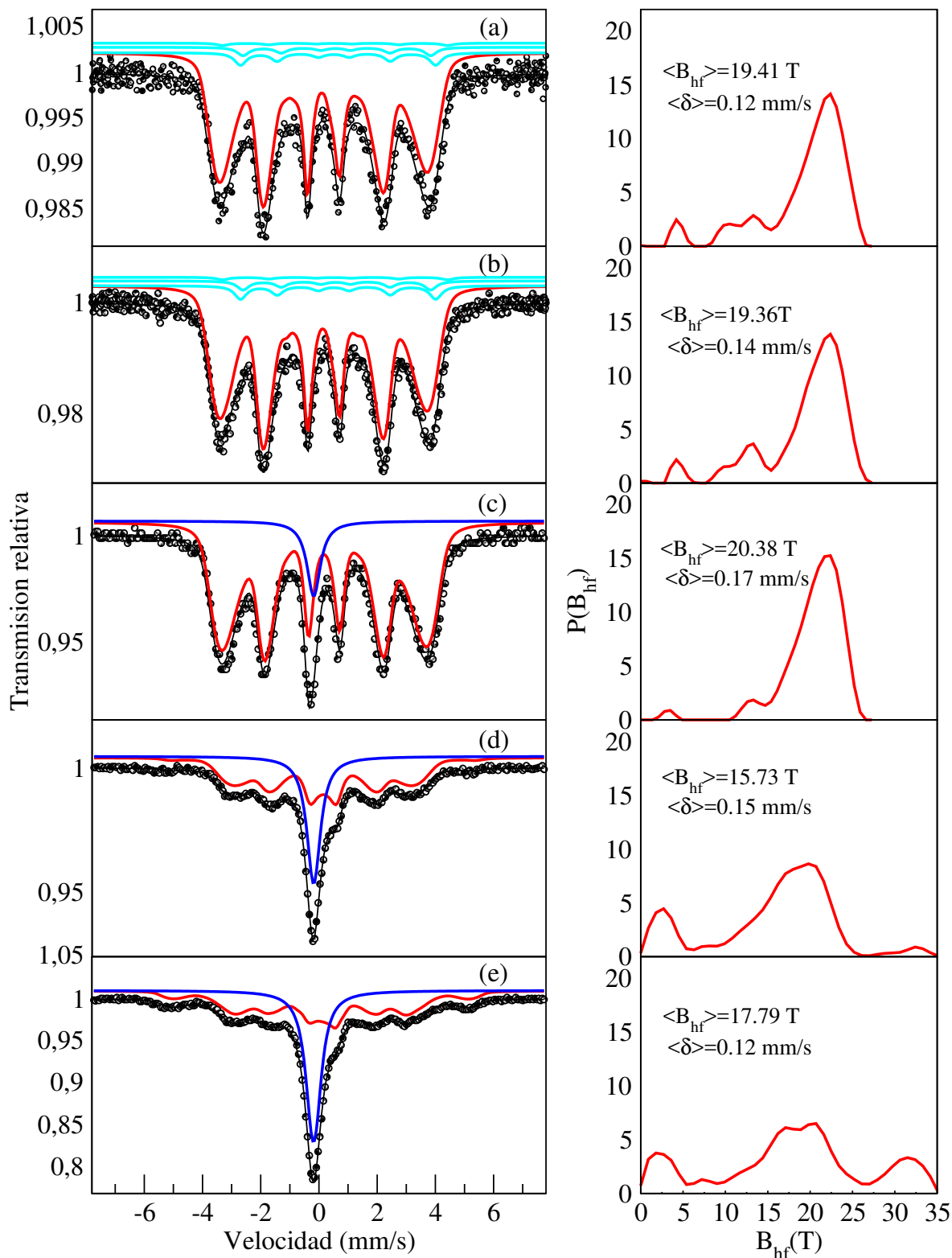


Figura 4.7. Espectros Mössbauer de ^{57}Fe (curvas de color negro) obtenidos por ajuste Mössbauer a partir de los espectros experimentales (curvas sólidas) de las muestras con: (a) $x = -1.25$, (b) $x = 0.0$, (c) $x = 2.5$, (d) $x = 5.0$ y (e) $x = 7.5$. A la derecha de cada espectro se encuentra la probabilidad del B_{hf} .

El subespectro singlete es atribuido a los átomos de Fe en un estado paramagnético, compartiendo con los átomos de Sn y Mn los sitios 2c de la estructura DO₁₉ [44]. La distribución de campos magnéticos hiperfinos $P(B_{hf})$ es asociada a los átomos de Fe compartiendo con los átomos de Mn (sitios de red 6h de la estructura DO₁₉).

En los espectros Mössbauer de las aleaciones $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ con $x = 5.0$ y 7.5 se observa el traslado ligero de los picos centrales en la probabilidad $P(B_{hf})$ hacia valores menores.

En todos los compuestos $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ al disminuir la concentración de Sn se observa una disminución del campo hiperfino magnético promedio $\langle B_{hf} \rangle$ reflejando una destrucción de las vías de intercambio magnético [7].

Tabla 4.10. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las aleaciones $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ a 300 K, obtenidos de los ajustes del espectro Mössbauer de ^{57}Fe .

x	CEM	$\langle B_{hf} \rangle$ [T]	B_{hf} [T]	$\langle \delta \rangle$ [mm/s]	δ [mm/s]	2ε [mm/s]	Γ [mm/s]	A [%]
-1.25	DCMH	19.5(2)	-	0.23(1)	-	-	0.3(1)	85(2)
	Sexteto 1	-	20.8(1)	-	0.71(1)	0.09(5)	0.5(1)	8(2)
	Sexteto 2	-	18.7(3)	-	0.71(1)	-0.02(6)	0.5(1)	5(2)
	Sexteto 3	-	24.7(1)	-	0.61(3)	-0.02(6)	0.5(2)	2(2)
0.0	DCMH	19.4(2)	-	0.25(3)	-	-	0.3(1)	91(2)
	Sexteto 1	-	20.8(1)	-	0.71(1)	0.09(5)	0.5(1)	5(2)
	Sexteto 2	-	18.7(3)	-	0.71(1)	-0.02(6)	0.5(1)	3(2)
	Sexteto 3	-	24.7(1)	-	0.61(3)	-0.02(6)	0.5(2)	1(2)
2.5	DCMH	20(2)	-	0.27(3)	-	-	0.3(1)	94(2)
	Singlete	-	-	-	-0.07(1)	-	0.4(1)	6(2)
5.0	DCMH	15.6(3)	-	0.25(3)	-	-	0.3(1)	69(2)
	Singlete	-	-	-	-0.07(1)	-	0.5(1)	31(2)
7.5	DCMH	17.8(2)	-	0.34(3)	-	-	0.3(2)	57(2)
	Singlete	-	-	-	-0.07(1)	-	0.6(2)	43(2)

Nota. Componente espectral Mössbauer (CEM), campo magnético hiperfino promedio ($\langle B_{hf} \rangle$), campo magnético hiperfino (B_{hf}), corrimiento isomérico promedio ($\langle \delta \rangle$), corrimiento isomérico (δ), corrimiento cuadrupolar (2ε), ancho de línea (Γ), área relativa (A) y distribución de campos magnético hiperfino (DCMH).

En la fase ε -(Fe/Mn)₃Sn de $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 los átomos de Mn con los átomos de Fe comparten los sitios 6h aleatoriamente y el Sn retiene las posiciones regulares. En la fase ε -(Fe/Mn)₃(Sn/Fe/Mn) de $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 el exceso de Mn y un porcentaje mínimo de átomos de Fe reemplazan los

sitios vacíos de Sn. Los resultados de los parámetros hiperfinos encontrados a través de los ajustes Mössbauer de ^{57}Fe se muestran en la tabla 4.10.

La figura 4.8 muestra los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{x+25}\text{Sn}_{x-25}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 medidas a temperatura ambiente. En general, los espectros Mössbauer de Sn, para cada una de las aleaciones estudiadas, muestran una distribución de sitios entre -10 mm/s y $+12$ mm/s; lo cual es un indicativo de la presencia de campos magnéticos hiperfinos transferidos, $B_{\text{hf}}^{\text{Tr}}$, provenientes de los electrones de conducción polarizados por los átomos de Fe y Mn. Los espectros fueron ajustados considerando las diferentes contribuciones a los campos magnéticos transferidos en los sitios de Sn. Para ello se asume un orden de largo alcance de los momentos magnéticos a través de las interacciones Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida (RKKY) desde los electrones itinerantes del tipo- s polarizados por los átomos de la red con momentos magnéticos que llegan a los sitios de Sn. Los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{x+25}\text{Sn}_{x-25}$ con $x = -1.25$ y 0.0 que se muestran en las figuras 4.8 (a) y (b), respectivamente, fueron ajustados con una distribución $P(B_{\text{hf}}^{\text{Tr}})$ de 40 sub-espectros magnéticos. Cada sub-espectro corresponde a los campos magnéticos hiperfinos transferidos $B_{\text{hf}}^{\text{Tr}}$ en los sitios de Sn debido a los momentos magnéticos de los átomos de Fe y Mn vecinos de la fase $\varepsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$, principalmente.

Los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{x+25}\text{Sn}_{x-25}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 que se muestran en las figuras 4.8 (c), (d) y (e) fueron ajustados con una distribución $P(B_{\text{hf}}^{\text{Tr}})$ de 40 sub-espectros magnéticos asociados a los campos $B_{\text{hf}}^{\text{Tr}}$ en los sitios de Sn debido a los electrones tipo- s polarizados por los átomos de Fe y Mn en la fase hexagonal $\varepsilon\text{-(Fe/Mn)}_3(\text{Sn/Fe/Mn})$. Adicionalmente, en la parte central de los espectros correspondientes a las muestras con $x = 5.0$ y 7.5 es posible observar una contribución en la velocidad de 1.8 mm/s (ver flechas en las figuras 4.8 (d) y (e)), la cual indica que una fracción pequeña de átomos de Sn no percibe la influencia del $B_{\text{hf}}^{\text{Tr}}$. Con ello, se pueden señalar que existen regiones donde hay solo átomos de Sn o regiones donde los campos transferidos de Fe y Mn se cancelan (También se observó un singlete en los sitios de ^{57}Fe).

Los resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de las cinco aleaciones, obtenidos en el presente trabajo, expresados a través de los parámetros hiperfinos se encuentran resumidos en la tabla 4.11.

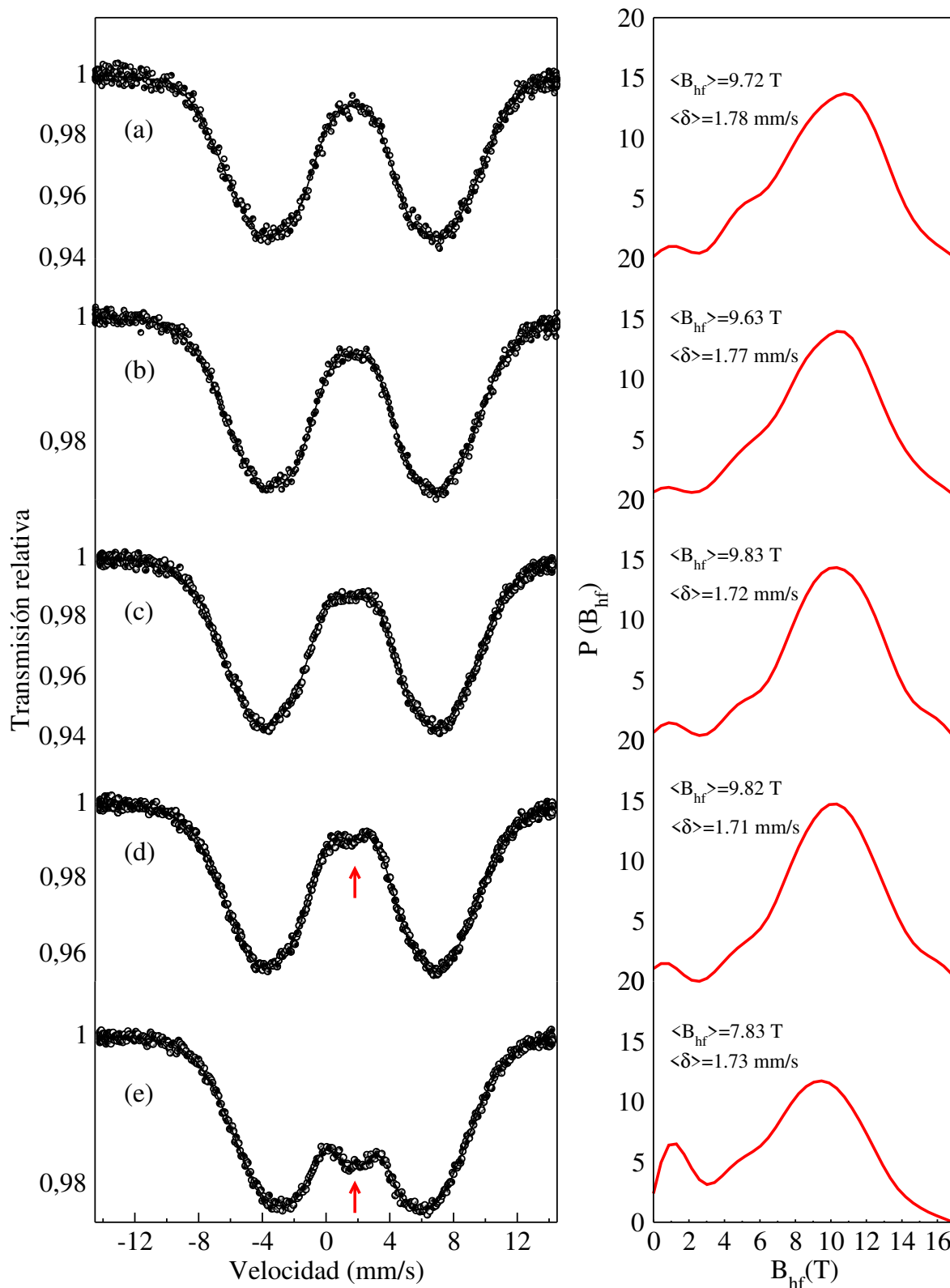


Figura 4.8. Espectros Mössbauer de ^{119}Sn (curvas de color negro) obtenidos por ajuste Mössbauer de los espectros experimentales (curvas sólidas) de las muestras con: (a) $x = -1.25$, (b) $x = 0.0$, (c) $x = 2.5$, (d) $x = 5.0$ y (e) $x = 7.5$. A la derecha de cada espectro se encuentra la probabilidad del B_{hf} .

Tabla 4.11. Parámetros hiperfinos Mössbauer de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ a 300 K, obtenidos de los ajustes del espectro Mössbauer de ^{119}Sn .

x	CEM	$\langle B_{hf} \rangle$ [T]	$\langle \delta \rangle$ [mm/s]	Γ [mm/s]	A [%]
-1.25	DCMH	9.72(1)	1.662(3)	1.1	100
0.0	DCMH	9.63(2)	1.659(3)	1.1	100
2.5	DCMH	9.83(1)	1.602(3)	1.1	100
5.0	DCMH	9.82(1)	1.599(1)	1.1	100
7.5	DCMH	7.83(1)	1.612(4)	1.1	100

Nota. Componente espectral Mössbauer (CEM), campo magnético hiperfino promedio ($\langle B_{hf} \rangle$), corrimiento isomérico promedio ($\langle \delta \rangle$), ancho de línea (Γ), área relativa (A) y distribución de campos magnético hiperfino (DCMH).

4.2.2. Espectros de muestras preparadas con la técnica de aleación mecánica

En esta sección, con fines prácticos, se mostrará solamente las medidas experimentales. La figura 4.9 muestra los espectros Mössbauer de ^{57}Fe de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5$ y 5.0 . De la figura 4.9, verificando en forma vertical se observa que para cada aleación los espectros nanoestructurados son diferentes para las 6 h y 12 h de molienda. Los espectros pueden ser ajustados mediante una distribución de sextetos, y para la parte central se puede añadir un singlete o doblete. Esto se le atribuye a la presencia de fases presentes en las aleaciones.

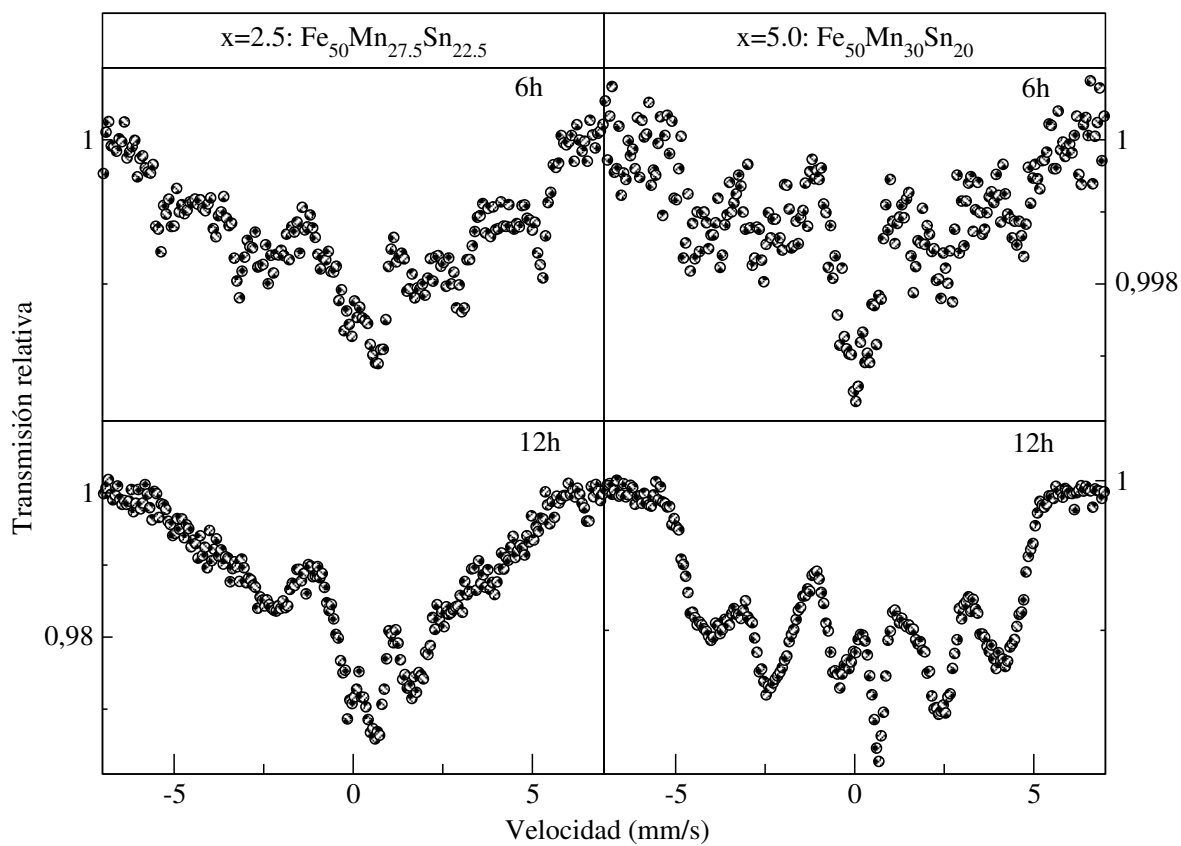


Figura 4.9. Espectros de los sistemas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x=2.5$ y 5 (Molienda mecánica obtenidas a: 6 h y 12 h)

La figura 4.10 muestra los espectros Mössbauer de ^{57}Fe de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5$ y 5.0 preparadas en el horno de arco y molino mecánico. Se concluye claramente que los espectros preparados mediante molienda mecánica no coinciden con el espectro preparado mediante horno de arco en cada aleación, lo cual confirma, la existencia de otras fases en las aleaciones preparadas mediante molienda mecánica, estudiadas mediante difracción de rayos X en el presente trabajo.

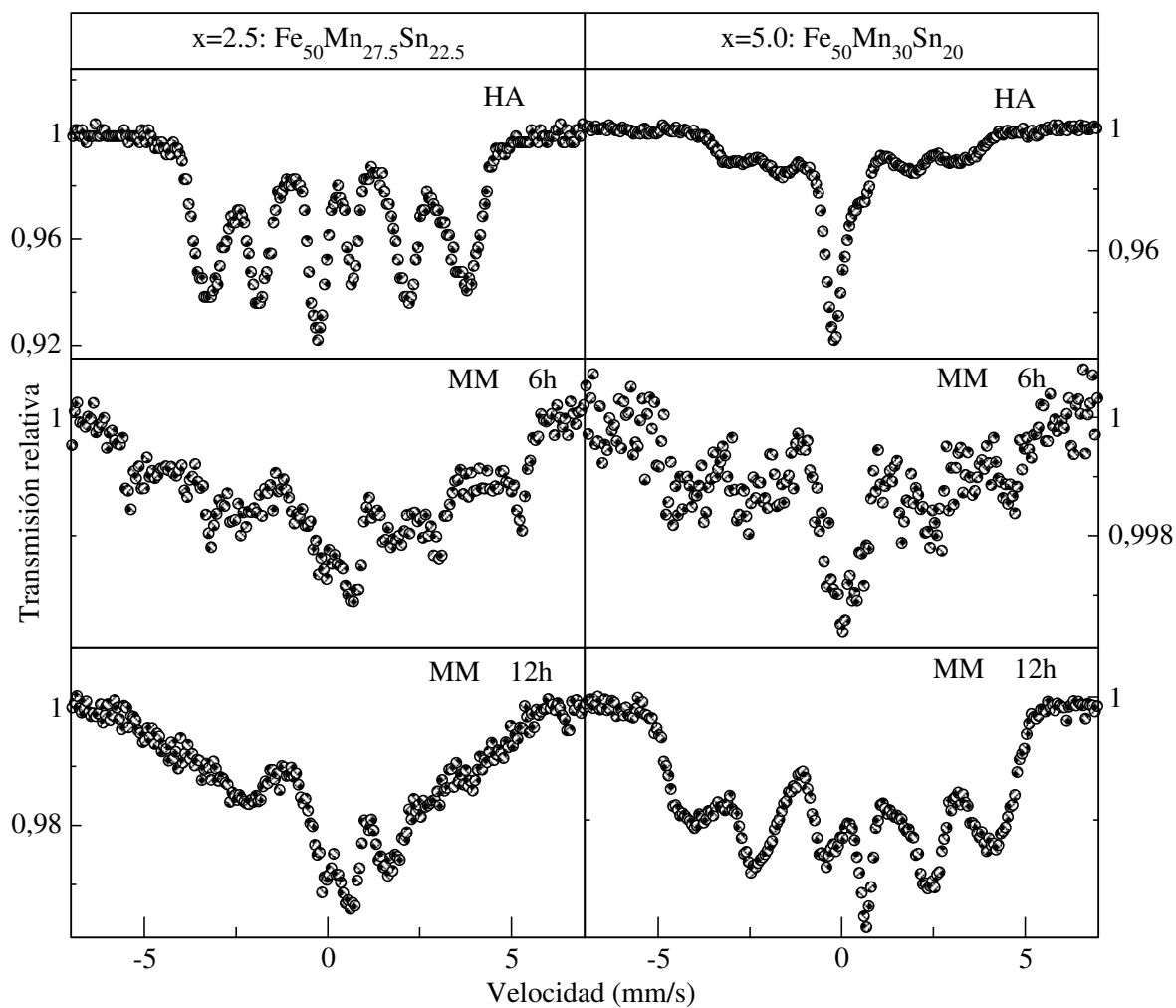


Figura 4.10. Espectros de los sistemas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x=2.5, 5$ preparados mediante horno de arco y molienda mecánica.

4.3. Medidas de magnetización

A continuación se muestran los resultados obtenidos con la técnica de horno de arco.

Curvas de magnetización de muestras preparadas con la técnica de horno de arco

En la figura 4.11 se presentan las curvas de histéresis magnética $M(H)$ de cada una de las aleaciones estudiadas en este trabajo. La figura 4.11 (b) presenta una ampliación de la parte central, donde se observa un corrimiento horizontal de las curvas de histéresis con respecto al campo nulo. Este corrimiento está asociado al efecto *exchange bias* debido a la formación incipiente de una fase antiferromagnética, que ocurre con el exceso de Mn y los cambios de distancias entre Mn - Mn [50]. Se observa los campos coercitivos, H_c , y las magnetizaciones remanentes, M_r , de todas las muestras. La determinación cuantitativa experimental del campo coercitivo, H_c , se realiza a través de la siguiente expresión [91]:

$$H_c = \frac{H_+ - H_-}{2} \quad (4.3.1)$$

donde los campos H_+ y H_- son los valores del campo externo aplicado para un valor de magnetización de $M=0$ y de la magnetización remanente, M_r , a través de la siguiente expresión:

$$M_r = \frac{M_+ - M_-}{2} \quad (4.3.2)$$

donde las magnetizaciones M_+ y M_- son los valores de la magnetización para un valor de campo de $H=0$. La tabla 4.12 presenta los valores de magnetización (M), campo coercitivo (H_c) y magnetización remanente (M_r), tomados bajo un campo externo de 2200 Oe. Se observa que todas las aleaciones presentan un comportamiento ferromagnético blando caracterizado por bajos valores de los campos coercitivos (9.8 - 50.4 Oe) y magnetizaciones remanentes (2 - 7 emu/g). Por un lado, la magnetización de saturación M_s obtenida con campo externo de 2.2 KOe disminuye gradualmente desde 204.3 emu/g hasta 106.9 emu/g a medida que aumenta la fracción x de Mn. Por otro lado, el campo coercitivo H_c aumenta con el valor de x mostrando que las propiedades magnéticas son dependientes del proceso de sustitución de Sn por Mn. El fuerte incremento de los valores de los campos coercitivos H_c observados en las aleaciones con $x=5.0$ y 7.5 está asociado a la deformación microestructural y generación de defectos por la reducción del tamaño de los cristalitas. La relación de los campos magnéticos hiperfinos B_{hf} y los momentos magnéticos de los átomos de Fe acoplados magnéticamente nos permite establecer algunas comparaciones con las medidas de magnetización.

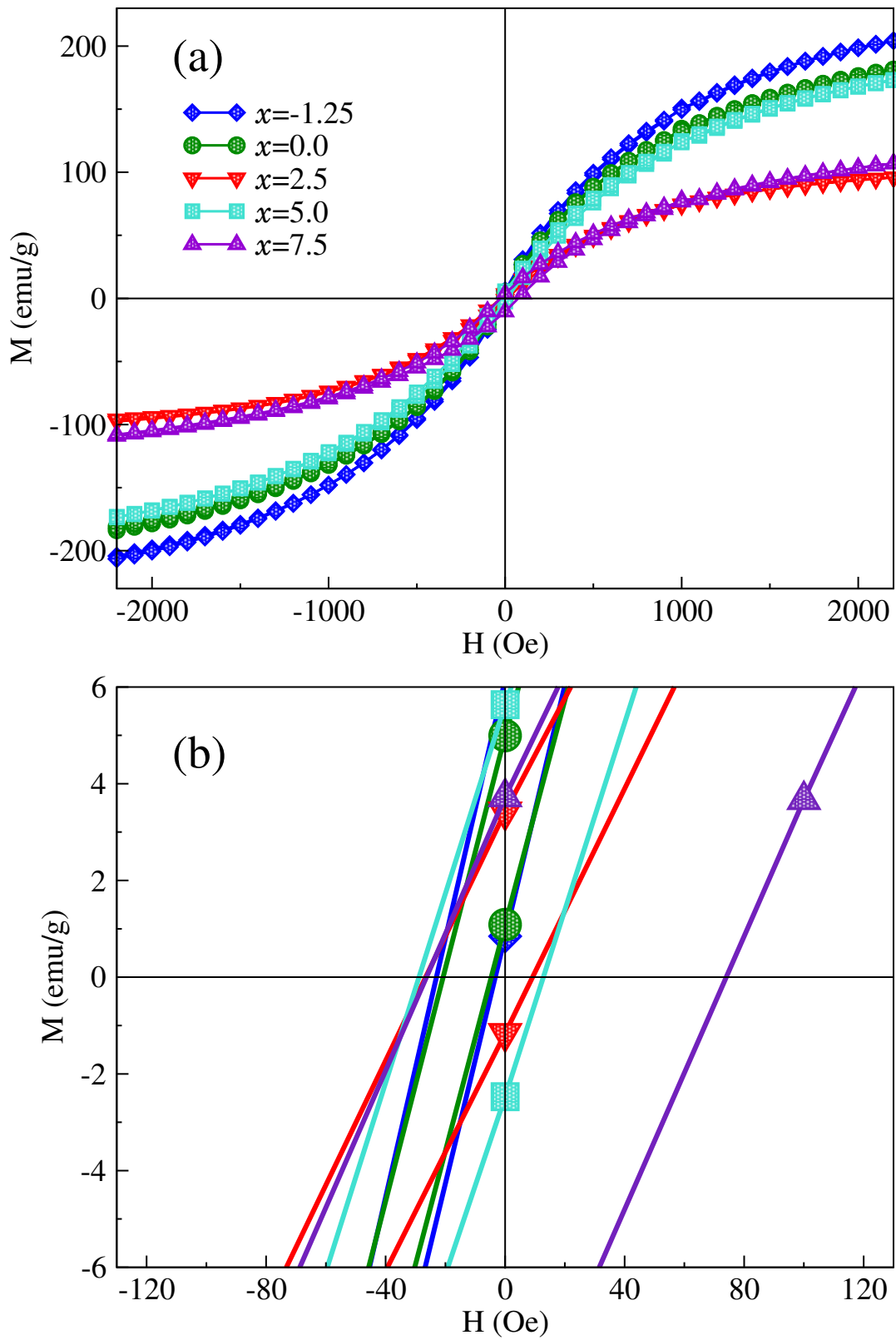


Figura 4.11. (a) Curvas de magnetización en función del campo externo aplicado H , para las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, medida a temperatura ambiente. (b) Ampliación de la parte central para una mejor visión del campo remanente y coercitivo.

De esta comparación se observa que los resultados de las medidas de magnetización están de acuerdo con los resultados obtenidos mediante la técnica de Mössbauer de ^{57}Fe que muestran un aumento de la fracción de la componente de bajos campos magnéticos a medida que el parámetro x crece. Así mismo, también, es posible establecer que los singletes observados en los espectros Mössbauer de ^{57}Fe de las aleaciones con $x= 2.5$, 5.0 y 7.5 son los responsables de la reducción de la magnetización de saturación M_s cuando x aumenta.

Tabla 4.12. Medidas de magnetizaciones de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ a temperatura ambiente.

x	M_s [emu/g]	H_c [Oe]	M_r [emu/g]
-1.25	204.27	9.8(4)	2.68(2)
0.0	181.28	8.0(4)	1.93(2)
2.5	177.16	13.8(3)	2.97(3)
5.0	173.04	20.8(5)	4.01(2)
7.5	106.92	50.4(2)	7.14(3)

Nota. Magnetización de saturación incompleta (M_s), campo coercitivo (H_c) y magnetización remanente (M_r).

Capítulo 5

Conclusiones y recomendaciones

A continuación se describen las conclusiones generales y específicas derivadas del estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de las aleaciones fuera de la estequiometría de Heusler $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$.

5.1. Conclusiones generales

1. No se observa la formación de la fase de Heusler en ninguna de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 . Inclusive, no se observó ninguna fase Heusler de tipo $L2_1$ en la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x=0.0$ a pesar que ésta tiene la composición nominal de Heusler.
2. Todas las aleaciones obtenidas por fusión, recocido y enfriamiento rápido presentan una estructura granular -en régimen nanométrico- de fases derivadas de entalpías de formación de fases hexagonales (Fe/Mn)-Sn, Fe-Sn, (Fe/Mn)-(Sn/Fe/Mn).
3. Se observó una mezcla de dos fases, $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Sn}_3$ y $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$, en cada una de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 ; mientras que, en cada una de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 se observó una sola fase $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$ obtenidas con tratamiento térmico y enfriamiento rápido.
4. Todas las aleaciones estudiadas en este trabajo presentan orden magnético en el régimen de magnetismo blando obtenidas por fusión en horno de arco.

5.2. Conclusiones específicas

1. Las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 presentan dos fases cristalográficas: (a) $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{Sn}$, de mayor proporción; (b) $\epsilon\text{-Fe}_5\text{Sn}_3$, minoritaria; mientras que, las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 presentan una sola fase; (c) $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$. Los análisis Rietveld realizados a los difractogramas de rayos X de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 muestran que en la fase mayoritaria $(\text{Fe/Mn})_3\text{Sn}$, el Mn comparte con el Fe el sitio de *Wyckoff* 6h del grupo espacial hexagonal ($\text{P6}_3/\text{mmc}$). En tanto que, los análisis Rietveld correspondientes a las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 muestran que en la fase única $(\text{Fe/Mn})_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$, por exceso de Mn y defecto de Sn, los átomos de Mn y Fe comparten sitios de *Wyckoff* 2c y 6h de la estructura hexagonal ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) en la fase $\epsilon\text{-(Fe/Mn)}_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$. Los tamaños de grano medio, calculados por el método de Williamson-Hall, se encuentran en el rango de 14 nm a 146 nm.
2. Los espectros Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25$ y 0.0 muestran la presencia de una distribución de campos magnéticos hiperfinos, que es atribuida a la fase $(\text{Fe/Mn})_3\text{Sn}$ y tres sextetos correspondientes al Fe en diferentes sitios de la fase Fe_5Sn_3 . Mientras que, los espectros Mössbauer de ^{57}Fe de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 muestran la presencia de una distribución de campos magnéticos hiperfinos correspondientes al Fe en el sitio 6h y un singlete que corresponde al Fe en el sitio 2c del grupo espacial hexagonal $\text{P6}_3/\text{mmc}$ en la única fase $(\text{Fe/Mn})_3\text{(Sn/Fe/Mn)}$. Los espectros Mössbauer de ^{57}Fe muestran las características de magnetismo localizado en sistemas desordenados químicamente, a través de la distribución de campos hiperfinos magnéticos en los sitios de Fe.
3. Los espectros Mössbauer del ^{119}Sn muestran las características de magnetismo itinerante, a través de los campos hiperfinos magnéticos transferidos desde los átomos de Fe y Mn vecinos en los núcleos de ^{119}Sn . Las aleaciones con $x = 2.5, 5.0$ y 7.5 poseen además una pequeña fracción no-magnética debido a regiones con mayor concentración de Sn o regiones donde el campo transferido de los átomos de Fe y Mn se cancelan.
4. Las propiedades magnéticas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con $x = -1.25, 0.0, 2.5, 5.0$ y 7.5 corresponden a magnetos blandos, caracterizados por bajos campos coercitivos y campos remanentes. Un aumento del campo coercitivo de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ se observa cuando la fracción atómica de

Mn crece; lo contrario sucede con la magnetización de saturación (o, también, magnetización máxima obtenida con un campo aplicado 2.2 KOe). La reducción de la magnetización al aumentar la fracción atómica de Mn es acompañada con el incremento en la fracción no-magnética de los espectros Mössbauer de ^{57}Fe .

5.3. Recomendaciones

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo la orientación que deben tener los futuros trabajos están enmarcados de la siguiente manera:

1. Se debe complementar el estudio de estas aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ con técnicas experimentales adicionales que permitan determinar completamente las propiedades estructurales, magnéticas y mecánicas.
2. Los resultados obtenidos mediante horno de arco se debe nanoestructurar con la técnica de molienda mecánica para la determinación del tamaño de grano alcanzada. Luego, para cada muestra nanoestructurada obtener imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM), y asimismo realizar estudios de EXAFS con el objetivo de determinar los entornos locales de cada uno de los átomos.

Bibliografía

- [1] Hubertus & Nicol, M. High pressure X-ray diffraction study of all Fe–Sn intermetallic compounds and one Fe–Sn solid solution. *Journal of Alloys and Compounds* **422**, 132 – 144 (2006). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838805018104>.
- [2] Santos, C. T. d. *Avaliacao da magnetostriccao e caracterizacao microestrutural de ligas Fe-Sn e Fe-V*. Master's thesis, Universidade de Sao Paulo, Lorena-SP (2008).
- [3] Hoel, E. G. PHASE RELATIONS OF Mn-Fe-Si-C SYSTEMS .
- [4] Bruno Azzerboni, L. P. M. G., Giovanni Asti. *Magnetic Nanostructures in Modern Technology: Spintronics, Magnetic Memos and Recording*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics (Springer, 2007). URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=0341BD42DF55319458F5C6AEFA3DFF5D>.
- [5] Graf, T., Felser, C. & Parkin, S. S. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 1 – 50 (2011). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678611000021>.
- [6] Surikov, V., Zhordochkin, V. & Astakhova, T. Y. Hyperfine fields in a new Heusler alloy Mn₂CoSn. *Hyperfine Interactions* **59**, 469–472 (1990).
- [7] Gasi, T. ⁵⁷Fe and ¹¹⁹Sn Mossbauer on new Heusler compounds for spintronic applications. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universitat (2013).
- [8] Correia, F. *O efeito magnetocalórico nas ligas Heusler Ni₅₄[Mn_(1-x)Fe_x]₁₉Ga₂₇*. Master's thesis.
- [9] Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction* (Addison-Wesley, United States of America, 1956).

- [10] Pillaca Quispe, M. *Estudio de los efectos de la nanoestructuración sobre las propiedades estructurales y magnéticas del cuasicristal icosaédrico $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$* . Sustentado (2013).
- [11] Philipp Gütlich, A. X. T. a., Eckhard Bill. *Mossbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011), 1 edn. URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=BDB107CB8AF812A4DD8236CD62EDAD64>.
- [12] Bassani, F., Liedl, G. L. & Wyder, P. *Encyclopedia of condensed Matter Physics* (Advisory Board, USA, 2000).
- [13] Lippard, S. *Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 15*, vol. 15 (John Wiley & Sons, 1972). URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=434C777287E0E8F3230381BA1484143D>.
- [14] Jordán, D. *Magnetismo e histéresis en estructuras a bajas escalas utilizando un magnetómetro de muestra vibrante*. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería (2017).
- [15] Lide, D. R. *CRC Handbook of chemistry and physics* (CRC Press, 2003), 84th edn. URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=073EB8FBD48F3838839A96BDAEAABD61>.
- [16] J. R. Davis, A. I. H. C. *Metals Handbook Desk Edition 2nd Edition* (CRC Press, 1998), 2nd edn. URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=CC9B4E477D038F18F2216450DE7649A3>.
- [17] Herper, H. C., Hoffmann, E. & Entel, P. Ab Initio Investigations of Iron-Based Martensitic Systems. *J. Phys. IV France* **7**, 47048 (1997).
- [18] Planes, A., Mañosa, L. & Acet, M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 233201 (2009). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=23/a=233201>.
- [19] Rai, D., Sandeep, Ghimire, M. & Thapa, R. Ground state study of electronic and magnetic properties of Co_2MnZ ($Z = \text{Ge}, \text{Sn}$) type Heusler compounds: A first principle study. *Journal of Physics: Conference Series* **377** (2012). URL <http://ezproxy.concytec.gob.pe:2048/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edselc&AN=edselc.2-52.0-84865035884&lang=es&site=eds-live>.

- [20] Rai, D. & Thapa, R. Electronic structure and magnetic properties of X_2YZ ($X=Co$, $Y=Mn$, $Z=Ge$, Sn) type Heusler compounds: A first principle study. *Phase Transitions* **85**, 608–618 (2012). URL <http://ezproxy.concytec.gob.pe:2048/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edselc&AN=edselc.2-52.0-84863477455&lang=es&site=eds-live>.
- [21] Brown, P. *et al.* Magnetic shape memory behaviour. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2755 – 2760 (2007). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306022645>. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism The International Conference on Magnetism.
- [22] Gasi, T. *et al.* Iron-based Heusler compounds Fe_2YZ : Comparison with theoretical predictions of the crystal structure and magnetic properties. *prb* **87**, 064411 (2013). 1301.1988.
- [23] Alves, A. L., Passamani, E., Nascimento, V. P., Takeuchi, A. Y. & Larica, C. Influence of grain refinement and induced crystal defects on the magnetic properties of $Ni_{50}Mn_{36}Sn_{14}$. *prb* **43**, 345001 (2010). 1301.1988.
- [24] Sokolov, A. *et al.* Magnetic and magneto-transport studies of substrate effect on the martensitic transformation in a NiMnIn shape memory alloy. *AIP Advances* **6**, 056211 (2016).
- [25] Hurd, C. & McAlister, S. Galvanomagnetic properties of ni2mnin, ni2mnsn and ni2mnsb heusler alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **61**, 114–120 (1986). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885386900739>.
- [26] Uhl, E. The ferromagnetic and paramagnetic properties of heusler alloys ($ni_{1-x}co_x$) 2mnsn. *Journal of Solid State Chemistry* **43**, 354–358 (1982).
- [27] Fujii, S., Ishida, S. & Asano, S. A half-metallic band structure and fe_2mnz ($z=al$, si , p). *Journal of the Physical Society of Japan* **64**, 185–191 (1995). URL <https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.185>. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.64.185>.
- [28] Jain, V. K., Lakshmi, N., Jain, V., Sijo A., K. & Venugopalan, K. High energy ball milling study of Fe_2MnSn Heusler alloy. In *Solid State Physics*, vol. 1665 of *American Institute of Physics Conference Series*, 130032 (2015).
- [29] Jain, V., Nambakkat, L. & Jain, R. Stability of half-metallic behavior with lattice variation for fe_2mnz ($z = si$, ge , sn) heusler alloy. vol. 1953, 110007 (2018).

- [30] Jain, V., Nambakkat, L., Jain, R. & Chandra, A. Electronic structure, elastic, magnetic, and optical properties of Fe_2MnZ ($Z = Si, Ge, \text{ and } Sn$) full Heusler alloys: First-principle calculations. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **32** (2019).
- [31] J. Westbrook, R. F. *Intermetallic Compounds - Principles and Practice [Vol 3 - Progress]* (Wiley, 2002). URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=f9683eb12d842223e05a5e6095025b26>.
- [32] Pöttker, W. E. *Estudo do comportamento magnético de ligas Heusler X_2YZ ($L2_1$) $Fe_{2+x}T_{1-x}Al$, $T=Cr, V \text{ e } Mn$ e do sistema $Fe_{1-x}Ru_x$* . Sustentado (2009).
- [33] Kwon, Y.-S., Gerasimov, K. & Avramchuck, S. Decomposition of FeSn intermetallic induced by mechanical milling. *Journal of alloys and compounds* **359**, 79–83 (2003).
- [34] Nwokeke, U. G. *Development of nanoparticulate forms of tin-based alloy materials for high energy density anodes in lithium-ion batteries*. Ph.D. thesis (2012).
- [35] Brzakalik, K. Structural and magnetic properties of $Fe_{3-x}Ti_xSn$ disordered alloys. *Acta Physica Polonica A* **114**, 1529–1536 (2008).
- [36] Chamas, M. *et al.* Comparison between microparticles and nanostructured particles of $FeSn_2$ as anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 7011 – 7015 (2011). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775310017209>. 15th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB).
- [37] Giefers, H. & Nicol, M. Equations of state of several iron–tin intermetallic compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **67**, 2027 – 2032 (2006). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369706002915>. {SMEC} 2005 Study of matter under extreme conditions.
- [38] Djega-Mariadassou, C., Lecocq, P., Trumphy, G., Träff, J. & Østergaard, P. Mössbauer study on FeSn and Fe_3Sn . *Il Nuovo Cimento B (1965-1970)* **46**, 35–45 (1966).
- [39] Gibb, T., Greenwood, N., Mortimer, B. & McColm, I. Mössbauer spectroscopy of lanthanon-tin and iron-tin phases and their reaction products with carbon and nitrogen. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **33**, 2819–2827 (1971).

- [40] Trumphy, G., Both, E., Djéga-Mariadassou, C. & Lecocq, P. Mössbauer-effect studies of iron-tin alloys. *Phys. Rev. B* **2**, 3477–3490 (1970). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.2.3477>.
- [41] Baruj, A. *Transformación martensítica, estabilidad relativa de fases fcc y hcp, y efectos del ciclado térmico en aleaciones Fe-Mn y Fe-Mn-X (X= Co, Si)*. Ph.D. thesis, Universidad Nacional de Cuyo (1999).
- [42] Sheikh, A. *The structure and magnetic properties of ferromagnetic shape memory alloys containing iron*. Ph.D. thesis, © Amer Sheikh (2010).
- [43] Gajbhiye, N. & Bhattacharyya, S. Mössbauer and magnetic studies for the coexistence of ε -Fe_{3-x}Ni_xN and γ -Fe_{4-y}Ni_yN phases in Fe-Ni-N nanoparticles (2007).
- [44] Passamani, E. *et al.* The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the Ni₅₀Mn₃₆Sn₁₄ Heusler-type alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7826 – 7832 (2011). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811010784>.
- [45] Kittel & Charles. *Introducción a la Física del Estado Sólido* (Reverté, S.A., Mexico, 1993).
- [46] (auth.), A. P. G. *Principles of Nanomagnetism*. NanoScience and Technology (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009), 1 edn. URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=6CEA71AB4D11FCC57A5E740D773964AF>.
- [47] B. D. Cullity, C. D. G. *Introduction to magnetic materials* (Wiley-IEEE Press, 2008), 2 edn. URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=DB0800C7D344419A0C04BDD557AC41DF>.
- [48] Johnson, F. *et al.* Magnetic nanocomposite materials for high temperature applications. *Proceedings of the 2001 1st IEEE Conference on Nanotechnology. IEEE-NANO 2001 (Cat. No.01EX516)* 1–6 (2001).
- [49] Gasi, T. *et al.* Iron-based Heusler compounds Fe₂YZ: Comparison with theoretical predictions of the crystal structure and magnetic properties. *Phys. Rev. B* **87**, 064411 (2013). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.064411>.
- [50] Passamani, E. C. *et al.* Magnetic properties of NiMn-based Heusler alloys influenced by Fe atoms replacing Mn. *Journal of Applied Physics* **105**, – (2009).

URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/105/3/10.1063/1.3075835>.

- [51] Jungblut, R. *et al.* Exchange biasing in MBE-grown $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ bilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **148**, 300 – 306 (1995). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885395002464>.
- [52] Castañeda Marcelo, C. *Cálculos de Propiedades Eletrônicas e Magnéticas de Ligas tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$* . Master's thesis, Vitória (2012).
- [53] Ayuela, A., Enkovaara, J., Ullakko, K. & Nieminen, R. M. Structural properties of magnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 2017 (1999). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/11/i=8/a=014>.
- [54] Migliavacca, A. & de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física, U. F. *Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de ligas T-MnAl, T*. Master's thesis (2005). URL <http://books.google.com.pe/books?id=CkpGkgEACAAJ>.
- [55] Jezierski, A., Pugacheva, M., Morkowski, J. A. & Szajek, A. Electronic structure and magnetic properties of intermetallic alloys. *Acta Physica Polonica A* **91** (1997).
- [56] Webster, P. J. Heusler alloys. *Contemporary Physics* **10**, 559–577 (1969).
- [57] Baral, M., Banik, S., Chakrabarti, A., Phase, D. & Ganguli, T. Study of electronic structure of Co_2MnSn Heusler alloy by resonant photoemission spectroscopy and ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds* **645**, 112 – 117 (2015). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815012359>.
- [58] Wurmehl, S. *et al.* Probing the random distribution of half-metallic $\text{Co}_2\text{MnFe}_x\text{Si}$ Heusler alloys. *Applied Physics Letters* **91**, 052506 (2007).
- [59] Brown, P. *et al.* Magnetic and atomic order in the potential half metallic ferromagnets $\text{Ru}_{2-x}\text{Fe}_x\text{CrGe}$. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 455201 (2008).
- [60] Webster, P. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **32**, 1221 – 1231 (1971). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369771801804>.

- [61] Alijani Zamani, V. *Structure and properties of quaternary and tetragonal Heusler compounds for spintronics and spin transfer torque applications*. Ph.D. thesis, Mainz, Univ., Diss., 2012 (2012).
- [62] Xavier, F. *Influencia da substituição de Mn por Fe sobre o efeito magnetocalórico inverso de ligas de Heusler tipo Ni-Mn-Sn*. Master's thesis, Universidade Federal do Espírito Santo (2008).
- [63] Kota, Y. & Sakuma, A. First-principles study for electronic structure and physical property of Co-based Heusler alloys. *Journal of Physics: Conference Series* **266**, 012094 (2011). URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/266/i=1/a=012094>.
- [64] Ayuela, A., Enkovaara, J., Ullakko, K. & Nieminen, R. M. Structural properties of magnetic Heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 2017 (1999). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/11/i=8/a=014>.
- [65] Dannenberg, A., Siewert, M., Gruner, M. E., Wuttig, M. & Entel, P. Competing structural ordering tendencies in Heusler-type alloys with high Curie temperatures: Fe₂CoGa_{1-x}Zn_x studied by first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **82**, 214421 (2010). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.214421>.
- [66] Ślebarski, A. Electron-correlation effects in a disordered Fe₂TiSn Heusler alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 856 (2006). URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/39/i=5/a=S12>.
- [67] Carbonari, A. W. *Estudo do campo hiperfino magnético no ¹⁸¹Ta no sítio y das ligas de Heusler Co₂YZ (Y=Tl, Nb, V e Z=Si, Ge, Sn e Ga)*. Ph.D. thesis, São Paulo (1992).
- [68] Goncalves Santos, T. *Caracterização Estrutural e Magnética de Ligas Heusler do tipo Ni_{50+y}(Mn_{25-x}Fe_x)Ga_{25-x} Produzidas por Moagem de Alta Energia*. Master's thesis, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos (2012).
- [69] Vadalá, M. *Structural and Magnetic Characterization of Ferromagnet, insulator Multilayers*. Ph.D. thesis (2008).
- [70] Delyagin, N., Erzinkyan, A., Parfenova, V. & Rozantsev, I. Mössbauer studies of the states of Fe atoms in the antiferromagnetic Fe-Mn Invar alloys. *Journal of Alloys and Compounds* **573**, 11 – 14 (2013). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838813008499>.

- [71] Bacon, G. E. & ter Haar (Auth.), D. *X-ray and Neutron Diffraction* (Pergamon Press, 1966). URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=216ca37de278fdddab58ecceb39da67e>.
- [72] Williamson, G. & Hall, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica* **1**, 22 – 31 (1953). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616053900066>.
- [73] Izumi, F. & Ikeda, T. Implementation of the williamson-hall and halder-wagner methods into rietan-fp. application/pdf (2015).
- [74] Margulies, S. & Ehrman, J. Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber. *Nuclear Instruments and Methods* **12**, 131 – 137 (1961). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0029554X61901227>.
- [75] Gonser, U. *Mössbauer Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1975).
- [76] Yi-Long Chen, D.-P. Y. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics: Experimental Techniques and Applications* (2007), 1 edn. URL <http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=63829DE9DC9B0D0C371C94BEDA06914C>.
- [77] Gutlich, P., Bill, E. & Trautwein, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Springer, Berlin, 2011).
- [78] Gibb, T. C. *Principles of Mössbauer spectroscopy* (Springer, 2013).
- [79] Bustamante Dominguez, A. *La Espectroscopia Mössbauer* (1975).
- [80] Gibb, T. C. & Greenwood, N. N. *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman and Hall Ltd, London, 1971).
- [81] Dickson, D. P. E. & Berry, F. J. *Mössbauer Spectroscopy* (Cambridge University Press, United States of America, 1986).
- [82] Grodzicki, M. & Lebernegg, S. Computation and interpretation of Mössbauer parameters of Fe-bearing compounds. *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry. Springer, Berlin* (2011).
- [83] Jackson, J. D. *Electrodinámica Clásica* (Alhambra S.A, Berlin, 1966).
- [84] Zettili, N. *Quantum Mechanics Concepts and Applications* (John Wiley Sons, USA, 2009).

- [85] Rojas Ayala, C. *Estudio de la Microestructura, Estructura Local y Orden de Corto Alcance en Polvos Nanoestructurados $(Fe_xCo_{1-x})_{75}Si_{15}B_{10}$ Obtenidos por Mecano-Síntesis*. Master's thesis, UNMSM, Lima (2009).
- [86] Kraus, W. & Nolze, G. Powdercell for windows @ONLINE (2000). URL http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/details/powcell.htm.
- [87] Sales, B. C., Sapiro, B., McGuire, M. A., Singh, D. J. & Parker, D. S. Ferromagnetism of Fe_3Sn and alloys. *Scientific reports* **4** (2014).
- [88] Roisnel, T. & Rodríguez-Carvajal, J. Winplotr: A windows tool for powder diffraction pattern analysis. In *European Powder Diffraction EPDIC 7*, vol. 378 of *Materials Science Forum*, 118–123 (Trans Tech Publications, 2001).
- [89] IUCr. *International Tables for Crystallography, Volume A: Space Group Symmetry*. International Tables for Crystallography (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 2002), 5. revised edition edn.
- [90] Brand, R. A. *Mössbauer Fitting Program Package*. International Tables for Crystallography (Kluwer Academic Publishers, Laboratorium für Angewandte Physik, Universität Duisburg, 1994).
- [91] Muñoz Martín, Á. Caracterización estructural de sistemas magnéticos nanoestructurados (2002).

Apéndices

Apéndice A

Estequiometría de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$.

Es necesario conocer las masas correspondientes de cada componente, de acuerdo a los porcentajes atómicos. Para ello, se bosqueja un pequeño y comprensible cálculo. Los pesos atómicos de cada uno de los componentes del sistema se muestran en la Tabla A.1. Estos pesos atómicos se utilizaron para calcular el peso molecular (W) de

P.at _{Fe} =55.845 g/mol
P.at _{Mn} =54.938 g/mol
P.at _{Sn} =118.69 g/mol

Tabla A.1. Pesos atómicos de los elementos Fe, Mn y Sn.

los sistemas $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ $x=-1.25, 0, 2.5, 5$ y 7.5 . Se presenta un cálculo cuando $x = 2.5$.

$$W_{\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}} = W_{\text{Fe}} + W_{\text{Mn}} + W_{\text{Sn}}$$

$$W_{\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}} = 50(P.at_{\text{Fe}}) + 27,5(P.at_{\text{Mn}}) + 22,5(P.at_{\text{Sn}})$$

$$W_{\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}} = 50(55,845 \text{ g/mol}) + 27,5(54,938 \text{ g/mol}) + 22,5(118,69 \text{ g/mol})$$

$$W_{\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}} = 2792,5 + 1510,85 + 2670,525$$

$$W_{\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27,5}\text{Sn}_{22,5}} = 6974,1 \text{ u}$$

luego hallamos el porcentaje en peso de los elementos:

$$W_{\text{Fe}}(\%) = \frac{2792,5}{6974,1} 100\% = 40,041\%$$

$$W_{\text{Mn}}(\%) = \frac{2792,5}{6974,1} 100\% = 21,6637\%$$

$$W_{\text{Sn}}(\%) = \frac{2792,5}{6974,1} 100\% = 38,2953\%$$

y la suma total resulta ser el 100 %:

$$W_{Fe}(\%) + W_{Mn}(\%) + W_{Sn}(\%) = 100\%$$

Luego, para tomar la correspondiente masa de cada elemento se usa la siguiente relación:

$$m_x = W_x(\%)M, \tag{A.0.1}$$

donde:

- x : variable, en nuestro caso puede ser Fe, Mn o Sn.
- m_x : es la masa del elemento a utilizar.
- $W_x(\%)$: es el porcentaje en masa de algún elemento.
- M : es la masa total del sistema.

Apéndice B

Archivo .PCR de la fase $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ donde $x = 2.5$.

```
COMM muestra Fe50Mn275Sn225
! Current global Chi2 (Bragg contrib.) = 1.935
! Files => DAT-file: Fe50Mn275Sn225.dat, PCR-file: muestra1g
! Job Npr Nph Nba Nex Nsc Nor Dum Iwg Ilo Ias Res Ste Nre Cry Uni Cor Opt Aut
  0 5 1 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 1 1
!
! Ipr Ppl Ioc Mat Pcr Ls1 Ls2 Ls3 NLI Prf Ins Rpa Sym Hkl Fou Sho Ana
  0 0 1 0 2 0 4 0 0 2 0 -1 0 0 0 0 1
!
! Lambda1 Lambda2 Ratio Bkpos Wdt Cthm muR AsyLim Rpolarz 2nd-muR -> Patt# 1
  1.540560 1.544390 0.50000 40.000 8.0000 0.9100 0.0000 0.00 0.0000 0.0000
!
! NCY Eps R_at R_an R_pr R_gl Thmin Step Thmax PSD Sent0
  10 0.10 0.10 0.10 0.10 0.10 20.0000 0.020000 90.0000 0.000 0.000
!
!
! 0 !Number of refined parameters
!
! Zero Code SyCos Code SySin Code Lambda Code MORE ->Patt# 1
  0.02504 0.0 0.00113 0.0 0.00000 0.0 0.000000 0.00 0
! Background coefficients/codes for Pattern# 1 (Polynomial of 6th degree)
  109.768 -23.759 -39.554 29.531 0.000 0.000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----
! Data for PHASE number: 1 ==> Current R_Bragg for Pattern# 1: 0.00
!-----
Hexagonal
!
! Nat Dis Ang Pr1 Pr2 Pr3 Jbt Irf Isy Str Furth ATZ Nvk Npr More
  5 0 0.0 0.0 2.0 0 0 0 0 0 25088.824 0 5 0
!
194 <--Space group symbol
!Atom Typ X Y Z Biso Occ In Fin N_t Spc /Codes
Fe1 Fe 0.84083 0.68165 0.25000 0.92603 0.16500 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Mn1 Mn 0.84083 0.68165 0.25000 0.76773 0.08500 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Sn1 Sn 0.33330 0.66670 0.25000 0.28902 0.07500 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Fe2 Fe 0.33330 0.66670 0.25000 1.14653 0.00167 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
Mn2 Mn 0.33330 0.66670 0.25000 1.14653 0.00667 0 0 0 0
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
!-----> Profile Parameters for Pattern # 1
! Scale Shape1 Bov Str1 Str2 Str3 Strain-Model
  0.69935E-03 1.37544 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0
  0.00000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! U V W X Y GauSiz LorSiz Size-Model
  0.252322 0.000000 0.001810 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000
  0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000 0.000
! a b c alpha beta gamma #Cell Info
  5.503084 5.503084 4.391757 90.000000 90.000000 120.000000
  0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000 0.00000
! Pref1 Pref2 Asy1 Asy2 Asy3 Asy4
  -0.21199 0.00000 0.00000 0.02423 0.00000 0.00000
  0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
! 2Th1/TOF1 2Th2/TOF2 Pattern to plot
  20.000 90.000 1
```

Apéndice C

Datos cristalográficos y simulación.

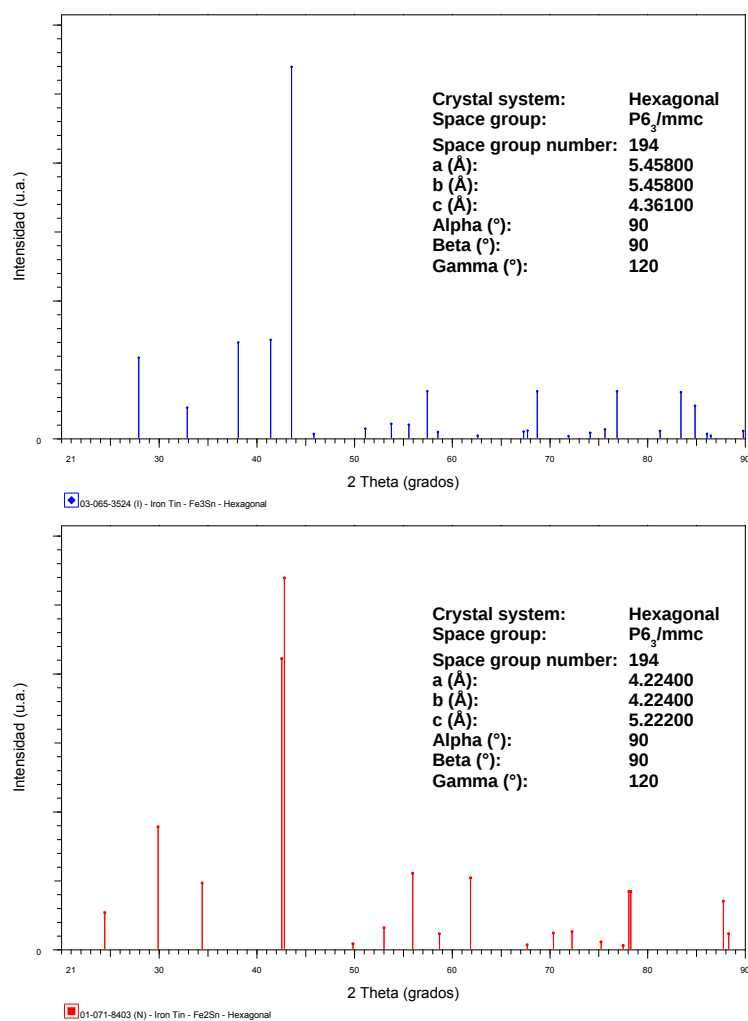


Figura C.1. Picos de los patrones de difracción de las fases Fe₃Sn y Fe₂Sn mostrando sus datos cristalográficos.

Apéndice D

Información de las fases Fe_3Sn y Fe_5Sn_3 .

En la tabla D.1 se observa las posiciones de los átomos para la fase Fe_3Sn en la celda unitaria. Estos datos sirvieron como un modelo aplicable para desarrollar el refinamiento de las fases $(\text{Fe}/\text{Mn})_3\text{Sn}$ y $(\text{Fe}/\text{Mn})_3(\text{Sn}/\text{Fe}/\text{Mn})$, la idea es utilizar los sitios y las coordenadas adecuadas tanto para el Fe, Mn y Sn así como también el grupo espacial.

Tabla D.1. Posiciones de los átomos en la fase Fe_3Sn .

Átomo	Sitio de <i>Wyckoff</i>	X	Y	Z
Fe	6h	0.844	0.688	0.25
Mn	2c	0.3333	0.6667	0.25

Nota. Fase ε - Fe_3Sn con Grupo Espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$.

Tabla D.2. Posiciones de los átomos de la red del compuesto InNi_2 .

Átomo	Sitio de <i>Wyckoff</i>	X	Y	Z
Fe	2a	0	0	0
Mn	2c	1/3	2/3	1/4
Fe	2d	1/3	2/3	3/4

Nota. Fase ε - Fe_5Sn_3 con Grupo Espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$.