

# MICROESTRUCTURA DE ALEACIONES $\text{Fe}_y\text{Cu}_{1-y}$ ( $0,05 \leq y \leq 0,45$ ) PREPARADAS POR MÉTODOS MECÁNICOS: ESTUDIO DE DISPERSIÓN DE RAYOS X A BAJOS ÁNGULOS

L. M. Socolovsky<sup>1</sup>, M. Fernández van Raap<sup>1</sup>, F. H. Sánchez<sup>1</sup>, I. Torriani<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Depto. de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de La Plata, CC 67, 1900 La Plata

<sup>2</sup> Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron C.P. 6192/ CEP 13083-970, Campinas, Brasil  
leandro@venus.fisica.unlp.edu.ar

Se realizaron medidas de dispersión de rayos X a bajos ángulos en el sistema  $\text{Fe}_y\text{Cu}_{1-y}$  ( $0,05 \leq y \leq 0,45$ ) producidas mediante 75 horas de trabajo mecánico. Para todas las muestras la intensidad dispersada presenta un decrecimiento suave en función del vector de onda  $k$ . Los espectros indican polidispersidad. Éstos se analizaron en términos de una distribución volumétrica de partículas, que indica partículas de tamaño bien definido, de radios de 20, 60 y 100 Å. El grado de inhomogeneidad composicional decrece con la concentración de Fe. Se analiza la relación entre el contraste electrónico y las fluctuaciones composicionales en términos del modelo general de dos fases para el invariante.

Small-Angle X-ray Scattering was measured on  $\text{Fe}_y\text{Cu}_{1-y}$  ( $0,05 \leq y \leq 0,45$ ) samples obtained after 75 hs of mechanical work. For all samples, scattering shows a smooth decrease with the wave vector  $k$ . Polidispersity is indicated by the spectra. Analysis of the spectra in terms of a volumetric distribution of particles indicates three characteristic sizes, with radii of 20, 60 and 100 Å. Compositional inhomogeneity decreases with Fe concentration. The relation of the electronic contrast with compositional fluctuations is analyzed, within the general two-phase model for the invariant.

## Introducción

Aleaciones Fe-Cu han sido producidas por diversas técnicas fuera del equilibrio, entre ellas el ball milling<sup>(1)</sup>. Esta técnica produce el aleamiento en todo el rango composicional<sup>(2)</sup>. El impacto de las bolas sobre el material produce fracturas y dislocaciones<sup>(3)</sup> que facilitan el mezclado de los componentes, promoviendo la formación de la mezcla metaestable. La mezcla presenta entes magnéticos basados en fluctuaciones composicionales del hierro en una matriz no magnética de cobre, que da lugar a la aparición del efecto magnetoresistivo gigante (GMR). Hasta el momento no se ha investigado a fondo la microestructura de este sistema. No se detecta  $\alpha$ -Fe por difracción de rayos X (DRX), lo que indicaría la ausencia de precipitación de Fe en desacuerdo con el efecto magnetoresistivo observado<sup>(4,5)</sup>, o que el Fe ha precipitado en forma coherente con la matriz fcc del Cu. La técnica SAXS puede proporcionar una respuesta al carácter de la microestructura, en lo que hace a su escala, grado y forma.

## Experimental

Se efectuaron medidas SAXS sobre muestras  $\text{Fe}_y\text{Cu}_{1-y}$  preparadas por aleamiento mecánico. Los detalles de preparación de las muestras se dan en la referencia 5. Elegimos muestras de concentración nominal  $y = 0,05 ; 0,141 ; 0,188 ; 0,25 ; 0,35$  y  $0,45$ ; todas con un mismo tiempo de molido igual a 75 hs. Estos polvos fueron colocados en un portamuestras (10 mm por 3 mm, con un espesor de 0,4 mm) y envueltos con cinta plástica.

Los experimentos fueron realizados en la línea SAXS del LNL (Laboratorio Nacional de Luz Síncrotron), ubicado en Campinas, Brasil. Detalles de la línea pueden ser encontrados en la ref. 6. Las medidas fueron tomadas en geometría de transmisión con un detector sensible a la posición vertical. Los registros se efectuaron con dos longitudes de cámara: larga (1,5 m) y

corta (0,6 m), esta última con un cortador de haz ancho. Esto permitió registrar las regiones  $0,0052 < k < 0,2$  y  $0,2 \leq k \leq 0,45 \text{ \AA}^{-1}$ , con  $k = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ ,  $\theta$  la mitad del ángulo de dispersión. La longitud de onda utilizada fue  $\lambda = 1,756 \text{ \AA}$ , por debajo del borde de absorción del Fe para evitar la fluorescencia.

La normalización se realizó dividiendo los datos por  $I_T h e^{-\mu x}$ , donde  $h$  es la respuesta del detector para cada canal,  $\mu$  es el coeficiente de absorción,  $x$  es el espesor de la muestra,  $I_T$  es la intensidad integrada al tiempo de adquisición. El factor exponencial fue evaluado tomando la intensidad antes y después de la muestra. Se restó la dispersión parásita usando una medida registrada en las mismas condiciones pero sin muestra. Además, se removió la contribución constante causada por la dispersión incoherente (que es producida por fluorescencia o por dispersión Raman resonante). Para ello se usó la ley de Porod, que establece que, a  $k$  grandes, la intensidad decrece según  $k^{-4}$  (el exponente 4 es para interfaces bien definidas). Cada espectro se ajustó en el rango  $0,1 \leq k \leq 0,20 \text{ \AA}^{-1}$  con

$$A + B/k^4 \quad (1)$$

El valor de  $A$  así obtenido fue sustraído del espectro. Los espectros tomados con la cámara de 0,6 m presentan una fuerte dispersión debida al Kapton alrededor de  $k \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ , con lo que no fue posible efectuar una buena sustracción de la dispersión parásita. Pero sí indican que la ley de Porod continúa en este rango de  $k$  sin ninguna otra característica adicional.

## Resultados

Los espectros (fig 1) muestran un decrecimiento suave con  $k$  en todo el rango medido, como así también un decrecimiento de la intensidad con la concentración de Fe. Se ve que a valores de  $k$  grandes (próximo a la región de Porod) los espectros siguen una ley  $k^{-4}$ , tanto en los tomados a cámara larga como corta (ver fig 2).

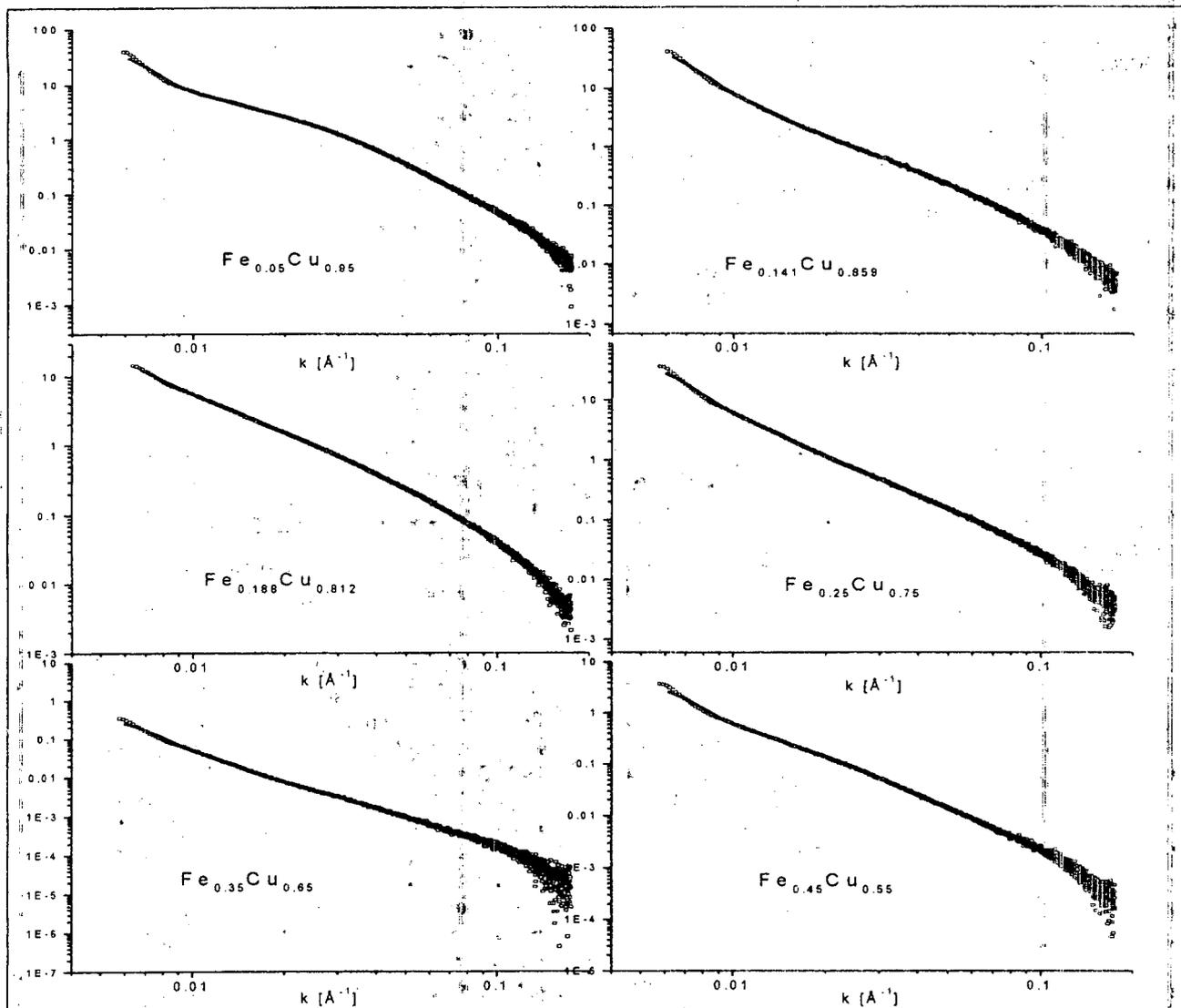


Fig. 1: Gráficos log-log de la intensidad vs. el vector de onda  $k$ . Las ordenadas están en unidades arbitrarias. El ajuste correspondiente está incluido como una línea. Los puntos experimentales están marcados como cuadrados abiertos.

Esto indica que las interfaces de las inhomogeneidades son marcadas y que el sistema puede ser considerado como particulado y tridimensional.

Los gráficos de Guinier ( $\ln(I)$  vs.  $k^2$ ) son cóncavos

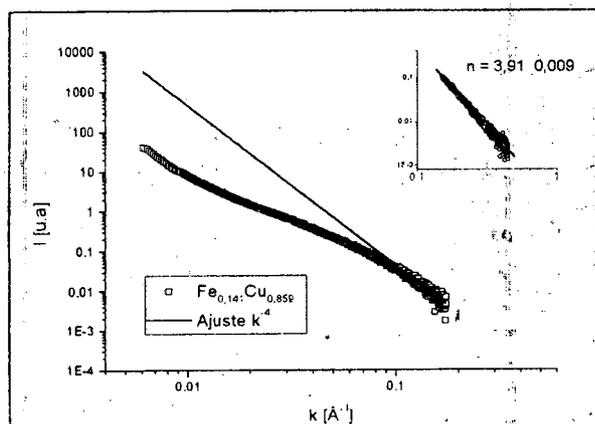


Fig. 2: El espectro, en la región de grandes  $k$ , ajusta a una ley de potencias  $k^{-4}$

para todas las medidas (ver fig. 3) indicando polidispersidad, es decir, que no existe una longitud característica única para las inhomogeneidades composicionales, excepto para  $k$  pequeños, donde se ve que la pendiente es acotada. Esta recta permite estimar un valor

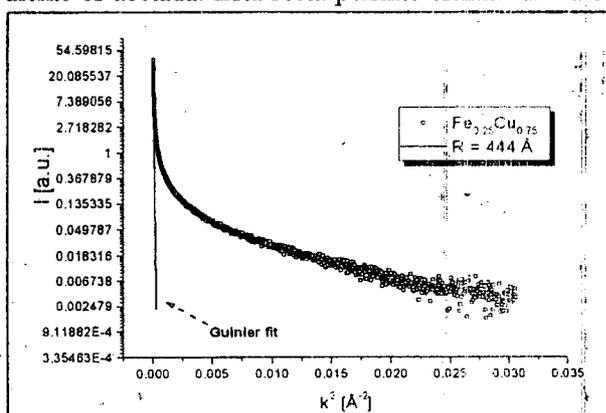


Fig. 3: Las imperfecciones macroscópicas dan lugar a una pendiente acotada a valores pequeños de  $k$ .

del radio de giro  $R_g$ , que asumiendo inhomogeneidades esféricas está relacionada con el radio  $R$  a través de  $R = \sqrt{5/3}R_g$ . Este radio oscila entre 337 y 450 Å y se asume que está relacionado con dispersiones no deseadas originadas en las imperfecciones de la superficie macroscópica de la muestra<sup>(7)</sup>.

De los comportamientos en las zonas de Porod y Guinier inferimos que la aleación está constituida por una colección de partículas polidispersas distribuidas en una matriz. Podemos relacionar la dispersión, en el espacio recíproco, con una distribución volumétrica de partículas a través de:

$$I(k) = \int_0^{\infty} \langle F^2(kR) \rangle D_V(R) dR$$

donde  $F(kR)$  es el factor de scattering atómico y  $D_V(R)$  es la distribución volumétrica. El factor  $F$  (forma de la partícula) se asume conocido para determinar  $D_V$ . Se utilizó un programa de ajuste numérico, el

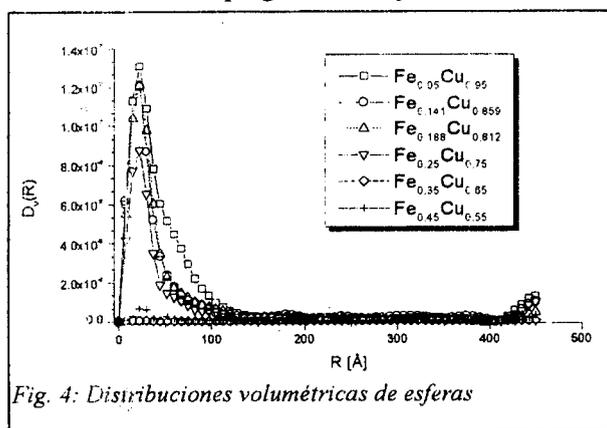


Fig. 4: Distribuciones volumétricas de esferas

GNOM<sup>(8)</sup>, con el cual se ajustó una distribución volumétrica de partículas esféricas de radio  $R$  a los datos. La distribución volumétrica se define como:

$$D_V(R) = 4\pi R^3 N(R) / 3$$

donde  $N(R)$  es el número relativo de dichas esferas.

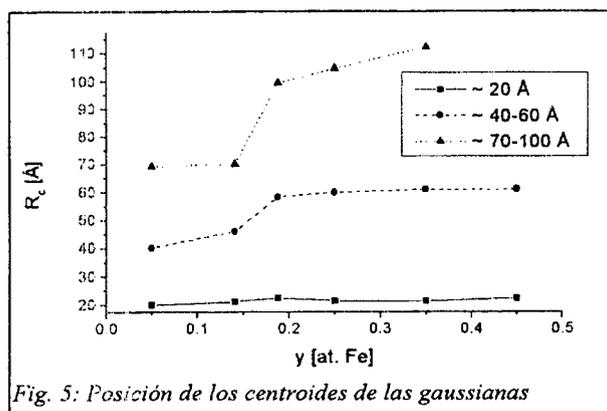


Fig. 5: Posición de los centroides de las gaussianas

Los ajustes obtenidos se presentan en la figura 4. Como se ve, la mayor población está situada a radios pequeños. Hay una contribución a  $R = 450$  Å, la cual es ficticia, ya que correspondería a la dispersión en las superficies, como ya se mencionó en el análisis de los gráficos Guinier. La parte de la distribución que refleja au-

ténticamente a las partículas es la de radios de hasta 150 Å. Esta distribución se deconvolucionó en componentes mediante el ajuste de curvas gaussianas. Los centroides de estas gaussianas se muestran en la figura 5, en función de la concentración. Podemos identificar tres tamaños característicos, de 20, 60 y 100 Å. El primero de ellos es el que da cuenta de la mayor cantidad de partículas, como se ve en la figura 6. Calculando la

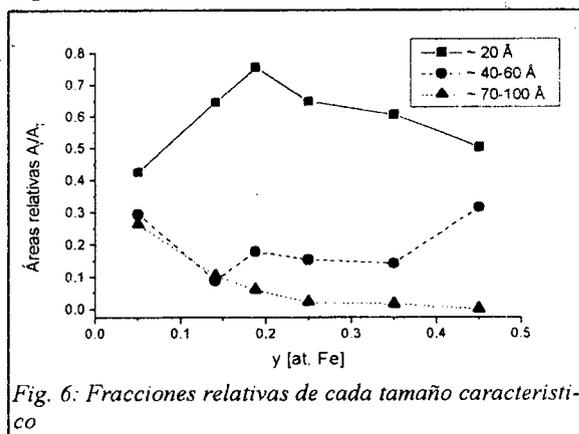


Fig. 6: Fracciones relativas de cada tamaño característico

fracción relativa de volumen ocupada por las partículas de tamaño característico centrado en 20 Å, vemos que presenta un máximo alrededor de  $y = 0,20$ . Es un comportamiento similar al de la magnetoresistividad vs. concentración reportado<sup>(5)</sup> (fig. 7).

Una parte de la dispersión puede deberse a defectos y/o la gran densidad de bordes de grano siempre presentes en los materiales nanocristalinos. Esta dispersión no puede separarse de la debida a fluctuaciones en la composición, pero como todas las muestras fueron obtenidas luego del mismo tiempo de molido, asumimos que las diferencias entre patrones se deben sólo a las diferencias composicionales. Tampoco esperamos que exista contaminación de Fe por causa de la herramienta, debido a estudios específicos indican que el Cu no sufre contaminación apreciable<sup>(9)</sup>.

La naturaleza de las inhomogeneidades observadas es analizada con el modelo general de dos fases. La intensidad integrada o invariante  $Q$  en este modelo está relacionado con las densidades electrónicas  $\rho_1$  y  $\rho_2$  mediante:

$$Q = \int_0^{\infty} I(k) k^2 dk = 2\pi^2 \langle \Delta\rho \rangle^2 V \quad (2)$$

$$\text{donde } \langle \Delta\rho \rangle^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 c(1-c), \quad (3)$$

con  $c$  y  $(1-c)$  las fracciones volumétricas de cada fase.

El invariante  $Q$  se obtiene de los datos por integración numérica<sup>(10)</sup> como

$$Q = \frac{(k_i)^3 I(k_i)}{2} + \text{sum } \Delta k + \frac{A}{k_f}$$

donde  $k_i$  es el valor de  $k$  más pequeño,  $I(k_i)$  la intensidad para ese valor,  $\text{sum}$  es la suma de Riemann efectuada sobre la curva en el gráfico de Guinier,  $\Delta k$  es el paso de la medición,  $A$  es el valor obtenido en (1), y  $k_f$  el valor de  $k$  medido más grande. Estos tres términos

representan el intervalo  $[0, k_i]$ , la parte central del espectro, y el intervalo  $[k_i, \infty)$  para el cálculo de la integral (2). La contribución a valores pequeños de  $k$  se representó por un triángulo.

Los resultados de este cálculo se ven en la figura 8. Se puede obtener el volumen fraccional de los entes dispersantes a partir del valor de  $Q$ , provisto que tengamos un solo contraste. A pesar de que no hay indicación de un contraste único, el invariante  $Q$  cae con la concentración, lo que estaría indicando que el grado de inhomogeneidad decrece cuando  $y$  crece hacia 0,5. En 0,35 y 0,45 at.  $Q$  es casi cero, como se ve en la figura mencionada. El comportamiento de  $Q$  con la concentración de Fe será discutido entonces con un modelo general de dos fases, en el cual la fase rica en Fe en la

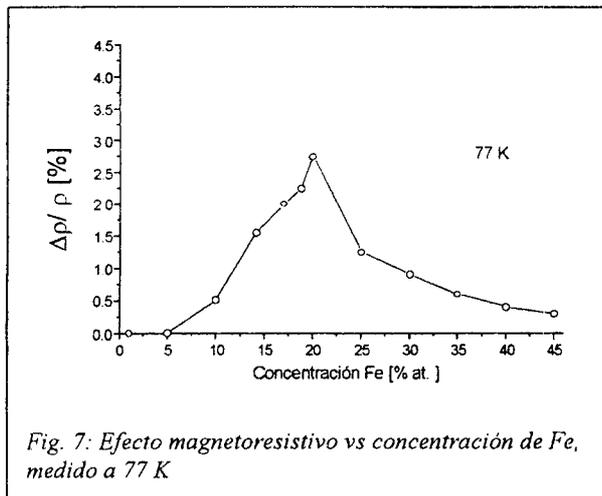


Fig. 7: Efecto magnetoresistivo vs concentración de Fe, medido a 77 K

matriz del Cu tienden a desaparecer para  $y \rightarrow 0,5$ , debido a la creciente homogeneidad de la aleación.

### Discusión

En los estudios Mössbauer y DRX previos en la aleación  $Fe_yCu_{1-y}$  (para  $0,05 \leq y \leq 0,45$ ) no se detectó  $\alpha$  o  $\gamma$ -Fe. Los patrones XRD solamente muestran las líneas de difracción del Cu (fcc) ligeramente corridas hacia menores ángulos; lo que significa un incremento en el parámetro de red (máximo 3,73 Å para  $y = 0,45$ ), y el ensanchamiento de las líneas de reflexión, debido a tensiones y la disminución en el tamaño de grano. Esto indicaría una solución sólida homogénea. Por otra parte, el efecto GMR fue detectado en ese rango de composiciones, con un máximo en  $y = 0,2$ , lo que sólo puede explicarse suponiendo la existencia de partículas magnéticas inmersas en una matriz no magnética. En acuerdo con esta observación, nuestros resultados SAXS indican que las aleaciones son inhomogéneas, con una distribución de tamaños de hasta 150 Å. La contribución principal está localizada en 20 Å y es máxima para  $y \approx 0,20$  (fig. 6). La coincidencia entre estos dos máximos podría estar indicando una correlación entre las inhomogeneidades composicionales de 20 Å y el efecto GMR observado.

El mecanismo de aleación en el sistema Fe-Cu<sup>(11)</sup> está bien establecido. Mientras el proceso de molido avanza, los dos metales se aglomeran rápidamente, y las partículas son repetidamente angostadas y soldadas por las bolas al congelear. Esto conduce a una estructura

de tipo laminar, la que se rompe para posteriormente codeformarse por estrangulamiento en partículas de Fe con forma de aguja. Este proceso de ruptura ocurre hasta que las partículas de Fe alcanzan un tamaño nanométrico, para el cual es termodinámicamente favorable la disolución de estas partículas en la matriz del Cu. Nuestros datos SAXS están de acuerdo con una estructura particulada y no con una laminar, ya que en este caso se esperaría una ley de potencias  $k^{-2}$  previa a la región de Porod<sup>(12)</sup>. Tomando en cuenta las ecuaciones 2 y 3, el invariante medido sólo puede ser explicado en un modelo donde  $(\rho_1 - \rho_2)^2$  decrece monótonamente en el rango  $0 \leq y \leq 0,5$ . Se intentó obtener una descripción cualitativa de cómo la composición de la matriz y las inclusiones deben variar para dar cuenta de los valores de  $Q$  medidos. Con este fin, hemos asumido en el rango  $0 \leq y \leq y_0$  composiciones medias  $Cu_{1-q}Fe_q$  y  $Cu_pFe_{1-p}$  para la matriz y las inclusiones, respectivamente. Para el rango  $y_0 \leq y \leq 0,5$  se eligió  $Cu_{1-y}Fe_y$  para ambas, matriz e inclusiones. Luego se evaluó

$\langle \Delta\rho \rangle^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 c(1-c)$  como  $D(x-q)/(1-p-q)$ , donde  $D$  es una constante a ser determinada. Para poder comparar los valores de  $Q$  calculados y medidos se propusieron dependencias específicas de  $q$  y  $1-p$  con  $y$ :  
 $q = Cy^n$ ,  $1-p = A + By^m$   
 con la condición de borde

$$q(y_0) = 1-p(y_0) = y_0$$

Estas condiciones más los seis puntos experimentales son suficientes para determinar los siete valores desconocidos  $A, B, C, D, n, m$  e  $y_0$ . La figura 8 muestra el mejor ajuste obtenido. En el inserto de la fig. 8 se muestra la dependencia con  $y$  de la composición de la matriz y las inclusiones. De acuerdo con esta interpre-

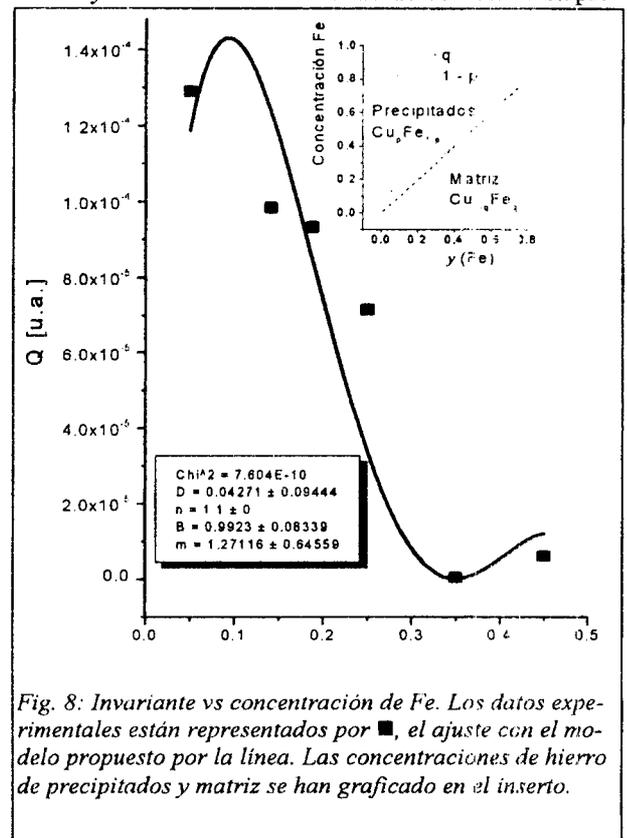


Fig. 8: Invariante vs concentración de Fe. Los datos experimentales están representados por ■, el ajuste con el modelo propuesto por la línea. Las concentraciones de hierro de precipitados y matriz se han graficado en el inserto.

tación, la diferencia composicional entre matriz e inclusiones en Fe sería de 0,05 para  $y = 0,20$ . Esta diferencia es muy pequeña, lo que no es físicamente razonable. Si el dato para  $y = 0,05$  no es tenido en cuenta en el ajuste, los resultados indican inhomogeneidades con concentración de Fe igual a 0,35 at: con contraste constante entre matriz e inhomogeneidad, en un mejor acuerdo con los resultados GMR.

### Conclusiones

Las aleaciones fcc  $Fe_xCu_{1-y}$  ( $0,05 \leq y \leq 0,45$ ) producidas después de 75 hs de molido son inhomogéneas a escala nanométrica. Los patrones SAXS pueden ser interpretados como originados por el contraste composicional entre partículas Fe-Cu con 35 % de Fe y una matriz de Cu. El grado de inhomogeneidad decrece con el incremento en la concentración de hierro, para  $y \rightarrow 0,5$ . En todas las composiciones estudiadas fue posible observar la ley de potencia de Porod, que implica un contraste en la densidad electrónica bien marcado. Se obtuvieron distribuciones volumétricas de tamaños asumiendo un factor de forma esférico. La contribución principal tiene un radio de aproximadamente 20 Å; que estaría relacionada con el efecto GMR.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte financiero parcial del CONICET, la ANPCYT y la Fundación Vitae (Brasil) / Antorchas (Argentina) N.º TC 059/97 de la República Argentina.

### Bibliografía

1 - "Mechanical alloying", P.H. Shingu, ed. Proceedings de ISMANAM '91, International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed, Nanocrystalline Materials; Trans Tech Publications, Kyoto (1991).

2 - K. Uenishi, K. Kobayashi, S. Nasu, H. Hatano, K. Ishihara and P.H. Shingu, *Z. Metallkd.* 83 132 (1992).

3 - R. B. Schwarz, *Materials Science Forum*, Vols. 269 - 272, 665 (1998).

4 - M. Eilon, J. Ding and R. Street, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 4921 (1995).

5 - L. M. Socolovsky, F. H. Sánchez, K. Yasuna, A. Otsuki, K. Ishihara, P. H. Shingu; *Hyp. Interact. (C)* 210-214 3 (1998).

6 - G. Kellerman, F. Vicentin, E. Tamura, M. Rocha, H. Tolentino, L. Barbosa, A. Craievich and I. Torriani; *J. Appl. Cryst.* 30, 1-4 (1997).

7 - M. Roth *J. Appl. Cryst.* 10 172 (1977), S. Liu and J. Moteff; *J. Apply. Cryst* 11, 597 (1978).

8 - Svergun D. I.; *J. Appl. Cryst.* 25, 495-503 (1992).

9 - F. H. Sánchez, C. E. Rodríguez Torres, M. B. Fernández Van Raap y L. A. Mendoza Zélis; *Hyp. Interact. (C)* 269-277 113 (1998).

10 - M. B. Fernández van Raap, M. J. Regan and A. Bienenstock; *J. of Non-crystalline Solids* 191 155-163 (1995).

11 - A. R. Yavari, P.J. Desré, and T. Benameur; *Phys. Rev Lett.* 68, 2235 (1992).

12 - G. Porod, in *Small-Angle X-ray Scattering*, pg. 35, edited by O. Glatter and O. Kratky, (Academic Press, London, 1982).