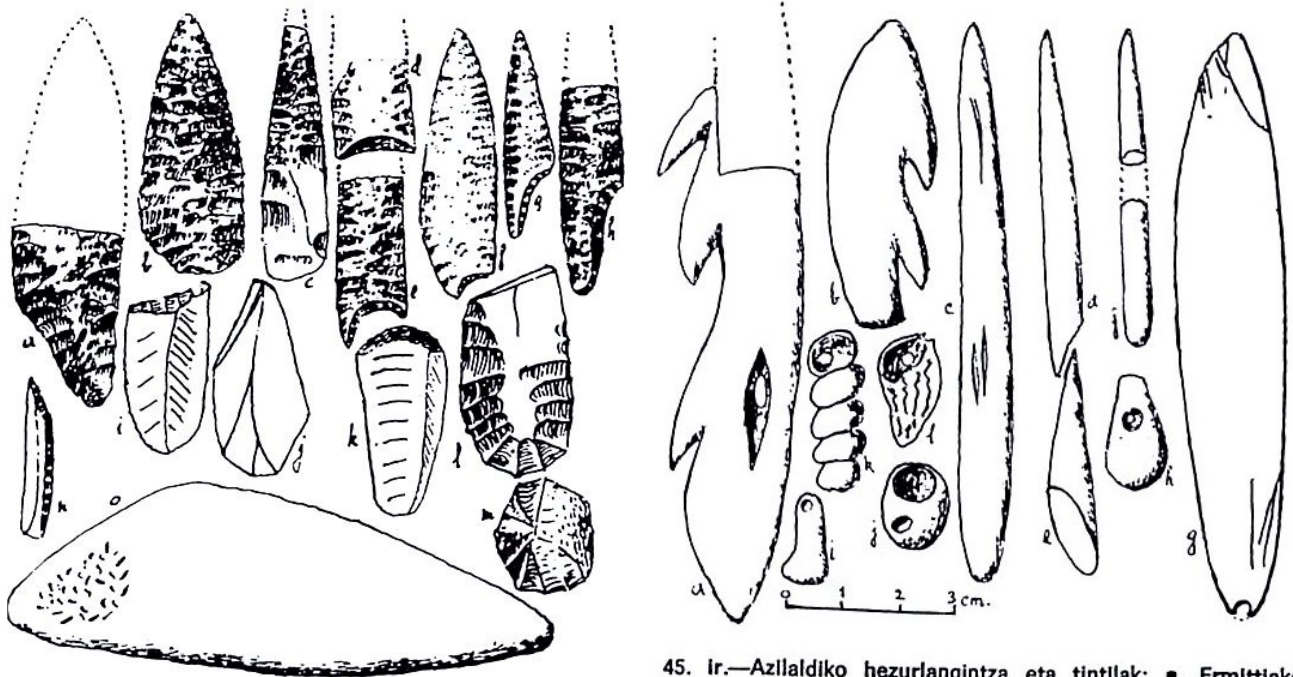


NANOKRISTALAK

Gizartearen garapenean, gizakia bere beharrak asetzeko beti saiatu da moldatzen inguruan dauzkan gauzak. Bide honetan, gauzak moldatzeaz gainera, Naturan aurki ez daitezkeenak ere sortu ditu. Nanokristalak horren adibide garbia dira. Material hauek ezin dira Naturan topatu, eta soilik gizakiaren eskuz agertu dira gure munduan. Nanokristalen eremua duela gutxi irekitakoa da, 1988. urtean hain zuzen [1]. Eta teknologikoki hitz eginez, oso material interesgarriak dira, material magnetiko bigunen ingeniartzan aztertuak eta erabiliak izaten direlarik.



25. ir.—Azken Solutre aldiko suharri lankaiak: a, Bolinkobako muger orriondoia; b-h, Alzpitarteko muger orriak; i, j, zulakaltzak; k, marralzkoa; l, zulakaltz marralzkoa; m, txuxurru marralzkoa; n, muturtxo bizkar zanpatuduna; o, arbel zanpagala (hauk guztiek Alzpitartekoak).

45. ir.—Azilaldiko hezurlangintza eta tintilak: a, Ermittiako arrankazia; b, Atxetakoa; c, Lumentxako eztena; d, Ermittiako gezi muturra; e, Alzpitartekoa; f, Alzpitarteko eztena; g, Alzpitarteko furrunferra; h, Urliagako oreln hagin zulatua; i, Lumentxakoa; j, Bolinkobako littorina zuloduna; k, turritella zulatua, Bolinkobakoa; l, Alzpitarteko maskor zuloduna.

712559

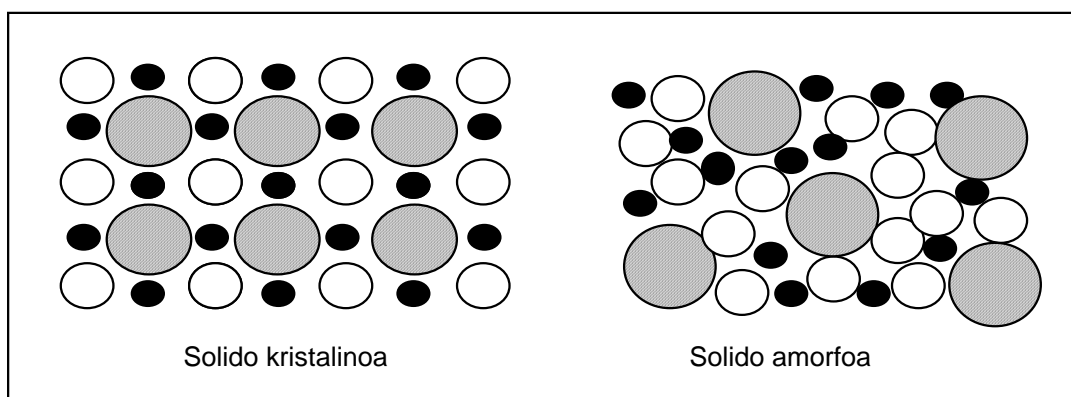
0. Irudia. Gizakiak sortutako tresnak (J. M. Barandiaran, *Lehen Euskal Gizona*, Txertoa argitaletxea, Donostia, 1985).

1. NANOKRISTALEN DEFINIZIOA

Nanokristalak definitu ahal izateko, lehendabizi solidotzat hartzen duguna zer den jakin behar dugu. Definizioz, material bat solidoa da baldin eta bere biskositatea 10^{14} Nsm⁻² edo handiagoa den. Beraz, behin hori jakinda, solido mota desberdinei buruz hitz egin beharra dago. Dakigunez, solidoak kristalinoak hala amorfoak izan daitezke, beraien ezaugarriak hurrengoak direlarik:

Solido kristalinoa: Solidoko egoera honetan atomoak hiru dimentsiotan periodikoki antolatuz aurkitzen dira, luzera handiko ordena azalduz. Bere ezaugarri aipagarrienak hurrengoak dira, homogeneousuna, anisotropia eta simetria. Gainera, termodinamikoki solidoko egoera hau egonkorra da, beraz, daukan antolaketa denborarekiko aldaezina da.

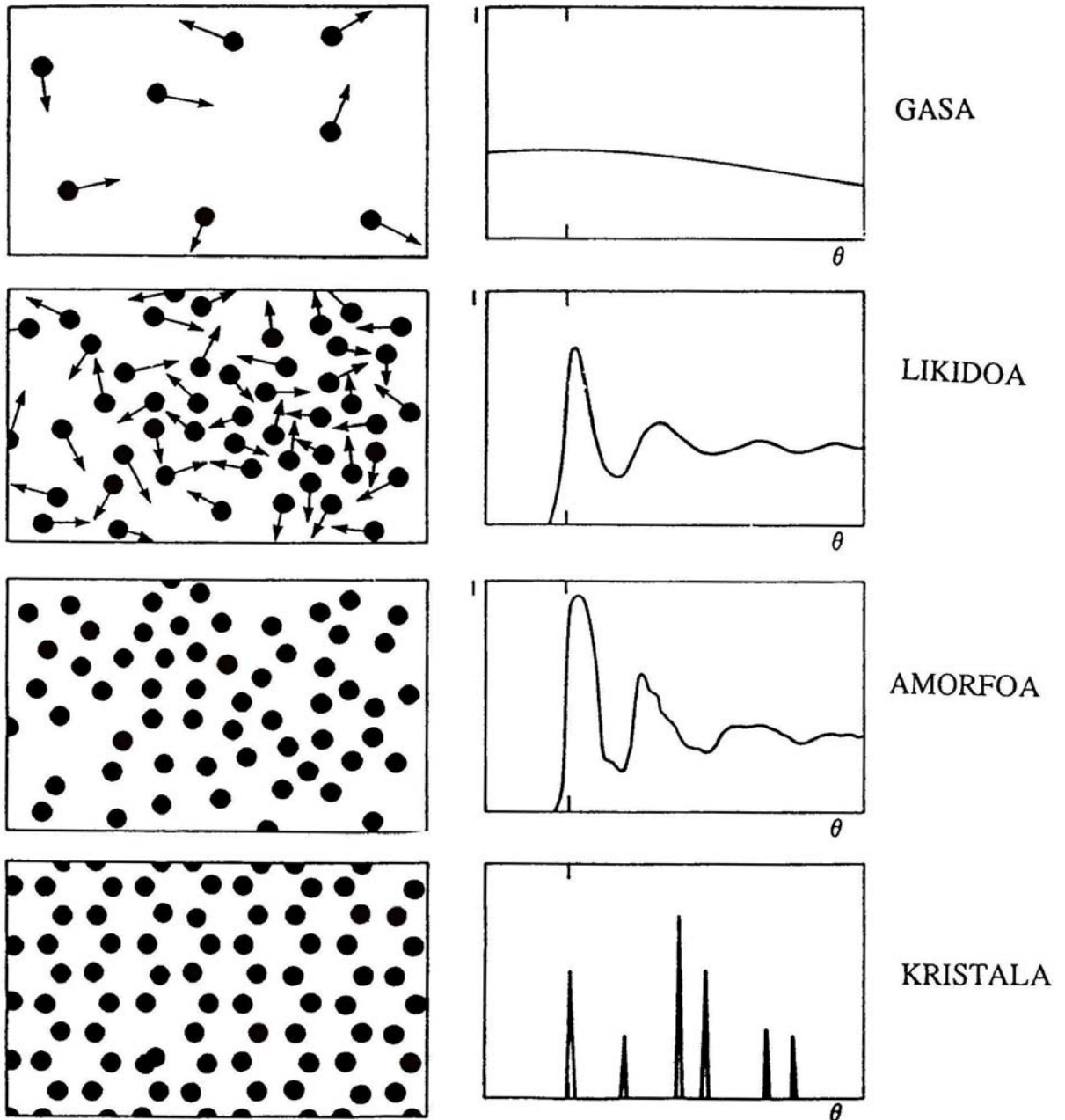
Solido amorfoa: Material honetan ez dago luzera handiko ordena, hala ere, luzera txikiko orden estatistikoa azaltzen da. Horrela izanik, likido super-hoztuta modura uler daiteke, oso biskositate handia edukirik. Termodinamikoki hitz eginez, solido amorfoa ez da egonkorra. Solido amorfoak konposaketa berbereko solido kristalinoak baino energi gehiago dauka. Hala ere, amorfoa metaegonkorra da. Hau da, sistemak egonkortasuneko egoera batetara, (solido kristalinoa) ailegatzeko denbora infinitua behar izango du. Beraz, kanpoko eraginik ez badago, bere egitura mantenduko du.



1. Irudia. Solido kristalinoa eta amorfoa.

Edozein materialen bi egoera hauen artean desberdintzeko teknika bat behar da. Hain zuzen, X-izpien difrakzioa oso erabilgarria suertatzen da, dauzkagun materialak zein egoeratan dauden jakiteko. X-izpien ezaugarri hau nabarmenki azaltzen da 2. irudian. Hor, egoera desberdinetako materialak ikus daitezke, dagozkien X-izpien espektroekin. Jakina denez, solido kristalinoek piku zorrotzak erakusten dituzte X-izpiko difrakziozko espektroetan. Baina hori gertatzeko, gutxienez 20 Å diametrodun ale kristalinoak egon behar dira. Beraz, edozein materialen difrakziozko

espektroan piku zorrotzak agertzen ez badira, orduan materiala kristalinoa ez dela baieztatu dezakegu.



2. Irudia. Materiaren egoera desberdinak, dagozkien X-izpiko espektruetekin.

Nanokristalak material kristalino eta amorfoen artean kokatuta dauden materialak dira. Beraien egituran, fase bakarreko edo fase askotako polikristalak daude. Ale kristalino hauek amorfo baten barnean prezipitaturik aurkitzen dira. Beste aldetik, nanokristalen ezaugarririk garrantzitsuenak, eta izena ematen diena, hain zuzen, kristalen tamaina da. Hau, nanometroaren ordenakoa da ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), *kristaltxoak* 5 eta 50 nanometroen artekoak izanik normalean.

Konposaketa kimikoari dagokionez, nanokristalak normalean hurrengo elementuez osaturik aurkitzen dira:

- *Metal magnetogenoa* (Fe, Co,...), nanokristalean dauden atomoen ehuneko 70 eta 90 artean mota honetakoak dira.
- *Metaloideak* (Si, B,...), materialaren atomoen 10 eta 25 artean izaten dira horrelakoak.
- *Transiziozko metalak* (Nb, Zr, Cu,...), kantitate txikietan egoten dira. Elementu hauek dira ale kristalinoen tamaina txikiaren errudunak.

Hala ere, gehien aztertua izan den konposizioa Fe-Si-B (Cu eta Nb-ko kantitate txikiakin) izan da, proposaturiko lehenengoa baitzen. Fe-Si-B konposaketa konkretu bat, $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ hain zuzen, FINEMET izena dauka, eta material komertziala da (lan honetan, batez ere material honi buruz hitz egingo da). Nanokristalen konposaketa nola adierazten den ere jakin beharra dago. Horretarako, formulatan elementu bakoitzaren presentzia atomoen proportzioetan azaltzen da. Adibidez, $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ konposatuan 100 atomoetatik 9 borokoak dira, 13,5 siliziokoak, eta abar...

2. NANOKRISTALEN EZAUGARRIAK

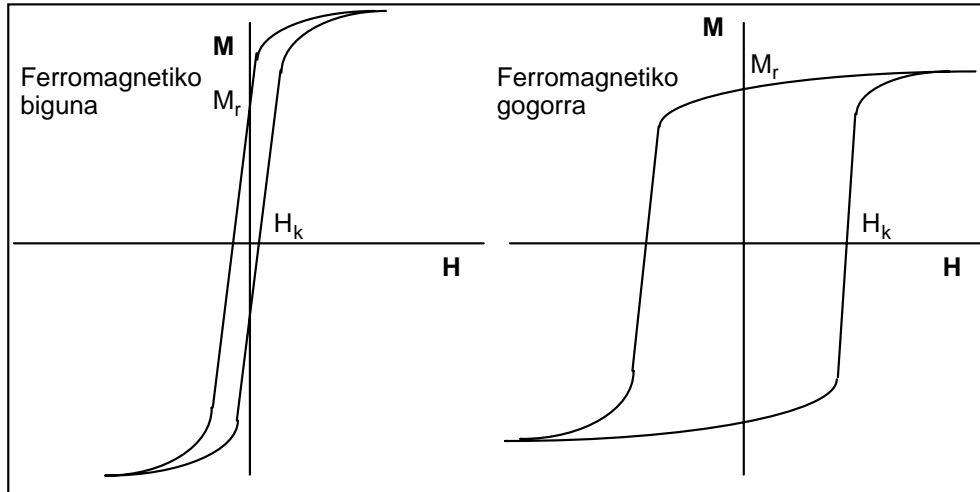
Nanokristalen ezaugarri interesgarrienak bi multzotan bana daitezke, alde batetik propietate magnetikoak, eta bestetik mikroestruturalak.

2.1. PROPIETATE MAGNETIKOAK

Lan honetan ikusten ari garen nanokristalak material ferromagnetikoak dira, nahiz eta beste motatako nanokristalak egon (adibidez erdieroaleak). Ferromagnetikoak izanik tenperatura karakteristiko bat daukate, Curie-ren tenperatura (T_c) alegia. Tenperatura honen gaineratik, materiala paramagnetiko modura jokatzen da. Baina nola materialean fase desberdinak dauden, fase bakoitzeko T_c kontutan hartu behar izango da. FINEMET-aren kasuan, amorfoaren $T_c \approx 300$ °C da, eta fase kristalinoarena (Fe-Si) $T_c \approx 550 - 600$ °C. Hala ere, beste nanokristaletan T_c desberdinak daukate, batzuetan giroko tenperatura baino txikiagoak izanik.

Hasiera batean, material nanokristalinoak ferromagnetiko gogortzat hartuak izan ziren, hala ere, material bigunak dira. Izatez, eremu koertzitiboa oso txikia daukate, 10 mA/cm FINEMET-aren kasuan. Gainera, indukzio magnetikoa edo permeabilitatea oso altua daukate, 10^5 FINEMET-erako. Horrela, beraien histeresi-zikloaren azalera oso txikia da. Beraz, imanazio-desimanazio prozesuetan galera energetiko txikiak ematen dituzte, teknologikoki material interesgarriak bihurtuz. Asetasuneko imanazioari dagokionez, Fe-zko nanokristalek Co-zkoek baino altuago daukate, beraien balioak 1,4 eta 1,7 Teslen artean daudelarik. Asetasuneko imanazioaren balioa konposaketaren menpe dagoela aipatu behar da ere.

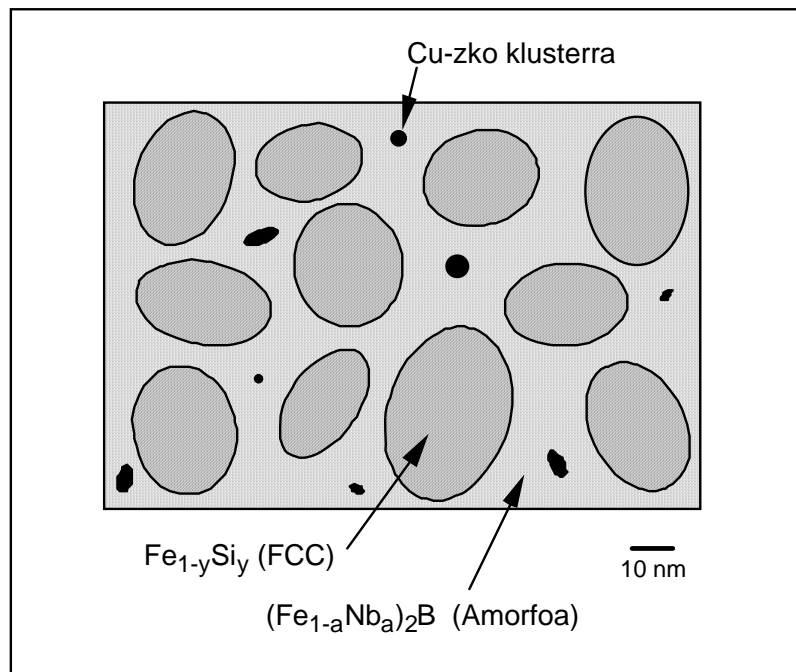
Orain arte, magnetikoki ezaugarri bigunenak eduki dituztenak material amorfoak izan dira. Hala ere, kasu batzuetan, nanokristalen ezaugarri magnetikoak ezagutzen diren material amorfo onenenak baino hobetoak dira.



3. Irudia. Material ferromagnetikoak.

2.2. PROPIETATE MIKROESTRUKTURALAK

Material hauetan fase kristalinoa, ale nanokristalinoak hain zuzen, fase amorfoaren barnean prezipitaturik aurkitzen da (ikus 4. irudia). Beste ezaugarri interesgarria hurrengoa da, materiala osotzen duten atomoen ehuneko 20-tik 50-era ale-mugetan aurkitzen dira. Horretaz gainera, kristaltxoen defektu-dentsitatea oso altua da, 10^{19} cm^{-3} ingurukoa.



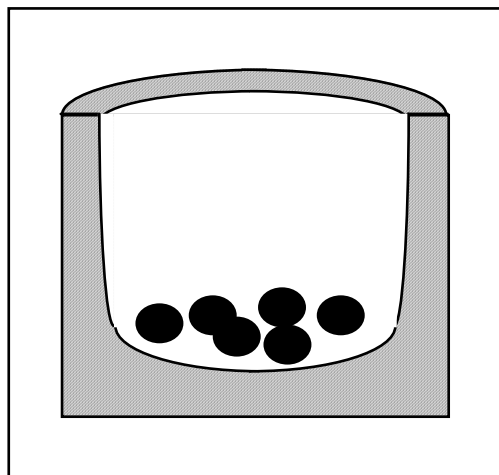
4. Irudia. $\text{Fe}_{73,5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13,5}\text{B}_9$ konposatuaren egitura mikroestruturala [2].

3. NANOKRISTALEN EKOIZPENA

Nanokristalak ekoizteko teknika desberdinak erabiltzen dira, hala nola, nanometroko hautsen konpaktazioa (aleaketa mekanikoa), deposizioa, kristalizazioa fase amorfotik, eta hozketa “ultra-azkarra”. Ikusiko dugu, jarraian, teknika bakoitzari buruz zehaztasun gehiago.

3.1. ALEAKETA MEKANIKOA

Aleaketa mekanikoan errota pilotadun bat erabiltzen da laginak lortzeko. Teknika honen dispositiboa 5. irudian ikus daiteke. Errota altzairuzko ontzi bat da, barruan altzairuzko pilotak daudelarik. Aleaketa mekanikoaren prozesua hasteko, material nanokristalinoa osatu behar duten elementu puruen kantitate egokiak ontzian sartu behar dira. Behin hori eginda, ontzia ixten da atmosfera inerte batean jarriz (hutsa edo argonezko atmosfera). Segidan, ontzia biraka jartzen da abiadura handiz, gehienez 300 bira minutuko lortuz. Horrela, talken energia zinetikoaren bidez aleaketa mekanikoa lortzen da. Bukatu eta gero, lortutako hautsen konpaktazioa egiten da.



5. Irudia. Aleaketa mekanikorako errota pilotaduna.

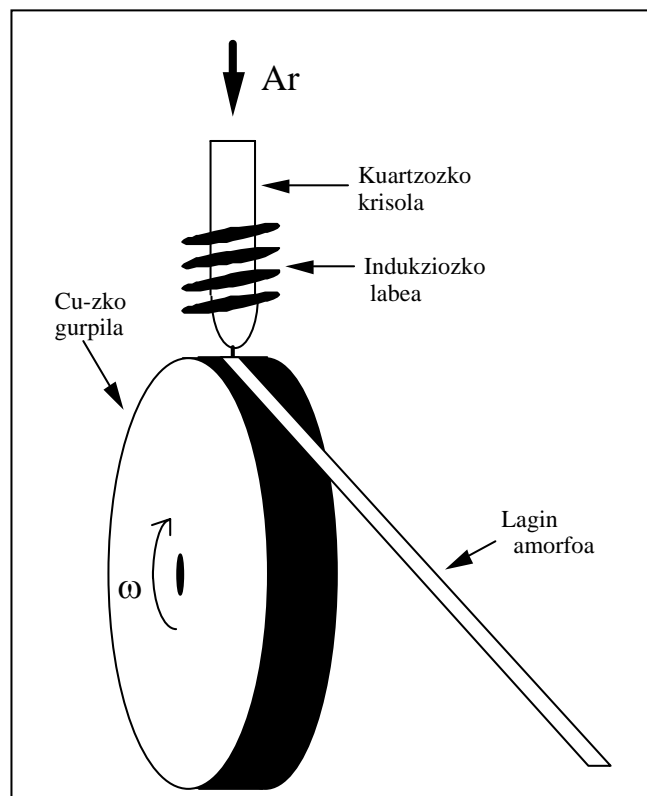
3.2. KRISTALIZAZIOA FASE AMORFOTIK

Orain arte, hauxe da nanokristalak ekoizteko gehien erabili den teknika. Metodo honetan, lehenengo urratsa konposaketa egokiko lagin amorfoa lortzea da. Horretarako, metodo desberdinak daude, jarraian ikusiko dugunez.

- Hozketa ultra-azkarra

Metodo hau P. Duwez eta R. Willens-ek eraman zuten aurrera lehendabizi 1960. urtean Kalifornian. Hau da, diferentzia handiz, amorfoak ekoizteko gehien erabiltzen den metodoa.

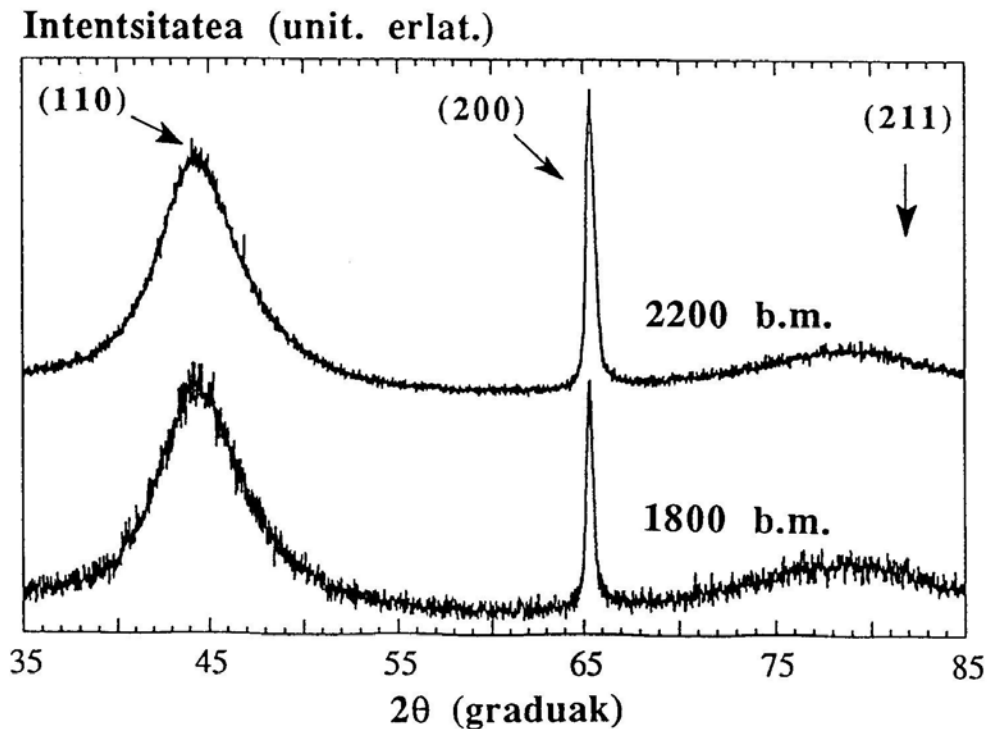
Teknika honen lehen urratsean, lagina osatu behar duten elementu puruak kuartzozko krisol batean sartu behar dira hutsean edo gas inerte batean. Gero, indukziozko labe baten bidez dena urtzen da krisol horren barnean. Eta lortutako *salda* hoztu eta gero, espero den konposizioarekin aleaketa kristalino homogeno bat lortzen da. Bigarren pausua lortutako aleaketaren amorfizazioa izango da. Hori egiteko, aurretik atera dugun lagina indukziozko labe baten bidez berriro urtu egin behar da kuartzozko krisol batean. Behin urtuta, lagina krisoleko zulo batetik kanporatua izaten da argoneko gainpresio bat erabiliz. Zulo horren diametroa milimetroko dezimen ingurukoa izaten da. Gero, egoera likidoan ateratzen den lagina abiadura handiz biraka ari den kobrezko gurpil mazizo eta hotz baten gainean erortzen da. Zuloa eta gurpilaren arteko distantzia milimetro batzuetakoa da, eta gurpilaren abiadura metro hamarkada batzuen segundoko. Horrela, *saldaren* solidifikazioa oso azkar gertatzen da, likidoaren egitura desordenatua mantenduz. Dispositibo hauetan, hozketa-abiadura 10^6 °C/s izaten da normalean. Dispositibo hauetariko baten muntaia 6. irudian ikus dezakegu.



6. Irudia. Hozketa ultra-azkarreko dispositiboa.

Aipatu behar da, prozesu honetan aldagai asko daudela. Aldagaiak hurrengoak dira, hain zuzen: kanporaketaren tenperatura, zuloaren diametroa, argonen presioa, gurpilaren abiadura, gurpila eta zuloaren arteko distantzia, eta erorketaren lerroa eta gurpilaren tangentialaren arteko angelua. Beraz, parametro hauekin *jokatu* behar da lagin amorfo

egokia atera nahi bada. Beste aldetik, ateratzen diren laginak zinta modura agertzen dira. Zinta hauek, normalean, 20 - 30 μm -tako lodiera daukate, zabalera eta luzera gustu edo beharren arabera ateratzen direlarik. Esan beharra dago, abiadura konkretu batzuentzako ateratako laginetan kristalizazioa agertzen dela. Kristalizazio hau oso garbi ikusten da 7. irudiko X-izpiko espektroan, fase kristalinoaren pikuak agertzen direlarik.



7. Irudia. Ateratako lagin kristalatuak X-izpien bidez ikusita. (b.m. = bira minutuko).

- Deposizioa

Ingelesez *sputtering* izenaz ezaguna den teknika hau, baporearen deposizioan datza. Laginean egon behar diren elementuak argoneko ioien bonbardaketaz lurruntzen dira. Lurrundutako atomoak difusioz hurbiltzen dira laginera, eta atomoz atomo inolako ordenarik gabe kokatzen dira gainazalean. Horrela, materialaren egoera amorfoa lortzen da.

Behin lagin amorfoa atera eta gero, bi aukera daude material nanokristalinoa sortzeko. Bi metodoetan fase amorfoaren zati baten kristalizazioa bilatzen da. Teknika bat tratamendu termikoa egitea da, eta beste bat *flash-annealing* izenez ezagutzen den teknika egitea. Jarraian ikusiko ditugu.

- Tratamendu termikoa

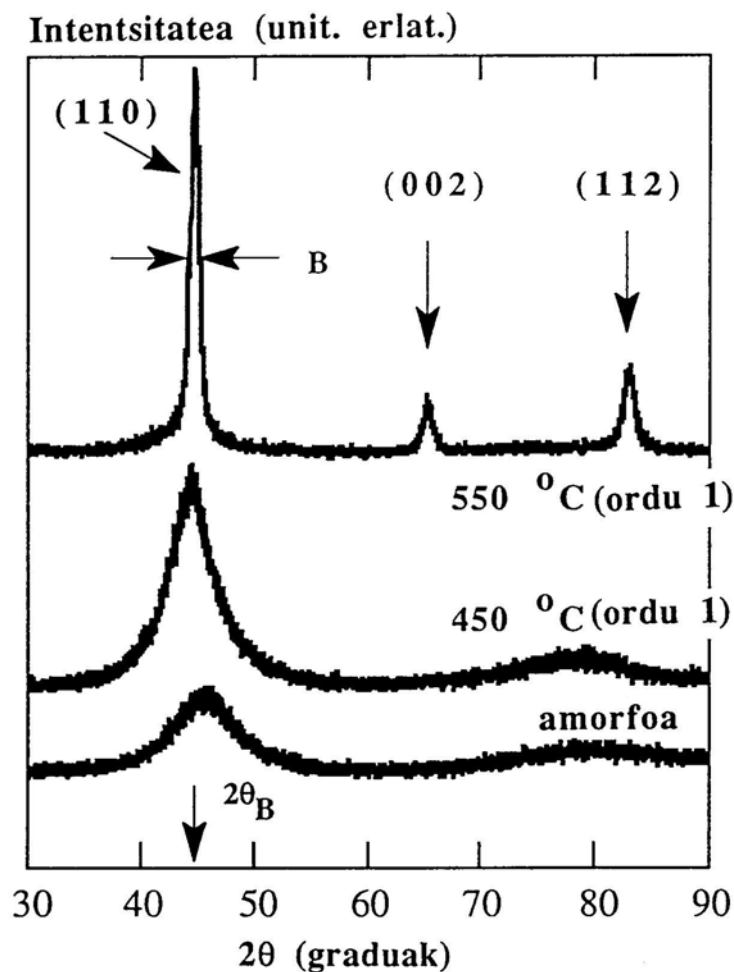
Metodo honetan, lagina labe batean sartzen da tenperatura finko batean egoteko, normalean 300 eta 600 $^{\circ}\text{C}$ artean. Prozesuan zehar lagina argonezko atmosferan murgilduta

dago, oxidazioa gerta ez dadin. Lagina labe barruan egon den tartean (15 min- 1 h), kristalizazio prozesuak gertatzen dira. Momentu horretan amorfoaren zatitxo batzu kristalitzen hasten dira, eta poliki poliki kristaltxo horien tamaina handituz doa. Adibide modura, kristalizazio prozesua 500 °C-tik aurrera gertatzen da FINEMET-aren kasuan. Horrela, denbora eta tenperatura desberdineko tratamenduak eginez, kristaltxoaren tamaina kontrolatzea saiatu behar da.

Taula 1. FINEMET-aren ale-tamaina tenperatura desberdinetan ordu bateko tratamendu termikoa jasan eta gero [3].

Temperaturak (°C)	500	525	540	560	580
Ale-tamaina (nm)	10,0	10,9	12,0	20,0	96,0

8. irudian ikus dezakegu kristalizazio prozesua FINEMET-ean, X-izpien espektro batzuen bidez. Kristalizazioa hasten denean piku zorrotzak agertzen dira espektroan.



8. Irudia. FINEMET-aren kristalizazio prozesua X-izpien espektroen bidez aztertua.

- **Flash-annealing**

1983. urtean erabili zen lehen aldiz [4], T. Jagielinsky asmatzailea izanik. Teknika honetan, lagin amorfoa beste era batetara berotzen da kristalizazioa lortzeko. Hain zuzen, lagin amorfotik korrante elektriko jarrai bat pasatzen da. Adibide modura, FINEMET-aren kasuan erabiltzen diren korrante dentsitateak 40 eta 50 MAm^{-2} dira. Korrante dentsitatearen balio hauek oso handiak direla eman dezake. Hala ere, teknika hau hozketa ultra-azkarreko zintei aplikatzen zaiela kontutan hartu behar dugu. Zinta hauen sekzioa 10^{-8} m^2 ingurukoa izaten da normalean. Beraz, laginetik pasatu behar diren intentsitateak Amperearen ordenakoak dira. Esan behar da ere, *flash-annealing* oso teknika azkarra dela, 10-60 segundotako tratamenduak besterik behar ez direlarik. Honi esker, laginaren gainazalean oxidazio txikia gertatzen da. Gainera, laginean, nahiko tratamendu homogeneoa lortzen da. Tratamenduan zehar lagina zein tenperaturatan dagoen jakitea da teknika honen arazo nagusia.

4. EREDU TEORIKOA

Material hauen ezaugarriak azaltzeko eredu teoriko bat behar da. Eredu hori Anisotropia Aleatorioaren Eredua da, ingelesez Random Anisotropy Model deiturikoa. Eredu honetan, nanokristalen mikrostruktura eta propietate magnetikoak lotzen dira. Eta azalpenaren muina materialek agertzen duten anisotropia magnetikoetan datza. Beraz, anisotropia magnetikoak azaltzea komenigarria da.

4.1. ANISOTROPIA MAGNETOKRISTALINOA

Anisotropia hau, kristalen simetria eta anisotropiatatik sortzen da. Edozein solido kristalinotan norabide pribilegiatuak daude, hau da, solidoaren propietateak ez dira berdinak norabide guztietan. Eta horren ondorioz, material kristalinoa errazago imanatzen da norabide konkretu batzuetan beste batzuetan baino. Bere sakoneko azalpena elektroien espina eta orbiten arteko elkarrekintza da, espin-orbitaren akoplamenduaren bitartez. Beraz, solidoa imanaturik baldin badago, imanazio errazeko norabide batean egongo da imanaturik, energi gutxiagoko egoera baita.

Material bat anisotropia magnetiko altua edukitzeak imanatzeko zailtasun handiago dagoela esan nahi du. Horrela, material magnetiko bigunak lortu nahi baditugu, hau da, imanazioa erraztasunez eskuratu ahal izateko, material amorfoekin aritzea komenigarria da. Zeren eta, material amorfoetan ez dago simetria, ezta anisotropia ere. Orduan, beraien anisotropia magnetokristalinoa oso txikia da.

Nanokristalen kasuan, kristaltxo bakoitzaren momentua erraz imanatzeko norabide batean dago. Kristaltxoek kristalizazioa aleatorioki gertatu denez, beraien momentuak ere aleatorioki banaturik egongo dira. Beraz, horrelako sistema bat ezin da imantatu oso era errazean. Horretarako,

kristaltxo bakoitzaren momentua kanpotik aplikaturiko eremuaren norabidean jarri behar da. Hau egiteak energi altua eskatzen du. Hala ere, fenomeno honetan beste faktore batek parte hartzen du. Ferromagnetikoetan, momentu magnetikoak norabide bereberean daude. Hori azaltzeko, *kanjeko elkarrekintza* erabiltzen da. Elkarrekintza honen eragina luzera konkretu batetara zabaltzen da, *kanjeko koerlazio luzera* (L_0) deiturikoa. Adibidez, $\text{Fe}_{80}\text{Si}_{20}$ konposatuarentzat $L_0 \approx 35$ nm da. Ale kristalinoen tamaina L_0 baino txikiagoa bada, kanjeko elkarrekintzak momentu magnetiko guztiak norabide bereberean jarriko ditu. Kanjeak ez du nabaritzen kristal desberdinak direla. Horrela, anisotropia magnetokristalinoa ez da izango hain handia, aleen batezbestekoa izango delako. Hori da, hain zuzen, nanokristaletan gertatzen dena. Beste aldetik, ale-tamaina L_0 baino handiagoa bada, orduan, materialaren imanazioa kristaltxoaren erraz imanatzeko norabideen menpe egongo da. Ondorioz, laginaren imanazioa lortzea zailagoa izango da, anisotropia magnetikoa handiagoa izango delako. Lortzen dena eremu koertzitiboa handitzea izango da.

4.2. ANISOTROPIA MAGNETOELASTIKOA

Nanokristalen fenomenoetan beste anisotropia magnetiko bat ere parte hartzen du, anisotropia magnetoelastikoa, alegia. Ferromagnetiko baten imanazioa aldatzen bada, materialak deformazio bat pairatuko du. Gertaturiko deformazioa, parametro baten bidez azaltzen da. Parametro hori magnetostrikzioa (λ) da, eta matematikoki hurrengo formularen bidez emanda dago:

$$\lambda = \frac{\Delta L}{L},$$

non L gorputzaren edozein dimentsioa den. Material gehienetan λ -ren balioa 10^{-6} ordenekoa da. Magnetostrikzioaren kontrako efektua ere gertatzen da. Hau da, material ferromagnetiko baten gainean indar edo tentsio bat ezartzen denean berezko imanazioa norabidez aldatzen da. Materialaren magnetostrikzioa positiboa bada, imanazioak trakzioen norabideetara joko du. Berriz, magnetostrikzioa negatiboa bada konpresioen norabideetara joko du. Horrela, beste anisotropia bat azaltzen da materialean, *anisotropia magnetoelastika*. alegia.

Behin azken anisotropia hau ikusita, material nanokristalinoetan magnetostrikzioa oso txikia dela esan behar da. Hori horrelakoa da berez, eta ez dago azalpenik. Beste aldetik, kristalizazioa sortu duen beroketagatik laginaren barne-tentsioak desagertu dira. Ondorioz, anisotropia magnetoelastikoa, magnetokristalinoa bezala, oso txikia da. Orduan, anisotropia magnetikoak oso txikiak izanik, materiala errazago imanatzen da. Eta azken finean, imanazio errazean datza biguntasun magnetikoa, asetasuneko imanazioa aleaketaren menpean dagoelako.

Beraz, ondorio modura, material bat biguna izatea anisotropia magnetokristalinoarekin eta kanjeko elkarrekintza ferromagnetikoarekin lotuta dago. Baldintzarik egokienak material bigun bat edukitzeko, anisotropia magnetiko oso txikiak ematen dituzte.

5. ERABILGARRITASUNA

Aurrean aipatu dugunez, nanokristalak ferromagnetiko bigunen ingeniartzan erabiltzen dira, haietariko batzuk komertzializatu egiten direlarik, FINEMET kasu. Orduan, material bigunen zereginetan erabiliak izaten dira. Adibidez, maiztasun altuko transformadoreen nukleotan oso erabilgarriak izaten dira, dauzkaten galera energetikoak beste materialetan baino txikiagoak direlako. Beste aplikazio eremuak fluxu biderkatzaileak eta eremuazko sentsoreak dira. Hau logikoa da, zeren aplikaturiko edozein eremu txikiari erantzunez imanazio handia sortzen baita materialean permeabilitate altuagatik. Beste erabilpen batzuk hurrengo kasuetan ematen dira: sorgailuetan, motorretan, apantailamendu magnetikoa egiteko, grabaketarako instrumentuetan, eta abar...

UEUko XXIV.eko Iruñeko jardunaldiak
Larraonan, 1996.eko uztailaren 22an

BIBLIOGRAFIA:

Testu orokorrak

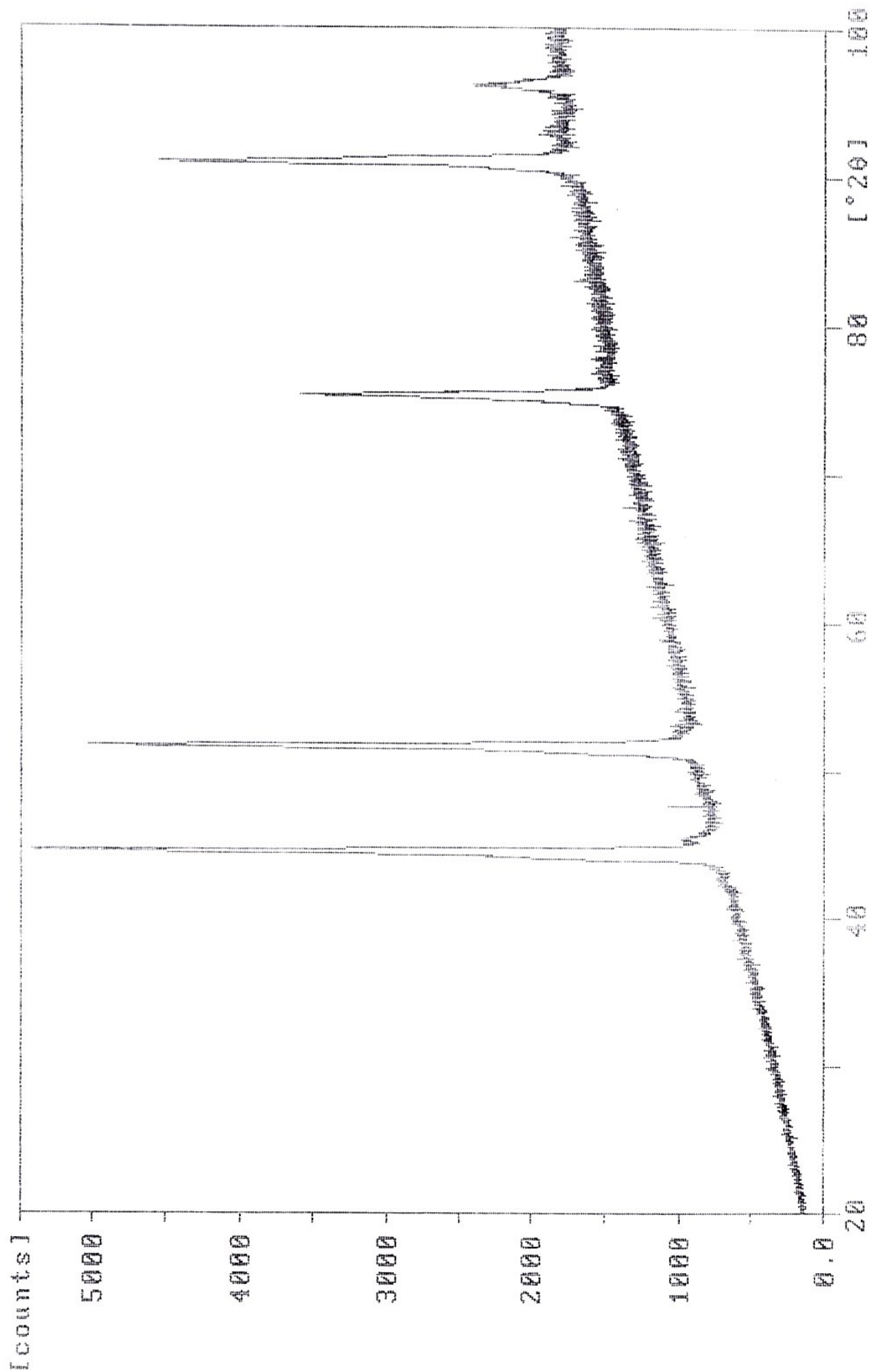
- P. Gorria, Propiedades Magnéticas de Materiales Nanocristalinos, Lizentziaturako tesina, Leioa 1993.
- A. Hernando, *Nuevos Materiales: Los Vidrios Metálicos*, Eudema Universidad, Textos de apoyo **1**, Madril (1987).

Testu konkretuak

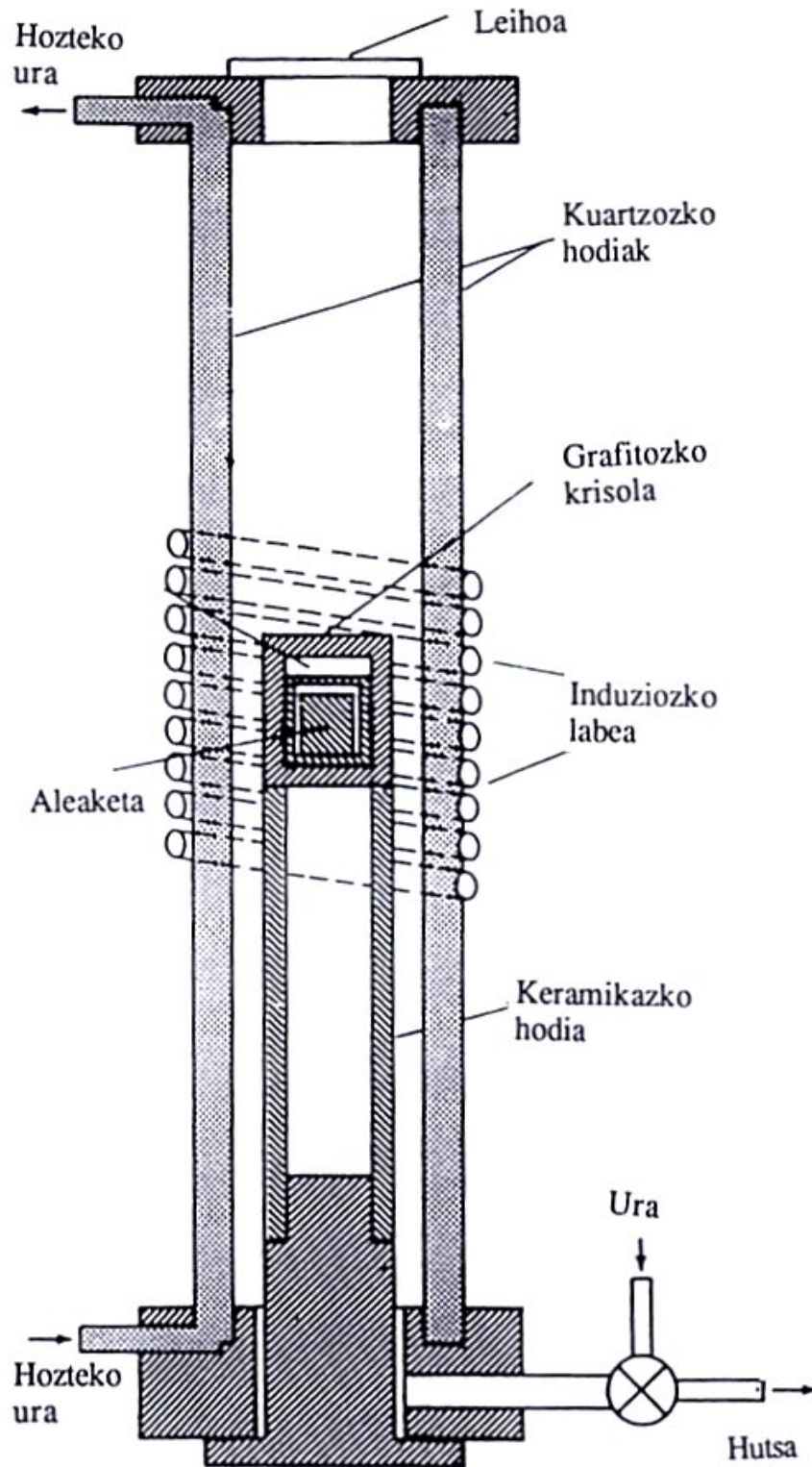
- [1] - Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* **64**, 6044 (1988).
- [2] - G. Herzer, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 33, **10/11**, 1741 (1995).
- [3] - Z. Yazen, W. Lijun, Z. Linhua and Z. Zibin, *Positron Annihilation ICPA-10*, Trans Tech Publications, Switzerland, 605 (1995).
- [4] -T. Jagielinsky, *IEEE Tran. Magn.* **19**, 1925 (1983).

25-jun-1996 18:25

Sample identification: 3156b



INDUKZIOZKO LABE BATEN DISPOSITIBOA



An. Fis. 79 (1983) 82

$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ KONPOSATUAREN KRISTALIZAZIOA

