

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA
UNIVERSIDAD DE CASTILLA-LA MANCHA**



**Propiedades magnéticas
tipo vidrio de espín en
materiales aleados mecánicamente**

**Spin-glass-like magnetic
properties of mechanically
alloyed materials**

José Ángel de Toro Sánchez
Tesis Doctoral

Directores: **Dr. José Manuel Riveiro Corona**
Dr. Marco Antonio López de la Torre Hidalgo

Ciudad Real, Noviembre 2001

*L'ordre est le plaisir de la raison: mais le désordre
est le délice de l'imagination.*

Paul Claudel
Le Soulier de Satin

K. Moorjani y J. M. D. Coey
Magnetic Glasses

ÍNDICE

Abstract / Resumen

1. Introducción	7
2. Vidrios de espín y sistemas de nanopartículas	15
2.1. Sistemas de nanopartículas magnéticas	15
2.1.1. Superparamagnetismo. Modelo de Néel-Brown	15
2.1.2. Sistemas de partículas con anisotropía uniaxial aleatoria	20
2.1.3. Nanopartículas y tecnología	23
2.2. Vidrios de espín	28
2.2.1. Introducción	28
2.2.2. Frustración y desorden	30
2.2.3. Apuntes históricos de la teoría de vidrios de espín	34
2.2.4. Fenomenología	37
2.2.5. ¿Transición de fase? Comportamiento crítico	48
2.2.6. Regímenes de concentración	53
2.3. Interacción dipolar entre partículas	56
2.3.1. Introducción	56
2.3.2. Interacción dipolar débil	56
2.3.3. Vidrios de partículas	59
<i>Referencias</i>	62
3. Técnicas experimentales y de análisis	67
3.1. Síntesis de las muestras: la aleación mecánica	69
3.2. Caracterización estructural y composicional	72
3.2.1. Difracción de rayos X y electrones	72
3.2.2. Microscopia electrónica	75
3.2.3. Análisis composicional por espectroscopia de rayos X	76
3.3. Técnicas de magnetometría	78
3.3.1. Magnetómetros VSM y SQUID	78
3.3.2. Susceptibilidad magnética AC	80
3.4. Espectroscopia de Mössbauer	83
3.4.1. Fundamentos	83
3.4.2. Espectrómetros, preparación de muestras y análisis de datos	86
<i>Referencias</i>	88

4. Materiales y evolución de la estructura con la molienda	91
4.1. Elección de materiales	93
4.2. Evolución con la molienda de los difractogramas de RX y ciclos de histéresis	96
4.2.1. Sistema $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{49}\text{Cu}_{21}$	96
4.2.2. Sistema $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$	100
4.2.3. Sistema $\text{Fe}_{61}\text{Re}_{30}\text{Cr}_9$	103
4.2.4. Sistema $\text{Fe}_{30}\text{W}_{40}\text{Ag}_{30}$	105
4.2.5. Conclusiones	107
4.2.5. Fabricación de un compuesto intermetálico: FeSi	108
 <i>Referencias</i>	 111
5. Comportamiento tipo vidrio de espín y origen estructural	113
5.1. Comportamiento típico de vidrio de espín	115
5.1.1. Termoirreversibilidad en la imanación	115
5.1.2. Histéresis en el estado vítreo	123
5.1.3. Susceptibilidad magnética AC. Comportamiento crítico	128
5.1.4. Relajación y envejecimiento magnético	145
5.2. Detección de nanogranularidad magnética	149
5.2.1. Curvas de imanación a alto campo	149
5.2.2. Microscopia TEM en $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{49}\text{Cu}_{21}$	156
5.2.3. Tratamientos de recocido en $\text{Fe}_{61}\text{Re}_{30}\text{Cr}_9$	161
5.2.4. Evolución de T_f con el tiempo de molienda en $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$	163
5.2.5. Estudio de espectroscopia de Mössbauer	165
5.2.6. Localización de las partículas magnéticas	176
5.2.7. Sobre la naturaleza de la interacción entre partículas	180
5.3. Discusión de otras interpretaciones	183
 <i>Referencias</i>	 187
6. Conclusiones/Conclusions	193

Abstract

The magnetic properties of four different Fe-based metallic alloys - Fe₆₁Re₃₀Cr₉ (FRC), Fe₃₀Al₄₉Cu₂₁ (FAC), Fe₃₅Al₅₀B₁₅ (FAB), y Fe₃₀W₄₀Ag₃₀ (FWA)- have been analysed, and their structural origin investigated. The samples were produced by mechanical alloying in a high-energy planetary ball mill. Although designed and mainly used for other purposes, this technique has proved to be very efficient to synthesize spin-glass-like phases. However, their analysis is particularly difficult due to the different possible sources for non-equilibrium magnetic phases, such as superparamagnetic-based regimes, true amorphous spin glass transitions or spin-boundary disorder. Indeed, considerable attention has been devoted in the last two decades to a choice of criteria for distinguishing spin glass transitions from a collection of clusters having a probability to overcome an anisotropy barrier. The problem has become more complex with the recent discovery of fine magnetic particles systems which exhibit spin-glass-like behaviour and even phase transitions, the so called *superspin glass* phases, which overlap with the very active field of heterogeneous nanostructures and granular media.

The samples were characterized by DC and AC susceptibility measurements as a function of temperature, field, time, frequency and thermal history. Remarkably, the results are very similar for all the samples and conform a magnetic behaviour typically spin-glass-like, for instance: irreversibility between the field cooled and zero-field cooled magnetisations, a sharp maximum in the low field AC susceptibility slightly affected by frequency but very sensitive to applied DC magnetic fields, the appearance of remanence magnetization in the glassy state (which relaxes in macroscopic times) and *aging*. Some of them, like the last one, are the first observations of its class in materials produced by mechanical alloying.

However, the careful comparison of these features with various recent results in the literature led us to diagnose the existence of a *superspin glass* state at low temperatures. This interpretation was supported by the superparamagnetic behaviour observed at temperatures much higher than the freezing transition. In this high temperature region, the magnetisation curves are well fitted with a simple Langevin function, which yielded magnetic moments around 100 μ_B . Such macromoments can be identified with Fe-rich magnetic clusters which would be embedded in an Fe-poorer paramagnetic matrix. A Mössbauer spectroscopy study as a function of temperature in AFC, FAB and FRC confirmed this structural scenario by detecting two different Fe environments, the minority one freezing at a temperature close to that signalled by the maxima in the AC susceptibility and zero-field cooled magnetisation curves. The discrepancy between the estimations of the fraction of Fe atoms in the “particle phase” extracted from Mössbauer spectroscopy and the mentioned Langevin fits is explained with a reduced Fe moment, probably resulting from partial alloying with the non-magnetic elements -as the relatively low mean hyperfine fields also suggest-. Moreover, the presence of magnetic nanogranularity was indicated by the results of various experiments dealing with structural changes, such as the increase of the freezing transition with hotter thermal treatments in FRC or its decrease with further milling in FAB (meaning Fe aggregation and segregation, respectively). Other explanations which could partly account for the observed behaviour (such as superparamagnetism, surface spin glass, cluster glass or conventional spin glass) have been argued to be improbable or incorrect.

Concerning the nature of the transition between the superparamagnetic regime and the low temperature collective spin-glass-like state, it is proved with AC susceptibility data that the relaxation time diverge at a finite temperature. The critical coefficient $z\nu$ describing such divergence within a second order phase transition scheme is in general slightly higher than those usually found in canonical spin glasses, as it happen in the few dipolar superspin glasses reported so far. In FWA, dynamical scaling yielded a value for the exponent $z\nu$ very close to that obtained from the critical slowing down law for the relaxation time, proving that the phase transition is of the *spin glass* type. A more detailed Mössbauer investigation as a function of temperature in FAC showed clear evidence for the existence of a phase transition in this sample, with data consistent with the information extracted from the AC susceptibility. This is the first Mössbauer characterization of the superspin glass transition in a granular alloy. It is also the first time that the intergranular interaction in the *superspin glass* state is thought to be of the RKKY type, after estimating that the dipolar interaction is too low in these materials.

The secondary issue of whether the magnetic particles are to be identified with the fine nanocrystals signalled by the wide peak/s in the X-ray diffraction patterns is also addressed: in FAB and FAC this seems plausible (in the latter a transmission electron microscopy study is also presented), but not in FRC and FWA. Therefore, it can be concluded that the two main effects of milling, namely decrystallization and compositional homogeneization, can -in principle- progress independently.

Finally, the elucidation of the structural basis for the observed spin-glass behaviour implies a contribution to the general field of mechanical alloyed materials inasmuch as it can be concluded that it is extremely difficult to produce with this technique a compositionally homogeneous alloy down to the atomic scale, not even after very long milling times.

Resumen

Se han estudiado las propiedades magnéticas de cuatro aleaciones metálicas diferentes basadas en Fe - Fe₆₁Re₃₀Cr₉ (FRC), Fe₃₀Al₄₉Cu₂₁ (FAC), Fe₃₅Al₅₀B₁₅ (FAB), y Fe₃₀W₄₀Ag₃₀ (FWA)-, así como el origen estructural de tales propiedades. Todas ellas fueron fabricadas mediante aleación mecánica en un molino planetario de alta energía. Aunque esta técnica fue desarrollada y es actualmente empleada para otros propósitos, ha demostrado ser un método eficaz para fabricar fases tipo vidrio de espín. Sin embargo, su análisis es particularmente difícil debido a la presencia frecuente en este tipo de muestras de varios mecanismos (como el bloqueo de partículas básicamente superparamagnéticas, desorden de los espines de las fronteras de grano en muestras nanocristalinas o la existencia de verdaderas transiciones de vidrio de espín) que pueden conducir a un comportamiento similar en muchos aspectos. De hecho, se ha dedicado una atención considerable durante las dos últimas décadas a la búsqueda de criterios para distinguir inequívocamente los vidrios de espín de sistemas de *clusters* con cierta probabilidad de superar una barrera de anisotropía (derivados del superparamagnetismo). El problema se hace más complejo con el reciente descubrimiento de sistemas de nanopartículas magnéticas que exhiben un comportamiento muy cercano al de los vidrios de espín, incluso con transiciones de fase. A estas fases de partículas interaccionantes se les ha llamado *superspin glasses*, y solapan con el campo, muy activo, de nanoestructuras heterogéneas y medios granulares.

Las muestras han sido caracterizadas con medidas de susceptibilidad DC y AC como función de la temperatura, campo magnético, tiempo, frecuencia e historia térmica. Los resultados, notablemente, son muy similares en todas las muestras, y conforman un comportamiento magnético típicamente *spin glass*, por ejemplo: irreversibilidad entre las curvas de imanación con la temperatura tras enfriar con el campo de medida (ZFC) y campo cero (FC), la presencia de un pico bien definido en la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad AC -al que afecta sólo ligeramente la frecuencia, pero muy sensible campos magnéticos DC aplicados-, la aparición en el estado magnético vítreo de una remanencia que relaja en tiempos macroscópicos, o el fenómeno de envejecimiento magnético. Algunos de estos resultados, como el último citado, constituyen las primeras observaciones de su clase en materiales aleados mecánicamente.

Sin embargo, la comparación cuidadosa de estos resultados con algunos publicados recientemente en la literatura de materiales magnéticos condujo a diagnosticar la existencia de un estado *superspin glass* a bajas temperaturas. El comportamiento superparamagnético observado a temperaturas muy por encima de la transición apoya esta interpretación. En esta región de temperatura, las curvas de imanación se ajustan bien a la función de Langevin, obteniéndose momentos magnéticos de unos 100 μ_B . Estos macromomentos pueden ser identificados con partículas magnéticas ricas en Fe que estarían inmersos en una matriz paramagnética mayoritaria de menor concentración en Fe. Este esquema estructural fue confirmado por un estudio de espectroscopia de Mössbauer en función de la temperatura en las muestras FAC, FAB y FRC, en los que se detectaron dos entornos diferentes de los átomos de Fe, de los que sólo el minoritario muestra una “congelación de espines” (*freezing*) a una temperatura cercana a la señalada por los máximos en las curvas de susceptibilidad AC y de imanación ZFC. La discrepancia entre los valores para la fracción de Fe en la “fase partículas” obtenidos a partir de los ajustes de Langevin y de los espectros de Mössbauer se explica con una reducción del momento atómico de estos átomos respecto

al del Fe puro, probablemente resultante –como también indica el bajo campo hiperfino medio- de su aleación con algunos átomos no magnéticos. Además, la presencia de nanogranularidad magnética es la explicación más natural para los resultados de varios experimentos que involucraron cambios estructurales, tales como el aumento de la temperatura de transición con la temperatura de ciertos tratamientos de recocido en FRC, o su disminución con el tiempo de molienda en FAB (lo que significa, respectivamente, agregación / segregación de Fe a / desde las partículas).

En cuanto a la naturaleza de la transición entre el régimen superparamagnético y el estado colectivo tipo vidrio de espín de bajas temperaturas, ha sido probado con datos de susceptibilidad AC que el tiempo de relajación diverge a temperaturas finitas. El exponente crítico $z\nu$ que describe esta divergencia dentro de un esquema de transición de segundo orden es, en general, un poco más alto que el encontrado en vidrios de espín canónicos, como ocurre en los pocos *superspin glasses* dipolares publicados. En la muestra FWA se obtuvo el mismo valor para este coeficiente ($z\nu = 10.5 \pm 1.5$) usando dos métodos independientes: escalamiento dinámico y ley de ralentización crítica del tiempo de relajación, lo que prueba que la transición de fase es muy parecida a la transición de vidrio de espín. En FAC, el estudio de Mössbauer en función de la temperatura es más detallado, ofreciendo evidencia contundente -y en consonancia con el estudio de susceptibilidad AC- de la existencia de una transición de fase en esta muestra. Este resultado constituye la primera caracterización de una transición *superspin glass* en una aleación granular por espectroscopia de Mössbauer. También es la primera vez que se sugiere que la interacción entre las partículas es de tipo RKKY, tras estimar que la interacción dipolar es demasiado baja para justificar las temperaturas de transición observadas.

También se discute el asunto –secundario- de la localización de las partículas. En particular si éstas pueden ser identificadas con los nanocristales señalados por los anchos picos de difracción de rayos X: en las muestras FAB y FAC –para ésta también se presenta un estudio de microscopía de transmisión- tal idea es plausible, pero no en FRC y FWA. Es decir, en general la evolución de la decristalización y de la homogeneización composicional (los dos efectos más importante de la molienda mecánica) pueden progresar independientemente.

Finalmente, la dilucidación de la base estructural que subyace el comportamiento tipo vidrio de espín observado constituye una aportación al campo general de los materiales aleados mecánicamente: es extremadamente difícil sintetizar con esta técnica aleaciones homogéneas a nivel atómico, ni siquiera con tiempos de molienda muy largos.

Capítulo 1

Introducción

La aleación mecánica es una técnica de estado sólido para el procesamiento de materiales en polvo, principalmente metálicos, que involucra la repetición de microsoldaduras y microfracturas sucesivas entre partículas de polvo en un molino de bolas de alta energía [1]. Este método ha sido empleado principalmente en la síntesis masiva, a veces comercial, de una variedad de materiales metaestables, entre las que se incluyen fases nanocristalinas, *quasicristalinas* y amorfas, y numerosas soluciones sólidas extendidas. La fabricación de tales materiales, así como otros de equilibrio, puede efectuarse partiendo de intermetálicos (*molienda mecánica*) o de una mezcla de elementos químicos en polvo (*aleación mecánica*, aunque este nombre a veces también se usa para designar a ambos procedimientos). Las aleaciones estudiadas en esta memoria se sintetizaron a partir de elementos en polvo.

La *metaestabilidad* a la que se alude arriba es estructural, es decir, la configuración de los átomos es un estado de equilibrio, pero no el de energía más baja. En magnetismo, el estado metaestable por antonomasia es el vidrio de espín o *spin-glass*. A bajas temperaturas, la ocurrencia de esta fase ocupa el tercer lugar tras el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo. El término *spin-glass* fue acuñado en 1970 por B. R. Coles para designar el entonces extraño comportamiento magnético del sistema diluido *AuCo*. J. A. Mydosh, pionero en la investigación de los vidrios de espín, los define en un libro reciente como “un sistema magnético desordenado y con mezcla de interacciones (positiva, que favorece el alineamiento en paralelo, y negativa, antiparalelo) caracterizado por el bloqueo colectivo de los espines en direcciones arbitrarias a una temperatura bien definida T_f , por debajo de la cual existe un estado metaestable, altamente irreversible y que carece de la habitual correlación espacial de largo alcance” [2]. El interés por los *spin-glasses* se desató con la observación de picos pronunciados en la susceptibilidad magnética AC frente a la temperatura [3] (véase la figura 1.1), que sugieren una transición de fase de segundo orden del estado paramagnético a un estado caracterizado por una imanación local espontánea no nula. Tales picos recuerdan a los encontrados en transiciones antiferromagnéticas, pero ahora no hay reflexiones magnéticas de Bragg por difracción de neutrones que indiquen orden de largo alcance, ni tampoco picos bien definidos en el calor específico. Fischer y Hertz opinaban a principio de los 90 que “los *spin-glasses* constituyen el tipo de estado más complejo encontrado hasta la fecha en la materia condensada” [4], por ejemplo, la naturaleza de la transición de fase todavía constituye un asunto espinoso. El tema se encuentra introducido con mayor extensión en la sección 2.2.

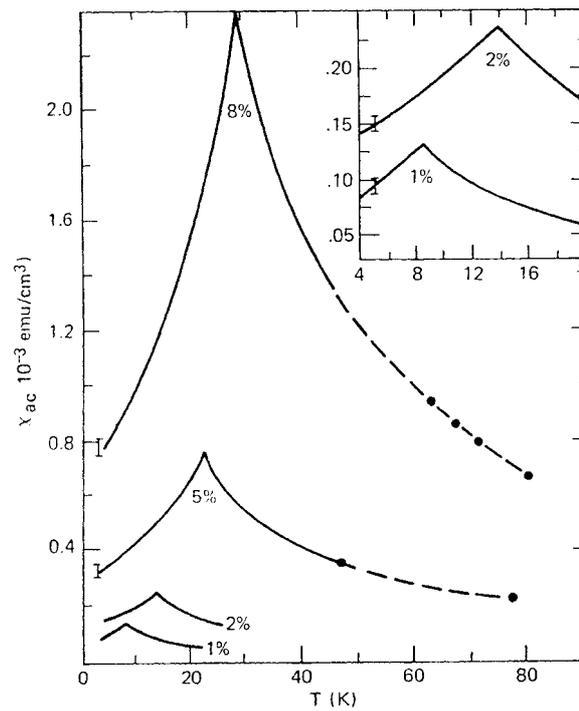


Figura 1.1. Susceptibilidad magnética AC de diversos vidrios de espín canónicos, medidos con $H = 20$ Oe y 100 Hz. Estas medidas desempeñaron un papel clave en el desarrollo del campo de los vidrios de espín [3].

La síntesis de una fase tan sutil como los vidrios de espín con una técnica tan cruda como la aleación mecánica parece difícil en principio. Sin embargo, a partir de la fabricación del primero de ellos en 1994 por Zhou y Bakker [5], han aparecido una serie de artículos informando de las “propiedades tipo vidrio de espín” en varios materiales tanto molidos [6, 7] como aleados mecánicamente [8]. Además del inusual método de fabricación, en algunos de ellos llama la atención la relativamente elevada concentración del elemento magnético (hasta más del 30% at.), con lo que a veces han sido llamados “vidrios de espín concentrados” [5]. Estos hallazgos provocaron cierta controversia sobre si efectivamente se habían detectado vidrios de espín -con una verdadera transición de fase- o alguna forma de granularidad magnética con dinámica de Arrhenius (o activada térmicamente) [9]. En otros materiales, se sugirió la posibilidad de que las fases de vidrio de espín encontradas se debiesen al desorden de los momentos magnéticos de los átomos en las fronteras de grano producidas en la molienda [7]. En efecto, la dilucidación de los mecanismos responsables del comportamiento *spin-glass* en materiales producidos por aleación mecánica es

particularmente difícil debido a su complicada nanoestructura y la posible presencia de varias fases desordenadas.

Los sistemas superparamagnéticos, tratados en la sección 2.1, comparten, a grandes rasgos, buena parte de la fenomenología de los *spin-glasses*, si bien pueden ser distinguidos sin dificultad a poco que se profundice en el análisis. La situación se complica notablemente al introducir interacción dipolar entre las partículas superparamagnéticas, puesto que esta interacción proporciona de manera efectiva una competición entre alineamientos paralelo y antiparalelo, y por tanto nos acerca al escenario de frustración magnética característico de los vidrios de espín. Esta cuestión enlaza, desde el punto de vista aplicado, con el fenómeno de la magnetorresistencia gigante (GMR) en materiales granulares, puesto que la reducción en la resistencia que experimentan estos materiales al aplicar un campo magnético se debe al alineamiento de partículas superparamagnéticas, cuya respuesta se verá afectada por posibles interacciones entre los macromomentos magnéticos. La sección 2.3 es un resumen de los resultados más importantes publicados durante los últimos años en sistemas de nanopartículas con interacción dipolar. La exposición en la sección 2.2 de parte de la rica fenomenología magnética de los vidrios de espín deja un capítulo de introducción teórica relativamente extenso, lo cual obedece al propósito de posibilitar la comparación de los resultados del capítulo 5 sin necesidad de consultar la vasta literatura publicada sobre vidrios de espín; al propósito, en definitiva, de hacer autocontenida esta memoria.

El objetivo principal de esta tesis doctoral es la aclaración de la microestructura y los mecanismos físicos que conducen al comportamiento tipo vidrio de espín observado con cierta frecuencia en materiales aleados mecánicamente, así como la identificación precisa de dicho comportamiento. Un primer método para acercarse a este objetivo ha sido el análisis de las manifestaciones magnéticas vítreas mismas, es decir, el diagnóstico de la estructura a partir de la comparación de las propiedades magnéticas con la extensa literatura no ya de *spin-glasses*, sino, en general, sobre sistemas con comportamiento “tipo vidrio de espín”. El conjunto de estas comparaciones constituye una contribución para clasificar mejor parte del complejo entramado fenomenológico de los materiales desordenados con magnetismo frustrado. También se utilizaron técnicas propiamente estructurales, como difracción de rayos X y microscopía electrónica de alta resolución, pero los resultados, como veremos, no son concluyentes por sí solos. Finalmente, el diagnóstico de la nanoestructura obtenido a partir del mencionado

análisis de magnetometría (tanto en DC como en AC) ha sido confirmado de manera más directa mediante espectroscopia de Mössbauer.

El capítulo 3 contiene una breve introducción, puesto que todas ellas son estándar, del fundamento de las técnicas experimentales empleadas, incluida la aleación mecánica, así como detalles relevantes en las medidas efectuadas.

Los resultados se exponen en los capítulos 4 y 5. El primero de ellos se ocupa de la presentación de los materiales estudiados y de los criterios manejados para su optimización. Al mismo tiempo introduce sus propiedades magnéticas y estructurales mostrando la evolución con el tiempo de molienda de los difractogramas de rayos X y de los ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

El capítulo 5 es el núcleo del trabajo. Está ordenado por técnicas y no por materiales, con lo que se ha pretendido enfatizar la *quasi*-universalidad del comportamiento magnético de éstos, centrando la discusión en el origen y significado de tal comportamiento. La gran mayoría de los resultados expuestos en este capítulo fueron obtenidos a bajas temperaturas. La sección 5.1 agrupa los resultados de magnetometría AC y DC que conforman lo que clásicamente se ha dado en llamar “comportamiento de vidrio de espín”, y se estudia el posible comportamiento crítico de la transición mediante el análisis de la dependencia con la frecuencia de la susceptibilidad AC. En aparente contradicción, la sección 5.2 recoge indicios de la presencia de nanopartículas magnéticas en una variedad de experimentos. Los resultados de espectroscopia de Mössbauer, expuestos en el apartado 5.2.3, poseen una especial relevancia, al conjugar información estructural con datos sobre la evolución con la temperatura de la dinámica de las fases detectadas.

Las conclusiones, acompañadas de un esquema conceptual que resume cómo fueron obtenidas, se recogen en el capítulo 6.

Si bien se ha tratado en esta memoria de evitar anglicismos innecesarios, se ha optado por no traducir a ultranza, incluyendo por tanto términos de empleo habitual en inglés dentro de la “física en castellano”, como el mismo *spin glass*, tan frecuente como su traducción “vidrio de espín”. Otras veces, cuando se traduce algún tecnicismo de uso habitual en inglés, se añade el término original entre paréntesis. Un último apunte: a lo largo de la memoria se llamará “imanación” a lo que en realidad es “imanación específica”, es decir, a la cantidad [momento/masa] y no al [momento/volumen].

Referencias

1. C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **46**, 1 (2001).
2. J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).
3. V. Cannella y J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **6**, 4220 (1972).
4. K. H. Fischer y J. A. Hertz, *Spin Glasses* (Cambridge, New York, 1991).
5. G. F. Zhou y H. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2290 (1994).
6. G. F. Zhou y H. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 344 (1994); *ibid. Mod. Phys. Lett.* **9**, 145 (1995); D. X. Li, K. Sumiyama, K. Suzuki, y T. Suzuki, *Phys. Rev. B* **55**, 6467 (1997); I. W. Modder y H. Bakker, *Phys. Rev. B* **58**, 14479 (1998).
7. A. Hernando, E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, G. Filoti, y R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* **58**, 5181 (1998).
8. J. Tang, W. Zhao, C. J. O'Connor, C. Tao, M. Zhao, y L. Wang, *Phys. Rev. B* **55**, 12829 (1995); Y. Ueda, S. Ikeda, S. Moriwaki, y M. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (8B), 1059 (1996); I. W. Modder, E. Schoonderwaldt, G. F. Zhou, y H. Bakker, *Physica B* **245**, 363 (1998); S. Galdeano, L. Chaffron, M. -H. Mathon, G. André, E. Vincent, y C. -H. de Novion, *Mat. Sci. Forum* **343-346**, 715 (2000).
9. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 618 (1995); G. F. Zhou y H. Bakker, *ibid.* **74**, 619 (1995).

Capítulo 2

Vidrios de espín y sistemas de nanopartículas

2.1. Sistemas de nanopartículas magnéticas

- 2.1.1. Superparamagnetismo. Modelo de Néel-Brown
- 2.1.2. Sistemas de partículas con anisotropía uniaxial aleatoria
- 2.1.3. Nanopartículas y tecnología

2.2. Vidrios de espín

- 2.2.1. Introducción
- 2.2.2. Frustración y desorden
- 2.2.3. Apuntes históricos de la teoría de vidrios de espín
- 2.2.4. Fenomenología
 - Desviación de la ley de Curie-Weiss
 - Susceptibilidad AC
 - Irreversibilidad FC-ZFC
 - Espectroscopia de Mössbauer
 - Imanaciones remanentes: IRM y TRM
 - Relajación y envejecimiento magnético (*aging*)
 - Ciclos de Histéresis
 - Otras técnicas
- 2.2.5. ¿Transición de fase? Comportamiento crítico
- 2.2.6. Regímenes de concentración

2.3. Vidrios de nanopartículas magnéticas

- 2.3.1. Introducción
- 2.3.2. Interacción débil
- 2.3.3. Vidrios de partículas

Referencias

2.1 Sistemas de nanopartículas magnéticas

2.1.1 Superparamagnetismo. Modelo de Néel-Brown

El orden ferromagnético es aquel en el que todos los espines atómicos (en un modelo localizado) se alinean espontáneamente con la misma orientación, lo cual resulta de la aplicación del principio de exclusión de Pauli a ciertas configuraciones atómicas, y de una concentración de momentos atómicos superior a la necesaria para la percolación de la interacción de canje (creación de correlación de largo alcance) [1]. Sin embargo, esta definición sólo tiene validez en la escala de distancias en donde la interacción dipolar es despreciable frente al canje, esto es, en los *dominios*, de tamaño típico del orden de 1 micra. Los diferentes dominios, cuyo número se obtiene del balance de la energía magnetostática ahorrada con la energía necesaria para crear fronteras de dominio, orientarán sus momentos magnéticos para minimizar la energía total. Lo mismo se aplica al orden ferrimagnético, donde dos subredes ferromagnéticas de momentos magnéticos distintos se acoplan entre sí antiferromagnéticamente.

Si una partícula ferri- o ferromagnética es suficientemente pequeña, típicamente por debajo de $1\mu\text{m}$, la formación de dominios resultará energéticamente desfavorable. El momento magnético μ o *macromomento* de una partícula monodominio ferromagnética, típicamente entre 10^3 y $10^5 \mu_B$, es proporcional al número de átomos n con momento magnético, pero también existe un momento magnético neto en partículas antiferromagnéticas, debido a efectos de superficie que dejan momentos atómicos sin compensar, de manera que $\mu \sim n^{1/2}$ o $n^{2/3}$ [2]. Si al carácter monodominio se le suma anisotropía uniaxial se tiene entonces las partículas llamadas de Stoner-Wohlfarth [3], en referencia a los autores de una completa teoría sobre su comportamiento. Otras formas de anisotropía, como la cúbica, añadirían ejes *fáciles* (de mínima energía), pero no cambian sustancialmente la discusión que sigue. La asunción de anisotropía uniaxial es habitual, quedando la orientación del eje efectivo determinada por varias contribuciones de anisotropía: cristalina, de forma, dipolar, superficial, magnetostrictiva, etc. La anisotropía cristalina suele ser dominante, y la *barrera de anisotropía* proporcional al volumen de la partícula: $E_a = KV$. La relevancia de la anisotropía superficial ha sido recientemente demostrada en partículas de Co de unos 1400 átomos [4].

Si consideramos partículas aún más pequeñas, de alrededor de 10 nm, magnitudes como la imanación intrínseca y la temperatura de Curie no se ven apenas afectadas, sin embargo el vector imanación se vuelve inestable y empieza a girar de manera errática entre los dos mínimos de energía (anisotropía uniaxial, $E = E_a \sin^2 \theta$) como se esquematiza en la figura 2.1, debido a que la agitación térmica es mayor que la barrera de anisotropía $kT \gg KV$. Las transiciones entre una y otra orientación tienen lugar mediante rotación coherente (los momentos magnéticos atómicos giran juntos en paralelo), como suele asumirse habitualmente, o incoherente [5]. El intervalo de temperaturas en el que ocurren estas fluctuaciones, obviamente dependiente del volumen de las partículas, se llama “régimen superparamagnético”, dada la analogía con

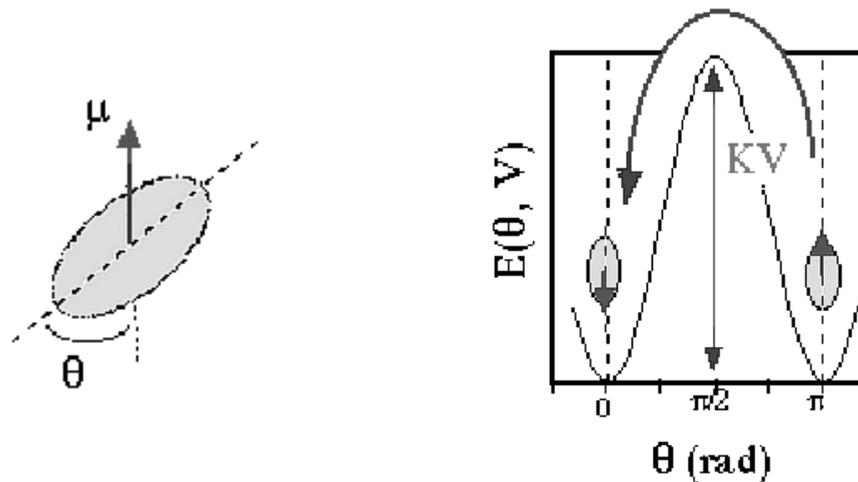


Figura 2.1.- Diagrama de una partícula con anisotropía uniaxial y momento magnético μ orientado a un ángulo θ del eje de anisotropía (izquierda). El diagrama de energía correspondiente (derecha) muestra mínimos en las direcciones de imanación *fáciles*, separados por la barrera de anisotropía $E_a = KV$.

el gas paramagnético clásico. Las orientaciones disponibles forman prácticamente un continuo, es decir, tenemos un espín clásico (de Heisenberg). Cada partícula contiene muchos átomos, cumpliéndose la aproximación en la que el número cuántico J (momento angular total) tiende a infinito. Tomando dicho límite, la función de Brillouin para la imanación de un gas paramagnético [6] se convierte en la función de Langevin (representada en la figura 2.2):

$$M/N\mu = L(x) = \coth(x) - 1/x \quad (2.1)$$

donde $x = \mu H/kT$, k es la constante de Boltzmann, H el campo magnético aplicado, T la temperatura y N la densidad de partículas. La expresión 2.1 puede obtenerse más

simplemente integrando entre 0 y π la componente del momento en la dirección del campo, $\mu \cos\theta$, pesada con la distribución de Boltzmann, $e^{-E/kT}$, donde E es la energía de Zeeman $E = -\mu H \cos\theta$. Por supuesto, la ecuación 2.1 se deduce despreciando toda interacción entre los macromomentos. La función de Langevin es más redondeada, más difícil de saturar que la función de Brillouin (J finita), como se aprecia en la figura 2.2. Una característica importante de la imanación para- y superparamagnética es que *escala* con H/T , es decir, curvas $M(H)$ tomadas a distintas temperaturas solapan al normalizar el campo con la temperatura. Este fenómeno ha sido observado en numerosas ocasiones en ferrofluidos [7] y sólidos granulares [8]. Para x pequeño, por ejemplo partículas de $200 \mu_B$ a temperatura ambiente con un campo aplicado de 3 Tesla, la imanación parece verdaderamente paramagnética –por lineal–, con una susceptibilidad $\chi = N\mu^2/3kT$ (obtenida del primer término del desarrollo en serie de potencias de la ecuación 2.1).

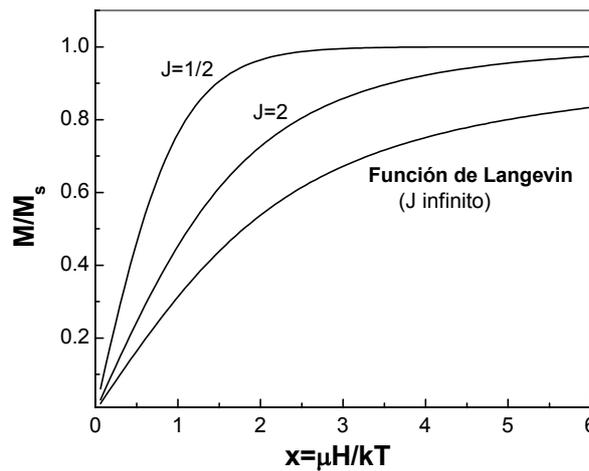


Figura 2.2.- Función de Langevin, que describe la imanación de un sistema de partículas superparamagnéticas.

Al bajar la temperatura, las fluctuaciones entre los dos estados de mínima energía van haciéndose más lentas. Asumiendo rotación coherente (también llamada *uniforme*), además de anisotropía uniaxial, se deriva un único tiempo de relajación [9] que viene dado por la *actividad térmica* (ley de Arrhenius):

$$\tau = \tau_0 e^{KV/kT} \tag{2.2}$$

donde $E_a = KV$ es la barrera de anisotropía, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, y $\tau_0^{-1} \approx 10^{10}$ - 10^{12} la “frecuencia de intento” del vector imanación para superar la barrera de anisotropía, prácticamente independiente de la temperatura [10].

Este es el modelo de Néel-Brown [9, 11], que durante la década de los 90 fue cuestionado [12] y posteriormente confirmado midiendo la imanación de una sola partícula de Co [13]. El tiempo de relajación τ toma valores, típicamente, entre 10^{-15} y 10^8 segundos. Cuando la temperatura baja lo suficiente como para que τ alcance el tiempo típico de medida τ_m de la sonda empleada, el vector imanación aparece “bloqueado” en una de las orientaciones *fáciles*, y aparece cierta remanencia. La temperatura de bloqueo T_B (*blocking temperature*) depende por tanto del tiempo de medida de la técnica empleada, además de la constante de anisotropía y el volumen de la partícula. Cuando un macromomento está bloqueado en uno de los pozos de potencial de la figura 2.1, la ya disminuida energía térmica se emplea en rápidas oscilaciones de pequeña amplitud alrededor del eje de anisotropía (a veces llamadas “excitaciones colectivas”). Para medidas de imanación estándar ($\tau_m \approx 10 - 100$ s) la temperatura de bloqueo toma un valor $T_B = E_a/25k$. Por espectroscopia de Mössbauer, con $\tau_m \approx 10^{-8}$ s, T_B es sensiblemente mayor, como puede deducirse de la ecuación 2.2. La figura 2.3 ilustra el seguimiento del proceso de bloqueo mediante esta técnica, cuyos fundamentos

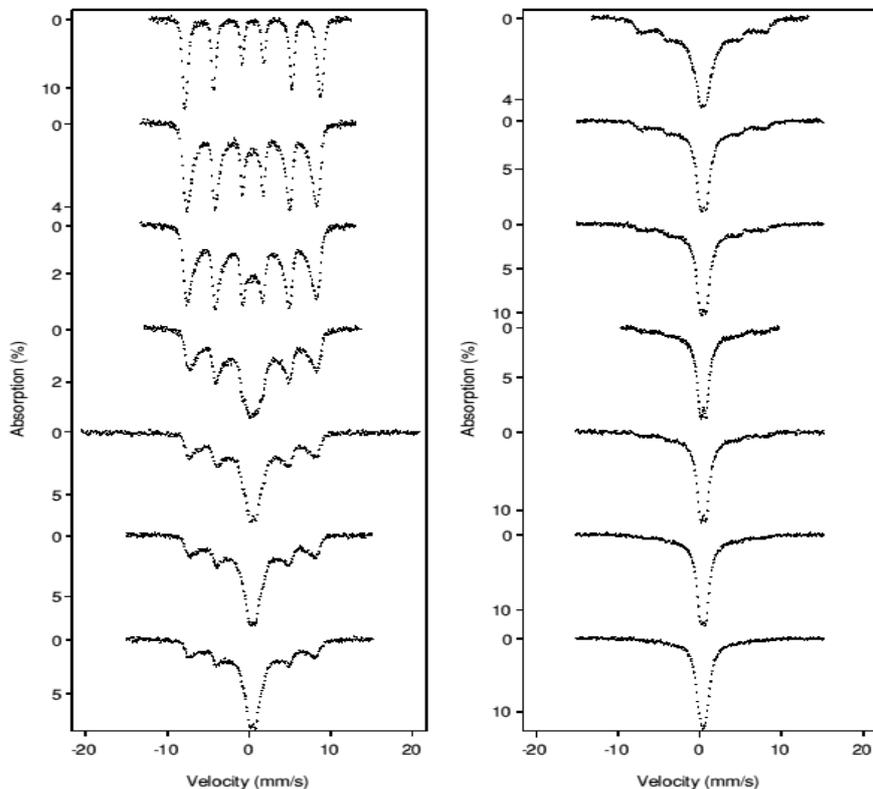


Figura 2.3.- Evolución del espectro de Mössbauer de un sistema de partículas superparamagnéticas desde 177 K (derecha abajo) hasta 4.2 K (izquierda arriba) [14].

se explican en la sección 3.4. La respuesta superparamagnética ($\tau < \tau_m$) da un doblete o un singlete en el espectro de Mössbauer, mientras que la ferromagnética o bloqueada ($\tau > \tau_m$) produce un sextete. La distribución de tamaño (y/o constantes K de anisotropía) es responsable del paso gradual del doblete al sextete; T_B se toma convencionalmente como la temperatura para la cual el área de la componente magnética (sextete) iguala al área del doblete.

2.1.2 Sistemas de partículas con anisotropía uniaxial aleatoria (SPAUA)

La evolución con la temperatura de los espectros de Mössbauer de la figura 2.3, tomados sin campo magnético, es independiente de la distribución de orientaciones de los ejes de anisotropía de las partículas. Lo más habitual es que esa distribución sea totalmente aleatoria, por ejemplo, las partículas de un ferrofluido que quedan fijadas espacialmente con los ejes apuntando al azar al congelarse el aceite en el que se encuentran suspendidas, o en los sólidos granulares, en las que los gránulos ferromagnéticos monodominio crecen con ejes de anisotropía que no favorecen ninguna dirección si no se actúa ex profeso. En este apartado se expone, usando las ideas explicadas arriba, la fenomenología más característica, junto con la figura 2.3, de los sistemas de partículas superparamagnéticas de anisotropía uniaxial con ejes orientados aleatoriamente (SPAUA): la termoirreversibilidad FC-ZFC, el máximo en la susceptibilidad ac χ_{ac} frente a la temperatura y su dependencia con la frecuencia, termorremanencia y relajación en el tiempo.

a) Termoirreversibilidad FC-ZFC

Se suele llamar imanación FC (*field-cooled*) y ZFC (*zero field-cooled*) a las curvas de imanación frente a temperatura obtenidas al calentar desde bajas temperaturas con cierto campo magnético aplicado H después de haber enfriado en presencia de ese campo (FC) o en campo cero (ZFC); el campo H debe ser moderado o pequeño para no afectar la discusión que sigue. En los SPAUA, estas dos medidas conducen a resultados diferentes. Por ejemplo, la figura 2.4 muestra estas curvas medidas a 5 Oe por Park *et al.* en partículas de Fe crecidas por evaporación catódica en una matriz de MgO [15]. El origen del máximo característico de la curva ZFC y la caída monótona en la curva FC

está en la existencia de una distribución de tamaño de partículas que dan lugar a la correspondiente distribución de tiempos de relajación de acuerdo con la ecuación 2.2. En la curva FC, a bajas temperaturas los momentos de las partículas están bloqueados en la orientación fácil más cercana al campo magnético aplicado en el que han sido enfriados. Al calentar, el momento de algunas partículas, las más pequeñas, tienen un tiempo de relajación τ suficientemente corto como para girar varias veces durante el tiempo de medida, de manera que no contribuye a la imanación neta. La fracción de tales partículas va creciendo a medida que aumenta la temperatura y, en consecuencia,

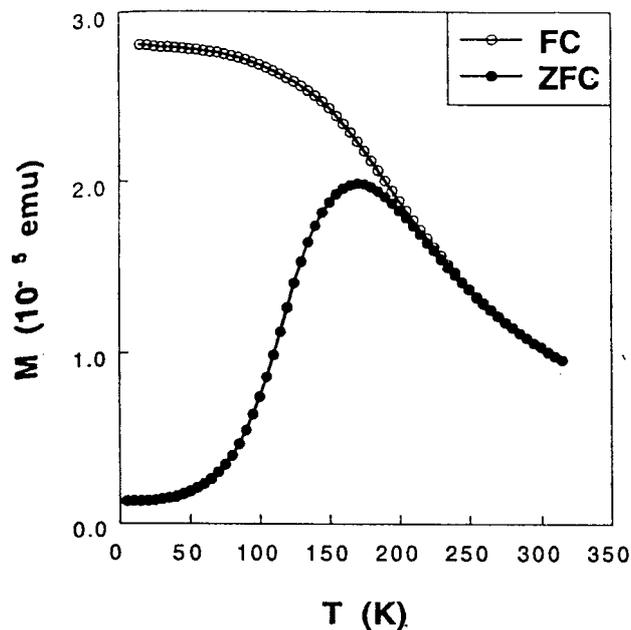


Figura 2.4.- Irreversibilidad, típicamente superparamagnética, entre las imanaciones ZFC (enfriando en campo) y ZFC (enfriando sin campo) [15].

se aprecia una caída progresiva de la imanación. El pico en la curva ZFC se entiende de manera similar: el campo H aplicado a baja temperatura no es suficiente para cambiar la orientación de los momentos, que se encuentran bloqueados en direcciones al azar, puesto que el sistema se enfrió sin campo. Al aumentar la temperatura, el momento de una porción de las partículas, para los que τ no es ni mucho mayor ni menor que el tiempo típico de medida, se desbloqueará y alineará con el campo (o, más precisamente, en la orientación fácil más cercana a la dirección del campo). Esto conduce a la subida primera de la imanación. El máximo se alcanza cuando la temperatura, y los tiempos de relajación correspondientes, son tales que la fracción de partículas que pueden alinearse con el campo es máxima. Para temperaturas aún mayores, cada vez más partículas tienen un τ demasiado corto y no contribuyen a la imanación.

Así, la anchura del pico en la curva ZFC está relacionada con la anchura de la distribución de tamaños. La temperatura de irreversibilidad T_{irr} está relacionada con el bloqueo de las partículas más grandes, en número suficiente para hacer la diferencia de imanación apreciable. Debe enfatizarse que el máximo del ZFC, T_{max} , no marca una transición de fase (no existe interacción entre las partículas), sino el cambio progresivo de régimen magnético de un conjunto de momentos magnéticos independientes. El efecto del campo magnético puede incorporarse a esta descripción simplemente como una bajada de la barrera de anisotropía (a menudo se toma $E(H) = E_a(1-H/H_{inv})^{3/2}$, donde H_{inv} es el campo necesario para invertir el macromomento a 0 K [16]), de manera que T_{max} decrece con H , como se observa habitualmente [17]. En algunas ocasiones, sin embargo, se ha detectado un máximo suave en $T_{max}(H)$ a bajo H , que se ha atribuido a la presencia de tuneo cuántico [18], o, más probablemente, a pequeñas variaciones inducidas por el campo en la distribución de barreras de anisotropía [19].

b) Susceptibilidad AC

Los mismos argumentos utilizados para explicar el máximo en la curva ZFC explican también el máximo que se observa en medidas de susceptibilidad AC (técnica introducida en la sección 3.3) frente a la temperatura, en las que el campo magnético aplicado tiene una amplitud muy pequeña (~ 1 Oe) y oscila con una frecuencia típicamente en el intervalo $f = 10^1 - 10^4$ Hz. Con este tipo de campo, las medidas FC y ZFC conducen a la misma curva, ya que el campo efectivo durante el enfriamiento del FC es nulo, de manera que nunca se habla de FC-ZFC en este contexto. “Susceptibilidad” es literalmente la capacidad de responder a un estímulo: ahora el tiempo característico de medida es $\tau_m \sim 1/f$, y no contribuirán a la señal respuesta, a la susceptibilidad, ni los momentos con τ claramente mayor (bloqueados), ni claramente menor (promedian a cero). Un nuevo aspecto que aparece en estas medidas es la dependencia de la posición del máximo con la frecuencia del campo empleado, $T_p(f)$, que viene dada justamente por la ley de Arrhenius, observando y sustituyendo en la ecuación 2.2 que $T = T_p$ corresponde a $\tau = \tau_m \sim 1/f$. En la práctica, para el rango de frecuencias mencionado, tal dependencia es un crecimiento de T_p aproximadamente lineal con el logaritmo de f , de manera que puede definirse un parámetro p de “sensibilidad a la frecuencia” como el desplazamiento relativo del máximo por década de frecuencia, es decir,

$$p = \Delta T_f / [T_f \Delta(\log f)]. \quad (2.3)$$

Este parámetro, como veremos en secciones posteriores, es relevante para distinguir entre los distintos sistemas que muestran un máximo en $\chi_{ac}(T)$. En los superparamagnéticos $p \approx 0.1$ a 0.5 [20].

c) Termorremanencia y Relajación

Analizamos ahora qué ocurre cuando, tras enfriar hasta cierta $T \ll T_B$ en presencia de un campo magnético que sature la imanación de la muestra, el campo H es desconectado ($t = 0$) y se mide la imanación (llamada por esto termorremanente, TRM). Antes de eliminar el campo, todos los momentos de las partículas están alineados en la dirección H , que no coincide en general con el eje de anisotropía, esto es, se encuentran energéticamente hablando en alguna de las *laderas* de la figura 2.1. Si las partículas fueran idénticas, $M(t) = m_r M_{sat} e^{-t/\tau}$, donde M_{sat} es la imanación de saturación, y τ el tiempo de relajación de la ley de Arrhenius. Al desconectar el campo, el momento de cada partícula gira rápidamente, instantáneamente en la práctica, para alinearse en el sentido más cercano del eje de anisotropía (cae por la *ladera* de potencial), de manera que $M(0) = M_r = m_r M_{sat}$, y no M_{sat} . El valor de la constante de remanencia m_r es siempre menor que la unidad, y depende de la distribución de ejes de anisotropía y, en caso de que ésta no sea aleatoria, también de la dirección de H . Para el caso común de SPAUA, considerando que las direcciones *fáciles* están distribuidas homogéneamente en un hemisferio alrededor de la dirección del campo recién desconectado, tenemos que $m_r = \langle \cos\theta \rangle_{\text{hemisferio}} = 1/2$.

Tras la bajada inicial desde M_{sat} hasta $m_r M_{sat}$, la dependencia con el tiempo que se observa experimentalmente no es nunca exponencial, como se escribía arriba, sino mucho más lenta, del tipo $M(t) = M_0 - S(T) \ln(t)$ [al menos durante cierto intervalo de tiempo ($\sim 1 \cdot 10^4$ s)]. A S , parámetro dependiente de la temperatura, se le llama *viscosidad magnética*. La dependencia logarítmica se debe a la existencia ineludible de cierta distribución de tamaños $f(V)$, como puede comprobarse integrando a todos los volúmenes la ley de Arrhenius pesada con dicha distribución $f(V)$ [17].

2.1.3. Nanopartículas y tecnología

El fenómeno del superparamagnetismo, aunque estudiado desde antiguo [9], ha adquirido gran relevancia en la tecnología más reciente. Su renovada importancia procede fundamentalmente de dos frentes: el efecto de magnetorresistencia gigante (GMR) y el incremento constante de la densidad de almacenamiento magnético.

El efecto de magnetorresistencia es la dependencia de la resistividad de ciertos materiales con el campo magnético al que están expuestos, fenómeno que puede aprovecharse en el diseño de lectores magnéticos. La GMR, variaciones de más del 10% a temperatura ambiente, fue descubierta primero en multicapas de películas delgadas acopladas antiferromagnéticamente [21]. En 1992, Xiao *et al.* [22] y Berkowitz *et al.* [23] encontraron de forma independiente que la GMR no era exclusiva de los sistemas de multicapas, sino que también la exhiben ciertos materiales granulares (partículas superparamagnéticas embutidas en un metal no magnético). La explicación simplificada de la GMR en estos materiales está en la dependencia de la dispersión o *scattering* de los electrones con la dirección de los momentos magnéticos de las partículas: cuando no están alineados ($H = 0$) la resistencia eléctrica es más alta que cuando lo están. La situación óptima se obtiene cuando el tamaño de las nanopartículas es del mismo orden que el recorrido libre medio de los electrones [22], y para densidades altas pero no tanto como para que la interacción dipolar entre las partículas se haga significativa [24].

De otro lado, el aumento imparable de la densidad superficial de almacenamiento magnético desde los años 60 ha hecho resurgir el tema del superparamagnetismo como límite físico para la expansión de la tecnología actual de discos duros, cuyos fundamentos están esquematizados en la figura 2.5 (en la que se incluyen las dimensiones correspondientes a una densidad de 2.5 Gbits/cm², cercana a las que se alcanzan en la actualidad). La geometría de los *bits* en esta figura no está a escala, la dimensión corta es actualmente al menos unas 12 veces más pequeña que la larga (*bit aspect ratio*, $bar = 12$). El cociente señal/ruido aumenta con la raíz cuadrada del número de granos monodominios por *bit*. Por tanto, para mantener el ruido razonablemente bajo es necesario contar con un número mínimo de granos por *bit*, en la práctica cerca de unos 1000, de manera que un aumento en la densidad de *bits* lleva aparejado la disminución del diámetro de grano (en este contexto es habitual hablar de *grano* en vez de *partícula*). Se calcula que para densidades de unos 10-15 Gbits/cm² (que podrían alcanzarse en pocos años [25]), el tamaño de grano será tan pequeño que

su vector imanación empezará a sufrir inestabilidad térmica, es decir, superparamagnetismo (aunque no ideal, debido a la presencia de interacciones entre granos). Por supuesto, la aparición de esta inestabilidad llevaría a la orientación arbitraria de la imanación de los granos, resultando en una degradación exponencial, fuertemente dependiente de la temperatura, del cociente señal/ruido [26].

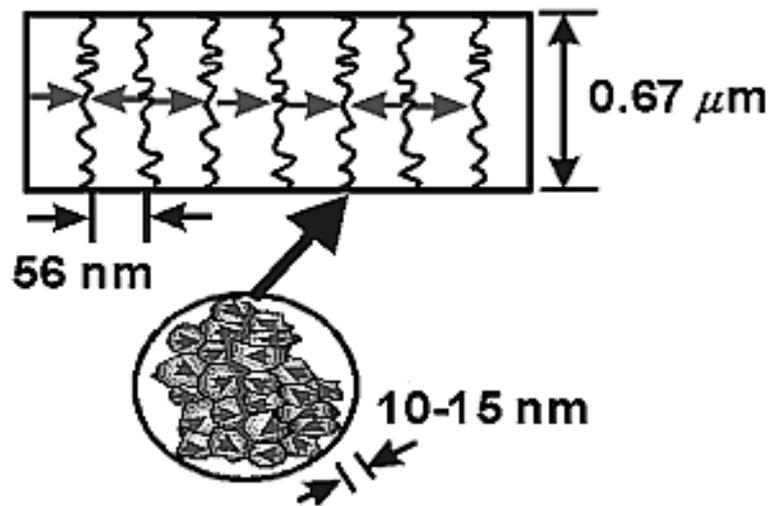


Figura 2.5.- Esquema de la tecnología actual de almacenamiento magnético en discos duros, con detalle de la región frontera entre dos *bits*.

Varias son las estrategias proyectadas para retrasar la aparición del superparamagnetismo (entendido en el sentido más amplio: inestabilidad térmicamente activada de la imanación) [27]: a) aumentar la anisotropía magnética (para compensar la disminución de volumen en la ecuación 2.2), lo cual puede conseguirse usando materiales como el FePt o el CoPt con estructura $L1_0$ y anisotropía cristalina tan alta como $K = 7 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$ [28], b) situar como base una capa de material magnético acoplada antiferromagnéticamente al material de grabación (*exchange film*) [29], c) disminuir el cociente longitud/anchura (*bar*) también ayudaría a la estabilidad térmica, d) grabación perpendicular (a la superficie que barre la cabeza de grabación) usando medios con anisotropía perpendicular [30] y nuevas cabezas de escritura tipo *monopolo*; esta disposición de momentos disminuye la energía magnetostática, de signo desimanador, del sistema, mejorando por tanto su estabilidad. Mención aparte merece la idea más *agresiva* de utilizar materiales de estructura prediseñada (*patterned media*), en los que la densidad de *bits* está definida por la fabricación del material y no por las características del proceso de grabación. La estructura ideal perseguida consistiría en

islas nanométricas de material magnético (*bits*) aisladas por un material no magnético, lo cual conduciría a una reducción importante de los acoplos desimanantes entre *bits*. En los últimos años, dos son las aproximaciones más prometedoras al problema: a) sistemas de nanopartículas magnéticas que se ordenan por sí solas en una superred en 2 dimensiones (*self-organizing nanoparticles*) bajo ciertas condiciones de deposición [31], y b) litografía con haces de electrones, aunque aquí las islas magnéticas contienen a veces varios granos [32].

2.2 Vidrios de espín

2.2.1 Introducción

¿Qué es un vidrio de espín? La respuesta más sencilla, que nos sirve como definición de trabajo, que será explicada y matizada en este apartado, es “una colección de espines (momentos magnéticos) que, en su estado de baja temperatura, se encuentran congelados con orientaciones desordenadas, debido a la competición de interacciones y a algún tipo de desorden en la distribución de los momentos y de las interacciones entre ellos” [33]. En un estado vidrio de espín ideal no habría correlación espacial entre los espines, ni siquiera de corto alcance: $\bar{S}_i \neq 0$, $\langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle = 0$, para toda distancia r_{ij} entre espines, donde la barra indica promedio temporal, los corchetes promedio espacial, y el punto producto escalar. El parámetro de orden para esta supuesta fase de espines que se congelan en direcciones arbitrarias por debajo de T_f sería la autocorrelación temporal, $q = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle S_i(0) \cdot S_i(t) \rangle$.

La denominación “vidrio de espín” (*spin glass*) fue sugerida por primera vez por B. R. Coles en 1970 para describir el extraño comportamiento magnético del sistema diluido (en Co) $AuCo$, similar al descrito en materiales similares ya diez años antes [34]: fuertes irreversibilidades y relajación quasi-logarítmica en la respuesta magnética a bajas temperaturas. Al año siguiente, 1971, se descubrió que la susceptibilidad AC a bajo campo de aleaciones $AuFe$ con un contenido en Fe de alrededor del 1% atómico mostraba picos muy marcados a temperaturas de unos pocos grados Kelvin [35], lo cual, unido a la ausencia de reflexiones Bragg en difracción de neutrones (en contraste con los antiferromagnéticos), desató una intensa investigación para contestar a las preguntas de si existía una verdadera transición de fase termodinámica, y qué tipo de nuevo orden magnético se desarrolla por debajo de la temperatura de transición T_f . Miles de artículos teóricos y experimentales han sido publicados en estas tres décadas tratando de discernir la naturaleza del tercer estado magnético descubierto (además de ferro- y antiferromagnetismo, si ignoramos variantes de éstos). Sin embargo, todavía no existe un modelo plenamente satisfactorio para explicar su rica fenomenología.

El campo de los vidrios de espín es el esfuerzo más logrado llevado a cabo para investigar los sistemas desordenados. Aunque desde un punto de vista tecnológico no

poseen rasgo alguno que los redima (su imanación es muy baja e inestable, y las temperaturas de transición se encuentran muy por debajo de la temperatura ambiente), los *spin glasses* son el mejor banco de pruebas encontrado para ensayar nuestros conceptos sobre estados complejos en general, empezando por la transición vítrea estructural. Nuevos campos de investigación, como las redes neuronales [36], han surgido del empeño por modelar los vidrios de espín, modelos que pueden aplicarse en diversos problemas de biología (entre los que destacan modelos de evolución [37]), física molecular [38], logística (problema del viajero [39]) e informática, entre otras disciplinas.

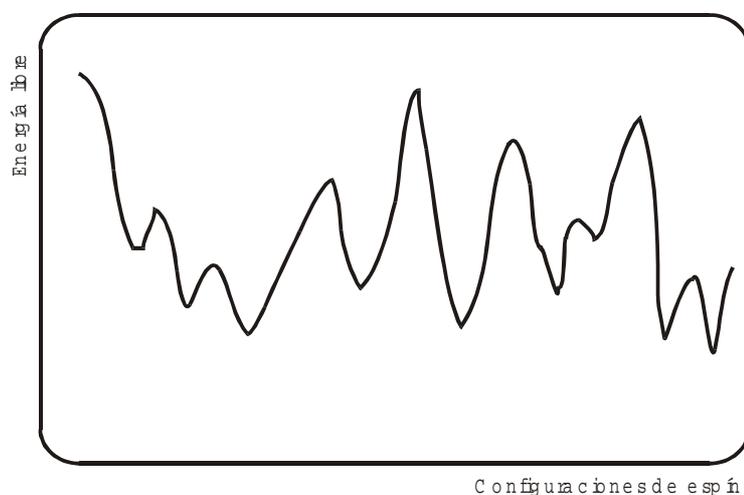


Figura 2.6.- Aspecto típico de la energía libre frente a las configuraciones de espín en un vidrio de espín, o de cualquier “sistema complejo”. Una configuración de espín se diferencia de otra, al menos, en que uno de los espines tiene orientación distinta. Aunque existe un mínimo absoluto (estado fundamental), el sistema puede quedar atrapado en uno de los muchos mínimos locales (estados metaestables). El número ingente de estados metaestables *quasi*-degenerados confiere a los *spin*-glasses una dinámica caótica. Compárese con el esquema energético de los superparamagnéticos (figura 2.1), paradigma de modelo no complejo.

La estructura de los *spin glasses* convencionales no es particularmente complicada: los más característicos, los vidrios de espín *canónicos* (a los que se referirá por defecto esta sección) consisten simplemente en unos pocos átomos de Fe, Co o Mn (~1-5 %) distribuidos en sitios al azar de una red cristalina de Cu, Ag o Au. Su complejidad procede del tipo de interacción magnética entre los espines, que no es ferro- ni antiferromagnética, sino que mezcla ambas (tomándolas en el sentido amplio de interacciones que favorecen alineamientos para- y antiparalelo de los espines, respectivamente). La competición de interacciones entre momentos magnéticos distribuidos aleatoriamente en el espacio conduce a la aparición de *frustración*

magnética, y el característico *paisaje montañoso* de la energía libre con muchos estados *quasi*-degenerados (ver figura 2.6), como se explica en el apartado 2.2.2. A continuación se recogen brevemente algunos apuntes históricos de los modelos y teorías creados en el intento de entender la dinámica de los vidrios de espín. Más atención se presta a su fenomenología típica, dado el carácter experimental de esta tesis, ilustrándose algunas manifestaciones típicas en el apartado 2.2.4, en la que también se discute el escabroso tema de la existencia y naturaleza de la transición de fase.

2.2.2 Frustración y desorden

Dos requisitos son necesarios para la formación de una fase de *spin glass*: 1) debe haber competición magnética entre las diferentes interacciones entre los momentos, en el sentido de que no existe una configuración única de los espines favorecida por todas las interacciones (situación conocida como *frustración*), y 2) estas interacciones deben ser, al menos parcialmente, aleatorias. Esto es, la existencia de los vidrios de espín, paradigma de los sistemas complejos [40], se basa en la frustración y el desorden.

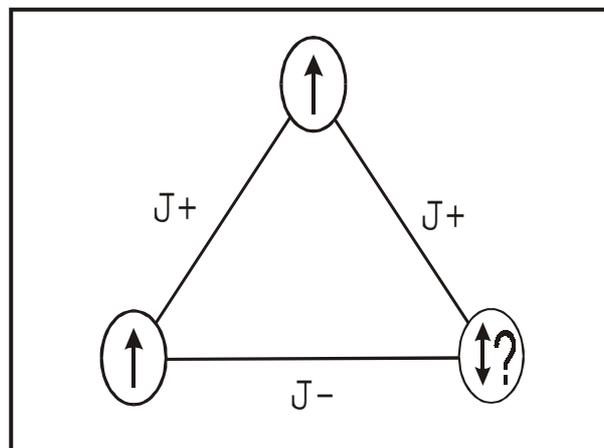


Figura 2.7.- Triángulo frustrado. Con espines de Ising, si dos de las tres interacciones son positivas ($J+$) y la tercera negativa, siempre hay un espín que no puede cumplir con sus dos interacciones (está *frustrado*), existiendo 6 estados con igual grado de frustración y por tanto con la misma energía (estados degenerados).

La figura 2.7 ilustra el concepto de frustración magnética en el caso más simple de tres espines de Ising (que sólo pueden orientarse en dos direcciones: arriba/abajo). En general, puede demostrarse que cualquier polígono de espines de Ising que

interaccionan sólo con primeros vecinos tendrá alguno de ellos frustrados si el número de interacciones negativas es impar, el grado de frustración (y por tanto la degeneración) depende de la proporción relativa entre los dos tipos de interacción [41].

¿Cómo se consigue en la práctica esta mezcla de interacciones positivas (que favorecen el alineamiento paralelo de los espines) y negativas (antiparalelo)? En los vidrios de espín canónicos -o diluidos- (*CuMn*, *AuMn*, *AgMn*, *AuFe*, por ejemplo), la respuesta va unida a la interacción Rudermann, Kittel, Kasuya, Yosida (RKKY). Una impureza magnética, esto es, un momento local (spin S_i), alojada en un mar de electrones de conducción con espín itinerante $s(r)$ provoca una oscilación amortiguada en la susceptibilidad de dichos electrones, de modo que se obtiene un acoplo entre los espines i y j dado por el hamiltoniano $H = J(r) S_i \cdot S_j$, con

$$J_{RKKY}(r) = 6\pi Z J^2 N(E_F) \left[\frac{\sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} - \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^3} \right],$$

donde Z es el número de electrones de conducción por átomo, $N(E_F)$ la densidad de estados en la superficie de Fermi, J la constante de canje s-d, k_F el momento de Fermi y r la distancia entre dos impurezas magnéticas. $J_{RKKY}(r)$ está representada en la figura 2.8

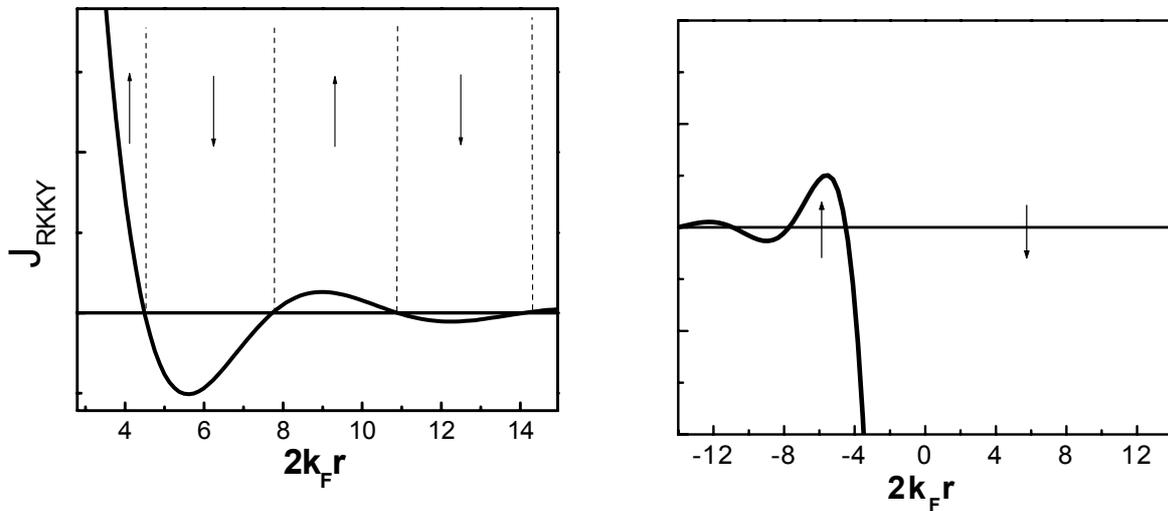


Figura 2.8.- Izquierda: dependencia del canje RKKY con la distancia, con regiones alternantes de polarización positiva y negativa del espín electrónico; k_F es el momento de Fermi. Derecha: acoplo antiparalelo de dos espines interaccionando con canje RKKY.

(izquierda). El comportamiento oscilatorio de la interacción RKKY posibilita la aparición de acoplos paralelos y antiparalelos, según el signo de $J(r)$ sea positivo o negativo respectivamente. Además depende de la distancia aproximadamente como r^{-3} para r grandes, lo que supone una caída suficientemente lenta como para alcanzar de

manera eficaz a varios o muchos momentos magnéticos próximos. Las polarizaciones de los electrones de conducción producidas por los dos espines se solapan de manera que se establece un acoplo paralelo o antiparalelo (a veces, por afinidad, impropriamente llamados ferro- y antiferromagnético). Este último caso está ilustrado en la figura 2.8 (derecha), para esquematizar el acoplo paralelo sólo hay que invertir, por ejemplo, la curva del espín de la izquierda y situar los espines en el siguiente máximo ($2k_{\text{F}}r \approx 9$).

Sin embargo, la interacción RKKY no produce por sí sola, en general, competición de interacciones: si los espines están ordenados en cierta superred dentro de la matriz, resultarán más probablemente estados ordenados tipo ferromagnético o antiferromagnético. La *frustración* aparece al combinar la interacción RKKY con desorden en la distribución espacial de los espines (*site disorder*). Una distribución aleatoria de las posiciones de los espines, como es el caso en los vidrios canónicos, conduce a una distribución aleatoria de intensidades y direcciones de los acoplamientos entre espines. También puede darse frustración en redes ordenadas de espines, pero tales sistemas no son *spin glasses*. Un ejemplo clarificador de cómo la frustración de algunos espines no es suficiente para crear un spin glass lo constituye la llamada red de *Kagomé*, la cual consiste en una disposición triangular de espines con interacción antiferromagnética a primeros vecinos. Esta red estaría “completamente frustrada”, todos sus espines están frustrados, de manera que todas las configuraciones (o estados) tienen la misma energía, esto es, hay una degeneración total en el estado de equilibrio, lo que inhibe un posible congelamiento colectivo a bajas temperaturas. Lo observado en este tipo de redes es más bien un bloqueo lento de espines y fluctuaciones magnéticas muy grandes.

Mencionar, que también se dan fases de vidrio de espín en semiconductores y aislantes, donde no hay electrones de conducción que transmitan la interacción RKKY. La interacción relevante aquí es el llamado *supercanje* a través de la hibridación de orbitales *d* o *f* de los átomos de la especie magnética con orbitales *p* de átomos-*ligando* [42]. La frustración de espines no puede conseguirse nunca por canje directo, debido a su corto alcance. Tanto la interacción RKKY como el supercanje necesitan de una distribución aleatoria de distancias para poder dar lugar a competición ferro-antiferromagnético. ¿No existen entonces *spin glasses* con momentos ordenados espacialmente? No en sistemas con un único elemento magnético, sin embargo, cuando se hayan presentes dos especies magnéticas puede darse el “supercanje aleatorio” (*random bond interaction*), que origina de forma aleatoria dos tipos de interacción

ferro- y otras dos antiferromagnéticas. Este tipo de supercanje (presente, por ejemplo, en el $\text{Rb}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Co}_x\text{F}_4$) proporciona al mismo tiempo la mezcla de interacciones y la aleatoriedad de las mismas.

Los elementos presentados de frustración y desorden, unidos a cierta anisotropía local (ver el punto dedicado a los ciclos de histéresis en el apartado de fenomenología, 2.2.4), permiten una descripción de la evolución de un vidrio de espín cuando se reduce la temperatura desde temperaturas altas hasta por debajo de T_f . Naturalmente, cuando T es muy alta contaremos simplemente con una colección de espines paramagnéticos. Al enfriar progresivamente, el primer efecto es que muchos de estos espines, posicionados al azar y rotando libremente, se asocian en pequeñas unidades o *clusters* localmente correlacionados. Estos *clusters* resultan de solapamientos más localizados de interacciones RKKY. El resto de los espines, los que no pertenecen a ningún *cluster*, son independientes unos de otros, pero ayudan a transmitir las interacciones entre los *clusters*, permitiendo variaciones en su tamaño y en sus tiempos de respuesta. La formación de *clusters* puede seguirse mediante varias técnicas experimentales, siendo una consecuencia directa del desorden y la mezcla de interacciones. Cuando T se acerca más a T_f , los distintos *clusters* empiezan a interactuar entre ellos cada vez a más largo alcance, ya que la agitación térmica está siendo eliminada. El sistema busca la configuración de equilibrio ($T = 0$) para su distribución particular de espines y de canjes. Esta configuración es un conjunto favorable de orientaciones aleatorias generadas por la anisotropía local, en las que los espines/*clusters* pueden quedar bloqueados. Sin embargo, en este punto la frustración comentada en apartados anteriores juega su papel y surge toda una serie de estados de equilibrio degenerados entre los cuales el sistema tiene que elegir. Como ciertamente existe todo un espectro de diferencias de energía entre estados congelados (como veíamos en la figura de energía libre de la introducción), el sistema puede quedar atrapado en una configuración metaestable de más alta energía [42]. En este proceso, la distribución de tiempos de relajación, que a altas temperaturas es muy estrecha y centrada en la relajación paramagnética de Korringa (10^{-12} s), se ensancha y desplaza a tiempos más largos al bajar la temperatura debido a las crecientes correlaciones, tal y como indica la figura 2.9. Cerca de la transición, la distribución experimenta un rápido desplazamiento a escalas de tiempo más largas debido al mayor alcance de las interacciones en competencia. A la temperatura de transición aparece de repente una larga cola en tiempos muy largos, de manera que en la práctica puede decirse que el sistema está

“congelado”. Al enfriar bajo la transición, estos tiempos ya estáticos continúan creciendo hacia tiempos imposibles de medir, luego no tiene mucho sentido hablar de ello. La práctica divergencia del tiempo de relajación típico cuando el sistema se aproxima a la transición puede describirse con ciertos exponentes críticos dentro de la teoría de campo medio de transiciones de segundo orden (más en el apartado 2.5).

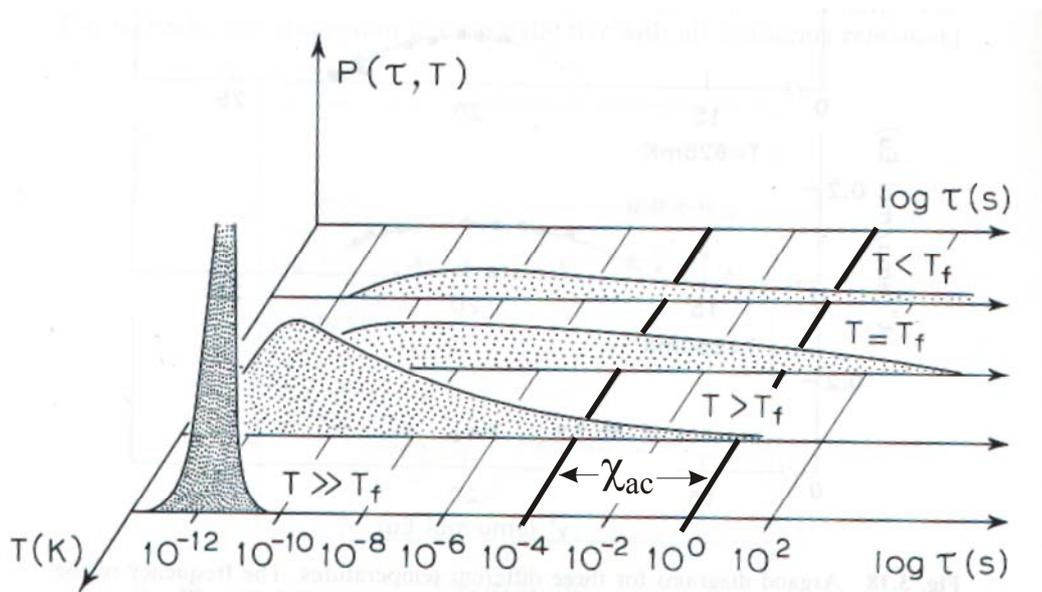


Figura 2.9.- Representación esquemática de la evolución con la temperatura de la distribución de probabilidad de tiempos de relajación en un vidrio de espín. Las cuatro distribuciones corresponden al régimen paramagnético –centrado en la relajación de Korringa, a cierta temperatura algo superior a la de transición, a la temperatura de transición y a una ya en el estado *spin glass*. Las líneas gruesas señalan la ventana de tiempo típicamente sondeada en experimentos de susceptibilidad AC.

2.2.3 Apuntes históricos de la teoría de *spin glasses*

En 1975 Edwards y Anderson introdujeron el primer modelo elaborado de un vidrio de espines con interacción de corto alcance (modelo EA) [43]. En él, los espines se sitúan en los vértices de una red cúbica. Un espín interactúa únicamente con sus vecinos más inmediatos, pero una interacción dada tiene la misma probabilidad de ser ferromagnética que de ser antiferromagnética. La distribución de probabilidad de interacción en el modelo es una gaussiana de anchura 1 centrada en el origen. Supongamos que se trace un anillo empezando con una interacción entre un espín y su vecino, continuando hasta una interacción adyacente y siguiendo así, hasta volver al átomo original. Si se registran los valores aleatorios asignados a cada interacción a lo

largo de este anillo y los multiplicamos, la propiedad de frustración se mantiene siempre que el producto sea negativo. Dado que una red típica contiene muchos anillos frustrados, resulta muy difícil determinar, para todos los lugares, aquellos valores del espín que minimizan la energía total del sistema. De hecho, el sistema puede tener muchos estados de baja energía, que quizá no guarden relación entre ellos. Pronto se hizo evidente que los métodos matemáticos existentes no podían poner de manifiesto el comportamiento de baja energía, ni siquiera en el caso de este modelo sencillo.

Poco después Sherrington y Kirkpatrick propusieron que la teoría de campo medio adecuada para los *spin glasses* sería la solución exacta del modelo de EA con alcance infinito [44]. La suposición de que cada espín interactúa con la misma intensidad, por término medio, con todos los espines restantes del sistema es poco realista, pero confiaban en que esta premisa condujese a un modelo de mejor resolución. El modelo mostraba una transición de fase real, desde una fase paramagnética a una fase de vidrio de espines, en la que los espines quedaban congelados en una disposición al azar permanente. Sin embargo, la deducción de las propiedades de esta fase resultaron muy difíciles. En 1979, G. Parisi obtuvo una solución de la ecuación de Sherrington y Kirkpatrick [45]. La solución todavía no se ha corroborado, aunque hay pruebas a favor. Sin embargo, cuando se llevó a cabo esta propuesta, resultaba tan rara y diferente de las descripciones anteriores de las fases de la materia, que tuvieron que transcurrir cuatro años antes de que se comprendiera el sentido físico de sus propiedades. La solución de Parisi demuestra que, por debajo de la temperatura crítica, los vidrios de espín de Sherrington y Kirkpatrick se pueden congelar en alguna de las muchas fases posibles, cada una de las cuales representa un estado de baja energía. Sin embargo, la relación entre estos estados no es una simple transformación de simetría, tal como la inversión de todos los espines. Para pasar de un estado de baja energía a otro, debe invertirse una fracción significativa de todos los espines. El trabajo llevado a cabo en 1987 por Anderson *et al.* reforzó la idea según la cual, en un modelo a gran escala de los vidrios de espines, pueden existir muchas soluciones no triviales. Esta sorprendente propiedad del modelo de Sherrington y Kirkpatrick adquiere importantes implicaciones en problemas de la ciencia de los ordenadores, de la biología y otros campos. Mézard *et al.* demostraron, en 1984, que estos estados de baja energía presentan ciertas relaciones entre sí. En particular, los estados se ordenan de un modo jerárquico, de forma parecida a un árbol genealógico o a un diagrama de evolución, basado en las distancias entre ellos. Para determinar la distancia entre los diferentes estados, se debe considerar un

mapa que proporciona la orientación de todos los espines en cada uno de aquellos. Los mapas se superponen en pares y así el espín de un estado se puede comparar con un espín en la localización correspondiente del otro estado. Las diferencias de espines en los dos estados se suman para calcular las distancias buscadas. Los estados de baja energía tienden a agruparse *genealógicamente* en el árbol mencionado (figura 2.10). La obtención de una estructura jerárquica como ésta, que muestra algunas reminiscencias de los sistemas biológicos y de otros similares, es muy poco frecuente en los sistemas físicos, pero podría constituir un rasgo común de muchos sistemas desordenados.

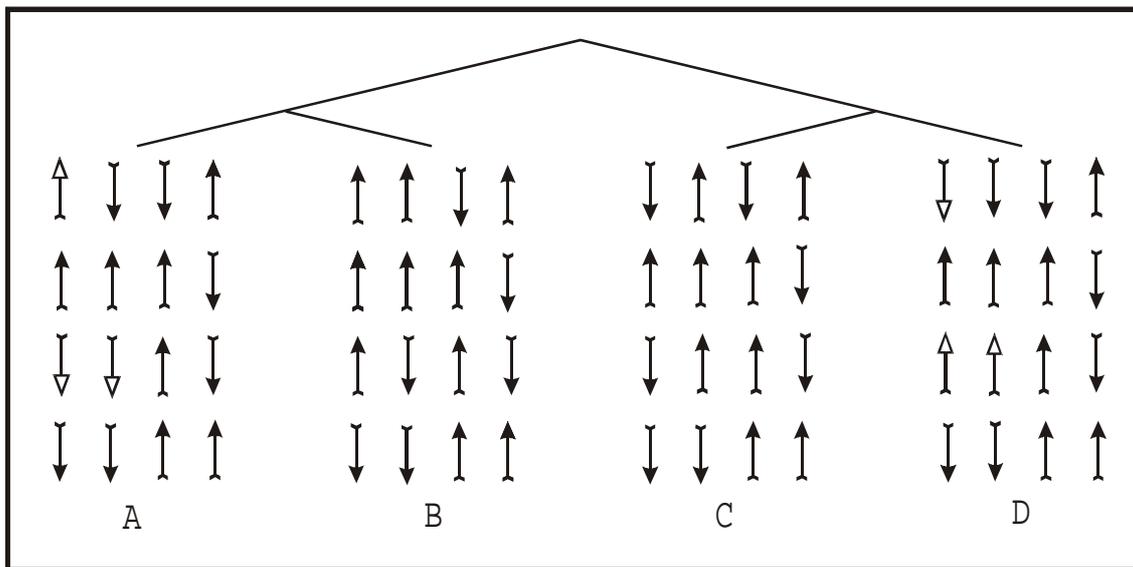


Figura 2.10.- Árbol de vidrios de espines usado para describir la relación existente entre los estados de baja energía de la solución de Parisi. Las flechas con punta vacía muestran que la “distancia” entre los estados A y D vale tres. El primer nivel de este árbol conecta a los estados separados por una distancia de dos; el segundo nivel conecta a los estados separados por una distancia de tres, y así sucesivamente.

Sin embargo, los estudios recientes de otros modelos de corto alcance más realistas [46], parecen indicar que la estructura jerárquica es una característica patológica del modelo de alcance infinito de Sherrington y Kirkpatrick. Aunque su validez está todavía en discusión, la nueva “teoría de las gotitas” (*droplet model*) introducida por Fisher *et al.* [46] reproduce muchas de las propiedades observadas en los vidrios de espines reales. Este modelo postula la existencia de una fase de vidrio de espines a baja temperatura constituida exclusivamente por los dos estados de equilibrio más bajo, antisimétricos en el tiempo, y no por todos los estados, como postula el modelo de Sherrington y Kirkpatrick (SK). Tras sumergir el sistema en un foco frío a $T < T_f$ (*quench*), la configuración de espines se compondría de dominios fractales de

tamaños muy diversos, donde cada dominio pertenece a uno de los dos estados postulados. A continuación, el sistema se relajará (bajará su energía) mediante la reducción de la cantidad de intercaras entre los dos tipos de dominios a través de excitaciones de baja energía (*droplets*), gran escala y largo tiempo de vida (debido a la poca energía superficial necesaria para invertir un grupo de espines como consecuencia de la frustración). La dinámica de esta fase estaría gobernada por el crecimiento de estos dominios según este criterio. En la actualidad, éstas son las dos visiones teóricas principales, una es una descripción basada en el espacio real (modelo *droplet*) y otra en el espacio de fases o de configuraciones (SK con la solución de Parisi). El hecho de que después de 30 años de intensa investigación en el tema todavía persista la discusión teórica sirve para hacerse una idea de la dificultad de describir la dinámica de los vidrios de espín. Aunque el modelo *droplet* aparece cada vez más a menudo en la discusión de nuevos resultados [47], la fenomenología recogida en el siguiente apartado está explicada en términos de la todavía dominante teoría de SK, con su infinidad de estados metaestables organizados en una jerarquía ultramétrica en el espacio de fases. Apuntar, finalmente, que algunos resultados teóricos sugieren la posibilidad de que los parámetros de orden de Parisi, en el espacio de fases, y de Fisher y Huse, en el espacio real, se encuentren íntimamente relacionados [48].

2.2.4 Fenomenología

Muchos son los experimentos diseñados a lo largo de las dos últimas décadas para obtener información sobre los vidrios de espín [33,42]. A continuación se describen los más representativos, que muestran las señas de identidad de esta intrigante fase.

Desviación de la ley de Curie-Weiss. A altas temperaturas, por supuesto, se tiene simplemente una colección de espines paramagnéticos que obedecen la ley de Curie-Weiss,

$$\chi = M / H = \frac{Np_{ef}^2 \mu_B^2}{3k_B(T - T_0)}, \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde la primera ecuación se cumple si se mide con campos no muy altos. La reducción progresiva de la susceptibilidad respecto a la extrapolación de la ley de Curie-Weiss al bajar la temperatura se observa más fácilmente en vidrios canónicos, donde la matriz de

metal noble sólo aporta a la susceptibilidad una pequeña contribución diamagnética e independiente de la temperatura [49]. Por dar un dato, esta desviación se hace notable por debajo de unos 100 K, y puede ser descrita simplemente en términos de un aumento progresivo del momento magnético efectivo p_{ef} , es decir, la mencionada formación de pequeños clusters de unos pocos espines correlacionados.

Susceptibilidad AC. Normalmente, la susceptibilidad magnética se mide como $\chi = M/H$ utilizando campos dc, sin embargo, el método no es válido cuando la imanación no es lineal con el campo. La técnica de susceptibilidad AC, como se explica en el capítulo experimental, permite una mayor sensibilidad y por tanto pueden usarse campos más pequeños (en amplitud) que aseguran la linealidad. En sistemas como los vidrios de espín, esta técnica es especialmente importante porque la posibilidad de variar la frecuencia f del campo proporciona información adicional en las componentes real $\chi'(f)$ e imaginaria $\chi''(f)$ de la susceptibilidad (ver sección 3.3.2 para una explicación de su significado).

A principios de los 70 se descubrió la presencia de picos agudos en la susceptibilidad AC (ver figura 1.1 en el capítulo 1), lo que supuso de manera efectiva el inicio histórico del campo de vidrios de espín y sistemas frustrados en general. Lo afilado del pico en $\chi_{ac}(T)$ es a menudo enfatizado en la literatura cuando se aduce haber encontrado un nuevo vidrio de espín (a estos picos suele calificárselos de tipo cúspide, *cusplike*), pero mientras no se defina un parámetro objetivo, ésta es una mera cuestión de escala, de modo que no debe llevar sin más a concluir que existe una transición de fase. Además, aunque de modo muy leve, la posición del máximo (T_p) depende de la frecuencia f del campo alterno, desplazándose a temperaturas mayores al aumentar la frecuencia como muestra la figura 2.11 (en el sentido del desplazamiento coinciden con los sistemas superparamagnéticos expuestos en la sección anterior). El intervalo de frecuencia que se emplea habitualmente es de entre 0.1 Hz y 10 kHz, pero se ha comprobado que la frecuencia sigue afectando la posición del máximo para frecuencias mucho más altas [33]. Esta característica establece una profunda división entre la dinámica de los *spin glasses* y la de los imanes o “anti-imanes” convencionales: en transiciones ferro- o antiferromagnéticas no se observa variación alguna de la temperatura de Curie o de Néel a estas frecuencias tan bajas. En estos fases con orden

espacial de largo alcance son necesarias frecuencias en el rango de los gigahercios, cercanas ya a las frecuencias microscópicas características ($\sim 10^{12}$ s es la frecuencia con

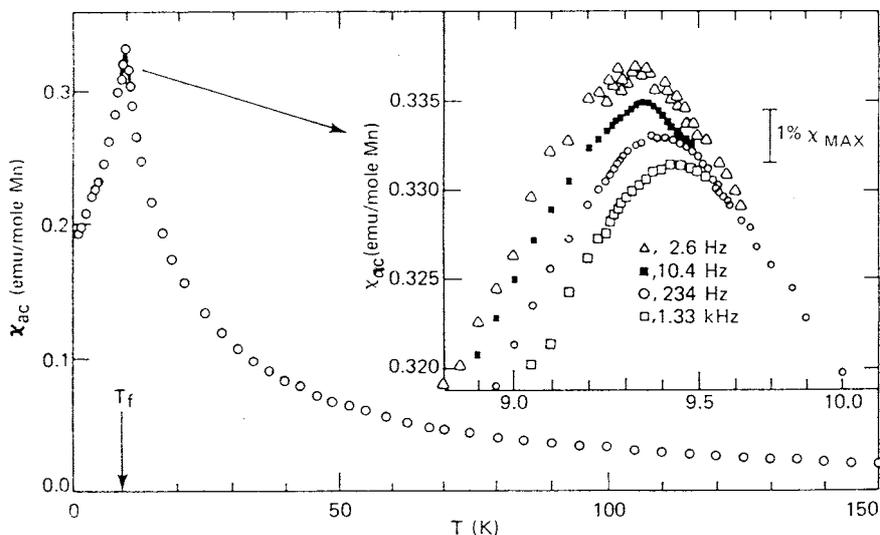


Figura 2.11.- Susceptibilidad AC como función de la temperatura para un vidrio de espines canónico (CuMn, 0.94% at. Mn), medida a distintas frecuencias.

que un espín atómico invierte su dirección), para apreciar alguna variación en sus temperaturas de transición. Esta dinámica “vítrea”, con tiempos característicos (o de relajación) tan largos, sugiere la presencia de muchas configuraciones de espín metaestables separadas por barreras energéticas con una distribución de alturas. Una medida cuantitativa de la sensibilidad del máximo T_p con la frecuencia la da el parámetro p ya definido en la sección 2.1 ($p = \Delta T_f / [T_f \Delta(\log f)]$), que asume una dependencia logarítmica de T_p con f , lo cual no es una mala aproximación en el intervalo usual de frecuencias mencionado. A este parámetro se le ha prestado importancia como criterio para distinguir *spin glasses* ($p \sim 0.01$ en vidrios canónicos) de sistemas superparamagnéticos ideales ($p \sim 0.3$) y también de aquellos que muestran cierta interacción entre sus momentos constituyentes (y un valor intermedio de p , por tanto). En este último caso, sin embargo, este parámetro no es concluyente, necesiándose otras técnicas para discernir los vidrios de espín de ciertos materiales granulares [20,50]. Esta cuestión se aborda en la sección (2.3). La dependencia funcional precisa $T_p(f)$ será comentada en el apartado 2.2.5.

Hasta ahora y de modo tácito nos hemos referido a la componente real de la susceptibilidad χ' , o dispersión. El comportamiento de la componente imaginaria χ'' (o absorción, véase la sección 3.3.2) es sintomático de una transición de fase: sube

repentinamente al llegar a la temperatura crítica, correspondiendo el punto de inflexión al máximo en la componente real, como muestra la figura 2.12 para un vidrio de espín esta vez aislante.

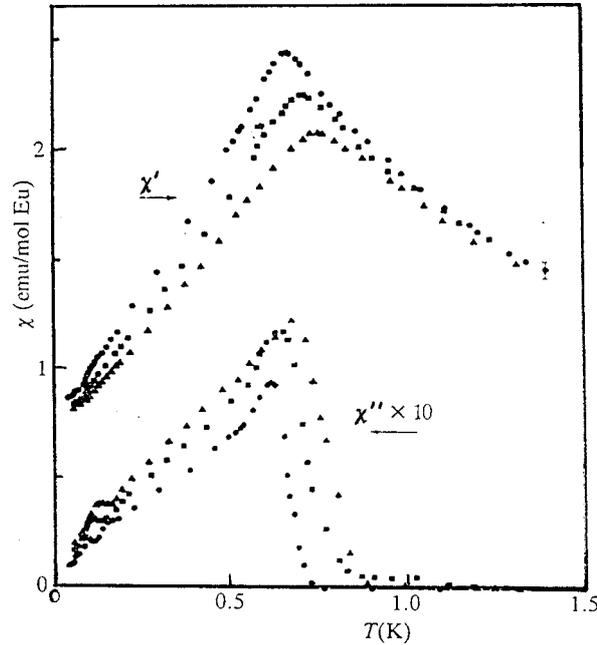


Figura 2.12.- Dependencia con la temperatura de las componentes real (en negro) e imaginaria (símbolos vacíos) de la susceptibilidad en el vidrio de espín aislante $\text{Eu}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{S}$ medidas a 10.9, 261 y 1969 Hz (máximos de izquierda a derecha) [51].

Otra característica notable del pico en χ_{ac} es el marcado “achataamiento” que experimenta al aplicarse un campo magnético dc moderado superpuesto con el campo ac, lo cual es sorprendente teniendo en cuenta que la energía magnética asociada a esos campos es mucho menor que la energía térmica, esto es $k_B T_f \gg \mu_{ef} H$, indicando la especial sensibilidad del estado de *spin glass* incluso a campos externos pequeños [52].

Irreversibilidad FC - ZFC. La invención del magnetómetro SQUID (ver apartado 3.3.1) permitió la medida rutinaria de la imanación a muy bajo campo con tiempos de medida de ~ 100 s, y por tanto de la susceptibilidad *quasi*-estática $\chi_{dc} = M/H$. La medida de la imanación frente a la temperatura, como en los sistemas superparamagnéticos de la sección 2.1, también arroja resultados distintos según se mida tras enfriar sin campo (ZFC) o aplicando el campo con el que finalmente se miden ambas curvas (FC). La figura 2.13, medida con $H = 6$ Oe, muestra un ejemplo clásico de este fenómeno. Por debajo de $T = T_f$, χ_{FC} es mayor que χ_{ZFC} y prácticamente independiente de la temperatura y del tiempo. χ_{FC} es reversible, es decir se obtienen los

mismos valores si la muestra se enfría y vuelve a calentar, por el contrario χ_{ZFC} está fuera de equilibrio, derivando muy lentamente hacia χ_{FC} . Cuando se aplica el campo H

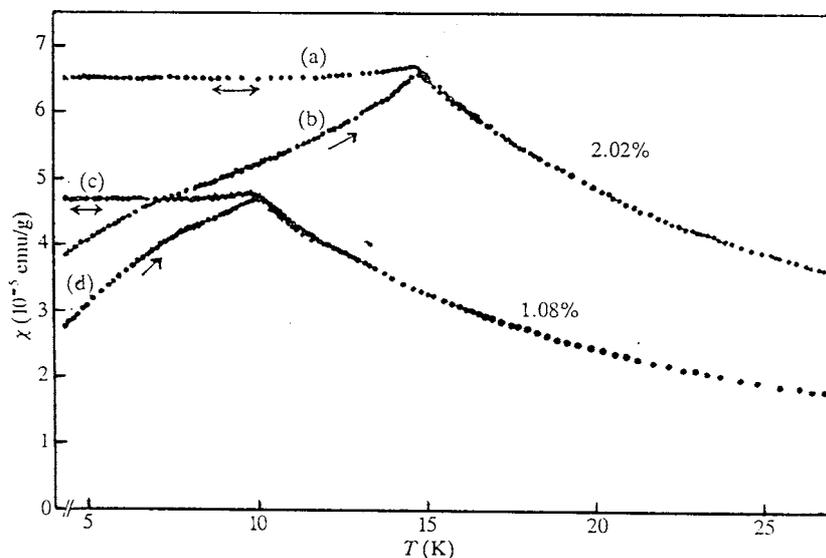


Figura 2.13.- Susceptibilidad estática (χ) frente a la temperatura en $CuMn$ con 1.08 y 2.02% at. de Mn . Las flechas indican que por debajo de la temperatura de transición χ_{FC} es reversible (curvas a y c), mientras que χ_{FC} aumenta lentamente (curvas b y d) [53].

al principio de la medida de la curva ZFC , χ_{ZFC} salta hasta cierto valor (comparable a χ_{ac}), y luego aumenta lenta pero apreciablemente (al menos durante algunas décadas de tiempo, aunque en un tiempo infinito se supone que χ_{ZFC} alcanzaría el valor de χ_{FC}). La discusión de la dependencia temporal se pospone hasta el apartado de relajación magnética. La curva $\chi_{ZFC}(T)$ es por tanto irreversible y depende del ritmo de calentamiento con que se mida. Mencionar aquí que las curvas $\chi_{ac}(T)$ descritas en el apartado anterior son, por supuesto, totalmente reversibles, ya que la relajación del sistema es muy lenta comparada con las oscilaciones del campo magnético. Las diferencias entre χ_{ac} (figuras 1.1 y 2.11) y χ_{dc} , y entre χ_{ZFC} y χ_{FC} tienen el mismo origen: la existencia de numerosas configuraciones de espín aproximadamente equivalentes, de manera que el estado alcanzado depende crucialmente de detalles experimentales tales como la frecuencia y magnitud del campo aplicado, el ritmo de calentamiento o enfriamiento, o de si se ha enfriado en presencia de un campo o no.

La termoirreversibilidad entre las curvas de imanación FC y ZFC , como vimos en la sección anterior, también es característica de los sistemas superparamagnéticos. Sin embargo, compárense las figuras 2.13 y 2.4, pueden apreciarse varios rasgos

diferenciadores relacionados con el distinto tipo de proceso magnético subyacente, transición de fase en los *spin glasses* frente al bloqueo gradual e independiente de partículas superparamagnéticas con una distribución de tamaño: a) el máximo en la curva *ZFC* es mucho más agudo en los *spin glasses*, b) en los superparamagnéticos, la curva *FC* sigue subiendo indefinidamente al bajar la temperatura, mientras que en los vidrios de espín tiende a un valor constante, c) el bloqueo *temprano* de las partículas superparamagnéticas de mayor tamaño provoca que la temperatura de irreversibilidad entre no sea la del máximo de la imanación *ZFC*, sino mayor. Un análisis más detallado de estas diferencias puede encontrarse en la referencia 54.

Espectroscopia de Mössbauer. En contraste con las anteriores, que son técnicas cuya señal es un promedio a toda la muestra, la espectroscopia de Mössbauer (ver sección 3.4) es una *sonda local*, es decir, su respuesta depende del entorno magnético, el campo magnético local, de los espines de los átomos de Fe. Cuando estos espines se encuentran en un campo magnético local finito, la señal Mössbauer está compuesta por seis líneas (un sextete) de absorción, cuya anchura es proporcional al campo magnético que *siente* el núcleo del elemento que exhibe el efecto de Mössbauer (generalmente el Fe), llamado *campo hiperfino* H_{hf} . En general, excepto en muestras muy homogéneas, encontraremos una distribución de campos hiperfinos. Cuando no existe ningún campo magnético que afecte al núcleo de Fe, o si lo hay promedia a cero en el tiempo de registro (o de medida) de esta técnica - el periodo de Larmor, $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ s -, el espectro consistirá en una (singlete) o dos (doblete) líneas de absorción, dependiendo del entorno electrónico del núcleo.

En un *spin glass*, si los espines están *congelados* en una escala de tiempos superior al periodo de Larmor, al margen de cuál sea su orientación, habrá desdoblamiento hiperfino (*hyperfine splitting*) y aparecerá un sextete. Descrito de esta manera, la situación parece similar a la de los sistemas superparamagnéticos (ver figura 2.3), sin embargo: a) en los vidrios de espín el desdoblamiento hiperfino aparece mucho más repentinamente, b) si continuamos bajando la temperatura, el sextete (o más exactamente, la distribución de sextetes) se va ensanchando, de hecho el campo hiperfino aumenta con la temperatura a la manera de los parámetros de orden en transiciones de segundo orden (ver figura 2.14), c) en los superparamagnéticos, la componente magnética (sextete) incrementa su área progresivamente al bajar la temperatura (según se bloquean partículas cada vez más pequeñas), pero el campo

hiperfino de esta componente permanece esencialmente constante (en realidad aumenta alrededor de un 10% debido a la extinción de las mal llamadas “excitaciones colectivas” del vector imanación dentro del pozo de potencial en el que se encuentra bloqueado), d) la temperatura a la que ocurre el desdoblamiento, T_f^M es sólo ligeramente superior a la temperatura de *freezing* encontrada por χ_{ac} (un 20% típicamente [42]), es decir, los efectos de “ventana de tiempo de observación” no son tan acusados como en los superparamagnéticos.

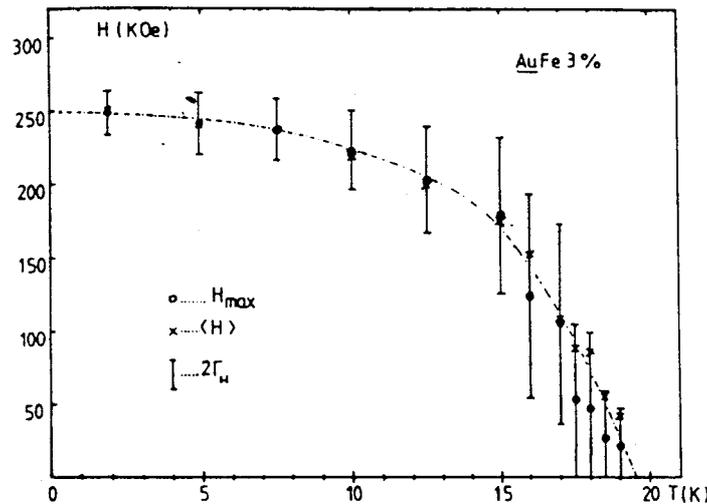


Figura 2.14. – Dependencia con la temperatura del campo hiperfino medio y del campo más probable (H_{max}) en $AuFe$ 3% at. Las barras de error representan la anchura de la distribución de campo hiperfino [55].

Imanaciones remanentes: IRM y TRM. Estos son los nombres de los dos tipos de imanación remanente que más habitualmente se miden en *spin glasses*. TRM (*thermoremanent magnetisation*) es la imanación termorremanente, medida tras desconectar el campo H en el que la muestra ha sido enfriada hasta $T < T_f$, mientras que se llama IRM (*isothermal magnetisation*), imanación remanente isotérmica, se obtiene tras aplicar y luego retirar un campo H a esa temperatura. Son, respectivamente, técnicas *FC* y *ZFC*. Puesto que TRM e IRM decaen lentamente en el tiempo, a veces existe alguna confusión en la literatura sobre el tiempo en el que son evaluadas estas magnitudes, porque sólo en ocasiones se especifica que los puntos (se suele representar frente a temperatura o campo magnético) han sido tomados tras cierto tiempo, típicamente del orden de un minuto, después de desconectar el campo. El hecho de que el recorrido de las funciones IRM o TRM(t) en un tiempo experimentalmente accesible sea mucho más pequeño que la bajada inicial tras apagar el campo H (para campos no

muy pequeños) resta importancia a ésta cuestión. Las diferencias entre $\chi_{ZFC}(T)$ y $\chi_{FC}(T)$ antes descritas para bajo campo magnético, están relacionadas con las diferencias entre IRM y TRM, que se mantienen hasta campos mucho más altos, como muestra la figura 2.15.

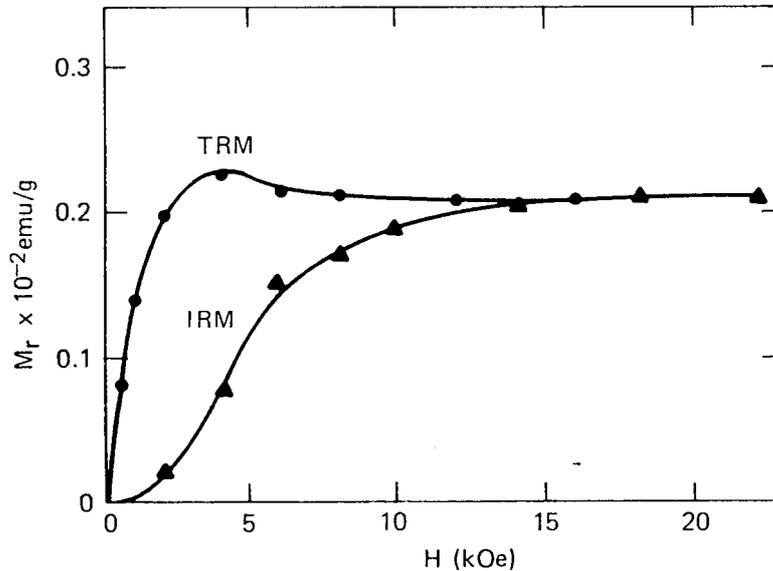


Figura 2.15. - Dependencia con el campo magnético de la imanación termorremanente (TRM) y de la imanación remanente isotérmica (IRM) en AuFe 0.5% a 1.2 K ($<T_f$) [56]

Relajación y envejecimiento magnético (*aging*). Consideremos ahora la dependencia funcional con el tiempo de TRM. Aunque siempre se encuentra una dependencia *quasi*-logarítmica, ésta es una de las propiedades no-universales de los vidrios de espín. Lo que sí es característico, y por tanto el rasgo importante a destacar, es la lentitud, el carácter no exponencial de la relajación observada en todos los sistemas (hay pocas relajaciones no exponenciales en la naturaleza). En la literatura experimental en *spin glasses* canónicos (o RKKY) los ajustes de imanación TRM(t) más frecuentes utilizan la función $M(t) = M_0 - S \ln(t)$ (válida sólo, obviamente, en cierto intervalo inicial, aunque largo, de tiempo), donde S es la *viscosidad* magnética, dependiente de la temperatura [57]. Otras veces se han intentado ajustes con exponenciales “estiradas” (*stretched exponential*) del tipo $M(t) = M_0 \exp[-(t/t_p)^{1-n}]$, con n dependiente de la temperatura [58]. Los mejores resultados han sido conseguidos superponiendo ambas funciones, una logarítmica pura – que manifiesta una dinámica de *quasi*-equilibrio- más la exponencial estirada, consecuencia de la dinámica de *no*-equilibrio responsable del efecto de envejecimiento magnético que se describe más abajo [42, 58]. Sin embargo, la

relajación de vidrios de espín aislantes se acerca más a leyes de potencias, $M(t) = t^{-a(T,H)}$, sugiriendo la existencia de variantes en la estructura magnética vítrea de los distintos *spin glasses*.

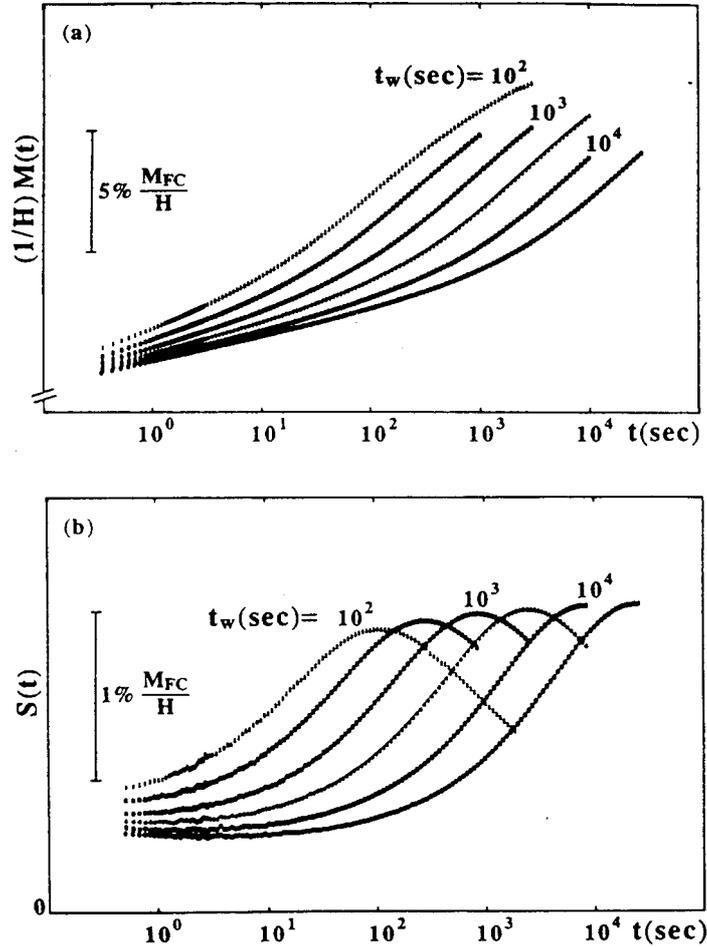


Figura 2.16.- Envejecimiento magnético (*aging*) en CuMn (10% at.), las curvas en (b) son las derivadas logarítmicas de las curvas en (a) [61].

El envejecimiento magnético (*aging*) es un fenómeno exclusivo de dinámicas caóticas (con “paisaje montañoso” en la energía libre frente a las configuraciones) y correlacionadas, y está considerado una de las principales manifestaciones, por esclarecedora, de la dinámica de los vidrios de espín [33, 59]. Típicamente, la medida del efecto de envejecimiento magnético se realiza enfriando sin campo (ZFC) hasta $T < T_f$, esperando un tiempo t_w (del orden de algunas décadas de segundos), introduciendo un campo magnético pequeño H y midiendo la evolución con el tiempo de la imanación $M_{ZFC}(t ; t_w)$. Alternativamente, puede enfriarse en un campo pequeño (FC), esperar t_w con el campo encendido, y empezar a medir la imanación frente al tiempo, $M_{FC}(t ; t_w)$, al apagarlo. Se dice que existe *aging* o envejecimiento magnético si las curvas $M(t)$

medidas a diferentes t_w son diferentes entre sí y se aprecia una tendencia con t_w . Durante la secuencia de medidas es imprescindible mantener constantes los ritmos de enfriamiento, puesto que se ha demostrado que variaciones en la historia térmica afectan los resultados, sobre todo para t_w cortos [60]. La figura 2.16 muestra el envejecimiento magnético medido a $T/T_f = 0.9$ ($T_f = 45.3$ K) en $CuMn$ (10% at.) [61], donde la viscosidad $S(t) = \frac{1}{H} \frac{\partial M}{\partial \ln t}$ depende del tiempo y muestra un máximo para $t \approx t_w$ (esto es, $M(t)$ es una sigmoide con punto de inflexión alrededor de t_w). La dependencia de $M(t)$ con t_w puede comprenderse en el marco de la teoría de SK y el espacio de fases montañoso, acudiendo al hecho de que el sistema nunca alcanza un equilibrio verdadero debido a la dinámica caótica propia de un espacio de fases con infinidad de configuraciones *quasi*-degeneradas. Una explicación detallada del máximo en $S(t)$ (relacionado con la observación sucesiva de dos fenómenos de relajación de distinta naturaleza) necesitaría más espacio, y puede encontrarse, por ejemplo, en la referencia 33 (utilizando el modelo *droplet*, más eficaz en la racionalización de este fenómeno). La existencia de *aging*, en sí misma, distingue inequívocamente entre dinámica correlacionada o colectiva y dinámica de espines independientes o *single-particle*.

Ciclos de Histéresis. La medida del ciclo de histéresis es probablemente la técnica más común para caracterizar materiales magnéticos. Sin embargo, ésta no es una de las propiedades universales de los vidrios de espín, pues la histéresis, como en los ferromagnéticos, es un efecto de la anisotropía, que en los distintos tipo de *spin glasses* puede ser de muy diversa índole e intensidad. En los vidrios de espín, por debajo de $T < T_f$ se desarrolla un a anisotropía local aleatoria (en 1D -espines de Ising-, 2D o anisotropía x - y , o 3D -espines de Heisenberg-) cuyo origen está en la anisotropía magnetocristalina y de Dzyaloshinsky-Moriya (DM) -más importantes en los vidrios metálicos- o en la interacción dipolar -en el caso de los vidrios de espín aislantes-, entre otras. Nos centraremos en los primeros. La anisotropía magnetocristalina es la creación de direcciones privilegiadas por la interacción del campo eléctrico cristalino con los momentos angular y de espín; en un cristal con simetría uniaxial: $E_{amc} = -K_1 \cos^2 \theta$. La interacción que da origen a la anisotropía DM es más complicada [62]: un electrón de conducción dispersado por un primer espín S_i es dispersado a continuación por un elemento no magnético con un gran acoplo espín-órbita, y finalmente por otro espín S_j . El dispersor intermedio es esencial en la interacción DM, cuyo hamiltoniano involucra

el producto vectorial de la posición de los espines i y j respecto del origen situado en el elemento no magnético, de manera que la anisotropía resultante no es uniaxial, sino unidireccional: $E_{\text{amc}} = -K_2 \cos\theta$.

Dentro de los vidrios de espín canónicos, los sistemas CuMn y AuFe ilustran las peculiaridades y variaciones de los ciclos de histéresis observados en este grupo. La anisotropía DM domina en el CuMn , y la magnetocristalina en el AuFe . Común a los dos es la dificultad extrema para saturar la curva $M(H)$ en el estado *spin glass* (aún más en el caso del CuMn , en el que a 40 Tesla $M < 0.7 M_S$ [63]). Para conseguir la saturación, el campo externo tiene que vencer los ejes de anisotropía de orientación aleatoria, definidos localmente (para cada *cluster*). Aquí uno puede pensar en términos de barreras de anisotropía, como en los superparamagnéticos, pero ahora la distribución de alturas (energía) de las barreras de anisotropía dependen de la temperatura, y de hecho desaparecen para $T > T_f$. Más revelador resulta medir el ciclo de histéresis tras enfriar en un campo de algunas teslas: en CuMn se observa una histéresis inusualmente desplazada hacia la izquierda [64] (como los observados en las *válvulas de espín* y dispositivos basados en el *exchange bias* [65]), en donde la anchura de la histéresis (~ 150 Oe) está determinada por la débil anisotropía uniaxial, y el desplazamiento por la anisotropía unidireccional inducida por el FC. Este fenómeno está ausente en AuFe , donde el FC no puede inducir suficiente anisotropía unidireccional.

Otras técnicas. Se recoge aquí una mención de otras técnicas menos importantes o con menos relevancia en esta memoria. Los vidrios de espín exhiben una distribución de tiempos de relajación que se expande a lo largo de muchas décadas de tiempo (desde 10^{-12} s hasta años). Cada técnica, según su tiempo característico de medida, explora una ventana de tiempos diferente: típicamente, meses a algunos minutos mediante imanación y su relajación, desde 10 hasta 10^{-4} s mediante susceptibilidad AC (la mejor de las técnicas en cuanto que cubre hasta 5 décadas), y alrededor de 10^{-9} con espectroscopia de Mössbauer, en las técnicas ya descritas. La difracción convencional de neutrones mide la dinámica de tiempos de relajación más cortos (10^{-10} - 10^{-13} s), en el rango de los procesos magnéticos microscópicos, que en los *spin glasses*, al contrario que en el resto de los materiales magnéticos, es poco interesante (lo poco común de los vidrios de espín está en los tiempos de relajación largos). Esta técnica es incapaz de distinguir entre espines verdaderamente congelados y aquellos con tiempos de relajación por debajo de 10^{-10} s, pero fue importante

históricamente para revelar que no había ningún tipo de periodicidad magnética en la nueva fase apuntada en los 70 por los máximos de susceptibilidad. Con un experimento más elaborado de neutrones, el *neutro spin echo*, los tiempos explorados pueden bajarse hasta 10^{-8} s. En las técnicas de rotación y relajación de espín en muones (μ SR), la ventana de tiempos sondeada se expande alrededor del tiempo de vida del muón, $2.2 \mu\text{s}$, pero los resultados necesitan de mucho aparato teórico para su interpretación. Finalmente, mencionar que las medidas, más clásicas, de resistividad y calor específico, no son las más adecuadas en los vidrios de espín debido a la dificultad que entraña separar la contribución magnética de otras que la oscurecen. En medidas cuidadosas de calor específico, cuando la contribución *spin glass* ha sido extraída con complicados procedimientos, el resultado no muestra ninguna anomalía que señale una transición de fase a T_f , sino un máximo muy ancho, cuestión que sirve para enlazar con el siguiente apartado.

2.2.5 ¿Transición de fase? Comportamiento crítico.

A principios de los 70, la observación de picos agudos en la susceptibilidad AC (ver figura 1.1) sugería con fuerza la existencia de una transición de fase de segundo orden entre el estado paramagnético desordenado y un estado de vidrio de espín caracterizado por una imanación local permanente. Inmediatamente después empezó la investigación del comportamiento crítico de la nueva fase (partiendo de la hipótesis de su existencia), buscando los puntos discordes y en común con las transiciones de fase de segundo orden ordinarias. La medida más eficaz en este contexto había sido el calor específico, pero la ausencia de anomalía alguna (sólo un máximo muy ancho por encima de T_f) en su componente magnética resultó desalentadora [66], convirtiéndose en el principal argumento en contra de la existencia de una verdadera transición de fase. Sin embargo, la falta de cambios dramáticos en $c(T)$ a $T = T_f$ no conlleva necesariamente la negación de una transición de fase a esa temperatura [33], habiendo dos razones principales para ello: a) el cambio en la energía interna del material puede ser demasiado pequeño para ser observado, es decir, las anomalías magnéticas como la de la susceptibilidad están provocadas por un número relativamente pequeño de grados de libertad, y b) el exponente crítico del calor específico es *fuertemente* negativo ($\alpha \approx -2$), de manera que la anomalía aparece sólo en derivadas superiores de $c(T)$.

De la teoría de Sherrington-Kirkpatrick se deduce que si existe una transición de fase, la susceptibilidad magnética no lineal diverge cuando la temperatura se acerca a la de transición [44,67]. El procedimiento habitual para comprobar esta predicción consiste en medir varias curvas $M_{FC}(T)$ con diferentes campos magnéticos H de moderada o baja intensidad, de las que se extraen los valores $M(H)$ a distintas temperaturas. La razón de este proceder es el asegurarse de que la imanación con la que se trabajará ha sido medida en equilibrio (recuérdese que la curva FC es reversible). A continuación las curvas isotérmicas $M(H)$ se ajustan al desarrollo de potencias:

$$M \approx \chi_0 H - b_3 (\chi_0 H)^3 + b_5 (\chi_0 H)^5. \quad (\text{ec. 2.3})$$

Efectuando este ajuste para cada temperatura se obtiene la dependencia con la temperatura de los coeficientes de susceptibilidad no lineal b_3 y b_5 , que se espera diverjan en la transición de fase, aunque los datos en b_5 suelen tener barras de error muy grandes y son menos utilizados. En efecto, en los distintos vidrios de espín se observan incrementos de unos tres órdenes de magnitud [68, 69] que pueden considerarse como una “divergencia en la práctica” teniendo en cuenta las dificultades experimentales muy cerca de la transición [68]. La teoría de SK, que deriva de la de Edwards-Anderson, parte de la asunción de una distribución de interacciones centrada en cero, es decir, da igual peso a las ferro- que a las antiferromagnéticas. La razón de efectuar el desarrollo en potencias de $\chi_0 H$ y no simplemente de H está en evitar que posibles desviaciones de la ley de Curie-Weiss en χ_0 afecten la dependencia temporal de los coeficientes de susceptibilidad no lineal, lo cual ocurre cuando el promedio de interacciones del sistema no es nulo [70].

En sistemas con presencia de varias fases magnéticas, como ejemplifican los resultados de esta tesis (ver sección 5.4), resulta más conveniente explorar el posible comportamiento crítico mediante análisis de “escalamiento dinámico” (*dynamical scaling*) haciendo uso de medidas de susceptibilidad AC. El concepto de “escalamiento” es producto de la aplicación de la teoría de grupos de renormalización al estudio del comportamiento crítico y la subsecuente introducción de las *clases universales*: como estos estudios tienen lugar en una región de temperatura en la que la longitud de correlación ξ es mucho mayor que las distancias interatómicas, se espera que los detalles microscópicos del Hamiltoniano no afecten en absoluto el comportamiento crítico. Se sigue que las distintas transiciones pueden ser agrupadas en unas cuantas clases universales, independientes del material en cuestión, y que están determinadas

por parámetros no microscópicos tales como la dimensionalidad espacial del sistema, la dimensionalidad del espín (Ising, x - y , Heisenberg), y si la interacción es de corto o largo alcance. En los *spin glasses*, la dificultad experimental de la medida (muy cerca de la transición es prácticamente imposible medir en equilibrio), y la variedad de sistemas han dado lugar a ciertas discrepancias en los valores de los exponentes críticos que caracterizan la transición. Aquí nos centraremos en el escalamiento dinámico, por su mayor relevancia en esta memoria, pero un resumen de los fundamentos de tanto el escalamiento estático como el dinámico, así como de los valores experimentales encontrados en estos experimentos en diferentes sistemas *spin glass* puede encontrarse en la referencia 71.

Cerca de la transición de fase *spin glass*, al aproximarse desde temperaturas más altas, la dinámica se ralentiza debido al rápido crecimiento de la longitud de correlación, que diverge como $\xi \sim \varepsilon^{-\nu}$, donde ε es la temperatura reducida $\varepsilon = (T/T_f - 1)$. La hipótesis de escalamiento dinámico, válida para $T \rightarrow T_f$ y para $t/\tau \geq 1$, relaciona el tiempo de relajación τ con la longitud de correlación a través de otro exponente crítico z (llamado exponente dinámico), $\tau \sim \xi^z$, obteniéndose la llamada ley de “ralentización crítica” (*critical slowing down*) que describe la divergencia del tiempo de relajación cuando T tiende a T_f [72]:

$$\tau = \tau_0 (T/T_f - 1)^{-z\nu}, \quad \text{o bien} \quad f = f_0 (T/T_f - 1)^{z\nu}, \quad \text{válido para } T > T_f. \quad (\text{ec. 2.4})$$

Dos maneras frecuentes (y en general equivalentes [73]) de utilización de los datos de $\chi_{ac}(T, f)$ para comprobar esta ley es sustituir en ella T , para cada frecuencia de medida, por la temperatura donde la fase ($\phi = \tan(\chi''/\chi') \approx \chi''/\chi'$) toma un valor arbitrariamente pequeño [74] o simplemente por T_p (la temperatura del máximo) [71, 75].

De otro lado, la teoría de respuestas lineales establece que:

$$\chi'(\omega) = \chi_{eq} - \frac{f}{kT} \int_0^\infty S(t) \sin \omega t \, dt, \quad (\text{ec. 2.5a})$$

$$\chi''(\omega) = \frac{f}{kT} \int_0^\infty S(t) \cos \omega t \, dt, \quad (\text{ec. 2.5b})$$

con $\omega = 2\pi f$, donde $S(t)$ es la función de autocorrelación de la imanación, que para el caso particular (asumido en la teorías de EA y de SK) de una distribución simétrica de interacciones (es decir, con tantas interacciones ferro- como antiferromagnéticas al sumar sobre todas las parejas de espines i, j) es equivalente a la función de autocorrelación de espín, que representa el decaimiento en el tiempo del parámetro de

orden. Utilizando que este decaimiento tiene lugar con el tiempo de relajación expresado por la ecuación 2.4, puede demostrarse que la absorción escala según la ley [76]:

$$\chi''(T, \omega) = \varepsilon^\beta F(\omega \varepsilon^{-z\nu}), \quad (\text{ec. 2.6})$$

donde F es una función de escalamiento desconocida. Esto es, si existe una transición de fase de un paramagnético a un vidrio de espín, entonces habrá un conjunto de parámetros de escalamiento (la temperatura crítica T_f alojada en ε , y los exponentes críticos $z\nu$ y β) que hagan que las curvas $\chi''(T)$ medidas a distintas frecuencias y multiplicadas por $\varepsilon^{-\beta}$ se superpongan al representarlas frente a $\omega \varepsilon^{-z\nu}$. La figura 2.17 ilustra este punto en el vidrio 3D de espines de Heisenberg $\text{Cd}_{0.62}\text{Mn}_{0.38}\text{Te}$ (multiplicar por T la ordenada no afecta al escalamiento, puesto que cada punto de la abscisa corresponde a una temperatura). Con el mismo procedimiento también se obtiene, por supuesto, una relación de escalamiento para la componente real de la susceptibilidad, pero ésta es menos utilizada por implicar (y por tanto necesitar medidas extras) a la susceptibilidad de equilibrio (o susceptibilidad estática para campos bajos).

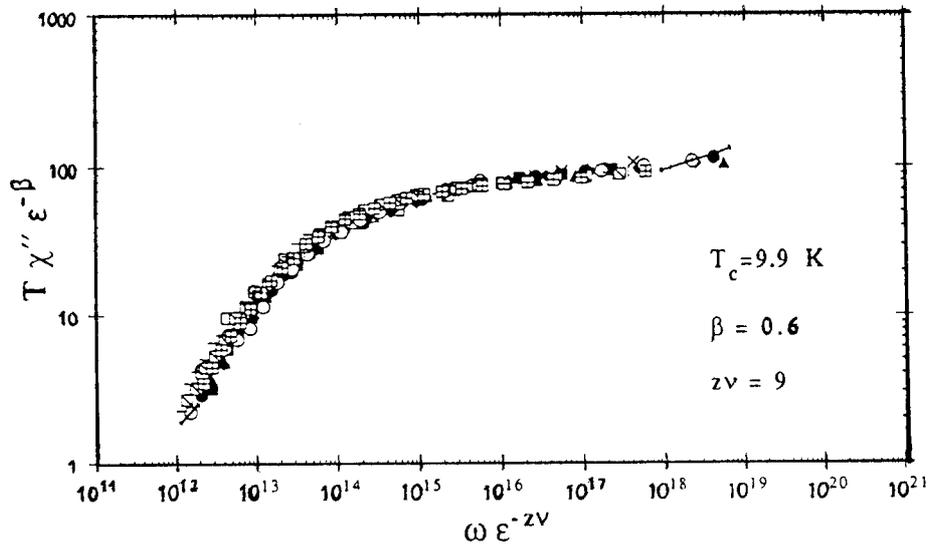


Figura 2.17.- Solapamiento de datos de susceptibilidad AC medidos a distintas frecuencias cerca de la transición del vidrio de espín $\text{Cd}_{0.62}\text{Mn}_{0.38}\text{Te}$. El mejor escalamiento se consigue para los parámetros indicados en la figura [77].

¿Qué exponentes tienen “sentido físico”? La teoría de campo medio arroja un valor $\beta = 1$ (en los ferromagnéticos es de 0.5) [33]. De otro lado, distintas simulaciones

de Montecarlo del modelo de Edwards-Anderson (interacción aleatoria, $\pm J$ o gaussiana, sólo a primeros vecinos) en 3D dan $\beta \approx 0.5$ y $z\nu \approx 8$ [42, 33]. Experimentalmente se han obtenido los siguientes valores en los distintos tipos de vidrios de espín: a) $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ es el representante arquetípico de *spin glasses* de Ising, 3D y con interacción de corto alcance (el sistema más cercano a la idealidad del modelo de Edwards-Anderson), $\beta = 0.5$ y $z\nu = 10.5$ [78]; b) como paradigma de los vidrios de espín 3D con espines de Heisenberg e interacción también de corto alcance se ha prestado especial atención a la familia $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, con x típicamente entre 0.2 y 0.5, en donde $\beta \approx 0.5$ y $z\nu = 11.4$ [79], 9.0 (obtenido para tres concentraciones x distintas, [77]), o 10 [80], aunque el último valor es el más fiable al haberse efectuado el análisis sólo con puntos de $\chi''(T)$ estrictamente por encima de sus máximos [71]; c) en los vidrios canónicos o RKKY, por tanto de largo alcance, los valores encontrados están en los intervalos $\beta \approx 0.9 - 1.0$ y $z\nu \approx 7 - 8$ [81]. Parece, a partir de estos experimentos, que la dimensionalidad del espín, Ising o de Heisenberg, no afecta el comportamiento en los vidrios de espín 3D de corto alcance. Sin embargo, los vidrios de espín RKKY exhiben exponentes diferentes a los de corto alcance, en particular β se acerca al valor predicho por la teoría de campo medio. Se especula con la posible pertenencia a distintas clases universales de los *spin glasses* diluidos y de los de corto alcance, pero más medidas en los primeros son necesarias para confirmar este respecto [71]. En resumen, tanto la teoría, como los experimentos y simulaciones por ordenador indican la existencia de una transición de fase a temperatura finita en vidrios de espín 3D, aunque no se trate de una transición de segundo orden convencional, caracterizada por la ralentización crítica del tiempo de relajación y la divergencia de la susceptibilidad no lineal.

Comentar, por último, que existe una descripción completa, dentro del modelo de campo medio, de la evolución de la transición de fase en presencia de un campo magnético (líneas H-T de Almeida-Thouless [82]). En clara controversia, el modelo *droplet* predice la desaparición de la transición con la aplicación de campos pequeños, como apoyan las medidas y análisis de χ_{ac} de Mattson *et al.* en $\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{TiO}_3$ (en el que campos de unos 2000 Oe condujeron a exponentes críticos carentes de sentido físico ($z\nu > 20$) [83].

2.2.6 Regímenes de concentración

La naturaleza de la interacción entre dos impurezas magnéticas disueltas en una matriz metálica depende de la concentración de las impurezas, x , y de las propiedades de la matriz. En este apartado se resumen los distintos regímenes de concentración de un elemento magnético del grupo 3d en una matriz de metal noble (Cu, Ag o Au), esquematizados en la figura 2.18 [84]. Como la interacción RKKY decae como r^{-3} , para aleaciones suficientemente diluidas, la interacción será muy débil y los espines pueden considerarse como independientes. Este es el régimen de Kondo, en el que la física de interés está en la polarización de una nube electrónica de electrones de conducción en torno a los espines atómicos, lo que reduce o elimina su momento efectivo (en el caso general de $J < 0$) e inhibe la interacción entre ellos. En el otro extremo, si la concentración se aumenta lo suficiente, las funciones de onda de los orbitales 3d de los distintos átomos magnéticos solaparán y el canje directo resultante dará como resultado orden de largo alcance (la concentración mínima para que esto ocurra es la de *percolación*).

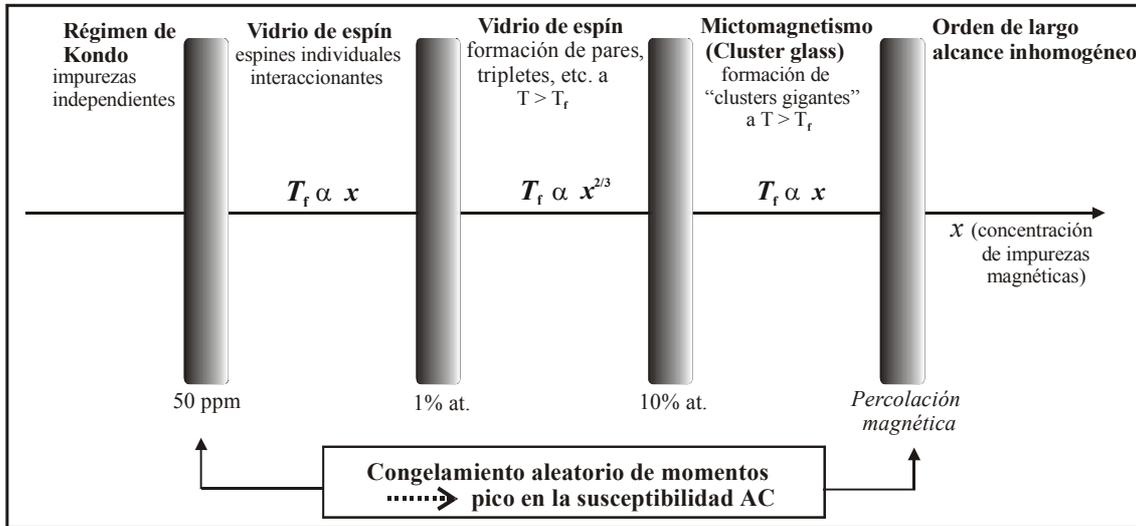


Figura 2.18.- Regímenes de concentración para un vidrio de espín RKKY (canónico) [84].

Entre estos dos extremos, aproximadamente en la región $0.1 < x < 10\%$ at. (en materiales con temperatura de Kondo inferior a 1 K [41]), existen distintos tipos de vidrios de espín, unificados por la presencia de un pico en la susceptibilidad AC. Al principio de esta región (en términos de x), las propiedades del vidrio de espín (temperatura de *freezing*, imanación, remanencias, calor específico, etc.) escalan con la

concentración. Esta propiedad - que no dice nada sobre el proceso de congelamiento y la posibilidad de una transición de fase, y no debe por tanto confundirse con el escalamiento descrito en el apartado anterior- puede entenderse teniendo en cuenta que la distancia media entre dos impurezas es $r_m \propto (1/x)^{1/3}$, y que la envolvente de la interacción RKKY es $J(r) = J_0/r^3$. Para que ocurra la fase *spin glass*, la interacción entre espines debe superar la agitación térmica, en el límite (temperatura de *freezing*), $J(r_m) = k_B T_f$, es decir, sustituyendo las dos expresiones anteriores, $T_f = x J_0/k_B$. La propiedad de escalamiento con la concentración en este régimen, para una magnitud genérica $C(H,T)$, puede escribirse como $\frac{C}{x} = f\left(\frac{H}{x}, \frac{T}{x}\right)$. Como la interacción dipolar también varía como r^{-3} , la interacción de clusters superparamagnéticos fue uno de los primeros intentos de explicar los vidrios de espín. Para concentraciones más altas, algunos espines se agrupan en pequeños *clusters* (pares, tripletes, etc.) a $T > T_f$. Cuando estas correlaciones agrupan a muchos espines, y tales “*clusters gigantes*” dominan el comportamiento magnético del sistema ($x = 10\text{-}15\%$ at.), se habla de “mictomagnetismo” o *cluster-glass*. La terminología, en este punto, es un tanto ambigua en la literatura, pues se llama *cluster* a agrupaciones de espín magnéticamente correlacionados de entre 2 y varios miles de espines atómicos; el esquema de un mictomagnético que da J. A. Mydosh en su libro [35], por ejemplo, contiene *clusters* de unos 10 espines atómico (estas cuestiones semánticas, secundarias, pero imprescindibles, tendrán continuidad en capítulos posteriores). En este rango de concentraciones, los procedimientos metalúrgicos empleados en la fabricación de la muestra afectan sensiblemente a las propiedades del sistema [85]; así mismo la interacción dipolar puede ser no despreciable frente a la RKKY, como ocurre a concentraciones más bajas. Estas dificultades añadidas, unidas a la cercanía incipiente de orden de largo alcance y la mayor “idealidad” de los *spin glasses* más diluidos, ha hecho que el comportamiento crítico de estos vidrios de espín – si existe -no haya sido muy estudiado.

Finalmente, haremos notar la existencia de los “vidrios de espín reentrantes”, materiales con una concentración x en la frontera de la percolación, en los que la competición entre la interacción RKKY y el canje directo da lugar a una curiosa sucesión de transiciones: al enfriar, inicialmente el sistema paramagnético experimenta una transición ferromagnética a T_c , y luego una transición *spin glass* a $T_f < T_c$, como bien ilustra la figura 2.19. Coles *et al.* atribuyeron la sorprendente transición ferromagnético-

vidrio de espín a la existencia de *clusters* finitos que por debajo de cierta temperatura se acoplan antiferromagnéticamente al *cluster* infinito (ferromagnético) con el que coexisten, y finalmente lo rompen, formándose la fase vidrio de espín [86].

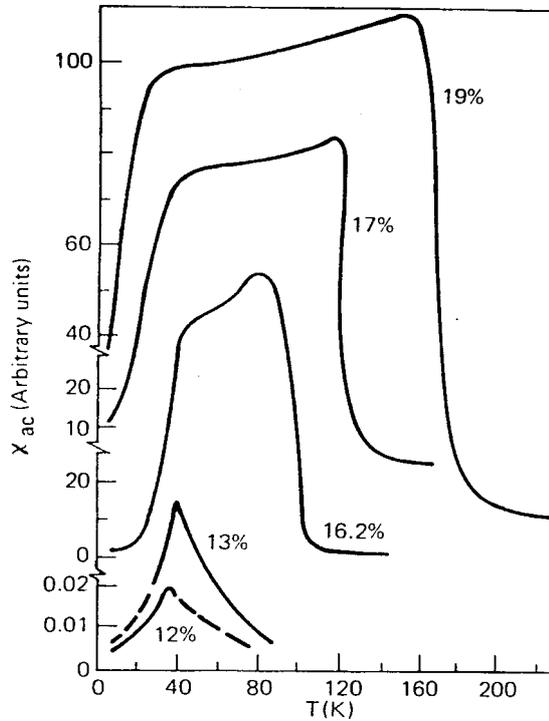


Figura 2.19.- Dependencia con la temperatura de la susceptibilidad AC para aleaciones de AuFe con distintas concentraciones de Fe, mostrando la aparición de vidrios de espín reentrantes a partir de 16.2% at. [86].

2.3 Interacción dipolar entre partículas magnéticas

2.3.1 Introducción

Como puede apreciarse de la exposición hecha hasta ahora, la distinción entre superparamagnetismo y spin-glass no es inmediata. Ambos muestran histéresis térmica en las curvas de imanación FC-ZFC con un máximo en la curva ZFC, un pico en la susceptibilidad AC frente a la temperatura, relajación de la imanación remanente y aparición de sextetes en espectroscopia de Mössbauer, por ejemplo. Tholence *et al.*, a principio de los 80, buscaron criterios para distinguir entre la transición termodinámica a una temperatura bien definida en los vidrios de espín, y el proceso de bloqueo progresivo de un conjunto de partículas [87], algunos de los cuales ya han sido mencionados en el apartado de fenomenología de la sección anterior. Sin embargo, esta cuestión se hace más difícil al introducir interacción dipolar entre las partículas monodominio.

Los efectos de la interacción dipolar en la relajación de partículas superparamagnéticas han sido estudiado con renovado interés en los últimos años. Las referencias 88 y 89 son dos resúmenes recientes de estas investigaciones, en el último de los cuales se discuten, además, las discrepancias entre los dos grupos más prolíficos en la materia. A continuación se exponen los resultados observados (casi siempre en el sistema-modelo de los ferrofluidos) y los modelos propuestos para el régimen de interacción débil, derivados del marco de Néel-Brown, y el de interacción significativa (comparada con la barrera de anisotropía uniaxial), caso más relevante en esta memoria.

2.3.2 Interacción dipolar débil

Cuando la interacción es pequeña comparada con la barrera de anisotropía ($E_d < KV$), la dinámica todavía puede ser bien descrita dentro del esquema de Néel-Brown. Algunos investigadores han observado un desplazamiento hacia temperaturas más altas del pico en $\chi_{ac}(T)$ (o el de la curva de imanación ZFC) al aumentar la interacción (la concentración del ferrofluido), y propuesto un modelo que explica este aumento de la barrera de anisotropía y, por tanto, del tiempo de relajación [20, 90]. Sin embargo también se ha observado (esta vez por espectroscopia de Mössbauer [91,92]), y justificado teóricamente [92, 93], lo contrario.

El modelo de Dormann-Bessais-Fiorani (DBF) recurre, en revisiones posteriores [90], a la variación de τ_0 con la intensidad de la interacción dipolar para explicar la disminución del tiempo de relajación. Según ellos, la interacción dipolar afectaría significativamente la estructura magnética de la superficie de las partículas, lo cual es poco realista teniendo en cuenta que las energías de canje implicadas en tal estructura son mucho mayores que las interacciones dipolares consideradas. Además, la aproximación de equilibrio térmico efectuada en el modelo DBF para utilizar la estadística de Boltzmann, implica que las partículas vecinas a aquella cuya rotación se está calculando tienen que rotar mucho más rápidamente que ella misma, lo cual es también poco realista en general. Los autores del modelo que predice una disminución del tiempo de relajación (modelo de Mørup-Tronc) explican las observaciones contrarias con las ideas que se describen en el siguiente apartado. La aproximación más importante del modelo Mørup-Tronc es que el tiempo τ^* empleado por el vector imanación en girar de una a otra dirección fácil es cero, justificada en el hecho de que este tiempo es en realidad mucho menor que τ , ya que durante la mayor parte de lo que se llama “tiempo de relajación” el vector imanación está en las posiciones de equilibrio [89].

2.3.3 Vidrios de partículas magnéticas

Cuando la interacción dipolar es importante (tomando un valor comparable a la energía de anisotropía), tanto la temperatura de bloqueo observada por magnetometría, T_B^m , como por Mössbauer, T_B^M , aumentan con la intensidad de la interacción [94,95]. También se ha observado en varios trabajos en ferrofluidos de partículas interaccionantes de Fe_2O_3 que T_B^M y T_B^m van aproximándose una a la otra conforme aumenta la interacción dipolar. Cuando se verifica $T_B^M \sim T_B^m$, cualquier explicación tipo Arrhenius es inútil: la ausencia de efectos destacables de “ventana de tiempo” (dependencia de la dinámica observada del tiempo característico de medida de la técnica utilizada) es indicativo de la presencia de comportamiento crítico. Mørup propuso en 1995 que la transición en cuestión tiene lugar desde un estado superparamagnético a un *superspin-glass*, en la que los momentos de las nanopartículas se congelarían en orientaciones al azar de manera colectiva.

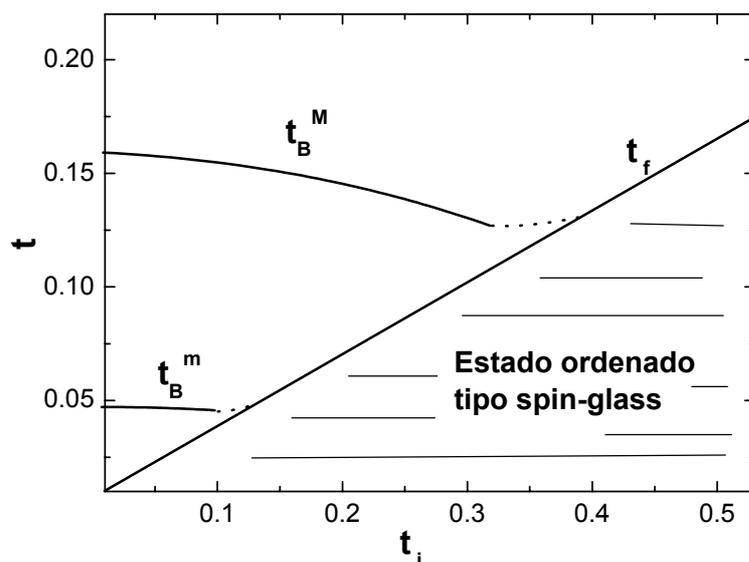


Figura 2.20.- Diagrama de fase esquemático de la dinámica de sistemas de nanopartículas como función de la interacción dipolar. La ordenada es la temperatura reducida, t ($= kT/KV$), y la abscisa es la energía de interacción normalizada por la barrera de anisotropía uniaxial, t_i ($= E_d/KV$). La curva etiquetada t_f ($= kT_p/KV$) es la temperatura reducida de transición a un estado ordenado tipo vidrio de espín, mientras que las señaladas con los símbolos t_B^m ($= kT_B^m/KV$) y t_B^M ($= kT_B^M/KV$) son las temperaturas reducidas de bloqueo observadas con medidas de imanación y de espectroscopia de Mössbauer, respectivamente [93].

La figura 2.20 muestra el diagrama de fase magnético esquemático, también propuesto por Mørup en el mismo trabajo [93], que resume y explica todas las observaciones experimentales citadas aquí y en el apartado anterior. La abscisa t_i es una medida de la interacción dipolar, normalizada por la barrera de anisotropía; la ordenada t es el cociente energía térmica – barrera de anisotropía (ver pie de figura). La figura muestra cuales serían las temperaturas de bloqueo que se observarían mediante magnetometría, t_B^m , y espectroscopia de Mössbauer, t_B^M , como función de la interacción dipolar utilizando el modelo de Mørup-Tronc para interacciones débiles unido al concepto de transición colectiva a una temperatura dada por $t_f = a_0 t$ (con a_0 del orden de la unidad [93]). Para interacción intermedia (zonas punteadas), todavía no se ha investigado lo suficiente para concluir nada. En los cálculos conducentes a la figura 2.20 se utilizó $a_0 = 1/3$, $\tau_0 = 10^{-11}$ s, $\tau_m = 10$ s, y $\tau_M = 5 \cdot 10^{-9}$ s. Para $t < t_f$ el sistema se ordena con estructura tipo vidrio de espín, y por encima de t_f es superparamagnético. Para $t > t_B^M$, el sistema aparece como superparamagnético por ambas técnicas. En la región definida por $t_B^m < t < t_B^M$ y $t > t_f$, las partículas serán superparamagnéticas en medidas de imanación, pero estarán bloqueadas en medidas de Mössbauer. Para $t < t_B^m$ y

$t > t_f$, las partículas aparecen bloqueadas en ambos tipos de medida. El valor de t_B^M disminuye con la interacción de manera más apreciable que el de t_B^m . Mediante magnetometría la subida de la temperatura de bloqueo / transición con la interacción empieza a partir de intensidades más bajas de la interacción, lo que podría explicar los desacuerdos expuestos en el apartado anterior. Nótese como el cociente t_B^M / t_B^m disminuye al aumentar la interacción (desde aprox. 4 hasta 1), expresando el cambio progresivo de la región de bloqueo superparamagnético a la de transición colectiva.

Lo novedoso de la nueva fase de *superspin-glass*, que en español podríamos llamar “vidrio de macroespines” o “vidrio de partículas magnéticas”, se encuentra en el hecho de que supone la afirmación de la existencia de una transición de fase magnética en la que la interacción implicada no es ningún tipo de canje, sino la interacción dipolar magnética clásica:

$$H_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} [\mu_i \cdot \mu_j - 3(\mu_i \cdot \hat{r}_{ij})(\mu_j \cdot \hat{r}_{ij})].$$

Nótese que la anisotropía de

este hamiltoniano puede proporcionar tanto alineamientos paralelos como antiparalelos de los momentos magnéticos. En los primeros tiempos de investigación del fenómeno del orden magnético, la energía dipolar fue descartada como posible explicación por ser demasiado débil, o dicho de otro modo: si el orden magnético convencional se debiera a la interacción dipolar, la temperatura de Curie estaría en el orden de los mK. Sin embargo, si consideramos los momentos de nanopartículas magnéticas ($\mu \sim 10^3 \mu_B$), las temperaturas de ordenamiento podrían aumentar hasta las decenas de grados kelvin. De otro lado, cálculos numéricos predicen que una red 3D de *clusters* idénticos con interacción dipolar mostraría una transición a un estado “super-antiferromagnético” en el caso de una red cúbica sencilla, y una transición “super-ferromagnética” si la red fuera bcc o fcc [96-98]. De este modo, aparece la posibilidad de una fase “super-spin glass” si se considera una distribución de momentos con posiciones aleatorias (como las partículas disueltas en un fluido congelado), teniendo en cuenta la capacidad de la interacción dipolar de producir competición “ferro-antiferro”. Estas eran las condiciones que vimos eran necesarias para que pudiera darse el fenómeno de la frustración en algunos momentos magnéticos, que conduce a la aparición de los vidrios de espín a bajas temperaturas.

La existencia de una fase de “vidrio de partículas” en un ferrofluido concentrado fue primero sugerida por Luo *et al.* en 1991 [99], pero fueron T. Jonsson *et al.* quienes lo probaron contundentemente en 1995, al observar un claro efecto de envejecimiento

magnético en un ferrofluido con una concentración en volumen de partículas de FeC del 17% [100]; este efecto es exclusivo de dinámicas magnéticas caóticas, como se explicó en el apartado 2.2.4, en las que pequeñas perturbaciones –por ejemplo de temperatura– son suficientes para cambiar significativamente los pesos estadísticos de las distintas configuraciones de espín. Aunque se acepte la formación de una fase de “vidrio de partículas” a baja temperatura, ¿existe una transición de fase real desde la fase superparamagnética? La primera objeción para que esto ocurra es la dificultad de conseguir nanopartículas con igual momento magnético (de tamaño idéntico). Sin embargo, en los últimos años, movidos por el interés tanto teórico como práctico (almacenamiento de alta densidad, ultra-enfriamiento magnético, etc.), se han desarrollado métodos de producción de nanopartículas que proporcionan distribuciones de tamaño estrechas (distribuciones log-normal con dispersión $\sigma \sim 0.2$), en las cuales el tiempo de relajación de las partículas mayores es siempre menor que el menor de los tiempos de relajación causado por efectos colectivos, condición necesaria para que pueda observarse una transición a una temperatura bien definida [101, 102]. En este tipo de ferrofluidos con interacción dipolar fuerte y distribución de tamaño estrecha, ya han sido observados la ralentización crítica del tiempo de relajación [101] (con $z\nu = 12.5 \pm 1.5$, algo mayor que en vidrios de espín) y escalamiento estático [103] (con $\beta = 1.2 \pm 0.1$, y $\gamma = 4.0 \pm 0.2$). Estas investigaciones indican, por tanto, que sí existe una transición de fase, caracterizada por exponentes críticos ligeramente distintos a los encontrados en los vidrios de espín, aunque la comparación no es inmediata debido a la dispersión de valores encontrados en éstos (ver apartado 2.2.5).

Sin embargo, la existencia de una distribución de momentos magnéticos – aún estrecha– para las partículas tiene efectos visibles: los picos de susceptibilidad ac y ZFC son más anchos, y la componente imaginaria de la susceptibilidad ac no muestra un incremento repentino a la temperatura de la transición, sino que tiene una forma más suave, parecida a una lorenciana, como se aprecia en la figura 2.21 para un ferrofluido concentrado de partículas $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [102], en la que también se muestran las curvas de una muestra con partículas aisladas (un ferrofluido menos concentrado). Nótese también que en la muestra concentrada, la susceptibilidad imaginaria no depende de la frecuencia a bajas temperaturas, al igual que ocurre en los vidrios de espín convencionales a temperaturas bien por debajo de la temperatura de transición. La razón se explica en la sección 5.1, donde se discuten resultados similares.

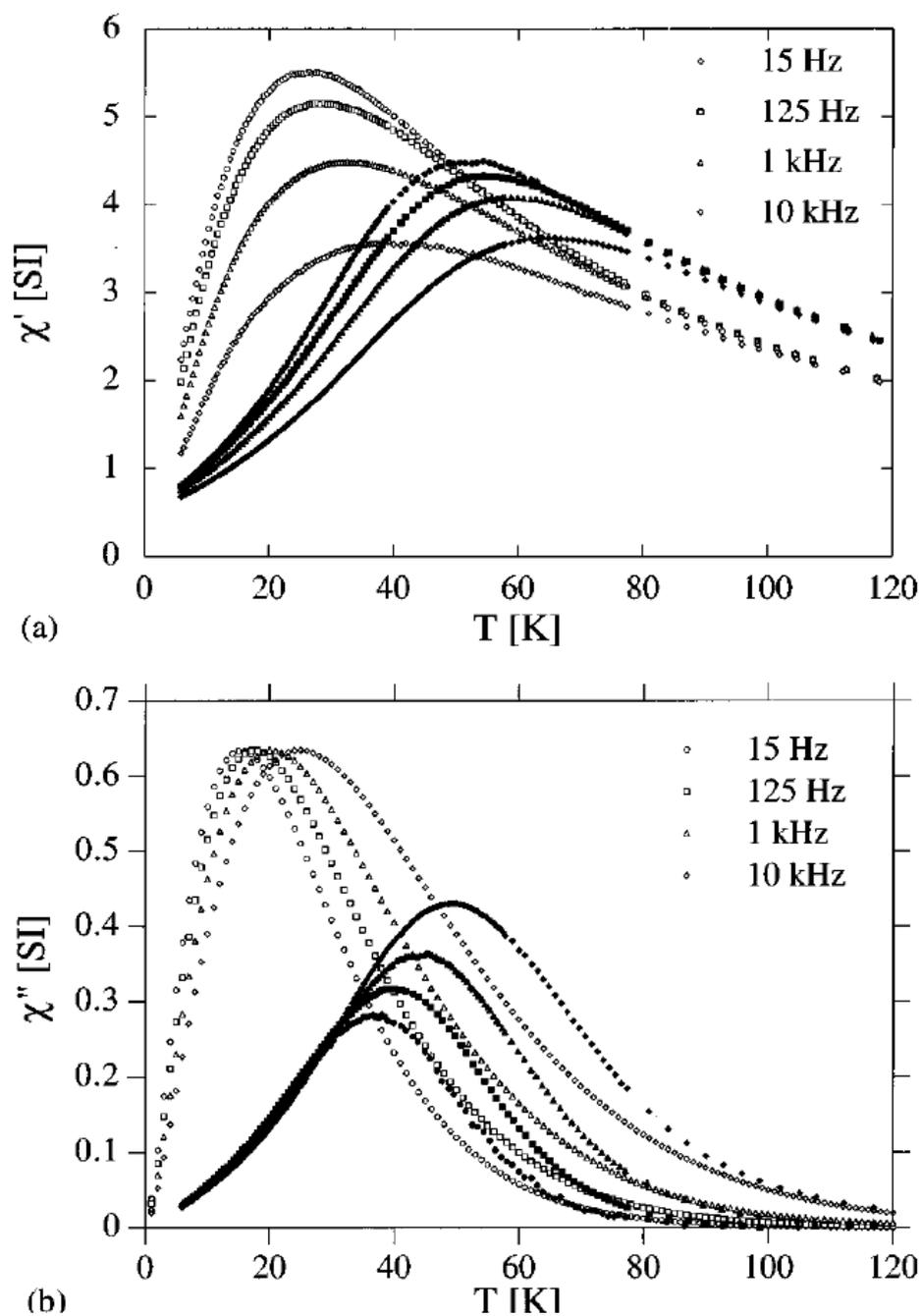


Figura 2.21.- Dependencia con la temperatura de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la susceptibilidad ac medidas a 15, 125, 1000 y 10000 Hz en dos ferrofluidos de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con concentraciones 0.03% (símbolos vacíos) y 17% (símbolos llenos) [102].

Referencias

1. D. C. Mattis, *The Theory of Magnetism* (Springer, 1988)
2. L. Néel, *J. Phys. Soc. Japan*, **17** suppl. B1, 676 (1962).
3. E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **240**, 599 (1948).
4. M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, and A. Pérez, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4676 (2001).
5. K. H. J. Buschow, *Rep. Pro. Phys.* **54**, 1196 (1991).
6. N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart & Winston, 1976).
7. J. L. Dormann, D. Fiorani, y E. Tronc, *Adv. Chem. Phys.* **98**, 283 (1997) y referencias.
8. C. L. Chien, en *Science and Technology of Nanostructured Magnetic Materials*, editado por G. C. Hadjipanayis y G. A. Prinz (Plenum Press, New York, 1991) p. 477; A. E. Berkowitz, *ibid.*, p. 533.
9. L. Néel, *Ann. Geophys.* **5**, 99 (1949).
10. P. Hänggi, P. Talkner, and M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.* **62**, 251 (1990).
11. W. F. Brown, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).
12. M. Ledermann, S. Schultz, y M. Ozaki, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1986 (1994).
13. W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, y D. Mailly, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
14. G. M. Milford, Tesis Doctoral, Departamento de Física de la Universidad de Liverpool - Oliver Lodge Laboratory (2000).
15. Y. Park, S. Adenwalla, G. P. Felcher, y S. D. Bader, *Phys. Rev. B.* **52**, 12779 (1995).
16. R. H. Victora, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 457 (1989).
17. J. Tejada, X. X. Zhang, and J. M. Hernández, en *Proceedings of Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials* (Greece 1996), ed. por H. J. Hadjipanayis, NATO ASIS Series Vol. E-338 (Kluwer Academic, Norwell, MA, 1997).
18. J. Tejada, X. X. Zhang, E. del Barco, and E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1754 (1997).
19. R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J. P. Boilot, D. Zins, *Phys. Rev. B* **56**, 14551 (1997).

20. J. L. Dormann, L. Besáis, and D. Fiorani, *J. Phys. C* **21**, 2015 (1988).
21. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, y J. Chazeles, *Phys. Rev. Lett* **61**, 2472, (1988).
22. J. Q. Xiao, J. S. Jiang, y C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
23. A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
24. P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, y F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
25. J. L. Smonds, *Phys. Today* **48**, 26 (1995).
26. Charap *et al.*, *IEEE Trans. Magn.* **33**, 978 (1997).
27. <http://www.storage.ibm.com/technolo/grochows/g17.htm>
28. M. Watanabe, T. Masumoto, D. H. Ping, y K. Hono, *J. Appl. Phys.* **76**, 3971 (2000).
29. Doerner *et al.*, IEEE Intermag Conf. Proceedings, Toronto, Abril 2000.
30. A.H. Eschenfelder, en *Ferromagnetic Materials*, vol.2, ed. por E. P. Wohlfarth (North-Holland Publishing Company, 1980).
31. S. Sun *et al.*, *Science* **287**, 1989 (2000); S. Sun y C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **85**, 4325 (1999).
32. C. Haginoya, S. Heike, M. Ishibashi, K. Nakamura, K. Koike, T. Yoshimura, J. Yamamoto, y Y. Hirayama, *J. Appl. Phys.* **85**, 8327 (1999).
33. K. H. Fischer and J. A. Hertz, *Spin Glasses* (Cambridge, New York, 1992).
34. J. S. Kouvel, *J. Appl. Phys.* **31**, 142S (1960); R. Street, *J. Appl. Phys.* **31** (1960), 310S.
35. V. Cannella y J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **6**, 4220 (1972); V. Cannella, J. A. Mydosh, J. I. Budnick, *J. Appl. Phys.* **42**, 1689 (1971).
36. J. J. Hopfield *Proc. Nat. Acad. Sci. (USA)* **79**, 2554 (1982).
37. <http://pespmc1.vub.ac.be/SPINGL.html>
38. E. Vidal Russell, N. E. Israeloff, *Nature* **408**, 695-698 (2000).
39. K. Chen, *Europhys. Lett.* **43**, 635 (1998).
40. J. J. Ruiz Lorenzo, *Rev. Esp. de Física* **11**, 22 (1997).
41. K. Moorjani y J. M. D. Coey, *Magnetic Glasses* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
42. J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).
43. S. F. Edwards, P. W. Anderson, *J. Phys.* **F5**, 965 (1975); *ibid.* **6**, 1927 (1976).

44. D. Sherrington, S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. B* **17**, 4384 (1978).
45. G. Parisi, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1946 (1983).
46. G. Koper y H. Hilhorst, *J. Physique* **49**, 429 (1988); D. S. Fischer y D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **38**, 373 (1988).
47. J. O. Andersson, J. Mattsson, y P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **48**, 13977 (1993); P. Jönsson, T. Jonsson, J. L. García-Palacios, y P. Svedlindh, *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 219 (2000); R. Mathieu, P. Jönsson, D. N. H. Nam, and P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **63**, 092401 (2001).
48. I. A. Campbell, J. Hamman, H. Kawamura, R. H. McKenzie, P. Nordblad, R. Orbach, H. Takayama, *J. Magn. Magn. Mater.* **177-181**, 63 (1998).
49. A. F. J. Morgownik, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **24**, 5277 (1981).
50. J. L. Tholence, en *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, ed. por R. A. Hein, T. L. Francavilla, y D. H. Liebenberg (Plenum, New York, 1991), p. 503.
51. D. Hüser, L. E. Wenger, A. J. Van Duynveldt, y J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **27**, 1300 (1983).
52. V. Cannella y J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **6**, 4220 (1972).
53. S. Nagata, P. H. Keesom, y H. R. Harrison, *Phys. Rev. B* **19**, 1633 (1979).
54. T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane, y S. Chikazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1305 (1995).
55. C. Meyer, F. Hartmann-Boutron, e Y. Gros, *J. Magn. Magn. Mater.* **46**, 254 (1985).
56. J. L. Tholence, R. Tournier, *J. Phys. (Paris)* **35**, C4-229 (1974).
57. F. Holtzberg, J. L. Tholence, y R. Tournier, en *Amorphous Magnetism II*, ed. por R. A. Levy y R. Hasegawa (Plenum, New York, 1977), p. 155.
58. P. Nordblad, P. Svedlindh, L. Lundgren, y L. Sandlund, *Phys. Rev. B* **33**, 645 (1986).
59. T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, y P. Svedlindh, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995).
60. K. Jonasson y P. Nordblad, *Physica B* **279**, 334 (2000).
61. L. Sandlum, P. Svedlindh, P. Granberg, P. Nordblad, y L. Lundgren, *J. Appl. Phys.* **64**, 5616 (1988).
62. I. E. Dzyaloshinskii, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958); T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 51 (1960).

63. J. J. Smith, G. J. Nieuwenhuys, y L. J. De Jongh, *Solid State Commun.* **31**, 265 (1979).
64. P. Monod, J. J. Prejean, y B. Tissier, *J. Appl. Phys.* **50**, 7324 (1979).
65. B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, y D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991).
66. L. E. Wenger y P. H. Keesom, *Phys. Rev. B* **11**, 3497 (1975); *ibid.* **13**, 4053 (1976).
67. J. Chalupa, *Solid State Commun.* **22**, 315 (1977), *ibid.* **24**, 429 (1977).
68. R. Omari, J. J. Prejean, y J. Souletie, *J. Phys. (Paris)* **44**, 1069 (1983).
69. A. Labarta, X. Batlle, B. Martínez, y X. Obradors, *Phys. Rev. B* **46**, 8994 (1992).
70. ver, por ejemplo, M. J. P. Gingras, C. V. Stager, B. D. Gaulin, N. P. Raju, y J. E. Greedan, *J. Appl. Phys.* **79**, 6170 (1996); o D. Fiorani, J. Tholence, J. L. Dormann, *J. Phys. C* **19**, 5495 (1986).
71. P. Nordblad and P. Svedlindh, en *Spin Glasses and Random Fields*, ed. por A. P. Young (World Scientific, Singapur, 1998).
72. N. Bontemps y J. Rajchenbach, *Physica B* **126** (1984).
73. por ejemplo, se ha comprobado recientemente en sistemas ferrofluidos spin-glass-like por: C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, S. Mørup, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
74. E. Obradó, A. Planes, B. Martínez, *Phys. Rev. B* **59**, 11450 (1999).
75. J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, M. A. Arranz, J. M. Riveiro, J. L. Martínez, P. Palade, y G. Filoti, *Phys. Rev. B* **64**, 0644?? (2001).
76. P. C. Hohenberg y B. I. Halperin, *Rev. Mod. Phys.* **49**, 435 (1977); N. Bontemps, J. Ferré, y A. Mauger, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **49**, C8-1063 (1989).
77. B. Leclercq y C. Rigaux, *Phys. Rev. B* **48**, 13573 (1993).
78. K. Gunnarson, P. Svedlindh, P. Nordblad, L. Lundgren, H. Aruga, I. Ito, *Phys. Rev. B* **43**, 8199 (1991).
79. S. Geschwind, D. A. Huse y G. E. Devlin, *Phys. Rev. B* **71**, 4854 (1990).
80. D. Bertrand, A. Mauger, J. Ferre, y P. Beauvillain, *Phys. Rev. B* **45**, 507 (1992).
81. L. P. Levy, *Phys. Rev. B* **38**, 4963 (1988); H. Bouchiat, *J. de Phys. (Paris)* **47**, 71 (1986); P. Svedlindh, L. Lundgren, P. Nordblad, y H. S. Chen, *Europhys. Lett.* **3**, 243 (1987).
82. J. R. de Almeida y D. J. Thouless, *J. Phys. A* **11**, 983 (1978).

83. J. Mattson, T. Jonson, P. Nordblad, H. Aruga Katori, y A. Ito, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4305 (1995).
84. J. A. Mydosh y G. J. Nienwenhuys, en *Ferromagnetic Materials* (ed. por E. P. Wohlfarth, North Holland, Amsterdam, 1980), Vol. 1, p. 71.
85. C. E. Violet, R. J. Borg, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1073 (1983).
86. B. R. Coles, B. V. B. Sarkissian, y R. H. Taylor, *Phil. Mag. B* **37**, 489 (1978).
87. J. L. Tholence, A. Benoit, A. Mauger, M. Escorne, y R. Triboulet, *Solid State Común.* **49**, 417 (1984); J. L. Tholence, F. Holtzerberg, T. R. McGuire, S. von Molnar and R. Tournier, *J. Appl. Phys.* **50**, 7350 (1979).
88. D. Fiorani, J. L. Dormann, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D'Orazio, L. Spinu, M. Nogués, A. García, A. M. Testa, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 143 (1999).
89. M. F. Hansen, S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **184**, 262 (1998).
90. J. L. Dormann, F. D'Orazio, F. Lucari, E. Tronc, P. Prené, J. P. Jolivet, D. Fiorani, R. Cherkaoui, y M. Nogués, *Phys. Rev. B* **53**, 14291 (1996).
91. P. Prené, E. Tronc, J. P. Jolivet, J. Livage, R. Cherkaoui, M. Nogués, J. L. Dormann, y D. Fiorani, *IEEE Trans. Magn.* **29**, 2658 (1993).
92. S. Mørup y E. Tronc, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3278 (1994).
93. S. Mørup, *Europhys. Lett.* **28**, 671 (1994).
94. S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendriksen, y S. Linderorth, *Phys. Rev. B* **52**, 287 (1995).
95. P. V. Hendriksen *et al.*, *Nucl. Instrum. Methods B* **76**, 1381 (1993).
96. J. M. Luttinger y L. Tisza, *Phys. Rev.* **70**, 954 (1946); **72**, 257 (1947).
97. J. P. Bouchard y P. G. Zérah, *Phys. Rev. B* **47**, 9095 (1993).
98. S. Romano, *Phys. Rev. B* **49**, 12287 (1994).
99. W. Luo, S. R. Nagel, T. F. Rosenbaum, y R. E. Rosensweig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2721 (1991).
100. T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, y P. Svedlindh, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995).
101. C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, y S. Mørup, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
102. T. Jonsson, P. Nordblad, y P. Svedlindh, *Phys. Rev. B* **57**, 497 (1998).
103. T. Jonsson, P. Svedlindh, y M. F. Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3976 (1998).

Capítulo 3

Técnicas experimentales y de análisis

3.1. Fabricación: la aleación mecánica

3.2. Caracterización estructural y composicional

3.2.1. Difracción de rayos X

3.2.2. Microscopia electrónica: SEM y TEM

3.2.3. Análisis composicional por espectroscopia de rayos X

3.3. Técnicas de magnetometría

3.3.1. Magnetometría a bajas temperaturas

3.3.2. Susceptibilidad magnética AC

3.4. Espectroscopia de Mössbauer

3.2.1 Fundamentos

3.2.1 Espectrómetros, preparación de muestras y análisis de datos

Referencias

3.1 Síntesis de las muestras: la aleación mecánica

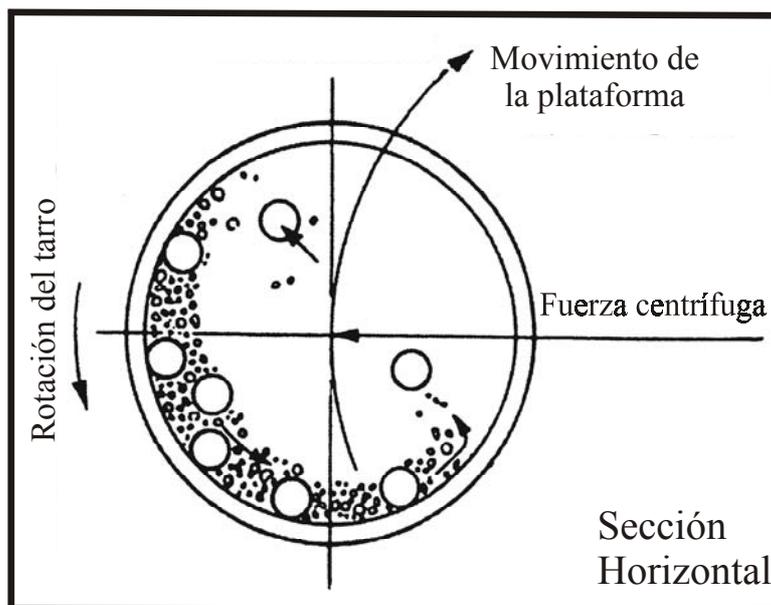
Tal y como indica el título de esta memoria, todas las muestras fueron fabricadas por aleación mecánica. El método fue desarrollado en los años 70 para la producción industrial de superaleaciones basadas en Fe o Ni endurecidas por dispersión de óxidos (materiales ODS, *oxide-dispersion strengthened*), con aplicaciones en aeronáutica [1]. Posteriormente, esta sencilla y barata técnica de producción masiva ha demostrado ser útil en la síntesis de una amplia variedad de fases tanto de equilibrio como fuera de equilibrio, o metaestables, entre las que se incluyen fases nanocristalinas [2], *quasicristalinas* [3] y amorfas (bien partiendo de intermetálicos [4] o de mezclas de polvos de elementos [5]), así como muchas soluciones sólidas supersaturadas [6]. El procesamiento de materiales en condiciones fuera de equilibrio, entre las que también se cuentan el enfriamiento ultrarrápido, la deposición en fase vapor, o la pulverización catódica (*sputtering*), permite un mayor control de la microestructura, y se emplea con frecuencia en la síntesis de materiales avanzados [7]. La capacidad de producir este tipo de materiales en polvo aumenta las posibilidades de aplicación, al permitir su consolidación en la forma deseada. La contribución de la aleación mecánica en este campo se refleja en los más de 500 artículos anuales publicados durante la década de los 90 [8].

La nomenclatura que se empleará en este trabajo, la más usual en la literatura, llama “aleación mecánica” a la molienda de una mezcla de polvos de distintos elementos (el procedimiento empleado para la fabricación de las muestras estudiadas aquí), y “molienda mecánica” al proceso que parte de compuestos o elementos prealeados. A veces, en contextos generales, la expresión “aleación mecánica” se utiliza también para nombrar a ambos procedimientos. La aleación mecánica, en el sentido estricto, se emplea habitualmente para sintetizar compuestos intermetálicos nanocristalinos, mientras que la molienda mecánica parte de los compuestos y persigue cambiar su microestructura, amorfizando o reduciendo el tamaño de grano.



Figura 3.1.- Molino planetario utilizado para fabricar las muestras (Retsch PM4), con las garras de sujeción.

Existen varios tipos de molinos: de agitación, de atrición, planetarios, etc. El aparato utilizado está fotografiado en la figura 3.1. Se trata de un molino planetario de bolas, de alta energía, modelo RETSCH PM4, seguramente el tipo de molino más popular junto con los de agitación. Su nombre procede del movimiento planetario de los dos/cuatro tarros que en él se insertan. Los tarros se aprietan sobre bases que giran alrededor de su eje una vez por cada revolución de la plataforma sobre la que se asientan. El contenido de los tarros (las bolas más el polvo que está siendo aleado) experimenta la fuerza centrípeta resultante de las dos rotaciones. Como los tarros y la plataforma giran en sentido contrario, las fuerzas centrípetas respectivas se suman y restan alternativamente, lo cual produce un movimiento del contenido de los tarros como el esquematizado en la figura 3.2. La molienda del polvo se produce debido a los violentos impactos entre las bolas y la pared y entre las propias bolas, otro efecto – menor- es el de fricción de las bolas en su recorrido por la pared interna.



3.2.- Representación esquemática del movimiento de las bolas en el molino planetario de la figura 3.1.

Los tarros y bolas utilizados están hechos de acero endurecido (85% Fe, 13% Cr, 2% otros). La capacidad de los tarros es de 125 cm³ y el diámetro de las bolas de 10 mm. Todos los productos estudiados fueron molidos a 225 rpm, usando un cociente de masa de bolas a masa de polvo de BPR = 10, y 12 gramos de polvo (con 30 bolas de 4 gramos cada una). La molienda tuvo lugar tras efectuar un vacío de unos $\sim 10^{-4}$ mbar utilizando unas válvulas acopladas en el laboratorio a tal efecto. El material FAC también se fabricó en atmósfera de Ar, utilizando una cámara de guantes convencional.

3.2 Caracterización estructural y composicional

3.2.1 Difracción de rayos X y electrones

La técnica empleada sistemáticamente en el laboratorio de Física de Materiales para caracterizar la estructura – o falta de estructura- de los materiales es la difracción de rayos X (DRX). Cuando sobre un átomo incide un haz de rayos X puede considerarse, desde un punto de vista geométrico, que éste se comporta como un emisor puntual que dispersa elásticamente (sin modificar su longitud de onda) la radiación en todas las direcciones del espacio (principio de Huygens). El origen físico de la dispersión está en la aceleración que el campo eléctrico de los rayos X imprime a los electrones del átomo, que entonces emiten rayos X secundarios con la misma fase y longitud de onda. También existen fuentes de dispersión inelástica, pero no dan lugar a difracción. Si ahora el haz de rayos X incide sobre un cristal, es decir, sobre una agrupación de átomos periódicamente ordenados en el espacio, entre las ondas dispersadas por cada uno de ellos se producen fenómenos de interferencia que en la mayor parte de las direcciones serán de tipo destructivo. Sin embargo, en determinadas direcciones, debido precisamente a la ordenación periódica de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas estén en fase e interfieran constructivamente, fenómeno que recibe el nombre de “difracción” [9].

Las condiciones necesarias para que se produzca difracción vienen determinadas por la ley de Bragg. Consideremos una familia de planos paralelos y equidistantes (indexada con los “índices de Miller” hkl). Si sobre estos planos incide un haz monocromático, de longitud de onda λ , en una dirección que forma un ángulo θ con los planos, sólo se producirá refuerzo entre las ondas dispersadas cuando el ángulo de incidencia sea tal que la distancia extra que recorre un rayo respecto a otro sea un número entero de semilongitudes de onda, esto es, cuando se cumpla la relación (ley de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta .$$

Para evitar problemas de redundancia debe asumirse que las redes siempre difractan rayos X, neutrones, electrones o cualquier otra partícula, en primer orden ($n = 1$). Si se barre en el ángulo de incidencia se obtiene una colección de reflexiones Bragg

pertencientes a las distintas familias de planos, esto es un difractograma o patrón de rayos X.

La información principal que se extraerá de los difractogramas es, en casos sencillos: a) la identificación de la estructura con su parámetro de red (con una precisión del uno por mil), b) el diámetro típico de los granos cristalinos, que viene dado por la ley de Scherrer:

$$\varnothing_s = K\lambda / B\cos\theta ,$$

donde B es la anchura total a media altura de una reflexión Bragg de la fase estudiada centrada en el ángulo θ . La constante K tiene un valor cercano a la unidad y suele ser omitida. Al ensanchamiento de los picos de difracción también contribuyen las tensiones internas en los granos cristalinos. La separación de estas dos componentes (tamaño de grano y tensiones) se lleva a cabo ajustando la anchura frente a la posición de los picos de una misma fase [9]. Sin embargo, la mayoría de las muestras estudiadas en esta memoria son tan desordenadas que sólo se aprecia un solo pico, muy ancho, con claridad. Usar la ley de Scherrer sin más, despreciando la contribución de las microtensiones, suele ser una buena aproximación.

El difractómetro empleado es un difractómetro de policristal de haz divergente de la casa comercial Philips, modelo X'pert. Este equipo trabaja en una geometría parafocal, conocida como de Bragg-Brentano (véase la figura 3.3), caracterizada por:

- a) El punto focal del tubo generador de los rayos (un tubo cerámico con anticátodo de Cu), la rendija de entrada del detector y la muestra se encuentran los tres situados sobre una misma circunferencia de focalización.
- b) La focal de los rayos X y el detector se sitúan sobre un mismo círculo centrado en la muestra.

Al estar siempre el detector separado una misma distancia de trabajo R de la muestra, para conseguir la parafocalidad es preciso ir girando la muestra de forma que el plano de ésta se mantenga tangente al círculo focal, que tendrán distintos radios según sea 2θ , pero de forma que siempre se produzca la focalización a una distancia R . Los difractogramas se realizaron con barridos θ - 2θ , en los cuales la muestra gira a una velocidad angular constante y el detector al doble de esta velocidad, con el emisor fijo, de manera que el haz incidente y difractado forman siempre el mismo ángulo θ con la superficie de la muestra.

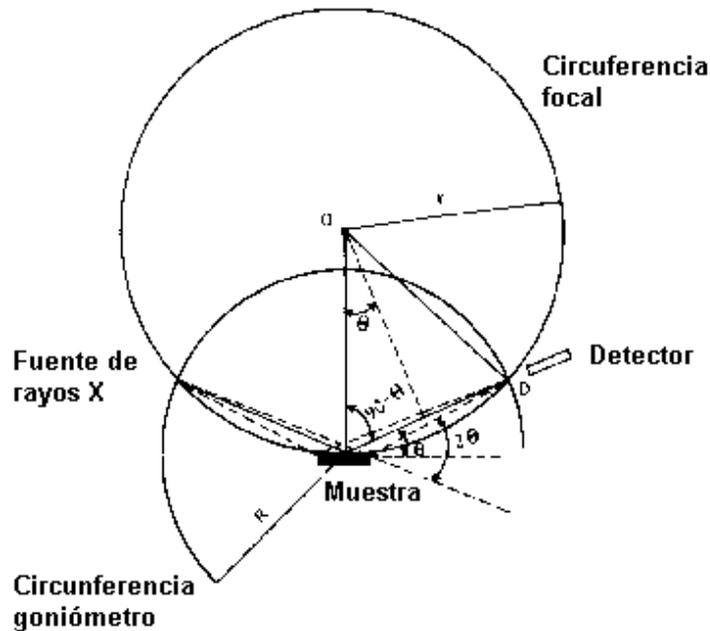


Figura 3.3.- Características geométricas de un difractómetro del tipo Bragg-Bentano [10].

La longitud de onda del emisor es un promedio pesado de las transiciones $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ del espectro del Cu: $\lambda(K\alpha) = \frac{2\lambda(K\alpha_1) + \lambda(K\alpha_2)}{3} = 1,5418 \text{ \AA}$. El paso utilizado en

la mayor parte de los difractogramas, en 2θ , estuvo entre 0.01° (en el experimento de recocido de la muestra FRC, apartado 5.2.3) y 0.025° . De otro lado, se emplearon tiempos de integración relativamente largos (de hasta 8 segundos en el experimento citado) debido al gran desorden estructural, y por tanto la baja señal, de los materiales estudiados (muchos de ellos son esencialmente amorfos, con inclusiones nanocristalinas).

La física de la difracción de electrones es esencialmente la misma que la de rayos X, la única diferencia es la naturaleza de la dispersión. Los electrones son dispersados por el fuerte potencial eléctrico producido por el núcleo positivo y los electrones externos del átomo. La dispersión es unas 10000 veces más fuerte que la de rayos X. Para obtener una longitud de onda de 1 \AA , un electrón necesita una energía de unos 150 eV; como normalmente los potenciales de aceleración son de varias decenas de kilovoltios, la longitud de onda de los electrones es mucho menor y, consecuentemente, también los ángulos de interferencia constructiva, de manera que la ley de Bragg suele escribirse (haciendo $n = 1$, $\sin\theta \approx \theta$): $\lambda = 2d\theta$.

3.2.2 Microscopia electrónica: SEM y TEM

La evolución de la aleación mecánica con pocas horas de molienda se estudió con el microscopio electrónico de barrido (SEM) del Laboratorio de Microscopia de la UCLM en Ciudad Real, con resolución de unos 50-100 nm dependiendo del tipo de muestra. Para uno de los productos finales estudiados (FAC) se realizó un análisis a escalas más pequeñas por microscopia de transmisión (TEM), convencional y de alta resolución, en el Centro de Microscopia Electrónica de la Universidad Complutense.

En el SEM, un Philips XL30 operado a través de un software específico, los electrones extraídos de un filamento de W a más de 2000 K se aceleran en un potencial de unos 20 kV. El haz de electrones es barrido a lo largo de la muestra, que se encuentra en una cámara de vacío $\sim 10^{-4}$ mbar, por unas lentes electromagnéticas (las bobinas de barrido), y un detector *cuenta* el número de electrones secundarios emitidos en cada punto de la superficie. El nombre “electrones secundarios” se utiliza convencionalmente para designar a los electrones que escapan de la muestra con una energía menor de 50 eV, la mayor parte de los cuales pertenecían a átomos cercanos a la superficie de la muestra [11]. El microscopio dispone de otros detectores sensibles a electrones más energéticos (electrones retrodispersados del haz primario), así como de un detector de rayos X utilizado para análisis composicional (véase el siguiente apartado). La preparación de las muestras para esta técnica es sencilla, basta con pegar un poco de polvo con tintura de plata al portamuestras y aplicar un poco de presión. Como las muestras son conductoras no hubo necesidad de metalizarlas.

En el microscopio de transmisión, la columna es parecida en lo esencial a la del SEM (producción del haz en un filamento incandescente y control mediante lentes electromagnéticas), pero la imagen se forma con los electrones que se transmiten a través de una sección muy delgada (entre 10 y 20 nm) del material. De otro lado, los microscopios de transmisión permiten obtener diagramas de difracción de electrones.

Para el estudio TEM convencional se utilizó un microscopio CM200 FEG, operado en el modo de nanosonda (200 kV) con un diámetro del haz incidente de 0.1 nm (*spot size* 7). El trabajo de alta resolución (HRTEM) se llevó a cabo en un JEM 4000EX operado a 400 kV (resolución punto a punto 0.18 nm). Las fotografías de alta resolución se realizaron, cuando procedió, con el objetivo adecuadamente desfocalizado para obtener un contraste óptimo entre las partículas nanométricas observadas. La adquisición y procesamiento posterior de las imágenes de HRTEM se efectuó con una

cámara CCD y el software GATAN Digital Micrograph. Las muestras fueron dispersadas en un ultrasonidos en n-butanol y transferidas a una rejilla de níquel recubierto de carbón (para las imágenes de alta resolución, la rejilla de níquel se cubrió con una película agujereada de carbón para evitar interferencias del soporte).

3.2.3. Análisis composicional por espectroscopia de rayos X

Decíamos que el microscopio SEM utilizado dispone de un detector EDAX de rayos X para efectuar microanálisis composicional. Se trata de la técnica espectroscópica más clásica: cuando el haz de electrones incide sobre la muestra arrancan electrones de los átomos que la componen, algunos de ellos pertenecientes a capas internas; a continuación se producen una serie de emisiones debidas a la cadena de relajaciones de electrones de capas más energéticas que van a cubrir el hueco de capas más internas. Las energías radiadas en este conjunto de transiciones, que se encuentran típicamente en el rango de los rayos X (10^{16} - 10^{20} Hz), son características de cada elemento químico. La resolución de esta técnica viene dada por la longitud de penetración de los electrones del haz, que a su vez depende de la energía de éstos y del número atómico medio de la muestra sondeada, del orden de 1 μ m.

Existen dos tipos de microanálisis atendiendo al tipo de discriminación empleada en el procesamiento de las emisiones de rayos X:

- Por *dispersión de longitud de onda*, en el que la emisión es filtrada por difracción en una serie de cristales analizadores. Aunque su sensibilidad es alta, el análisis es menos versátil, puesto que hay que buscar elemento a elemento.
- Por *dispersión de energía* (XEDS), donde la emisión de rayos X se discrimina electrónicamente. Aunque el límite de detección es más alto que en el método anterior (cercano a un 1%), la identificación de todos los elementos de la muestra (con número atómico mayor que seis) es inmediata.

El equipo de microanálisis acoplado al SEM XL30, marca EDAX, es del segundo tipo. Los espectros resultantes, con el aspecto que muestra la figura 3.5, son ajustados por el programa eDXi que tiene en cuenta para el cálculo de la concentración los distintos factores que afectan a la emisión de rayos X –fundamentalmente el número atómico-. El equipo se calibra periódicamente con patrones de Cu.

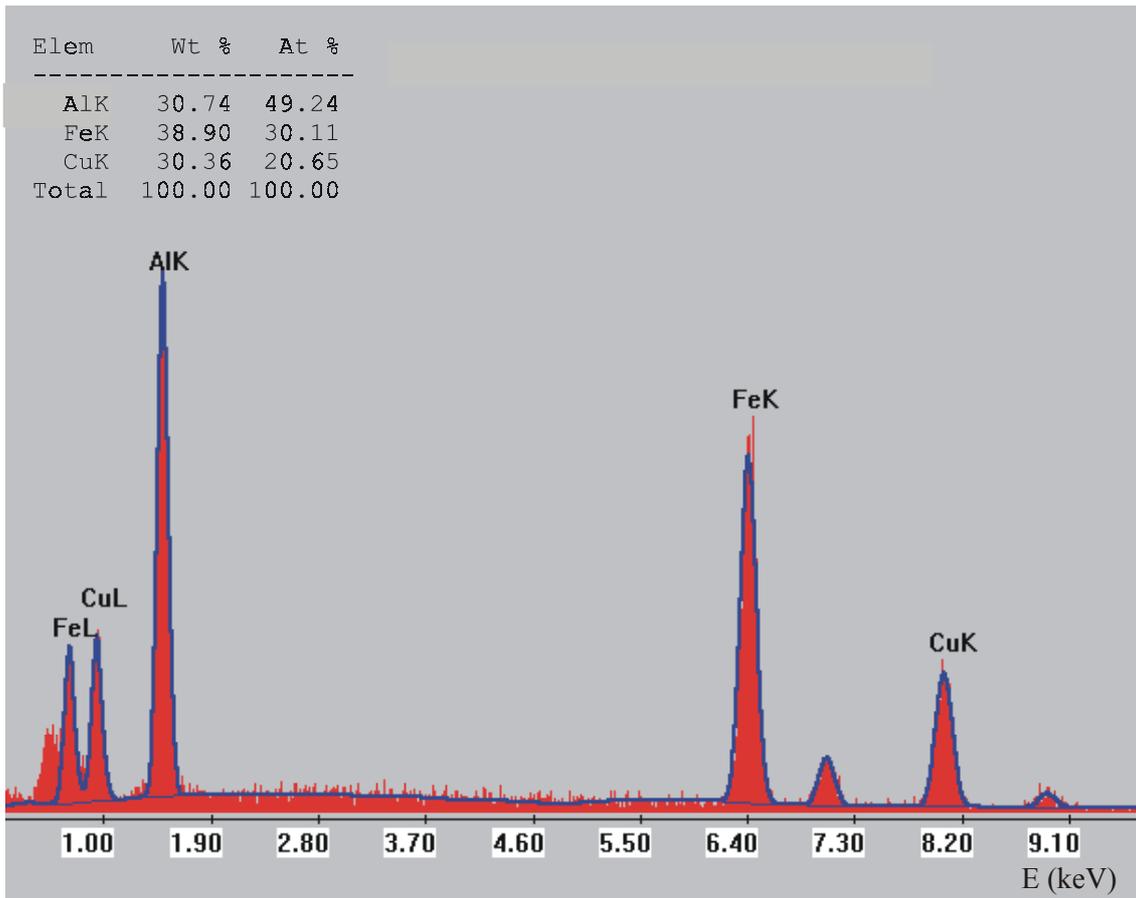


Figura 3.4.- Aspecto de un espectro de rayos X obtenido con el equipo EDAX del microscopio Philips XL30 ajustado con el software eDXi.

3.3. Magnetometría DC y AC

Sin duda, las medidas más importantes expuestas en esta memoria son las de imanación y susceptibilidad magnética AC, que se efectuaron en su práctica totalidad en uno de estos tres equipos: el magnetómetro de muestra vibrante (VSM) del Laboratorio de Física de Materiales de Ciudad Real, un susceptómetro AC fabricado en este laboratorio, y el magnetómetro SQUID del Grupo de Materia Condensada de la Universidad de Liverpool. En el primer apartado de esta sección se describen muy brevemente los fundamentos de los magnetómetros VSM (con su criostato) y SQUID. En el segundo apartado se dan algunos apuntes genéricos sobre la técnica de susceptibilidad AC, la más importante de las utilizadas en esta memoria.

3.3.1 Medida de imanación DC: magnetómetros VSM y SQUID

Excepto en los contados casos de fases magnéticas con relajación en escalas de tiempo macroscópicas, las técnicas de imanación DC determinan el valor de equilibrio de la imanación de un material. El momento magnético puede medirse mediante técnicas de fuerza, torque o inducción. Las medidas inductivas, con fundamento en la ley de Faraday, son las más versátiles y comúnmente utilizadas. Se realizan moviendo la muestra respecto a unas bobinas de recogida (o secundarias, las primarias son las que generan el campo magnético externo), bien haciéndola vibrar (en el magnetómetro de muestra vibrante o VSM) o insertándola y luego extrayéndola en los secundarios (magnetómetro de extracción) [12].

En el VSM del Laboratorio de Física de Materiales, un equipo LDJ-9600 controlado por ordenador (ver figura 3.5), el campo máximo que proporciona el bobinado es de 16 kOe. La lectura del campo externo se realiza con una sonda Hall. La señal inducida en el secundario es filtrada por un amplificador *lock-in*, que sólo deja pasar una estrecha banda de frecuencias centrada en la frecuencia de vibración de la muestra, en nuestro caso 85 Hz. La sensibilidad de este aparato, con una constante de tiempo de 1 s en el *lock-in*, es de unos $5 \cdot 10^{-5}$ emu. Como las muestras estudiadas son masivas (esta es la ventaja más elemental de la aleación mecánica como método de síntesis) esta sensibilidad fue siempre suficiente. No así el campo magnético máximo.



Figura 3.5.- Magnetómetro de muestra vibrante LDJ-9600.

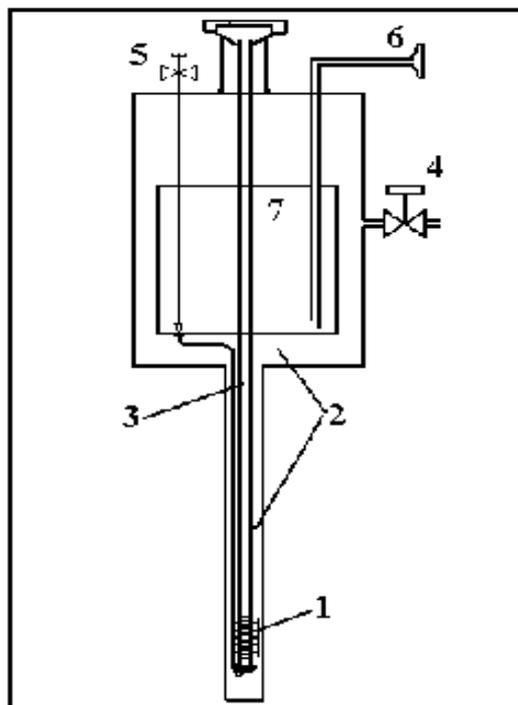


Figura 3.6.- Sección del criostato utilizado en la medida de imanación a bajas temperaturas en el magnetómetro VSM: (1) calentador, (2) camisas de vacío, (3) espacio para la muestra (y la barra a cuyo extremo se acopla), (4) válvula de vacío, (5) válvula de aguja, (6) entrada del sifón, (7) depósito de He líquido [13].

Las medidas a baja temperatura en este magnetómetro se efectuaron con un criostato de He de flujo abierto, marca Janis, diseñado para ser acoplado a VSM's del tipo del de LDJ. La figura 3.6 muestra un esquema de su sección. El depósito de He, con un litro de capacidad, se encuentra aislado térmicamente del exterior por una camisa de vacío y un apantallamiento de material "superaislante". El paso del He a la zona de la muestra, que tiene lugar a través de un fino conducto, se regula con una válvula de aguja situada en la base del depósito de He. Una vez allí, el He líquido es evaporado por un filtro sinterizado, de manera que la muestra es enfriada por el gas frío recién obtenido. A la altura de la muestra hay un cilindro hueco de cobre con un arrollamiento conductor que se utiliza como elemento calefactor (por efecto Joule). En el bloque también está anclado con epoxy *Stycast* un termómetro de arseniuro de galio, modelo TG-120 de la casa Lakeshore, elegido por su poca sensibilidad a campos magnéticos. El control de la temperatura está a cargo de un controlador de Oxford Instruments, modelo ITC4.

Para medidas a más alto campo o más precisas se utilizó el magnetómetro SQUID del *Condensed Matter Group* de la Universidad de Liverpool. La mayor parte de las medidas de susceptibilidad AC también se realizaron en este aparato, un MPMS XL de la casa Quantum Design, bastante extendido actualmente, cuyas especificaciones técnicas pueden consultarse en la referencia 14. Los magnetómetros SQUID (de *Superconducting Quantum Interference Device*) son los más sensibles (en torno a 10^{-8} emu). Su funcionamiento se basa en el aprovechamiento del efecto Josephson, por el que pares de Cooper son capaces de atravesar una delgada barrera aislante (de alrededor de 1nm) sin perder su coherencia. El sensor SQUID consiste esencialmente en un anillo superconductor con una (AC) o dos (DC) uniones Josephson. Cuando un flujo de campo magnético Φ atraviesa las espiras captadoras –también superconductoras– de la zona de la muestra se obtiene una corriente $I(\Phi)$ periódica, con periodo igual al cuanto de flujo Φ_0 ($\Phi_0 \approx 2 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$) en el sensor Josephson acoplado a ellas. $I(\Phi)$ es el análogo cuántico de las franjas de interferencia del experimento de Young. Como el sensor necesita estar a temperaturas cercanas a la del He líquido, el sistema de producción de campo es un bobinado superconductor, que en el caso del magnetómetro utilizado podía generar hasta 7 Tesla. El sensor también debe estar bien protegido de campos magnéticos que destruirían su estado superconductor.

3.3.2 Susceptibilidad magnética AC

La medida de susceptibilidad AC (χ_{ac}) es muy importante en la caracterización de algunos materiales de gran interés en la física del estado sólido actual [15], como los vidrios de espín [16] y los superconductores [17], y de transiciones de fase magnéticas en general [18]. En esta técnica se aplica un campo alterno de pequeña amplitud ($H_0 \sim 1 \text{ Oe}$) y frecuencia angular ω , a veces superpuesto con un campo DC. Como el momento inducido es dependiente del tiempo, la medida de χ_{ac} da información sobre dinámica magnética oculta a las medidas de imanación DC.

En el límite de baja frecuencia el momento magnético inducido puede “seguir” la curva de imanación $M(H)$, de modo que asumiendo una respuesta lineal (como es razonable teniendo en cuenta la pequeñísima amplitud del campo de excitación) se tiene:

$$M_{ac} = (dM/dH) \cdot H_0 \text{ sen}(\omega t),$$

donde (dM/dH) , la pendiente de la curva de imanación $M(H)$ del material, es la susceptibilidad χ , la magnitud de interés. Si no hay campo DC aplicado, como ocurre en la mayor parte de las medidas expuestas en esta memoria, la susceptibilidad se llama inicial. Al aumentar la frecuencia ω , es más probable que el momento AC de la muestra no pueda seguir la curva $M(H)$ debido a efectos dinámicos, por eso a la susceptibilidad AC se la llama a menudo “susceptibilidad dinámica”. El retraso de la respuesta (de amplitud χ) puede describirse con la diferencia de fase φ respecto a la onda de excitación o , alternativamente, descomponiendo la onda respuesta en una componente en fase (de amplitud χ') y otra fuera de fase (de amplitud χ''). La relación entre las dos descripciones, a través de la notación de Euler, explica también por qué se llama a estas componentes, respectivamente, real e imaginaria:

$$\chi_{ac} = \chi e^{i(\omega t + \varphi)} = (\chi \cos\varphi + i\chi \sin\varphi) e^{i\omega t} = (\chi' + i\chi'') e^{i\omega t}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi' = \chi \cos\varphi \\ \chi'' = \chi \sin\varphi \end{array} \right\} \iff \left\{ \begin{array}{l} \chi = (\chi'^2 + \chi''^2)^{1/2} \\ \varphi = \text{atan}(\chi''/\chi') \end{array} \right\}$$

Si no hay retraso en la respuesta (como ocurre en el límite de baja frecuencia), $\varphi = 0$, la componente imaginaria es nula, y la componente real es igual a la pendiente de la curva $M(H)$. Tal retraso, indicado por la componente imaginaria se debe a procesos disipativos o histeréticos, por eso se la llama a menudo “absorción” (y “dispersión” a la componente real). Algunos ejemplos concretos de tales procesos son cualquier transición de fase magnética, la relajación e irreversibilidad en vidrios de espín, el desplazamiento irreversible de dominios en un ferromagnético, o las corrientes superficiales en un conductor. Respecto a esta última, es relevante comentar que este factor no afectará las medidas de las aleaciones metálicas estudiadas en esta memoria, al estar éstos en forma de polvo.

A continuación se demuestra con un argumento termodinámico que la absorción en cualquier sistema magnético es proporcional a la componente imaginaria de la susceptibilidad (la demostración puede extenderse a cualquier sistema sustituyendo H y M por el par relevante de variables conjugadas causa-efecto [19]). La primera ley de la termodinámica establece que:

$$dU = H dM + \delta Q,$$

donde U es la energía interna del sistema, $H dM$ es el trabajo realizado por el campo magnético H sobre el sistema para variar la imanación un infinitésimo dM , y δQ es el

calor absorbido por el sistema en la transformación. Si la respuesta (a una excitación periódica) es así mismo periódica, entonces la variación de energía interna en un ciclo es nula, obteniéndose

$$\oint_{\text{ciclo}} H dM = -\oint_{\text{ciclo}} \delta Q.$$

Este es el conocido resultado de que el área de la histéresis es igual a la pérdida de energía por ciclo. En el caso discutido arriba de una respuesta lineal a una excitación sinusoidal, es decir $M(t) = M_0 \cos(\omega t - \varphi)$ como respuesta a $H_{ac} = H_0 \cos(\omega t)$, sustituyendo estas expresiones en la primera integral de arriba se obtiene fácilmente que la absorción es:

$$\oint_{\text{ciclo}} H dM = \pi H_0 M_0 \text{sen}\varphi = \pi H_0^2 \chi \text{sen}\varphi = \pi H_0^2 \chi'',$$

donde la segunda ecuación tiene en cuenta la linealidad de la respuesta ($M_0 = \chi H_0$) y la tercera que, como vimos arriba, $\chi'' = \chi \text{sen}\varphi$.

En cuanto a los equipos utilizados para la medida de χ_{ac} , se empleó en primer lugar un susceptómetro construido en el laboratorio para detectar las transiciones y seleccionar las muestras más interesantes para ser analizadas con más detalle en el magnetómetro SQUID de la Universidad de Liverpool. El susceptómetro casero es de tipo inductivo (similar a un transformador) y se montó con cableado microcoaxial en un *dedo* enfriado por un criostato de He de ciclo cerrado de la casa Cryophysics, modelo CP-22, equipado con un compresor CTI-8200 capaz de bajar hasta 8 K en una hora y media. El *dedo frío* está aislado térmicamente del exterior mediante vacío (producido por una bomba rotatoria de doble cuerpo Telstar RD-18, y medido con medidor Pirani) y un apantallamiento de aluminio. El portamuestras es una pequeña plataforma de Cu con forma de C tal que su parte de arriba, con la muestra pegada con barniz criogénico Ge-70-31, se introduce en el hueco del susceptómetro, y la parte de abajo encaja en el saliente de la parte superior del *dedo frío*. En consecuencia, el contacto térmico con el *dedo frío* se consigue mediante presión, ayudado con grasa comercial Apiezon tipo N. La medida y control de la temperatura realizó con un termómetro de diodo de silicio Lakeshore DT-470, y un controlador Lakeshore 330.

3.4. Espectroscopia de Mössbauer

3.4.1. Fundamentos

El efecto Mössbauer, descubierto por Rudolf L. Mössbauer en 1958, es la emisión de rayos γ sin retroceso del núcleo emisor (*recoilless emission*), así como la absorción también sin desplazamiento por isótopos iguales. La conservación de la cantidad de movimiento se cumple porque es el sólido entero el que experimenta un retroceso –en el caso del emisor–, despreciable a todos los efectos dada su enorme masa. Si la emisión de rayos γ tuviese lugar en átomos libres (gas), la energía del retroceso sería unas 10^6 veces mayor que la anchura de línea de la energía del fotón ($\Gamma \sim 10^{-8}$ s), imposibilitando cualquier resonancia (absorción por otro isótopo). La energía de los rayos γ es del orden de $E \sim 10$ keV, de modo que la agudeza de la resonancia o monocromaticidad es $E / \Gamma \sim 10^{12}$, unas 100 veces mayor que la de la luz láser. Esta resolución extremadamente alta convierte a la espectroscopia de Mössbauer en una técnica muy precisa, útil –por ejemplo– en experimentos de relatividad, pero que ha encontrado su mayor uso en el estudio de materiales magnéticos [20].

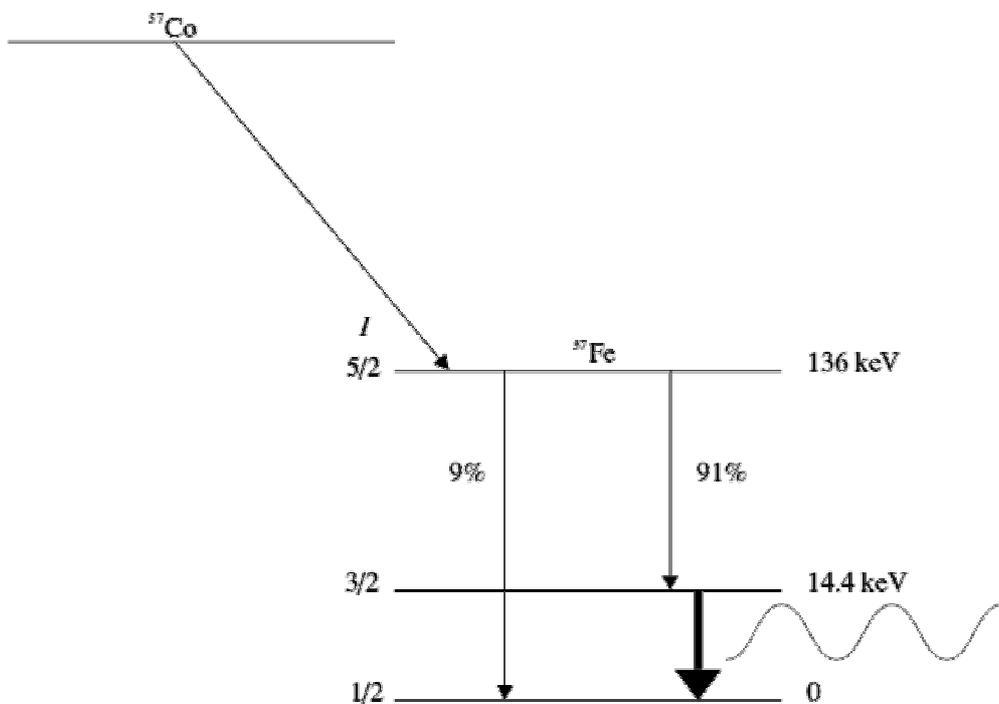


Figura 3.7.- Decaimiento nuclear del ^{57}Co conducente a la producción de rayos γ de 14.4 keV (flecha gruesa)

La emisión y absorción de rayos γ implica transiciones entre estados nucleares, los cuales están afectados sólo por su entorno atómico más cercano ($\sim 10\text{-}15 \text{ \AA}$), es decir la espectroscopia de Mössbauer es una técnica *local*. Aunque existen unos 70 isótopos Mössbauer de unos 40 elementos químicos, el más utilizado es -por mucho- el ^{57}Fe . Así, la fuente radiactiva más habitual es ^{57}Co , que decae por captura de un electrón al estado excitado $I = 5/2$ del ^{57}Fe . La principal ruta de decaimiento de este estado, tal y como indica la figura 3.7, conduce a la producción de rayos γ “sin retroceso” del núcleo emisor (flecha gruesa). Como la energía de los estados nucleares está tan precisamente definida en el intervalo implicado, la absorción sólo puede tener lugar en núcleos iguales a los del emisor. El isótopo ^{57}Fe está presente en el hierro ordinario en un 2.2%, de modo que no es necesario enriquecer la muestra.

Los niveles de energía nucleares pueden ser levemente afectados por los factores que se describen más adelante. Estos cambios conducen a diferencias energéticas entre las transiciones de los núcleos de la fuente y la muestra que inhiben la absorción resonante, pero que pueden ser compensados alterando la energía del fotón γ con un desplazamiento Doppler ordinario (de primer orden), es decir, moviendo la fuente a cierta velocidad v . Velocidades de alrededor de 10 mm/s son suficientes para volver a sintonizar la absorción resonante. El método habitual es proporcionar un espectro de energía centrado en la energía del fotón γ haciendo oscilar la fuente (20 Hz es una frecuencia típica) [21]. Un detector situado detrás de la muestra *cuenta* los fotones que llegan a cada energía (correspondiente a cada velocidad), obteniéndose espectros como los de la figura 2.3.

La interacción del núcleo con su entorno electrónico suele ser clasificada en tres grupos (la que se cita en tercer lugar es la más relevante en esta memoria y la que más se ha expandido en consecuencia):

- a) La interacción de la carga eléctrica nuclear con la parte de la nube electrónica que comparte su volumen. Si la densidad electrónica en los núcleos de los isótopos ^{57}Fe de la fuente y la muestra no es la misma, se producirá un desplazamiento de la línea de absorción llamado “desplazamiento isomérico” (*isomer shift*), o también “químico” porque da información sobre la valencia del ión investigado.
- b) La interacción entre el momento cuadrupolar del estado excitado $I = 3/2$ del núcleo ^{57}Fe (cuya distribución de carga no tiene simetría esférica) con el

posible gradiente de campo eléctrico en ese punto. El estado $I = 3/2$ se desdobla entonces en dos niveles con sendas transiciones permitidas al estado fundamental, lo que conduce a un espectro con dos picos de absorción, un “doblete cuadrupolar” que da información sobre la configuración electrónica que ha producido el gradiente de campo eléctrico.

- c) La “interacción magnética hiperfina” entre el momento dipolar magnético del núcleo y el campo magnético efectivo (campo hiperfino) en ese punto, es decir, el *efecto Zeeman nuclear*, que destruye la degeneración de los estados con $I > 0$, desdoblándolos en $2I+1$ estados, como ilustra la figura 3.8 (con el desplazamiento isomérico superpuesto). La ley de transiciones permitidas $\Delta m_I = 0, \pm 1$ da lugar al espectro de seis líneas esquematizado en la figura. El desdoblamiento es proporcional al campo magnético hiperfino, fácilmente medible por tanto mediante espectroscopia de Mössbauer. La intensidad de las distintas líneas está determinada por el ángulo entre la dirección de la radiación γ emitida y el eje z de cuantización del espín nuclear. En materiales policristalinos o en polvo, donde este ángulo toma todos los valores posibles con igual probabilidad, se obtiene el familiar espectro de intensidades relativas 3:2:1:1:2:3. En el hierro, el principal mecanismo causante del campo hiperfino H_{hf} es la polarización parcial de la nube electrónica en el núcleo, cuya interacción con el núcleo se llama “contacto de Fermi”.

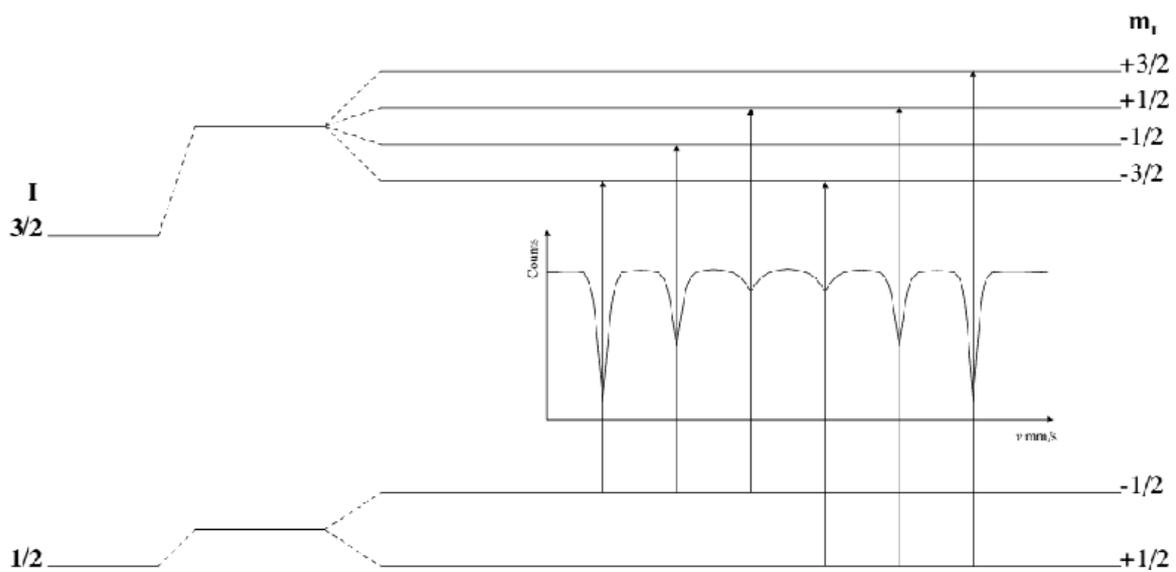


Figura 3.8.- Desdoblamiento debido a la interacción magnética hiperfina (con el desplazamiento isomérico superpuesto) y espectro resultante con la ley de transiciones permitidas $\Delta m_I = 0, \pm 1$.

¿Qué ocurre si la dirección del campo magnético no es constante, sino que fluctúa en el tiempo? Si el tiempo típico de estas variaciones es mayor que el tiempo de medida característico de esta técnica $\tau_L \approx 10^{-8}$ s (periodo de la precesión del momento magnético alrededor del campo hiperfino, inversa de la frecuencia de Larmor), el campo es estático de manera efectiva, y producirá un desdoblamiento hiperfino y el espectro reflejará la evolución temporal del campo hiperfino. Si, por el contrario la fluctuación del campo es más rápida que el tiempo de medida, el promedio de campo hiperfino será nulo –como ocurre en los para y superparamagnéticos-, y el espectro resultante no exhibirá el desdoblamiento Zeeman (será un singlete o un doblete).

3.4.2 Espectrómetros, preparación de las muestras y análisis de datos

Los espectros estudiados en la sección 5.2 fueron recogidos en tres espectrómetros similares, ambos con la configuración de transmisión descrita arriba, pero situados en distintos equipos criogénicos: uno en un sencillo criostato de inmersión (donde se midieron los espectros a 4.2 K), otro en un criostato de flujo de He con un principio similar al descrito para el VSM (donde se realizaron medidas a temperatura variable), y un tercero sin criostato alguno donde se efectuaron las medidas a temperatura ambiente. Los espectrómetros fueron calibrados a temperatura ambiente con una lámina de hierro, y utilizaron fuentes de ^{57}Co en matriz de Rodio con una actividad en torno a los 10 mCi.

Las muestras, todas en forma de polvo, fueron homogéneamente mezcladas con polvo de nitruro de boro (BN, ambos elementos con número atómico muy bajo y que provocan, por tanto, una atenuación despreciable en el haz de rayos γ) hasta obtener material suficiente para cubrir el portamuestras, maquinado en nylon. La cantidad de muestra en la mezcla fue calculada conforme a las estimaciones teóricas de G. J. Long *et al.* para maximizar el cociente señal/ruido [22].

Los espectros fueron ajustados con dos paquetes de cálculo distintos, dependiendo de si involucraban una distribución de campos hiperfinos o no. En el primer caso se emplearon las rutinas NORMOS/Dist, una versión de libre uso del programa de ajuste NORMOS, escrito en FORTRAN. En el segundo se utilizó el programa FfitA, que utiliza las librerías FCFCore y NAG; el programa fue escrito

también en FORTRAN por un grupo de la Universidad de Liverpool encabezado por D. H. Jones y M. Attenborough.

Referencias

1. J. S. Benjamin, *Sci. Amer.* **234(5)**, 40 (1976); *ibid. Metal Powder Rep.* **45**, 122 (1990).
2. E. Bonetti, L. Del Bianco, D. Fiorani, D. Rinaldi, R. Caciuffo, y A. Hernando, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2829 (1999).
3. J. Eckert, L. Schultz, K. Urban, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 117 (1989).
4. A. E. Ermakov, E. E. Yurchikov, y V. A. Barinov, *Phys. Met. Metallogr.* **52**, 50 (1981).
5. C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey, y J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017 (1983).
6. B. L. Huang, R. J. Pérez, R. J. Lavernia, M. J. Luton, *Nanostructured Mater.* **7**, 67 (1996).
7. *Non-equilibrium processing of materials*, editado por C. Suryanarayana (Pergamon Press, Oxford, 1999).
8. C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* **46**, 1 (2001).
9. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray diffraction* (Addison-Wesley, Reading, 1977).
10. H.L. Monaco, *Experimental methods in X-ray crystallography*, Fundamentals of Crystallography, Ed. por C. Giacovazzo (Oxford Science, 1992).
11. *Principles and Techniques of Scanning Electron Microscopy*, editado por M. A. Hayat (Van Nostrand Reinhold, 1978).
12. J. Crangle, *Solid State Magnetism* (Edward Arnold, London, 1991).
13. J. P. Andrés, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1999).
14. <http://www.quandsn.com/products/mpms.html>
15. *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*, editado por A. Hein, T. L. Francavilla and D. H. Liebenberg (Plenum, 1991).
16. J. A. Mydosh, *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).
17. R. König, A. Schindler, y T. Herrmannsdörger, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 528 (1999); R. Singh et al., *Phys. Rev. B* **55**, 1216 (1997); R. W. Rollins, H. Küpfer, y W. Gey, *J. Appl. Phys.* **45**, 5392 (1974).
18. A. G. Berndt, X. Chen, H. P. Kunkel, y G. Williams, *Phys. Rev. B* **52**, 10160 (1995).

19. G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism for Physicists, Materials Scientists and Engineers* (Academic Press, San Diego, 1998).
20. D.P.E. Dickson y Berry F.J., *Mössbauer Spectroscopy* (Cambridge University Press, London, 1986).
21. H. P. Myers, *Introductory Solid State Physics* (Taylor&Francis, London, 1997).
22. G. J. Long, T. E. Cranshaw, y G. Longworth, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, **6(2)** 42 (1983).

Capítulo 4

Materiales y evolución de la estructura con la molienda

4.1. Elección de materiales

4.2. Evolución con la molienda de los difractogramas de rayos-X y ciclos de histéresis

4.2.1. $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{49}\text{Cu}_{21}$

4.2.2. $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$

4.2.3. $\text{Fe}_{61}\text{Re}_{30}\text{Cr}_9$

4.2.4. $\text{Fe}_{30}\text{W}_{40}\text{Ag}_{30}$

4.2.5. Conclusiones

4.2.5. FeSi

Referencias

4.1 Elección de materiales

La elección de materiales respondió en principio al objetivo mencionado de conseguir aleaciones desordenadas candidatas para experimentar una transición de fase termodinámica de vidrio de espín a bajas temperaturas. Para ello, el polvo de Fe de partida debe ser aleado lo más eficientemente posible; el desorden está garantizado por las características de la aleación mecánica. Los resultados expuestos en esta memoria pertenecen fundamentalmente a las siguientes aleaciones metálicas: Fe₃₀Al₄₉Cu₂₁ (FAC), Fe₃₅Al₅₀B₁₅ (FAB), Fe₆₁Re₃₀Cr₉ (FRC) y Fe₃₀W₄₀Ag₃₀ (FWA), donde los subíndices son concentraciones atómicas porcentuales. La consulta de la tabla 4.1, que recoge los nombres, concentraciones atómicas y en peso, y duración de las moliendas de estos cuatro materiales, resultará útil durante la lectura del resto de esta memoria.

Nombre	Concentración (% at)	Concentración (% p)	Duración	Referencias
FRC	Fe ₆₁ Re ₃₀ Cr ₉	Fe ₃₆ Re ₅₉ Cr ₅	460 h	1, 2
FAC	Fe ₃₀ Al ₄₉ Cu ₂₁	Fe ₃₉ Al ₃₀ Cu ₃₁	180 h	3, 4, 5
FAB	Fe ₃₅ Al ₅₀ B ₁₅	Fe ₅₆ Al ₃₉ B ₅	440 h	1, 6
FWA	Fe ₃₀ W ₄₀ Ag ₃₀	Fe ₁₄ W ₆₀ Ag ₂₆	75 h	7

Tabla 4.1.- Composición y duración del tiempo de molienda de los materiales fundamentales objeto de estudio.

En lo sucesivo, los porcentajes de concentración que aparezcan se asumirán por defecto atómicos. Las concentraciones se obtuvieron mediante EDAX, luego están afectadas de un error aproximado de $\pm 1\%$. Todos estos productos fueron molidos a 225 rpm, en vacío de unos $\sim 10^{-4}$ mbar (excepto FAC, en atmósfera de Ar), usando un cociente de masa de bolas a masa de polvo de BPR = 10, y unos 12 gramos de polvo. Moliendas posteriores de FAC en vacío arrojaron resultados muy parecidos. Todos estos materiales son homogéneos en la escala que el SEM es capaz de resolver ($\sim 1\mu\text{m}$). La cuestión de la homogeneidad a escalas más finas se tratará en el siguiente capítulo. Las cuatro aleaciones son ternarias (lo que facilita una aleación más homogénea) basadas en Fe. El porcentaje de Fe se sitúa en torno al 30% en FAC, FAB y FWA, suficientemente alto para hablar, en su caso, de vidrios de espín “concentrados”. Para comparar, en FRC el porcentaje de Fe es superior, 61%. En general porcentajes tan altos de Fe dificultan su aleación, pero en FRC ésta tuvo lugar eficientemente.

Se procedió a moler hasta que el producto dejaba de evolucionar. FAC y FAB fueron extraídos de series donde se variaba la concentración. Como se explica en la siguiente sección, los criterios para elegir ciertos productos dentro de una serie (o dicho de otro modo “la optimización de materiales”) para su caracterización completa a bajas temperaturas se basan en medidas de imanación a temperatura ambiente que insinúan su mejor, o más convencional, comportamiento de vidrio de espín.

FAC fue el primer material estudiado con profundidad en el desarrollo de la tesis. La elección de los elementos y sus concentraciones buscaba facilitar la aleación más completa posible del Fe teniendo en cuenta que el diagrama de fase Fe-Al-Cu predice la formación de una aleación de equilibrio con estructura bcc para esas concentraciones (ver figura 4.1) [7]. Aquí debe recordarse que la aleación mecánica es una técnica de síntesis de materiales fuera del equilibrio, pero como primer ensayo, era razonable pensar que la aleación sería más eficaz si la fase en cuestión es de equilibrio.

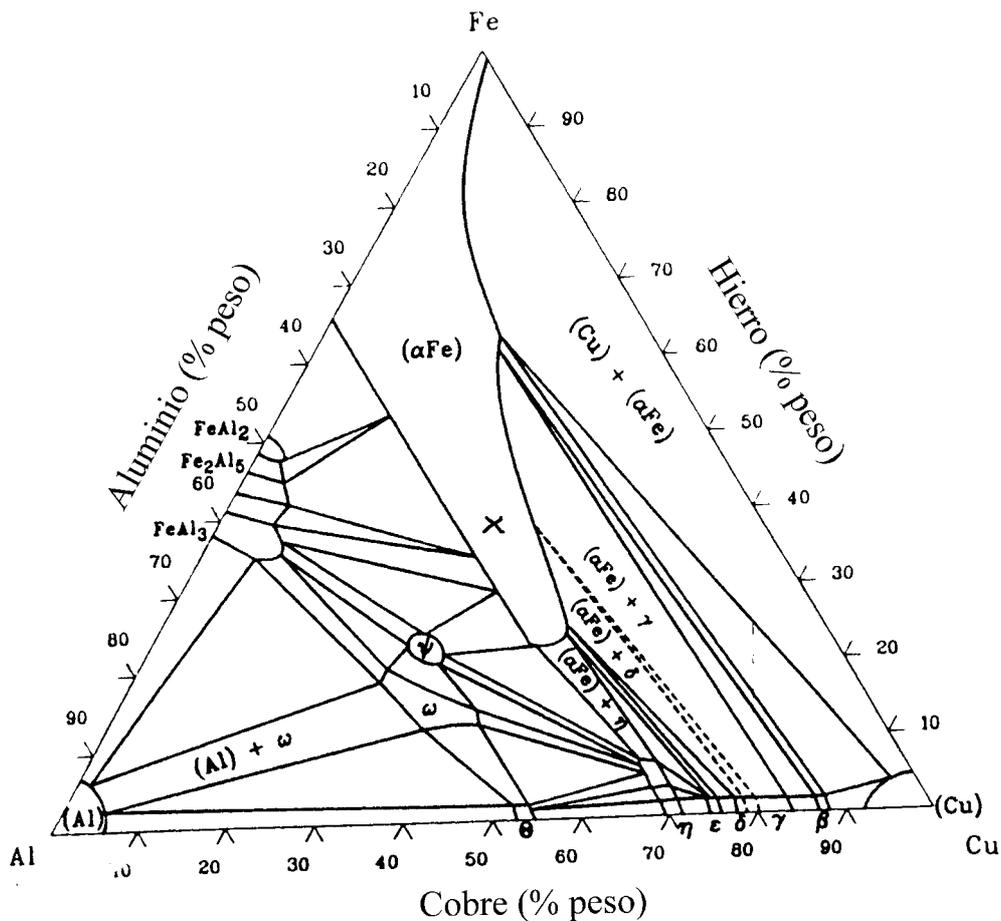


Figura 4.1.- Corte isotérmico a 600° C del diagrama de fase ternario Fe-Al-Cu. La cruz señala la concentración del material FAC.

En FAB se persiguió mejorar el grado de aleación del Fe mediante la introducción de un elemento ligero, como el boro, y estudiar los efectos del cambio de composición en las propiedades magnéticas. Dejando a un lado consideraciones de equilibrio, en FRC se pretendía utilizar la recientemente estudiada capacidad del Re para eliminar el momento atómico del Fe [8] para crear fases de magnetismo débil. Aunque se partió de una mezcla de Fe-Re, el Re es un material muy abrasivo y la mezcla se enriqueció significativamente con material arrancado de los útiles de molienda (bolas y tarro), Fe y Cr. Por tanto, esta muestra sirvió para estudiar la influencia de esta contaminación, frecuente en materiales aleados con útiles de acero, en un caso extremo. La particularidad más destacable de la muestra FRC es su concentración de Fe, particularmente alta. Las otras tres aleaciones presentaron un pequeño enriquecimiento en Fe, de entre 0-4%, y no se detectó Cr en sus espectros XEDS. Finalmente, en FWA, la elección de elementos metálicos fue aleatoria: con ello se pretendía probar la universalidad del comportamiento tipo vidrio de espín en materiales aleados mecánicamente durante muchas horas, independientemente de los materiales que acompañen al Fe en la molienda. Además, este material presentó, a diferencia de los otros tres (mayoritariamente amorfos), una estructura nanocristalina, lo que dio la oportunidad de dilucidar algunas cuestiones sobre el origen del comportamiento magnético vítreo estudiado.

Además de estos cuatro materiales, elegidos para una caracterización completa, se fabricaron series de Fe-Al, Fe-B, Fe-Ti, Fe-Ti-B, Fe-W, Fe-V, y Fe-Si, que fueron caracterizadas sólo a temperatura ambiente mediante difracción de rayos X y curvas $M(H)$, medidas que para muchos de estos materiales mostraron síntomas sugerentes de comportamiento de vidrio de espín. Tras el estudio de las cuatro muestras “principales”, la caracterización a bajas temperaturas de estos otros candidatos a exhibir dinámica magnética vítrea se antoja ya un esfuerzo redundante, al margen de la imposibilidad material de realizar un número tan alto de medidas. Sólo el Fe-Si, por las peculiaridades expuestas más adelante, le hacen merecedor de un apartado en la siguiente sección, donde se estudia con las dos técnicas mencionadas la evolución de la aleación con el tiempo de molienda, y de algún comentario en el capítulo de resultados a bajas temperaturas (capítulo 5).

4.2. Evolución con la molienda de los difractogramas de RX y ciclos de histéresis

A continuación se estudia el efecto de la molienda en la estructura y magnetismo de los materiales aleados, ejemplificado en las muestras de la tabla 4.1 junto a otro más, $\text{Fe}_{47}\text{Si}_{53}$, para ilustrar la posibilidad de sintetizar compuestos intermetálicos con la técnica de aleación mecánica. La medida del ciclo de histéresis (hasta 1.6 T en el VSM) y del patrón de rayos X se realizó de manera sistemática, fundamentalmente, para seguir la evolución del producto aleado y así poder determinar cuando el sistema alcanzaba una situación estacionaria. Además, esta sección sirve como una primera aproximación al magnetismo y a la microestructura de las muestras. Se trata sólo de una primera aproximación porque en materiales muy desordenados, como es el caso, la información que puede obtenerse mediante difracción de rayos X es limitada y a veces engañosa, habiéndose probado en películas delgadas que por debajo de cierto tamaño mínimo de los nanogranos es extremadamente difícil distinguir un *composite* (o mezcla de fases) de una solución sólida homogénea [10]; la relevancia de estas observaciones en materiales aleados mecánicamente fue puesta de manifiesto por Le Caër *et al.* [11]. Por tanto, es necesario estudiar la microestructura con otras técnicas (capítulo 5). La información que se extrae de los ciclos de histéresis mencionados es así mismo orientativa (como la técnica anterior, a ésta hay que encuadrarla también en un procedimiento de ayuda de selección –u optimización- de muestras), y será completada en el capítulo 5 con ciclos a alto campo y varias temperaturas. Para la primera muestra, FAC, la discusión de los resultados es más explícita, mientras que para las demás se presentan los resultados, se evita repetir ideas y tan sólo se comentan los rasgos peculiares respecto de la primera.

4.2.1 Sistema $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{49}\text{Cu}_{21}$

Las figura 4.2 y 4.3 muestran la evolución de la aleación de polvos de Fe, Al y Cu con el tiempo de molienda a través de los cambios en el patrón de RX. En este tipo de gráficos, se suman valores arbitrarios a los difractogramas para una mejor exposición. La figura 4.2 contiene los patrones de la mezcla inicial de polvos (que por tanto es la simple adición de las reflexiones Bragg de los elementos presentes: Fe b.c.c., Cu y Al f.c.c.) y del producto molido por 6 horas. Los círculos negros señalan las reflexiones del Cu f.c.c., los círculos vacíos son reflexiones pertenecientes sólo al Al

f.c.c., y los restantes son picos de Fe b.c.c. más Al f.c.c. (indiferenciables con la resolución angular utilizada). Tras seis horas de molienda, el material no ha perdido mucha cristalinidad. El efecto más destacable es el aumento relativo de las reflexiones del Cu, lo que indica que este elemento bien tarda más en alearse o es más difícil de desordenar, seguramente debido a su mayor ductilidad.

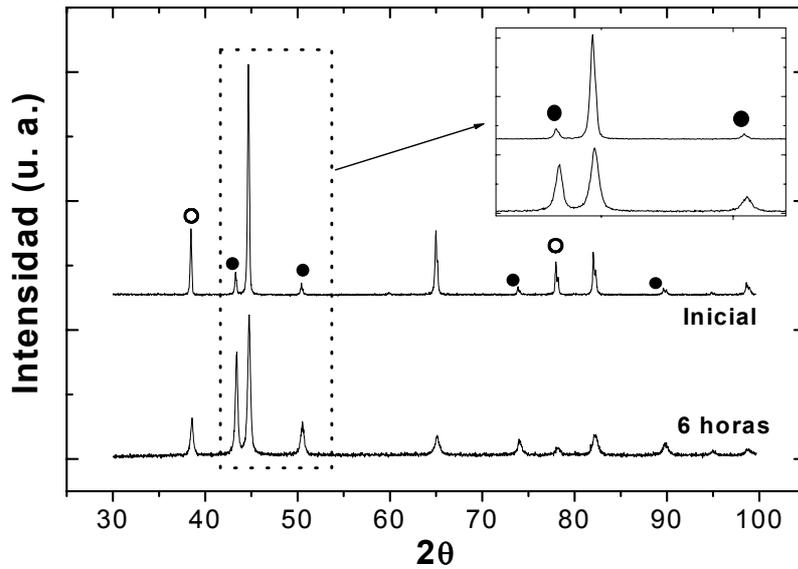


Figura 4.2.- Patrones de difracción de la mezcla original de Fe, Al y Cu, y del producto molido durante 6 horas en FAC. Los picos del Cu f.c.c. están señaladas con un círculo negro, el círculo vacío marca las reflexiones exclusivas del Al f.c.c., el resto se deben al Fe b.c.c. más Al f.c.c. La región en torno a 45° ha sido aumentada para apreciar mejor el incremento relativo de los picos del Cu.

Sin embargo, los picos del Cu a 50.5° y 74.2°, véase la figura 4.3, desaparecen completamente tras 56 horas de molienda. Lo mismo ocurre con otras reflexiones muy pronunciados en el espectro de 6 horas, quedando solamente tres picos anchos (como se aprecia en el gráfico insertado), el principal a $2\theta = 43.5^\circ$. Siguiendo el procedimiento de Halder-Wagner [12] (que consiste en ensayar una estructura cristalina, hallar el parámetro de red utilizando el primer pico (o el principal), y ver si los demás reflexiones se obtienen de este parámetro y los índices de Miller correspondientes a las reflexiones permitidas en el tipo de simetría ensayada), las tres reflexiones son consistentes con una fase bcc de parámetro de red $a = 2.95 \text{ \AA}$ (0.09 más que el del Fe b.c.c.), cuyos nanocristales tendrían un tamaño típico, usando la fórmula de Scherrer (ver sección 3.2.1), de 4.5 nm. La contribución de las tensiones a la anchura del pico ha sido despreciada, aproximación que luego justificaron los resultados de microscopia de

transmisión (apartado 5.2.3). En definitiva, el patrón de RX a 180 horas indica la presencia de una fase nanocristalina con la estructura del α -Fe, precisamente la que predice el diagrama de fase del sistema Fe-Al-Cu (figura 4.1), con un parámetro de red algo mayor que el del Fe puro.

Teniendo en cuenta que la red del Fe puro se dilataría con inclusiones de Al y Cu (el volumen del átomo de Al es mayor que el del Fe, el del Cu es prácticamente igual), uno podría dudar si los nanocristales están constituidos por la solución sólida que predice el diagrama de fases de equilibrio o si se trata de Fe levemente contaminado de Al y Cu, en cuyo caso habría que asumir que el exceso de Al y Cu se encuentra en la fase amorfa que sirve de matriz a los nanocristales. El parámetro de red teórico de la solución sólida FAC puede calcularse por la ley de Vegard (que asume un radio medio pesado con la concentración de la solución), obteniéndose el valor $a_{\text{FAC}} = 3.10 \text{ \AA}$. Por tanto el parámetro de red experimental está entre el del Fe puro y el de la solución sólida, aunque casi el doble más cerca del primero que del segundo. De hecho, la misma ley de Vegard sirve para estimar que la concentración de Fe correspondiente al parámetro de red observado es de alrededor del 80% atómico (asumiendo que la proporción de Al y Cu es de 49:21, como en la muestra), lo que probablemente haría las partículas ferromagnéticas. En el capítulo 5 volveremos sobre esta discusión.

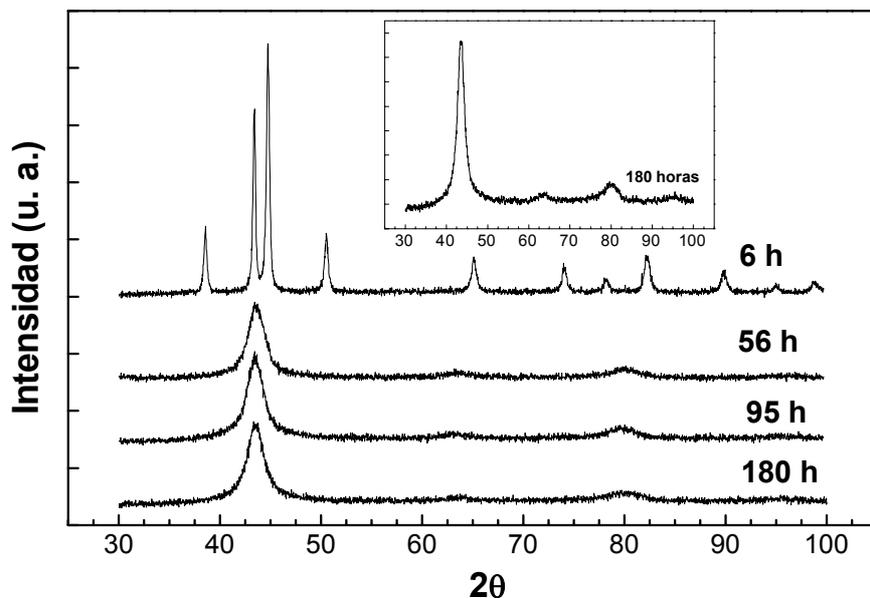


Figura 4.3.- Evolución de los difractogramas de RX con el tiempo de molienda. El gráfico insertado muestra más claramente la presencia de varios picos en el patrón de material más molido.

Nótese que los difractogramas evolucionan poco a partir de las 56 horas. Una observación minuciosa deja como únicos rasgos del cambio una ligera traslación de los picos hacia la izquierda (indicativa de la incorporación de más Al-Cu a los supuestos nanocristales ricos en Fe) y un igualmente leve incremento de la anchura de los picos. Esto contrasta con el seguimiento de la aleación mediante la medida de ciclos de histéresis, como muestra la figura 4.4, en la que la disminución de la imanación todavía progresa de manera notable después de esas 56 horas. Como es lógico, el ciclo inicial tiene una saturación igual a la del Fe puro porque el polvo de Fe se encuentra sin alea (téngase en cuenta que los gramos en la unidad “emu/g” son de la mezcla Fe-Al-Cu). La pérdida de imanación con la molienda refleja inequívocamente la progresiva aleación del Fe con el Al y el Cu. La mayor sensibilidad de las medidas de imanación respecto a las de difracción de RX por encima de cierto tiempo de molienda cabe atribuirlo a que la disolución del Fe todavía

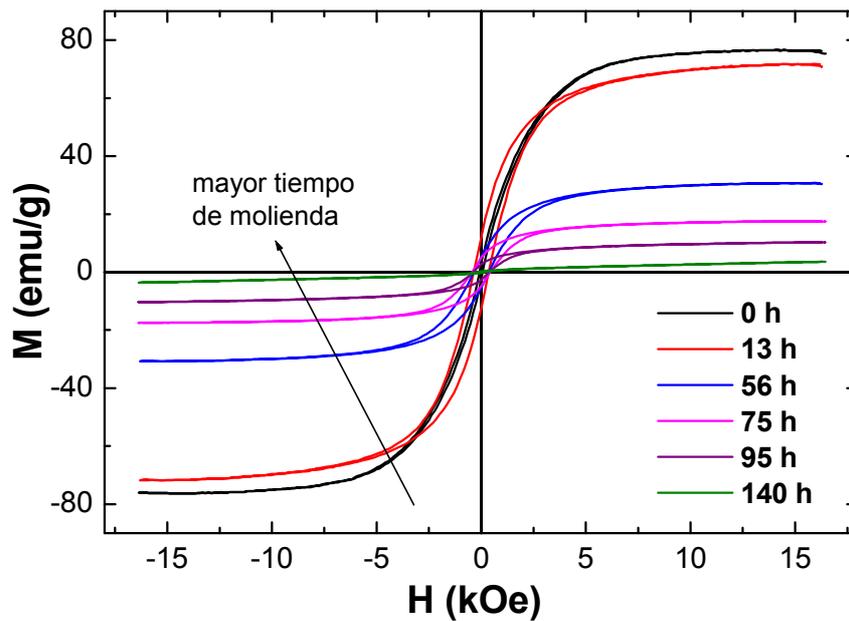


Figura 4.4.- Ciclos de histéresis de las muestras de Fe₃₀Al₄₉Cu₂₁ molidas entre 0 y 140 horas.

prosigue a buen ritmo después de que la pérdida de cristalinidad, o el aumento de desorden estructural, se haya detenido o atenuado. Dicho de otro modo, parece que la redistribución composicional y la pérdida de cristalinidad no van siempre de la mano. La disminución de la imanación (medida a 1.6 Tesla) satura en torno a las 200 horas de molienda, como se aprecia en la figura 4.5. La medida de la imanación ha sido empleada previamente en varias ocasiones para seguir el proceso de aleación –y a veces

amorfización [13]- de elementos en polvo, obteniéndose un decaimiento parecido [11, 13, 14].

En cuanto a la forma de los ciclos, puede observarse que aproximadamente a partir de las 75 horas se va haciendo cada vez más conspicua una componente lineal, muy lejos de saturar a 1.6 Tesla. Como se aprecia mejor en el gráfico insertado en la figura 4.5, esta componente es dominante ya en la curva de la muestra molida 140 h. En el de 180 horas, la componente ferromagnética tiene una saturación de sólo 0.34 emu/g. Por encima de este tiempo de molienda, se aprecia un pequeño incremento de la imanación, probablemente debido a que en este régimen el ligero aporte de Fe proveniente de los útiles de molienda empieza a superar el ritmo de su “disolución sólida”, ya prácticamente saturada. La muestra con menor imanación, la molida durante 180 horas, fue por tanto la elegida para profundizar en su estudio (FAC). Su concentración, mostró un enriquecimiento en Fe de aprox. un 2% at.

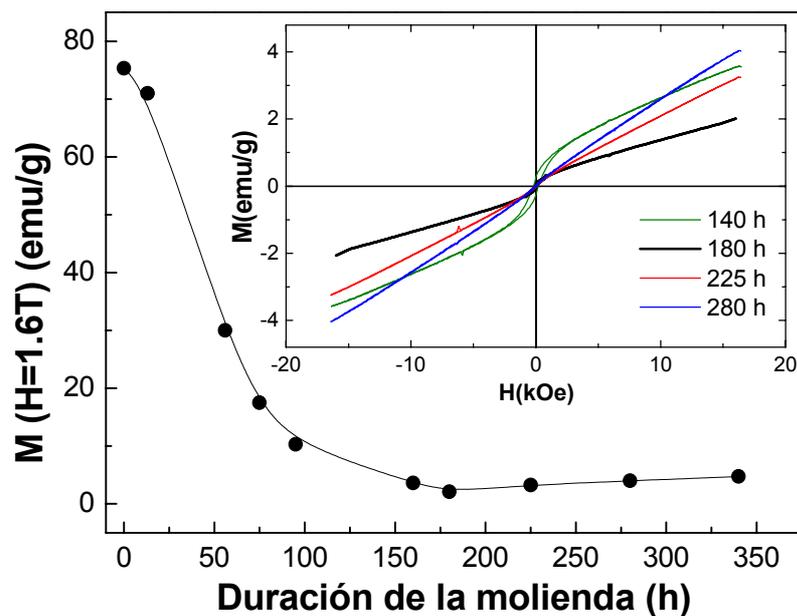


Figura 4.5.- Ciclos de histéresis de las muestras de $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{49}\text{Cu}_{21}$ molidas entre 140 y 340 horas (figura insertada) y pérdida de imanación a 1.6 Tesla con la duración de la molienda (donde la línea es sólo una guía).

¿Cuál es el origen de la componente lineal? La respuesta más rápida es “paramagnetismo”. Sin embargo, aunque se trata de una contribución pequeña, no lo es tanto como para ser adscrita a una fase paramagnética. La susceptibilidad de FAC (pendiente de la recta) es mayor de 10^{-4} emu/g·Oe (que convencionalmente se escribe, y

así se hará en lo sucesivo, emu/g, entendiéndose el “Oe” cuando se habla de susceptibilidad), mientras que el Pd, uno de los paramagnéticos más fuertes, exhibe a temperatura ambiente una susceptibilidad de sólo $5 \cdot 10^{-6}$ emu/g [15], unas 20 veces más pequeña. Una respuesta fundamentada necesita de más altos campos magnéticos y medidas a bajas temperaturas (ver sección 5.2).

4.2.2 Sistema $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$

En esta ocasión, las figuras de difracción de RX para este material (4.6 y gráfica insertada en la 4.7) tienen la intensidad expresada en cuentas/s para notar la pérdida de señal debida al desorden introducido por la molienda: desde las ~2000 cuentas/s de la mezcla inicial (la ordenada de la figura 4.6 está cortada por claridad), hasta las ~50 cuentas/s de altura del único pico del patrón del material molido por 840 horas (una vez restado el fondo). La aleación de esta mezcla es más lenta que la anterior, y la fase aleada (manifestada en el pico a 43.3° señalado por la flecha) no se detecta hasta aproximadamente 75 horas de molienda. Sin embargo su progresión no se detiene

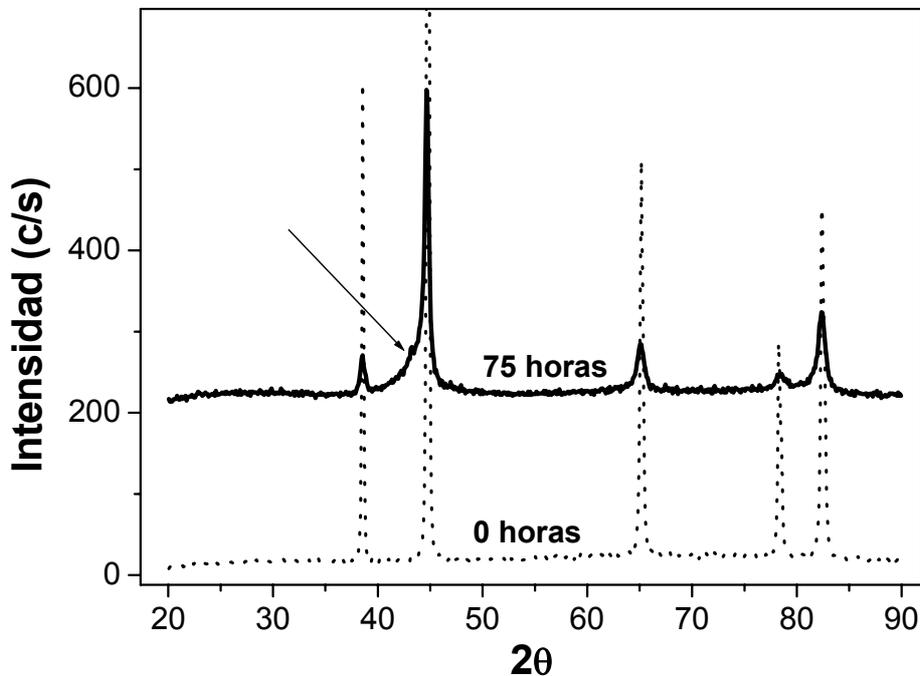


Figura 4.6. Difractogramas de la mezcla inicial $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$ y del material molido 75 horas, en el que ya se aprecia la formación de una nueva fase aleada.

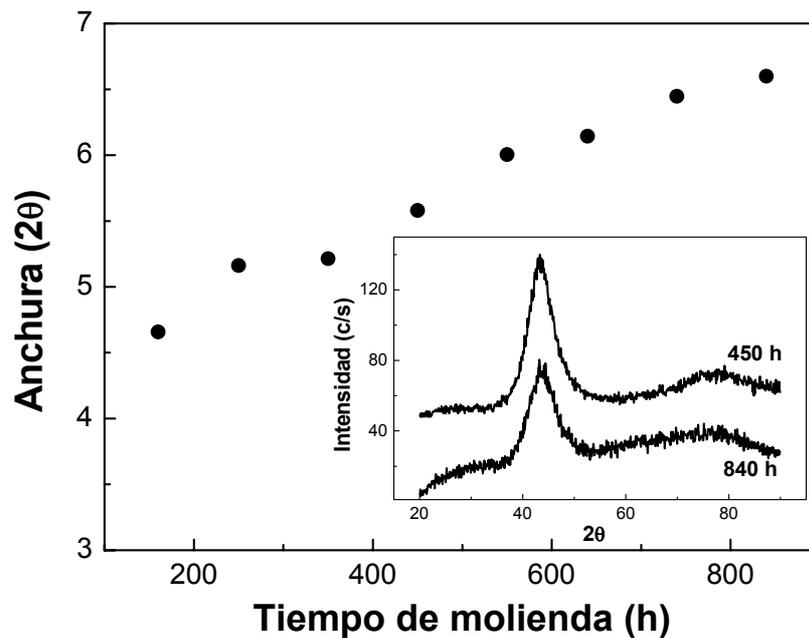


Figura 4.7.- Dependencia con el tiempo de molienda de la anchura del pico principal de la aleación. El gráfico insertado muestra los patrones de los materiales molidos 450 y 840 h.

en varias semanas de molienda, lo que se atribuye a la capacidad de difusión del boro. En el difractograma del material molido 250 h (parecido al mostrado de 450 horas) sólo quedan ya un pico muy ancho (FWHM $\sim 5^\circ$) centrado en $2\theta = 43.5^\circ$ y otro ya muy mal definido en torno a los 75° . Desde luego, este tipo tan pobre de difractograma, característico de materiales amorfos con alguna inclusión de correlación espacial de corto alcance ($\sim 1\text{nm}$), sólo permite especular vagamente sobre la fase que origina estas reflexiones tan difusas. La anchura del pico aumenta lentamente con el tiempo de molienda como muestra la figura 4.7, y se desplaza hacia ángulos mayores (hasta 43.9° a 840 horas de molienda). Como incrementos en la posición angular significan una disminución del parámetro de red, este desplazamiento parece indicar la incorporación de boro, consistente con el ensanchamiento del pico, hasta etapas muy tardías.

La figura 4.8 muestra la evolución del ciclo de histéresis con la molienda. La situación es parecida a la del sistema anterior: rápida pérdida de imanación en una etapa temprana, estabilización (en una escala mucho más pequeña) alrededor de 400 horas, y ligero aumento de ahí en adelante. Aparece de nuevo una componente lineal lejos de saturación, que ya es dominante en el material molido 180 horas. El material escogido para un estudio más profundo, fue por tanto, a la luz de la figura 4.8, la aleación molida por 440 horas (FAB); aunque se midió la susceptibilidad AC a bajas temperaturas para

toda la serie (capítulo 5), con el propósito, entre otros, de perfeccionar el esquema aquí trazado sobre la evolución del material con el tiempo de molienda.

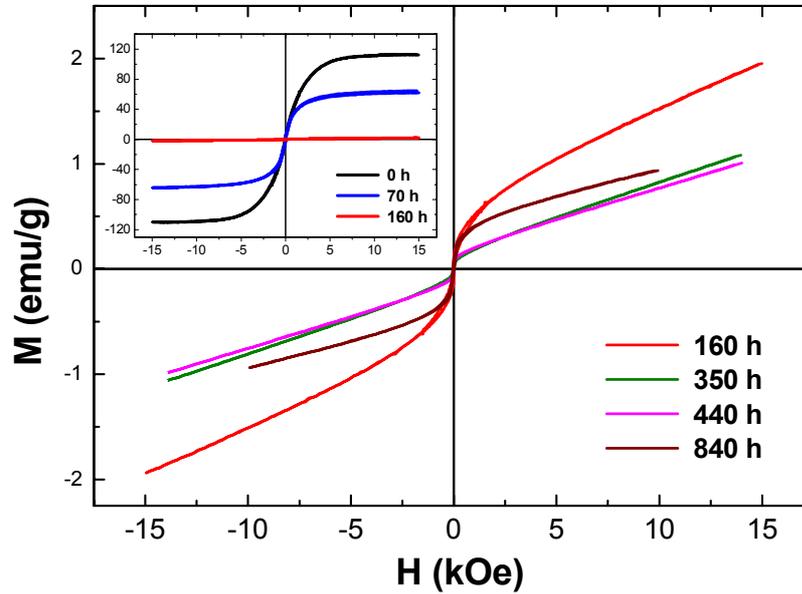


Figura 4.8.- Evolución de los ciclos de histéresis con el tiempo de molienda en el sistema $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$. El gráfico insertado muestra una primera etapa con ciclos ferromagnéticos. En la figura principal se muestran curvas seleccionadas hasta las 840 horas. Nótese la diferencia entre las escalas.

4.2.3 Sistema Fe-Re-Cr

Nótese que en el título de este apartado no se han indicado las concentraciones de los elementos. Esto se debe a que, a diferencia del resto, este material experimentó un enriquecimiento en Fe muy importante debido al carácter muy abrasivo del Fe: la mezcla de partida era $\text{Fe}_{30}\text{Re}_{70}$ y a las 440 horas de molienda la composición era $\text{Fe}_{61}\text{Re}_{30}\text{Cr}_9$ (FRC). Puesto que el producto que está siendo aleado pierde capacidad abrasiva conforme aumenta su concentración en Fe (disminuye la del Re), el enriquecimiento en Fe es aproximadamente logarítmico con el tiempo de molienda. Este importante aporte de Fe desde los útiles de molienda hace que la imanación como función del tiempo de molienda no sea una curva prácticamente monótona como la de la figura 4.5, como ilustran los ciclos de la figura 4.9. Tras 65 de molienda, el ciclo continua siendo fundamentalmente ferromagnético, pero la saturación ha caído hasta sólo ~ 1 emu/g, es decir, la mayor parte del Fe ha sido aleado, pero la señal magnética

del Fe ferromagnético restante es todavía dominante. Entre aprox. 65 y 175 horas la imanación crece, y la componente lineal empieza a ser más clara. Podría pensarse que la

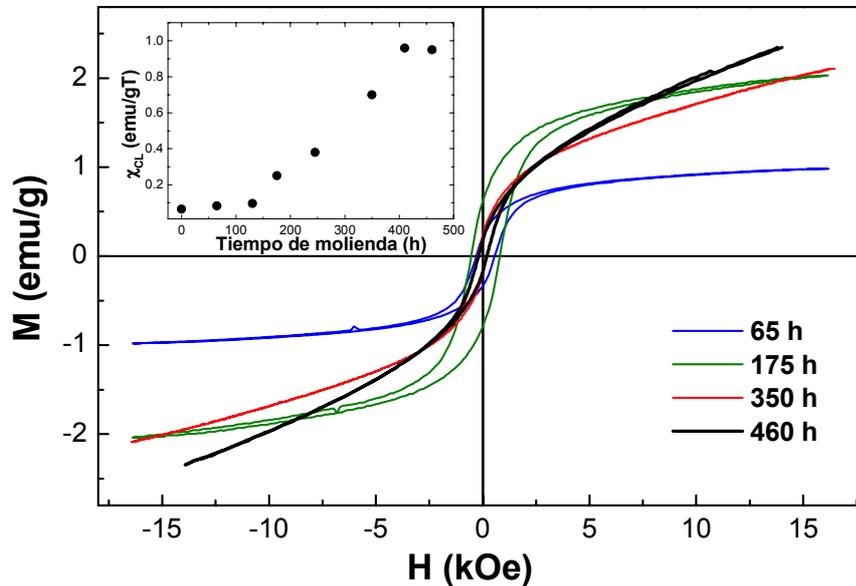


Figura 4.9.- Ciclos de histéresis a distintos tiempos de molienda en el sistema Fe-Re-Cr. El gráfico pequeño muestra el crecimiento de la pendiente de la componente lineal (χ_{CL}) con el tiempo de molienda.

fuerte contaminación sufrida por este sistema lo hace menos recomendable desde planteamientos de homogeneidad, sin embargo esto puede rebatirse notando que a partir de 200 horas el aporte de Fe contaminante no es significativo (a partir de medidas de EDAX), y la muestra se muele casi 300 horas más desde entonces. Para 350 y 460 horas, la componente ferromagnética disminuye y la componente lineal aumenta. La pendiente de esta componente frente al tiempo de molienda, que parece saturar a las 460 horas, está representada en el gráfico insertado en la figura 4.9. La muestra seleccionada para los estudios de posibles propiedades magnéticas vítreas fue por tanto el material molido 460 horas (FRC). Aunque sea *a posteriori*, uno podría cambiar la denominación negativa “contaminación” por la más aparente “aporte logarítmicamente decreciente de Fe” para llamar al método con el que fue producida la muestra FRC. Esta muestra insinúa la posible utilidad de tal método para fabricar soluciones sólidas *quasi*amorfás supersaturadas en Fe. Que la muestra FRC es prácticamente amorfa lo atestigua el halo de la figura 2.10 obtenido por difracción de electrones y tomado en el área indicada por la foto de microscopia de transmisión a su derecha. Estas medidas de TEM fueron

realizadas en el Instituto de Materiales del CSIC en Cantoblanco, e indican una homogeneidad tan buena como la de las demás muestras.

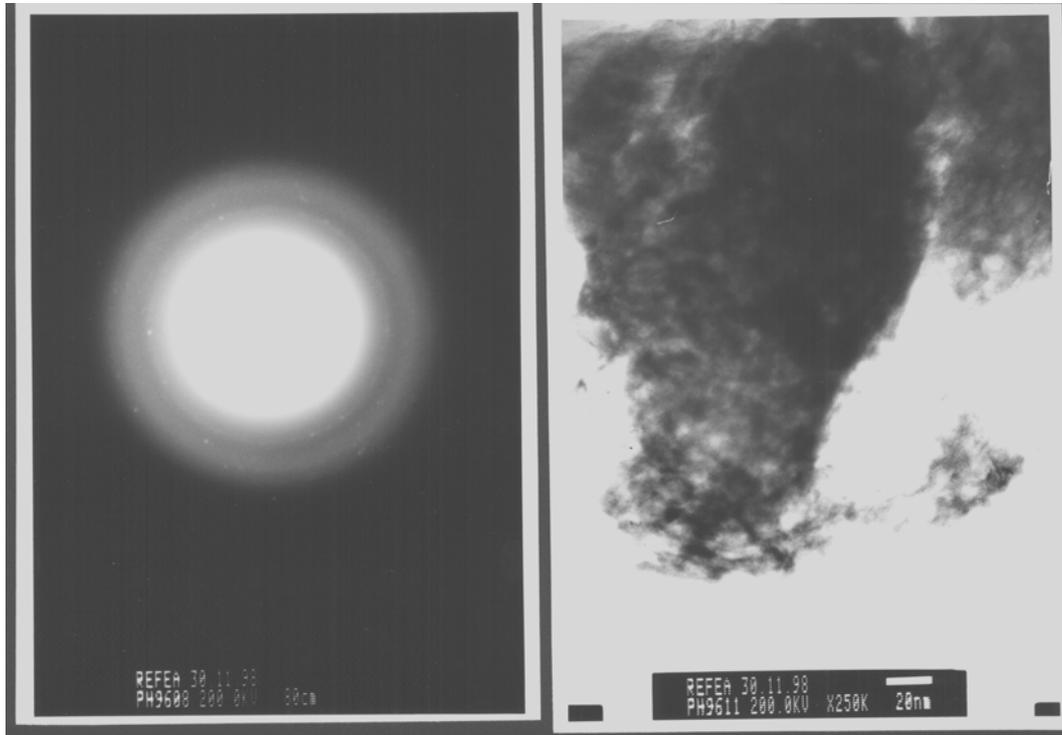


Figura 4.10.- Patrón de difracción de electrones (izquierda) y área donde fue tomado (derecha) en la muestra FRC (Fe-Re-Cr molido durante 460 horas). El segmento blanco que indica la escala representa 20 nm.

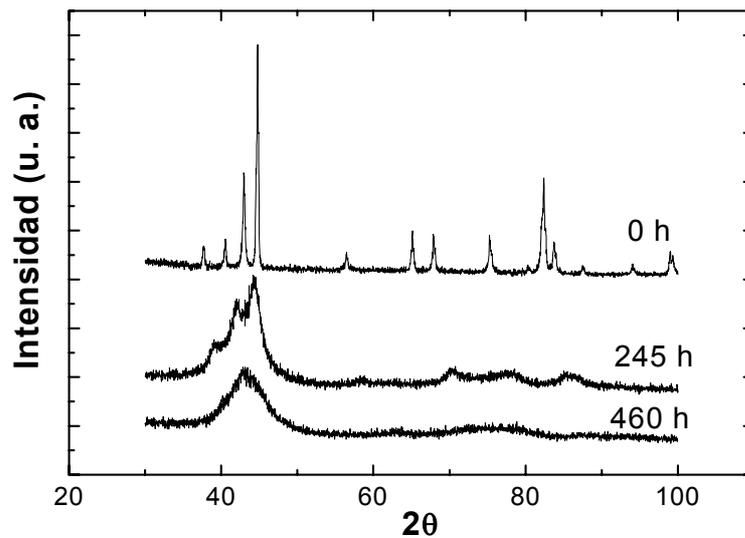


Figura 4.11.- Evolución del patrón de RX con la molienda en el sistema Fe-Re-Cr.

De otro lado, la anchura del único pico que queda en el patrón de difracción de RX tras 460 horas de molienda (figura 4.11), de unos 5° (siempre medido a media altura), indica la presencia de pequeños nanocristales de unos 2 nm de tamaño típico, los cuales, vista la figura 2.10, probablemente se encuentran inmersos en una fase amorfa mayoritaria. Dicho pico es ligeramente asimétrico, estando la causa de esta asimetría analizada en el apartado 5.2.3 mediante tratamientos de recocido. En cuanto a la evolución de los patrones de rayos X con la molienda, de nuevo se observa la ya típica desaparición de picos y la formación progresiva del mencionado pico nanocristalino muy ancho.

4.2.4 Sistema $\text{Fe}_{30}\text{W}_{40}\text{Ag}_{30}$

La figura 2.12 muestra el ciclo del material molido por 75 horas (FWA) y, en el gráfico insertado, la evolución de la imanación a 1.5 Tesla con el tiempo de molienda, cuya caída es similar a las de FAC y FAB. En este sistema se consigue un material (FWA) con baja imanación (0.4 emu/g) y una componente lineal dominante (por tanto candidato, tras la experiencia acumulada en otros materiales, para mostrar magnetismo vítreo a bajas temperaturas), pero con la particularidad de exhibir un patrón de difracción de rayos X todavía relativamente “muy cristalino” (figura 2.13).

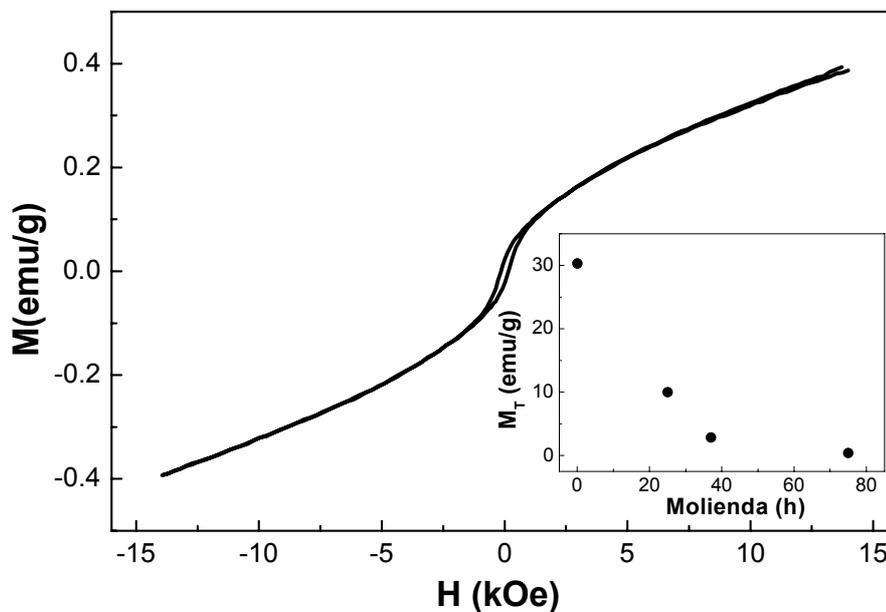


Figura 4.12.- Ciclo de histéresis de FWA ($\text{Fe}_{30}\text{W}_{40}\text{Ag}_{30}$ aleado mecánicamente por 75 horas). El gráfico insertado muestra la evolución de la saturación técnica $[M(1.5T)]$ con el tiempo de molienda.

Todos los picos de este difractograma pueden ser indexados con reflexiones de W b.c.c. y de Ag f.c.c. La ausencia de picos destacables de Fe b.c.c. es consistente con el débil magnetismo de la muestra: la mayoría del Fe está ya bien aleado, a pesar de que la pérdida de estructura cristalina del tungsteno y de la plata transcurre con relativa lentitud. Sin embargo, todavía podrían existir picos anchos nanocristalinos de Fe, que se encontrarían oscurecidos por la escala del difractograma (marcada por los grandes cristalitas de W) y por la proximidad y mayor intensidad de las reflexiones de la Ag (44.3° vs 44.7°, y 64.5° vs 65.1°, donde los últimos ángulos son las posiciones de los picos 110 y 200 del Fe; mencionar también que la práctica coincidencia de las reflexiones del Fe b.c.c. con algunas de la Ag f.c.c. continua más allá del intervalo 2θ utilizado). Las intensidades relativas teóricas de los picos en Ag f.c.c. (100:40:25, de izquierda a derecha en el difractograma, con el 100 correspondiendo a la reflexión Ag-111) y Fe b.c.c. (100:20) apoya la idea de que los picos indexados como Ag-200 y Ag-220 son tales y no Fe-110 y Fe-200 expandidos, respectivamente.

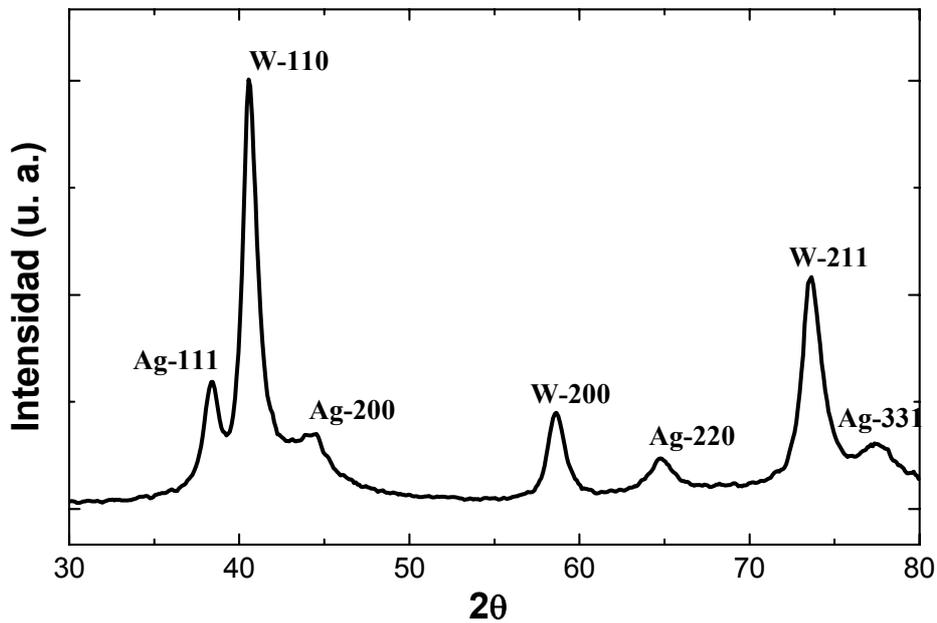


Figura 4.13.- Patrón de difracción de RX de la muestra FWA.

4.2.5 Conclusiones

Tras el estudio de la evolución con la molienda de los cuatro sistemas comentados, la conclusión inmediata es que los dos efectos comunes que pueden extraerse como característicos del proceso de aleación mecánica son el desordenamiento de las redes cristalinas (sondeado por difracción de rayos X) y la homogeneización composicional, o aleación, de los elementos de partida, en particular del Fe, lo que se manifiesta en pérdida de imanación. Al principio, estos dos fenómenos progresan juntos con el tiempo de molienda. Sin embargo, los tiempos típicos con los ocurre su desarrollo no coinciden en general, es decir, estos dos procesos, aunque simultáneos, son independientes entre sí. En FAC, por ejemplo, vimos que la estructura dejaba aparentemente de evolucionar a las 50 h, y sin embargo la aleación del Fe procedía de manera notable durante tres veces ese tiempo.

Esta primera aproximación a la estructura nos ha llevado al siguiente esquema para la mayoría de las muestras (FAC, FAB, FRC): pequeños o muy pequeños (FAB, FRC) nanocristales embutidos en una fase amorfa. En FWA, el ciclo de histéresis muestra que la mayor parte del Fe ha sido disuelto, sin embargo la estructura está todavía bastante ordenada (picos relativamente estrechos). En cuanto al magnetismo, la saturación de los ciclos cae rápidamente con la aleación del Fe, pero nunca se consigue llegar a una recta paramagnética que refleje que todo el Fe ha sido aleado. Las componentes lineales que dominan el aspecto de los ciclos de los materiales más molidos no son paramagnéticas, como fue razonado en el apartado del sistema Fe-Al-Cu. Dadas las características del proceso con que tales materiales han sido sintetizados, una hipótesis razonable para explicar el origen de esas rectas de imanación es la presencia de pequeños momentos superparamagnéticos, tales que la región de su curva de Langevin (ver sección 2.1) sondeada por los campos aquí usados aparece totalmente lineal, y cuyo origen estructural estaría en regiones nanoscópicas de Fe pobremente aleado. Esta hipótesis será objeto de estudio detallado en la sección 5.2 del próximo capítulo.

4.2.6 Síntesis de un compuesto intermetálico: FeSi

En los sistemas comentados hasta aquí, el producto final de la molienda siempre ha sido una solución sólida. Si en alguno se formó un intermetálico, ha sido tan desordenado que no se pudo apreciar por difracción de RX. En este apartado se expone la formación del compuesto FeSi a partir de la mezcla de los elementos Fe y Si en la proporción atómica Fe₄₀Si₆₀ (Fe₄₇Si₅₃ tras 300 horas de molienda), como ejemplo de la síntesis de compuestos mediante aleación mecánica. A las 30 h de molienda se empezó a formar la fase FeSi, y a las 150 horas todos los picos del difractograma de RX pertenecían a este compuesto, que apenas mostró cambio alguno hasta el tiempo final de 300 horas. La figura 2.14 muestra el difractograma del material molido 300 horas, con las reflexiones indexadas correspondientes al FeSi, del que se aprecian todas menos la 220 (con un 1% de intensidad).

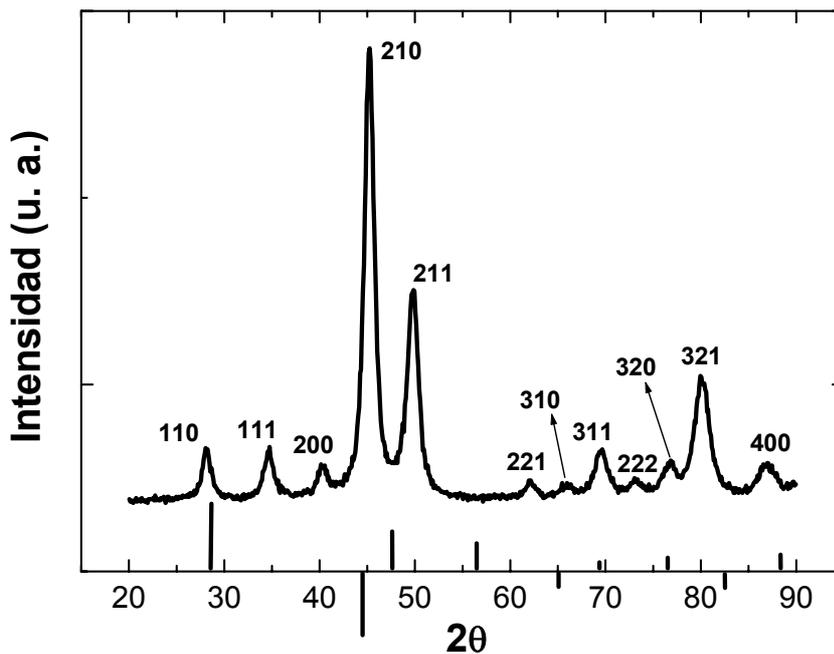


Figura 4.14.- Patrón de RX de la muestra molida por 300 horas, donde todos los picos han sido indexados con las reflexiones del FeSi. La marcas sobre el eje de abscisas corresponden a las reflexiones del polvo de Si de partida, y las de por debajo del eje a las del Fe.

La figura 2.15 muestra la evolución de la saturación técnica (1.5 T) -muy próxima a la real por debajo de 100 horas- con el tiempo de molienda, exhibiendo la habitual caída debido a la formación progresiva de FeSi, un compuesto no magnético.

Sin embargo, como muestra la figura insertada, todavía persiste un pequeño ciclo en el orden de ~ 1 emu/g, que debe atribuirse a algunas impurezas no aleadas de Fe. En él pueden apreciarse de nuevo una componente ferromagnética (hay histéresis) y otra que no satura, aunque está más cerca de hacerlo que las de los otro cuatro materiales descritos en esta sección. La razón podría estar en que los clusters de Fe de nuestra hipótesis fueran aquí más grandes, aumentando el argumento de la función de Langevin (ecuación 2.1) y saliendo de la región lineal.

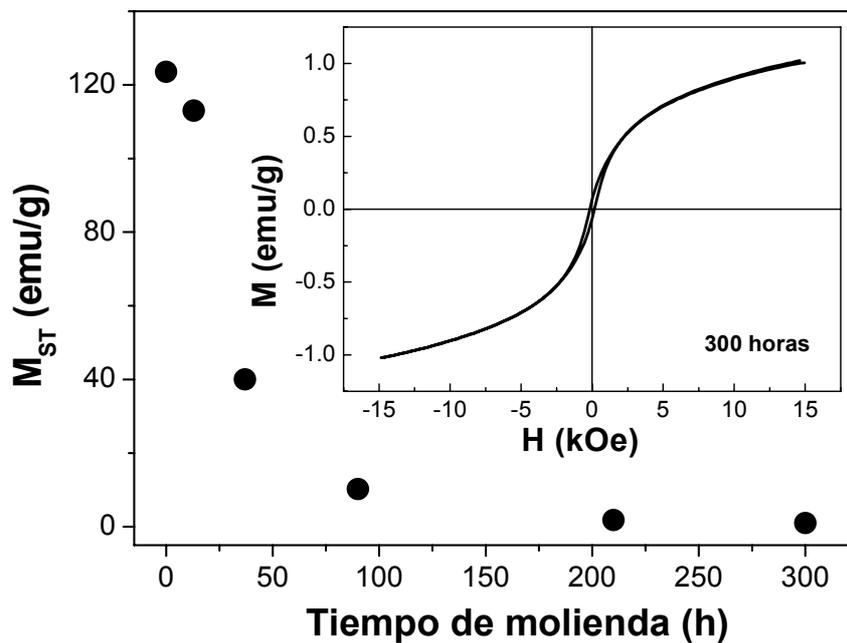


Figura 4.15. Caída con el tiempo de molienda de la imanación del sistema Fe-Si. La figura insertada es el ciclo de histéresis del material molido durante 300 horas.

Referencias

1. J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, M. A. Arranz, J. M. Riveiro, J. L. Martínez, P. Palade, y G. Filoti, *Phys. Rev. B* **64**, 094438 (2001).
2. J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, M. A. Arranz, J. M. Riveiro, y J. L. Martínez, *J. Appl. Phys.* **87**, 6534 (2000).
3. J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, R. Sáez-Puche, A. Gómez, y C. Otero-Díaz, *Phys. Rev. B* **60**, 12918 (1999).
4. J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, y J. M. Riveiro, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 243 (1999).
5. J. A. De Toro, J. Bland, J. P. Goff, M. F. Thomas, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, *Phys. Rev. B* (en prensa).
6. J. A. De Toro, J. Bland, J. P. Goff, M. F. Thomas, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, *J. Appl. Phys.* (en prensa).
7. J. A. De Toro, A. J. Barbero, M. A. Arranz, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, *J. Magn. Magn. Mater.* 231, 289 (2001).
8. A. P. Preverskiy, *Russ. Metall.* **4**, 154 (1971).
9. J. Kapoor, J. Andres, F. Mezei, Yi Li, C. Polaczyk, D. Riegel, W. D. Brewer, E. Beck, S. B. Legoas, y S. Frota-Pessôa, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2806 (1996).
10. C. Michaelsen, *Philos. Mag. A* **72**, 813 (1995).
11. G. Le Caër, P. Delcroix, T. D. Shen, B. Malaman, *Phys. Rev. B* **54**, 12775 (1996).
12. N. C. Halder y C. N. J. Wagner, *Acta Crystallogr.* **20**, 312 (1966).
13. G. Wang, D. Zhang, H. Chen, B. Lin, W. Wang, e Y. Dong, *Phys. Lett. A* **155**, 57 (1991).
14. I. W. Modder, E. Schoonderwaldt, G. F. Zhou, y H. Bakker, *Physica B* **245**, 363 (1998).
15. J. Emsley, *The elements* (Oxford University Press, 1991).

Capítulo 5

Comportamiento tipo vidrio de espín y origen estructural

5.1. Comportamiento típico de vidrio de espín

- 5.1.1. Termoirreversibilidad en la imanación
- 5.1.2. Histéresis en el estado vítreo
- 5.1.3. Susceptibilidad magnética AC. Comportamiento crítico.
- 5.1.4. Relajación y envejecimiento magnético

5.2. Detección de nanogranularidad magnética

- 5.2.1. Curvas de imanación a alto campo
- 5.2.2. Microscopia TEM en $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{49}\text{Cu}_{21}$
- 5.2.3. Tratamientos de recocido en $\text{Fe}_{61}\text{Re}_{30}\text{Cr}_9$
- 5.2.4. Evolución de T_f con el tiempo de molienda en $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$
- 5.2.5. Estudio de espectroscopia de Mössbauer
- 5.2.6. Localización de las partículas
- 5.2.7. Sobre la naturaleza de la interacción entre partículas

5.3. Discusión de otras interpretaciones

Referencias

5.1. Comportamiento típico de vidrio de espín

En numerosos experimentos realizados a bajas temperaturas en las cuatro muestras introducidas en el último capítulo, FAC, FAB, FRC y FWA, estos materiales, todos ellos –recuérdese- con muy alta concentración de Fe comparados con los vidrios de espín convencionales, exhibieron, con algunos matices propios, la dinámica magnética típica de este tipo de estados, entendiendo por tal la fenomenología estándar recogida en el capítulo 2. En esta sección se exponen dichos resultados - que han sido clasificados en fenómenos de termoirreversibilidad, remanencias en el estado vítreo, susceptibilidad AC, y relajación y envejecimiento magnético-, comentándose los puntos en común, muchos, y diferencias, menos, con los vidrios de espín convencionales. La estrategia seguida en este recuento de resultados consiste, de nuevo, en desarrollar más explícitamente uno o dos de los materiales y simplemente presentar los resultados análogos de las otras muestras. Otras veces, sin embargo, cuando existan varios rasgos que explicar dentro de algún fenómeno, se tratará de ejemplificarlos con medidas efectuadas en distintas muestras, aunque debe enfatizarse aquí su ocurrencia también en el resto.

5.1.1. Termoirreversibilidad en la imanación

En este apartado se muestran los resultados de medidas de imanación frente a la temperatura que habitualmente llamadas FC (*field-cooling*, medida efectuada tras enfriar con campo), ZFC (*zero-field-cooling*, tras enfriar sin campo), y en algún caso TRM (imanación remanente). Cuando las curvas FC y ZFC difieren de algún modo significa que el estado magnético *preparado* a baja temperatura es distinto según se aplique o no campo durante el enfriamiento, lo cual ciertamente ocurre, por ejemplo y según lo explicado en el capítulo 2, en vidrios de espín y en superparamagnéticos.

La figura 5.1 muestra las curvas FC-ZFC de la muestra FRC medidas con tres campos distintos. Con campos crecientes, se aprecia un desplazamiento y ensanchamiento del máximo de la curva ZFC, el máximo de la curva FC desaparece, y la temperatura donde se separan las curvas FC y ZFC (T_{irr}) disminuye hasta igualarse a la temperatura del máximo de la curva ZFC (T_{max}). En estas curvas se da una mezcla de la fenomenología de los sistemas superparamagnéticos y los vidrios de espín:

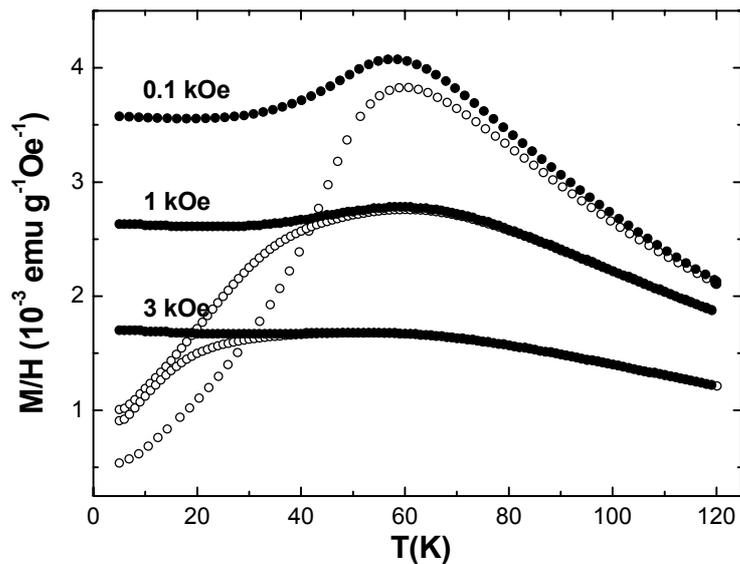


Figura 5.1.- Curvas de imanación en FRC tras enfriar con campo (círculos negros) y sin él (círculos vacíos) utilizando los campos magnéticos indicados.

- a) Un primer rasgo *superparamagnético* es la anchura relativamente grande del pico que exhibe la curva ZFC (aunque no tanto como la de la figura 2.4). Además recuerda a los superparamagnéticos el hecho de que la irreversibilidad, a campos bajos, se inicie a $T_{\text{irr}} > T_{\text{max}}$, debido al bloqueo de la imanación en las partículas de mayor tamaño. Sin embargo, según Hansen y Mørup [4], la irreversibilidad observada con campos bajos en FRC –y en las demás muestras– es demasiado pequeña para un sistema de partículas “polidispersas” (con una distribución de tamaños). Estos autores proporcionaron una tabulación para conocer la anchura σ de la distribución de tamaños de partículas, asumiendo una distribución log-normal, a partir de las cantidades T_{max} y T_{irr} (definida como la temperatura a la que la diferencia entre las curvas FC y ZFC alcanza un 10% del valor máximo de la segunda). La irreversibilidad de las muestras aquí estudiadas apenas llegó nunca (excepto en FAC) a ese 10%, lo que deja una anchura muy pequeña, una solución de partículas prácticamente monodispersa impropia de un método como la aleación mecánica. En consecuencia, un esquema de superparamagnetismo ideal parece insuficiente para explicar incluso los rasgos que le son más cercanos. El achatamiento de la curva ZFC y la progresiva desaparición de la irreversibilidad al aumentar el campo son habituales tanto en *spin glasses* como en superparamagnéticos (en los que

estos rasgos se explican sencillamente en términos de la superación del campo de anisotropía y la saturación de las partículas).

- b) Del lado de los vidrios de espín se encuentra el hecho incontrovertible de que la curva FC tiende a un valor constante a bajas temperaturas (en los superparamagnéticos crece monótonamente al bajar la temperatura [1]). Para campos bajos incluso existe un máximo suave en esta curva, inconcebible dentro de un esquema superparamagnético. Sin embargo, esta característica no es exclusiva de los *spin-glasses*, habiendo sido observada/calculada también recientemente en sistemas de nanopartículas con –fuerte-interacción dipolar (por ejemplo Mamiya *et al.* en ferrofluidos concentrados de Fe₃N (o *superspin glasses*) [2], Batlle *et al.* en partículas de ferrita de bario [3], o en las simulaciones de Monte Carlo de García-Otero *et al.* [4], donde se aclara también que el efecto de la distribución de tamaños de las partículas no es importante). En el primer trabajo mencionado también se observó un máximo muy suave en la curva FC, el cual podría interpretarse no como la superposición, sino el paso desde un régimen superparamagnético (con su curva FC ascendente) a un estado de vidrio de partículas magnéticas (con una imanación FC constante) al enfriar el sistema, es decir, el paso de una dinámica “de partículas independientes” (*single-particle dynamics*) gobernada por la distribución de barreras de anisotropía a una dinámica colectiva de tipo vidrio de espín. La temperatura de esta transición es superior a la temperatura de bloqueo de las partículas si éstas estuviesen aisladas [2, 12].

Por tanto, tras examinar estos argumentos, la hipótesis que se perfila más probable es la de la presencia de nanopartículas ferromagnéticas interaccionantes que experimentan una transición desde un régimen superparamagnético a un estado de “vidrio de partículas magnéticas” tipo *spin glass*. A altas temperaturas, $M(T)$ es tipo Curie-Weiss ($M \sim 1/T$), pero se observan desviaciones de esta ley bien por encima de la temperatura de transición, lo que indica el aumento de relevancia de las interacciones entre partículas al bajar la temperatura.

La figura 5.2 (a) muestra ocho curvas ZFC medidas en FRC con campos comprendidos entre 50 Oe y 100 kOe, de donde se extrajeron los puntos (H, T_{\max}) recogidos en el gráfico 5.2 (b). El tamaño de estos puntos ha sido elegido a manera de

barra de error (± 0.2 K). El carácter no monótono de la función $T_{\max}(H)$ así obtenida merece algún comentario, pues no es propio ni de sistemas superparamagnéticos ni de vidrios de espín. En estos últimos $T_{\max} \approx T_{\text{irr}}$ decae con $H^{2/3}$ (espines Ising [5]) – es la llamada línea de De Almeida-Thouless- o con H^2 (espines tipo Heisenberg [6]), aunque se ha demostrado que este tipo de dependencias no son exclusivas de los vidrios de espín [7]. En los sistemas superparamagnéticos, como ya se comentó en el capítulo 2, el campo siempre rebaja la barrera de anisotropía, en principio según $E(H) = E_a(1 - H/H_{\text{inv}})^\alpha$, donde α varía según la orientación de los ejes respecto al campo ($\alpha = 2$ si son paralelos, $\alpha = 1.5$ es una solución aproximada para aproximar una distribución aleatoria [8]). En definitiva, $T_{\max}(H)$ es una función monótona decreciente tanto en *spin glasses* como en sistemas de nanopartículas aisladas. Sólo en unos pocos sistemas de partículas, sorprendentemente, se ha observado lo contrario, con la presencia de un máximo a bajo campo [9-11]. Dos son las explicaciones ensayadas en la literatura: fenómenos de tunelamiento cuántico [10] o, más sencillamente, variaciones inducidas por el campo en la distribución de barreras de anisotropía [11]. La influencia en $T_{\max}(H)$ de la presencia de interacciones entre las partículas no ha sido, que sepamos, estudiada, pero el caso de FRC aquí presentado (adelantando su interpretación) unido al trabajo citado de Luo *et al.* [9] (en el que también se detecta interacción entre las nanopartículas) parecen darle relevancia en este problema, de otro lado colateral en esta exposición.

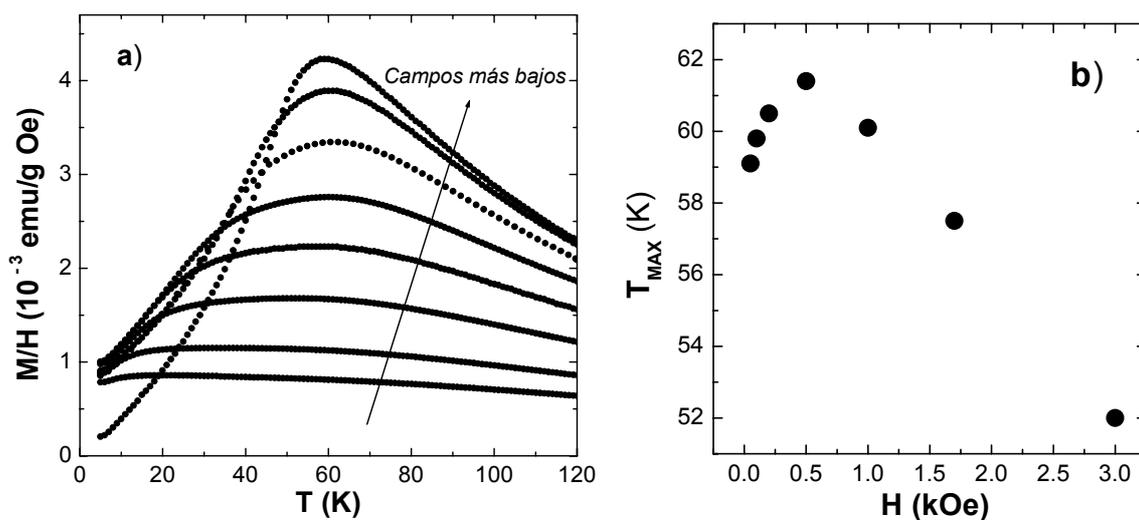


Figura 5.2.- a) Curvas ZFC en FRC medidas con los campos $H = 50, 200, 500, 1000, 1700, 3000, 6000$ y 10000 Oe. b) Temperaturas de los máximos de las curvas de la figura a).

La figura 5.3 contiene las curvas FC y ZFC medidas a 25 Oe en la muestra FAB, a las que se añade la curva de termorremanencia (TRM), obtenida tras enfriar con el campo de 25 Oe aplicado, desconectarlo y registrar la remanencia calentando la muestra. En este material el pico de la curva ZFC es más estrecho que en FRC (también al normalizar por T_{\max}), y la irreversibilidad FC-ZFC por encima de T_{\max} ($= 21.9$ K) es menor, incluso habiendo sido medida a un campo más bajo. Ambos hechos son consistentes con una distribución más estrecha de tamaños de partículas, aunque también podrían ser explicados en términos de una superación más temprana (a más alta temperatura) de la energía de anisotropía de las partículas por la interacción entre ellas que finalmente conduce al estado vítreo. La curva TRM, que es aproximadamente igual a la diferencia FC-ZFC, expone más explícitamente la aparición de remanencia magnética en el estado vítreo. La remanencia distinta de cero en el régimen superparamagnético se debe a la pequeña componente ferromagnética que puede observarse en la figura 4.8 (muestra molida 440 horas).

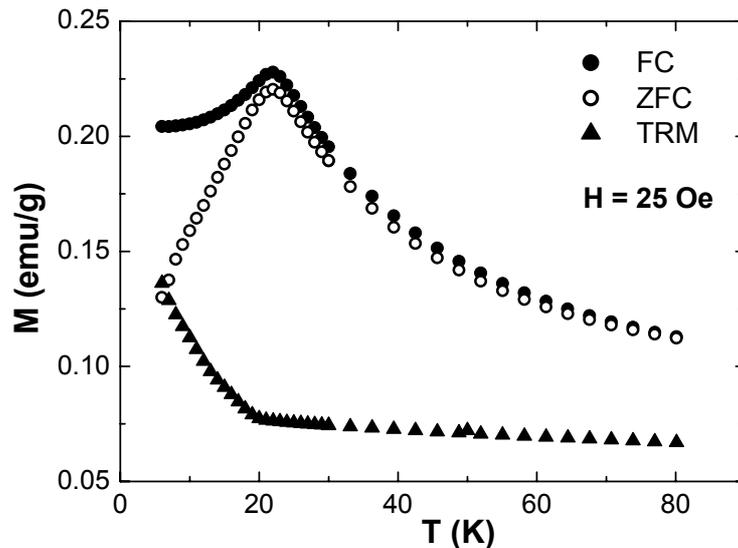


Figura 5.3. Curvas FC, ZFC y TRM medidas a 25 Oe en la muestra FAB.

La curva TRM también fue medida en la aleación FWA, y puede verse en la figura 5.4 junto a las de ZFC y FC. En esta ocasión un campo aún más bajo, sólo de 5 Oe, fue empleado en la medida. En la figura también se ha dibujado la resta de las imanaciones FC y ZFC, con objeto de hacer notar que efectivamente la curva TRM es aproximadamente igual a la diferencia FC-ZFC más un fondo, debido a la ligera contaminación ferromagnética detectada en la figura 2.12, que apenas depende de la temperatura. Nótese la total ausencia de irreversibilidad FC-ZFC por encima de $T_{\max} =$

20.3 K, lo que unido a lo estrecho del pico de la curva ZFC (parecido ya al de los vidrios de espín), le dan a estas curvas un aspecto típicamente *spin glass*, haciéndose prescindible la hipótesis de la presencia de partículas magnéticas. El carácter casi convexo del máximo, al que también contribuye el bajo campo empleado en la medida (el efecto del campo se aprecia bien en la figura 5.2), es así mismo característico de los “buenos” –convencionales- vidrios de espín.

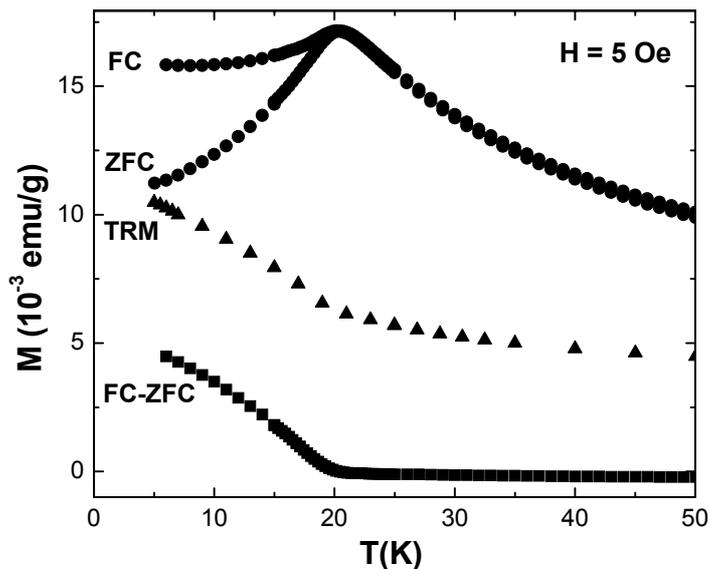


Figura 5.4.- Curvas de imanación enfriada en campo (FC), sin campo (ZFC) y termorremanente (TRM) medidas en la muestra FWA. También se presenta la resta de las curvas FC y ZFC para su comparación con la TRM.

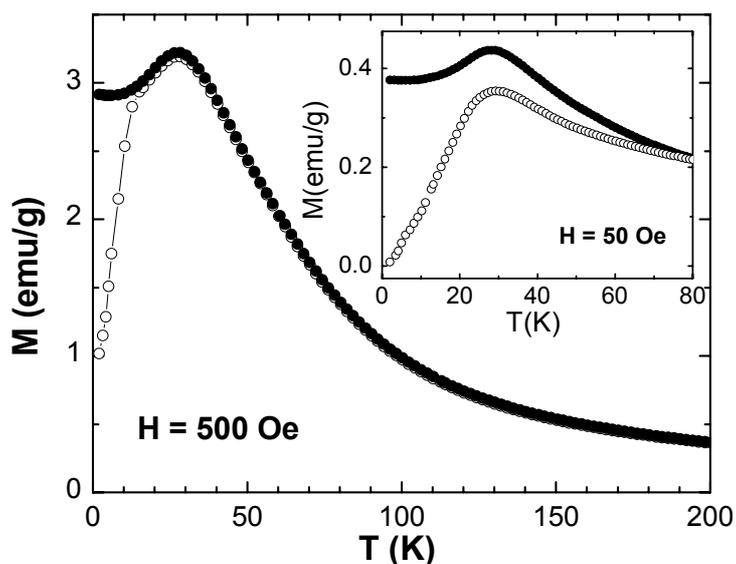


Figura 5.5.- Curvas de imanación FC (símbolos rellenos) y ZFC (símbolos vacíos) de FAC medidos con 50 (figura insertada) y 500 Oe.

En cuanto a la muestra FAC, la figura 5.5 ilustra su irreversibilidad FC-ZFC para campos de 50 y 500 Oe. Una vez más se observan el máximo del ZFC y la meseta característica del FC a bajas temperaturas, en esta ocasión acompañadas de una separación más clara entre el FC y el ZFC a $T > T_{\max}$, lo que conduce a sugerir una mayor dispersión en la distribución de tamaños de las partículas magnéticas propuestas.

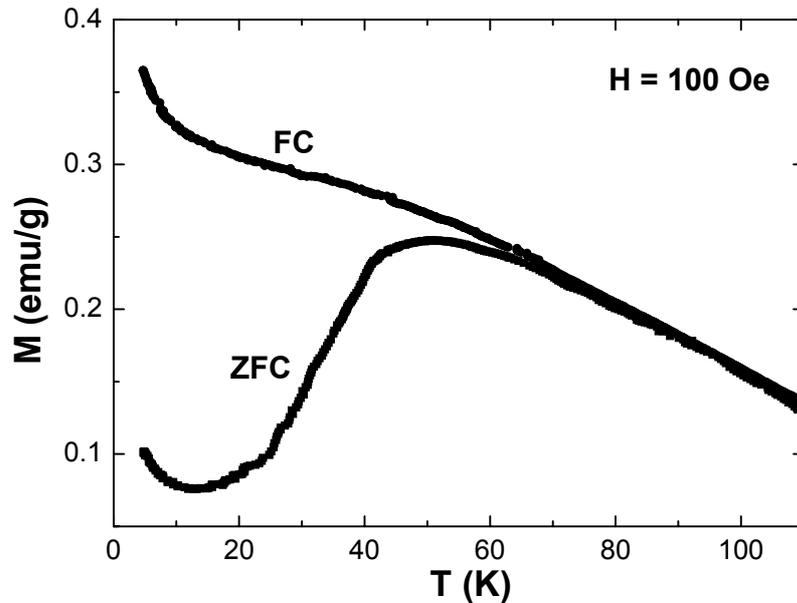


Figura 5.6.- Curvas de imanación *field cooled* (FC) y *zero-field cooled* (ZFC) medidas en la muestra $\text{Fe}_{47}\text{Si}_{53}$ aleada mecánicamente por 300 horas.

Para acabar este apartado, y con el propósito de proporcionar la perspectiva que otorga la comparación, se presentan los resultados de un par de materiales que exhibieron una irreversibilidad FC-ZFC típicamente superparamagnética. El primero de ellos es $\text{Fe}_{47}\text{Si}_{57}$, al que se dedicó un apartado en el capítulo anterior como ejemplo de formación de un compuesto intermetálico por aleación mecánica (en este caso FeSi). La figura 5.6 muestra cómo el FC continúa ascendiendo monótonamente por debajo del máximo del ZFC (a unos 50 K). Este comportamiento está de acuerdo con la menor densidad de nanopartículas magnéticas en este material (deducida de curvas $M(H)$ con alto campo más adelante, apartado 5.2.1), lo que inhibiría la interacción entre ellas. La baja densidad de partículas es consistente con la ausencia de cualquier rastro de Fe en el difractograma de RX, figura 2.14, en el que vimos la fuerte tendencia a la formación del intermetálico FeSi en este sistema. Aunque se trate de una cuestión ajena al tema de este escrito, puede especularse aquí con que la subida repentina de la imanación (tanto FC

como ZFC) a $T \approx 10$ K sea una “cola paramagnética”, o tal vez se deba a una transición ferromagnética inducida por el desorden en la fase mayoritaria FeSi, como se ha observado en otros materiales [13, 14], lo que constituiría un interesante resultado para analizar en otra ocasión.

Del segundo material, $\text{Fe}_{33}\text{Al}_{67}$ (composición inicial) mecánicamente aleado durante 180 horas, no se ha hecho mención hasta ahora, y no se hará en lo que queda. Sirve para ilustrar en una misma muestra las diferencias comentadas entre superparamagnéticos y vidrios de espín o similares. Los dos tipos de pico en la curva ZFC e irreversibilidad FC-ZFC pueden verse en la figura 5.7, apuntando a la existencia de dos fases independientes: una fase superparamagnética responsable del suave máximo alrededor de 150 K, y otra tipo vidrio de espín revelada por el pico más estrecho a $T \sim 20$ K y la pequeña meseta superpuestos en el FC y el ZFC, respectivamente, de la primera fase. La detección de oxígeno en esta muestra sugiere que la fase superparamagnética son partículas de este compuesto magnético. Su formación logró evitarse con la sustitución de parte del Al por Cu, como puso de manifiesto la disminución progresiva del primer máximo al aumentar la concentración de Cu, desapareciendo completamente, junto a la presencia de O (según EDAX), para un 21% at de Cu. Esta concentración corresponde precisamente a la muestra FAC.

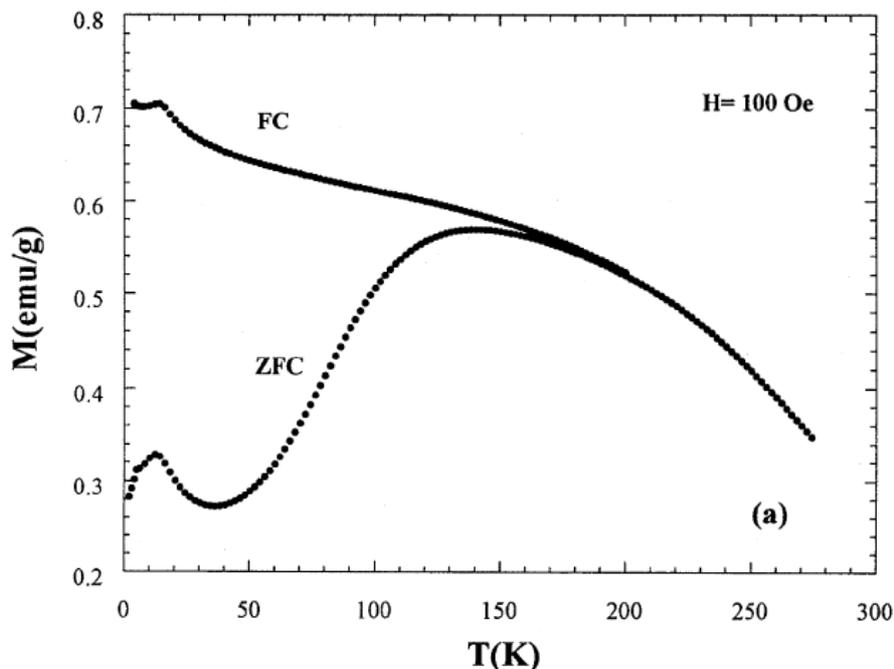


Figura 5.7.- Curvas FC y ZFC para $\text{Fe}_{33}\text{Al}_{67}$ (concentración nominal) molido 180 horas, mostrando la presencia de una fase superparamagnética (máximo a ~ 150 K) y otra tipo vidrio de espín (máximo a ~ 20 K).

5.1.2. Histéresis en el estado magnético vítreo

En este apartado se recogen algunos aspectos de la histéresis magnética que desarrollan a baja temperatura los materiales aleados mecánicamente aquí estudiados. Estos comportamientos no pueden ser tomados como típicos de los *spin-glasses*, pues no existe tal tipicidad, como se comentó en la sección 2.2. Si bien es característica la aparición de remanencia y coercividad en el estado magnético vítreo, no existe ninguna forma estándar del ciclo de histéresis en este estado.

La figura 5.8 muestra, ejemplificando en el material FWA, la pronunciada subida del campo coercitivo al pasar al estado vítreo. La caída, más ligera, desde 100 a 20 K, debe atribuirse a la pequeña componente ferromagnética presente en la muestra (ver figura 5.2). La figura incluye una curva de imanación ZFC (línea punteada) para justificar la afirmación de que la subida de coercividad se debe a la entrada del sistema en el estado de baja temperatura introducido en el apartado anterior. Lo mismo ocurre en FAB (como muestra el gráfico insertado en la figura 5.2), FRC y AFC. La figura 5.8, por sí sola, no discrimina, sin embargo, entre el bloqueo de partículas superparamagnéticas y la existencia de una transición *spin glass*.

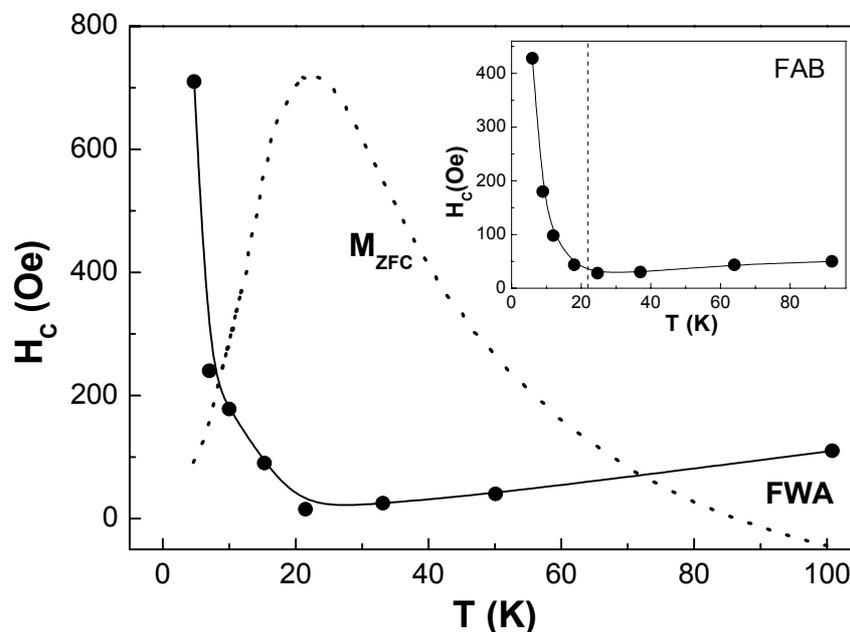


Figura 5.8.- Dependencia con la temperatura del campo coercitivo en FWA (espacio principal) y FAB (figura insertada). Para FWA se incluye para su comparación la imanación ZFC medida a 200 Oe, para FAB la línea punteada marca el máximo de tal curva (ver figura 5.3). Las líneas sólidas son meras guías visuales.

Este mismo aspecto se presenta de un modo distinto, para otro material –FRC–, en la figura 2, que muestra dos ciclos de histéresis medidos a una temperatura muy cercana a la transición (60 K, véase la figura 5.1) y a otra bien por debajo de ella (5 K). En este segundo ciclo, el hecho de que la histéresis se cierre en el campo máximo utilizado (1.5 Tesla), indica que no se trata de un ciclo verdadero, sino una “lanceta” (el campo máximo es menor que el campo donde se cierra la histéresis). El ciclo verdadero sería algo mayor, de modo que la coincidencia observada en parte de los ciclos de la figura es accidental. De cualquier manera, el rasgo a destacar, como se insiste en la figura insertada, es la aparición y desarrollo de histéresis magnética al pasar al estado vítreo.

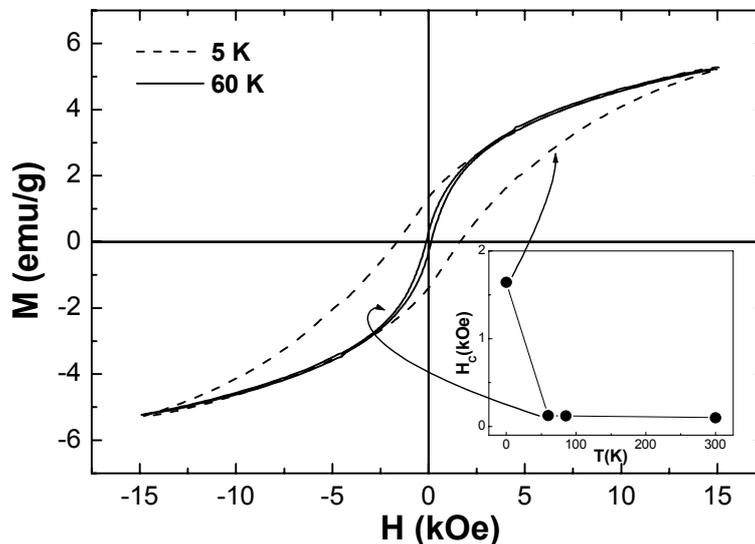


Figura 5.9.- Ciclos de histéresis del material FRC a 60 K y 5 K (este segundo ciclo es, en realidad, una “lanceta”), medidos tras enfriar sin campo. La figura insertada muestra la evolución con la temperatura del campo coercitivo, donde los dos puntos de más baja temperatura corresponden a los ciclos representados y la línea es una guía visual.

Los ciclos anteriores fueron medidos tras enfriar en campo cero; la figura 5.10, en cambio, muestra el ciclo medido en FAC tras enfriar en un campo de 3 Tesla. La razón fundamental de este experimento era investigar si el enfriamiento en un campo elevado producía algún efecto de “entrenamiento magnético” (*magnetic training effect*), que habría de manifestarse en un desplazamiento de la histéresis magnética hacia la izquierda. La magnitud del corrimiento se suele expresar a través del llamado “campo de canje anisotrópico” H_E (*exchange bias* o *anisotropic exchange field*) definido como la diferencia entre los “campos coercitivos” medidos en los semiejes negativo y positivo tras el enfriamiento del sistema en un campo alto. La relevancia del experimento viene

dada por el hecho de que algunas manifestaciones magnéticas tipo vidrio de espín parecidas a las aquí expuestas han sido en ocasiones explicadas por el desorden de los espines de las fronteras de grano, es decir, por un efecto no de volumen, sino superficial, en materiales nanocristalinos [14-16]. En todos ellos se encontró el mencionado desplazamiento del ciclo de histéresis a bajas temperaturas, similar al que habitualmente se observa en las multicapas llamadas “válvulas de espín” [17] (un esquema de las más comunes, utilizadas en sensores de GMR, puede verse, por ejemplo, en la Ref. 18). El origen del efecto se explica en términos del establecimiento durante el enfriamiento en campo (FC) de una dirección privilegiada en la superficie tipo vidrio de espín de los nanocristales, cuyo núcleo *siente* el campo generado por la superficie $-H_E$ (en la dirección del campo FC)-, manifestado en la “dificultad” para imanar en el sentido contrario (expresada por el desplazamiento del ciclo de histéresis, hacia campos negativos si el campo FC fue positivo). La figura 5.10 muestra que este efecto está ausente en AFC, lo mismo fue comprobado para FAB y FRC (en FWA no se efectuó este experimento), excluyendo la explicación microscópica de “vidrio de espín superficial” para los materiales objeto de estudio en esta memoria.

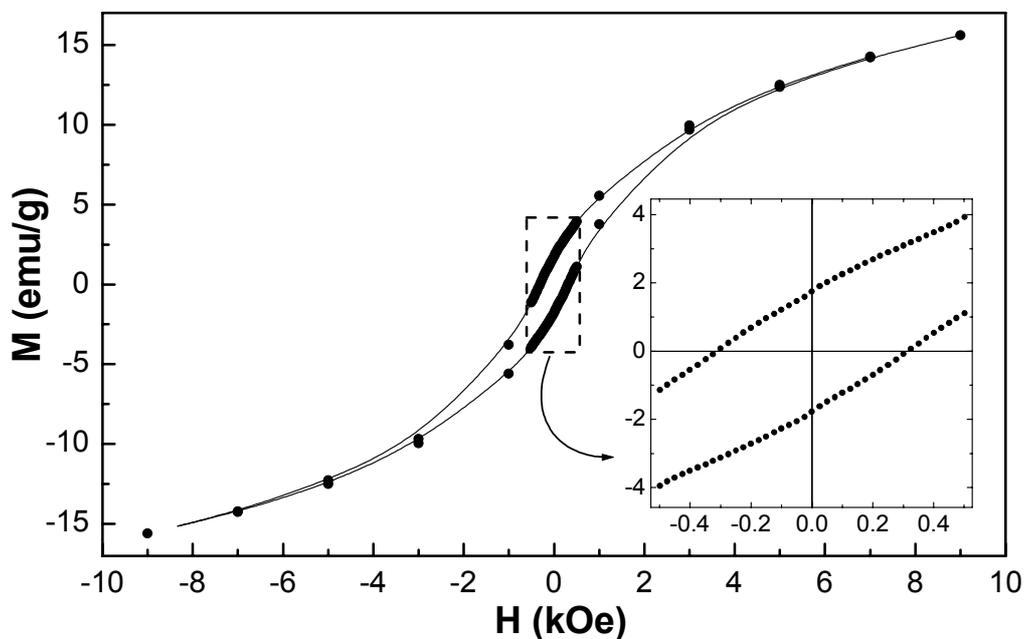


Figura 5.10.- Ciclo de histéresis medido a 5 K en la muestra AFC tras enfriar desde temperatura ambiente en un campo de 3 Tesla. La figura insertada es una ampliación de la zona central, en la que no se observa ninguna asimetría destacable respecto a $H = 0$.

Tanto en la figura 5.9 como en la 5.10, los ciclos a 5 K, ya sean medidos tras enfriar con o sin campo, exhiben un bajo cociente entre su imanación remanente (M_R) y la de saturación (M_S , aún sin alcanzar), $M_R/M_S < 1/3$ en ambos casos, comparado con su valor en un conjunto superparamagnético ideal ($M_R/M_S = 0.5$, ver sección 2.1). En algunos artículos de nanopartículas magnéticas, esto ha sido atribuido a la existencia de una interacción dipolar significativa entre las partículas [9, 19], en consonancia con la hipótesis de partículas interaccionantes adelantada en el apartado anterior. En cuanto a la comparación con los vidrios de espín, los ciclos aquí expuestos se parecen mucho más a los exhibidos por los *spin glasses* canónicos *AuFe* [20] que a los de *CuMn* [21], en los cuales se observa un salto abrupto de la imanación cerca del campo coercitivo, en contraste con la suavidad del ciclo en *AuFe*. La diferencia entre estos dos sistemas es la fuerte dispersión espín-órbita existente en el *AuFe*, que conduce a la anisotropía local aleatoria de DM (Dzyaloshinskii-Moriya, ver sección 2.2.) [20]. Esto está de acuerdo, de nuevo, con la interpretación de *clusters* ferromagnéticos interaccionantes, donde la anisotropía aleatoria (aunque uniaxial, no unidireccional como la DM) vendría dada por las barreras de anisotropía de las partículas, convertidas ahora en las entidades magnéticas elementales del sistema.

Por completitud, aunque no hablaremos de histéresis magnética, se comenta a continuación la dependencia con la temperatura de los ciclos $M(H)$, ejemplificados en la figura 5.11 con la muestra FWA. Los ciclos se van curvando al bajar la temperatura y, alrededor de 21 K son prácticamente coincidentes (la histéresis, sin embargo, sigue creciendo), apuntando algún fenómeno de bloqueo / congelamiento de espines. Para las curvas a $T \leq 50$ K se ha representado el gráfico de Arrott (derecha) [22], esto es M^2 vs H/M . Este tipo de análisis, basado en la teoría de transiciones de fase de campo medio de Landau-Ginzburg [23], es frecuente entre los físicos experimentales para dilucidar si un material es ferromagnético o tiene al menos cierta imanación espontánea neta, lo cual ocurre cuando el corte con el eje M^2 es positivo. El método es útil para identificar estados de ferromagnetismo débil [13]. Además también puede obtenerse información a partir de la curvatura. Por ejemplo, se ha demostrado teóricamente, utilizando la aproximación de campo medio, que en un sistema con interacciones ferromagnéticas la anisotropía local aleatoria destruye el orden de largo alcance, aún así la susceptibilidad diverge a cierta temperatura T_g asociada con la aparición de dinámica magnética vítrea. En el gráfico de Arrott, esta temperatura viene señalada por un cambio de curvatura cóncava-convexo (mirado desde arriba) [24], como ha sido comprobado en una variedad

de ferromagnéticos (en el sentido de que esas son las interacciones presentes, no de que haya orden de largo alcance) amorfos de tierras raras [13,25]. No hay previsiones teóricas para el caso de anisotropía aleatoria unida a competición de interacciones [9], pero experimentalmente no se observa cambio de curvatura (por ejemplo, en el muy estudiado vidrio de espín amorfo $Gd_{37}Al_{63}$ [13,25]). El cambio de curvatura en el gráfico de Arrott no es exclusivo de las mencionadas aleaciones amorfas de tierras raras, también se ha encontrado en ferrofluidos con interacción dipolar [9]. En la figura 5.11 (derecha), puede apreciarse un cambio de curvatura apenas perceptible a $T = 21$ K, lo que según la discusión anterior indicaría, con las reservas de un método diseñado para otras cuestiones, que en FWA existe competición de interacciones entre los clusters ferromagnéticos de anisotropía aleatoria.

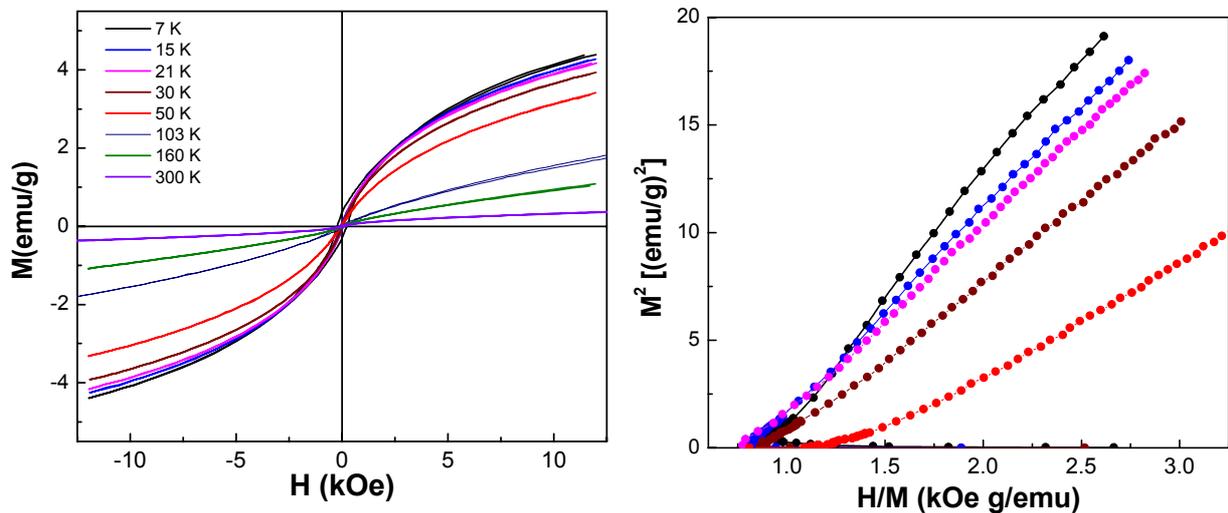


Figura 5.11.- Evolución con la temperatura de los ciclos $M(H)$ en FWA (izquierda). Con los cinco curvas a temperaturas más bajas se ha dibujado el gráfico de Arrott de la derecha.

5.1.3. Susceptibilidad magnética AC. Comportamiento crítico.

Este apartado es uno de los más relevantes de esta memoria, puesto que la medida de susceptibilidad AC como función de la temperatura y la frecuencia del campo es posiblemente el instrumento más eficaz y habitual en la identificación y caracterización de vidrios de espín y otros sistemas que exhiben relajación no exponencial de la imanación. De estas medidas puede extraerse la evolución con la temperatura del tiempo de relajación medio, lo que da, por ejemplo a través de su ajuste a la ley de campo medio de ralentización crítico (ecuación 2.4), información concreta sobre la posible existencia de un comportamiento crítico a una temperatura finita y los exponentes que la caracterizan. Como quiera que la transición de fase en vidrios de espín es una cuestión espinosa también desde un punto de vista experimental, habiéndose obtenido una variedad de exponentes críticos (ver el apartado 2.2.5), se hace aconsejable ratificar el comportamiento crítico con la verificación de leyes de escalamiento. Así se hizo cuando la calidad de la medida (determinada por la coherencia de las curvas $\chi''(T)$ medidas a distintas frecuencias) lo permitió: en FRC y FWA, cuyos resultados se exponen en primer lugar. Para FAC y FAB se presenta el resto del estudio, pero no pudo realizarse escalamiento dinámico. Al final del apartado se resumen los resultados obtenidos de los diferentes análisis en las cuatro muestras, y se comparan entre sí, con los vidrios de espín convencionales y con los superspin glasses aparecidos en la literatura más reciente.

La figura 5.12 muestra la dependencia con la temperatura en la región más interesante –la próxima al máximo- de las componentes real (a) e imaginaria (b) de FRC medidas a las frecuencias indicadas en el pie de figura. Estos resultados muestran, tal y como lo hicieron los de termoirreversibilidad expuestos en la sección anterior, una mezcla de rasgos de sistemas superparamagnéticos y de vidrios de espín, lo que refuerza la hipótesis adelantada entonces de nanopartículas fuertemente interaccionantes (esto es, con interacción comparable o superior a la barrera de anisotropía que gobierna la relajación individual de las partículas a altas temperaturas, donde la agitación térmica inhibe cualquier efecto colectivo). Apuntar aquí por primera vez que la interacción entre las partículas podría ser, en principio, tanto dipolar como de tipo RKKY, las dos capaces de establecer –unidas al desorden espacial de las partículas- competición entre los alineamientos paralelo y antiparalelo, y por tanto de conducir a un escenario de frustración magnética. Las temperaturas de los máximos de la componente real, $T_p(f)$,

son consistentes con el valor, ligeramente menor, obtenido en DC (T_{\max} , máximo de la curva ZFC del apartado 5.1.1).

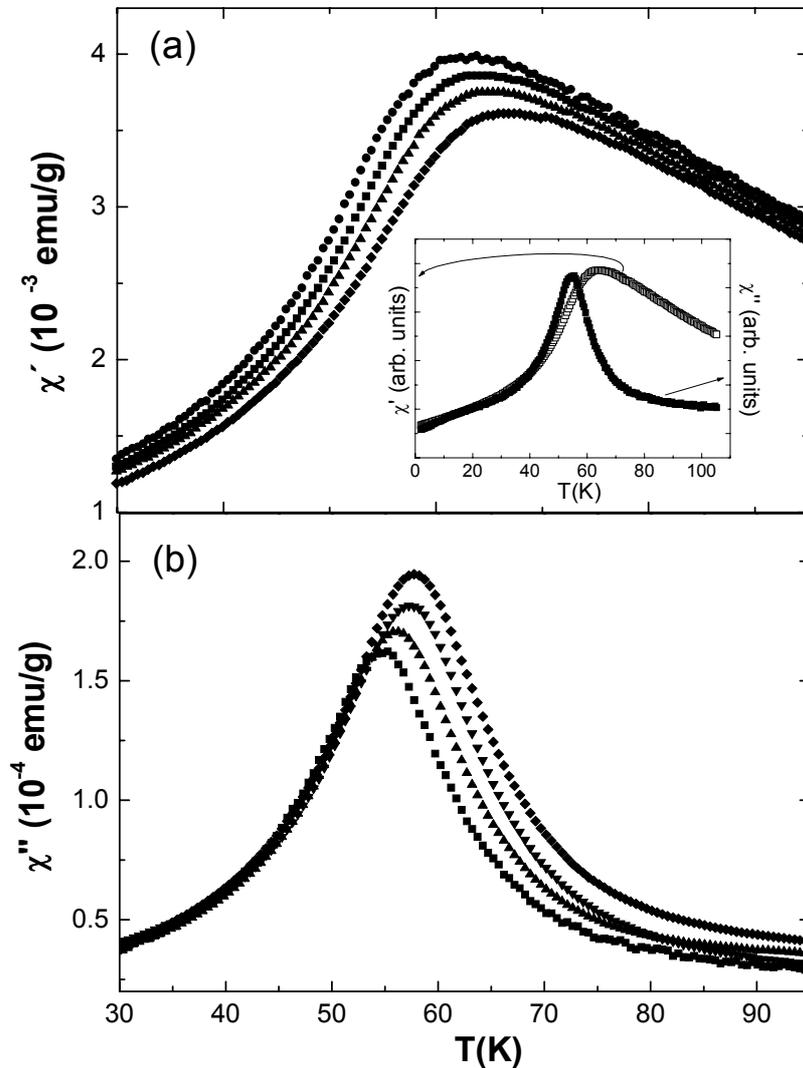


Figura 5.12.- Dependencia con la temperatura de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la susceptibilidad AC en FRC para varias frecuencias: 10 Hz (\circ), 100 Hz (\blacksquare), 1 kHz (\triangle), 5 kHz (∇) y 10 kHz (\blacklozenge). Para una de estas frecuencias la figura insertada muestra las dos componentes juntas para facilitar la comparación.

Al aumentar la frecuencia T_p crece y la altura del pico disminuye, ambos ligera pero claramente. Los dos rasgos son característicos de los vidrios de espín canónicos (ver figura 2.10). Además, el punto de inflexión de la absorción coincide con el máximo de la dispersión, como predicen las ecuaciones de Casimir-du Pré (una especie de ecuaciones de Kramers-Kronig para los vidrios de espín) [26,27]. Sin embargo, la subida de $\chi''(T)$ cerca de la supuesta transición no es repentina, como ocurre en los *spin glasses* (ver figura 2.11), sino que tiene la forma de una lorenciana con una anchura de

unos 20 K, más propia de un sistema superparamagnético con una distribución de tamaños no muy ancha, sistema incompatible de otro lado con la pequeña sensibilidad con la frecuencia arriba comentada.

Por otra parte, el notable parecido de estas curvas de absorción, tanto en la dependencia con la temperatura como con la frecuencia, con las curvas medidas en ferrofluidos concentrados recientemente publicadas por Jönsson *et al.* [12] (reproducidas en la figura 2.21) refuerza de manera importante la interpretación de partículas interaccionantes. A primera vista sorprende observar esta coincidencia entre escenarios, *a priori*, tan diferentes: un ferrofluido y una aleación metálica desordenada, pero la estructura magnética de uno y otro podría, si se analiza detenidamente, ser similar: más o menos pequeños monodominios ferromagnéticos interaccionando a través de una matriz no magnética (no ferromagnética), ya sea ésta un aceite congelado o una solución sólida paramagnética. Es posible que la naturaleza de la interacción sea distinta (en el ferrofluido necesariamente dipolar, a la que podría añadirse el canje tipo RKKY, mediado por electrones de conducción, en las aleaciones aquí estudiadas), en tal caso parecería que lo importante es el alcance (ambas decaen como $\sim 1/r^3$) y la capacidad de producir frustración y no su naturaleza exacta. Nótese también que la componente imaginaria no depende de la frecuencia por debajo de la temperatura de transición, lo que indica que la distribución de tiempos de relajación $g(\tau)$, relacionada con $\chi''(f)$ [26-28], es constante en la región de tiempos (10^{-1} - 10^{-4} s) sondeada por el intervalo de frecuencias disponible (que luego pudo ser ensanchado hasta 0.1 Hz en otras muestras). El mismo fenómeno ocurre habitualmente en los vidrios de espín canónicos a temperaturas bien por debajo de la transición [26,27]. La explicación radica en el acusado ensanchamiento de $g(\tau)$ y su rápido desplazamiento hacia tiempos de relajación más largos (ralentización crítica) cuando la temperatura se aproxima y cae por debajo de la de *freezing*, quedando la distribución prácticamente constante en la ventana de tiempos en cuestión. En este respecto, la del capítulo 2 resulta clarificadora.

Ya se ha comentado la pequeña sensibilidad con la frecuencia, que cuantificada por el parámetro $p = \Delta T_p / [T_p \Delta(\log f)]$ deja un valor $p = 0.02$, cercano a los medidos en vidrios de espín canónicos (por ejemplo 0.005 en *CuMn*, *AgMn* y *AuMn*, 0.01 en *AuFe*, 0.013 en *PdMn*, o 0.018 en *NiMn* [26]), y un orden de magnitud menor que los valores típicos habitualmente encontrados en sistemas superparamagnéticos. En cuanto a la dependencia funcional $T_p(f)$, el pequeño valor de p anticipa el fracaso de la ley de

Arrhenius (ecuación 2.2), que describe un aumento demasiado lento del tiempo de relajación, arrojando valores no físicos para los parámetros: $E_a/k_B \sim 7500$ K, $f_0 \sim 10^{50}$ Hz). A principio de los años 80, cuando todavía se manejaban modelos derivados del de Néel-Brown para los vidrios de espín, se empezó a utilizar, y todavía se hace [29,30], la ley empírica de Vogel-Fulcher para disponer de una comparación cuantitativa entre los distintos sistemas con relajación magnética lenta (superparamagnéticos y vidrios de espín) y seleccionar los candidatos para experimentar una transición de fase *spin glass* [31]. Esta ley,

$$f = f_0 \exp[-E_a/k_B(T_p - T_0)], \quad (\text{ec. 5.1})$$

introduce el parámetro T_0 , que estaría relacionado con la intensidad de la interacción entre partículas, en la expresión de Arrhenius. En los sistemas que siguen esta ley, la comparación se efectúa con los parámetros

$$VF1 \equiv (T_p - T_0)/T_p \quad \text{y} \quad VF2 \equiv E_a/k_B T_p, \quad (\text{ecs. 5.2})$$

para una frecuencia -un T_p - dado. Así, para $f = 10$ Hz, $VF1 = 0.07$ y $VF2 = 2.1$ en CuMn, mientras que en sistemas cuyas propiedades vienen dadas por el bloqueo progresivo de *clusters quasi-independientes* valores se encuentran valores del tipo $VF1 = 1$, $VF2 = 20$ [32, 33] (nótese que $VF2 \approx 25$ a partir de la ley de Arrhenius con un tiempo de medida $\tau_m = 10$ s). En FRC, el ajuste a la ley de Vogel-Fulcher (véase la figura 5.13) necesitó previamente fijar el valor de uno de los tres parámetros ($\log f_0 = 12$ es habitual) debido a la escasez de puntos, sólo cinco y además con una relación casi lineal de $\log f$ vs T_p , con la sobreparametrización consiguiente. Los resultados fueron $VF1 = 0.17$ y $VF2 = 4.1$ [para $T_p(10 \text{ Hz}) = 62.8$ K], cercanos, aunque más altos, a los valores característicos de los vidrios de espín. Debe remarcarse, sin embargo, que la ley de Vogel-Fulcher es una expresión empírica, de manera que no arroja ninguna información sobre la física implicada en la posible transición.

Los datos de la figura 5.13 fueron también ajustados a ley estándar de ralentización crítica (CSD, *critical slowing down*) del tiempo de relajación,

$$f = f_0 (T_p/T_f - 1)^{-z\nu}, \quad (\text{ec. 5.3})$$

que, como se explicó en el apartado 2.2.5, resulta de la hipótesis de “escalamiento dinámico” de la teoría de campo medio de transiciones de segundo orden, que establece que el tiempo de relajación característico cerca de la transición está relacionada con la correlación espacial entre espines (o macroespines). La curva resultante no puede distinguirse a simple vista de la obtenida con el ajuste de la ley de Vogel-Fulcher. Los

parámetros del ajuste, que pueden verse también en la figura, están afectados por un error grande debido a su fuerte interdependencia –por haberse utilizado tres de ellos y dada la escasez de puntos; sin embargo, los valores de f_0 y de la temperatura de transición T_f son razonables. El valor del exponente crítico zv también parece tener sentido: sólo algo más alto que los valores citados en el apartado 2.2.5 para distintos *spin glasses*.

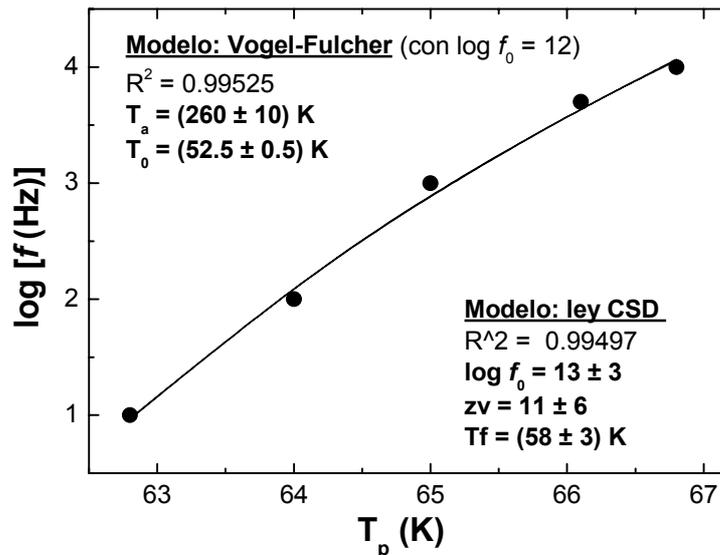


Figura 5.13.- Dependencia con la frecuencia de la temperatura del máximo de la componente real de la susceptibilidad AC en FRC. La línea es en realidad dos líneas coincidentes: los ajustes a las leyes de Vogel-Fulcher y a la de ralentización crítica del tiempo de relajación (CSD), con los resultados mostrados.

Los resultados del ajuste a la ley de CSD insinúan la posibilidad de una transición de vidrio de espín. Si así fuera, el mismo coeficiente zv antes obtenido debería posibilitar el solapamiento de las distintas curvas $\chi''(T, f)$ según la ley de escalamiento dinámico (ver apartado 2.2.5):

$$\chi''(T, f) = \varepsilon^\beta F(f\varepsilon^{-zv}). \quad (\text{ec. 5.4})$$

El mejor solapamiento que pudo conseguirse (véase la figura 5.14) fue empleando los siguientes valores para los parámetros: $T_f = (58 \pm 1) \text{ K}$, $\beta = 2.0 \pm 0.3$, y $zv = 24 \pm 3$. Con exponentes críticos más bajos no pudo obtenerse un buen escalamiento. Dado que: a) el valor de β no es realista (demasiado alto, ver apartado 2.5.5) y b) que los valores obtenidos para zv con este método y el anterior difieren de manera notable (con este último además, el valor era ajeno al del contexto de vidrios de espín), puede concluirse que la transición al estado vítreo de baja temperatura en el material FRC (en el siguiente

apartado se demostrará que efectivamente es un “estado”, esto es, tiene una dinámica colectiva) no es una transición de fase *spin glass*.

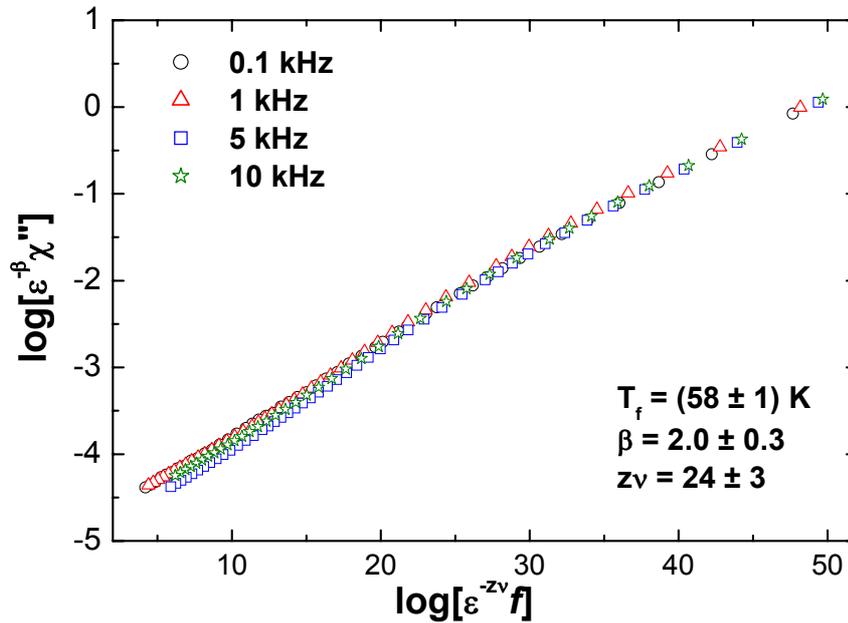


Figura 5.14.-Escalamiento de la componente imaginaria de la susceptibilidad AC de FRC (medida a las frecuencias indicadas) conseguido con los valores indicados de los parámetros de escalamiento (ecuación 5.4).

Tras la experiencia adquirida en la muestra FRC, las medidas de susceptibilidad en los otros tres materiales aquí estudiados se realizó con un mayor número de frecuencias, con mayor densidad de puntos de temperatura, en un intervalo de temperaturas menor (justo el relevante). La figura 5.15 muestra los datos así obtenidos en la aleación FWA utilizando nueve frecuencias en el intervalo disponible (0.1-1000 Hz). De nuevo se obtienen picos, alrededor de 22 K, que, al aumentar la frecuencia se desplazan ligeramente hacia temperaturas más altas ($p = 0.03$), su altura disminuye en la componente real y aumenta en la componente fuera de fase. Nótese que estos picos son más estrechos que los de FRC (véase el gráfico insertado con $\chi''(T, f = 997 \text{ Hz})$, en una escala de temperaturas parecida a la utilizada antes para FRC). Otra diferencia respecto a FRC, también en el mismo sentido de acercamiento a los *spin glasses* canónicos, radica en la forma de $\chi''(T)$, que al menos a frecuencias no muy altas se parece más a la subida repentina desde cero que se observa en los vidrios de espín [26] que a la lorencianas descritas arriba. Además, el punto de inflexión de $\chi''(T)$ coincide aproximadamente, de nuevo, con el máximo de $\chi'(T)$.

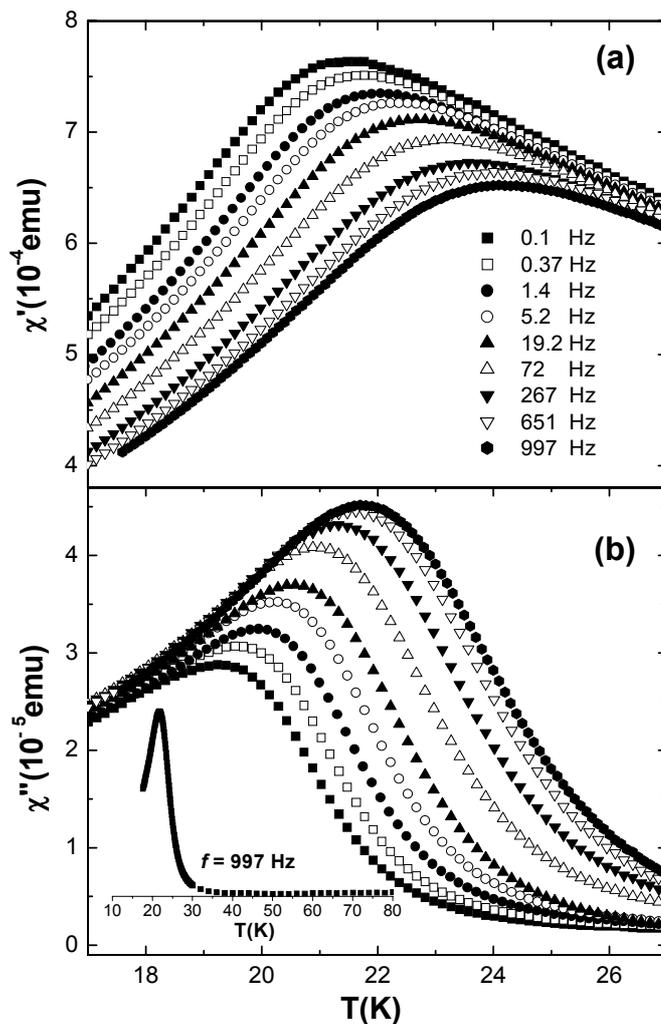


Figura 5.15.- Dependencia con la temperatura de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la susceptibilidad AC en FWA para las frecuencias indicadas. En la figura (b) se encuentra insertada un gráfica con una de las curvas $\chi''(T)$ en una escala más amplia de temperaturas para facilitar la comparación con FRC (figura 5.12).

El ajuste de los puntos $T_p(f)$, extraídos de $\chi'(T)$, a las leyes de Vogel-Fulcher y de ralentización crítica (CSD) se muestra en la figura 5.16, junto con el valor de los parámetros obtenidos. Las dos leyes son capaces de describir con parámetros razonables los datos experimentales, dando curvas, de nuevo, prácticamente indistinguibles. Del ajuste de Vogel-Fulcher se tiene que $VF1 \approx 0.22$, $VF2 \approx 5$, valores parecidos a los encontrados en FRC. La coincidencia en los valores de f_0 obtenidos de ambos ajustes es síntoma de coherencia, y da consistencia al análisis. Un detalle a mencionar la utilización frecuente en la literatura de la frecuencia angular de intento $\omega_0 = 2\pi f_0$ en vez de f_0 , lo que aumentaría el orden de magnitud desde 10 a casi 11 para FWA. Más importante es el resultado del exponente crítico que describe la divergencia del tiempo

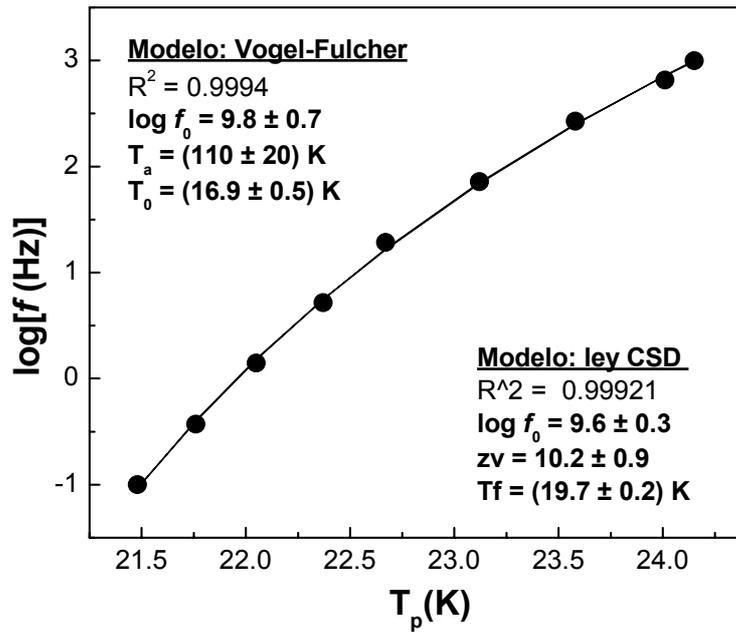


Figura 5.16.- Dependencia con la frecuencia de la temperatura del máximo de la componente real de la susceptibilidad AC en FWA. Los ajustes a las leyes de Vogel-Fulcher y a la de ralentización crítico del tiempo de relajación (CSD) dan lugar a prácticamente la misma curva (indistinguibles en la figura), con los resultados mostrados.

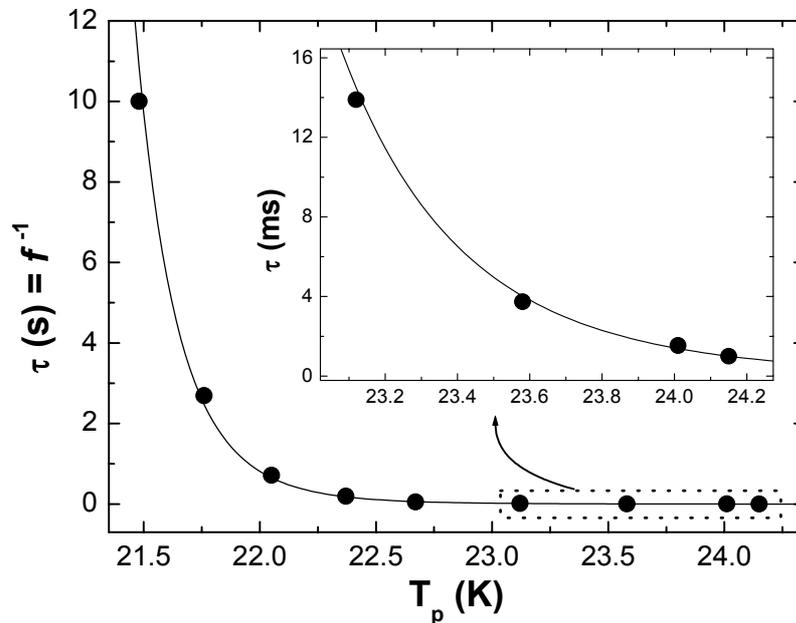


Figura 5.17.- Versión de la figura anterior con escalas lineales (y tomando la inversa de la frecuencia en el eje de ordenadas), que permite ver directamente la divergencia del tiempo de relajación cerca de la temperatura de transición T_f , así como la inconveniencia de esta representación (necesidad de la ampliación mostrada) para apreciar la bondad del ajuste. La línea sólida es el mismo ajuste de la ley de CSD de la figura anterior.

de relajación en las proximidades de la temperatura de una supuesta transición de segundo orden, que toma un valor cercano a los encontrados en vidrios de espín (considérense los valores extremos, y más contrastados, $z\nu = 8$ en *spin glasses* canónicos –con interacción RKKY de largo alcance- y $z\nu = 10-11$ en los vidrios de espín con interacción de largo alcance [34]). Aunque la representación semilogarítmica es más conveniente para mostrar la bondad de los ajustes, la divergencia del tiempo de relajación se aprecia mejor en la figura 5.17 (que contiene los mismos datos de la figura 5.16).

En FWA, a diferencia de FRC, el escalamiento dinámico arrojó unos parámetros coherentes con la ley de CSD, lo cual constituye un resultado muy destacable, en cuanto que supuso la confirmación de la existencia de una transición de fase tipo vidrio de espín, por primera vez –según sabemos-, en un material producido por aleación mecánica. El escalamiento en cuestión, utilizando los datos de la figura 5.15 (b) para $T > 20$ K, se presenta en la figura 5.18. El procedimiento utilizado fue partir de la temperatura de *freezing* extraída del ajuste de la ley CSD, $T_f = 19.7$ K, y variar los exponentes críticos β y $z\nu$ hasta conseguir el mejor solapamiento posible de las curvas de absorción, según la ecuación 5.4.

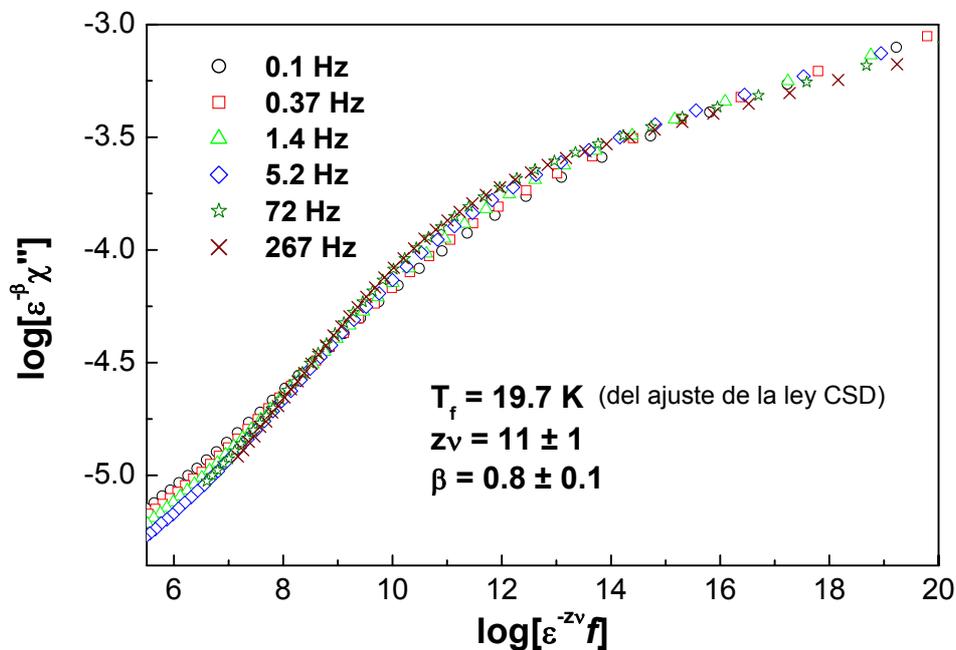


Figura 5.18.-Escalamiento de la componente imaginaria de la susceptibilidad AC de FWA (medida a las frecuencias indicadas) para una transición de fase *spin glass* de ley potencial (ecuación 5.4). También se muestran los valores obtenidos de los exponentes críticos.

Los resultados en FAB y FAC son muy similares a los de FWA y se presentan a continuación más concisamente. La figura 5.19 muestra las dos componentes de la susceptibilidad AC, medidas a 100 Hz, en la muestra FAB. Es de destacar la subida abrupta de la absorción a la temperatura del máximo en la dispersión, lo que da directamente a esta muestra un claro carácter de vidrio de espín. La siguiente figura (5.20) muestra estas curvas registradas a distintas frecuencias en un intervalo de temperaturas muy enfocado alrededor de los picos. Nada nuevo que comentar en los efectos de la frecuencia, sólo que el desplazamiento de $T_p \approx 23$ K es aún más pequeño que en las muestras anteriores ($p = 0.01$). La gráfica completa de la parte imaginaria, con todas las frecuencias, es muy similar a la figura 5.15 (b), pero sólo se muestran dos curvas para remarcar el motivo de que en esta muestra no pudiera realizarse el escalamiento dinámico efectuado en las anteriores: la existencia de pequeñas, pero suficientes, incoherencias, probablemente de origen experimental –dada la baja magnitud de esta señal– entre las curvas medidas a distintas frecuencias. Lo mismo ocurrió en FAB.

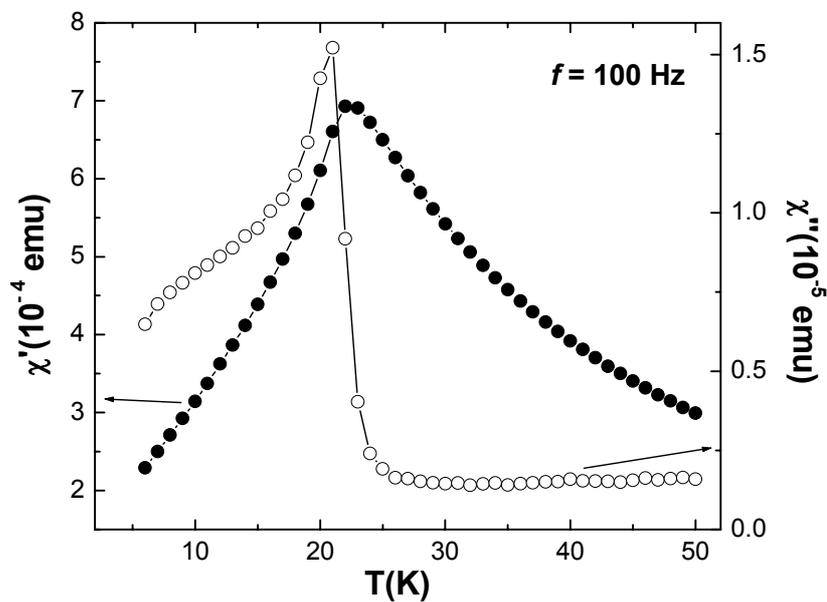


Figura 5.19.- Componentes en fase y fuera de fase de la susceptibilidad AC medida en la muestra FAB a 100 Hz.

La figura 5.21 es análoga a la 5.16, y el gráfico insertado a la 5.17. Los datos experimentales se ajustan bien a una ley de CSD con los valores habituales de los *spin glasses* canónicos para el prefactor τ_0 y del exponente crítico $z\nu$. Los parámetros del ajuste de Vogel-Fulcher (ver tabla resumen al final del apartado) también son los más

pequeños del grupo de muestras estudiado. En definitiva, ésta es la muestra con dinámica más “canónica” de las aquí estudiadas.

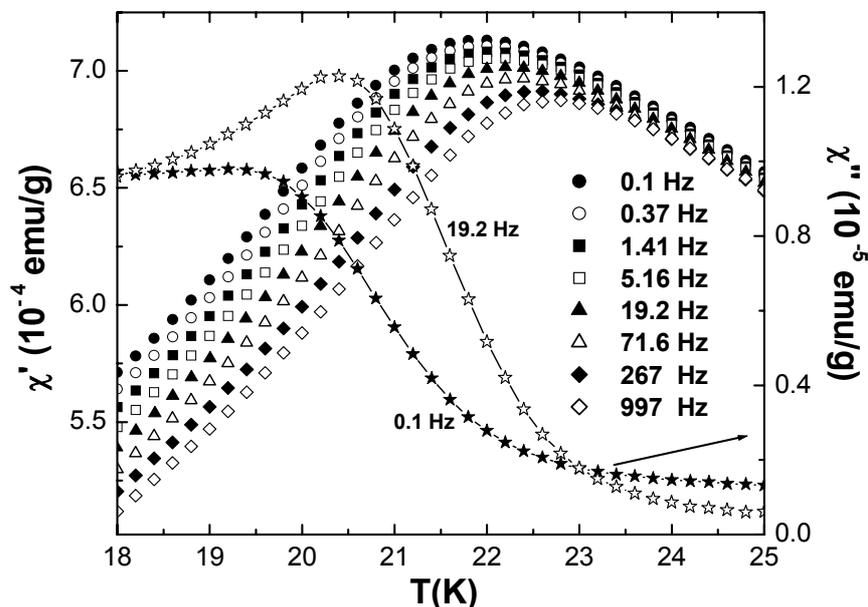


Figura 5.20.- Componente real (medida a las frecuencias de la leyenda, distribuidas logarítmicamente en el intervalo 0.1-1000 Hz) e imaginaria (ejemplificada sólo con las dos frecuencias indicadas) de la susceptibilidad AC de la muestra FAB. Nótese el estrecho intervalo de temperaturas mostrado en abscisas.

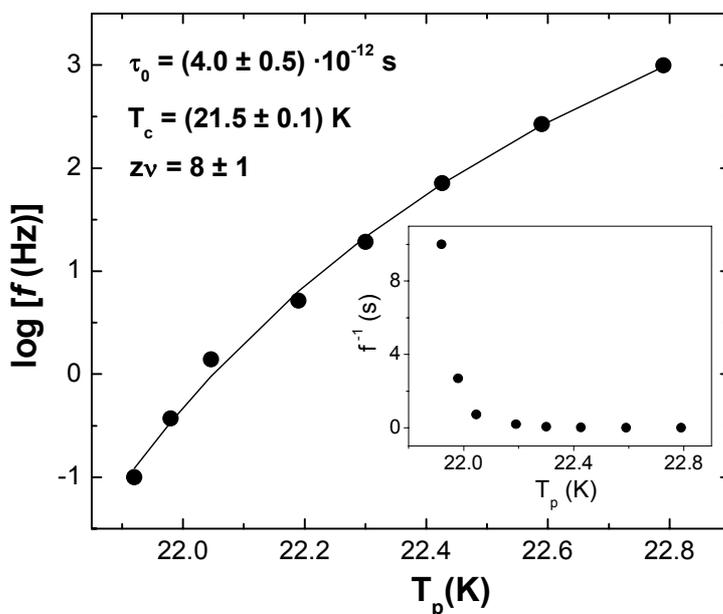


Figura 5.21.- Dependencia con la frecuencia de la temperatura del máximo en las curvas $\chi'(T)$ de la figura 5.20 (muestra FAB). La figura insertada muestra más explícitamente, con los mismos datos, la divergencia del tiempo de relajación. La línea es el ajuste a la ley de CSD, con los resultados mostrados.

En cuanto a FAC, las gráficas 5.22 y 5.23 muestran, respectivamente, las curvas $\chi'(T, f)$ y $\chi''(T, f)$, y los máximos de las primeras como función de la frecuencia (con la habitual representación semilogarítmica y ajustados a la leyes de CSD y Vogel-Fulcher). La sensibilidad con la frecuencia toma aquí el valor $p = 0.02$, y el exponente crítico $z\nu = 13.8$ es relativamente alto.

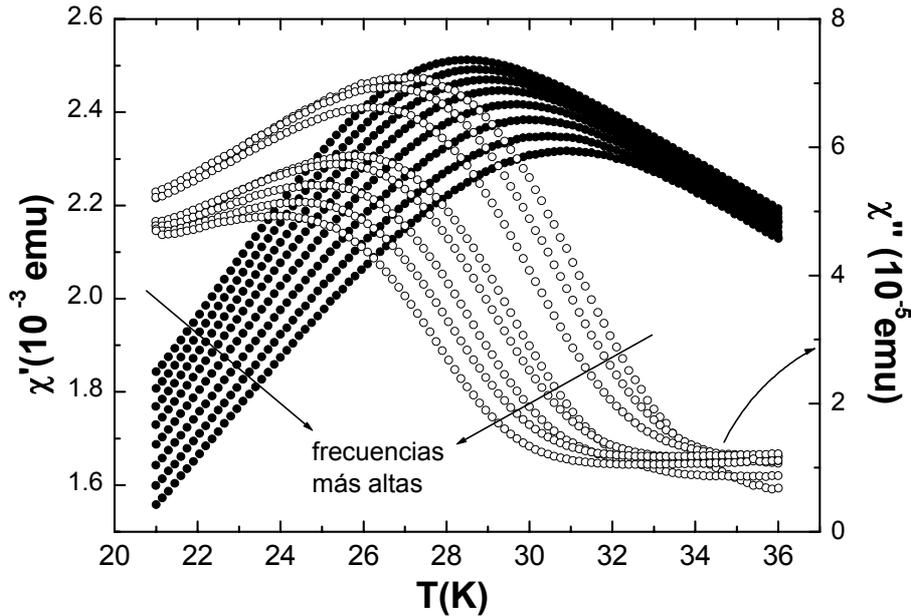


Figura 5.22.- Dependencia con la temperatura de las componentes real (a) e imaginaria (b) de la susceptibilidad AC en FAC para las mismas frecuencias de la leyenda de la figura 5.20.

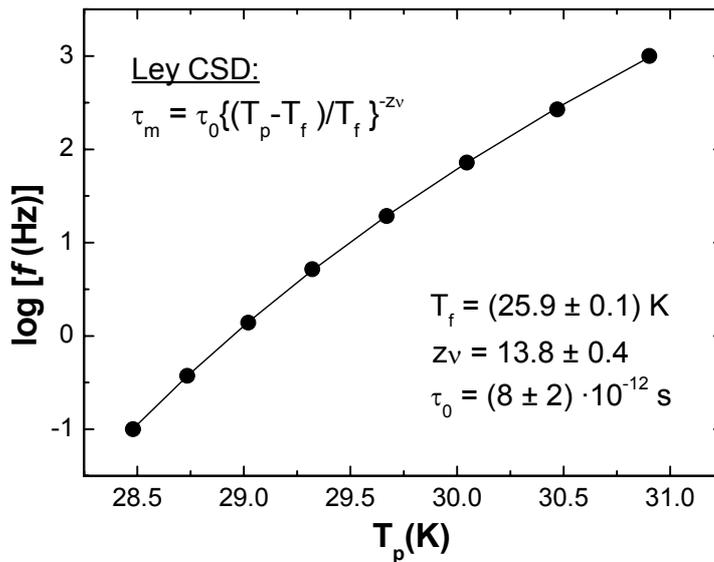


Figura 5.23.- Ajuste de la dependencia con la frecuencia ($=1/\tau_m$) del máximo de las curvas $\chi'(T)$ de la figura anterior a la ley de CSD. Se incluyen la expresión de esta ley y los valores de los parámetros resultantes del ajuste.

Para esta muestra también se realizó un estudio superponiendo distintos campos DC al pequeño campo alterno de excitación. El resultado (ver figura 5.24): valores tan bajos como $H_{dc} = 0.1$ kOe son suficientes para redondear significativamente el pico, que prácticamente desaparece para $H_{dc} > 1$ kOe. Esta sensibilidad incluso a pequeños campos externos es típica de la dinámica caótica de los vidrios de espín (ver sección 2.2). Nótese también como la temperatura del máximo se desplaza hacia valores más pequeños al aumentar el campo, en consonancia con el efecto análogo en el pico ZFC expresado en la figura 5.2.

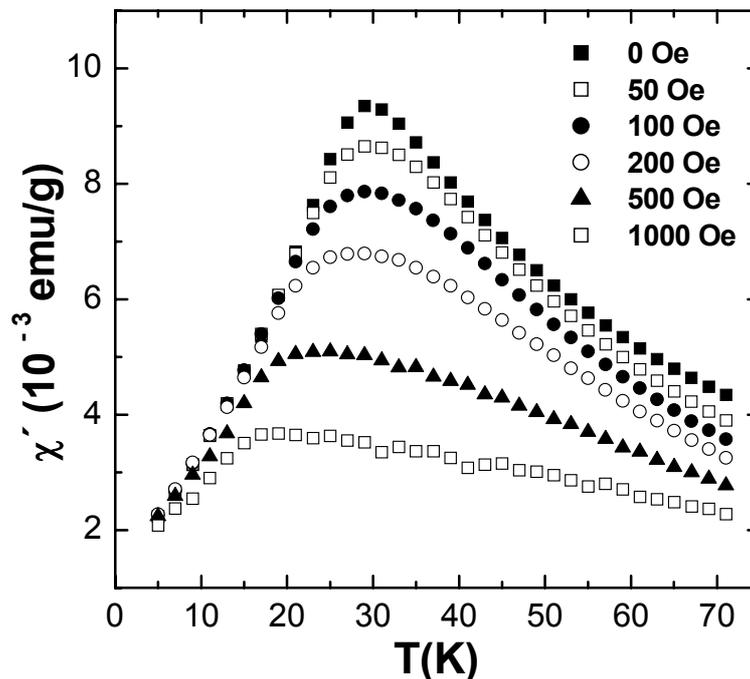


Figura 5.24.- Dependencia con la temperatura de la componente real de la susceptibilidad AC en FAC para distintos campos DC aplicados.

La tabla 5.1 resume los resultados de susceptibilidad AC expuestos a lo largo de este apartado. También incluye un par de columnas de resultados del apartado de DC (5.1.1) para su comparación con los de AC. En primer lugar se recuerda la concentración de cada muestra, donde a primera vista el porcentaje de Fe parece conducir a temperaturas de transición más altas (según la comparación de FRC con las demás, e incluso de FAB con FWA, pero encontrando contradicciones en las comparaciones FAC-FAB y FAC-FWA). Esta afirmación se discutirá cuando se reúna toda la información de esta memoria. Nótese que $T_p > T_{ZFC} > T_f$ en todas las muestras, lo que puede entenderse simplemente con el conocido desplazamiento del pico al aumentar la frecuencia (el límite $f=0$, o tiempo de medida infinito, correspondiendo a T_f), y otorga

consistencia al conjunto de medidas y análisis efectuados. El parámetro de sensibilidad con la frecuencia, $p = \Delta T_f / [T_f \Delta(\log f)]$ es del mismo orden de magnitud en todas las muestras, al menos uno menos que el exhibido por sistemas superparamagnéticos, siendo más relevante la comparación con los vidrios de espín (en los canónicos, $p \approx 0.005-0.02$ [26]). La muestra con una menor sensibilidad a la frecuencia (FWA) es también la que exhibe menores $z\nu$, $VF1$, $VF2$ y anchura en los picos de las curvas ZFC y $\chi'(T)$, es en definitiva la más típicamente *spin glass*.

	Conc (%at)	T_{ZFC}	T_p	p	Ley CSD		Scaling		Vogel-Fulcher			A_{ZFC}	A_{cr}
					T_f	$z\nu$	$z\nu_s$	β	VF1	VF2	χ''		
FRC	Fe ₆₁ Re ₃₀ Cr ₉	59.1	62.8	0.02	58	11	24	2	0.17	4.1	L	90	75
FAC	Fe ₃₀ Al ₄₉ Cu ₂₁	29.1	29.5	0.02	25.9	13.8	-	-	0.23	5.3	S	50	40
FWA	Fe ₃₀ W ₄₀ Ag ₃₀	20.5	22.5	0.03	19.7	10	11	0.8	0.22	4.8	S	20	25
FAB	Fe ₃₅ Al ₅₀ B ₁₅	21.9	22.2	0.01	21.5	8	-	-	0.06	2.2	S	20	20

Tabla 5.1.- Resumen de los resultados obtenidos en el análisis de la susceptibilidad AC como función de la temperatura y la frecuencia en las distintas muestras estudiadas. También se incluyen dos columnas (T_{ZFC} y A_{ZFC}) extraídas del apartado de imanación DC (5.1.1). Todas las temperaturas están en grados Kelvin (K): T_{ZFC} es la temperatura del máximo en la curva de imanación ZFC medida a bajo campo ($H \sim 20$ Oe), T_p es la temperatura del pico en $\chi'(T)$ medida a unos 10 Hz, T_f sería la temperatura de *freezing* obtenida del ajuste de $T_p(f)$ a la ley de ralentización crítico del tiempo de relajación (CSD). El exponente crítico $z\nu$ se obtuvo de dos maneras diferentes: con la mencionada ley y, para FRC y FWA, mediante escalamiento dinámico ($z\nu_s$) empleando T_f , método que también proporciona el exponente β . $T_p(f)$ también fue ajustada a la ley de Vogel-Fulcher, obteniéndose los parámetros VF1 y VF2, definidos en la ecuación 5.2. La columna χ'' contiene una “L” si la forma de $\chi''(T)$ es tipo lorenciana y una “S” si se trata más bien de una subida abrupta cerca de la temperatura de transición. Finalmente, las dos últimas columnas dan la anchura aproximada a media altura -en grados Kelvin- de los picos en las curvas ZFC a bajo campo y en la componente real de la susceptibilidad, $\chi'(T)$.

El análisis de escalamiento dinámico pudo efectuarse en dos muestras, FRC y FAC, con resultado desigual. En la primera, los coeficientes que permitieron el solapamiento no tienen sentido físico: tanto $z\nu$ como β son demasiado grandes [34] y por tanto el escalamiento es un mero artificio matemático. Como el ajuste de la ley de CSD en FRC se realizó con sólo cinco puntos, el error es muy grande: $z\nu = 11 \pm 5$. Aún así la diferencia entre los dos valores obtenidos para este coeficiente en FRC está más allá del margen de error, y puede concluirse que si existe una transición de fase al estado vítreo de baja temperatura no es del tipo caracterizado por la ley de *scaling* utilizada (que define lo que convencionalmente se entiende por “transición *spin glass*”: una que resulta de la frustración provocada por una distribución de interacciones ferro-

antiferromagnéticas con media nula). En cambio, los valores obtenidos por los dos métodos en FWA: $z\nu = 10 \pm 1$ (ajuste a la ley de CSD) y $z\nu = 10 \pm 1$ (escalamiento dinámico) coinciden dentro de sus márgenes de error, lo cual, conviene insistir una vez más, constituye la primera demostración de una transición de fase *spin glass* en un material producido por aleación mecánica. Esto es así porque además de superar esa prueba de autoconsistencia, los valores de $z\nu$ y β son razonables (véase la sección 2.2.5). En particular, $\beta = 0.8$ está más cerca del 0.9-1 medidos en vidrios RKKY (y del $\beta = 1$ predicho por la teoría de campo medio) que del 0.5 encontrado en vidrios de espín con interacción de corto alcance [34]. Durante los últimos años han sido publicados algunos resultados indicativos de dinámica magnética vítrea a bajas temperaturas (tales como la irreversibilidad FC-ZFC) en materiales aleados mecánicamente, a partir de los cuales -sin mayor análisis- se aduce la existencia de una transición de vidrio de espín (ver referencia 8 del capítulo 1). El mismo tipo de aseveraciones, con la misma carencia de análisis específico del comportamiento crítico, puede encontrarse en otros tantos materiales producidos por molienda mecánica (referencias 6 y 7 del capítulo 1). La diversidad de comportamiento vítreo a bajas temperaturas, introducida en las secciones 2.2 y 2.3, no permite afirmar la existencia de una transición de fase sin realizar análisis, semejantes a los aquí presentados, enfocados a la detección de la divergencia de algún parámetro de orden o del tiempo de relajación. Dentro del esquema de “partículas interaccionantes”, la forma lorenciana de $\chi''(T)$ en FRC, así como los valores relativamente altos de A_{ZFC} y A_{cr} , hablan de una distribución de tamaño relativamente ancha, lo que posiblemente inhibiría el carácter crítico del paso al régimen vítreo [27]. Sin embargo, en las otras tres muestras (sobre todo en FWA y FAB), la anchura del pico ZFC es menor y la absorción se “enciende” repentinamente muy cerca de la temperatura de transición.

El exponente $z\nu = 8 \pm 1$ extraído de la ley de CSD en FAB tiene el mismo valor que los encontrados experimentalmente en vidrios de espín canónicos [35] o los resultantes de simulaciones de Monte Carlo de espines de Ising con interacción de corto alcance [36]. Los coeficientes en FWA, FAC y FRC toman valores progresivamente mayores –relacionado con la pérdida de curvatura en las gráficas $\log f$ vs T_p - hasta un máximo de $z\nu = 13.8$. Los valores más pequeños corresponden a las muestras con picos más estrechos y subidas más abruptas de la componente imaginaria (FAB y FWA).

La ley de CSD también ha sido utilizada en algunos estudios de sistemas de partículas con una ralentización del tiempo de relajación más rápido que el expresado por la ley de Arrhenius (es decir, en los que esta ley deja parámetros absurdos). El más fiable es el aportado por Jurberg *et al.* para un ferrofluido con una concentración en volumen del 5% de partículas de FeC de unos 5 nm de diámetro, quienes primero publicaron el valor $z_v = 11 \pm 3$ [37], que ha sido recientemente refinado, a través del primer análisis consistente de escalamiento estático en un sistema de partículas, a $z_v = 12.5 \pm 1.5$ [38]. La discrepancia de estos valores con el $z_v = 8$ de los *spin glasses* canónicos tiene el mismo signo y es de una magnitud parecida a la de FRC y FAC. Fiorani *et al.* observaron que el ajuste a la ley de CSD en un sistema granular Fe-Al₂O₃ con menos interacción (como muestran, por ejemplo, sus coeficientes $VF1 = 0.5$ y $VF2 = 11$ –compárense con los de la tabla 5.1-) conducía al valor $z_v = 39$, de magnitud absurda, pero indicativa de que el aumento de interacción entre partículas reduce el exponente z_v , que primero es un artificio matemático sin sentido físico y luego pasa a caracterizar un congelamiento homogéneo, cooperativo, de los macroespines [39]. El ejemplo más reciente en la literatura es el valor $z_v = 10 \pm 4$, aportado por Kleemann *et al.* para caracterizar una transición *superspin glass* en ciertas “multicapas discontinuas” Co₈₀Fe₂₀ / Al₂O₃ fabricadas por vaporización catódica, que no son sino un sistema granular [40]. En el mismo trabajo también informan de valores de β entre 0.6 y 1 dependiendo de la concentración de las partículas ferromagnéticas. En todos los ejemplos ofrecidos en este párrafo, las partículas están embutidas en una matriz aislante (algún aceite congelado [12, 37, 38] o alúmina [39,40]), y por tanto la interacción entre ellas sólo puede ser de carácter dipolar. Los resultados de z_v recogidos en la tabla 5.1, algo superiores a los de los vidrios canónicos (excepto para FAB) están de acuerdo con este discurso. Sin embargo, la matriz de las muestras aquí estudiadas es metálica, lo que permitiría que las partículas interaccionaran también vía RKKY (ha sido demostrado teóricamente que esta interacción conserva su naturaleza oscilatoria independientemente del tamaño de los monodominios [41]). En aleaciones granulares de Co-Cu (matriz metálica pues) producidas por solidificación rápida también se han observado algunas veces comportamientos tipo vidrio de espín [42,43], con $z_v \approx 7$ en ambas referencias, pero no se ha discutido la naturaleza de la interacción.

Finalmente, por completitud (puesto que reitera en lo ya comentado), apuntar que los coeficientes de Vogel-Fulcher obtenidos en las cuatro muestras son en general

coherentes con el resto de parámetros: en FAB son más bajos, similares a los de los vidrios canónicos, y el resto, algo más altos, son más parecidos a los exhibidos por algunas muestras granulares concentradas con comportamiento de vidrio de espín [29,30,39]. Mencionar también que los valores obtenidos para $\log f_0$ (asunto algo menos importante que los incluidos en la apretada tabla de arriba), tanto en los ajustes de la ley de CSD como la de Vogel-Fulcher, estuvieron entre 9 y 12. Estos valores deben compararse con la frecuencia de relajación de Korringa – $\log f_0 = 12$ – para un espín paramagnético, y de otro lado con los valores más pequeños encontrados en ferrofluidos concentrados, $\log f_0 \approx 7$ [37]. Sin embargo, también hay noticias de materiales cuyas propiedades tipo vidrio de espín han sido atribuidas al bloqueo colectivo de partículas interaccionantes y en los que este parámetro tiene un valor más cercano al de Korringa ($\log f_0 \approx 10-11$) [39,42]. La razón tal vez resida en el tamaño de las partículas (de unos $10^3-10^4 \mu_B$ en el caso de los ferrofluidos y de un tamaño indeterminado, pero probablemente menor, en los granulares mencionados), puesto que puede argumentarse que este prefactor vendría dado por el tiempo de relajación de las partículas individuales (no interaccionantes) [37].

En conclusión, la dependencia con la temperatura y la frecuencia de la susceptibilidad AC de los cuatro materiales estudiados prueba el comportamiento magnéticamente vítreo de todas ellas. La comparación con resultados publicados en vidrios de espín canónicos y en superspin glasses indica que FAB está más cercano a los primeros y FRC a los segundos. Sin embargo, es más claro que las propiedades de FRC tienen su origen en la presencia de clusters ferromagnéticos interaccionantes que FAB sea un vidrio de espín canónico, dada su concentración y el hecho de que propiedades similares a las suyas y exponentes $z\nu$ muy parecidos hayan sido también encontrados en ciertos sistemas granulares [39,42,43]. Para esclarecer la cuestión se hacen necesarios experimentos enfocados a la detección de esta hipotética granularidad magnética. Por lo demás, el carácter crítico de la transición al estado vítreo ha sido negado en FRC, probado en FAB y parece probable en FAC y sobre todo en FWA.

5.1.4 Relajación y envejecimiento magnético

En las cuatro muestras estudiadas se observó la existencia de relajación magnética en escalas de tiempo muy largas. La figura 5.25 muestra el decaimiento de la imanación remanente en FRC tras enfriar con un campo de 400 Oe desde ambiente hasta distintas temperaturas por debajo de la transición. La dependencia con el tiempo es logarítmica en buena aproximación, lo cual no aporta mucha información dado que este comportamiento ha sido observado desde en vidrios de espín [44] (en intervalos de tiempo no demasiado largos [45]) hasta en sistemas superparamagnéticos ideales (debido, como se explicó en la sección 2.1, a la distribución de barreras de anisotropía) [46]. Las irregularidades en la curva medida a 25 K fueron causadas por problemas con el control de la temperatura. De otro lado, nótese que la pendiente de la relajación logarítmica (las rectas de la figura), a menudo llamada “viscosidad magnética” S , crece de 25 a 38 K y luego disminuye para $T = 44$ K, es decir, la viscosidad alcanza un máximo a unos 40 K, bien por debajo del pico en la susceptibilidad AC (ver tabla 5.1). El mismo fenómeno fue primero observado en vidrios de espín canónicos, como el $AuFe$ [46], más tarde en ferrofluidos con interacción dipolar [9], y recientemente en aleaciones granulares que también exhibían otras propiedades tipo *spin glass* [43].

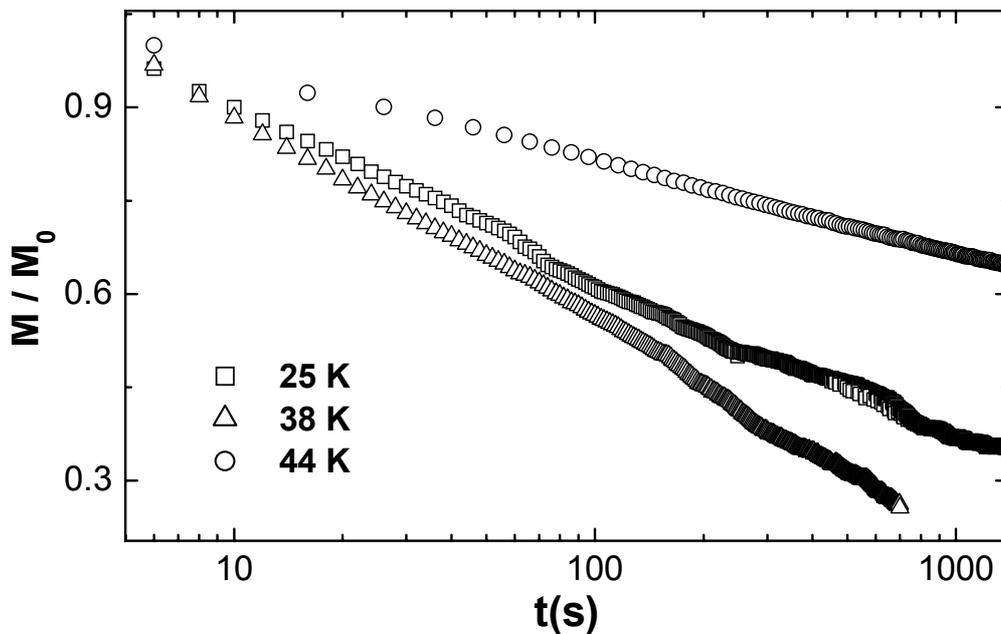


Figura 5.25.- Decaimiento de la imanación remanente, normalizada por el valor a tiempo cero, tras enfriar en un campo $H = 400$ Oe hasta las temperaturas indicadas (muestra FRC).

Una de las pruebas más contundentes de la dinámica colectiva y caótica de los vidrios de espín la constituye la existencia de envejecimiento magnético (*aging*), que la distingue inequívocamente de la dinámica de partículas independientes (ver sección 2.2.). Aunque Hernando *et al.* habían observado previamente envejecimiento magnético en Fe puro nanocrystalino sintetizado por molienda mecánica [47], la figura 5.26 supuso la primera noticia de este efecto en una aleación, la muestra FRC, fabricada por aleación mecánica. En este experimento de *aging* se siguió el procedimiento ZFC estándar, que puede resumirse en los pasos: 1) enfriar sin campo desde ambiente hasta la región magnéticamente vítrea, en este caso hasta $T = 40$ K, 2) esperar un tiempo t_w , y 3) aplicar un campo pequeño, aquí $H = 10$ Oe, y registrar la evolución temporal de la imanación. En los materiales FAC y FWA también se comprobó la existencia de envejecimiento magnético en el estado de baja temperatura (figura 5.27), esta vez con el procedimiento inverso (relajación de la imanación remanente tras enfriar en campo y esperar un tiempo t_w antes de desconectarlo). La tendencia, habitualmente observada en vidrios de espín, de más a menos imanación en las curvas con tiempos de espera creciente, en el experimento ZFC, y al revés en los experimentos FC (figura 5.27), da consistencia a este conjunto de experimentos. Ambos son manifestaciones de la metaestabilidad y la evolución continua de las configuraciones de espín promovida por fluctuaciones estadísticas de la temperatura.

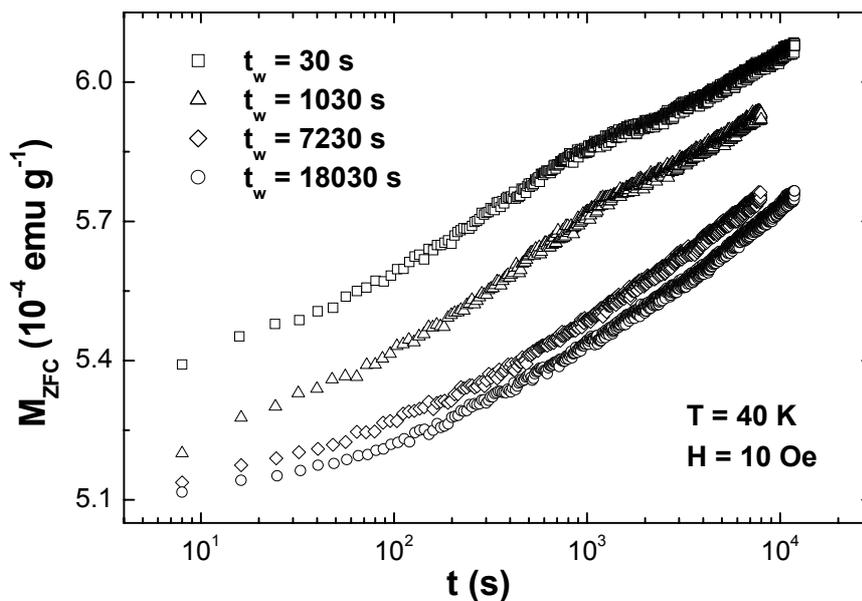


Figura 5.26.-Dependencia con el tiempo de la imanación ZFC medida a $T = 40$ K y $H = 10$ Oe en FRC tras los cuatro tiempos de espera indicados.

La magnitud del efecto *aging* (diferencias entre las curvas en gráficos semilogarítmicos a distintos t_w : $\sim 5 - 10\%$) es similar a la de los vidrios de espín [34]. Sin embargo, en ninguna de las curvas presentada existe un máximo en la viscosidad a $t \approx t_w$, es decir, las curvas M vs $\log t$ no son sigmoides con el punto de inflexión alrededor del tiempo de espera, en contraste con lo observado en *spin glasses* convencionales (figura 2.15). En 1995, este rasgo fue observado por primera vez en un ferrofluido de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ concentrado al 17% [47] por el grupo de Uppsala, y fue confirmado después en otros ferrofluidos densos congelados [12, 37, 48, 49]. De otro lado, también existen en la literatura algunos ejemplos de sistemas con dinámica magnética vítrea pero carentes de un máximo en la pendiente logarítmica, la mayor parte de ellos aleaciones granulares y *cluster glasses*, como el trabajo ya mencionado de Idzikowsky *et al.* en cintas granulares de CoCu [43] o las perosquitas con comportamiento tipo *cluster glass* de M. Ito *et al.* [50]. De estos ejemplos, destacamos el reciente trabajo de Pejakovic *et al.* sobre un novedoso *cluster glass* molecular [29], en el que la evolución temporal de M_{ZFC} es prácticamente idéntica a la

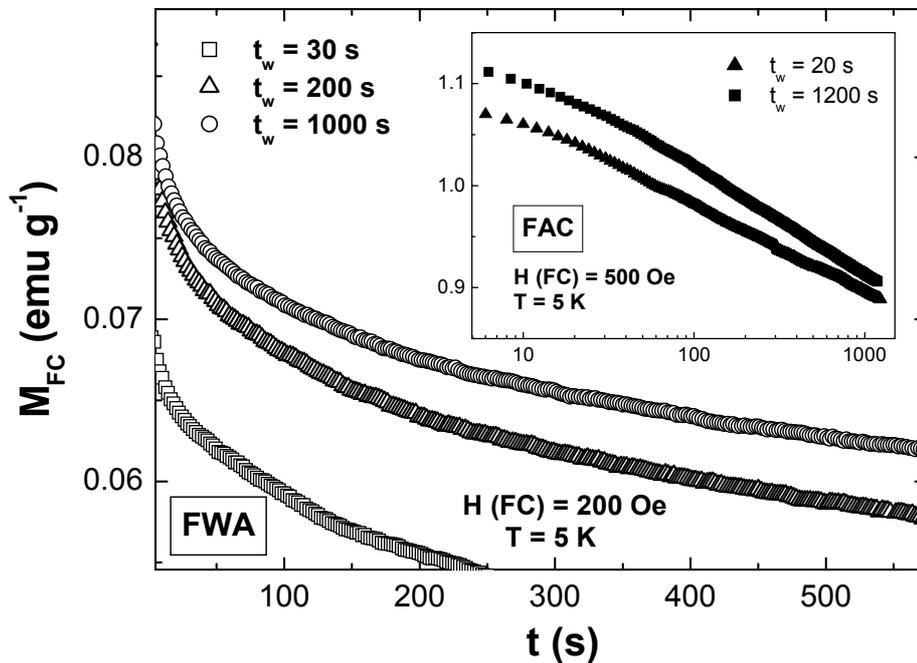


Figura 5.27.-Dependencia con el tiempo de la imanación remanente de la muestra AFC medida a $T = 5$ K tras enfriar en un campo de 200 Oe, esperar los tiempos t_w indicados y desconectar el campo.

mostrada en la figura 5.26. Por tanto, no cabe sino pensar que existen sistemas con dinámica caótica tipo vidrio de espín en los que la transición de una relajación “de

quasiequilibrio” a otra “fuera de equilibrio” que señala el máximo en $S(t)$ – no confundir con el máximo en $S(T)$ - no tiene lugar de forma tan notoria o no lo hace en la misma escala de tiempos que predice el modelo *droplet* [48]. En algunos de los sistemas citados, la causa podría estar, presumiblemente, en la mezcla de interacciones dipolares y RKKY. Esta cuestión merece un estudio más detallado.

Destacar para acabar este apartado, que aunque la existencia de envejecimiento magnético es conclusiva en cuanto al carácter colectivo de la dinámica magnética a la temperatura a la que se realiza el experimento, esto no implica necesariamente la existencia de una transición de fase *spin glass* para llegar a este estado [47, 49]. Esta cuestión ha quedado experimentalmente demostrada en esta memoria en la aleación FRC, que muestra el claro efecto de *aging* expresado por la figura 5.26, pero en la que se demostró anteriormente que no existe una transición de fase de vidrio de espín.

5.2. Detección de nanogranularidad magnética

En esta sección se exponen una serie variada de experimentos orientados a detectar la posible presencia de pequeños monodominios ferromagnéticos -otras veces llamados partículas o *clusters* magnéticos- y cuyos resultados ya anticipa el título. Algunos de estos experimentos, además, también ayudaron a aclarar el papel de estas nanopartículas en la dinámica y propiedades tipo vidrio de espín estudiados en la sección anterior. En primer lugar se analizan las curvas de imanación de las cuatro muestras bajo estudio. Esto ya se hizo en el capítulo 4, pero entonces el motivo de la medida –a temperatura ambiente- era monitorear la evolución general del magnetismo y optimizar el tiempo de molienda. Las componentes que allí aparecieron como lineales para moliendas suficientemente largas son investigadas aquí con campos magnéticos más altos y a temperaturas más bajas. A continuación se incluye un estudio de microscopía electrónica en una de las muestras FAC. A pesar de la visualización directa que esta técnica permite, se comentarán las razones por las que no resulta concluyente. De otro lado, los resultados de dos experimentos complementarios de manipulación estructural apuntaron consistentemente hacia la presencia de partículas magnéticas: la evolución de la temperatura de *freezing* tras ciertos tratamientos de recocido (en FRC), y con el tiempo de molienda (en FAB). El último apartado de la sección se reserva para el estudio más concluyente: la dependencia con la temperatura de los espectros de Mössbauer (investigada en FRC, FAC y FAB).

5.2.1. Curvas de imanación a alto campo

La figura 5.28 muestra las curvas $M(H)$ con campos positivos de hasta 70 kOe medidas en las muestras FAC, FWA, FAB a temperaturas siete u ocho veces superiores a las de los máximos de susceptibilidad. En primer lugar puede notarse que las componentes lineales ya observadas en la sección 4.2 empiezan a curvarse a campos moderados de uno 20 o 30 kOe. El adjetivo “moderado” ha sido elegido pensando en los campos necesarios para apartar de la linealidad a esas temperaturas a un paramagnético común (al menos un orden de magnitud mayores [51]), lo que sugiere, junto a la discusión de la magnitud de la pendiente expuesta en la sección 4.2, unos espines con mayor momento magnético, partículas si se quiere. Por tanto, las curvas se

ajustaron a la función de Langevin para un superparamagnético, introducida en la sección 2.1: $M = N\mu [\coth(x) - 1/x]$, donde $x = \mu H/k_B T$. El resultado son las líneas sólidas y los parámetros de la figura.

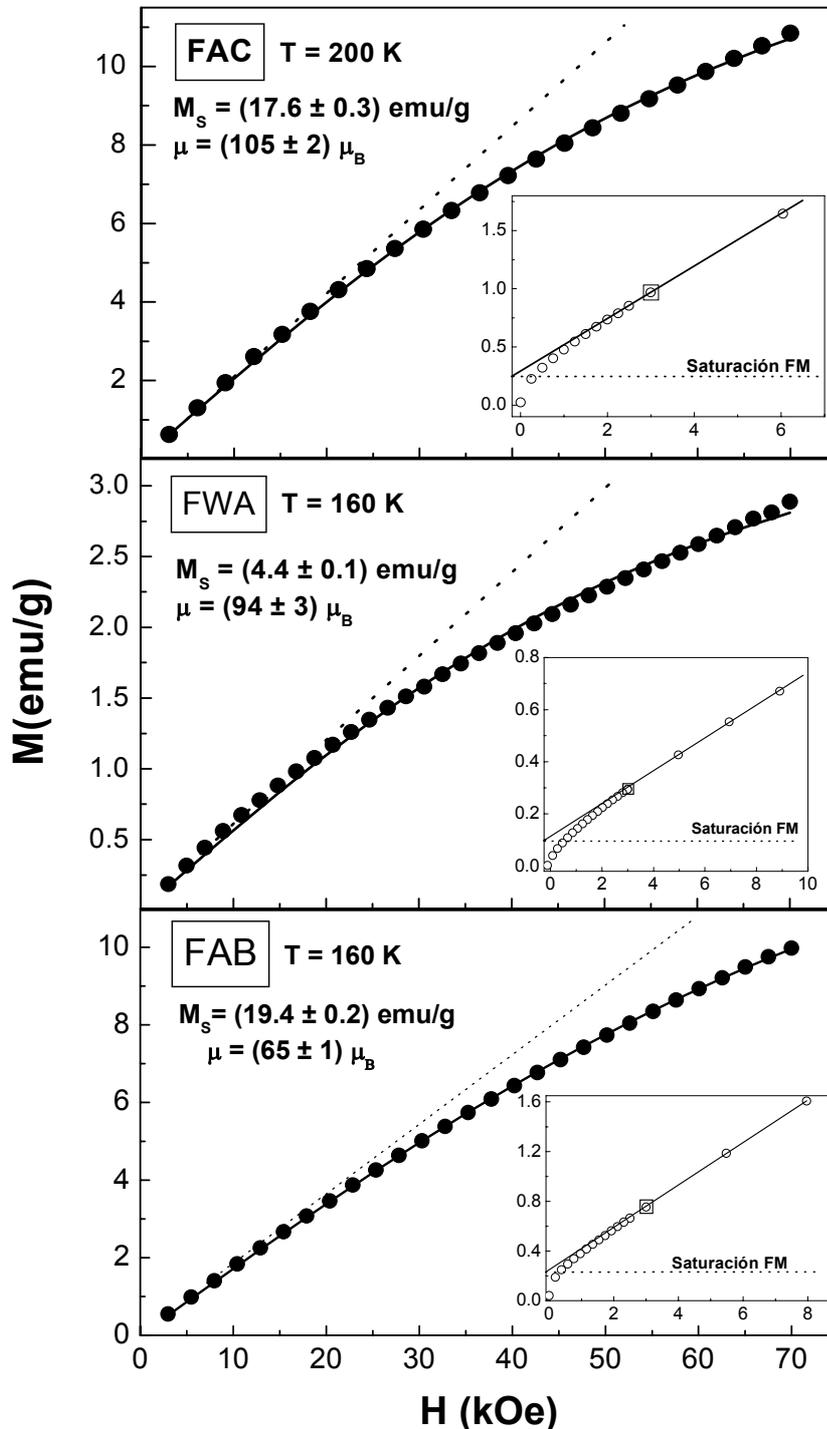


Figura 5.28.- Curvas de imanación $M(H)$ en FAC, FWA y FAB y ajuste a la función de Langevin. Se incluyen los resultados de este ajuste y sus errores. La línea punteada en los espacios principales señala la susceptibilidad inicial. Las figuras insertadas muestran las pequeñas componentes ferromagnéticas (líneas horizontales punteadas) que se restaron antes del ajuste, el punto recuadrado corresponde al punto de campo más bajo de los datos ajustados.

A pesar de obviar la segura distribución de momentos magnéticos de las partículas, de manera que μ adquiere el significado de algún momento magnético medio o efectivo, los ajustes son satisfactorios, como puede comprobarse por simple inspección o notando los bajos errores relativos de los parámetros. Las temperaturas de medida fueron elegidas atendiendo al compromiso de que fueran mucho más altas que las temperaturas de transición, de modo que las interacciones entre partículas puedan despreciarse frente a la agitación térmica y así hacer válida la aproximación superparamagnética ideal, pero no demasiado altas porque entonces sólo se tendría acceso a la región lineal de la función de Langevin, lo que repercutiría en una mayor interdependencia y mayores errores en los parámetros (nos acercaríamos a un ajuste *sobreparametrizado*).

Antes de efectuar el ajuste a la función de Langevin se restó la pequeña componente ferromagnética con el procedimiento que se indica en las figuras insertadas. La rápida saturación de esta componente, todavía en la región lineal de la componente superparamagnética, permitió su sustracción por un sencillo método geométrico: la resta del corte con el eje de ordenadas de la extrapolación de la componente lineal, y la eliminación de la región no lineal a bajo campo (claramente por debajo del punto recuadrado, que corresponde al primero de los puntos ajustados). El campo de saturación de la componente ferromagnética es despreciable en la escala de campos utilizada. Para todas las muestras, la imanación de saturación de esta componente ferromagnética tan sólo es de alrededor de un 1-3% de la saturación de la componente superparamagnética M_S extraída del ajuste (ver tabla 5.2).

La situación es distinta para FRC (figura 5.29), en donde la componente ferromagnética es algo mayor y, lo que es más importante, su saturación es más lenta –o bien la componente superparamagnética se curva más rápidamente- lo que produce una fusión suave de las dos componentes e imposibilita la utilización segura del método anterior para sustraer la parte ferromagnética. En su lugar, se ajustó toda la curva a la siguiente expresión, ya estándar, utilizada por primera vez por Stearns y Cheng en 1994 [52]:

$$M(H) = M_{FM} + M_{SPP} = \frac{2M_{FM}^s}{\pi} \tan^{-1} \left[\frac{H \pm H_c}{H_c} \tan \left(\frac{\pi S}{2} \right) \right] + N\mu \left[\operatorname{ctnh} \left(\frac{\mu H}{kT} \right) - \left(\frac{\mu H}{kT} \right)^{-1} \right]$$

donde el primer sumando es una fórmula empírica para ajustar ciclos ferromagnéticos, conocido su campo coercitivo, con la imanación de saturación y la cuadratura S de la

histéresis como parámetros de ajuste (la cuadratura es el cociente de las imanaciones remanentes y de saturación). El ajuste se realizó en la rama con corte negativo en el eje de abscisas y condujo a las componentes incluidas en la figura. El resultado es consistente con la discusión previa: la contribución ferromagnética no satura hasta unos 10 kOe y la componente superparamagnética se curva a campos relativamente bajos (el momento magnético de las partículas es mayor).

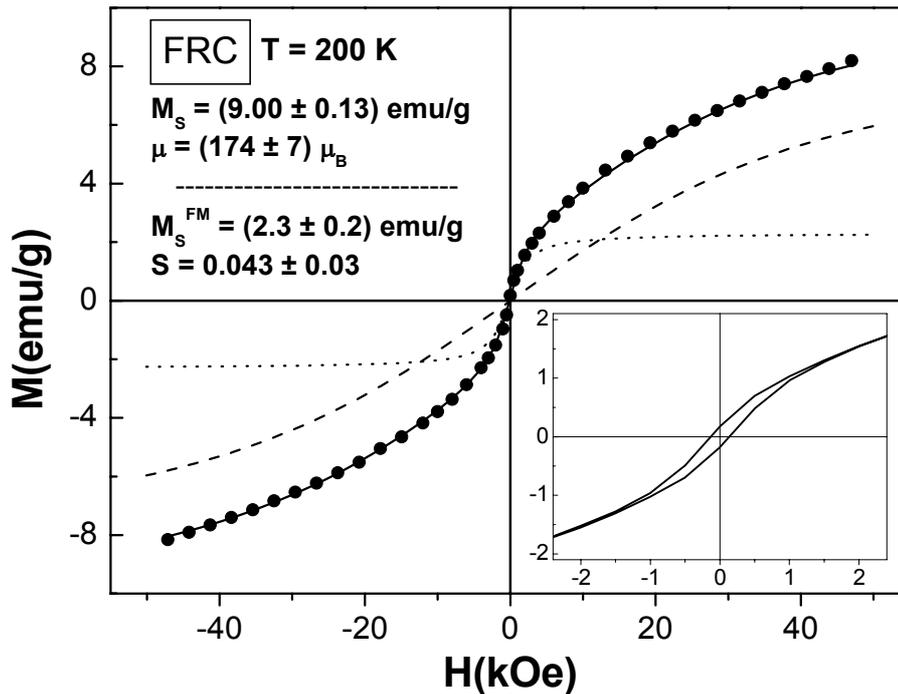


Figura 5.29.- Curvas de imanación $M(H)$ en FRC y ajuste a la expresión de Stearns y Cheng. Se incluyen los resultados de este ajuste y sus errores. La línea punteada es la componente ferromagnética, y la de trazos la componente superparamagnética, obtenidas en el ajuste. La figura insertada es una ampliación de la región central del ciclo original (los puntos ajustados son una de las dos ramas –la de corte negativo con el eje de abscisas– del ciclo de histéresis).

La tabla 5.2 resume los resultados obtenidos con los ajustes presentados en este apartado, y añade algunas magnitudes que de ellos se deducen. El momento magnético medio de las partículas, relacionado con la aparición de curvatura en $M(H)$ a campos magnéticos más o menos altos, es siempre del orden de magnitud $\sim 10^2 \mu_B$, aunque en FRC es el triple que en FAB. Este momento es uno o dos órdenes de magnitud más pequeño que el de las partículas habitualmente empleadas en los sistemas-modelo para el estudio del superparamagnetismo, los ferrofluidos, lo que hace que el régimen no lineal de la función de Langevin no pudiera ser apreciado en los ciclos medidos a temperatura ambiente en el VSM (hasta 16 kOe). De otro lado, μ es suficientemente alto

como para validar la aproximación de Langevin a la función de Brillouin (ver sección 2.1), y las desviaciones de la linealidad aparecen mucho antes que en los paramagnéticos sencillos; de hecho puede comprobarse que el cociente de los campos a los que la pendiente ha disminuido cierta fracción de la susceptibilidad inicial corresponde aproximadamente con el cociente de los espines.

	Concen (%p)	μ (μ_B)	\varnothing - <i>clust</i> (nm)	M_S (emu/g)	fFe _c	M_S^{FM} (emu/g)
FRC	Fe₃₆Re₅₉Cr₅	174 ± 7	1.2	9.0 ± 0.2	0.11	2.3
FAC	Fe₃₉Al₃₀Cu₃₁	105 ± 2	1.0	17.6 ± 0.3	0.21	0.34
FWA	Fe₁₄W₆₀Ag₂₆	94 ± 3	1.0	4.4 ± 0.1	0.14	0.11
FAB	Fe₅₆Al₃₉B₅	65 ± 1	0.9	19.4 ± 0.2	0.16	0.22

Tabla 5.2. Resumen de los resultados obtenidos de los ajustes de las curvas $M(H)$ a la función de Langevin. La concentración de las muestras ha sido expresada aquí en porcentajes en peso, por conveniencia para el cálculo de la columna “fFe_c”, donde se da la fracción de átomos de Fe de la muestra que se encuentran formando parte de las partículas responsables del comportamiento superparamagnético. Este porcentaje se estima a partir de la saturación de la componente superparamagnética (M_S). La columna “ \varnothing -*clust*” contiene los diámetros de las partículas estimados a partir del momento magnético μ como se explica en el texto. También se incluye, sólo por completitud, la saturación de la pequeña componente ferromagnética presente en todas las muestras.

Para facilitar la visualización del tipo de partículas o *clusters* del que estamos hablando resulta conveniente estimar, a partir del momento magnético, el tamaño que tendrían si estuviesen compuestas de Fe puro de estructura b.c.c. Asumiendo que los átomos de Fe que forman parte de las partículas ferromagnéticas tienen un momento magnético igual al del Fe en volumen ($2.2 \mu_B$), las partículas contendrían entre 30 (FAB) y 80 (FRC) átomos de Fe. Si un átomo de Fe en estructura b.c.c. ocupa un volumen de $1.2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3$ (en el modelo sencillo de esferas rígidas), el diámetro de partículas esféricas sería entonces el indicado en la tabla, típicamente de 1 nm. Nótese que las aproximaciones realizadas arrastran un error siempre del mismo signo [las partículas serían mayores si: a) tuviesen un tipo de orden distinto al ferromagnetismo ideal, b) no fuesen de Fe puro, c) los átomo de Fe tuviesen un momento menor al valor de volumen (*bulk*), porque entonces, al igual que en el caso a), serían necesarios más átomos para sumar el momento μ observado para la partícula], de manera que esta estimación da una cota inferior para el valor real. El estudio de espectroscopia de Mössbauer en la sección 5.3 aportará información sobre el realismo de las aproximaciones efectuadas. Las correcciones pertinentes, sin embargo, no habrán de

modificar substancialmente el pequeñísimo tamaño típico de las partículas. De entre los cuatro materiales, las partículas más pequeñas son las de FAB, lo que presumiblemente puede deberse a la capacidad del boro para introducirse en los residuos nanoscópicos de Fe poco aleado (compárese, por ejemplo, con FAC, donde el porcentaje de Fe es incluso menor). El desorden estructural de estas regiones aumenta la posibilidad de difusión de los átomos de boro. FRC es la aleación con mayor porcentaje de átomos de Fe (61%), donde las partículas son mayores, pero donde al mismo tiempo el porcentaje de átomos de Fe formando partículas es menor.

A partir de la saturación de la componente superparamagnética puede obtenerse, asumiendo de nuevo el momento magnético del Fe en volumen, el porcentaje de átomos de Fe que se encuentran formando partículas. Para FAC, por ejemplo, dicha fracción sería: $f\text{Fe}_c = 17.6 / (0.39 \cdot 220) \approx 0.21$ (donde el denominador es la saturación que se esperaría de todo el Fe de la muestra, en emu/g, si cada átomo tuviese el momento del Fe en volumen -220 emu/g-). En otra sección se explotará más este dato para especular sobre el tipo de interacción que actúa entre las partículas, de momento sólo se hace notar que en las muestras con más concentración atómica de Fe (FRC y FWA) es precisamente donde más Fe se logra disolver (menor porcentaje de Fe en partículas). Detrás de la pequeña componente ferromagnética sólo hay menos de un 0.4% de los átomos de Fe, excepto en FRC, con casi un 3%, lo que en principio la hace despreciable para cualquier consideración sucesiva.

Si la respuesta a altas temperaturas (comparada con la de transición al estado magnético vítreo) de los materiales estudiados es superparamagnética, entonces, podría exigirse que las curvas medidas a distintas temperaturas escalaran al representarlas frente a H/T , el argumento de la función de Langevin, lo que de hecho supone una de las pruebas más convencionales de comportamiento para un superparamagnético. La figura 5.30 ilustra el fallo de tal escalamiento en la aleación FWA efectuado con curvas medidas a $T = 220, 160$ y 100 K (recuérdese que el máximo en la susceptibilidad en esta muestra estaba en torno a 22 K). Sin embargo tal fracaso no es desalentador porque, además de no ser excesiva, la discrepancia con el escalamiento esperado en un superparamagnético ideal muestra una tendencia clara: una subida de la imanación, al enfriar, más allá del factor temperatura. Este efecto es interpretable en términos del desarrollo de correlaciones entre partículas ya a esas temperaturas cinco veces superiores a la de transición, de manera análoga a como ha sido detectado en vidrios de espín convencionales (ver sección 2.2.). En el resto de las muestras se observó un efecto

similar. El hecho de que la interacción entre las partículas vaya haciéndose notar al bajar la temperatura debería tener como consecuencia un peor ajuste de la curva $M(H)$ por la función de Langevin, ya que esta función describe el caso ideal de partículas aisladas. Eso es precisamente lo que ocurre, tal y como ilustra la gráfica insertada en la figura 5.30, cuyo eje de ordenadas expresa cuánto le falta al ajuste para ser perfecto utilizando el modelo de superparamagnetismo ideal de Langevin.

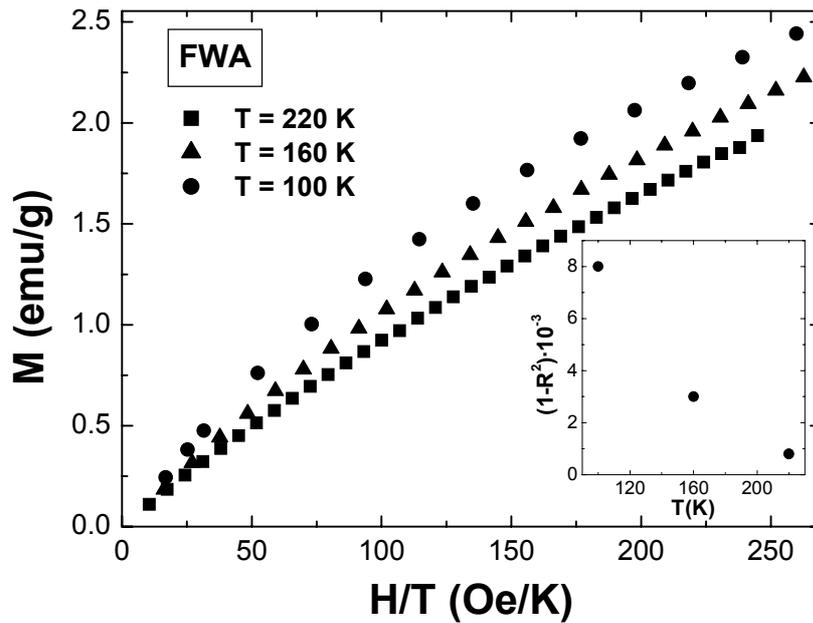


Figura 5.30.- Fracaso del escalamiento superparamagnético debido al desarrollo de correlaciones entre partículas. El eje de ordenadas de la figura insertada cuantifica cómo de malo es el ajuste de Langevin de las tres curvas mostradas, señalando el empeoramiento del ajuste al bajar la temperatura.

5.2.2. Microscopia electrónica de transmisión en $\text{Fe}_{30}\text{Al}_{49}\text{Cu}_{21}$ (FAC)

Antes de analizar las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM) en la muestra FAC, en la figura 5.31 se presenta una imagen a escalas mayores realizada en el microscopio electrónico de barrido (SEM). En ella puede comprobarse que los gránulos de polvo tienen un tamaño típico del orden de la micra. Medidas de composición efectuadas en varios de estos granos permiten afirmar que no hay inhomogeneidad composicional significativa en esta escala. El interés está, como apuntan todos los indicios presentados hasta ahora, en escalas de tamaño más pequeñas. Utilizando SEM, la única observación digna de mención es la evolución de los granos con pocas horas de molienda, que muestra como los granos de los materiales más dúctiles (Cu y Al en este caso) se convierten en microláminas en las que se insertan los granos fracturados de los elementos más quebradizos (Fe aquí); este tipo de cuestiones no es, sin embargo, objeto de especial interés en esta memoria, centrada en la dinámica magnética de las muestras obtenidas tras muchas horas de molienda.

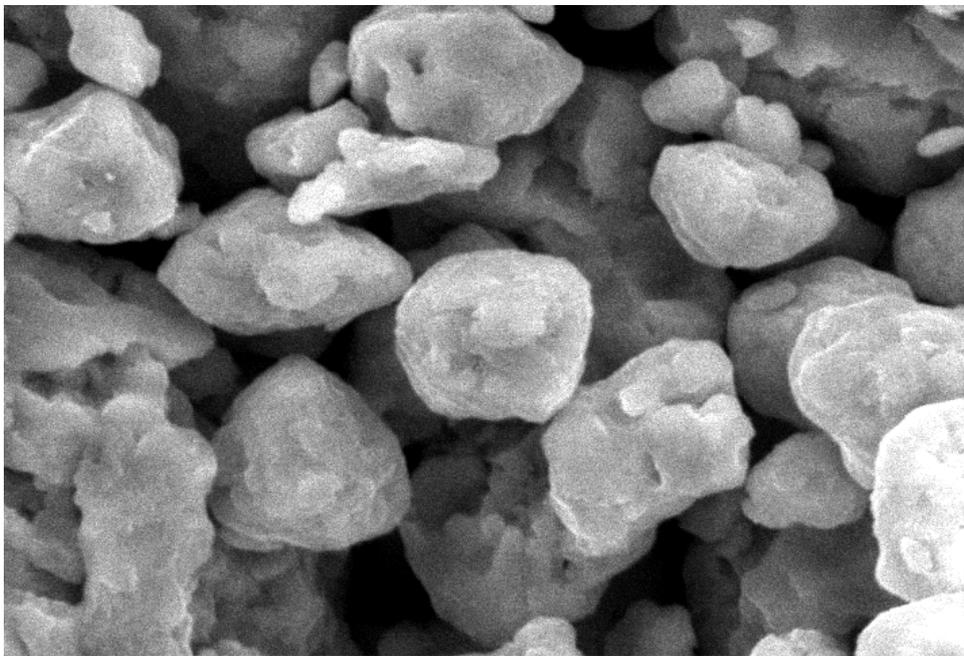


Figura 5.31.- Fotografía obtenida por SEM del aspecto de la muestra FAC (extensible a las demás). El grano de polvo en el centro de la imagen tiene dos micras de lado.

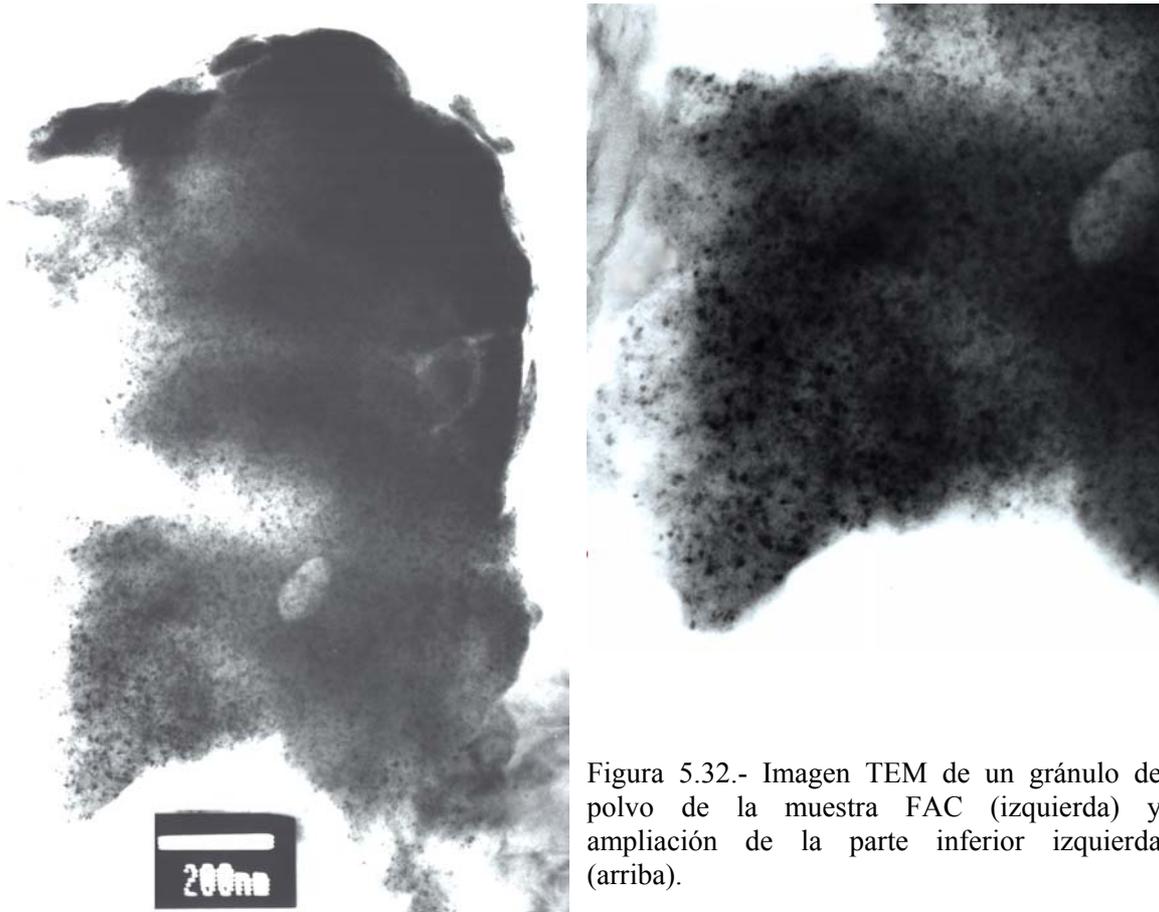


Figura 5.32.- Imagen TEM de un gránulo de polvo de la muestra FAC (izquierda) y ampliación de la parte inferior izquierda (arriba).

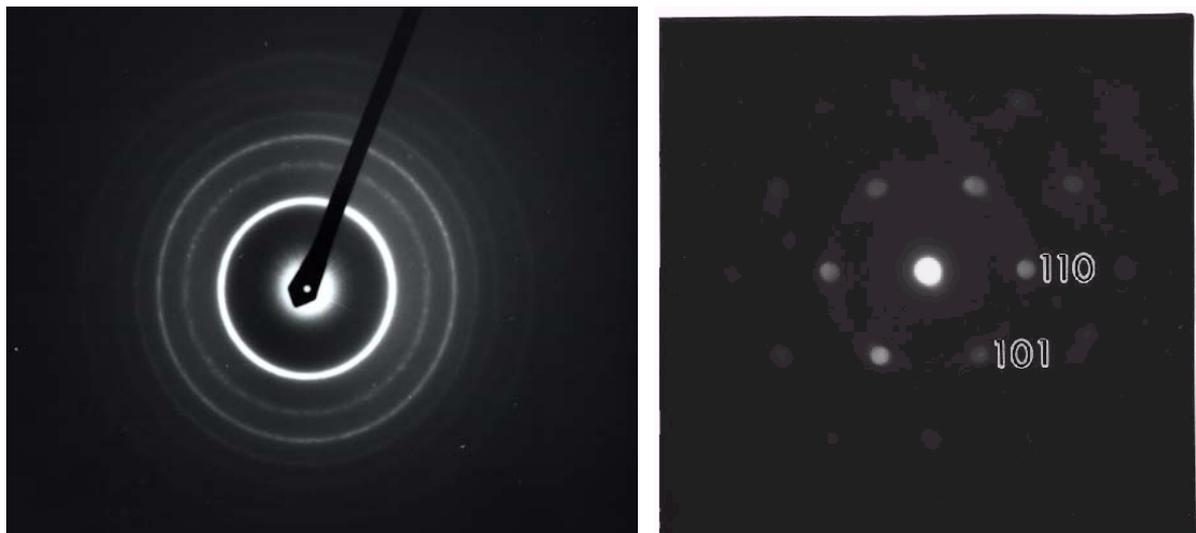


Figura 5.33.- Patrones de difracción de electrones en el área seleccionada en la foto de arriba a la izquierda (izquierda) y en uno sólo de los nanocristales (derecha).

La figura 5.32 es una micrografía TEM de uno de los gránulos de polvo de la figura 5.31. Se aprecia claramente la presencia de nanopartículas (las manchas oscuras) embutidas en una matriz más clara. En esta escala la distribución espacial de las partículas es aleatoria y muy homogénea. La figura 5.33 muestra los patrones de difracción obtenidos en el gránulo en cuestión (izquierda) y en uno sólo de las nanopartículas oscuras (derecha). El primero está formado por los anillos característicos de los materiales policristalinos, compuesto por muchos patrones como el de su derecha (éste con la orientación [111]) girados un ángulo arbitrario, que son fácilmente indexables como pertenecientes a una red cúbica b.c.c. con parámetro de red $a = 2.96 \text{ \AA}$, un 3.4% mayor que el parámetro de red del $\alpha\text{-Fe}$ puro. Este valor está en muy buen acuerdo con el obtenido del patrón de difracción de rayos X en la sección 4.2; como también lo están los tamaños de los nanocristales estimados por los dos métodos ($\sim 5 \text{ nm}$). Esto confirma, como se hacía sospechar en la sección 4.2, que la señal de difracción de rayos X procede sólo de la fase nanocristalina, que se superpone, y oscurece, al halo correspondiente a la matriz amorfa. Destacar por tanto la ineficacia de esta técnica para resolver este tipo de estructuras. Si el área seleccionada para la difracción de electrones era una región de la matriz se observaba un halo amorfo sin anillos concéntricos.

Los resultados de alta resolución que se comentan seguidamente confirman la estructura de nanocristales embutidos en una matriz amorfa. Es necesario advertir, sin embargo, que la calidad de las imágenes se verá irremediamente reducida en las copias de esta memoria impresas por métodos convencionales. Si los rasgos que ahora se comentan no fueran perceptibles, se aconseja examinar estas figuras directamente en la referencia 53. En la imagen 5.34(a) pueden apreciarse regiones con franjas cristalinas en una matriz desordenada. La transformada de Fourier de esta foto es el patrón de difracción de electrones (b). Las regiones nanocristalinas se aprecian más fácilmente tras filtrar el halo amorfo central de (b) y efectuar la transformada inversa de Fourier, lo que deja la figura (d). Si, análogamente, se filtra el anillo nanocristalino de (b) (de un espaciado de 2.04 \AA , correspondiente a la distancia entre los planos (110) de la estructura b.c.c. mencionada), y se aplica la transformada inversa de Fourier resulta la figura (c), que resalta la matriz amorfa.

La información recogida hasta aquí permite manejar dos alternativas para la composición de los nanocristales: a) una solución sólida de Fe-Al-Cu de concentración

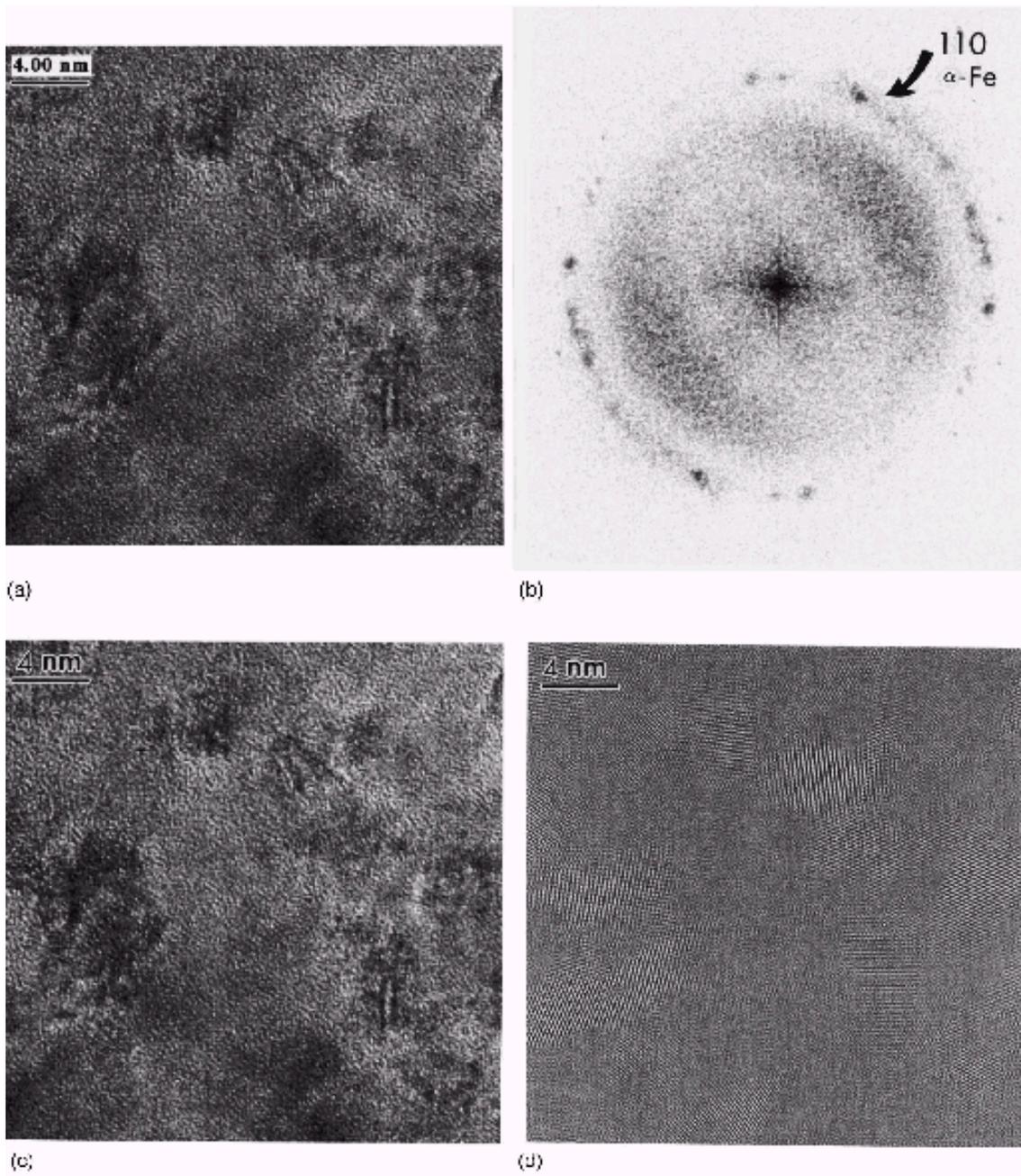


Figura 5.34.- (a) Imagen de microscopia de alta resolución mostrando franjas cristalinas separadas por regiones altamente desordenadas. (b) patrón correspondiente de difracción de electrones (transformada de Fourier de (a)). (c) Imagen de la región amorfa tras filtrar los anillos nanocristalinos –dejando sólo el halo amorfo central- y efectuar la antitransformada de Fourier. (d) Imagen filtrada de los nanocristales (tras filtrar el halo amorfo).

parecida a la de la matriz, o b) partículas ricas en Fe, ambas con una estructura b.c.c. La opción a) debe considerarse dado que tal es la fase que predice el diagrama de fases ternario Fe-Al-Cu (figura 4.1), a pesar de que la muestra haya sido fabricada por un método de no-equilibrio. Estimaciones teóricas usando la ley de Vegard (ver sección 4.2) hacen la opción b) más probable.

De otro lado, los análisis composicionales realizados por espectroscopia XEDS de rayos X dieron como resultado, tras medir en varios nanocristales, una concentración de Fe sólo ~3% at. superior al de la matriz amorfa. Sin embargo, estas medidas tienen en general un carácter semicuantitativo y no son lo suficientemente fiables para dirimir la cuestión. La razón radica en la imposibilidad práctica de preparar una muestra para el microscopio de menos de 10-20 nm, de manera que la región sondeada incluye una región importante de matriz amorfa alrededor del nanocristal objeto de la medida, y el resultado es un promedio que anula las posibles diferencias.

En definitiva, el presente estudio, ésta es su limitación principal, no es capaz de dilucidar con certeza la cuestión de si los nanocristales observados corresponden a las partículas magnéticas cuya existencia diagnosticamos en la sección 5.1. Métodos de alta resolución más específicos son necesarios para observar inhomogeneidad composicional en estas escalas en muestras en volumen [54]. La discusión comparada entre las cuatro muestras de la sección 5.4 arrojará más luz sobre el problema de la localización de las partículas magnéticas.

5.2.3. Tratamientos de recocido en $\text{Fe}_{61}\text{Re}_{30}\text{Cr}_9$

En el experimento que ocupa este apartado cuatro porciones distintas de la aleación FRC fueron sometidas a un tratamiento térmico de 10 horas a 300, 400, 500 y 600° C, respectivamente, en un horno tubular de alto vacío. La figura 5.35 se centra en el único pico del patrón de difracción de FRC (véase también la figura 4.11, el patrón de la muestra molida 480 horas), y su evolución con la temperatura del recocido. En la muestra de partida, FRC, el pico está centrado muy cerca de la reflexión principal del Re h.c.p. ($2\theta = 43.0^\circ$), apuntando a la presencia de nanocristales muy pequeños ricos en Re. Nótese, sin embargo, que este pico no es simétrico: la presencia de un ligero abultamiento insinuado alrededor de $2\theta = 44.5^\circ$ sugiere la posibilidad de una fase nanocrystalina de partículas ricas en Fe (el pico principal del $\alpha\text{-Fe}$ está en $2\theta = 44.7^\circ$). Conviene mencionar que este tipo de especulaciones basadas en patrones de difracción de muestras tan desordenadas puede conducir, tomadas por sí solas, a conclusiones erróneas, y han sido desaconsejadas alguna vez en la literatura [55]. La pista ofrecida por la asimetría del pico en FRC puede explotarse con experimentos de recocido como el aquí presentado: en la muestra calentada a 500° C la asimetría se hace más pronunciada, y en la calentada a 600° C toma ya la forma de un pico, lo que parece indicar la agregación de Fe desde la matriz supersaturada y apoya la hipótesis de la existencia de pequeños *clusters* de Fe que actúan como centros de nucleación en el material FRC.

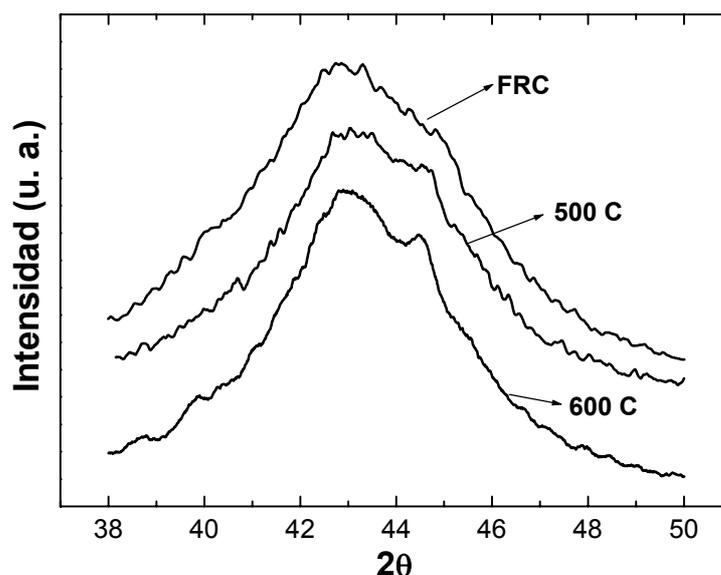


Figura 5.35.- Detalle de los patrones de difracción de rayos X de la muestra FRC, y de la misma tras tratamientos de recocido de 10 horas a $T = 500$ y 600°C .

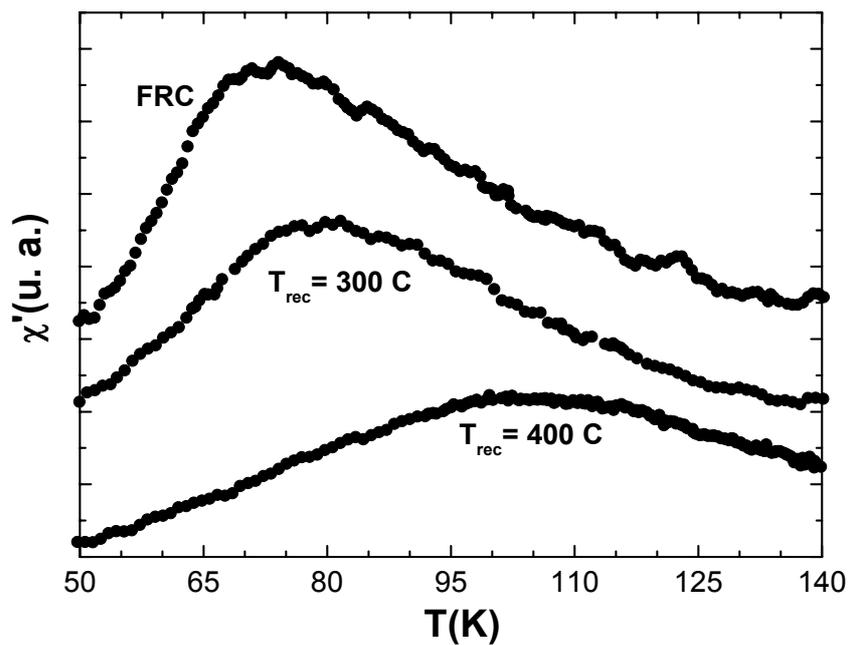


Figura 5.36.- Componente real de la susceptibilidad AC (medida a 100 Hz) del material de partida (FRC) y de los recocidos a 300 y 400° C.

El efecto del recocido a 300 y 400° C no produjo transformaciones apreciables en el difractograma de rayos X, sin embargo sí las tuvo en la susceptibilidad AC, mucho más sensible a variaciones en la estructura nanoscópica si éstas son tales que involucran alguna fase magnética. La figura 5.36, donde las curvas fueron multiplicadas por distintos factores para facilitar su comparación (la escala del eje de ordenadas no es importante en esta discusión), muestra el claro desplazamiento hacia temperaturas más altas del pico de $\chi'(T)$ –siempre con un $p \approx 0.01$ - al aumentar la temperatura de recocido. Este resultado apunta que la fase que se está “agregando” con los tratamientos térmicos, la fase cuyo crecimiento de grano ha sido detectado en los difractogramas de la figura 5.35, corresponde, efectivamente, a las partículas ricas en Fe responsables del comportamiento tipo vidrio de espín de la muestra FRC. Estas partículas son tan pequeñas –y, probablemente, desordenadas- en la muestra sin recocer que sólo se manifiestan a través de la leve asimetría del pico del Re h.c.p. en el patrón de difracción de rayos X. En las muestras recocidas a 300 y 400° C, las partículas crecen un poco, lo suficiente para afectar sensiblemente a la temperatura de *freezing*, pero no al difractograma. Para temperaturas mayores, el pico en $\chi'(T)$ va siendo oscurecido progresivamente por la señal ferromagnética de granos grandes (bloqueados desde altas temperaturas o hasta multidominio). El ensanchamiento del pico con la temperatura

puede interpretarse como consecuencia del aumento de la anchura de la distribución de tamaños de las partículas, y también de la mayor interacción dipolar entre ellas al aumentar su momento magnético. El segundo resultado, la relación entre el incremento de la interacción dipolar y el ensanchamiento del pico en $\chi'(T)$, fue obtenido por Mørup *et al.* en muestras prensadas de partículas de magnetita, que también mostraron dinámica colectiva [56]. Las curvas $\chi'(T)$ de la figura 5.36 son más ruidosas que las presentadas en la sección anterior porque fueron medidas con un susceptómetro casero acoplado a un criostato de ciclo cerrado y no con el magnetómetro SQUID.

5.2.4. Evolución de T_f con el tiempo de molienda en $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$

Éste es un experimento muy natural en la búsqueda del origen estructural del comportamiento tipo vidrio de espín estudiado, y fue realizado en la aleación de composición $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$ (que con 440 horas de molienda es la muestra que venimos llamando FAB). La figura 5.37 muestra el resultado, donde el primer punto corresponde al material molido 160 horas, el primero en el que se apreció un pico claro en $\chi'(T)$.

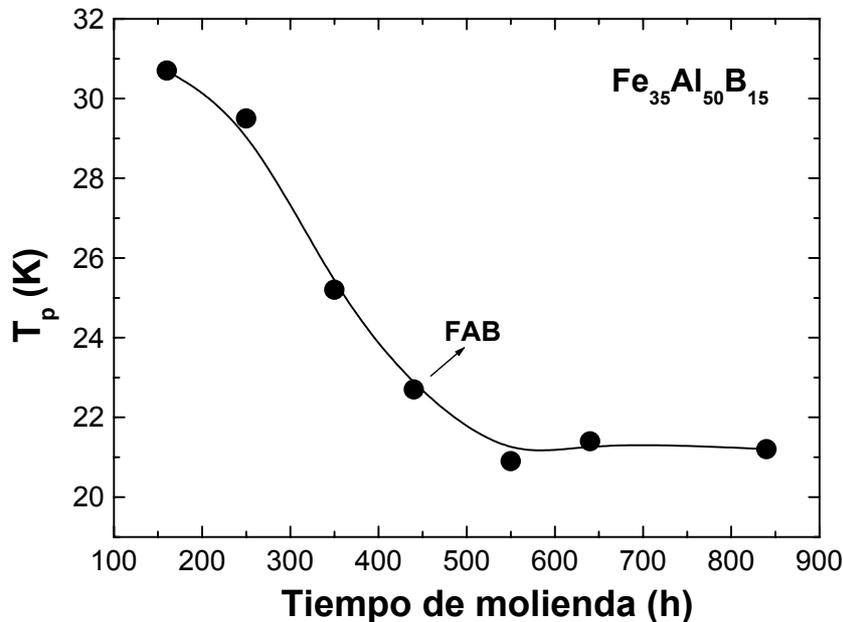


Figura 5.37.- Evolución del máximo de $\chi'(T, f=1 \text{ kHz})$ con el tiempo de molienda, desde su aparición a 160 horas hasta 840 horas, en la aleación $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$. La línea sólo es una guía visual.

Si el comportamiento magnético vítreo tuviese su origen en un escenario estructural parecido al de los vidrios canónicos (átomos de Fe posicionados aleatoriamente), sería de esperar un aumento de la temperatura de *freezing* con el tiempo de molienda, puesto que el proceso implicado, como vimos en la sección 4.2, es la disolución progresiva de los átomos de Fe, es decir, el aporte de momentos atómicos desde las regiones de Fe sin alear a la fase aleada y desordenada, con el consiguiente aumento de la densidad de momento magnéticos y por tanto de la temperatura de transición vítrea. En cambio, el mismo argumento sirve en el esquema de nanopartículas interaccionantes para dar una explicación natural a los resultados de la figura 5.37, que no es sino el argumento complementario al utilizado en el experimento de recocido: si los tratamientos térmicos producen el crecimiento de los pequeños núcleos o partículas ricos en Fe (agregación), la molienda provoca el refinamiento de los mismos, su dilución progresiva (segregación) hasta alcanzar cierto límite (prácticamente correspondiente al material FAB, molido 440 horas, con un “tamaño magnético” de unos 65 magnetones de Bohr). El estudio de los factores que determinan este límite, probablemente relacionado con parámetros técnicos de la molienda y otros de los elementos empleados en la aleación, constituye un interesante tema de investigación que abordaremos en un futuro próximo.

5.2.5 Estudio de espectroscopia de Mössbauer

El contexto planteado, la investigación de muestras con presunta granularidad magnética, es decir con dos fases con distinta concentración de Fe, es muy apropiado para un estudio de espectroscopia de Mössbauer. Tal estudio se llevó a cabo en las muestras FRC, FAB y, con más detalle, en FAC, con el que comienza este apartado. Del análisis de estos espectros y su dependencia con la temperatura se espera que, además de detectar la transición vítrea ya caracterizada en la sección 5.1, permita identificar la fase cuyos momentos experimentan tal “congelamiento” colectivo y estimar su proporción en la muestra. Esto es especialmente importante teniendo en cuenta que las dos fases del modelo que manejamos tienen el desorden necesario para producir el comportamiento de vidrio de espín observado: a) la matriz desordenada con átomos de Fe homogénea y aleatoriamente distribuidos en ella constituye una estructura similar a la de los vidrios de espín amorfos [13], y b) los macromomentos interaccionantes de nanopartículas ricas en Fe con orden interno pueden conducir a los comentados *superspin glasses* [12,37,40]. Una explicación de los fundamentos de la espectroscopia de Mössbauer, así como detalles sobre la preparación de las muestras y especificaciones sobre los paquetes de computación empleados para los ajustes, puede encontrarse en la sección 3.4 del capítulo experimental.

La figura 5.38 es el espectro de la muestra FAC medido a 77 K, ajustado por dos dobletes cuadrupolares. La asimetría del espectro, entre otras cosas, hace que un solo espectro sea insuficiente para ajustarlo (la asimetría queda de manifiesto por los distintos desplazamientos isoméricos $-IS-$ de los dos dobletes). Los parámetros del ajuste se incluyen en la figura. El valor del desplazamiento químico (IS) corresponde en ambos casos de manera aproximada al del ión Fe^{+3} . También se muestran los valores del desdoblamiento cuadrupolar (QS). Es importante, de cara a comparaciones posteriores, notar el porcentaje del área total de cada componente, proporcional al número de átomos en cada “fase” (o entorno magnético). Nótese que en la discusión que sigue el término “fase” puede nombrar tanto a un entorno magnético (cuando se hable de la “fase” correspondiente a cierta componente del espectro de Mössbauer) como a un estado magnético determinado (el sentido habitual). El espectro medido a temperatura ambiente no se muestra por ser prácticamente igual al de 77 K, incluyendo una relación de áreas de los dobletes muy parecida, siendo las únicas diferencias unos IS algo más pequeños (debido al usual desplazamiento térmico, *thermal shift*) y unas anchuras de

línea también ligeramente menores (alrededor de un 5%, debido a efectos de relajación paramagnética).

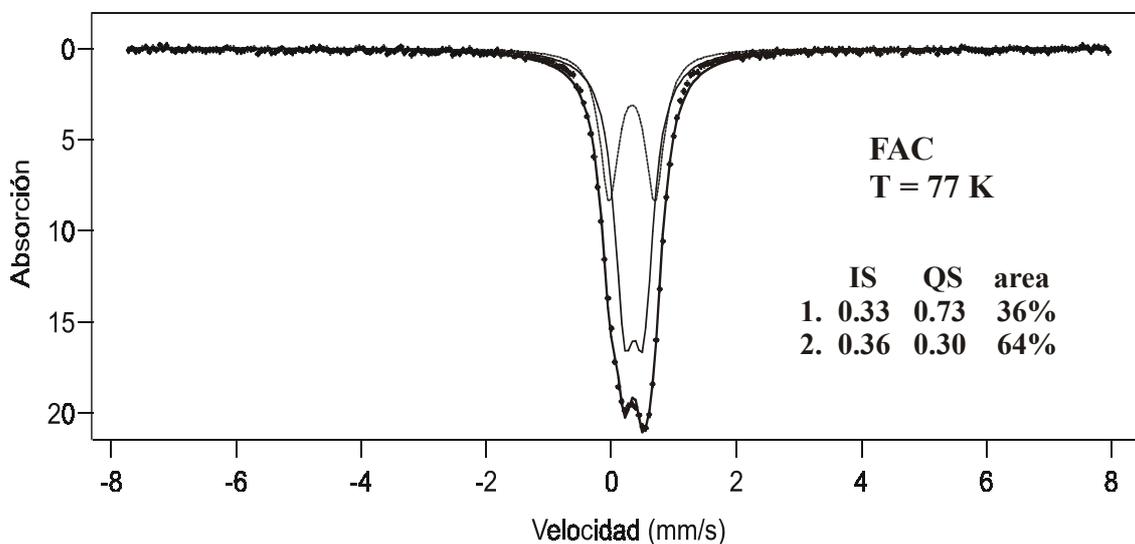


Figura 5.38.- Espectro de Mössbauer de FAC a 77 K ajustado con dos dobletes cuadrupolares caracterizados por los parámetros incluidos.

La figura 5.39 es una colección de espectros seleccionados en el intervalo de temperaturas entre 40 y 10 K. El espectro medido a 40 K se ajustó bien, de nuevo, con dos dobletes cuadrupolares de áreas relativas similares a las del espectro a 77 K y con $IS_1 = 0.36$ y $IS_2 = 0.39$ mm/s, y $QS_1 = 0.72$ y $QS_2 = 0.31$ mm/s, donde el subíndice “1” se refiere al doblete más pequeño. Este espectro, conocida la existencia –por ejemplo– del pico de susceptibilidad AC a $T_p \approx 30$ K, ya ofrece alguna información por sí solo: puesto que la temperatura de bloqueo de los sistemas superparamagnéticos estimada por espectroscopia de Mössbauer es sensiblemente mayor (véase la figura 2.3 y, sobre todo, la 2.18) que el máximo en la susceptibilidad, queda claro de la ausencia de componente magnética alguna en el espectro de 40 K (relativamente cercano a T_p) que no existe un proceso de bloqueo activado térmicamente en esta muestra. Tal componente magnética aparece en el espectro medido a 30 K, cuya base no puede ser ajustada satisfactoriamente usando dos dobletes.

Los seis espectros medidos a $T \leq 30$ K (30, 25, 20, 15, 10, y 4.2 K) fueron ajustados con un doblete cuadrupolar y una distribución de sextetes magnéticos (que otras veces llamaremos “distribución de campos hiperfinos” y abreviaremos “DCH”), involucrando un total de seis parámetros libres, entre ellos el área relativa del doblete y

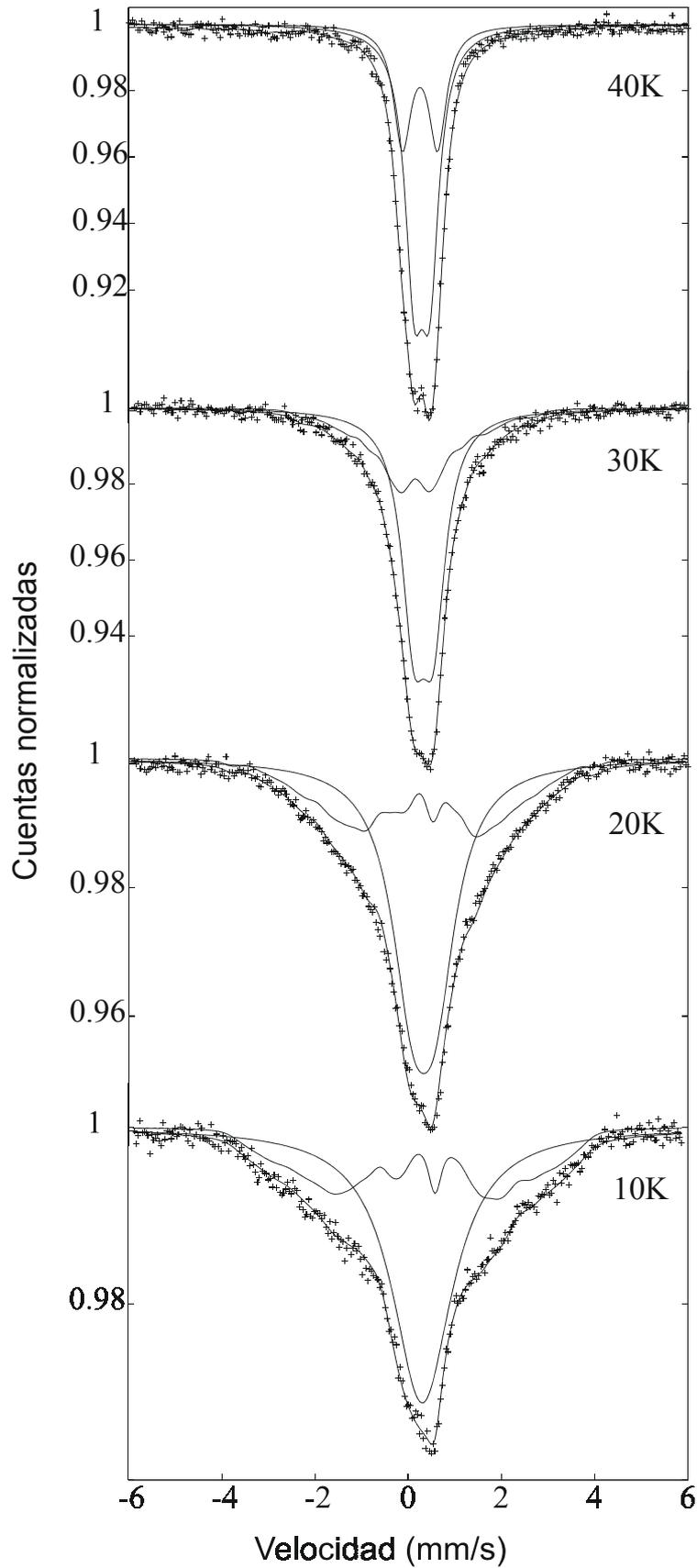


Figura 5.39.- Espectros de FAC a las temperaturas indicadas. El espectro a 40 K está ajustado con dos dobletes cuadrupolares, el resto con un doblete y una distribución de campos hiperfinos.

la DCH, y el desdoblamiento cuadrupolar del doblete. El espectro registrado a 4.2 K es el que resuelve más nítidamente la componente magnética, por lo que se le ha dedicado una figura aparte (figura 5.40). Centrándonos en este espectro, la práctica coincidencia entre el área relativa del doblete (66%) con el más grande de los dos dobletes con el que se ajustaron los espectros de alta temperatura ($T \geq 40$ K) justifica su identificación. Además, el desdoblamiento cuadrupolar del doblete del espectro a 4.2 K es muy similar al del doblete más intenso en los espectros de alta temperatura. Ocurre que tal desdoblamiento no está resuelto a 4.2 K debido a la gran anchura de línea, producto a su vez de una relajación paramagnética relativamente lenta (nótese el ensanchamiento progresivo del doblete en la figura 5.39, y como el desdoblamiento cuadrupolar deja de apreciarse ya en el espectro a 20 K).

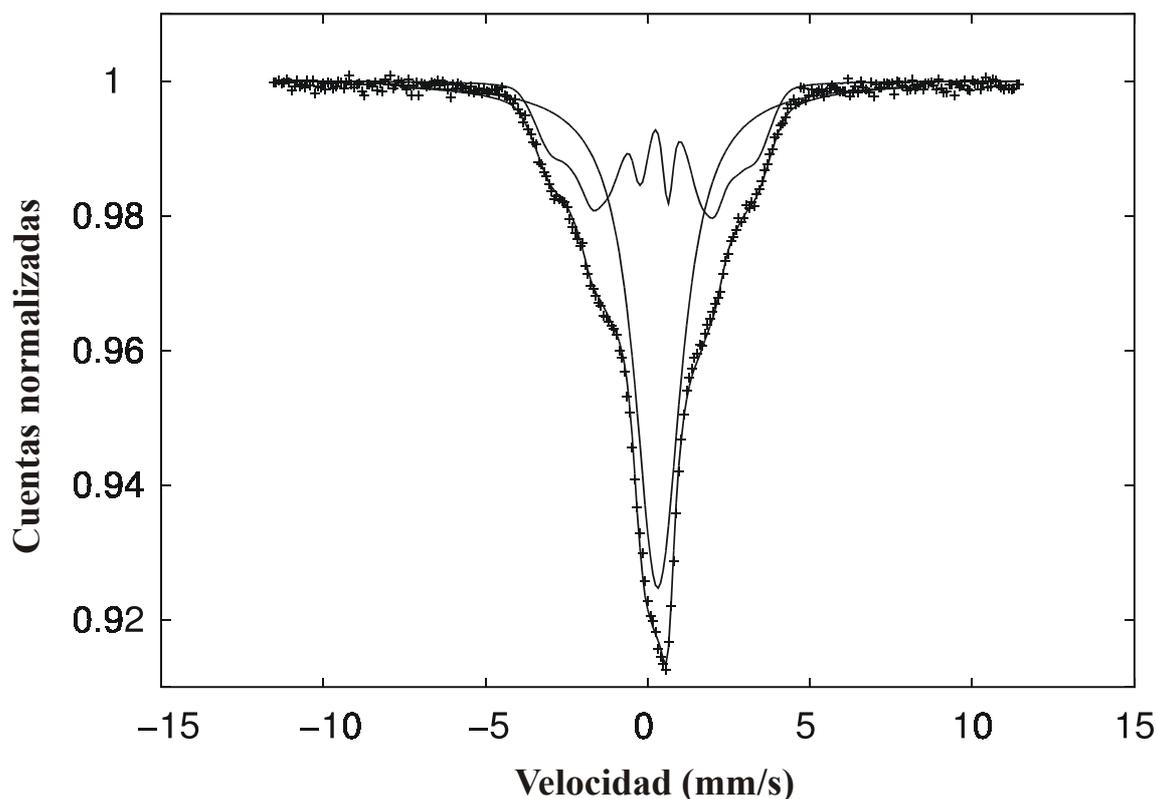


Figura 5.40.- Espectro de Mössbauer de FAC a 4.2 K y ajuste con una componente magnética (distribución de campos hiperfinos) y otra no magnética (doblete cuadrupolar con desdoblamiento no resuelto debido a la anchura de línea).

En consecuencia, está claro que el doblete menos intenso en los espectros de alta temperatura se transforma en la distribución de campos hiperfinos detectada a bajas temperaturas, y lo hace a una temperatura consistente con los otras manifestaciones de

la transición tipo vidrio de espín expuestas en la sección 5.1. El desdoblamiento del doblete en una distribución de sextetes se produce relativamente rápido (en términos de temperatura), como ocurre en transiciones de fase y en contraste con la lenta transformación de los sistemas superparamagnéticos (ver figura 2.3). La cuestión de la dependencia con la temperatura de la DCH será examinada en detalle más tarde. Debe incidirse aquí en que la fase que experimenta la transición es minoritaria: sólo contiene un $C_p^M = 34\%$ de los átomos de Fe de la muestra, lo que apoya la idea de que tal fase está constituida por partículas ferromagnéticas embutidas en una matriz paramagnética (que sigue siendo paramagnética al menos hasta 4.2 K). Recuérdese que el porcentaje de átomos de Fe en la “fase de partículas” estimado en el apartado 5.2.1 a partir del ajuste a la función de Langevin de las curvas de imanación era $C_p^L = 21\%$ (en la tabla 5.1 se la llamó “Fe-clusters”). Esta discrepancia tiene el signo esperado, incidiendo en la falta de realismo de la aproximación efectuada en la estimación de C_p^L por la que se asumía que el momento magnético de los átomos de Fe que forman las partículas es el del Fe puro, $\mu = 2.2 \mu_B$. Es natural que el Fe de las partículas, aunque mayoritario para poder proporcionar orden interno, no sea puro sino que esté parcialmente aleado con átomos de Al y Cu, de manera que su momento magnético quedaría reducido, tomando el valor C_p^M como verdadero, a $\mu = 1.4 \mu_B (2.2 \times 21/34)$. Esta idea se ve refrendada por el bajo valor del campo hiperfino medio de la DCH (ver figura 5.41), $CHM = 16.1$ Tesla, comparado con el valor del campo hiperfino del Fe puro (33 Tesla). La concentración de Fe de las partículas estimada por la ley de Vegard en la sección 4.2 (alrededor del 80%) también es consistente con esta descripción. En cuanto a su forma, la distribución de campos hiperfinos es muy ancha, como era de esperar teniendo en cuenta el probable desorden estructural interno de las partículas –de manera similar a los imanes amorfos [13]- y las variaciones locales en la intensidad de la interacción entre partículas.

Los espectros registrados a 10, 15 y 20 K fueron ajustados de la misma manera que el recién comentado a 4.2 K. En ellos, es muy significativo que el área relativa de las dos componentes resultó ser muy similar a la obtenida en el espectro a 4.2 K ($\pm 3\%$), lo que indica decididamente que la transformación observada es una transición de fase -donde lo que aumenta al enfriar por debajo de la temperatura de transición es el campo hiperfino medio, relacionado con el parámetro de orden- y no un bloqueo superparamagnético -donde el campo hiperfino es casi constante y lo que se aprecia al bajar la temperatura es un aumento del área de la componente bloqueada-. En los

espectros medidos a 25 K (no mostrado) y 30 K, dificultades de ajuste relacionadas con el bajo campo hiperfino (y por tanto una componente magnética mal resuelta frente al doblete central) obligaron a fijar el área relativa de las componentes (34% para la DCH), obteniéndose un buen ajuste con unas DCH con menor campo hiperfino, tal y como se esperaba. La consistencia de este arreglo fue comprobada aplicando este procedimiento alternativo de ajuste también en los otros espectros de bajas temperaturas, resultando aproximadamente los mismos valores para el resto de parámetros libres. En estos espectros, las distribuciones de campos hiperfinos tienen una anchura relativa (relativa al valor de su menor campo hiperfino medio) similar a la de la figura 5.41.

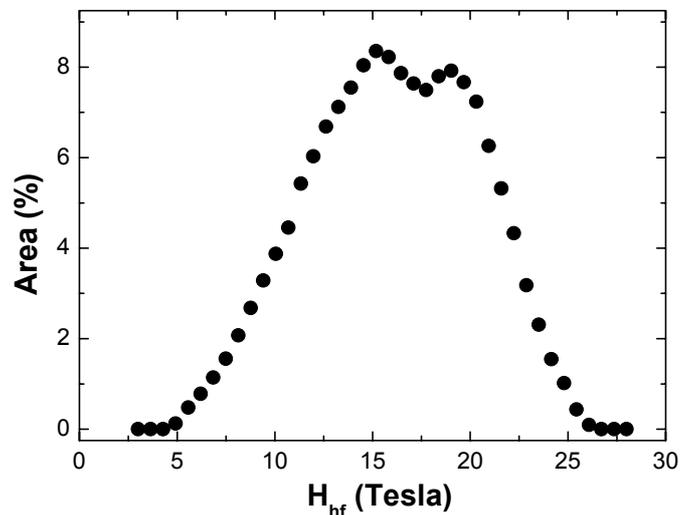


Figura 5.41.- Distribución de campos hiperfinos de la componente magnética obtenida en el ajuste del espectro de Mössbauer medido a 4.2 K en FAC.

En la figura 5.39 es evidente un incremento progresivo del campo hiperfino medio de la DCH al bajar la temperatura, desde el espectro a 30 K hasta el de 4.2 K (en la figura 5.40). La figura 5.42 ilustra explícitamente esta variación, que revela claramente la ocurrencia de una transición de fase alrededor de 35 K, puesto que es bien conocido que el campo hiperfino es proporcional al parámetro de orden (tanto en transiciones ferromagnéticas como de vidrios de espín [26, 57]). En contraste con estos resultados, el aumento del campo hiperfino al enfriar sistemas superparamagnéticos es como mucho del 15% (debido a las rápidas y pequeñas oscilaciones del momento en torno a la dirección fácil –estas oscilaciones se dan dentro del pozo de potencial de la figura 2.1, no confundir con las fluctuaciones superparamagnéticas-) [57]. El punto vacío en la figura 5.42 es la “temperatura de transición de Mössbauer”, $T_f^M = 37.7$ K,

obtenida de la extrapolación de la ley de ralentización crítica que se ajustó a los máximos de susceptibilidad AC $T_p(f)$ (ver figura 5.23) hasta la frecuencia característica de la espectroscopia de Mössbauer, la frecuencia de Larmor $f_L \approx 2 \cdot 10^8$ Hz (inversa del tiempo de medida de esta técnica). El gráfico insertado en la figura 5.42 ilustra este proceder. T_f^M es perfectamente consistente con el resto de los puntos de la gráfica; su valor es alrededor de un 25% mayor que los máximos de susceptibilidad AC ($T_p \approx 30$ K), cercano al $\sim 20\%$ observado sistemáticamente en vidrios de espín [26].

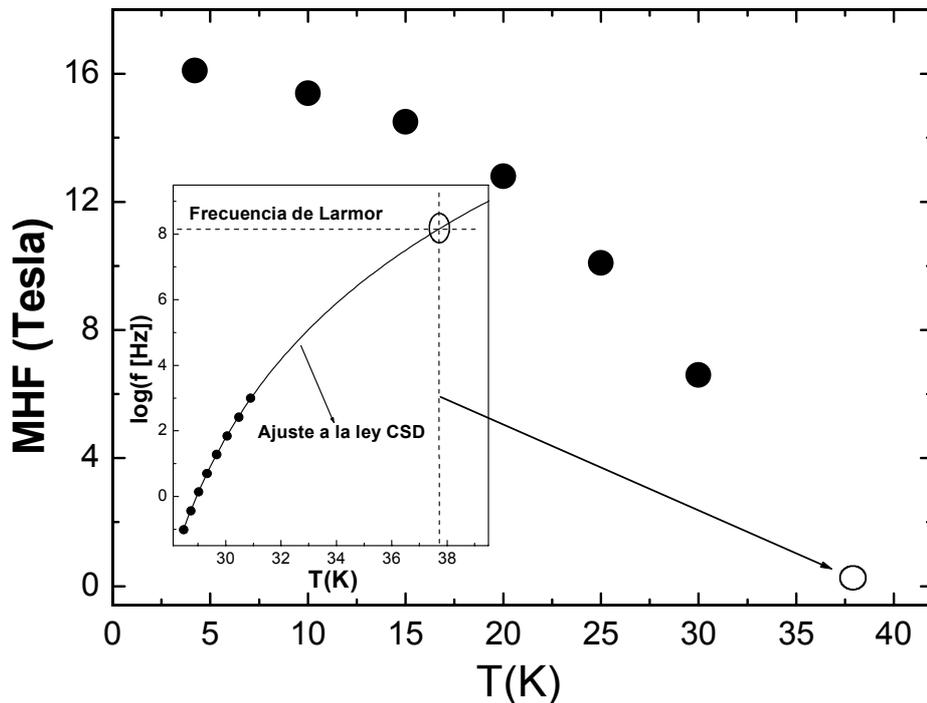


Figura 5.42.- Evolución con la temperatura del campo hiperfino medio de la distribución de sextetes.

Aunque el siguiente análisis es poco fiable debido a la escasez de puntos cerca de la transición, y el uso, en consecuencia, de puntos relativamente alejados de ella, mencionaremos sus resultados. Se trata del ajuste a la ley potencial estándar de campo medio: $MHF \propto (1-T/T_c)^\beta$, donde se escogió $T_c = T_f^M$ y se ajustaron los puntos con $T = 30, 25, 20$ y 15 K, para los cuales $\log MHF$ vs $\log(1-T/T_c)$ es aproximadamente una recta (con coeficiente de regresión $R = 0.996$). El resultado es $\beta = 0.74 \pm 0.05$, que está entre los valores $\beta = 0.5$ (encontrado en simulaciones de Monte Carlo del modelo de Edwards-Anderson, así como en vidrios de espín de corto alcance) y $\beta = 1$ (obtenido de la teoría de campo medio, en vidrios de espín RKKY y, más recientemente, en algunos

superspin glasses [40,58]). Consúltese el apartado 2.2.5 si se quieren más detalles de los dos paréntesis anteriores. En definitiva, el valor obtenido para el exponente crítico del parámetro de orden está entre los encontrados para vidrios de espín de corto y de largo alcance (incluidos los *superspin glasses*), aunque es probable que un análisis más cerca de la transición diera un valor mayor del exponente.

En resumen, la espectroscopia de Mössbauer descubre con claridad que en la muestra FAC existen dos entornos magnéticos diferentes, y que sólo el minoritario experimenta una transición de fase cerca de la temperatura de los picos de susceptibilidad AC o de la imanación ZFC. Es natural asociar este entorno magnético minoritario, tras comparar con las estimaciones efectuadas a partir de las curvas $M(H)$ de la sección 5.2.1, con las partículas ricas en Fe hacia las que apuntan el resto de experimentos presentados. Las partículas estarían embutidas en una matriz más pobre en Fe (entorno magnético mayoritario) y que permanece paramagnética al menos hasta 4.2 K.

Para las muestras FAB y FRC también se midieron espectros de Mössbauer, aunque ya solamente a temperatura ambiente y a 4.2 K para detectar si existe una transformación similar a la observada en FAC.

La figura 5.43 muestra estos dos espectros para la muestra FAB. El espectro medido a temperatura ambiente se ajusta de nuevo con dos dobletes cuadrupolares. En el espectro a 4.2 K, se concluye inmediatamente por simple inspección que no todos los momentos de los átomos de Fe se han “congelado”, es decir, el espectro no es sólo una distribución de sextetes. Únicamente una minoría de los átomos de Fe (21%) experimenta la transición. Ésto, que es evidente, es importante en cuanto que es inusual que un material que muestra toda la sintomología *spin glass* recogida en los apartados previos de esta sección, exhiba luego por espectroscopia de Mössbauer el ordenamiento magnético de sólo una fracción minoritaria de los espines. Es en este sentido en el que la denominación “*superspin glass*” cobra sentido frente a los más antiguos “*cluster glass*” o “mictomagnetismo”, puesto que en los materiales habitualmente descritos por estas expresiones la mayoría de los espines experimentan la transición de fase, a pesar de que la transición esté afectada por el desarrollo previo de correlaciones entre grupos o *clusters* de espines más o menos grandes. Es igualmente evidente que el espectro a 4.2 K no puede ser ajustado con dos dobletes: aunque no tan claramente como en la muestra anterior, la anomalía esencialmente simétrica de la base del espectro indica la presencia de una distribución de sextetes. El doblete menos intenso en el espectro de alta

temperatura, con un $QS = 0.93$ mm/s, tiene la misma área relativa que la distribución de sextetes del espectro a 4.2 K: 21% del área total. El doblete más intenso sólo se ensancha, debido a los habituales efectos de relajación paramagnética, al pasar de temperatura ambiente a 4.2 K, de manera que el desdoblamiento cuadrupolar (~ 0.48 mm/s) queda apenas resuelto a 4.2 K.

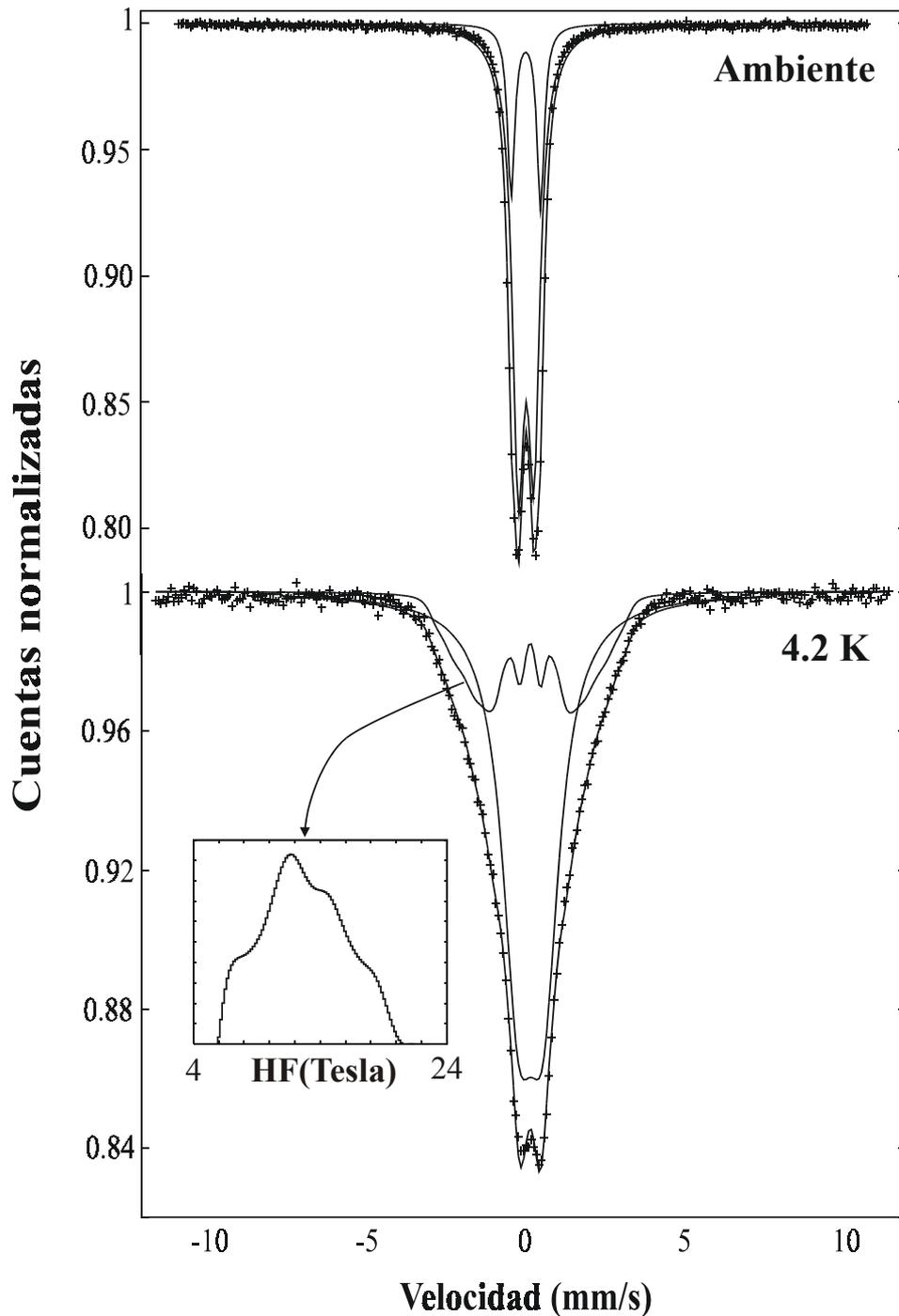


Figura 5.43.- Espectros de FAB medidos a temperatura ambiente y de helio líquido. El primero está ajustado con dos dobletes cuadrupolares, el menos intenso de los cuales se transforma a bajas temperaturas en una distribución de campos hiperfinos (gráfico insertado).

La fracción de átomos de Fe en la fase de partículas, el mencionado 21 % del área relativa de la distribución de sextetes, es algo superior al 16 % estimado a partir del ajuste de Langevin de la curva $M(H)$ (figura 5.28). Estos valores pueden conciliarse como se indicó más arriba para la muestra FAB, donde la discrepancia tenía el mismo signo, lo que conduce a un momento magnético de $\mu = 1.7 \mu_B$ para los átomos de Fe en las partículas. Esta reducción en el momento magnético efectivo de los átomos de Fe (resultante de su aleación parcial con Al y B) podría interpretarse alternativamente como indicador de desviaciones respecto al orden ferromagnético ideal (*canteo* de espines) debido al desorden interno en las partículas. El bajo valor del campo hiperfino medio de la distribución, $CHF = 12.7$ Tesla, y la gran anchura de la distribución apuntan en el mismo sentido: el de la pérdida de momento respecto al Fe puro y el desorden interno en las partículas.

Finalmente, la figura 5.44 contiene los espectros a 300 y 15 K de la muestra FRC, donde la situación es algo más compleja y la estadística de los espectros peor. Las ideas expuestas para FAB y, sobre todo, FAC pueden aplicarse a este otro material con sólo un par de particularidades. Primero, nótese que dos dobletes no bastan para ajustar el espectro medido a 300 K, así lo indican los dos pequeños picos –el primero de ellos es más bien un pequeño abultamiento- a la derecha del pico de absorción principal. Los tres dobletes están caracterizados por los siguientes desplazamientos isoméricos y desdoblamiento cuadrupolares: $IS_1 = -0.18$ mm/s y $QS_1 = 0.43$ mm/s (componente más intensa), $IS_2 = 0.77$ mm/s y $QS_2 = 1.97$ mm/s, y $IS_3 = 0.55$ mm/s y $QS_3 = 0.49$ mm/s. La componente “2” puede asignarse con toda seguridad, dado su gran desplazamiento químico, a la especie Fe^{2+} , probablemente el resultado de cierta oxidación residual en la superficie de los granos de polvo durante la molienda. El espectro a 75 K (no mostrado) es muy parecido al de 300 K, lo que -teniendo en cuenta que en FRC la temperatura de los máximos de susceptibilidad es $T_p \approx 60$ K- conduce a los mismos argumentos de ausencia de superparamagnetismo explicados en FAC a propósito de su espectro medido a 40 K. La aparición de un sextete de picos muy anchos en el espectro a 15 K indica la existencia de una fase magnética ordenada de gran desorden estructural y/o una distribución muy ancha de interacciones magnéticas (probablemente ambas, dados el método de fabricación y el patrón de difracción de rayos X de la muestra). Los dobletes “1” y “2” no experimentan cambios apreciables (como indican los corchetes de la figura, cuyo centro es IS y su extensión QS) aparte del habitual ensanchamiento de línea, lo que deja al tercer doblete como la componente que se ordena a bajas

temperaturas. El área de la componente magnética es aproximadamente un 9% del área total, en buen acuerdo con el 11% obtenido de la curva $M(H)$ –figura 5.29- para el porcentaje de átomos de Fe en la fase de partículas. Estas dos estimaciones coinciden dentro de sus márgenes de error, sobre todo porque el error en el análisis de Mössbauer es mayor, en esta ocasión, debido a la peor estadística de los datos y al estar implicada una tercera componente en los ajustes. Estos factores de error llevaron a simplificar el ajuste sustituyendo la distribución de sextetes por un sextete sencillo (cuya anchura de línea resultó, como era de esperar, muy grande y su campo hiperfino igual a 25.8 Tesla, siempre menor que el del Fe puro –33 Tesla-, pero mayor que el campo hiperfino medio de la componente magnética en FAC y FAB).

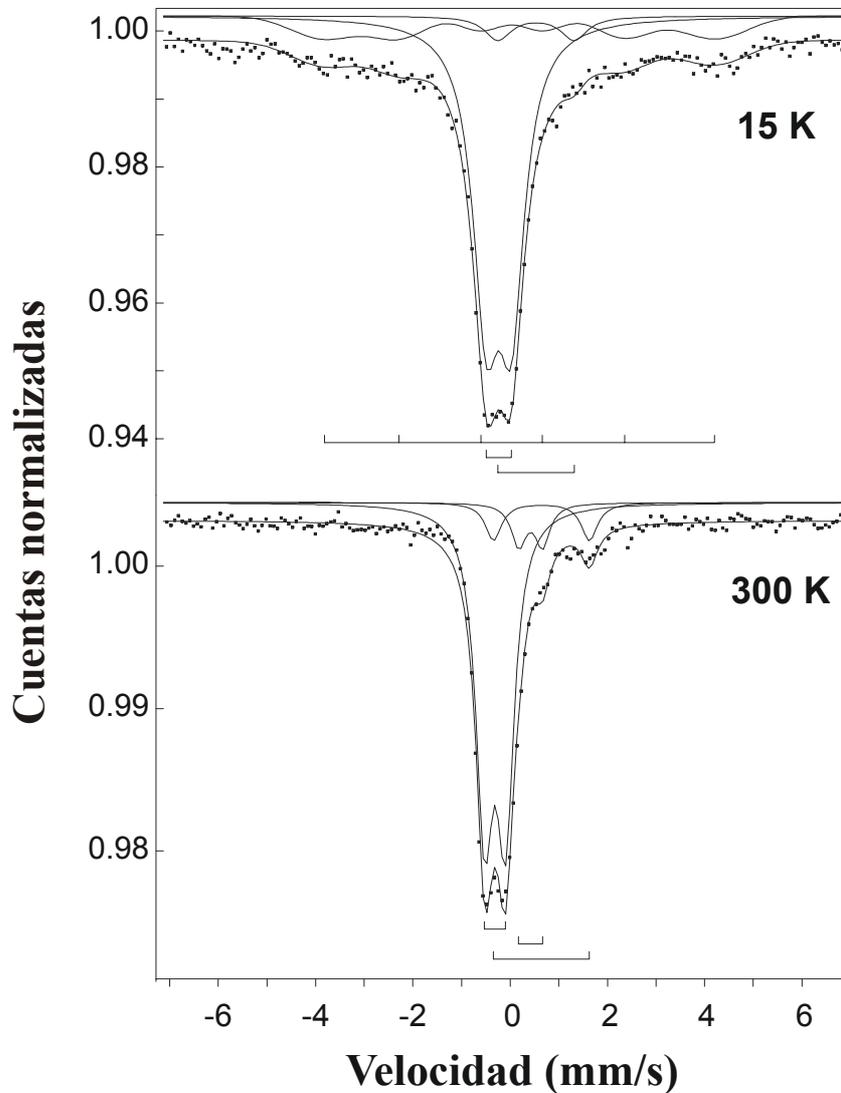


Figura 5.44.- Espectros de Mössbauer medidos en FRC a 300 y 15 K, ajustados por tres componentes. Los corchetes señalan la posición de los picos en cada uno de ellos: tres dobletes en el espectro a 300 K, uno de los cuales se transforma en un sextete de anchos picos en el espectro a 15 K.

5.2.6 Localización de las partículas magnéticas

Los resultados expuestos en los cuatro apartados anteriores (curvas de imanación a alto campo, microscopia de transmisión, evolución de la temperatura de *freezing* con el tiempo de molienda y con tratamientos térmicos, y espectroscopia de Mössbauer) apuntan todos en la dirección de la presencia de pequeñas nanopartículas, de diámetro en torno a 1 nm y momento magnético del orden de $100 \mu_B$, embutidas en una fase con menor concentración de Fe que conserva su carácter paramagnético al menos hasta 4 K.

Una vez asumida la existencia de estas partículas cabe preguntarse por su localización, en particular si están relacionadas con los nanocristales revelados por los anchos picos de difracción de rayos X (en los materiales FRC, FAC y FAB; en FWA el difractograma es completamente distinto –ver figura 4.13-, con muchos picos y relativamente estrechos, de manera que la discusión que sigue no procede). Hay razones que podrían inducir a pensar así:

- a) La escala del tamaño de los nanocristales –dado por la ley de Scherrer- coincide con la de las partículas –cuyo tamaño hemos estimado a partir de su momento magnético- (ver la tabla 5.3).
- b) La posición del pico principal, a menudo único, en los difractogramas de RX ($2\theta = 43.6^\circ$ en FAC y FAB, y $2\theta = 43.3^\circ$) no está lo suficientemente lejos de la reflexión principal del Fe-b.c.c. ($2\theta_{100} = 44.7^\circ$) como para disuadir de que los nanocristales de RX y las partículas magnéticas responsables del comportamiento tipo vidrio de espín no son la misma cosa. El aumento en el parámetro de red podría explicarse en términos de la inclusión de algunos átomos más grandes que el Fe –como Re y Al- en la red del Fe, o acudiendo a efectos del probable desorden interno.
- c) Y el que podría parecer un argumento más importante: la reducción en la temperatura del pico de susceptibilidad AC con el tiempo de molienda, ilustrada para el material del que se obtuvo la muestra FAB en la figura 5.37, progresa de la mano de la disminución del tamaño de los nanocristales (aumento de la anchura del pico de difracción de rayos X), como puede apreciarse en la figura 5.45, que añade a la figura 5.37 la dependencia de la anchura a media altura del pico principal con el tiempo de molienda.

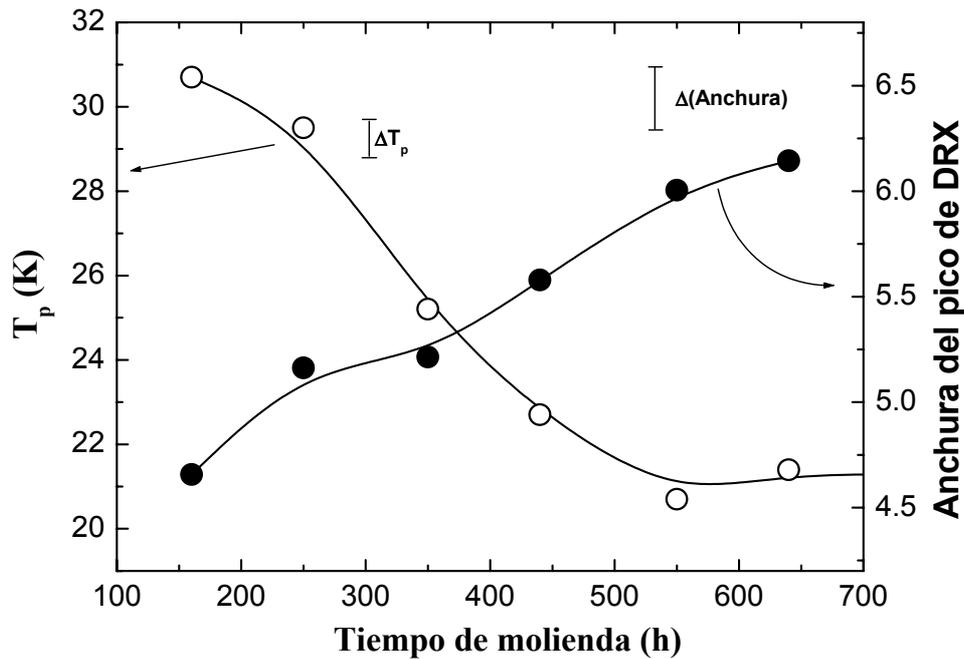
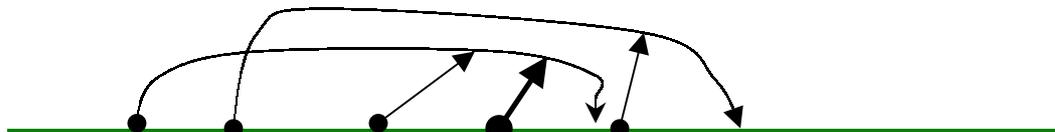


Figura 5.45.- Dependencia con el tiempo de molienda de la temperatura del pico en la susceptibilidad AC (medida a 1 kHz), y de la anchura del pico principal de los difractogramas de rayos X (en 2θ y a media altura) en el material $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$ (del que se obtuvo, a las 440 horas, la muestra FAB).

A esta manera de razonar puede oponerse este otro modelo: pueden existir nanocristales residuales de elementos o soluciones sólidas no magnéticas cuyas reflexiones principales estén cerca de la del Fe ($2\theta_{100} = 44.7^\circ$), como el Re ($2\theta_{101} = 43.0^\circ$) o la solución sólida Fe-Al-Cu con estructura α -Fe. El tamaño de estos residuos de cristalinidad embutidos en la fase amorfa mayoritaria bien podría ser tan pequeño como las regiones de Fe pobremente diluido (partículas magnéticas). Además es natural que la reducción del tamaño de grano cristalino y de las “inhomogeneidades composicionales”, la decristalización y la aleación, progresen juntos con el tiempo de molienda, sin que esto quiera decir que todos los restos nanocristalinos sean ricos en Fe (magnéticos), ni que tales nanoregiones magnéticas sean necesariamente cristalinas. Quedan así replicados los tres argumentos anteriores.

A favor de esta diferenciación general entre nanopartículas magnéticas y nanocristales se alinea el experimento de recocido en FRC expuesto en el apartado 5.2.3 (donde se demostró que el pico debe ascribirse a la reflexión más intensa del Re h.c.p., apareciendo el pico del Fe gradualmente debido a la agregación provocada por

los recocidos) y algunos argumentos que pueden extraerse de la comparación de las tres muestras. La tabla 5.3 contiene los datos relevantes para efectuar esta comparación.



	fpFe	μ (μ_B)	M_S (emu/g)	fFe _{mM}	μ_{at} (μ_B)	\varnothing_m (nm)	FWHM	\varnothing_S (nm)
FRC	0.36	174	9.0	0.09 *	2.2	1.2	5.3	1.6
FAC	0.39	105	17.6	0.34	1.4	1.2	2.1	4.1
FAB	0.56	65	19.4	0.21	1.7	1.0	5.6	1.5

Tabla 5.3. Colección de datos en FRC, FAC, FAB para discutir el tamaño y la localización de las nanopartículas magnéticas. Las columnas son, de izquierda a derecha, el porcentaje en peso de Fe, el momento magnético de la partícula, la saturación superparamagnética (obtenido, junto a μ , de las curvas $M(H)$ del apartado 5.2.1), la fracción de Fe “magnético” –esto es, formando partículas- obtenido por espectroscopia de Mössbauer, el diámetro de partícula asumiendo que está formada por Fe puro b.c.c. con momento μ_{at} , la anchura a media altura del pico principal (único en FRC y FAB) del difractograma de rayos X, y el diámetro del nanocrystal que se obtiene de ella con la fórmula de Scherrer. Las flechas indican las magnitudes involucradas en la estimación de μ_{at} y de \varnothing_m (las expresiones se encuentran en el texto).

Es importante notar que el dato de la fracción de átomos de Fe en la fase de partículas (fFe_{mM}) es un resultado directo del análisis de espectroscopia de Mössbauer, a diferencia del porcentaje que se obtuvo antes indirectamente (ver tabla 5.2, columna “fFe_c”) a partir de los ajustes de Langevin y la asunción del momento magnético del Fe *bulk*. El conocimiento de fFe_{mM} permite entonces el cálculo del momento atómico real de los átomos de Fe de las partículas, como ya se adelantó en el apartado de Mössbauer, simplemente con:

$$\mu_{at} (\mu_B) = 2.2 * fFe_c / fFe_{mM} = (2.2/220) \cdot (M_S / (fpFe \cdot fFe_{mM})),$$

donde la segunda ecuación sustituye el valor de fFe_c (ver sección 5.2.1). En la muestra FRC se obtuvo fFe_{mM} = 0.09 < fFe_c = 0.11, lo que conduce, absurdamente, a un momento atómico superior al del Fe puro. La diferencia es poca, y ya vimos que para este material diversas circunstancias experimentales daban una mayor incertidumbre al valor de fFe_{mM} (ver figura 5.44 y su discusión), en consecuencia se ha asumido que los átomos de Fe en las partículas de FRC tienen el momento del Fe puro: $\mu_{at} = 2.2 \mu_B$ (en realidad este valor varía entre 2.17 y 2.22 en el intervalo 0-300 K). Una vez calculado μ_{at} se puede estimar fácilmente el tamaño de la partícula a partir de su momento magnético μ :

$$\varnothing_m (\text{nm}) = 0.283 (\mu/\mu_{at})^{1/3},$$

donde se ha asumido una red b.c.c. con el parámetro de red del Fe ($a = 0.287$ nm).

A lo anterior puede objetarse que el momento reducido del Fe de las partículas (en las muestras FAC y FAB) se debe probablemente a la aleación con algunos átomos no magnéticos (Al, Cu, B), átomos que no han sido tenido en cuenta en la estimación del tamaño de las nanopartículas. Esta es una corrección menor por dos razones: el número de esos átomos no es grande (por ejemplo, alrededor de un 30% atómico de aluminio, o de boro, basta para eliminar el momento magnético del Fe en las aleaciones binarias Fe-Al y Fe-B), y la raíz cúbica de la ecuación de arriba “suaviza” mucho los incrementos en el número de átomos al pasar al diámetro de la partícula. Estimaciones basadas en diagramas de fase magnéticos de las aleaciones binarias relevantes conducen a aumentos del diámetro de las partículas de ~ 0.1 nm.

La tabla también incluye el diámetro \varnothing_s de los nanocristales que producen un pico de difracción de rayos X de anchura a media altura FWHM (calculado con la ley de Scherrer, ver sección 3.2.). De la comparación de los dos diámetros de la tabla 5.3 pueden realizarse un par de consideraciones de interés. Primero, el caso del FRC, para el que el experimento de recocido confirmó que el pico observado en rayos X no está relacionado con las partículas magnéticas sino con nanocristales de Re, ilustra cómo el parecido entre el diámetro \varnothing_m -obtenido de medidas magnéticas- y el diámetro \varnothing_s no debe precipitar la identificación de los nanocristales detectados por rayos X con las partículas magnéticas. Segundo, centrando ya la comparación en las otras dos muestras, el volumen de los nanocristales de FAC es $(4.1/1.5)^3 \approx 20$ veces más grande que el de FAB, sin embargo el volumen de sus partículas magnéticas no llega al doble. Esta diferencia de un orden de magnitud deja al material FAB, en donde los diámetros son más parecidos, como el mejor candidato para situar las partículas magnéticas en los nanocristales detectados por rayos X.

En definitiva, de toda la argumentación de este apartado sólo puede concluirse que en estos tres materiales de estructura muy parecida según sus difractogramas de rayos X (nanocristales en una matriz amorfa), las partículas magnéticas no deben ser asociadas *necesariamente* con los restos nanocristalinos, pudiendo deberse a una heterogeneidad composicional en la matriz amorfa que proporcionase pequeñas regiones ricas en Fe. El caso del cuarto material, FWA, es aclarador a este respecto, en cuanto que constituye un ejemplo en el que la aleación del Fe progresa más rápidamente que la pérdida de cristalinidad. Así, la muestra es microcristalina (picos relativamente

agudos en el difractograma de rayos X, ver figura 4.13), pero las partículas magnéticas tienen el mismo pequeñísimo diámetro que las otras muestras, $\varnothing_m \approx 1$ nm.

5.2.7 Sobre la naturaleza de la interacción entre partículas

La recapitulación de lo que llevamos de capítulo puede hacerse en pocas líneas: en la sección 5.1 se expuso el comportamiento tipo vidrio de espín de las muestras, y se diagnosticó, atendiendo a ciertos detalles de la dinámica magnética, que su origen podría estar en el bloqueo colectivo de partículas magnéticas *interaccionantes*; y en la sección 5.2 se probó la presencia de tales partículas con una variedad de técnicas y experimentos. El capítulo no podría acabar sin atender a la pregunta sobre la naturaleza de la interacción que da lugar a una dinámica colectiva a bajas temperatura.

Las dos únicas clases de interacción posible entre partículas magnéticas dispersas en una matriz metálica no magnética son la interacción dipolar clásica y, en principio, el canje oscilatorio RKKY, ambas de largo alcance ($\sim r^{-3}$). Decimos “en principio” porque ha sido teóricamente demostrado que el canje indirecto entre monodominios ferromagnéticos conserva su naturaleza oscilatoria independientemente del tamaño de éstos [59], pero esta predicción –hasta donde conocemos– no ha sido verificada experimentalmente. En la literatura sólo hay unos cuantos trabajos experimentales en los que se caracterice la dinámica magnética vítrea en aleaciones granulares de matriz metálica, todos recientes, y en ninguno de ellos se aclara si la interacción dominante entre las partículas es dipolar o RKKY [43,60,61]. En el campo teórico sí se ha examinado esta cuestión: Skomsky concluye de un cálculo con distribuciones continuas para los momentos magnéticos que la interacción dipolar tiende a suprimir el “efecto RKKY” para partículas mayores de 1 nm [62]; tres años antes Altbir *et al.* llegaron a prácticamente la misma conclusión en un cálculo discreto (sumando la interacción entre pares de momentos magnéticos atómicos de partículas distintas), enunciado esta vez como que “la interacción dipolar domina sobre la RKKY para partículas con más de 80 átomos (de Co)” [63].

La interacción dipolar clásica puede estimarse a partir del momento μ de las partículas y de la distancia media D entre ellas:

$$T_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\mu^2}{k_B D^3} .$$

Para calcular D se necesita la concentración en volumen C_v de las partículas, ya que puede demostrarse fácilmente que

$$D = \frac{d}{(6C_v / \pi)^{1/3}},$$

donde tomaremos el diámetro $d = \varnothing_m$, esto es, el diámetro de las partículas deducido a partir de medidas magnéticas (ver tabla 5.3). D es la distancia media entre los centros de dos partículas, de modo que de manera efectiva se está sustituyendo la distribución de momento magnético que es una partícula por un momento dipolar puntual situado en su centro; Altbir et al. demostraron que ésta es una buena aproximación en el cálculo de la interacción dipolar [63]. Sabiendo la fracción de átomos de Fe en la muestra, fatFe (composición atómica), y cuántos de ellos participan en la “fase de partículas” (o son “magnéticos”), fFe_{mM} (área de la componente magnética en los espectros de Mössbauer), C_v sería simplemente el producto de estas dos fracciones si se desprecian los átomos no magnéticos en las partículas y si se asume que el volumen de todos los átomos en la muestra es el mismo. La segunda aproximación puede mejorarse multiplicando por $V_{\text{Fe}}/V_m = (r_{\text{Fe}}/r_m)^3$, donde r es el radio atómico para número de coordinación 12 (en Amstrongs, 1.26 para el Fe, 1.28 para el Cu, 1.43 para el Al, 1.37 para el Re, 1.30 para el Cr, y 0.98 para el B), y r_m es el radio medio en cada material. En definitiva, $C_v = \text{fatFe} \cdot \text{fFe}_{\text{mM}} \cdot (V_{\text{Fe}}/V_m)$.

	FatFe	fFe _{mM}	∅ _m (nm)	V _{Fe} /V _m	C _v	D(nm)	μ(μ _B)	T _{dip} (K)	T _f (K)
FRC	0.61	0.09 *	1.2	0.91	6.3%	2.5	174	1.3	58
FAC	0.30	0.34	1.2	0.81	8.3%	2.2	105	0.6	25.9
FAB	0.35	0.21	1.0	0.91	6.7%	1.9	65	0.4	21.5

Tabla 5.4.- Tabla con los datos necesarios para calcular la temperatura de interacción dipolar T_{dip} según lo explicado en el texto. Esta temperatura es mucho menor que la temperatura de transición. El significado de las distintas magnitudes puede encontrarse en la tabla 5.3 o en el texto de arriba.

La tabla 5.4 muestra los valores C_v , D , T_{dip} obtenidos para cada una de las muestras, así como las magnitudes involucradas en su cálculo y la temperatura de transición T_f señalada por las medidas de susceptibilidad AC (ver tabla 5.1). La temperatura dipolar es del orden de 1 K. En numerosos estudios en sistemas ferrofluidos de partículas interaccionantes con transición a un estado magnético vítreo a T_f se ha observado que $T_f = bT_{\text{dip}}$, donde el parámetro b adquiere valores experimentales entre 1

y 2.5 [2,12,37,56,64,65]. En la referencia 66 se incluye una discusión que resume los valores encontrados teórica y experimentalmente para este parámetro. Incluso en la estimación teórica más desfavorable –y menos elaborada- para la afirmación que sigue ($b \approx 10$) [67], es evidente que la interacción dipolar clásica entre las partículas no es la interacción principal en ninguno de los materiales estudiados. En FWA no se dispone del dato $f\text{Fe}_{\text{mM}}$ (porcentaje de Fe “magnético” obtenido por espectroscopia de Mössbauer), pero no debe de ser muy superior al porcentaje estimado a partir del ajuste de Langevin de la curva, 16%, lo que deja una situación parecida a la de las otras tres muestras. En consecuencia, sólo queda apuntar a la interacción RKKY como principal responsable de la transición a un estado magnético vítreo en los materiales estudiados en esta memoria, los cuales constituirían los primeros *superspin glasses* de interacción RKKY encontrados hasta la fecha. Aunque esta aseveración está en razonable acuerdo con las predicciones teóricas [62,63], se sustenta sobre deducciones por reducción y estimaciones varias; una investigación más directa, modificando la conductividad de la matriz – y por tanto la interacción RKKY entre las partículas-, está en proyecto.

5.3. Discusión de otras interpretaciones

Aunque la interpretación adoptada en esta memoria para explicar el comportamiento tipo vidrio de espín de los cuatro materiales estudiados -partículas magnéticas interaccionantes- ha pasado varias pruebas de consistencia, conviene completar la discusión argumentando en contra de otras opciones que pudieran manejarse:

- a) Que la transición a $T_f \approx T_p$ no refleja el bloqueo de partículas superparamagnéticas ha sido enfatizado varias veces a lo largo de este capítulo. Enumeramos los argumentos principales a manera de resumen final: 1) la curva de imanación FC no sube monótonamente al bajar la temperatura, sino que alcanza una “meseta”; 2) T_p , el máximo de la componente real de la susceptibilidad AC, aumenta sólo ligeramente (en torno a un 2% por década) con la frecuencia del campo de excitación, 3) de hecho $T_p(f)$ sólo puede ser ajustada a la ley de Arrhenius con parámetros sin sentido físico; 4) la componente imaginaria, excepto en FRC, muestra una subida repentina cerca de T_p ; 5) la imanación “envejece” en el estado vítreo.

- b) Los resultados del estudio de espectroscopia de Mössbauer son esclarecedores (apartado 5.2.5), pero vistos por sí solos pueden llevar a la siguiente conjetura: el congelamiento colectivo observado no es de los macromomentos de las partículas, sino de los espines atómicos individuales dentro de esas partículas, que se encuentran en el porcentaje señalado por la componente magnética de los espectros a bajas temperaturas; es decir una transición de vidrio de espín convencional, pero sólo dentro de las partículas, que podrían entonces pensarse aisladas unas de otras. El argumento más claro en contra de esta hipótesis está en las curva de imanación $M(H)$ a altas temperaturas, ya que si la conjetura fuese cierta esta curva no reflejaría la presencia de “pequeños macromomentos”, sino que sería una simple recta paramagnética. Además, la contribución a la imanación sería del orden o menor que la de la matriz (ambas paramagnéticas), y hemos visto que si $M(H)$ es tratada como proveniente sólo de la fase de partículas magnéticas se

obtiene como resultado un porcentaje de átomos de Fe en consonancia con el que luego se extrae de la espectroscopia de Mössbauer.

- c) “Vidrio de espines superficiales”, lo que puede verse como un caso particular de b), al que pueden aplicarse los argumentos allí esgrimidos. En este caso, además, se dispone del gráfico insertado en la figura 5.10 para la muestra FAC, que ilustra la ausencia de cualquier desplazamiento significativo del ciclo de histéresis en el eje H tras enfriar hasta el estado magnético vítreo en campos elevados, lo cual, aunque no es exclusivo de ellos, constituye el rasgo más distintivo de los vidrios de espín “superficiales” (véase la discusión de la figura 5.10 en el apartado 5.1.2). En FRC también se realizó este experimento (medida del ciclo de histéresis tras enfriar en un campo alto) y se obtuvo la misma ausencia de este efecto, también llamado de “entrenamiento magnético” (*magnetic training*). Atendiendo a la estructura de las muestras, es natural que éste no sea el origen del comportamiento tipo vidrio de espín observado, puesto que la presencia de nanocristales es minoritaria en las muestras (excepto en FWA), de manera que el cociente “momento magnéticos atómicos en la superficie de nanocristales” / “átomos de volumen” es pequeña.
- d) Los materiales estudiados no son lo que habitualmente se entiende por un “*cluster glass*” (ver apartado 2.2.6). En estos sistemas, generalmente, existe una temperatura tipo Curie a la que se desarrolla un ordenamiento de corto alcance (*clusters*) y bajo la cual se espera un comportamiento tipo *spin glass* pero con una mayor densidad de espines (como consecuencia de la existencia de los *clusters*) [28]. La diferencia experimental más notable se encuentra en que en los *cluster glasses* la irreversibilidad FC-ZFC es mucho mayor que la observada en FRC, FAC, FAB, FWA y en los vidrios de espín, como ilustra la figura 5.46 para un *cluster glass* estudiado recientemente [28]. Las referencias 29, 30, 50 y 68 dan más ejemplos de *cluster glasses* investigados en los últimos años, e incluyen este tipo de irreversibilidad que señala la proximidad del límite de percolación y el inicio de orden espacial de largo alcance (ferromagnetismo casi siempre). En particular, Itoh *et al.* muestran el paso de una irreversibilidad tipo *spin glass* (con cola de Curie-Weiss a $T >$

T_f) a una tipo *cluster glass* (parecida a la de la figura 5.46) al aumentar la concentración de la especie magnética en ciertas perovskitas dopadas [50]. Maignan *et al.* destacan que la curva FC de los *cluster glasses* aumenta monótonamente al bajar la temperatura, en contraste con la meseta exhibida por los vidrios de espín; de otro lado, por completitud, estos autores comentan que el hecho de que la irreversibilidad FC-ZFC en los *cluster glass* empiece inmediatamente por debajo de la transición los distingue de los vidrios reentrantes (ver sección 2.2.6). Además, si las muestras estudiadas en esta tesis fuesen *cluster glasses* entonces los espectros de Mössbauer medidos a temperaturas bien por debajo de la transición deberían haber mostrado sólo componentes magnéticas (una distribución de sextetes, por ejemplo), y no la suma observada de componentes magnéticas y no magnéticas. En los *cluster glass*, los picos de susceptibilidad AC son más anchos que en los *spin glasses*, y no hay subida abrupta en $\chi''(T)$ [30,69] Finalmente, un par de detalles experimentales encontrados a menudo en el estado *cluster glass* y no en nuestras muestras o en los vidrios de espín: i) un desplazamiento de la histéresis similar al comentado para los “vidrios de espín superficiales” [26], y ii) la presencia de dos picos en $\chi''(f)$ –a temperatura constante por debajo de la transición- [28, 30, 70].

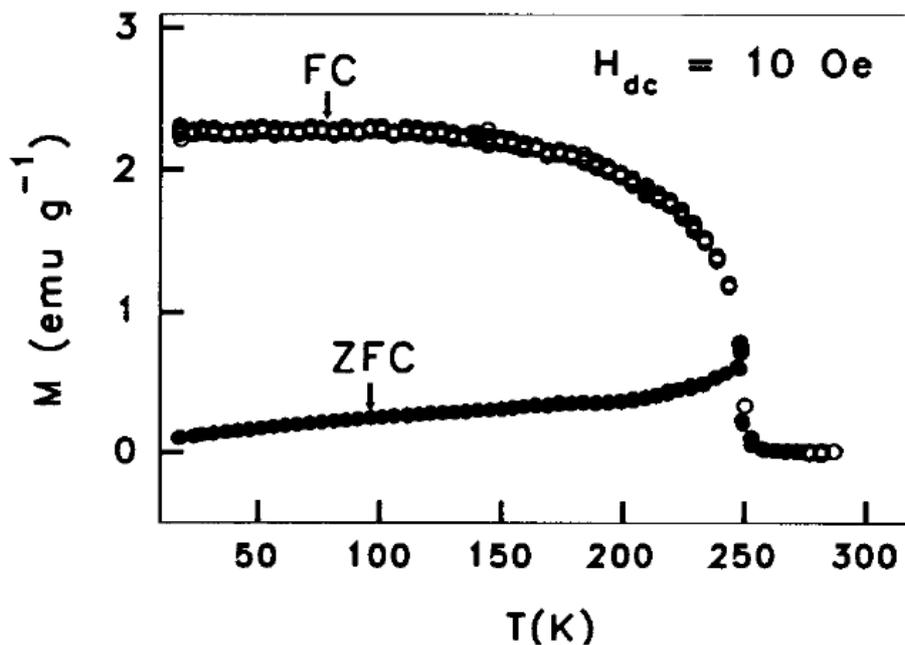


Figura 5.46.- Curvas FC y ZFC en el *cluster glass* $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ [28].

- e) Finalmente, hay que recordar que los materiales estudiados aquí no son vidrios de espín. A pesar de su destacable cercanía fenomenológica a los *spin glasses*, algunos aspectos de la dinámica magnética fueron señalados en la sección 5.1 como indicativos de la presencia de partículas magnéticas por comparación con la literatura de *superspin glasses* dipolares (exponentes $z\nu$ relativamente altos –excepto en FAB-, parámetros p y de Vogel-Fulcher también algo más altos, pequeña irreversibilidad FC-ZFC por encima de la transición –en FRC y FAC-, etc.). En varios apartados de la sección 5.2 se demostró la existencia de estas partículas y el estudio de Mössbauer las apuntó como responsables del comportamiento *spin glass*.

En definitiva, estos argumentos vienen a reafirmar el nombre “*superspin glass*” o vidrio de partículas magnéticas para nombrar la fase que tiene lugar a bajas temperaturas en las muestras estudiadas, en analogía a las encontradas en sistemas ferrofluidos de partículas interaccionantes, pero con la particularidad estudiada en el apartado 5.2.7 de que la interacción entre las partículas es probablemente de tipo RKKY y no dipolar clásica. Las pocas diferencias entre los *superspin glasses* dipolares y los expuestos en esta memoria –por ejemplo la subida repentina de $\chi''(T)$ en FAC, FAB y FWA- pueden atribuirse a la probablemente distinta naturaleza de la interacción, aunque por lo demás, como ya se expuso en la sección 5.3, tanto la interacción dipolar como la RKKY conducen a un escenario de frustración magnética de propiedades muy similares.

Referencias

1. T. Bitoh, K. Ohba, M. Takamatsu, T. Shirane, and S. Chikazawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **64**, 1305 (1995).
2. H. Mamiya, I. Nakatani, and T. Furubayashi, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 177 (1998).
3. X. Batlle, M. García del Muro, and A. Labarta, *Phys. Rev. B* **55**, 6440 (1997).
4. M. F. Hansen and S. MØrup, *J. Magn. Magn. Mat.* **203**, 214 (1999).
5. J. R. L. de Almeida y D. J. Thouless, *J. Phys. A* **11**, 983 (1978).
6. M. Gabay y G. Toulouse, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 201 (1981).
7. L. E. Wenger y J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B* **29**, 4156 (1984).
8. R. H. Victora, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 457 (1989).
9. W. Luo, S. R. Ángel, T. F. Rosenbaum, y R. E. Rosensweig, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2721 (1991); S. Gider, D. D. Awschalom, T. Douglas, K. Wong, S. Mann, y G. Cain, *J. Appl. Phys.* **79**, 5324 (1996).
10. J. Tejada, X. X. Zhang, E. del Barco, y E. M. Chudnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1754 (1997); J. R. Friedman, U. Voskoboynik, J. Li, M. Gunner, y M. P. Sarachik, *Phys. Rev. B* **56**, 10793 (1997).
11. R. Sappey, E. Vincent, N. Hadacek, F. Chaput, J. P. Boilot, y D. Zins, *Phys. Rev. B* **56**, 14551 (1997).
12. T. Jonsson, P. Nordblad, y P. Svedlindh, *Phys. Rev. B* **57**, 497 (1998).
13. K. Moorjani y J. M. D. Coey, *Magnetic Glasses* (Elsevier, Amsterdam, 1984).
14. A. Hernando, E. Navarro, M. Multigner, A. R. Yavari, D. Fiorani, M. Rosenberg, G. Filati, y R. Caciuffo, *Phys. Rev. B* **58**, 5141 (1998); A. Hernando, E. Navarro, A. R. Yavari, D. Fiorani y M. Rosenberg, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 223 (1999).
15. R. H. Kodama, A. E. Berkowitz, E. J. McNiff, y S. Foner, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996); A. E. Berkowitz, R. H. Kodama, S. A. Makhlof, F. T. Parker, F. E. Spada, E. J. McNiff Jr., S. Foner, *J. Magn. Magn. Mater.* **196-197**, 591 (1999).
16. B. Martínez, X. Obradors, Ll. Balcells, A. Rouanet, y C. Monty, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 181 (1998).
17. ver, por ejemplo, B. Dieny, V. S. Speriosu, S. S. P. Parkin, B. A. Gurney, D. R. Wilhoit, y D. Mauri, *Phys. Rev. B* **43**, 1297 (1991).
18. <http://www.stoner.leeds.ac.uk/research/spinv.htm>

19. G. A. Held, G. Grinstein, H. Doyle, S. Sun, y C. B. Murray, *Phys. Rev. B* **64**, 012408 (2001).
20. J. J. Prejean y M. J. Joliclerc, *J. Phys. (Paris)* **41**, 427 (1980).
21. P. Monod, J. J. Prejean, y B. Tissier, *J. Appl. Phys.* **50**, 7324 (1979).
22. A. Arrott, *Phys. Rev.* **10**, 108 (1957).
23. H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon Press, Oxford, 1971).
24. A. Aharony and E. Pytte, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1583 (1980).
25. S. von Molnar, T. R. McGuire, y R. J. Gambino, *J. Appl. Phys.* **53**, 7666 (1982); S. von Molnar *et al.*, *ibid.* **53**, 2350 (1982).
26. J. A. Mydosh, in *Spin Glasses: An Experimental Introduction* (Taylor&Francis, London, 1993).
27. K. H. Fischer and J. A. Hertz, *Spin Glasses* (Cambridge, New York, 1992).
28. S. Mukherjee, R. Ranganathan, P. S. Anilkumar y P. A. Joy, *Phys. Rev. B* **54**, 9267 (1996).
29. D. A. Pejakovic, J. L. Manson, J. S. Miller, y A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1994 (2000).
30. M. Koyano, M. Suezawa, H. Watanabe, y M. Inoue, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1114 (1994).
31. J. L. Tholence, *Solid State Commun.* **35**, 113 (1980); *Physica B* **126**, 157 (1984).
32. H. V. Löhneysen, J. L. Tholence, y R. Tounier, *J. Phys. Coll.* **39**, 922 (1978).
33. D. Fiorani, J. Tholence, J. L. Dormann, *J. Phys. C* **19**, 5495 (1986).
34. P. Nordblad and P. Svedlindh, en *Spin Glasses and Random Fields*, ed. por A. P. Young (World Scientific, Singapur, 1998).
35. N. Bontemps, J. Rajchenbach, R. V. Chamberlin, y R. Orbach, *J. Magn. Magn. Mater.* **54-57**, 1 (1986).
36. A. T. Ogielski, *Phys. Rev. B* **32**, 7384 (1985).
37. C. Djurberg, P. Svedlindh, P. Nordblad, M. F. Hansen, F. Bødker, and S. MØrup, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5154 (1997).
38. D. Fiorani, J. Tholence, y J. L. Dormann, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **19**, 5495 (1986).
39. J. L. Dormann, D. Fiorani, R. Cherkaoui, E. Tronc, F. Lucari, F. D´Orazio, L. Spinu, M. Nogués, H. Kachkachi, y J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **203**, 23 (1999).

40. W. Kleemann, O. Petravic, CH. Binek., G. N. Kakazei, YU. G. Pogorelov, J. B. Sousa, S. Cardoso and P. P. Freitas, *Phys. Rev. B* **63**, 134423 (2001).
41. G. M. Genkin and M. V. Sapozhnikov, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 794 (1994).
42. D. Fiorani, A. M. Testa, E. Agostinelli, P. Imperatori, R. Caciuffo, D. Rinaldi, P. Tiberto, F. Vinai, y P. Allia, *J. Magn. Magn. Mater.* **123-132**, 202 (1999).
43. B. Idzikowski, U. K. Rössler, D. Eckert, K. Nenkov, y K. -H. Müller, *Europhys. Lett.* **45**, 714 (1999).
44. M. Oseroff, M. Mesa, M. Tovar, and R. Arce, *J. Appl. Phys.* **53**, 2208 (1982).
45. K. Binder y A. P. Young, *Rev. Mod. Phys.* **58**, 801 (1986).
46. C. N. Guy, *J. Phys. F* **7**, 1505 (1977).
47. T. Jonsson, J. Mattsson, C. Djurberg, F. A. Khan, P. Nordblad, y P. Svedlindh, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4138 (1995).
48. P. Jönsson, M. F. Hansen, y P. Nordblad, *Phys. Rev. B* **61**, 1261 (2000). Contiene una explicación de los distintos regímenes temporales de relajación dentro del esquema de la teoría “droplet”.
49. J. L. Dormann, R. Cherkaoui, L. Spinu, M. Nogués, F. Lucari, F. D’Orazio, D. Fiorani, A. Garcia, E. Tronc, y J. P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **187**, L139 (1998).
50. M. Itoh, I. Natori, S. Kubota, y K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 1486 (1994).
51. Esta cuestión puede comprobarse en cualquiera de las gráficas de paramagnéticos iónicos habitualmente incluidas en textos generales de magnetismo e incluso de física de estado sólido, por ejemplo: J. Crangle, *Solid State Magnetism* (Hodder & Stoughton, Londres, 1991).
52. M. B. Stearns, Y. Cheng, *J. Appl. Phys.* **75**, 6894 (1994).
53. J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, R. Sáez Puche, A. Gómez-Herrero, and L. C. Otero-Díaz, *Phys. Rev B* **60**, 12918 (1999).
54. L. H. Lewis, M. J. Kramer, K. W. Dennis, R. W. McCallum, *J. Appl. Phys.* **87**, 4735 (2000); comunicaciones privadas con M. J. Kramer.
55. G. Le Caër, P. Delcroix, T. D. Shen, B. Malaman, *Phys. Rev. B* **54**, 12775 (1996).
56. S. Mørup, F. Bødker, P. V. Hendriksen, and S. Linderorth, *Phys. Rev. B* **52**, 287 (1995).
57. S. Mørup, *J. Magn. Magn. Mater.* **37**, 39 (1983).
58. T. Jonsson, P. Svedlindh y M. F Hansen, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3976 (1998).
59. G. M. Genkin y M. V. Sapozhnikov, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 794 (1994).

60. D. H. Ucko, Q. A. Pankhurst, L. Fernández Barquín, J. Rodríguez Fernández, y S. F. J. Fox, *Phys. Rev. B* **64**, 104433 (2001).
61. C. Djurberg, T. Jonsson, P. Svedlindh, P. Nordblad, J. Z. Jiang, S. MØrup, H. Sang, S. Y. Zhang, y Y. W. Du, in *Magnetic Hysteresis in Novel Magnetic Materials*, edited by G. C. Hadjipanajis (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1996).
62. R. Skomski, *Europhys. Lett.* **48**, 455 (1999).
63. D. Altbir, J. D'Albuquerque e Castro, P. Vargas, *Phys. Rev. B* **54** R6823 (1996).
64. J. Zhang, C. Boyd, W. Luo, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 390 (1996).
65. H. Mamiya e I. Nakatani, *J. Appl. Phys.* **81**, 4733 (1997).
66. M. F. Hansen and S. MØrup, *J. Magn. Magn. Mat.* **184**, 262 (1998).
67. S. MØrup, *Europhys. Lett.* **28**, 671 (1994).
68. A. Maignan, C. Martin, F. Damay, B. Raveau, y J. Hejmanek, *Phys. Rev. B* **58**, 2758 (1998).
69. A. Banerjee y A. K. Majumdar, *Phys. Rev. B* **46**, 8958 (1992).
70. L. E. Wegner, *Proceedings of the Heidelberg Colloquium on Spin-Glasses*, Lecture Notes in Physics, Vol. 192 (Springer, Berlín, 1983), p. 60.

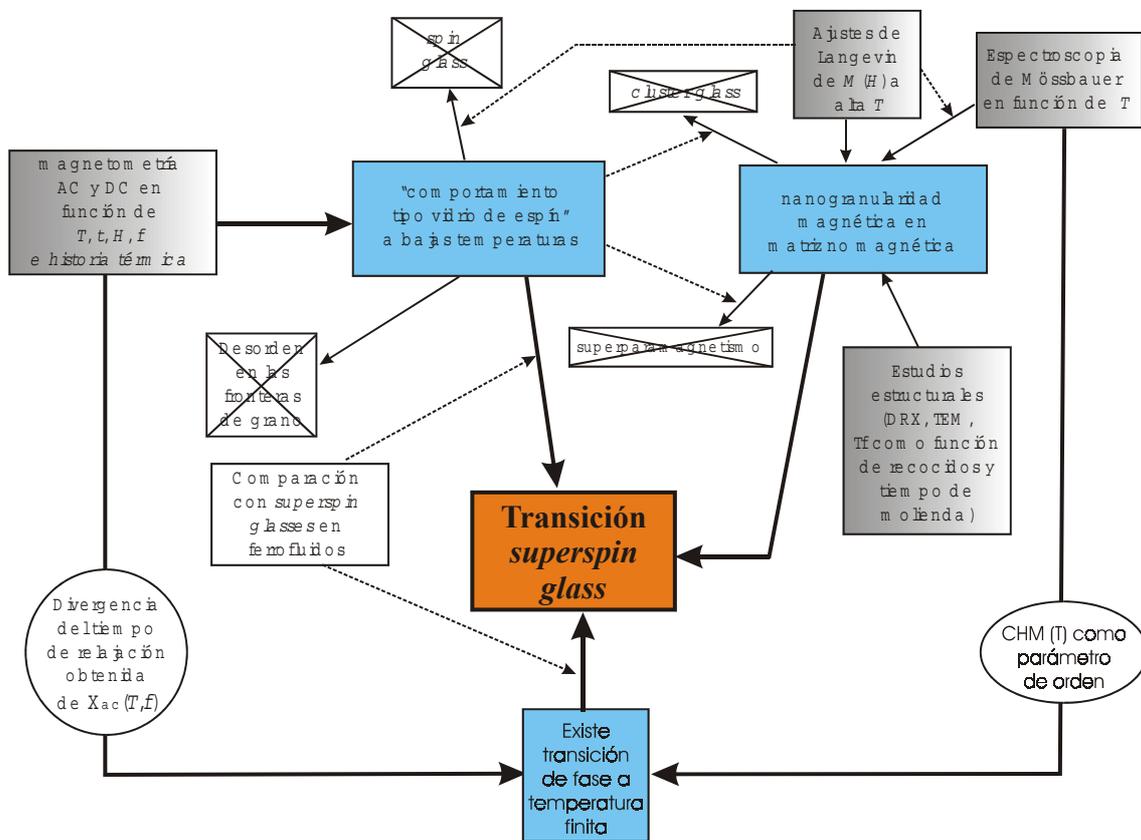
Capítulo 6

Conclusiones / Conclusions

6. Conclusiones

En realidad las conclusiones pueden condensarse en un solo enunciado:

“El comportamiento quasiuniversal tipo vidrio de espín observado en una variedad de materiales basados en Fe producidos por aleación mecánica debe atribuirse al bloqueo colectivo de nanopartículas magnéticas, es decir, a la existencia de una transición superspin glass; tales partículas, de unos $100 \mu_B$ de momento magnético, resultan de regiones nanoscópicas ricas en Fe pobremente aleadas ”



Esquema explicativo de la relación entre los distintos resultados experimentales expuestos en esta memoria y cómo se conjugan para conducir a la conclusión final.

El esquema de arriba ilustra cómo se ha llegado a esta conclusión a partir de los resultados experimentales manejados (cajas sombreadas). La información aportada por estos experimentos puede clasificarse en tres grupos (cajas azules): comportamiento magnético vítreo a bajas temperaturas, presencia de nanogranularidad magnética y

existencia de una transición de fase a temperatura finita. Estas tres observaciones fundamentales pueden ser explicadas por una transición desde un régimen superparamagnético de alta temperatura a un estado de *superspin glass*, donde las palabras “régimen” y “estado” son utilizadas con propiedad (sólo la segunda implica una dinámica colectiva). Las líneas gruesas marcan el argumento principal; las líneas punteadas acaban en otras flechas, indicando información de apoyo. Los recuadros tachados contienen interpretaciones que han sido descartadas (las razones precisas están resumidas en la sección 5.3).

A continuación se desglosan los aspectos más relevantes u originales de la única conclusión obtenida:

- A partir de distintos aspectos de la dependencia con la temperatura y la frecuencia de las susceptibilidades magnéticas AC y DC (sección 5.1), y con la inspiración de los resultados publicados en los últimos años en ferrofluidos concentrados, se ha diagnosticado la existencia de un transición *superspin glass* en nuestras muestras aleadas mecánicamente, luego confirmada por la detección de nanogranularidad magnética con métodos diversos, entre los que destaca el análisis por espectroscopia de Mössbauer (sección 5.2). En consecuencia, el conjunto de apreciaciones de la sección 5.1 se constituye en una “sintomología magnética” útil para diagnosticar la fina heterogeneidad composicional necesaria –pero no suficiente– para que tengan lugar las transiciones *superspin glass* observadas.
- La existencia de transiciones *superspin glass* ha sido demostrada por primera vez en materiales fabricados por aleación mecánica. De hecho, tal afirmación puede extenderse a cualquier transición tipo vidrio de espín (previamente sólo se habían observado algunos rasgos de dinámica magnética vítrea en unos pocos trabajos –referencia 11 del capítulo 1–, pero sin un estudio específico de la transición). Por tanto, se ha encontrado un método de fabricación relativamente sencillo que proporciona muestras masivas donde estudiar las complejidades de la dinámica magnética vítrea.

En particular, en el material FWA, la práctica coincidencia de los valores para el exponente crítico dinámico ($z\nu = 10.5 \pm 1.5$) obtenidos de la ley de

ralentización crítica del tiempo de relajación y de leyes de escalamiento dinámico para vidrios de espín indicó que la transición de fase es parecida a la transición *spin glass*. En general, en el conjunto de las muestras este coeficiente es un poco más alto que en los vidrios de espín canónicos (ver tabla 5.1).

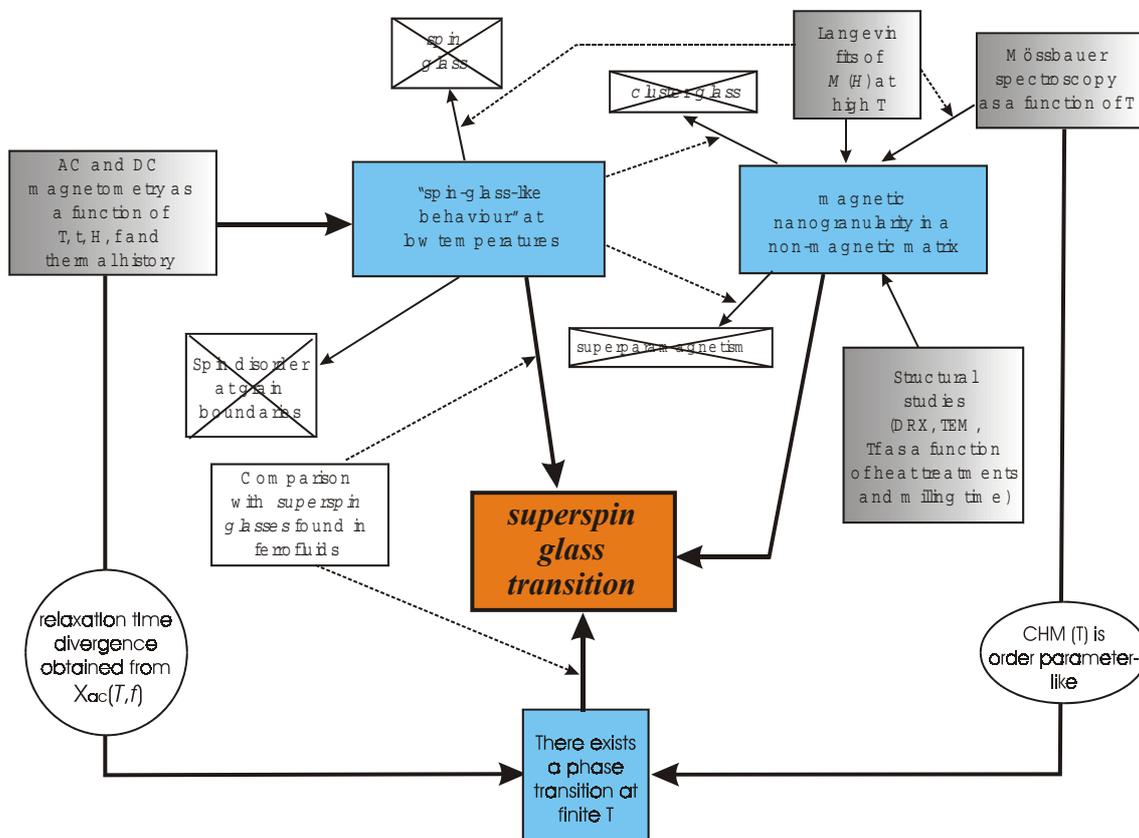
- Además, las estimaciones efectuadas en el apartado 5.2.7 sugieren que la interacción entre las partículas magnéticas es fundamentalmente de tipo RKKY, a diferencia de los *superspin glasses* publicados hasta la fecha en la literatura, en los que la interacción dipolar es la responsable de la formación de un estado colectivo vítreo a bajas temperaturas. Otra diferencia, en consonancia con lo anterior y con las predicciones teóricas citadas en el apartado 5.2.7, es el menor momento magnético de las partículas, $\mu \approx 100 \mu_B$, uno o dos órdenes de magnitud más pequeño que en los *superspin glasses* dipolares. Experimentos que involucren cambios en la conductividad de la matriz son necesarios para dilucidar esta cuestión con más autoridad.
- El comportamiento magnético de las muestras es *quasiuniversal*. Es decir, se ha encontrado que una colección dispar de materiales comparten, salvo particularidades poco significativas, toda una serie de rasgos en sus manifestaciones magnéticas tanto a altas como a bajas temperaturas (a ambos lados de la transición). El resultado de la búsqueda por el origen estructural de este comportamiento común es una aportación general al campo, de carácter más bien aplicado, de los materiales aleados mecánicamente: es muy difícil fabricar una aleación composicionalmente homogénea a escala atómica con esta técnica, incluso con tiempos de molienda muy largos.

En cuanto a los resultados exactos obtenidos para cada muestra, la información se encuentra organizada y resumida en las tablas 5.1 a 5.4.

6. Conclusions

The conclusions can be actually summarized in a single statement:

“The quasiuniversal spin-glass-like behaviour found in a variety of Fe-based samples produced by intensive mechanical alloying should be attributed to the collective blocking of fine interacting magnetic nanoparticles, i. e. to the occurrence of a superspin glass phase transition; the structural origin of such particles, with a magnetic moment of about $100 \mu_B$, are poorly alloyed Fe-rich nanoscopic regions”



Scheme explaining the relation between the different experimental results and how they lead to the conclusion above.

The scheme above is a rough illustration of how this conclusion has been obtained from the actual experimental data (shaded boxes). The information extracted from the experiments can be classified in three main groups (blue boxes): low temperature spin-glass-like behaviour, detection of magnetic nanogranularity and

existence of a phase transition at finite temperature. These three fundamental observations are different aspects of a phase transition from a superparamagnetic regime with single-particle dynamics to a collective superspin glass state. The thick lines indicate the scheme main structure. The dotted arrows suggest supportive information to the connection where they lead into. The crossed-out boxes contain dismissed interpretations for the observed magnetic properties (a summary of the reasons can be found in section 5.3).

The most relevant or original points of the above only conclusion are the following:

- Different features in the temperature and frequency dependence of the AC and DC susceptibility (section 5.1) have led us, inspired by the similarities with the results reported in the last few years in concentrated ferrofluids, to diagnose the existence of a *superspin glass* transition in our alloys, which was then confirmed by the detection of magnetic nanogranularity with a variety of experiments, among them a Mössbauer spectroscopy study (section 5.2). Therefore, the set of criteria collected in section 5.1 can be regarded as the symptoms allowing the diagnosis of the presence of the nanoscopic compositional heterogeneity necessary –but not sufficient- for the occurrence of the observed *superspin glass* transitions.
- *Superspin glass* transitions have been demonstrated for the first time in mechanically alloyed materials. This statement can be extended to any kind of spin glass transition (although some mechanically alloyed materials have been previously shown to exhibit some spin-glass-like features –see reference 11 in chapter 1-, a specific study of the critical behaviour was lacking). Therefore, the relatively simple synthesis method of mechanical alloying has been proved to be efficient to provide bulk samples for the study of the complex glassy magnetic dynamics.

In particular, in the alloy FWA, the coincidence of the values for the dynamic critical exponent ($z\nu = 10.5 \pm 1.5$) obtained from two independent analysis (dynamic scaling and critical slowing down law for the relaxation time) indicated that the transition is similar to those of conventional spin glasses. In

general, the critical exponents obtained are slightly larger than those customarily found in canonical spin glasses.

- Besides, the estimations in section 5.2.7 suggest that the interparticle interaction is mainly of the RKKY type, in contrast with the *superspin glasses* phases reported so far in the literature, where the dipolar interaction is responsible for the formation of the low temperature collective state. Another difference, in agreement with the previous one and the theoretical predictions cited in 5.2.7, is the reduced particle magnetic moment, $\mu \approx 100 \mu_B$, one or two orders of magnitude smaller than those involved in the dipolar *superspin glass* transitions. Experiments dealing with changes in the matrix conductivity are necessary to elucidate this issue more convincingly.
- Finally, it must be remarked that the commented glassy magnetic behaviour is *quasiuniversal*. In other words, it has been found that a variety of disparate samples share, with few particularities, a whole set of magnetic features at both sides of the freezing transition. The result of the search for the structural origin for this common behaviour is a contribution to field, rather applied, of mechanically alloyed materials: it is very difficult to synthesize materials compositionally homogeneous down to the atomic scale with this technique, even after very long milling times.

Regarding the specific results obtained for each sample, the information is organised and summarised in tables 5.1 to 5.4.

Relación de artículos publicados durante la tesis doctoral

J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro.

“Magnetic Characterization of Mechanically Alloyed $\text{Fe}_{30}(\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x})_{70}$ ”.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 196-197, 243 (1999).

J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, R. Sáez-Puche, A. Gómez, C. Otero-Díaz.

“Spin-glass-like Behavior in Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe-Al-Cu”.

Physical Review B 60, 12918 (1999).

J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, M. A. Arranz, J. M. Riveiro, J. L. Martínez.

“Spin-glass-like Static and Dynamic Properties of Mechanically Alloyed Fe-Re-Cr”.

Journal of Applied Physics 87, 6534 (2000).

J. A. De Toro, A. J. Barbero, M. A. Arranz, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro.

“Glassy Magnetic Behavior in Nanocrystalline Mechanically Alloyed Fe-W-Ag”.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 231, 289 (2001).

J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, M. A. Arranz, J. M. Riveiro, J. L. Martínez, P. Palade, G. Filoti.

“Nonequilibrium Magnetic Dynamics in Mechanically Alloyed Materials”.

Physical Review B 64, 094438 (2001).

J. A. De Toro, J. Bland, M. F. Thomas, J. Goff, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro.

“Mössbauer Study of the Superspin Glass Transition in Nanogranular $\text{Al}_{49}\text{Fe}_{30}\text{Cu}_{21}$ ”.

Physical Review B 64, 224421 (2001).

M. A. Arranz, J. P. Andrés, **J. A. De Toro**, S. E. Paje, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro.

“Magnetic Properties and Microstructural Characterization of Granular Ag-Fe Alloys Prepared by Sputtering”.

Journal of Magnetism and Magnetic Materials (aceptado en Agosto/2001).

J. A. De Toro, M. A. López de la Torre, J. M. Riveiro, J. Bland, J. Goff, M. F. Thomas.

“Magnetic Nanogranularity and Spin-glass Behaviour in Mechanically Alloyed $\text{Fe}_{35}\text{Al}_{50}\text{B}_{15}$ ”.

Journal of Applied Physics (aceptado en Noviembre/2001).

Otros

J. A. De Toro, A. García, D. Serrano, J. M. Cabrera.

“Accurate Interferometric Measurement of Electro-optic Coefficients: Application to LiNbO_3 ”.

Optics Communications 154, 23 (1998).

FE DE ERRATAS

- Página 30, líneas 6-7: “el tema de la transición de fase se discute en el apartado 2.2.5”.
- Página 121, 6 líneas desde abajo: se dice que la obtención de la densidad de partículas para la muestra FeSi se deja para más adelante, sin embargo nunca aparece. El porcentaje de Fe en la fase de nanopartículas magnéticas es menor de un 1%. La baja densidad de partículas resultante explica el superparamagnetismo de esta muestra.
- Página 125, y quizá también en otras, la muestra “FAC” a veces es llamada “AFC”.
- Página 130, final del 2º párrafo: “La figura 2.9 del capítulo 2”.
- Página 136, línea 5: “ $z_v = 10-11$ en los vidrios de espín con interacción de corto alcance”.
- Página 141, línea 5: “... muestra con menos sensibilidad a la frecuencia (FAB) ...”.
- Página 142, 2ª línea: “... y $z_v = 11 \pm 1$ (escalamiento dinámico) ...”.
- Página 143, líneas 8 y 14: error en las referencias: [38] → [58], [39] → [38].