UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ EN SU FASE SPIN GLASS

Anggie Maricel Acero Omaña

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Bogotá, Colombia
2012

CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ EN SU FASE SPIN GLASS

Anggie Maricel Acero Omaña

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ciencias Física

Director:
Dr. rer. nat, Pedro Hernán Sánchez Machet

Línea de Investigación:
Magnetismo y Materiales magnéticos
Grupo de Investigación:
Grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Departamento de Física
Ciudad, Colombia
2012

"Si algo importa, todo importa. Dado que tu eres importante, todo lo que haces es importante. Cada vez que perdonas, el universo cambia; cada vez que te esfuerzas y tocas un corazón o una vida, el mundo cambia; con cada bondad y favor, visto o no, mis propósitos se cumplen, y nada volverá a ser lo mismo".

Wm. Paul Young

Agradecimientos

No hay mejor momento para detenernos a dar un vistazo hacia atrás que cuando alcanzamos un sueño y cumplimos una meta, y vemos que a pesar de las dificultades lo logramos, y es aquí, donde debemos reconocer que no lo hicimos solos porque cometimos errores y sin aquellas manos que se extendieron y nos ayudaron a levantar no hubiéramos podido llegar donde estamos.

Agradezco a mis padres Ceneira y Julio quienes con su respaldo y apoyo incondicional me han ayudado a ser quien soy, a mis hermanos y amigos, en especial a Johanna García y Oscar Rodríguez, que siempre han estado a mi lado, me acompañaron en este camino viendo y compartiendo las tristezas y alegrías.

Agradezco profundamente a las personas que me han ayudado a crecer como profesional, compartiendo conmigo su experiencia, su conocimiento y dedicación, dando su ejemplo como profesionales y maestros, quiero expresar mi más sincero sentido de agradecimiento a mi director el Profesor Hernán Sánchez y al Profesor Álvaro Mariño.

Al grupo de investigación de Superconductividad y Nuevos Materiales que me acogió y en donde realicé el presente trabajo, y en general a la Universidad Nacional de Colombia por su respaldo con la beca asistente docente.

Y ante todo a Dios, porque nada hubiera sido posible sin Él.

"Aún no estoy donde quiero estar, pero gracias a Dios no estoy donde estaba ayer"
(Joyce Meyer)

Resumen

Se realizó la síntesis y caracterización de la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$, la cual presenta varias fases magnéticas con la variación de la concentración de Mn, entre las que se encuentra la de Spin Glass. Se trabajó en el rango de concentraciones entre 10 y 20 % de Mn, intervalo donde ha sido reportado un comportamiento spin glass.

De mediciones de difracción de rayos x, se encontró que para este rango de concentraciones de Mn la estructura cristalográfica de las muestras permanece invariante ($Fm\overline{3}m$)y el parámetro de red presenta una leve disminución con el aumento del manganeso en las muestras. Se encontró que el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura en el rango 80K y 280K no es lineal. Haciendo uso de un modelo propuesto en la literatura para el ajuste de las curvas de resistividad, se encontró que el valor de los parámetros de ajuste, dan cuenta del incremento en las interacciones de intercambio, dado que los parámetros relacionados con la interacción fuerte de Coulomb y con la frustración de los espines se incrementan con el aumento del Mn en las muestras.

La caracterización magnética fue realizada con mediciones de la susceptibilidad AC, en un rango de temperatura entre 80K y 250K. Se encontró que en algunas de las muestras se presenta un pico agudo que se desplaza con la variación de la frecuencia, comportamiento característico de un spin glass. Para las muestras con mayores concentraciones de Mn el pico agudo es más pronunciado. Al correlacionar las mediciones realizadas por las diferentes técnicas se encontró que algunas de las aleaciones realizadas presentan un comportamiento spin glass.

Palabras clave: vidrio de espin, interacciones de intercambio, Invar, Manganeso.

Abstract

$(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ alloy was synthesize and characterized. It shows divers magnetic phases with varying manganese concentration, one of them the spin glass phase. It was made between 10 to 20 % of manganese, interval in which spin glass behavior can be found.

For this range of manganese concentration, from XRD measures it was found that the crystallographic structure of the samples keeps unchanged ($Fm\overline{3}m$) and the cell parameter shows a slight decrease with increasing the Mn concentration. The electrical resistivity behavior as a function of the temperature between 80K and 280K is not linear. From the literature resistivity adjustment model, it was found that adjustment parameters values obtained realize the increment in the exchange interactions since the parameters related with the strong Coulomb interaction and spin frustration increase their value with the increasing of the Mn in the samples.

The magnetic characterization was made by AC susceptibility in the interval of temperature 80K-250K. Some samples show a sharp peak which moves with the frequency variation, characteristic behavior of a spin glass. In the samples with highest concentration of Mn the sharp peak is more pronunciated. Correlating the measures made by different techniques it was found that some alloys show a spin glass behavior.

Keywords: spin glass, exchange interactions, Manganese, Invar

Contenido

Agradecimientos vii

Resumen ix

1. Introducción 2

2. Justificación 3

3. Objetivos 4
3.1. Objetivo General . . . 4
3.2. Objetivos Específicos . . . 4

4. Antecedentes y Estado Actual 5
4.1. Spin Glass . . . 5
4.2. El sistema FeNiMn . . . 12

5. Sistemas Spin Glass 16
5.1. Sistema Frustrado . . . 16
5.2. Interacciones Magnéticas . . . 17
5.2.1. Intercambio Directo . . . 19
5.2.2. Intercambio Indirecto . . . 19
5.2.3. Intercambio RKKY . . . 20
5.3. Modelos Teóricos . . . 21
5.3.1. Modelo Ising . . . 21
5.3.2. Modelo de Curie-Weiss (CW) . . . 23
5.3.3. Modelo Sherrington-Kirkpatrick (SK) . . . 23

6. Metodología y Técnicas de Caracterización 26
6.1. Preparación de las muestras . . . 26
6.1.1. Método 1 . . . 26
6.1.2. Método 2 . . . 27
6.2. Caracterización Química y Estructural . . . 28
6.3. Caracterización magnética . . . 30
6.4. Caracterización Eléctrica . . . 33

7. Resultados y Análisis **35**
7.1. Caracterización Estructural 35
7.1.1. Análisis EDX 35
7.1.2. Análisis DRX 36
7.2. Caracterización Eléctrica 42
7.3. Caracterización Magnética 52
7.4. Discusión de Resultados 61

8. Conclusiones **63**

Bibliografía **65**

Lista de Figuras

4-1. Contribuciones en el desarrollo del estudio del Spin glass, organizados cronológicamente. [2, 3, 4] 6
4-2. Inverso de la susceptibilidad magnética para $CuMn$ en función de T para diferentes concentraciones de Mn un campo de 0,6T. [6] 8
4-3. Susceptibilidad a bajo campo $\chi(T)$ para aleaciones $AuFe$ con concentraciones de Fe= 1, 2, 5 y 8 % [5] 8
4-4. Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad AC en $Eu_xSr_{1-x}S$ con diferentes concentraciones x de Eu [7] 9
4-5. Susceptibilidad AC para $Eu_xSr_{1-x}S$ con $x = 0{,}44$ con $\nu = 17, 198, 2013Hz$ [12] . . 10
4-6. Publicaciones realizadas en spin Glass 11
4-7. Disciplinas en las que se ha publicado en Spin Glass 11
4-8. Diagrama de fases magnéticas triangular de la aleación $FeNiMn$ en la fase-γ fcc.[18] 12
4-9. Resistividad en función de la temperatura [18] 13
4-10.Normalización de la resistividad en función de la temperatura [18] 14
4-11.Ajuste de la resistividad eléctrica medida en función de la temperatura [18] 14
4-12.Susceptibilidad AC en función de la temperatura en campos DC externos. A 2mT se presentan 2 picos bien definidos a T_R y T_C. [20] 15

5-1. Esquema de frustración de las interacciones antiferromagnética de espines en un arreglo triangular. 16
5-2. a. Esquema de un ordenamiento ferromagnético en una red 2D, b. Esquema de un ordenamiento antiferromagnético en una red 2D 17
5-3. Representación lineal para el modelo de Ising 22

6-1. Diagrama de bloques del susceptómetro AC Lake Shore Cryotronics, Inc. Model 7000 31
6-2. Sección transversal de la disposición de las bobinas primaria y secundarias. . 32

7-1. Difractograma DRX para la muestra 13,59 % Mn 37
7-2. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 0 % Mn 38
7-3. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 9,67 %Mn 38
7-4. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 11,62 %Mn 38
7-5. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 13,59 %Mn 39

7-6. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 14,58 %Mn 39
7-7. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 15,62 %Mn 39
7-8. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 17 %Mn 40
7-9. Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 19,49 %Mn 40
7-10.Parámetro de red en función del porcentaje nominal de Mn. 42
7-11.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 0 % de Mn. 43
7-12.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 9,67 % de Mn. 43
7-13.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 11,62 % de Mn. 44
7-14.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 14,58 % de Mn. 44
7-15.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 15,62 % de Mn. 44
7-16.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 17,00 % de Mn. 45
7-17.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 19,50 % de Mn. 45
7-18.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 0 % de Mn, en rojo la curva de ajuste. 46
7-19.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 9,65 % de Mn, en rojo la curva de ajuste. 46
7-20.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 11,62 % de Mn, en rojo la curva de ajuste. 47
7-21.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 14,58 % de Mn, en rojo la curva de ajuste. 47
7-22.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 15,62 % de Mn, en rojo la curva de ajuste. 47
7-23.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 17,00 % de Mn, en rojo la curva de ajuste. 48
7-24.Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 19,50 % de Mn, en rojo la curva de ajuste. 48
7-25.Resistividad residual en función de la concentración de Mn. 49
7-26.Parámetro α_1 en función de la concentración de Mn. 50
7-27.Parámetro α_2 en función de la concentración de Mn. 51
7-28.Parámetro α_3 en función de la concentración de Mn. 51
7-29.χ' y χ'' en función de T para la muestra Invar. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 2000Hz. 52
7-30.$\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 0 %Mn. 53

7-31.χ' y χ'' en función de T para una concentración de 9,67 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz. 53
7-32.$\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 9,67 %Mn. . . . 54
7-33.χ' y χ'' en función de T para una concentración de 11,62 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz. 54
7-34.a.$\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 11,62 %Mn. b. Ampliación de la región del máximo. 55
7-35.χ' y χ'' en función de T para una concentración de 13,59 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz. 55
7-36.$\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 13,59 %Mn. . . . 56
7-37.χ' y χ'' en función de T para una concentración de 14,58 %Mn para una frecuencia de 1000Hz. 56
7-38.χ' y χ'' en función de T para una concentración de 15,62 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz. 57
7-39.a. $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 15,62 %Mn. b. Ampliación de la región de los máximos. 57
7-40.χ' y χ'' en función de T para una concentración de 17,00 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz. 58
7-41.a. $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 17,00 %Mn. b. Ampliación de la región de los máximos. 58
7-42.χ' y χ'' en función de T para una concentración de 19,50 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz. 59
7-43.a. $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 19,50 %Mn. b. Ampliación de la región de los máximos. 59

Lista de Tablas

6-1. Relación atómica de los elementos de la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ . . . 26
6-2. Porcentaje peso de los elementos Fe, Ni , Mn en cada una de las aleaciones preparadas 27
6-3. Longitud y área transversal de las muestras utilizadas 33

7-1. Relación atómica respecto al manganeso. 35
7-2. Relación atómica de los elementos presentes en la muestra $13,59\,\%Mn$ respecto al Mn. 36
7-3. Ángulo para el cual se presenta un máximo de intensidad en función de la concentración de Mn en las muestras 41
7-4. Datos de la estructura cristalográfica en función de la concentración de Mn . 41
7-5. Parámetros del ajuste de refinamiento Rietveld. 41
7-6. Parámetros de ajuste obtenidos con la ecuación 7-3. 49
7-7. Resistividad residual. 49
7-8. Parámetros de ajuste no normalizados 50

1 Introducción

El desarrollo tecnológico actual exige el conocimiento de las propiedades de los nuevos materiales desarrollados en los laboratorios, es por ello que la caracterización de estos se vuelve un hecho indispensable en la investigación básica de los mismos, pues el conocer todas sus propiedades permite encontrar aplicaciones y usos a estos.

Los materiales que presentan una fase Spin Glass han sido estudiados desde hace más de tres décadas, convirtiéndose en un reto para físicos y matemáticos, debido a que son un claro ejemplo de sistemas desordenados. Aunque actualmente se encuentran diversos modelos para explicar este comportamiento, su estudio aún continua vigente, tanto a nivel teórico como experimental encontrándose cada vez más materiales que presentan tal comportamiento. Es por ello que en el presente trabajo se busca realizar la síntesis y caracterización de una aleación que presenta varias fases magnéticas, entre las que se encuentra la de spin glass. Las herramientas proporcionadas por la física teórica, en especial del electromagnétismo y mecánica estadística serán fundamentales para comprender los fenómenos observados en este material, así como las proporcionadas por la física experimental ya que se hará uso de diversas técnicas de caracterización de materiales y de cuyo análisis se espera poder establecer el comportamiento de la aleación considerada $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ en cuanto a sus diversas propiedades magnéticas y eléctricas.

2 Justificación

Los materiales Spin Glass han sido ampliamente estudiados en los últimos 30 años, por la comunidad científica internacional; sin embargo, dada la complejidad de estos sistemas su estudio aún es de interés tanto a nivel teórico como experimental.

Es por ello que se ha escogido un sistema Spin Glass como objeto de estudio, realizando la síntesis y caracterización de la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ con el propósito de evidenciar de forma experimental las diferentes fases que ésta presenta, ferromagnética, antiferromagnética y spin glass, a temperaturas fácilmente obtenibles en el laboratorio, para diferentes concentraciones de manganeso.

Con ello se pretende tener una vision general del comportamiento eléctrico y magnético de un sistema simple con propiedades magnéticas complejas. Con la información obtenida se busca proporcionar herramientas al grupo de investigación que permita reconocer y comprender mejor tales propiedades en materiales de composición más compleja.

3 Objetivos

3.1. Objetivo General

Producir la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ y estudiar su comportamiento magnético en especial en su fase Spin Glass.

3.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ por reacción en estado sólido, variando la concentración de manganeso.
- Caracterizar las aleaciones obtenidas eléctrica y magnéticamente
- Caracterizar estructural, química y morfológicamente las aleaciones obtenidas.
- Analizar los resultados experimentales y correlacionarlos con modelos o aproximaciones teóricas existentes.

4 Antecedentes y Estado Actual

4.1. Spin Glass

A principios de los años 70 el estudio de sistemas de espines desordenados llamó la atención de varios científicos, los cuales intentaron sin éxito añadir desorden a los sistemas ordenados, como cristales, para estudiarlo. Esta búsqueda se inicia de forma experimental con el estudio de los materiales que presentan un comportamiento Spin Glass (SG), que más adelante despierta el interés de matemáticos por postular una teoría que explique con éxito tal comportamiento.

El comportamiento SG es un comportamiento complejo, pues se caracteriza porque la orientación de los espines en el material tiene un carácter aleatorio, así mismo se encuentra presente la frustración entre las interacciones magnéticas en el sistema, la cual es la responsable que en estos sistemas se presente más de un estado de mínima energía. Adicionalmente, estos sistemas presentan propiedades magnéticas de gran complejidad, debidas a la aleatoriedad en la disposición de los espines. El desarrollo teórico realizado para explicar el comportamiento de estos sistemas ha sido de gran utilidad en otras áreas en las cuales los sistemas complejos y aleatorios están presentes, por citar un ejemplo en la neurología, la bioquímica y para tratar problemas de evolución.

Las propiedades magnéticas de un SG, se vuelven de gran interés debido a que no presentan un ordenamiento de largo alcance uniforme o periódico como el observado en los sistemas convencionales ferromagnético y antiferromagnético, por el contrario en un SG los espines, en un estado de baja temperatura presentan un estado congelado desordenado. Es así como se puede decir que para crear un sistema magnético desordenado que exhiba características de SG, son necesarias dos condiciones:

- Aleatoriedad de las interacciones entre los momentos magnéticos.
- Competencia entre las diferentes interacciones magnéticas.

Se dice que un sistema esta en un estado frustrado cuando no hay una única configuración favorable para todas las interacciones de espines. La frustración causa más posibles configuraciones con la misma energía. Para crear aleatoriedad, se pueden distribuir aleatoriamente especies magnéticas en una red patrón de especies no magnéticas. Las aleaciones magnéticas

con estas características están compuestas por impurezas magnéticas teniendo un momento magnético o espín localizado que ocupa aleatoriamente la red en un metal huésped no magnético, estos son conocidos como SG canónicos o magnéticos.

Principios década de los 70	Vincent D. Canella John A. Mydosh Joseph J. Budnick	Estudian las propiedades magnéticas de aleaciones Fe y Au. Realizaron mediciones de la susceptibilidad magnética, del cambio en la magnetización del material, y de variaciones de campo magnético externo.
1975	Sam F. Edward Philip W. Anderson	Proponen el Modelo de Spin Glass de corto alcance. La interacción con los vecinos inmediatos, tiene la misma probabilidad de ser ferromagnética o antiferromagnética. El sistema puede tener varios estados de mínima energía, que no necesariamente guardan relación entre ellos.
	David Sherrington Scott Kirkpatrick	Proponen el Modelo de Alcance infinito. Por término medio cada spin interacciona con la misma intensidad con todos los restantes spines del sistema. Muestra una transición de fase real, desde una transición paramagnética a spin glass, en la que los spines quedan en estado congelado en una disposición al azar.
1977	Anderson David J. Thouless Richard G. Palmer	Proponen un Modelo de gran escala de los spin glass, en el que pueden existir muchas soluciones no triviales.
1979	Giorgio Parisi	Da solución a la ecuación de Sherrington y Kirkpatrick. Establece que por debajo de Tc los spin glass se pueden congelar en alguna de las muchas fases posibles, en la que cada una representa un estado de de baja energía.
1984	Marc Mezard Nicolas Sourlas Gerard Toulouse Miguel A. Virasoro Giorgio Parisi	Demuestran que los estados de baja energía, de un sistema spin glass, presentan relación entre sí. Dichos estados se encuentran organizados de modo jerárquico basado en las distancias entre ellos, tales estados de baja energía tienden a agruparse.
1996	Workshop en Berlín	Reunió a los expertos del campo en spin glass de diferentes nacionalidades, en su mayoría matemáticos, el producto de este es "Mathematical Aspects of Spin Glasses and Neural Networks" editado por A. Bovier and P. Picco (Birkhauser, 1997)
2002	Francesco Guerra	Publicó el límite superior de la energía libre del modelo Sherrington - Kirkpatrick, que coincidió con la solución de Parisi.
	Michael Talagrand	En menos de un año anuncia la correspondiente solución del límite inferior de la energía libre del modelo Sherrington – Kirkpatrick.

Figura 4-1: Contribuciones en el desarrollo del estudio del Spin glass, organizados cronológicamente. [2, 3, 4]

En un sistema SG, cuando se pasa de una alta temperatura a una baja, éste experimenta una transición de fase vítrea a la temperatura T_{Sg}. Por encima de esta temperatura el sistema se encuentra en un estado magnético definido (paramagnético, ferromagnético ó antiferromagnético). Al disminuir la temperatura a T_{Sg}, los espines comienzan a interactuar con sus vecinos cercanos. El sistema busca el estado de mínima energía para la distribución de los espines y sus interacciones de intercambio, el sistema se frustra se presentándose estados base multidegenerados, encontrándose varias configuraciones metaestables posibles, en las cuales se puede encontrar el sistema. [1]

En la figura **4-1** se presentan algunas de las contribuciones reportadas en el estudio y desarrollo de las teorías que buscan explicar este comportamiento, organizadas de manera cronológica. A nivel experimental se destacan Cannella y Mydosh precursores del estudio de este tipo de materiales, y a nivel teórico los mayores exponentes son Edwars, Anderson, Sherrington y Kirkpatrick, siendo el modelo propuesto por Sherrington y Kirkpatrick (SK), el modelo base para nuevos modelos propuestos posteriormente para el estudio de los SG.[3]

En las décadas de los 70 y 80 el trabajo experimental en los materiales SG fue significativo, inicialmente los trabajos estudiaban aleaciones binarias, impurezas magnéticas en un material metálico no magnético, debido a que las impurezas magnéticas están distribuidas aleatoriamente en el material el signo y el valor de las interacciones es sensible a la distancia entre las impurezas. Cannella y Mydosh estudiaron el efecto de campos magnéticos externos aplicados en la susceptibilidad magnética, esto permitió evidenciar experimentalmente un cambio de fase, a la fase SG; ellos estudiaron SG magnéticos (canónicos) como aleaciones $AuFe$ y $CuFe$.[5]

A altas temperaturas los SG se caracterizan por ser paramagnéticos, siguiendo la ley de Curie-weiss (ec.4-1) y para temperaturas cercanas a la de Curie, se comienzan a formar dominios magnéticos en el material lo cual ocasiona desviaciones en la ley.

$$\chi = \frac{N\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B}\frac{1}{T-\Theta} \tag{4-1}$$

Donde N es el número de átomos magnéticos por unidad de volumen, J el número cuántico de momento angular, μ_B es el magnetón de Bohr, g es el factor de Landé y Θ la temperatura de Curie.

En las gráficas presentadas en la figura **4-2** de mediciones de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, se puede apreciar el corrimiento de Θ en función de la concentración de Mn en el material.

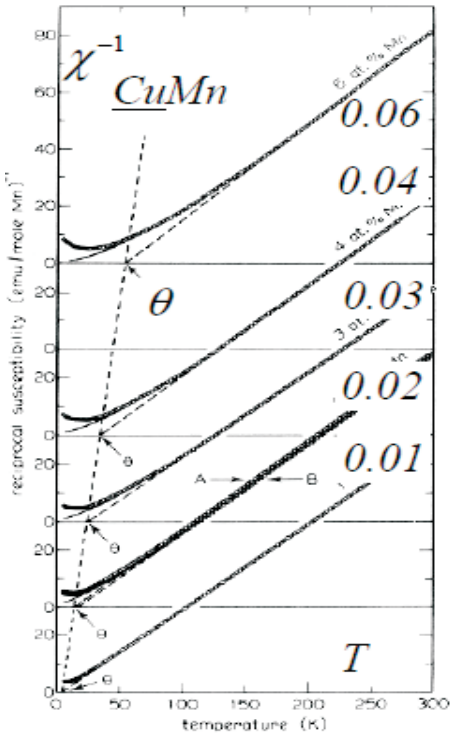

Figura 4-2: Inverso de la susceptibilidad magnética para $CuMn$ en función de T para diferentes concentraciones de Mn un campo de 0,6T. [6]

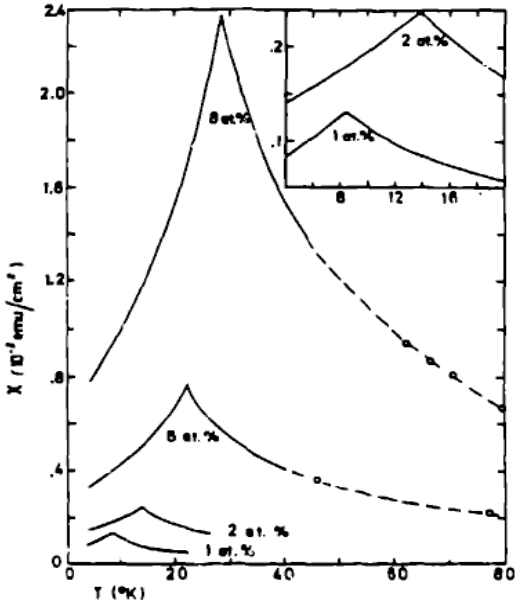

Figura 4-3: Susceptibilidad a bajo campo $\chi(T)$ para aleaciones $AuFe$ con concentraciones de Fe= 1, 2, 5 y 8 % [5]

De mediciones de susceptibilidad magnética realizadas por Cannella y Mydosh [5] se obtienen las gráficas de la Fig.**4-3** en la cual se aprecia un pico agudo, la temperatura a la cual se presentan estos picos recibe el nombre de temperatura de congelamiento denotada por T_f, T_g o T_{Sg}.

La existencia de estos picos fue interpretada por muchos teóricos como un nuevo tipo de transición de fase a T_{Sg}, por debajo de esta temperatura los momentos magnéticos están congelados en una orientación determinada sin ningún ordenamiento de largo alcance, estos son los sistemas que se encuentran en fase SG.

Maletta investigó las propiedades de los SG aislantes en los cuales los momentos magnéticos se agrupan en dominios finitos, se desacoplan del alineamiento ferromagnético con un ordenamiento de largo alcance, al ser diluido un material aislante en un material no magnético, se pierde el ordenamiento ferromagnetismo y el ordenamiento SG aparece como resultado de los efectos de la frustración [7]. De las investigaciones realizadas por él, se presentan las gráficas de la Fig.**4-4** de mediciones de susceptibilidad AC a 117 Hz para cuatro muestras SG $Eu_xSr_{1-x}S$, en las cuales se aprecia un máximo que define T_{Sg}.

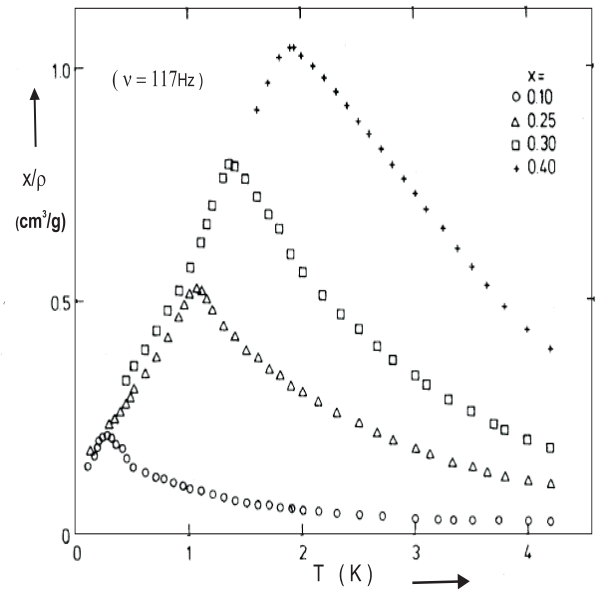

Figura 4-4: Dependencia de la temperatura de la susceptibilidad AC en $Eu_xSr_{1-x}S$ con diferentes concentraciones x de Eu [7]

Los SG tienen una dependencia con la frecuencia en mediciones de susceptibilidad magnética, la T_{Sg} se incrementa con el aumento de la frecuencia como se aprecia en la Fig.**4-5**

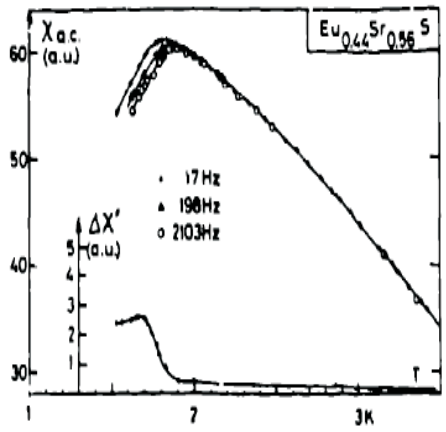

Figura 4-5: Susceptibilidad AC para $Eu_xSr_{1-x}S$ con $x = 0{,}44$ con $\nu = 17, 198, 2013Hz$ [12]

En Colombia los sistemas de espin glass también han sido estudiados. En la referencia [8] se presenta una revisión de este tipo de materiales. Varios trabajos han sido mostrados en congresos nacionales estudiando las propiedades de estos sistemas, como la relajación magnética [9, 10]. Además usando técnicas como la resonancia magnética de microondas [11] se ha estudiado el efecto de la dilución de un elemento no magnético (Zn) y su concentración en un sistema magnetico ($CdCr_2S_4$)[11].

Actualmente se conocen más de 500 sistemas que presentan el comportamiento SG entre los que se encuentran:

- Soluto metales de transición-metal noble
  MT con $M = (Cu, Ag, Au)$ y $T = (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)$

- Combinaciones de tierras raras
  binarias $\underline{La}Gd$,$\underline{La}Eu$; $\underline{Sc}Gd$, $\underline{Sc}Tb$; $\underline{Y}Gd$, $\underline{Y}Tb$; $\underline{Pr}Tb$
  pseudo binarias $La_{1-x}Gd_xAl_2$, $La_{3-x}Ce_xIn$, $La_{1-x}Gd_xB_6$

- Perovskitas dobles Sr_2CaReO_6 y Sr_2MgReO_6[13]

- Cupratos superconductores:$La_{2-x}Sr_xCuO_4(LSCO)$ y $La_{2-x}Sr_xNiO_4(LSNO)$ [14]

- Spin glasses metálicos amorfos
  binarios $a - Fe_xB_{1-x}$, $a - Gd_{0,37}Al_{0,63}$
  pseudo binarios $a - (Fe_xPd_{1-x})_{80}P_{20}$, $a - (Fe_xMn_{1-x})_{75}P_{16}B_6Al_3$

- Spin glass semiconductores : $Zn_{1-x}Mn_xS$, $Ge_{1-x}Mn_xTe$

- Spin glass aislantes: $Fe_xMg_{1-x}Cl_2$, $Fe_xZn_{1-x}F_2$

También han sido trabajados SG en películas delgadas y se ha encontrado superconductores que presentan este comportamiento antes de llegar a la fase superconductora. [15],[16]

El trabajo en este tipo de materiales continúa vigente debido a que aún hay preguntas por resolver; en la Fig.**4-6** se observa la cantidad de trabajos que se han publicado en el tema, siendo un total de 19,004[1], de estas 15,987 corresponden a artículos, siendo el año 2010 en el que más publicaciones se registra.

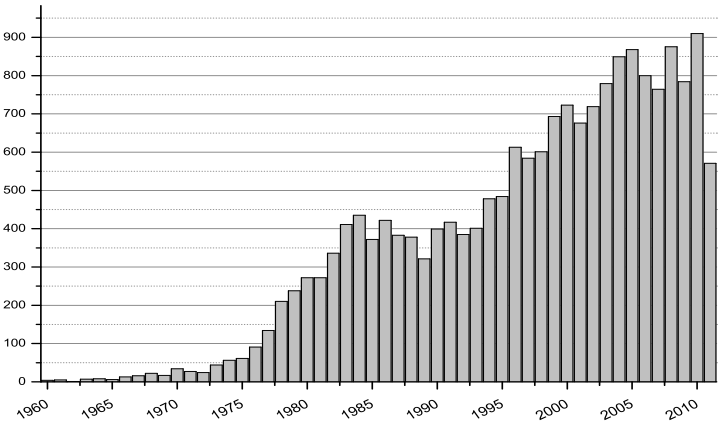

Figura 4-6: Publicaciones realizadas en spin Glass

se destaca que este es un tema interdisciplinar, no solo hay publicaciones en física y química sino también en otras disciplinas, como se muestra en la Fig.**4-7**

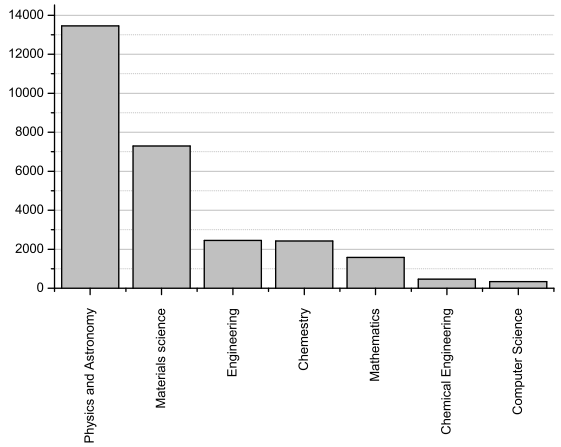

Figura 4-7: Disciplinas en las que se ha publicado en Spin Glass

[1]Revisión realizada 16 de Septiembre de 2011, a través de la base de datos Scopus (www.scopus.com)

Actualmente uno de los grupos de investigación que estudia estos materiales es el grupo de Materiales Magnéticos de la universidad de Keio, este grupo está enfocado en el estudio de los SG principalmente en como aprovechar la frustración y los multiples valores de memoria que este proporciona para crear nuevos dispositivos de almacenamiento.[17]

4.2. El sistema FeNiMn

El sistema que se ha escogido para estudio del comportamiento SG es

$$(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$$

Este material ha sido estudiado por diferentes investigadores y de sus estudios se conoce que en un rango de concentración de $0 < x \leq 0{,}30$ de Mn las propiedades magnéticas de la aleación varían de ferromagnéticas a través de un ferromagnetismo reentrante - spin glass, un spin glass concentrado a un antiferromagnetismo reentrante -spin glass el cual se aproxima a un antiferromagnetismo puro.

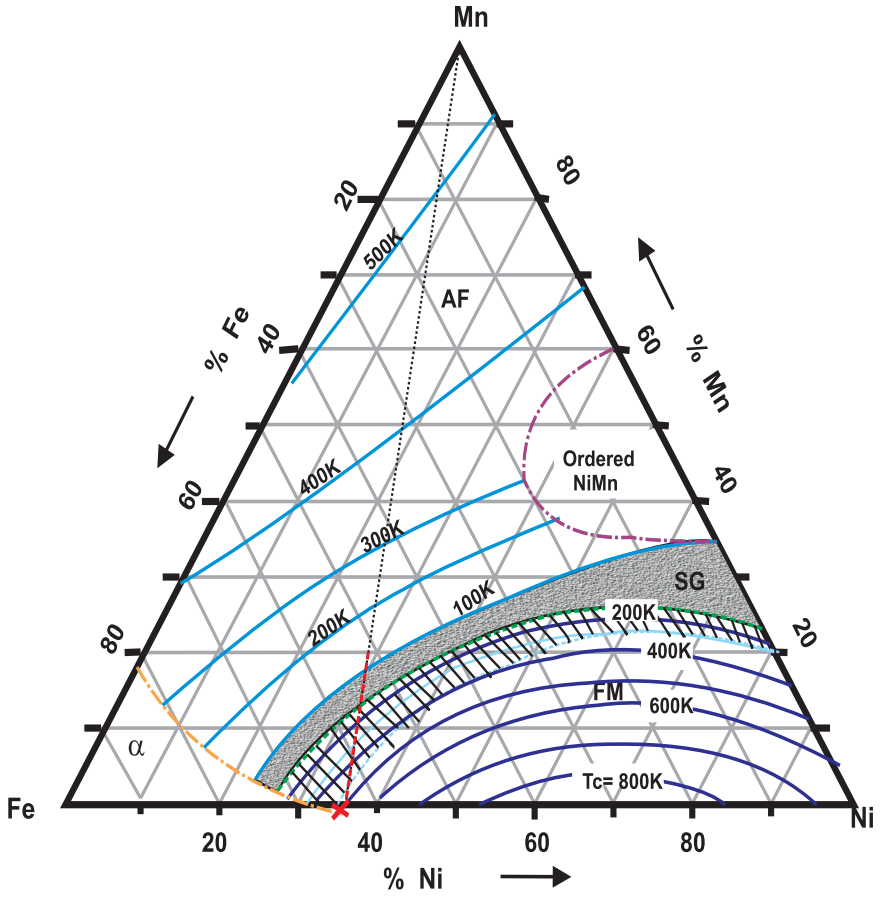

Figura 4-8: Diagrama de fases magnéticas triangular de la aleación $FeNiMn$ en la fase-γ fcc.[18]

La Fig.**4-8** muestra el diagrama triangular de fases magnéticas de la aleación, en la cual se puede observar las concentraciones en las cuales la aleación se encuentra en la fase SG, la cruz roja indica el punto en el que se encuentra la composición del Invar. Al incrementar la concentración de Mn, nos movemos a lo largo de la línea roja punteada en la cual se encontrarán las aleaciones trabajadas. Las líneas de contorno indican las temperaturas de Neel en la fase antiferromagnética y de Curie en la fase ferromagnética. La región sombreada indica la región con fase spin glass puro. La región rayada indica la fase spin glass reentrante.

Existen reportes de que la estructura cristalográfica permanece constante al variar la concentración de Mn, y los parámetros de red varían muy poco[18]. Mediciones de resistividad eléctrica han servido como indicador del comportamiento de los electrones de conducción, se ha encontrado que al realizar mediciones de resistividad se presenta un mínimo que indica que a esa temperatura se da una transición de fase magnética al estado SG. Se reporta una fuerte correlación entre la resistividad y la estructura magnética de espín en aleaciones que presentan una fase SG reentrante o un SG puro, como es el caso de este sistema.[19]

Experimentalmente ha sido reportado que las aleaciones han sido preparadas por difusión de Mn en láminas de invar $Fe_{0,65}Ni_{0,35}$, luego cortadas en cintas para realizar mediciones de resistividad en función de la temperatura por el método de las cuatro puntas. De los resultados obtenidos en la referencia [18] se presentan las figuras **4-9** y **4-10**; en la Fig.**4-9** se presenta las mediciones de resistividad en función de la temperatura para esta aleación con diferentes concentraciones de Mn, en las cuales a simple vista no se aprecia una dependencia de la resistividad con la temperatura.

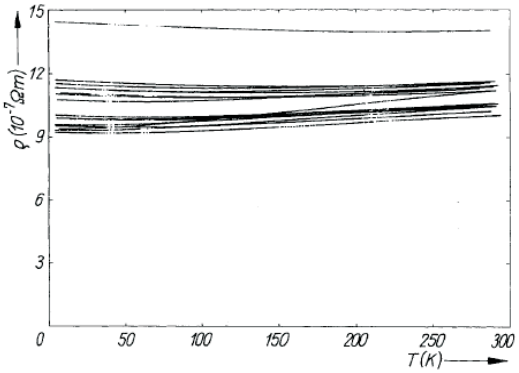

Figura 4-9: Resistividad en función de la temperatura [18]

Sin embargo al normalizar las curvas de resistividad respecto a un valor común, se aprecia un mínimo Fig.**4-10**, tal mínimo en la resistividad a bajas temperaturas, es atribuible a la competencia entre al menos dos procesos: el primero relacionado con la disminución del proceso de dispersión fonónica cuando la temperatura desciende. El segundo debido a un

incremento en la resistividad, similar al efecto Kondo, que está acompañado por cambios en el orden magnético con transición de un estado ferromagnético a SG y/o de paramagnético a SG.[18]

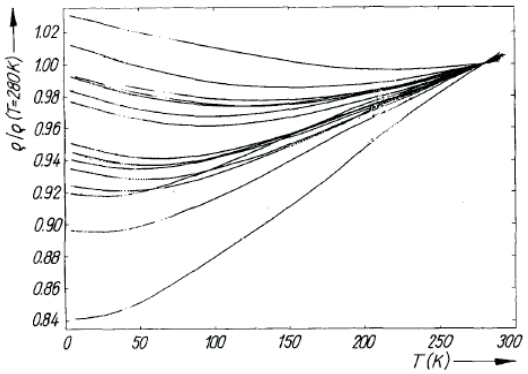

Figura 4-10: Normalización de la resistividad en función de la temperatura [18]

El incremento de la resistividad después de pasar por un mínimo al decrecer la temperatura fue atribuido a cambios en el ordenamiento de los espines, como en un proceso re-entrante.

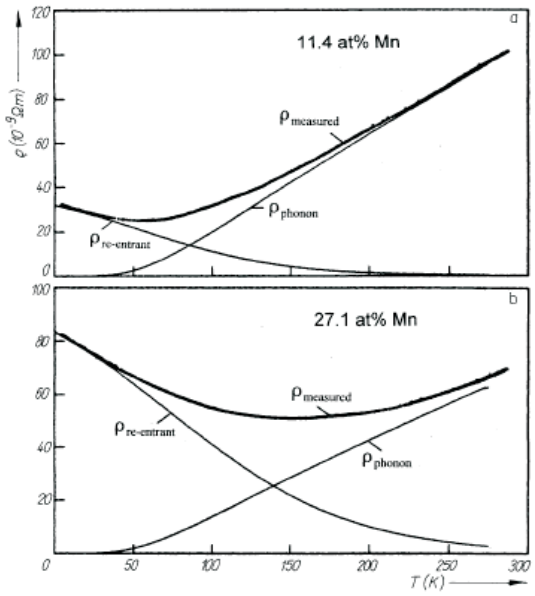

Figura 4-11: Ajuste de la resistividad eléctrica medida en función de la temperatura [18]

En la figura **4-11** se presenta el ajuste de la curva medida, mostrando las contribuciones de los fonones y la del proceso re-entrante, suprimiendo la resistividad residual.[18]

De otros autores [20] se tiene el comportamiento con mediciones de susceptibilidad magnética (χ) AC. La figura **4-12** muestra mediciones de la susceptibilidad magnética AC en función de campos magnéticos externos pequeños, los cuales suprimen la influencia de las paredes de Bloch en el estado ferromagnético. Ellos detectaron tres picos en las mediciones de χ', el primero en la temperatura de Curie T_C, el segundo en la temperatura en la cual se presenta un máximo en la magnetización espontánea T_m la cual se puede interpretar como una fase mixta entre un estado ferromagnético y SG, se la denota como T_R temperatura SG reentrante; y el tercero en la temperatura donde inicia un estado irreversibilidad magnética, la temperatura T_{SG}, las cuales tienen una dependencia con un campo externo aplicado.[20]

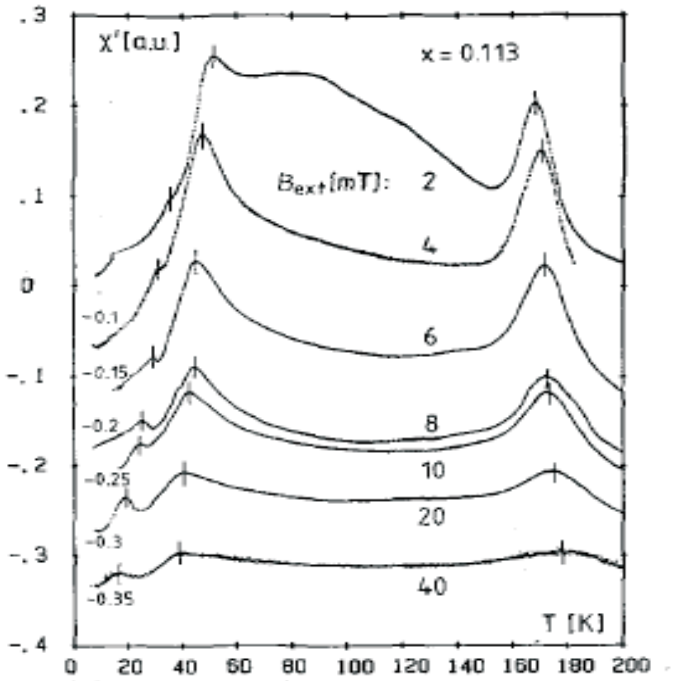

Figura 4-12: Susceptibilidad AC en función de la temperatura en campos DC externos. A 2mT se presentan 2 picos bien definidos a T_R y T_C. [20]

Otros autores reportan una dependencia de las mediciones de susceptibilidad AC con la frecuencia [21], al variar la frecuencia se reporta un pequeño corrimiento de la temperatura a la cual se presenta la fase SG.

5 Sistemas Spin Glass

Para comprender un sistema Spin Glass (SG), se hace necesario abordar diferentes aspectos de la física como lo son la frustración y las interacciones de intercambio, con el conocimiento de estos serán abordados algunos de los modelos teóricos propuestos en el camino hacia la comprensión de estos sistemas.

5.1. Sistema Frustrado

La frustración implica que para tres momentos ubicados en los sitios i, j, k, las interacciones entre i y j y entre j y k pueden ser positivas, sin embargo la interacción entre i y k puede no serlo; esto se debe a que los espines reciben instrucciones de ordenamiento relativo diferentes, esto como consecuencia de la oscilación del intercambio con la separación y un desorden congelado con la localización de los espines. Todo lo anterior trae consigo que no exista un único estado de mínima energía o estado base. El esquema triangular de la figura **5-1**, es un ejemplo de la frustración en un sistema ya que no existe ninguna configuración posible para que todas las interacciones entre los espines sean antiferromagnéticas.

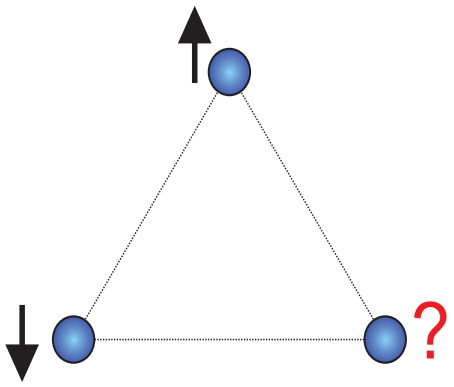

Figura 5-1: Esquema de frustración de las interacciones antiferromagnética de espines en un arreglo triangular.

El comportamiento SG presenta marcadas diferencias con los comportamientos ferromagnético y antiferromagnético, ya que en el primero (Fig.**5-2**a) todas las interacciones son $J_{ij} > 0$ y en el estado base todos los espines se encuentran ordenados paralelamente; en el antiferromagnético (Fig.**5-2**b) las interacciones con los vecinos cercanos son $J_{ij} < 0$ y en el estado

base las orientaciones de los espines cercanos son antiparalelas, mientras que, como se muestra en la figura **5-1**, en un SG se va a presentar una competencia de interacciones las cuales llevan a la frustración del sistema.

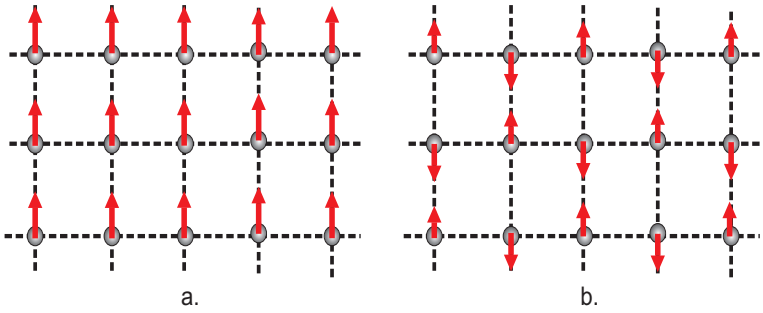

Figura 5-2: a. Esquema de un ordenamiento ferromagnético en una red 2D, b. Esquema de un ordenamiento antiferromagnético en una red 2D

Siendo J_{ij} la integral de intercambio que depende, entre otras cosas de la distancia entre 2 átomos i y j, y del tipo de interacción magnética que haya entre estos.

5.2. Interacciones Magnéticas

En la naturaleza se presentan diferentes tipos de interacciones magnéticas. La primera es la interacción dipolar magnética, que se presenta entre dos dipolos μ_1 y μ_2, depende de la separación r entre estos y de su grado de alineamiento mutuo. Esta interacción es muy débil para explicar el ordenamiento en la mayoría de materiales magnéticos, siendo significativa únicamente para las propiedades de materiales a temperaturas del orden de milikelvin [22].

Las otras interacciones magnéticas son las interacciones de intercambio, de origen cuántico, para cuya explicación se deben introducir las funciones de onda de los electrones que participan en el intercambio. Estas funciones constan de dos partes, una relacionada con la parte orbital y otra la parte de espín, siendo el estado resultante del intercambio el producto de las funciones de onda de los electrones que participan del mismo.

Se tienen dos electrones en las coordenadas $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$, el estado del primer electrón esta dado por $\psi_a(\mathbf{r}_1)$ y el del segundo por $\psi_b(\mathbf{r}_2)$, la función de onda conjunta, por tanto será $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. La función de onda resultante es antisimétrica debido al principio de exclusión de Pauli.

La función de onda total es el producto de la función de espín que describe el estado de espín de los electrones y de la función orbital que describe su movimiento orbital. La configuración de espín puede ser simétrica y en tal caso le corresponde una función orbital antisimétrica,

representado por un estado simétrico de triplete $\chi_T(\mathbf{S}=1)$; o puede ser antisimétrica, en el caso de tener una función orbital simétrica, representado por un estado de singlete antisimétrico $\chi_s(\mathbf{S}=0)$.[22, 23]

$$\begin{aligned} \text{para} \quad S &= 0, \psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\psi_s, \quad \text{función simétrica} \\ \text{para} \quad S &= 1, \psi(\mathbf{r}_1,\mathbf{r}_2)=\psi_a, \quad \text{función antisimétrica} \end{aligned}$$

Las funciones de onda totales están dadas por

$$\psi_s = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)+\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_s \tag{5-1a}$$

$$\psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2)+\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_T \tag{5-1b}$$

La función de onda, en cada caso, tiene dos componentes uno asociado al estado de triplete ψ_T y uno al singlete ψ_s con una energía asociada a cada uno de los estados posibles E_S y E_T, para el estado singlete y triplete respectivamente, por lo cual existe una correspondencia entre la energía del sistema y su espín. Las energías para cada uno de estos posibles estados son

$$E_s = \int \psi_s^* \widehat{H} \psi_s d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{5-2a}$$

$$E_T = \int \psi_T^* \widehat{H} \psi_T d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{5-2b}$$

El componente de espín en cada uno de los estados se encuentran normalizados, de tal forma que

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2)^2 = \mathbf{S}_1^2+\mathbf{S}_2^2+2\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 \tag{5-3}$$

con lo cual

$$\begin{aligned} 2\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 &= \mathbf{S}^2-\mathbf{S}_1^2-\mathbf{S}_2^2 \\ \mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 &= \frac{1}{2}\mathbf{S}(\mathbf{S}+1)-\frac{1}{2}\mathbf{S}_1(\mathbf{S}_1+1)-\frac{1}{2}\mathbf{S}_2(\mathbf{S}_2+1) \end{aligned} \tag{5-4a}$$

cuando $\mathbf{S}_1=\mathbf{S}_2=1/2$ se obtiene

$$\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 = \frac{1}{2}\mathbf{S}(\mathbf{S}+1)-\frac{3}{4} \tag{5-5a}$$

$$\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2 = \begin{cases} -\frac{3}{4}, & \mathbf{S}=0 \quad \text{singlete} \\ \frac{1}{4}, & \mathbf{S}=1 \quad \text{triplete} \end{cases} \tag{5-5b}$$

con estos elementos el Hamiltoniano efectivo del sistema se puede escribir como

$$H = \frac{1}{4}(E_s + 3E_T) - (E_S - E_T)\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{5-6}$$

en donde se tiene un término independiente del espín, es constante e incluye otras contribuciones energéticas, y otro dependiente del espín; la diferencia de las energías entre los estados $E_S - E_T$ es igual a $2J$ siendo esta la constante o integral de intercambio,

$$2J = E_s - E_T = 2\int \psi_a^*(\mathbf{r}_1)\psi_b^*(\mathbf{r}_2)\widehat{H}\psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \tag{5-7}$$

Con lo cual el término del Hamiltoniano dependiente del espín se puede escribir como

$$H_{spin} = -2J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 \tag{5-8}$$

De la ec.5-8 se tiene que si $J > 0$, $E_s > E_T$ el estado triplete se encuentra energéticamente favorecido y si por el contrario $J < 0$, $E_s < E_T$ se favorece el estado de singlete.

Para un sistema de muchas partículas se asume que este tipo de interacciones se aplican entre todos los átomos vecinos por igual, por lo que se puede escribir el Hamiltoniano de intercambio de Heisenberg como

$$H = -\sum_{ij} J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{5-9}$$

esta suma se extiende sobre todos los pares de espines en la red. J_{ij} se puede reemplazar por J(constante) para vecinos próximos y cero con otros.

5.2.1. Intercambio Directo

Si los electrones que participan en el intercambio son del mismo átomo, J por lo general es positiva. Si los electrones son de átomos magnéticos vecinos, cualquier estado conjunto es combinación de un estado centrado en un átomo y uno centrado en el otro. Los electrones en tal caso optimizan energía cinética mediante la formación de enlaces covalentes y esto les permite moverse en dos átomos en lugar de uno solo; esta es la forma de intercambio directo.[22, 23]

5.2.2. Intercambio Indirecto

Otra interacción de intercambio es el indirecto o superintercambio, es de largo alcance, se da entre iones magnéticos no vecinos por la mediación de iones no magnéticos que se encuentran entre los iones magnéticos; es un proceso de segundo orden que involucra los orbitales del elemento magnético y no magnético y se deriva de la teoría de las perturbaciones de segundo orden. En este caso la constante de intercambio es proporcional tanto a la integral de salto

(hopping integral) t (que es proporcional al ancho de energía de la banda de conducción), como a la energía de Coulomb U (energía de la interacción electrostática), tiene la forma

$$J \sim -t^2/U \tag{5-10}$$

Esta integral tiene dos partes, la primera es el término de potencial de intercambio que representa la repulsión de electrones, favorece la formación de estados base ferromagnéticos y es pequeña cuando los iones se encuentran muy separados; la segunda es un término de intercambio cinético que es el predominante y depende tanto del grado de solapamiento de los orbitales como del ángulo de los enlaces.

5.2.3. Intercambio RKKY

En los materiales SG se presenta un intercambio indirecto, denominado intercambio RKKY por sus descubridores Ruderman, Kittel, Kasuya y Yosida; este intercambio difiere del anterior en que la interacción de intercambio entre los iones magnéticos es mediada por los electrones de conducción, un momento magnético localizado polariza los espines de los electrones de conducción y estos a su vez acoplan a los momentos magnéticos localizados a una distancia r. Debido a que no se involucra un acoplamiento directo entre los momentos magnéticos, es una interacción indirecta, también conocida como de intercambio itinerante.[1, 22]

El Hamiltoniano para una interacción RKKY está dado por

$$H = J(r)\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \tag{5-11}$$

esta interacción de intercambio J_{RKKY} depende de r y es igual a

$$J(r) = 6\pi Z J_0^2 N(E_F) \left[\frac{\sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} - \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^3} \right] \tag{5-12}$$

siendo Z el número de los electrones de conducción por átomo, J_0 es la constante de intercambio entre los orbitales s-d, $N(E_F)$ es la densidad en el huésped de estados en el nivel de Fermi, k_F es el momento de Fermi y r la distancia entre dos impurezas. Para grandes distancias la ecu.5-12 se reduce a

$$J(r) = \frac{J_0 \cos(2k_F r + \phi)}{(2k_F r)^3} \tag{5-13}$$

en la ecu.5-13 el factor de fase ϕ se introduce para considerar la diferencia de carga entre la impureza y el huésped y él momento angular formado. Si una segunda impureza magnética con momento $\mathbf{S}_j$ se encuentra en la cercanía, esta genera su propia interacción RKKY y los dos electrones de conducción se solaparán de tal forma que se establecerá un alineamiento paralelo o antiparalelo entre sus espines. De la ecu.5-13 se tiene que el signo del acoplamiento

de la impureza variará con la distancia, esto debido a su naturaleza oscilatoria.

Por tanto si en el sistema se presentan interacciones RKKY y desorden (diferentes distancias entre espines), se tendrá una distribución aleatoria de acoplamientos de los espines tanto en magnitud como en dirección, se obtendrán entonces interacciones que pueden ser ferromagnéticas $J > 0$ o antiferromagneticas $J < 0$ y se dará la competencia entre estas.[1]

5.3. Modelos Teóricos

El estudio de sistemas SG ha sido también abordado desde la mecánica estadística, su estudio tiene un contenido matemático complejo. En el desarrollo de la teoría de los SG se han desarrollado varios modelos, entre los que se destacan:

- El modelo de Edwards-Anderson EA (modelo de corto alcance)
- El modelo de Sherrington - Kirkpatrick SK (modelo de campo medio)

Su importancia radica no solo en que fueron los primeros modelos para explicar el comportamiento SG en los materiales sino que además el modelo SK ha sido la base en el desarrollo de otros modelos de SG.

El modelo SK tiene dos precursores de gran importancia, el primero es el modelo propuesto por Ernst Ising en 1924, con el cual se busco describir la mecánica estadística de un sistema de interacción de momentos magnéticos, y el modelo de Curie-Weiss precursor de los modelos de campo medio [2][3][24].

5.3.1. Modelo Ising

Este modelo fue propuesto para describir la mecánica estadística de un sistema en el cual los momentos magnéticos interactúan. Se supone una red Z^d y un conjunto finito Λ, con $\Lambda \subset Z^d$. La red representa las posiciones de átomos en un cristal regular. Cada átomo está denotado por un momento magnético que se encuentra cuantificado y sólo puede tomar dos valores $+1$ y -1, que son los espines del átomo. La variación del espín en el punto $x \in \Lambda$ se denota por σ_x. Por otro lado se supone que los espines interactúan por medio de una interacción potencial $\phi(x, y)$, y se considera la presencia de un campo magnético externo h. La energía de la configuración de espines estará dada por

$$H_\Lambda = -\sum_{x \neq y \in \Lambda} \phi(x, y)\sigma_x\sigma_y - h\sum_{x \in \Lambda} \sigma_x \tag{5-14}$$

en el sistema con el Hamiltoniano dado por ecu.5-14, siendo x e y las posiciones de dos átomos, y considerando únicamente la interacción entre vecinos cercanos, se dice que dicha

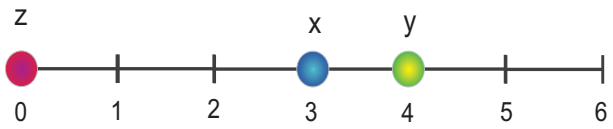

Figura 5-3: Representación lineal para el modelo de Ising

interacción vale J (integral de intercambio); la figura 5.3.1 esquematiza esta situación en un modelo lineal
la distancia entre x e y es $|x-y|=1$ es decir, son vecinos cercanos y por tanto la interacción entre estos vale J, sin embargo, la distancia entre x y z es $|x-z|=3$ es decir que no son vecinos cercanos, por lo cual la interacción entre estos vale 0. Resumiendo

$$\phi(x,y) = \begin{array}{ll} J, & \text{Si } |x-y|{=}1 \\ 0, & \text{en otro lado} \end{array} \tag{5-15}$$

Siendo J el valor de la interacción entre dos momentos magnéticos cercanos, se considera la interacción con el vecino más proximo. La mecánica estadística busca, una vez definido el Hamiltoniano, una medida de probabilidad de que el sistema considerado se encuentre en una configuración dada, llamada medida de Gibbs en el espacio de configuración de los espines. El problema adquiere una mayor complejidad si se considera en un espacio infinito, sin embargo, para un espacio finito Λ, la probabilidad de encontrar al sistema en una configuración dada se define como

$$P_{\beta,h,\Lambda}(\sigma) = \frac{exp\{-\beta H_\Lambda(\sigma)\}}{Z_{\beta,h,\Lambda}} \tag{5-16}$$

con $\beta = 1/kT$ con k la constante de Boltzmann y T la temperatura; siendo $Z_{\beta,h,\Lambda}$ la función de partición, definida como:

$$Z_{\beta,h,\Lambda} \equiv \sum_{\sigma \in s_\Lambda} exp\{-\beta H_\Lambda(\sigma)\} \tag{5-17}$$

y como es sabido de la mecánica estadística, a partir de la función de partición se puede obtener una expresión para las funciones de estado del sistema, como la energía libre del mismo [16].

5.3.2. Modelo de Curie-Weiss (CW)

El modelo de Curie Weiss conocido como el precursor de los modelos de campo medio, se diferencia del modelo de Ising en que en este se reemplaza la interacción con el vecino más próximo por la suposición que cada variable de espín interactúa con cada una de las otras variables ubicadas en cualquier sitio de la red, exactamente de la misma forma. En este modelo la geometría de la red se hace completamente irrelevante, y se toma $\Lambda = \{1, 2, ..., N\}$, se escoge la fuerza de la interacción como $1/N$, esto con el fin de evitar que el valor del Hamiltoniano tome valores mayores que $O(N)$, siendo $O(N)$ la energía del sistema con N momentos. Se define el Hamiltoniano para este modelo, en una configuración dada como:

$$H_N(\sigma) = -\frac{1}{N} \sum_{1 \leq i;j \leq N} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \tag{5-18}$$

considerando una variable macroscópica como lo es la magnetización, definida como

$$m_N(\sigma) \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sigma_i \tag{5-19}$$

De la ecu.5-19 se puede reescribir el Hamiltoniano (ecu.5-18) como función de una única función macroscópica como lo es la magnetización,

$$\begin{aligned} H_N(\sigma) &= -\frac{N}{2}[m_N(\sigma)]^2 - hNm_N(\sigma) \\ &= N\psi_h(m_N(\sigma)) \end{aligned} \tag{5-20a}$$

Esta ultima definición es considerada para definir los modelos de campo medio; por último la función de partición estaría definida en este caso como:

$$Z_{\beta,h,N} = \sum_{m \in M_N} exp\{-\beta H_N(\sigma)\} \tag{5-21}$$

5.3.3. Modelo Sherrington-Kirkpatrick (SK)

La característica importante en este modelo es que incluye la frustración, se asume una simetría $J_{ij} = J_{ji}$, por lo que solo serán relevantes los $(J_{ij})_{i<j}$. Para la situación en que las interacciones son aleatorias, se asume que los números $(J_{ij})_{i<j}$ son variables aleatorias independientes, denominadas variables aleatorias estándar gaussianas (r.v.s).

Para introducir una manera cuantitativa de medir la situación planteada anteriormente, se asigna a cada átomo i un número $\sigma_i \in \{-1, 1\}$, esto implica la definición de dos clases, tal definición se da de acuerdo al valor del momento magnético de cada átomo. La medida más

sencilla de lo bien que estos dos grupos (los de interacciones positivas y negativas) se unen por separado, esta dado por la cantidad

$$\sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j \tag{5-22}$$

Recordando que J_{ij} representan el tipo de interacción entre los momentos magnéticos, como se mencionó antes son valores aleatorios e independientes, que en un material SG se relaciona con una interacción tipo ferromagnética o antiferromagnética. De acuerdo a este modelo se tiene

$$\begin{array}{ll} J_{ij} > 0 & \sigma_i,\sigma_j \text{ de igual signo} \\ J_{ij} < 0 & \sigma_i,\sigma_j \text{ de diferente signo} \end{array} \tag{5-23}$$

La complejidad de este modelo radica en encontrar el máximo para la ecu.5-22 a través de la configuración $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, ..., \sigma_N)$, o el equivalente a buscar el mínimo de

$$-\sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j \tag{5-24}$$

encontrar el valor mínimo de la función de configuraciones, es un problema que se reduce a encontrar el estado de mínima energía, de forma tal que se puede plantear el Hamiltoniano como sigue

$$H_N(\sigma) = -\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j \tag{5-25}$$

siendo $N^{-1/2}$ un factor de normalización. Por lo cual la energía del sistema depende los J_{ij}, introduciendo así el "desorden". Por comodidad en la notación matemática, el signo menos del factor de Boltzmann $exp\{-\beta H_N(\sigma)\}$, se quita tomando $-H_N$, es decir convirtiendo el signo menos en una parte de Hamiltoniano, con lo cual la ecu.5-25 se puede escribir como:

$$-H_N(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j \tag{5-26}$$

Las energías de dos configuraciones diferentes no son independientes. Para dos configuraciones σ^1 y σ^2 se tiene:

$$\begin{aligned} E(H_N(\sigma^1)H_N(\sigma^2)) &= \frac{1}{N}\sum_{1\le i,j,l,k\le N} J_{ij}g_{lk}\sigma_i^1\sigma_j^1\sigma_l^2\sigma_k^2 \\ &= \frac{1}{N}\sum_{1\le i,j\le N} \sigma_i^1\sigma_i^2\sigma_j^1\sigma_j^2 \\ &= NR_N(\sigma^1,\sigma^2)^2 \end{aligned} \tag{5-27}$$

Donde

$$R_N(\sigma^1,\sigma^2) \equiv \frac{1}{N}\sum_{1\le i,j\le N} \sigma_i^1\sigma_i^2 \tag{5-28}$$

es el solapamiento entre las dos configuraciones σ^1 y σ^2. El Hamiltoniano ecu.5-26 considerando un campo externo queda como

$$-H_N(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j + h \sum_{i<N} \sigma_i \tag{5-29}$$

El último término de la ecu.5-27 representa la acción de un campo externo, el campo externo favorece los espines + sobre los espines − cuando $h > 0$, con el Hamiltoniano (ecu.5-27), el factor de Boltzmann se convierte en

$$exp\left\{ \frac{\beta}{\sqrt{N}} \sum_{i<j} J_{ij}\sigma_i\sigma_j + \beta h \sum_{i<N} \sigma_i \right\} \tag{5-30}$$

y con este se puede obtener la función de partición; a medida que se consideran más configuraciones la complejidad del problema aumenta, debido a que no son independientes entre si.

6 Metodología y Técnicas de Caracterización

6.1. Preparación de las muestras

La elaboración de las muestras se llevó a cabo por dos métodos diferentes, el primero de ellos no arrojó resultados óptimos ya que se presentaron impurezas y una perdida considerable del manganeso. El segundo método proporcionó mejores resultados aunque se encontró presencia de oxígeno en estas.

6.1.1. Método 1

Inicialmente fueron preparadas 3 aleaciones $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$, variando x, según el diagrama de fase de la aleación Fig.**4-8**[18] para la fase SG mediante la técnica de reacción en estado sólido, usando cantidades estequiométricas de sus componentes.

Los precursores para la primera síntesis fueron hierro (Fe) en varilla, manganeso (Mn) en hojuelas, y níquel (Ni) en esferas con purezas del $99,9\,\%$ y se calentaron en un horno de inducción hasta una temperatura de $1600°C$ aproximadamente. Las cantidades de Mn calculadas en cada caso se encuentran relacionadas en la tabla **6-1**.

Tabla 6-1: Relación atómica de los elementos de la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$

elemento	Mn	Fe	Ni
muestra 1	0,14	0,559	0,301
muestra 2	0,15	0,552	0,297
muestra 3	0,16	0,546	0,294

6.1.2. Método 2

Posteriormente se prepararon las muestras usando precursores en polvo lo cual permite tener una mayor precisión en las cantidades medidas y evita el tener que trabajar a temperaturas elevadas, lo cual teniendo en cuenta la diferencia entre las temperaturas de fusión del Fe, Ni y Mn, ocasiona la evaporación de Mn.

En la síntesis 2 se trabajó con Invar ($Fe_{65}Ni_{35}$) en polvo de la empresa Alfa Aesar con pureza de $99,9\,\%$ y Mn en hojuelas de Balzers con pureza de $99,9\,\%$, macerado en un mortero de agata hasta alcanzar un tamaño de partícula comparable al Invar. Posteriormente se mezclaron cantidades estequiométricas de cada precursor y se maceró en el mortero por 30 minutos en atmósfera de nitrógeno N_2. Para la sinterización se uso un crisol de alumina, que fue colocado dentro de un tubo de acero y luego de ser evacuado fue llenado con nitrógeno N_2. El sistema se calentó usando una rampa de $0,8°C/min$ hasta alcanzar una temperatura de $900°C$ durante 24 horas.

Se prepararon 7 muestras con diferentes concentraciones de Mn, entre $10\,\%$ y $20\,\%$ para obtener la fase SG de acuerdo al diagrama de fases de la aleación, y una muestra Invar. La tabla **6-2** presenta una relación de los porcentajes peso en cada una de las aleaciones preparadas.

Tabla 6-2: Porcentaje peso de los elementos Fe, Ni , Mn en cada una de las aleaciones preparadas

Porcentajes Peso			
muestra	%Mn	%Fe	%Ni
1	0,00	65,00	35,00
2	9,67	58,71	31,61
3	11,62	57,45	30,93
4	13,59	56,17	30,24
5	14,58	55,52	29,90
6	15,62	54,85	29,53
7	17,00	53,95	29,05
8	19,50	52,33	28,17

6.2. Caracterización Química y Estructural

La caracterización estructural se realizó por medio de la difracción de rayos X (DRX), por esta técnica se obtiene información de la estructura cristalina de las muestras. La difracción se produce al hacer incidir sobre un material radiación cuya longitud de onda es comparable a las dimensiones atómicas $(0,5 - 50\mathring{A})$.

La ecuación que explica la interacción de los rayos x con los planos cristalográficos de la muestra, es la ecuación de Bragg

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{6-1}$$

siendo n (entero) el orden de la difracción, λ la longitud de onda de la radiación, d la distancia interplanar y θ el ángulo de incidencia de la radiación [25].

Las mediciones fueron realizadas en el equipo Panalytical X-Pert PRO MPD. Se trabajó con un voltaje de aceleración de 45 kV, corriente de 40 mA, con la línea monocromática del cobre K_α de longitud de onda (λ) igual a 1,54060$\mathring{A}$, el tiempo de paso fue de 0.2s y el paso del ángulo de 0,020°, el ángulo (2θ) fue barrido en modo continuo de 20,01° a 119, 99°.

Los patrones de difracción obtenidos se analizaron haciendo uso en primer lugar del software Podwer Cell (PCW), en el cual se genera un patron de difracción teórico, basado en información obtenida para la estructura $Co_{0,027}Fe_{0,0283}Ni_{0,689}$ [26] que pertenece al mismo grupo espacial que la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ y con datos proporcionados en la referencia [27] para la constante de red.

Se hace uso del programa GSAS donde se realiza un refinamiento Rietveld de la estructura, este proporciona información de los parámetros de red y posiciones atómicas. Por último con esta información se genera el archivo .CIF (Crystallographic Information File) para cada muestra, que se abre en el software Diamond 3.1 con el cual se visualiza la estructura cristalina y se obtiene la información de la fase.

El análisis Rietveld permite ajustar un modelo a los datos experimentales, que de ser apropiado permitirá obtener los diferentes datos de la estructura cristalográfica de la muestra considerada. Sean $y_{C,i}$ los valores de intensidad simulados, donde C indica que son calculados del modelo y $y_{O,i}$ los valores de intensidad observados, O indica que son valores observados, con una desviación estándar $\sigma[y_{O,i}]$. El algoritmo del método Rietveld permite optimizar la función del modelo para minimizar la suma ponderada de las diferencias al cuadrado entre la intensidad calculada y la observada [28].

$$\sum_i w_i(y_{C,i} - y_{O,i})^2 \tag{6-2}$$

donde el peso se denota como w_i y es

$$w_i = 1/\sigma^2[y_{O,i}] \tag{6-3}$$

El factor de perfil ponderado (weighted profile) R_{wp} se obtiene de la raíz cuadrada de la cantidad minimizada, multiplicada por las intensidades ponderadas

$$R_{wp}^2 = \frac{\sum_i w_i(y_{C,i} - y_{O,i})^2}{\sum_i w_i(y_{O,i})^2} \tag{6-4}$$

Si se tiene el modelo ideal para la muestra considerada, entonces el valor medio de $(y_{C,i} - y_{O,i})^2$ deberá ser igual a $\sigma^2[y_{O,i}]$ y el valor esperado para $w_i(y_{C,i} - y_{O,i})^2$ debe ser 1.

El factor esperado R_exp es el mejor valor posible R_{wp}. Siendo N el número de datos,

$$R_{exp}^2 = N/\sum_i w_i(y_{O,i})^2 \tag{6-5}$$

El factor χ^2, conocido como la bondad del ajuste, se define como

$$\chi^2 = (1/N)\sum_i (y_{C,i} - y_{O,i})^2/\sigma^2[y_{O,i}] \tag{6-6}$$

También se puede obtener a partir del valor esperado y ponderado

$$\chi^2 = (R_{wp}/R_{exp})^2 \tag{6-7}$$

El factor χ^2 nunca debe ser inferior a uno. Si en un refinamiento $\chi^2 < 1$, entonces $\langle (y_{C,i} - y_{O,i})^2 \rangle$ es menor que $\sigma^2[y_{O,i}]$ lo que significaría que la incertidumbre estándar fue sobreestimada o que en varios parámetros el modelo se está ajustando en el ruido. Obtener un χ^2 cercano a 1 es algo necesario pero no suficiente, sino que además la gráfica obtenida de la diferencia entre la intensidad calculada y la observada debe ser homogénea. Un valor $\chi^2 \leq 1{,}3$ se considera como satisfactorio [29]. Si $\chi^2 >> 1$ el modelo puede estar incompleto o equivocado.[28].

La caracterización química fue realizada con la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDX) haciendo uso de la sonda EDAX del equipo FEI QUANTA 200 y a un voltaje de 30kV. El análisis cualitativo de las fases se realizó usando el software EDXcontrol [EDX incorporated (Canadá 2003)].

La técnica se basa en la generación de rayos X característicos de los átomos de la muestra por el haz de electrones incidentes. Un electrón incidente golpea los átomos de la muestra, transfiriendo energía a un electron de una capa interna del átomo sacándolo de la misma; un electrón de una capa superior pasa a ocupar dicho sitio, como dicho electrón tiene una

energía mayor, en la transición se libera energía en forma de rayos X. La sonda EDAX detecta estos rayos X y se puede construir un diagrama que presenta la energía de los rayos X detectados, que es igual a la diferencia de energía entre las capas donde la transición de electrones se lleva a cabo.

Los rayos X son característicos del elemento del cual se originan, y por lo tanto este análisis nos proporciona información sobre qué elementos están presentes en la muestra, permite hacer cálculos semicuantitativos pudiendo obtener a partir de este análisis la fórmula empírica de la muestra considerada [30].

6.3. Caracterización magnética

Las propiedades magnéticas de las aleaciones se determinaran evaluando el comportamiento de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura con variación de la frecuencia. La susceptibilidad magnética χ se puede definir como la respuesta de un material cuando se le aplica un campo magnético externo, se puede escribir como

$$\chi = \frac{M_v}{H} \tag{6-8}$$

siendo M_v la magnetización volumétrica y H el campo magnético aplicado. Si se aplica un campo magnético alterno $H(t)$ de frecuencia angular ω, de la forma

$$H(t) = H_{ac} Im(e^{i\omega t}) = H_{ac} \sin(\omega t) \tag{6-9}$$

este producirá una magnetización dependiente del tiempo $M_v(t)$ por lo que la magnetización se puede escribir como una serie de Fourier de la susceptibilidad magnética *ac* ($\chi_n = \chi'_n + \chi''_n$), como

$$\begin{aligned} M_v(t) &= H_{ac} \sum_{n=1}^{\infty} Im(\chi_n e^{in\omega t}) \\ &= H_{ac} \sum_{n=1}^{\infty} [\chi'_n \sin(n\omega t) + \chi''_n \cos(n\omega t)] \end{aligned} \tag{6-10}$$

para $n = 1$ se tiene la susceptibilidad fundamental, para $n = 2, 3, 4, ...$ son armónicos asociados a términos no lineales. Las partes real χ' e imaginaria χ'' de la susceptibilidad se pueden obtener entonces a partir de $M_v(t)$ con las ecuaciones 6-11a y 6-11b

$$\chi'_n = \frac{1}{\pi H_{ac}} \int_0^{2\pi} M_v(t) \sin(n\omega t) d(\omega t) \tag{6-11a}$$

$$\chi''_n = \frac{1}{\pi H_{ac}} \int_0^{2\pi} M_v(t) \cos(n\omega t) d(\omega t) \tag{6-11b}$$

Las mediciones de susceptibilidad magnética se realizaron en el susceptómetro AC Lake Shore Cryotronics, Inc. Model 7000 a partir de la temperatura de nitrógeno líquido (77K). El software del instrumento de medición incrementa la temperatura de la muestra desde $77K$ hasta la temperatura asignada. Se trabajó a razón de $3K/min$, la incertidumbre en las mediciones de temperatura es de 0,01K. La Figura **6-1** presenta el diagrama de bloques del funcionamiento del susceptómetro.

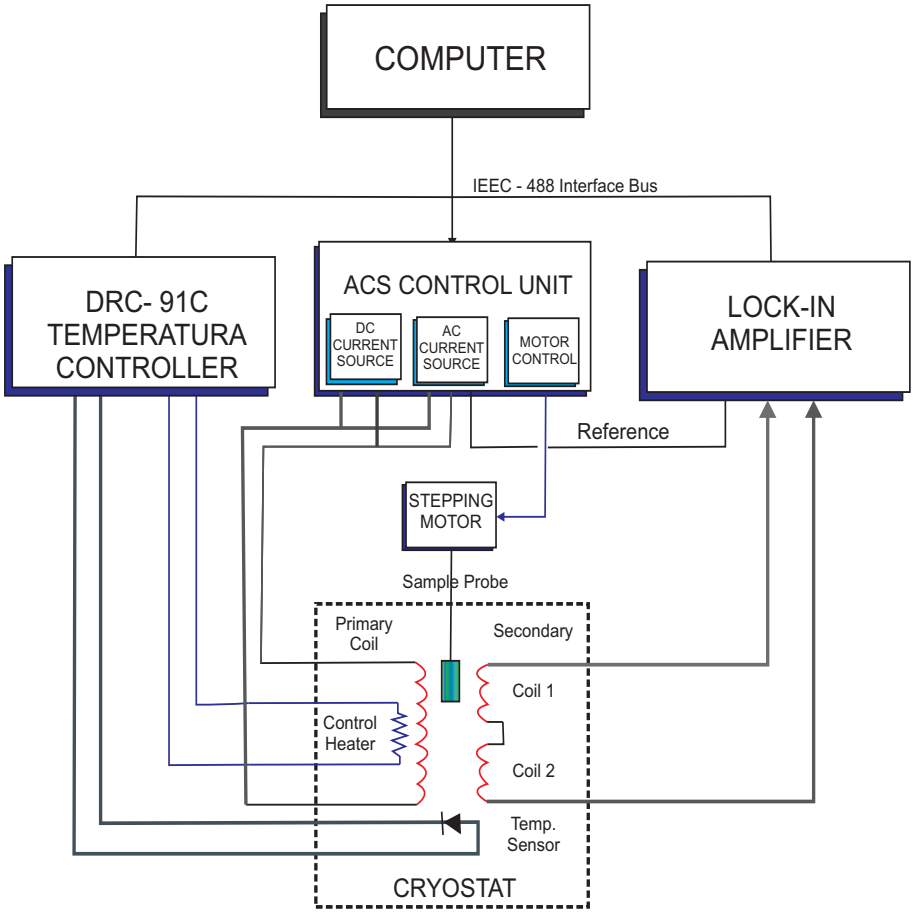

Figura 6-1: Diagrama de bloques del susceptómetro AC Lake Shore Cryotronics, Inc. Model 7000

Un campo magnético alterno es generado por un solenoide que funciona como bobina primaria en el circuito. El solenoide es alimentado con una fuente de corriente AC de amplitud y frecuencia ajustables. También se puede superponer un campo DC alimentando la bobina primaria con una fuente de corriente DC adicional. Dos bobinas de detección idénticas se posicionan simétricamente dentro de la bobina primaria y sirven como bobinas secundarias en la medición (Fig. **6-2**).

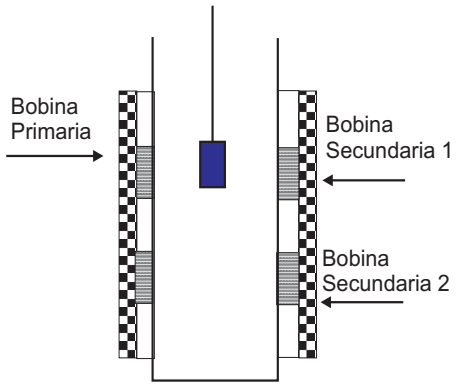

Figura 6-2: Sección transversal de la disposición de las bobinas primaria y secundarias.

Las dos bobinas de detección están conectadas en forma opuesta para cancelar los voltajes inducidos por el mismo campo AC o los voltajes inducidos por fuentes externas no deseadas. Asumiendo que las bobinas de detección son perfectamente simétricas, ningún voltaje debe ser detectado por el amplificador lock-in cuando el conjunto de la bobina está vacío.

Cuando la muestra se posiciona entre una de las bobinas detectoras, el balance en el voltaje se pierde. El voltaje medido debe ser proporcional a la susceptibilidad de la muestra así como debe depender de otros parámetros experimentales de acuerdo con la ecuación 6-12.

$$v = (l/\alpha)VfH\chi \tag{6-12}$$

siendo v el voltaje medido, α coeficiente de calibración, V volumen de la muestra, f frecuencia del campo AC, H campo magnético, χ susceptibilidad volumétrica de la muestra.
El coeficiente de calibración depende de la muestra y de la geometría de las bobinas. El campo magnético en el centro de las bobinas detectoras es determinado por parámetros físicos del solenoide y la corriente de operación.
Reescribiendo la ecuación 6-12 para obtener la susceptibilidad

$$\chi = \frac{v\alpha}{VfH} \tag{6-13}$$

Con las mediciones de susceptibilidad AC, es posible obtener información de los dos componentes de la susceptibilidad, χ' componente real o en fase asociado con la respuesta magnética dispersiva, y χ'' componente imaginario o fuera de fase asociado con las componentes absortivas o irreversibles que ocasionan disipación de la energía al interior de la muestra. En los materiales tipo SG se espera encontrar picos agudos en las mediciones de susceptibilidad AC, que deberá depender de la frecuencia ω del campo que se desplaza a temperaturas mayores al aumentar la frecuencia. El componente imaginario será evidencia de una transición de fase, presentándose un pico en la temperatura crítica [31].

6.4. Caracterización Eléctrica

La caracterización eléctrica se realiza a partir de mediciones de la resistencia eléctrica por el método de las cuatro puntas en función de la temperatura.

La resistencia eléctrica R de un material esta relacionada con la dificultad que presenta un material para conducir una corriente eléctrica. Esta depende no solo de la diferencia de potencial a la cual se somete una muestra sino además de otros factores como lo son la temperatura, la presión, etc.
La ley de Ohm permite obtener una relación para la resistividad eléctrica. Sea $\vec{J}$ la densidad de corriente, σ la conductividad eléctrica del material y $\vec{E}$ el campo eléctrico, se tiene

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \tag{6-14}$$

la ecuación 6-14 se puede escribir en términos de la resistividad eléctrica ρ que es el inverso de la conductividad, por lo cual

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \tag{6-15}$$

y la resistividad para el caso de una varilla homogénea de longitud L y área transversal A se relaciona con la resistencia R por medio de la ecuación

$$R = \rho \frac{L}{A} \tag{6-16}$$

De donde se tiene que la resistividad ρ puede ser anisotrópica y depender de la estructura cristalográfica de la muestra.
Experimentalmente se midió la resistencia eléctrica R específica con una corriente DC de $10mA$ por el método de las cuatro puntas en el susceptómetro AC Lake Shore Cryotronics, Inc. Model 7000 en el modo resistividad a temperatura de nitrógeno líquido, con una incertidumbre en la temperatura de 0,01K. Las muestras fueron empastilladas y cortadas en una forma geométrica definida, rectangular, para poder obtener la resistividad ρ en cada caso. Las dimensiones de cada una de las muestras se presentan en la tabla **6-3**

Tabla 6-3: Longitud y área transversal de las muestras utilizadas

% Mn	L ($\times 10^{-3}$ m)	A ($\times 10^{-6} m^2$)
9,67	6,44	3,13
11,62	5,40	3,34
13,59	6,78	3,40
14,58	5,98	2,33
15,62	7,38	3,13
17,00	4,78	3,22
19,50	5,09	1,90

El método utilizado en la medición de la resistencia R fue el de las cuatro puntas, en este método se ubican cuatro puntas sobre una superficie plana ubicadas en una disposición rectangular, por dos de dichas puntas se hace pasar una corriente eléctrica i y por las otras dos se mide la diferencia de potencial, el software del instrumento de medición se encarga de: incrementar la temperatura de la muestra en $3K/min$ desde $77K$ (temperatura de nitrógeno líquido) hasta $280K$, mantener constante la corriente DC aplicada, registrar la diferencia de potencial entre las dos puntas cada $3K$ y arrojar el valor de la resistencia eléctrica.

7 Resultados y Análisis

7.1. Caracterización Estructural

7.1.1. Análisis EDX

A las muestras obtenidas por el primer método de síntesis, se les realizó una caracterización química por medio de EDX. En este análisis se registro la presencia de elementos no esperados como lo son el silicio (Si), el carbono (C) y el oxígeno (O); también se evidenció una perdida significativa de manganeso (Mn), la relación entre los porcentajes atómicos obtenidos respecto a la cantidad de Mn se presenta en la tabla **7-1**.

Tabla 7-1: Relación atómica respecto al manganeso.

elemento	muestra 1	muestra 2	muestra 3
C K	0,764	1,088	5,068
O K	0,132	0,192	0,911
Si K	0,115	0,108	0,643
Mn L	0,140	0,150	0,160
Fe L	0,968	1,013	5,782
Ni L	0,866	0,696	4,276

En la tabla **7-1** se observa que las cantidades de carbono son significativamente altas, así como el silicio y el oxígeno. Al comparar las cantidades esperadas para el Fe y el Ni (tabla **6-1**) con las obtenidas, se encontró que están por encima de lo esperado. De este primer proceso se puede concluir que hubo evaporación de Mn ya que el porcentaje obtenido es mucho menor al esperado; la alta presencia de oxígeno en las muestras es atribuible a procesos de oxidación de los metales debido a que no fue posible trabajar en una atmósfera controlada. Por otro lado, debido al uso que se le da al horno utilizado, horno de los laboratorios de ingeniería, en el que usualmente se funde gran cantidad de diversos materiales, no se pudo evitar la presencia de elementos que contaminaron la muestra como el carbono y el silicio, el cual probablemente provino del crisol de dicho horno.

Del segundo proceso de síntesis se prepararon 4g de muestra $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ para $x\,\% = 0; 9,67; 11,62; 13,59; 14,58; 15,62; 17,00; 19,49$.

A la muestra con $x = 0{,}1359$ se le realizó un análisis por el método EDX, el cual arrojo los resultados de la tabla **7-2** en donde se observa presencia de aluminio y silicio en un porcentaje muy pequeño. Sin embargo, la presencia de oxígeno si se hace significativa, y es debida a la oxidación del manganeso durante la maceración; el aluminio probablemente proviene del crisol de alumina usado en el proceso.

Tabla 7-2: Relación atómica de los elementos presentes en la muestra $13,59\,\%Mn$ respecto al Mn.

OK	0,1925
AlK	0,0522
SiK	0,0345
MnK	0,1359
FeK	0,4957
NiK	0,2128

A partir de estos datos se obtiene la formula empírica

$$Fe_{0,4957}Ni_{0,2128}Mn_{0,1359}Al_{0,0522}O_{0,1925}Si_{0,0345} \tag{7-1}$$

Para determinar la cantidad de oxígeno presente en la muestra, se realizan las siguientes consideraciones: Si el aluminio proviene del crisol compuesto de alumina Al_2O_3 y dióxido de silicio SiO_2, entonces para esa cantidad de aluminio se requiere una cantidad de oxígeno igual a 0,0783, y para la cantidad de Si encontrado se requiere una cantidad de O igual a $0,069$, por lo cual quitando estos aportes, la formula empírica queda finalmente como

$$Fe_{0,4957}Ni_{0,2128}Mn_{0,1359}O_{0,0452} \tag{7-2}$$

El 4,52 % de oxígeno restante proviene de la oxidación del precursor Mn, las cantidades de Fe y Ni quedaron en un porcentaje menor al esperado.

7.1.2. Análisis DRX

La estructura cristalina de cada una de las muestras fue determinada por medio de difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos fueron ajustados por el método Rietveld en el software GSAS (Sección 6.2). La figura **7-1** presenta el difractograma experimental obtenido para la muestra $13,59\,\%$Mn, en este se puede observar la presencia de cuatro picos bien definidos, sin embargo debido a factores experimentales en la medición DRX, la relación señal ruido es pequeña, lo que implica que para algunos picos se presentan valores comparables de la señal con el ruido, haciendo indistinguible el pico esperado.

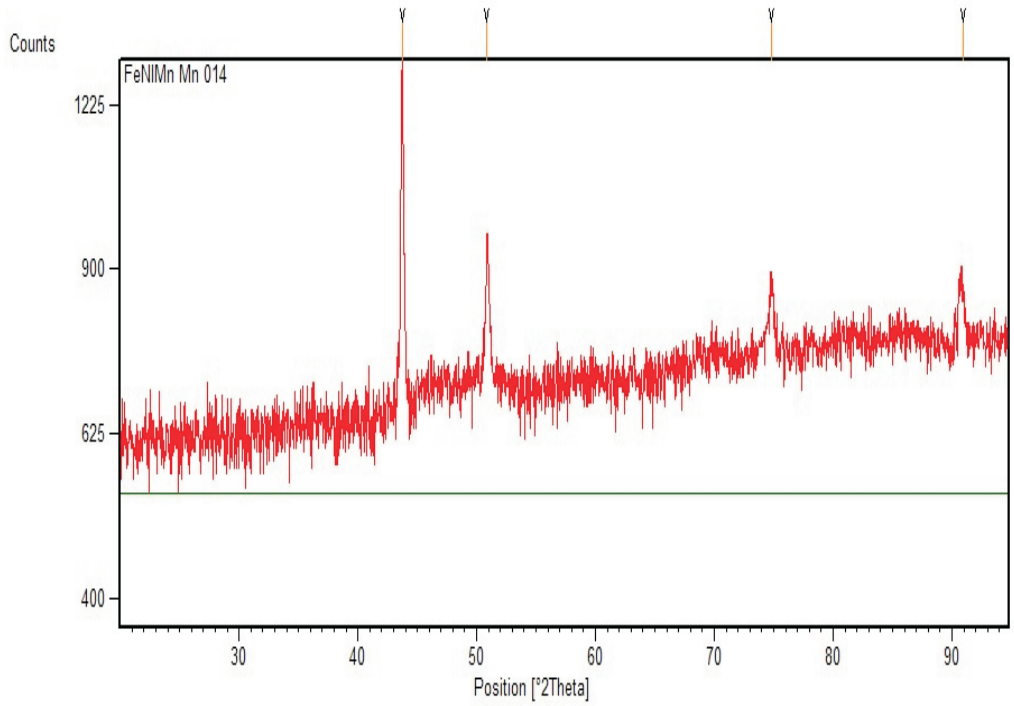

Figura 7-1: Difractograma DRX para la muestra 13,59 % Mn

En los difractogramas obtenidos para las demás muestras, los picos no son lo suficientemente intensos, en algunos casos se podrían confundir con el posible ruido en la medición. Para obtener resultados óptimos en el ajuste se requiere que los picos de intensidad sean significativamente mayores que el ruido, por lo cual para realizar el ajuste en el software GSAS se tomó el fragmento del difractograma comprendido entre $2\theta = 40°$ y $2\theta = 60°$ en donde la razón señal - ruido es significativa, en esta región se presentan los dos picos más intensos. Una vez realizado el ajuste se obtiene la información de la estructura cristalográfica en cada muestra y de las posiciones de los demás picos de intensidad.

Las figuras **7-2** a **7-9** muestran los ajustes obtenidos por medio GSAS para cada una de las muestras. A las figuras se les ha substraído el background, la línea roja es el difractograma calculado, las x negras son los resultados experimentales y la línea azul muestra la diferencia entre el difractograma calculado y el experimental.

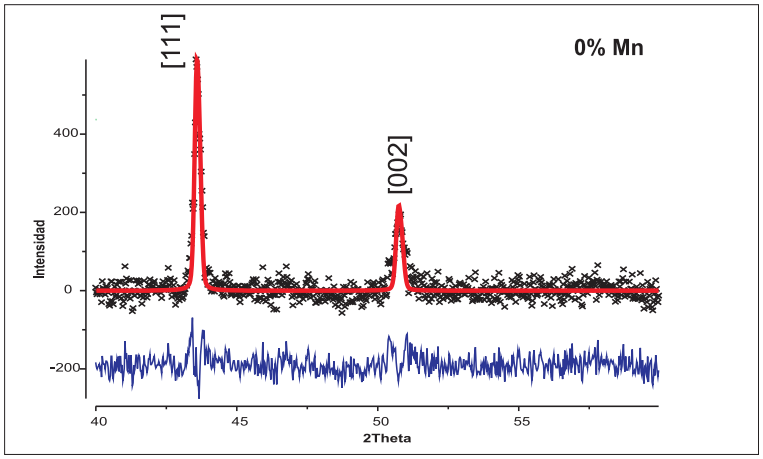

Figura 7-2: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 0 % Mn

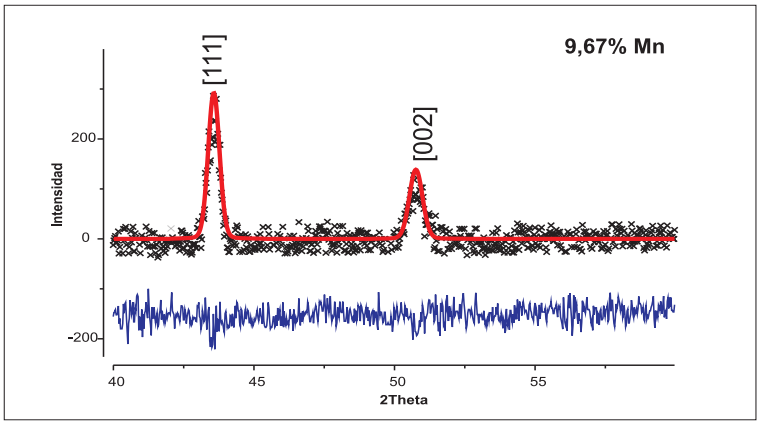

Figura 7-3: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 9,67 %Mn

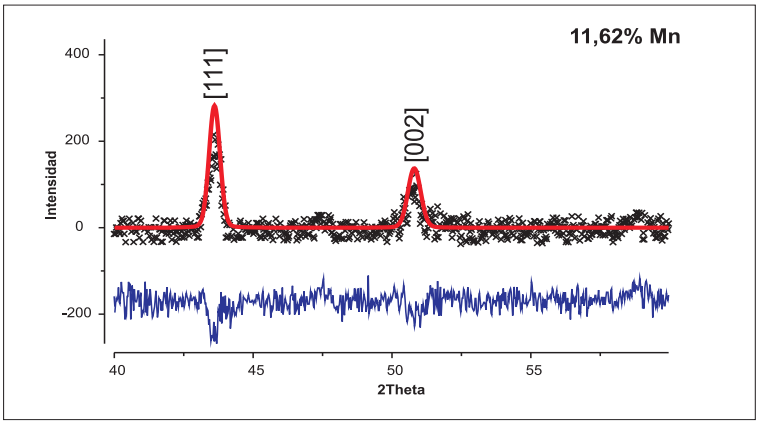

Figura 7-4: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 11,62 %Mn

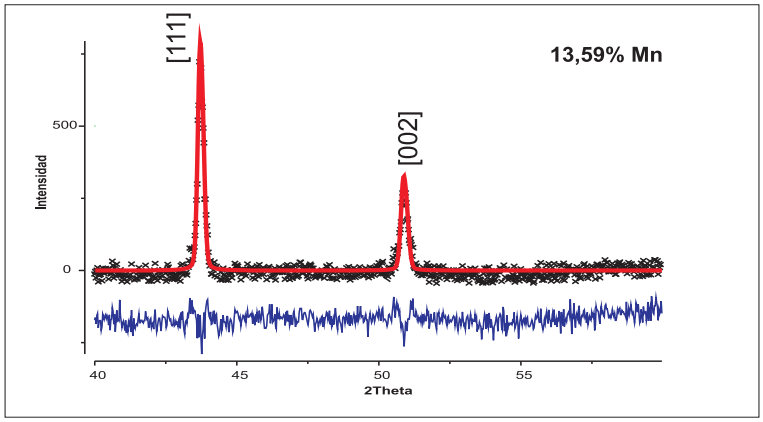

Figura 7-5: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 13,59 %Mn

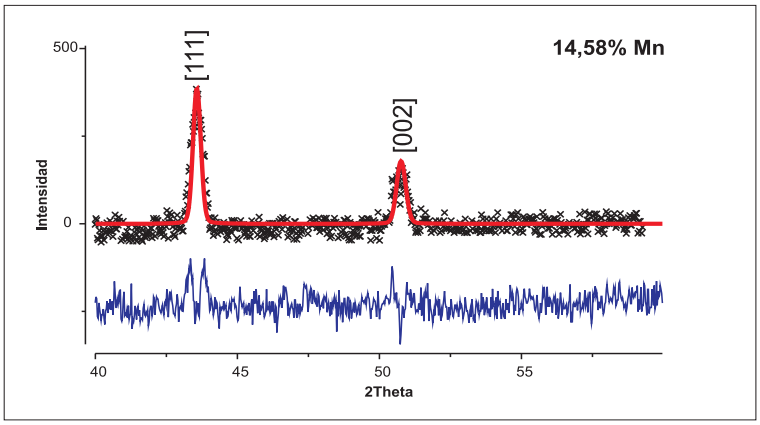

Figura 7-6: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 14,58 %Mn

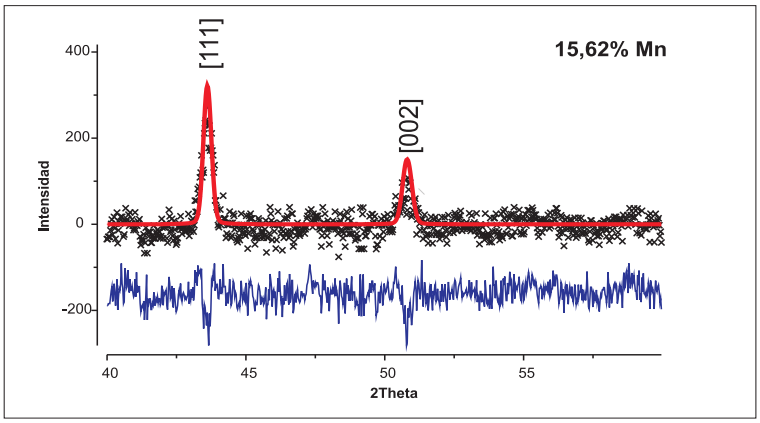

Figura 7-7: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 15,62 %Mn

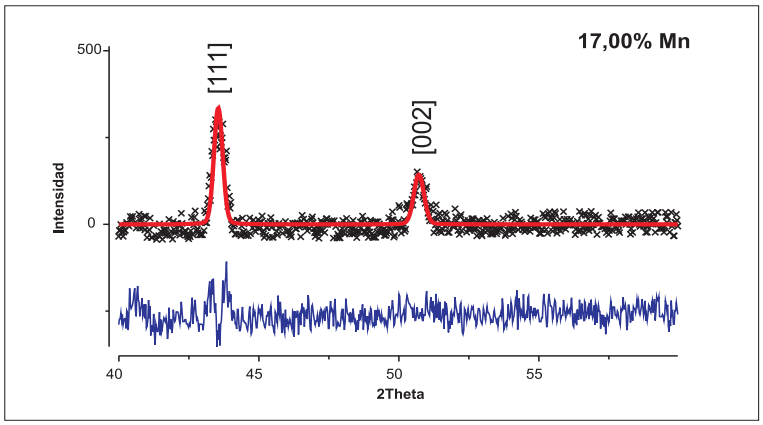

Figura 7-8: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 17 %Mn

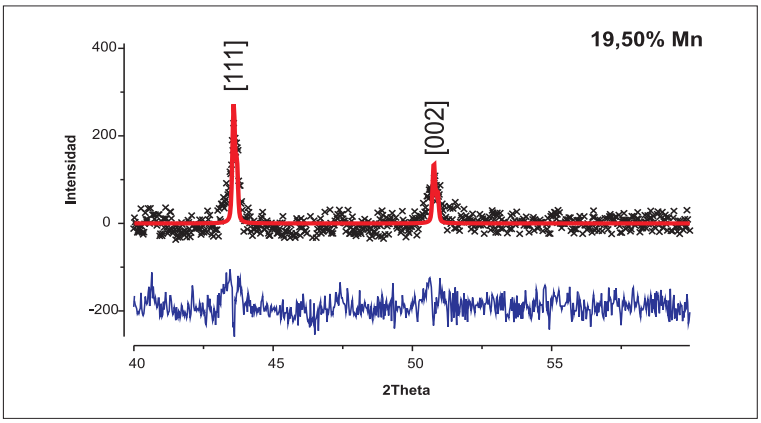

Figura 7-9: Ajuste GSAS para el difractograma de la muestra 19,49 %Mn

De los datos obtenidos al realizar el ajuste se obtienen los ángulos a los cuales se presentan los picos, en cada caso se presentan seis picos que se desplazan dependiendo de la concentración de manganeso en la muestra. La tabla **7-3** muestra el ángulo en el que se presentan los máximos de intensidad en función de la concentración del Mn, así como los planos asociados a estos.

La tabla **7-4** presenta los datos de la fase cristalográfica obtenidos a partir del ajuste GSAS para cada una de las muestras. Todas las muestras presentan un sistema cristalino cúbico centrado en las caras fcc, con grupo espacial $Fm\bar{3}m(225)$, la relación entre los radios en la celda son $a/b = 1{,}0, b/c = 1{,}0, c/a = 1{,}0$,y la secuencia de Wyckoff es A, que es la que da cuenta de la posición de los átomos en la red.

Tabla 7-3: Ángulo para el cual se presenta un máximo de intensidad en función de la concentración de Mn en las muestras

Pico	Porcentaje de Manganeso								Índices de Miller		
No.	0	9,67	11,62	13,59	14,58	15,62	17,00	19,50	h	k	l
1	43.43	43.57	43.59	43.48	43.56	43.60	43.45	43.60	1	1	1
2	50.59	50.75	50.78	50.64	50.74	50.79	50.60	50.79	0	0	2
3	74.34	74.61	74.66	74.43	74.59	74.66	74.37	74.67	0	2	2
4	90.23	90.58	90.64	90.34	90.56	90.65	90.26	90.65	1	1	3
5	95.46	95.85	95.91	95.59	95.83	95.93	95.50	95.93	2	2	2
6	117.40	117.98	118.08	117.59	117.95	118.10	117.46	118.11	0	0	4

Tabla 7-4: Datos de la estructura cristalográfica en función de la concentración de Mn

% Mn	0	9,67	11,62	13,59	14,58	15,62	17,00	19,50
Peso mol. (g/mol)	227.368	226.629	226.483	226.333	226.258	226.179	226.073	225.883
Par. red ($\mathring{A}$)	3.6060(2)	3.595(6)	3.5931(5)	3.6024(2)	3.5956(4)	3.5927(4)	3.6048(5)	3.5926(3)
Vol. Celda($\mathring{A}^3$)	46.89(1)	46.46(23)	46.39(2)	46.75(1)	46.49(2)	46.37(2)	46.84(2)	46.37(1)
Densidad (g/cm^3)	8.05175	8.09921	8.10683	8.03908	8.08188	8.09863	8.01363	8.08879

Tabla 7-5: Parámetros del ajuste de refinamiento Rietveld.

% Mn	0	9,67	11,62	13,59	14,58	15,62	17,00	19,50
WRp	0.0491	0.0472	0.0423	0.0477	0.0372	0.0410	0.0363	0.0405
Rp	0.0383	0.0373	0.0319	0.0370	0.0292	0.0319	0.0286	0.0316
χ^2	1.138	1.114	1.119	1.253	1.134	1.105	1.061	1.010
R_F^2	0.2273	0.6235	0.8505	0.2068	0.2177	0.6940	0.1096	0.3084
Ciclos	120	69	39	38	29	38	30	20
Variables	3	5	4	4	2	3	3	2

De la tabla **7-5** se observan valores de χ^2 en el rango comprendido entre 1,01 y 1,25 los cuales son valores que indican un ajuste satisfactorio [29]. De la tabla **7-4** se tiene que el peso molecular disminuye conforme aumenta el porcentaje de Mn en la muestra, esto debido

a que el peso atómico del Fe (55,847 u.m.a) y del Ni(58,71 u.m.a) son mayores que el del Mn(54,9380 u.m.a). Se verifica que la estructura cristalográfica permanece invariable en el rango de concentraciones consideradas. El volumen de la celda tiene una leve disminución que va desde 46,89 $\mathring{A}^3$ para 0 %Mn hasta 46,37 $\mathring{A}^3$ para 19,50 %Mn. Así mismo el parámetro de red presenta leves variaciones entre los valores 3,606$\mathring{A}$ para 0 %Mn hasta 3,592$\mathring{A}$ para 19,50 %Mn como se aprecia en la figura **7-10**.

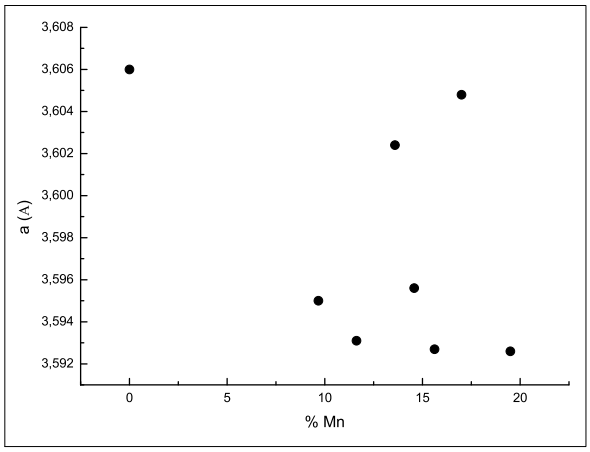

Figura 7-10: Parámetro de red en función del porcentaje nominal de Mn.

7.2. Caracterización Eléctrica

La caracterización eléctrica se realizó con mediciones de la resistividad por el método de las cuatro puntas en función de la temperatura para una corriente de 10mA.

Debido a que las muestras tienen diferentes dimensiones geométricas (Tabla.**6-3**), el valor calculado de la resistividad tendría una incertidumbre superior a la variación presentada por la concentración de manganeso, lo cual desvirtuaría la comparación entre las muestras. Para poder realizar la comparación de los datos de resistividad obtenidos para cada muestra, todos los datos fueron normalizados en $\rho(80K)$ y graficados.

La figura **7-11** presenta la gráfica de la resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura ($\rho(T)/\rho(80K)$) para la muestra de Invar (0 % Mn), en esta se aprecia una relación directa con la temperatura en el rango de medición, con un comportamiento que no es del todo lineal.

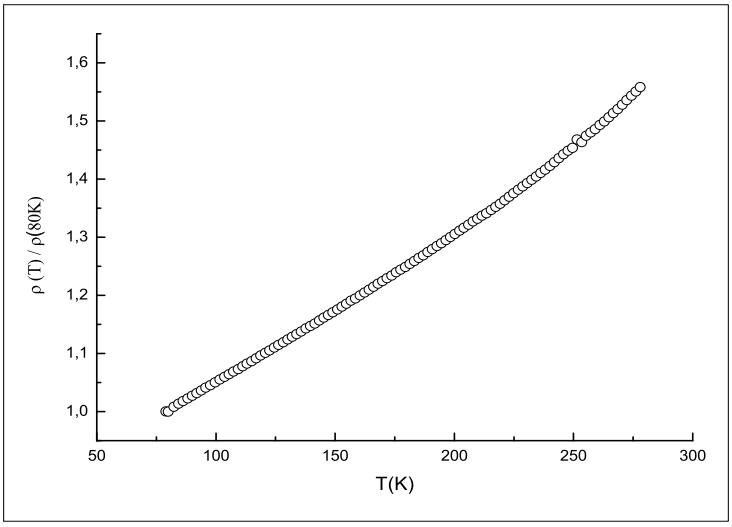

Figura 7-11: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 0 % de Mn.

Las figuras **7-12** a **7-17** presentan las gráficas de $(\rho(T)/\rho(80K)$ en función de T para cada una de las muestras realizadas con diferentes concentraciones de Mn. En todas ellas se aprecia una relación directa con T en el rango de medición. Las figuras **7-13**, **7-14** y **7-17** presentan cierta dispersión en los datos, atribuible al prensado de las muestras y posibles impurezas adquiridas en el proceso.

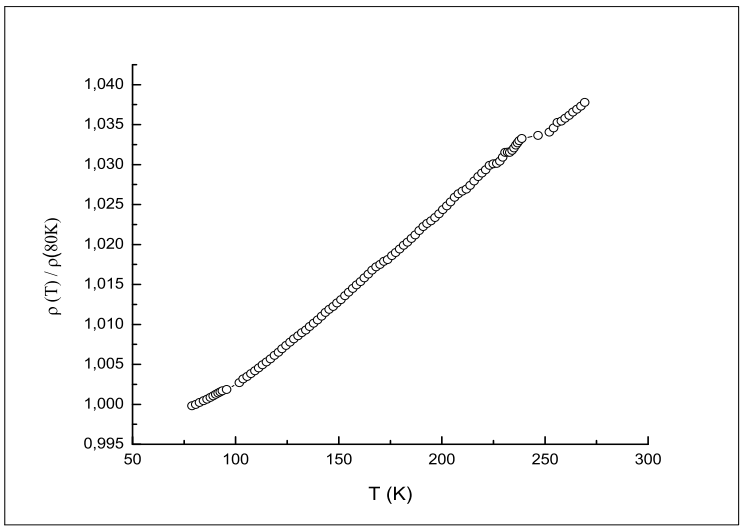

Figura 7-12: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 9,67 % de Mn.

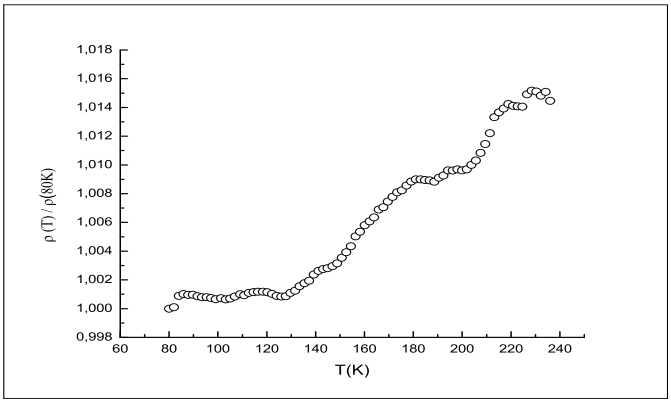

Figura 7-13: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 11,62 % de Mn.

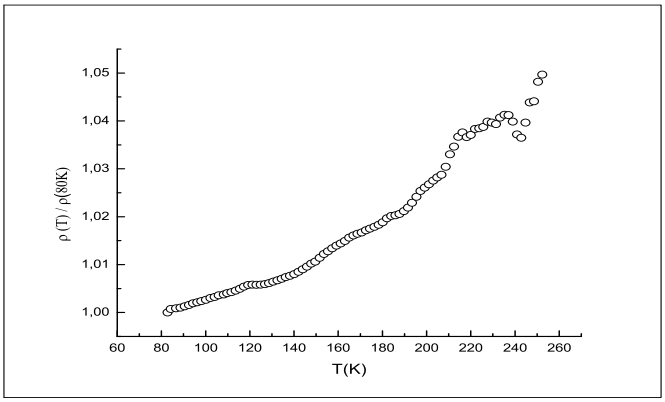

Figura 7-14: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 14,58 % de Mn.

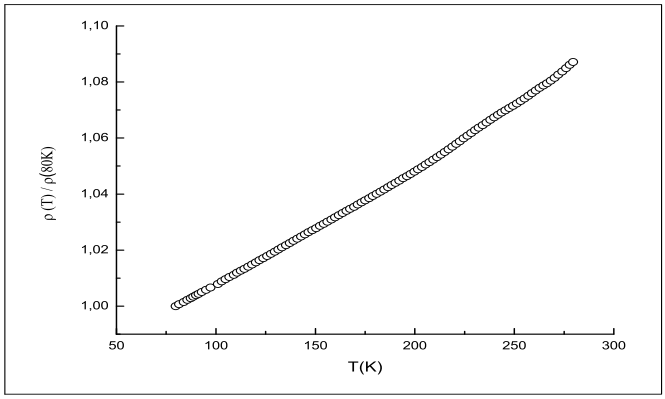

Figura 7-15: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 15,62 % de Mn.

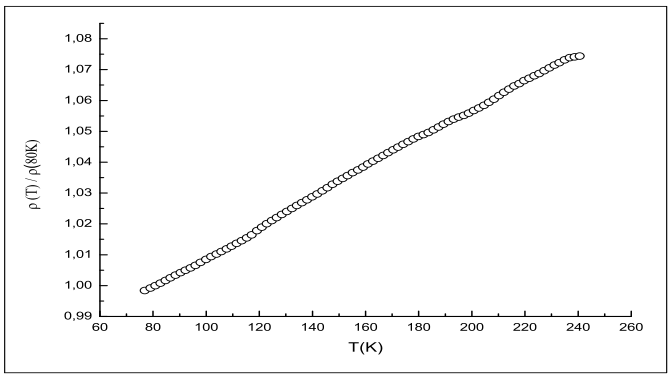

Figura 7-16: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 17,00 % de Mn.

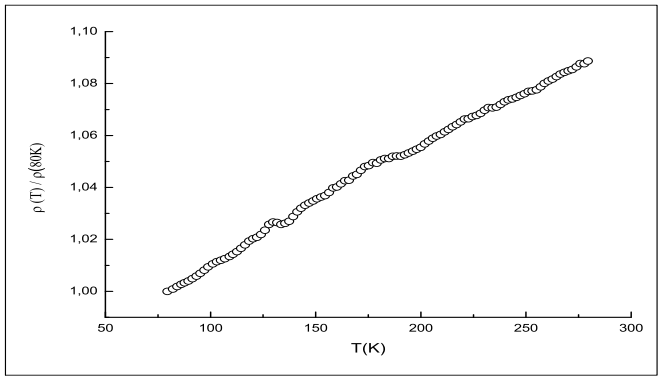

Figura 7-17: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 19,50 % de Mn.

El comportamiento de un SG esta relacionado con un reordenamiento de la estructura de los espines a bajas temperaturas (T_{Sg}), lo cual tendrá un efecto sobre la dispersión de los electrones de conducción [32]. En las mediciones de $\rho(T)$ el efecto más significativo es la aparición de un mínimo, Fig.**4-10** [19], dicho mínimo se relaciona con la temperatura a la cual se da el proceso SG reentrante, donde el sistema entra a la fase SG. Tal mínimo no es notorio en el rango de las mediciones realizadas. En las referencias [32] y [33] se presenta un ajuste de las gráficas de $\rho(T)$, ajustes tomados como referencia en el análisis realizado.

En la referencia [33] se usa una ecuación de cuatro términos para el ajuste de las mediciones de resistividad de la forma:

$$\rho(T) = \rho_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^{1/2} + \alpha_3 \ln T \tag{7-3}$$

en donde el primer término ρ_0 es la resistividad residual $\rho(T = 0K)$, la cual es atribuible a la dispersión de los portadores de carga por defectos estáticos como defectos puntuales

(vacancias, impurezas) y las fronteras de grano. El segundo término es proporcional a T, es un término lineal atribuible a la dispersión de los portadores de carga por fonones que es predominante a altas temperaturas. El tercer término es proporcional a $T^{1/2}$, está relacionado con las interacciones fuertes de Coulomb y es predominante a bajas temperaturas. El cuarto término es proporcional a $\ln T$, es un término característico de los sistemas que presentan fluctuaciones de espín. Se introduce la ecuación 7-3 en el software OriginPro 8 y se realiza el ajuste para cada uno de los parámetros de la ecuación comenzando con el parámetro relacionado con el término lineal, obteniendo un ajuste satisfactorio.

Se realizó el ajuste con la ecu.7-3 para cada una de las gráficas obtenidas. Con los parámetros del ajuste se simuló la curva de ajuste en el rango de temperatura de 0 a 280K permitiendo así obtener información del comportamiento de la resistividad esperada a bajas temperaturas para cada una de las muestras estudiadas. Las figuras **7-18** a **7-24** presentan las gráficas con el ajuste.

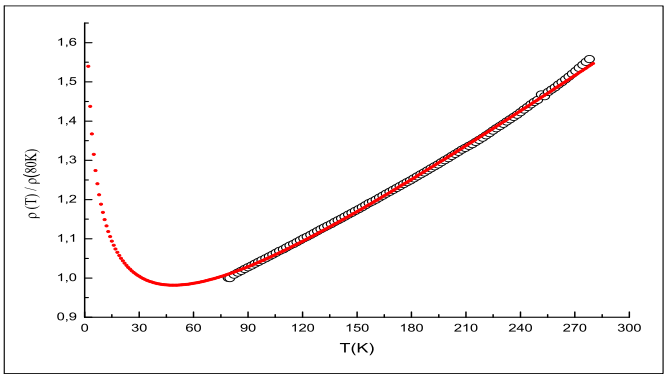

Figura 7-18: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 0 % de Mn, en rojo la curva de ajuste.

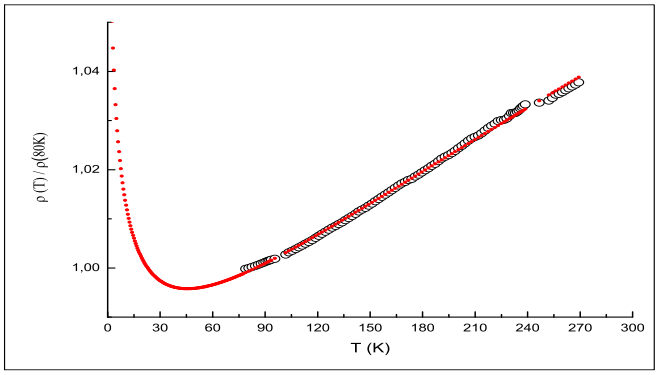

Figura 7-19: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 9,65 % de Mn, en rojo la curva de ajuste.

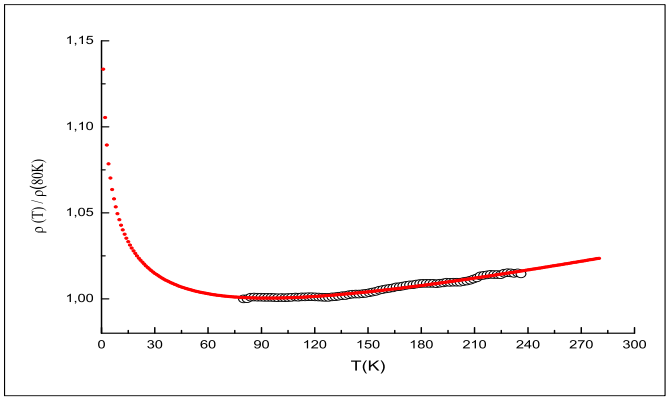

Figura 7-20: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 11,62 % de Mn, en rojo la curva de ajuste.

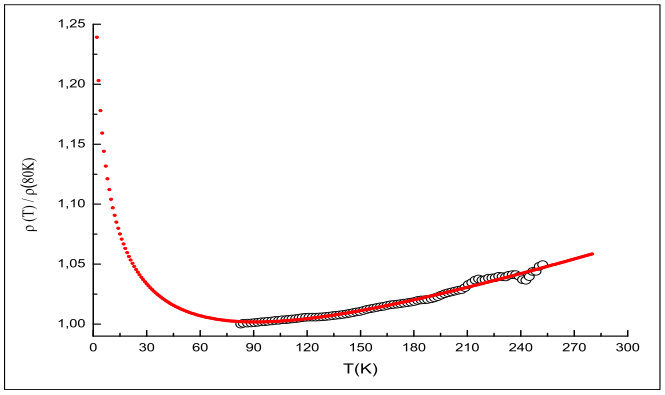

Figura 7-21: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 14,58 % de Mn, en rojo la curva de ajuste.

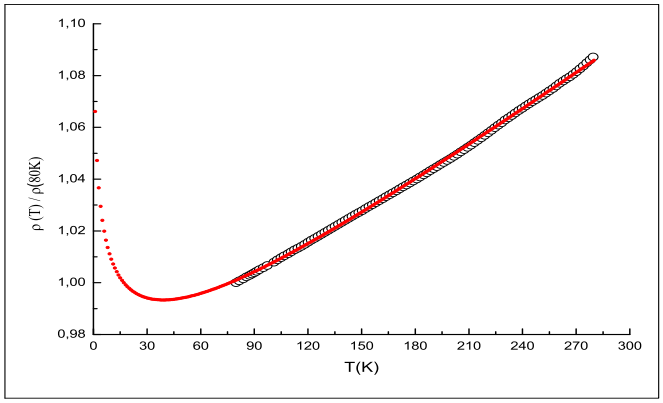

Figura 7-22: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 15,62 % de Mn, en rojo la curva de ajuste.

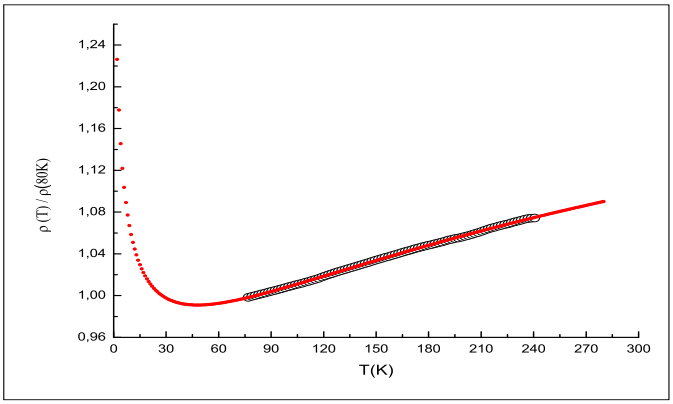

Figura 7-23: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 17,00 % de Mn, en rojo la curva de ajuste.

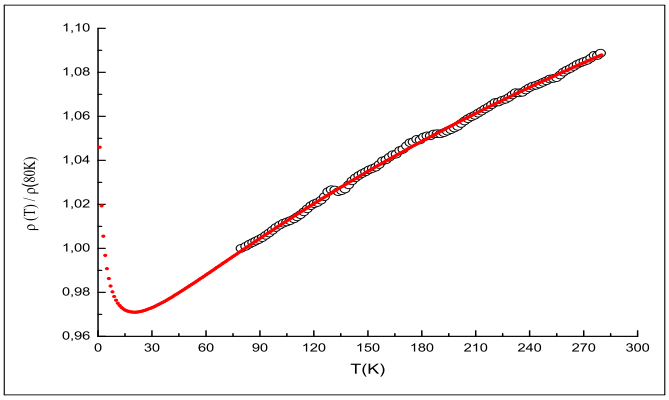

Figura 7-24: Resistividad eléctrica normalizada a 80K en función de la temperatura para 19,50 % de Mn, en rojo la curva de ajuste.

Los parámetros obtenidos del ajuste realizado con la ecuación 7-3 se presentan en la tabla **7-6**.

En la tabla **7-7** se presentan los valores de $\rho(80K)$ usados en la normalización de cada una de las medidas, y con ellos se determina el valor de la resistividad residual $\rho(T = 0K)$. Se encontró que a medida que aumenta el porcentaje de Mn en las muestras la resistividad residual aumentó desde $1,57$ hasta $553(\mu\Omega m)$ para concentraciones de 0 % a 19,50 % de Mn, como se observa en la figura **7-25** existe una tendencia a aumentar con el incremento de la concentración de Mn.

Tabla 7-6: Parámetros de ajuste obtenidos con la ecuación 7-3.

Muestra	$\rho_0/\rho(80K)$	$\alpha_1/\rho(80K)$ $(\times 10^{-4}K^{-1})$	$\alpha_2/\rho(80K)$ $(\times 10^{-3}K^{-1/2})$	$\alpha_3/\rho(80K)$ $(\times 10^{-3})$	R^2	No. Puntos
Invar	1,6735±0,0005	27,30±0,17	46,18±0,50	-295,02±0,50	0,9989	106
9,67	1,0029±0,0009	2,13±0,01	1,13±0,35	-7,08±0,17	0,9973	101
11,62	1,1267±0,0005	1,36±0,03	6,66±0,04	-44,83±3,58	0,9806	83
14,58	1,2879±0,0012	3,38±0,07	14,92±0,10	-101,80±8,20	0,9849	90
15,62	1,0618±0,0003	4,61±0,02	3,92±0,02	-30,26±1,80	0,9996	106
17,00	1,2591±0,0002	-7,86±0,01	58,12±6,69	-163,52±0,98	0,9997	87
19,50	1,0201±0,0003	-2,35±0,01	26,11±9,24	-53,81±1,56	0,9988	106

Tabla 7-7: Resistividad residual.

$\%Mn$	$\rho(80K)(\mu\Omega m)$	$\rho_0/\rho(80K)$	$\rho(T=0K)(\mu\Omega m)$
Invar	0,94	1,6735	1,57
9,67	470,87	1,0029	472,25
11,62	36,24	1,1267	40,83
14,58	6,98	1,2879	9,00
15,62	70,51	1,0618	74,86
17,00	143,20	1,2591	180,29
19,50	542,17	1,0201	553,09

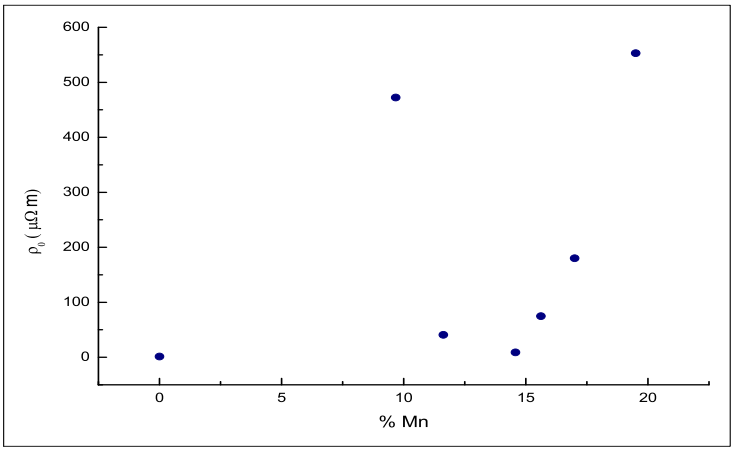

Figura 7-25: Resistividad residual en función de la concentración de Mn.

Para el parámetro α_1, que se encuentra relacionado con el término lineal, omitiendo los términos con signo negativo, se observa un leve aumento en el valor de este parámetro que va desde $2,56 \times 10^{-9}\Omega m K^{-1}$ para 0 %Mn hasta $32,50 \times 10^{-9}\Omega m K^{-1}$ para 15,62 %Mn

Tabla 7-8: Parámetros de ajuste no normalizados

$\%Mn$	α_1 $(\times 10^{-9}\Omega m K^{-1})$	α_2 $(\times 10^{-6}\Omega m K^{-1/2})$	α_3 $(\times 10^{-6}\Omega m)$
0	2,56	0,04	-0,28
9,67	100,09	0,53	-3,33
11,62	4,91	0,24	-1,62
14,58	2,36	0,10	-0,71
15,62	32,50	0,28	-2,13
17,00	-112,54	8,32	-23,42
19,50	-127,62	14,16	-29,17

como se muestra en la (Fig.**7-26**). Como se mencionó anteriormente el segundo término esta relacionado con la dispersión de los portadores de carga por fonones debido a las vibraciones de la red, con lo que el aumento de α_1 implicaría un incremento en la dispersión de los portadores al aumentar el porcentaje de Mn en las muestras.

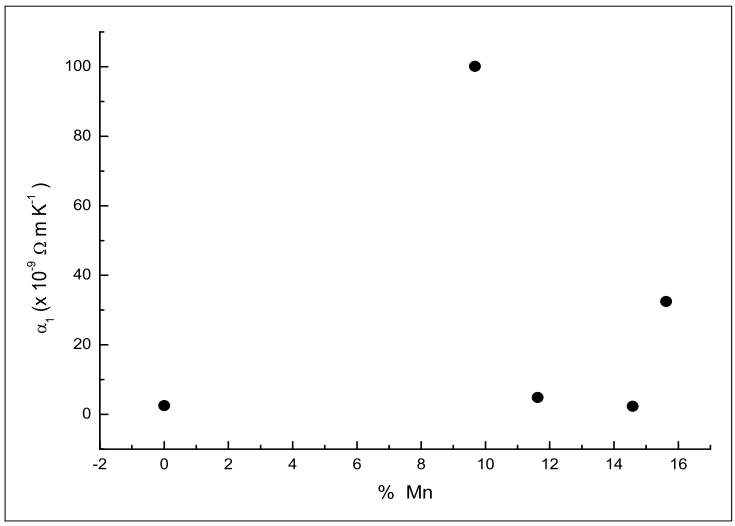

Figura 7-26: Parámetro α_1 en función de la concentración de Mn.

El parámetro α_2, relacionado con $T^{1/2}$ presenta su menor valor para la muestra invar (0 %Mn) que es de $0,04 \times 10^{-6}\Omega m K^{-1/2}$ y su mayor valor $14,16 \times 10^{-6}\Omega m K^{-1/2}$ para la concentración de 19,5 % de Mn, con una tendencia a aumentar con la concentración de Mn (Fig.**7-27**). Al aumentar la concentración de Mn también aumentan las interacciones fuertes de Coulomb a bajas temperaturas en el material.

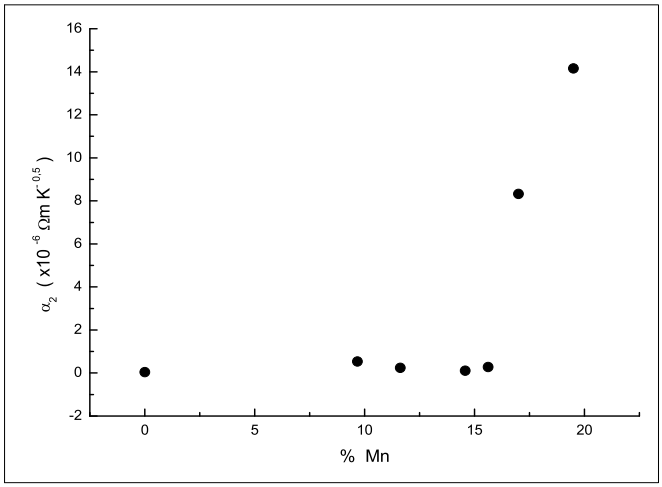

Figura 7-27: Parámetro α_2 en función de la concentración de Mn.

El parámetro $|\alpha_3|$ relacionado con $\ln T$, tiende a aumentar, siendo su valor mínimo para el invar $0,28 \times 10^{-6}\Omega m$ y el máximo $29,17 \times 10^{-6}\Omega m$ para la concentración de 19,5 % Mn (Fig.**7-28**). La existencia de este parámetro en el ajuste de cada una de las gráficas da cuenta de la dispersión causada por la inclusión del manganeso en el sistema, el aumento de este parámetro con el aumento del manganeso indicaría un posible incremento en las interacciones debidas a las fluctuaciones de espín, relacionados con los materiales que presentan un comportamiento SG.

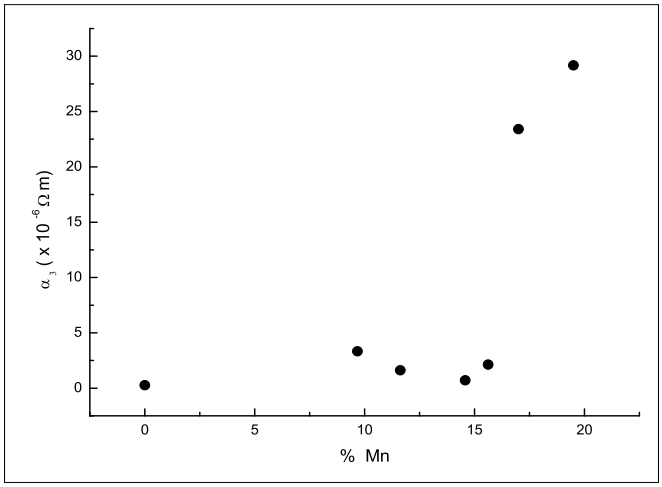

Figura 7-28: Parámetro α_3 en función de la concentración de Mn.

7.3. Caracterización Magnética

La caracterización magnética se realizó con mediciones de la susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura. Las mediciones se realizaron para un campo AC de 100A/m en un rango de temperatura comprendido entre 80K-240K, para las frecuencias de 100Hz y 1000Hz.

En las figuras **7-29** a **7-43** se presenta la gráfica de la parte real χ' de la susceptibilidad ac medida, así como la parte imaginaria χ'' para las frecuencias consideradas. También se presentan las gráficas de susceptibilidad a diferentes frecuencias normalizadas respecto a la susceptibilidad medida a 230K, esto debido a que la cantidad de muestra en cada medición no era exactamente igual por lo cual la intensidad de la señal varia.

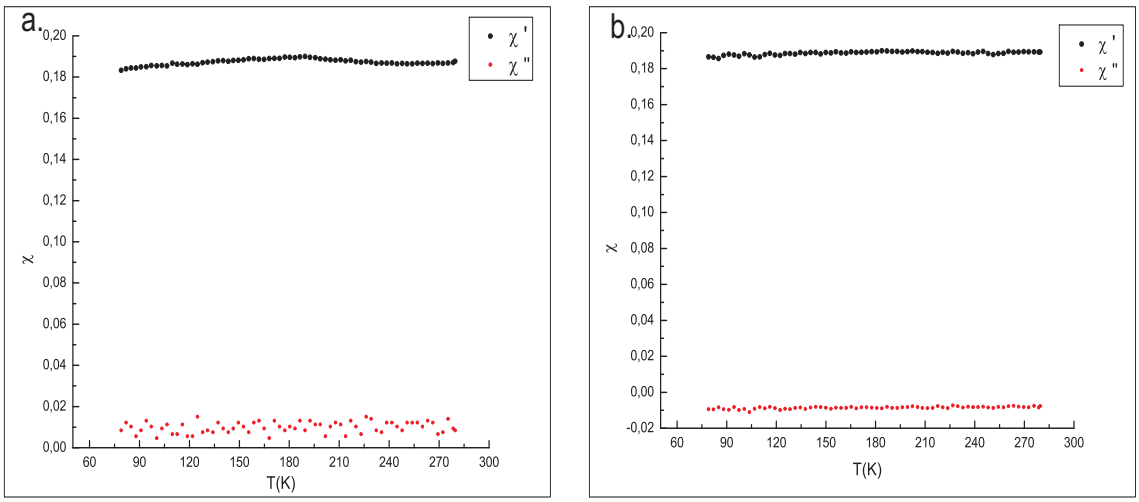

Figura 7-29: χ' y χ'' en función de T para la muestra Invar. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 2000Hz.

En la gráfica de la muestra Invar (Fig. **7-29**)en el rango de medición la susceptibilidad magnética permanece constante, en las frecuencias medidas. El componente imaginario de la susceptibilidad también permanece constante, aunque con alguna dispersión. El comportamiento presentado es atribuible a que esta muestra se debe encontrar en un régimen ferromagnético y su temperatura de Curie T_C se encuentra por encima del rango de medición, 450K [34]. En la figura **7-30** se normalizó $\chi'(T)/\chi'(230K)$ para las dos frecuencias y se gráfico en función de T, encontrándose que no hay ninguna variación de la susceptibilidad, por lo cual se puede concluir que para esta muestra la susceptibilidad es independiente de la frecuencia, comportamiento esperado en un ferromagnético.

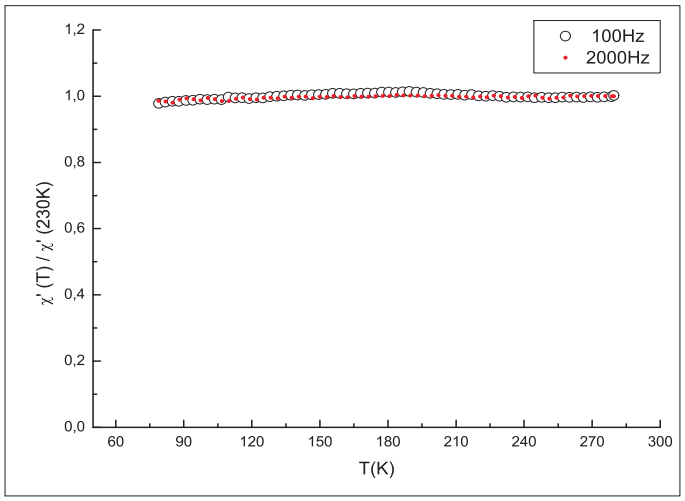

Figura 7-30: $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 0 %Mn.

Para la muestra con una concentración de 9,67 %Mn (Fig.**7-31**) se observa un comportamiento similar en las frecuencias medidas, con una T_C de 177,9K y 187,4K para las frecuencias de 100 y 1000Hz respectivamente, obtenida a partir del punto de inflexión. Hay un corrimiento en la T_C de 9,5K hacia la derecha con el aumento de la frecuencia.

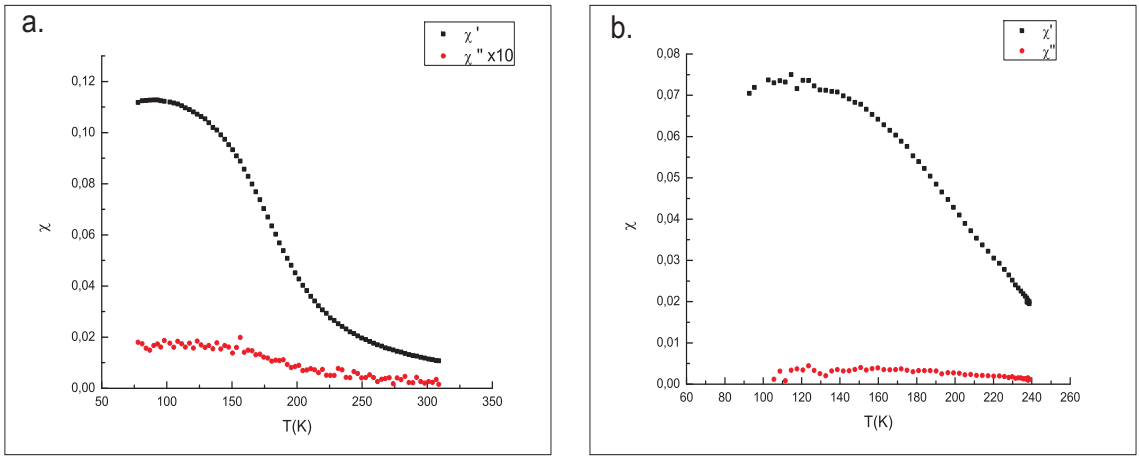

Figura 7-31: χ' y χ'' en función de T para una concentración de 9,67 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz.

La gráfica normalizada $\chi'(T)/\chi'(230K)$ (Fig.**7-32**) para esta concentración muestra una disminución del valor de la susceptibilidad χ' al aumentar la frecuencia.

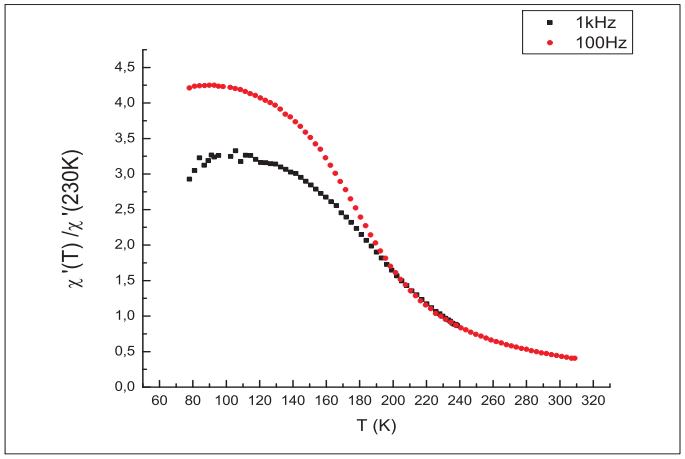

Figura 7-32: $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 9,67 %Mn.

Para la muestra con una concentración de 11,62 %Mn (Fig.**7-33**) se observa la aparición de un máximo en las frecuencias medidas, con una T_C de 181,1K y 185,9K para las frecuencias de 100 y 1000Hz respectivamente. Hay un corrimiento en la T_C de 4,8K hacia la derecha con el aumento de la frecuencia. Así mismo se observa que en la parte compleja para la frecuencia de 1000Hz se presenta un máximo en el mismo punto del máximo en la parte real.

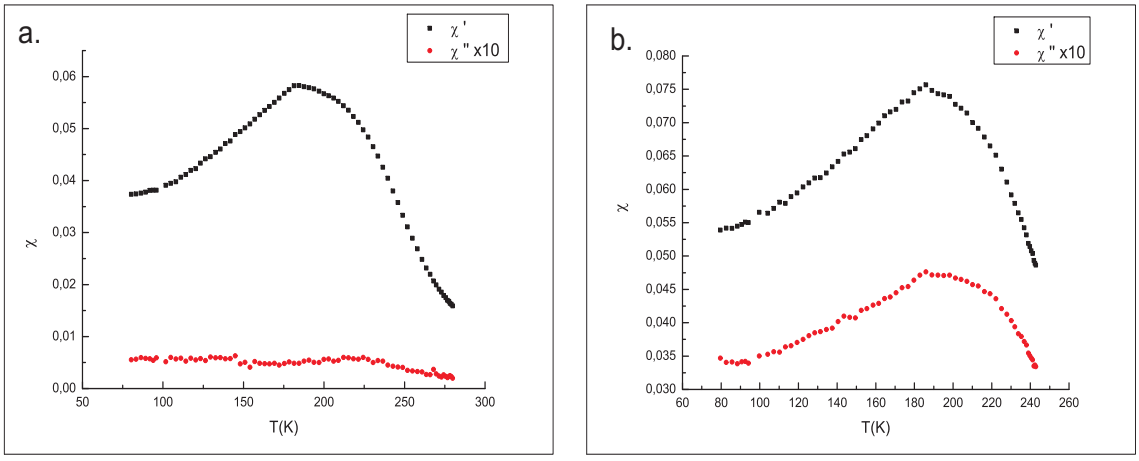

Figura 7-33: χ' y χ'' en función de T para una concentración de 11,62 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz.

La gráfica normalizada $\chi'(T)/\chi'(230K)$ (Fig.**7-34**) muestra para esta concentración un pequeño aumento del valor de la susceptibilidad χ' al aumentar la frecuencia por debajo de la T_C.

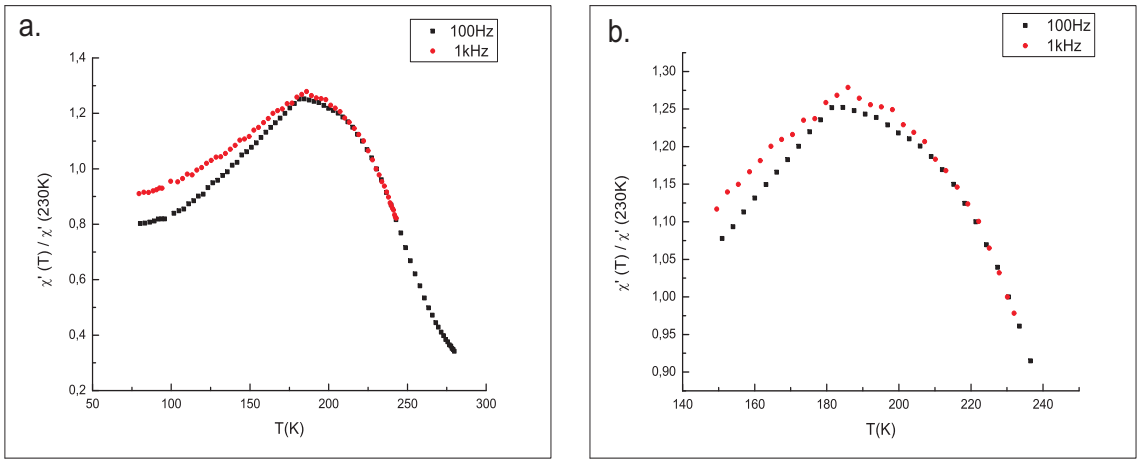

Figura 7-34: a.$\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 11,62 %Mn. b. Ampliación de la región del máximo.

Para la muestra con una concentración de 13,59 %Mn (Fig.**7-35**) se observa un marcado punto de inflexión en la curva de χ' en las frecuencias medidas, con una T_C de 182,1K y 186,7K para las frecuencias de 100 y 1000Hz respectivamente. Hay un corrimiento en la T_C de 4,6K hacia la derecha con el aumento de la frecuencia. En la parte compleja se observa una inflexión alrededor de T_C.

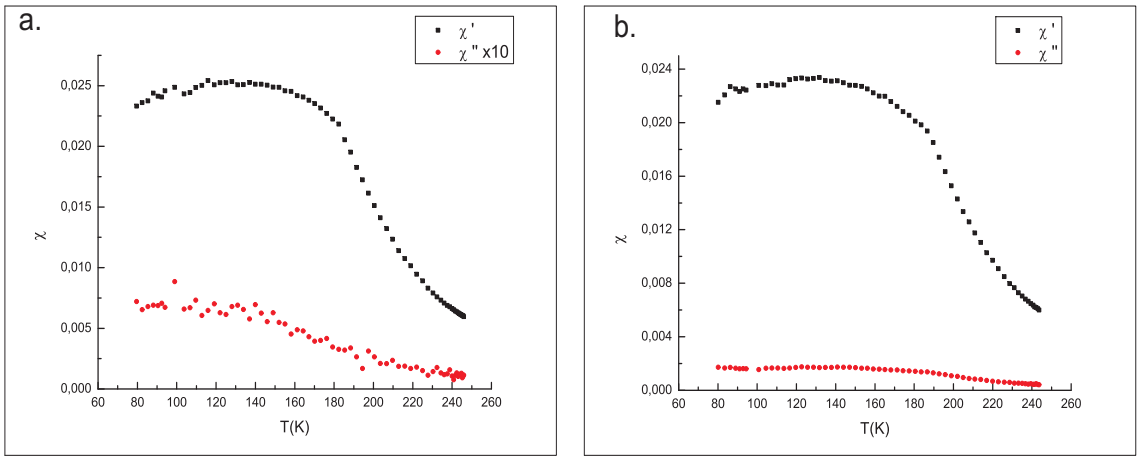

Figura 7-35: χ' y χ'' en función de T para una concentración de 13,59 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz.

La gráfica normalizada $\chi'(T)/\chi'(230K)$ (Fig.**7-36**) muestra para esta concentración una disminución del valor de la susceptibilidad χ' al aumentar la frecuencia.

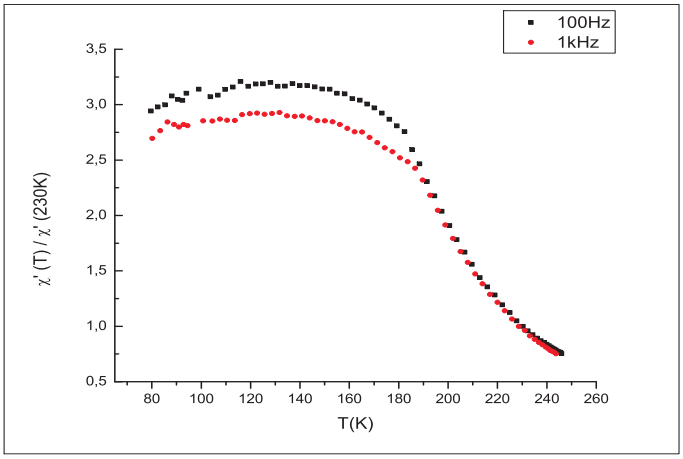

Figura 7-36: $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 13,59 %Mn.

Para la muestra con una concentración de 14,58 %Mn (Fig.**7-37**) se presentan dos máximos en χ' en la frecuencia de 1000Hz, uno de ellos podría estar relacionado con la T_C [20]. Para esta muestra se tiene $T_C = 188,6K$. En la parte imaginaria se observa un máximo en 187,1K cerca a la T_C.

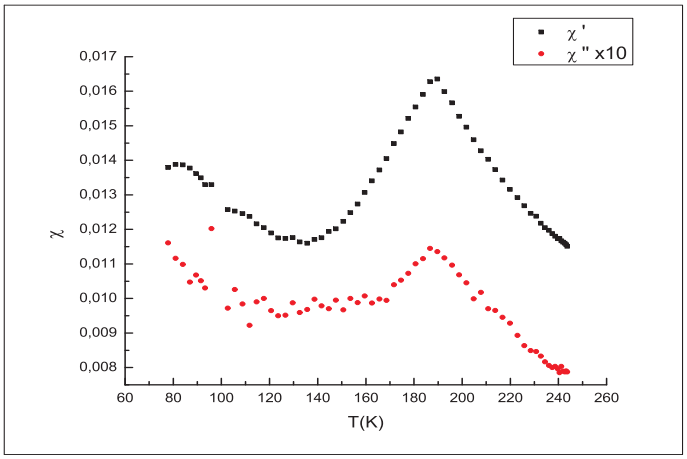

Figura 7-37: χ' y χ'' en función de T para una concentración de 14,58 %Mn para una frecuencia de 1000Hz.

Para la muestra con una concentración de 15,62 %Mn (Fig.**7-38**) se observa un máximo en la curva de χ' en las frecuencias consideradas, con una T_C de 187,6K y 188,2K para las frecuencias de 100 y 1000Hz respectivamente. Hay un corrimiento en la T_C de 0,6K hacia la derecha con el aumento de la frecuencia. En la parte compleja χ'' para 100Hz se observa a pesar del ruido, una tendencia a disminuir con T, mientras que para 1000Hz se observa un máximo a la altura de T_C.

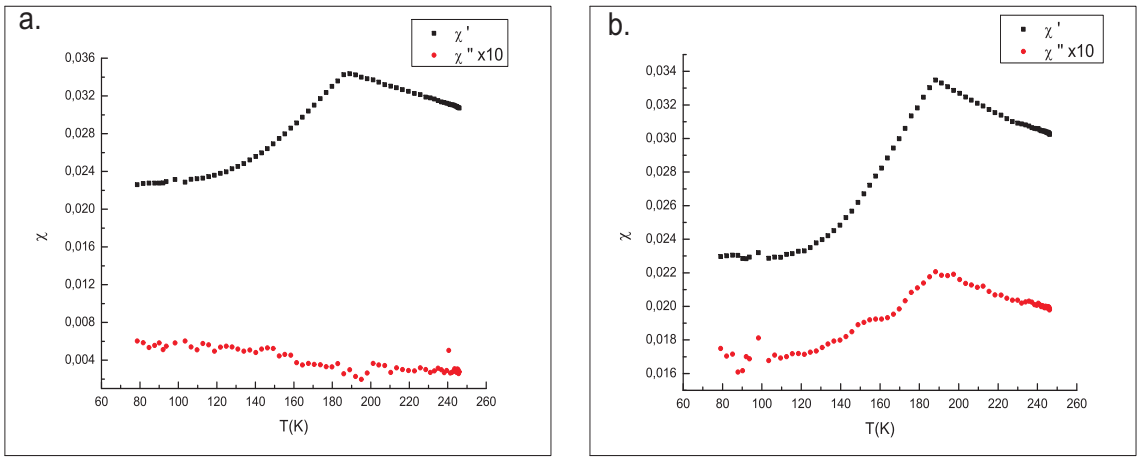

Figura 7-38: χ' y χ'' en función de T para una concentración de 15,62 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz.

La gráfica normalizada $\chi'(T)/\chi'(230K)$ (Fig.**7-39**) para esta concentración muestra que el valor de la susceptibilidad χ' permanece casi constante al aumentar la frecuencia, con un leve aumento en el valor a bajas temperaturas.

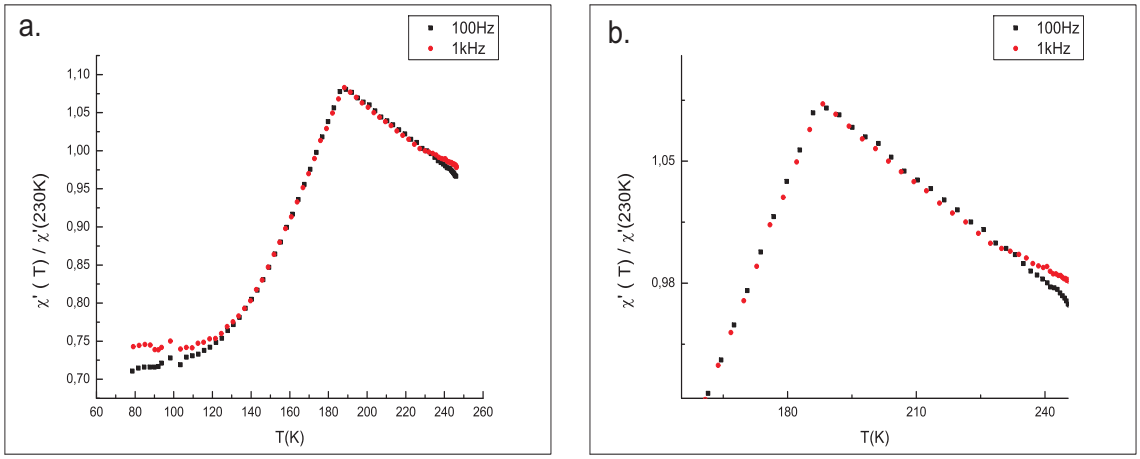

Figura 7-39: a. $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 15,62 %Mn. b. Ampliación de la región de los máximos.

Para la muestra con una concentración de 17,00 %Mn (Fig.**7-40**) se observa un máximo similar al de la muestra anterior en la curva de χ' a las frecuencias medidas, con T_C de 202,7K y 189,7K para las frecuencias de 100 y 1000Hz respectivamente. Hay un corrimiento en la T_C de 13K hacia la izquierda con el aumento de la frecuencia. La parte compleja χ'' presenta un máximo en el valor de T_C.

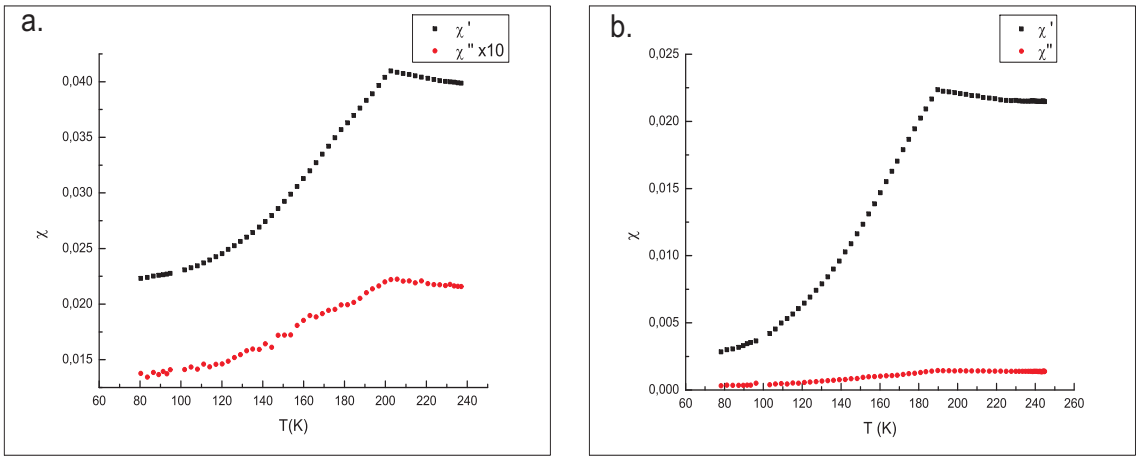

Figura 7-40: χ' y χ'' en función de T para una concentración de 17,00 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz.

La gráfica normalizada $\chi'(T)/\chi'(230K)$ (Fig.**7-41**) para esta concentración muestra que el valor de la susceptibilidad χ' disminuye con el aumento de la frecuencia por debajo del valor de T_C y por encima permanece casi constante en el rango de medición.

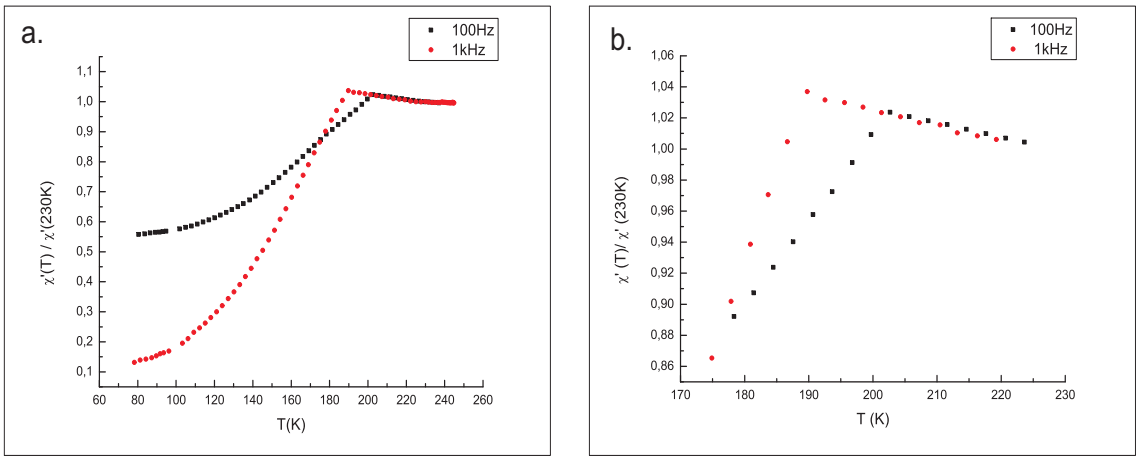

Figura 7-41: a. $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 17,00 %Mn. b. Ampliación de la región de los máximos.

Para la muestra con una concentración de 19,50 %Mn (Fig.**7-42**) se observa un máximo en la curva de χ' a las frecuencias medidas, con T_C a 185,5K y 189,4K para las frecuencias de 100 y 1000Hz respectivamente. Hay un corrimiento en la T_C de 3,9K hacia la derecha con el aumento de la frecuencia. La parte compleja χ'' para la frecuencia de 1000Hz presenta un máximo en el valor de T_C, no perceptible en χ'' para 100Hz.

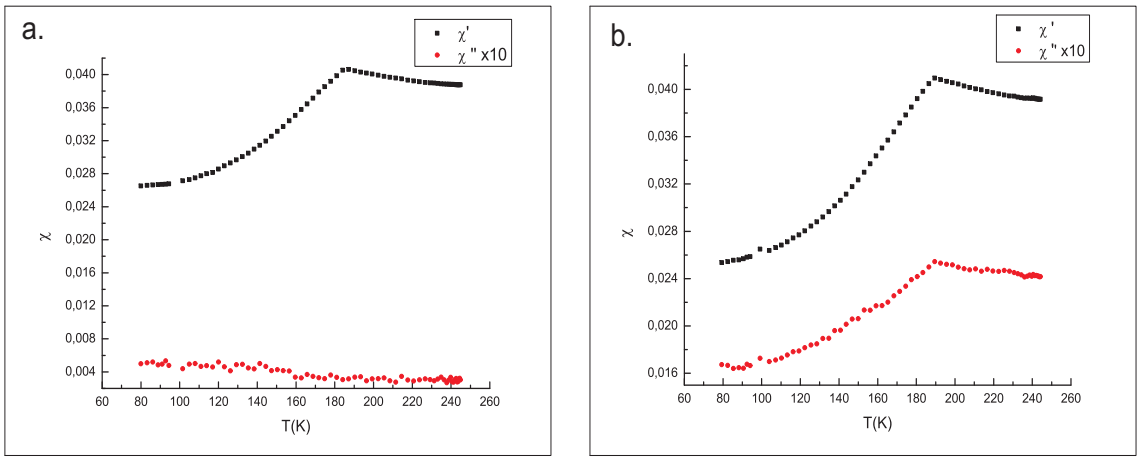

Figura 7-42: χ' y χ'' en función de T para una concentración de 19,50 %Mn. a. Frecuencia de 100Hz. b. Frecuencia de 1000Hz.

La gráfica normalizada $\chi'(T)/\chi'(230K)$ (Fig.**7-43**) para esta concentración muestra que el valor de la susceptibilidad χ' disminuye con el aumento de la frecuencia por debajo del valor de T_C.

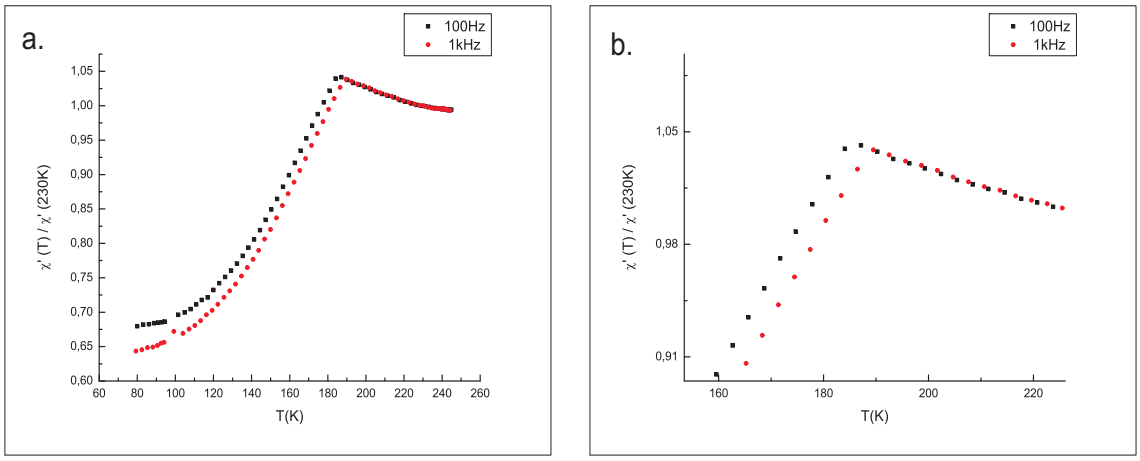

Figura 7-43: a. $\chi'(T)/\chi'(230K)$ en función de T para una concentración de 19,50 %Mn. b. Ampliación de la región de los máximos.

Como se mencionó en la sección 4.2 las principales características de las mediciones de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura para un sistema espin glass SG son: una dependencia de las temperaturas crítica, de spin glass y de Curie, con la frecuencia, a mayor frecuencia la temperatura aumenta. La segunda característica es que con el aumento de la frecuencia el valor de la susceptibilidad tiene una disminución.

En la sección de antecedentes se presentó la figura **4-12** [20], la cual presenta mediciones

de la susceptibilidad magnética AC para el sistema trabajado, en esta se aprecian dos picos uno asociado con la temperatura SG y el otro con la T_C. En el rango de medición trabajado ha sido posible observar el pico asociado a T_C tanto en su componente real como imaginario, encontrándose un corrimiento de dichas temperaturas con la frecuencia para las dos componentes.

Se observan unos picos en la parte imaginaria χ'' estos indican la absorción de energía asociada con el movimiento de las paredes de los dominios y la rotación de los mismos estos picos implican que dichas pérdidas son considerables a temperaturas por debajo de T_C en este caso [35], por otro lado se presenta un aumento de la magnitud de estos picos con el aumento de la frecuencia para cada muestra, siendo esta una característica de los sistemas con comportamiento SG.

En la referencia [36] se presentan mediciones de susceptibilidad AC para un sistema con comportamiento SG, en la que se reporta una dependencia de la temperatura T_{Sg} y de T_C con la frecuencia. Dicha dependencia es más marcada en la T_{Sg} que en la T_C y más notoria en la componente imaginaria que en la real. De lo anterior se puede inferir que la dependencia de T_C con la frecuencia es un buen indicativo de un comportamiento similar en la T_{Sg} para las muestras trabajadas.

Teniendo en cuenta lo mencionado anteriormente, para las concentraciones de 9,67 %, 13,59 % y 19,5 % de Mn se tiene un corrimiento de la T_C hacia la derecha al incrementar la frecuencia. Sumado a esto, la componente imaginaria χ'' aumenta de magnitud al aumentar la frecuencia, lo cual seria un indicio de que estas muestras presentan un comportamiento tipo SG.

Un caso especial es la muestra 14,58 %Mn en donde se aprecian dos picos en la frecuencia de 1000Hz, por problemas instrumentales no fue posible realizar la medición a bajas frecuencias, sin embargo la presencia de dos picos [20], tanto en la parte real como en la compleja da cuenta de un comportamiento magnético que podría estar relacionado con un comportamiento SG.

Las muestras con 11,62 % y 15,62 % de Mn presentan característica relacionadas con un comportamiento SG en cuanto a que presentan una T_C dependiente de la frecuencia pero contrarías en cuanto a que la magnitud de χ' no disminuye para frecuencias mayores aunque si lo hace la magnitud de χ''. La muestra con 17,00 % de Mn presenta la característica de que la magnitud de χ' disminuye para frecuencias mayores, sin embargo el que su T_C disminuya y el pico en χ'' tenga un corrimiento a la izquierda con el aumento de la frecuencia no es característico del comportamiento SG. Por tanto de estas observaciones, no sería posible afirmar que estas muestras presenten un comportamiento tipo SG.

7.4. Discusión de Resultados

En la caracterización de las muestras, debido a problemas instrumentales, no fue posible realizar el análisis por EDX para todas las muestras por lo cual los análisis se realizaron con las concentraciones nominales, no las reales. Por la caracterización EDX realizada a la muestra con 13,59 %Mn se sabe que hay oxígeno presente que pudo haberse introducido en el sistema durante el proceso de síntesis y por la oxidación del manganeso. Sin embargo el difractograma de rayos X para esta misma muestra no presentó picos adicionales o distinguibles del ruido, que indique una variación en la estructura cristalográfica de la misma. Para las demás muestras, se considera que se debe presentar unas concentraciones similares con presencia de oxígeno ya que se realizó el mismo proceso de síntesis.

Para la muestra Invar (0 %Mn) se encontró un comportamiento ferromagnético, y los parámetros obtenidos en el ajuste de la resistividad presentan los valores más pequeños respecto a las otras muestras. Para esta muestra la interacción fuerte de Coulomb y la de fluctuación de espín no son predominantes, por tanto los parámetros (ρ_0), α_2 y α_3 son menores respecto a las demás muestras, sugiriendo que para este sistema sería conveniente examinar un ajuste diferente al propuesto.

A medida que se incrementa la concentración de manganeso se incrementarían las interacciones de intercambio tipo RKKY en la muestra, ya que la distancia entre las impurezas disminuye, generando un mayor intercambio entre los orbitales s-d y llevando al sistema a un estado spin glass reentrante o spin glass puro. Del diagrama de fase de la aleación (Fig.**4-8**) se tiene que habrá una concentración de impurezas para la cual la interacción de intercambio sea máxima, después de esta el sistema pasará a un estado antiferromagnético.

Lo anterior se hace evidente en que con el incremento de manganeso en las muestras realizadas, la resistividad eléctrica residual y el parámetro α_1 tienden a aumentar, indicando que la inclusión de las impurezas contribuye al incremento de la dispersión por defectos puntuales y/o cambios en la red (dispersión fonónica). De igual forma los parámetros α_2 y α_3 tienden a incrementar su valor con el aumento de la concentración de manganeso. Con el incremento del porcentaje de manganeso en la aleación la distancia entre impurezas disminuye, favoreciendo las interacciones de Coulomb, lo cual repercute en el aumento de α_2; y consecuentemente aumentará el valor de la interacción de intercambio RKKY que es dependiente de la distancia entre las impurezas (ecu.5-12) lo cual se refleja en el aumento del parámetro $|\alpha_3|$. Lo anterior se ve reforzado en las curvas de susceptibilidad, las cuales con el aumento de manganeso comienzan a presentar un pico marcado indicando que el sistema presenta un comportamiento magnético tipo spin glass en donde las interacciones de intercambio y la frustración de los espines se acentúan.

La muestra con concentración 19,5 %Mn, la mayor concentración realizada, presenta no solo el comportamiento de susceptibilidad característico de un comportamiento tipo SG, sino que además presenta los mayores valores para ρ_0, para α_2 y $|\alpha_3|$ indicando que en esta muestra estas interacciones son predominantes, esto permite afirmar que esta muestra presenta un comportamiento típico de un SG.

8 Conclusiones

En este trabajo se introdujo manganeso Mn como impureza magnética en el sistema Invar, de comportamiento ferromagnético, se realizó para concentraciones comprendidas entre el 9 %Mn y el 20 %Mn debido a que de acuerdo al diagrama de fase para esta aleación (Fig. **4-8**), en estas concentraciones se espera un comportamiento spin glass.

De mediciones de difracción de rayos x, se encontró que para este rango de concentraciones de Mn la estructura cristalográfica de las muestras permanece constante ($Fm\overline{3}m$)y el parámetro de red presenta una leve disminución con el aumento del manganeso en las muestras.

Los parámetros de ajuste obtenidos de las mediciones de resistividad, dan cuenta del incremento en las interacciones de intercambio, dado que el parámetro α_2 relacionado con la interacción fuerte de Coulomb y el parámetro $|\alpha_3|$ relacionado con la frustración de los espines incrementan su valor con el aumento del Mn en las muestras.

El comportamiento de la susceptibilidad magnética fue crucial para verificar si las muestras presentan o no un comportamiento tipo SG. Aquellas que cumplen con las características de susceptibilidad AC esperadas, tales como el incremento en la T_C, la disminución de la magnitud de χ' y el aumento de la magnitud de χ'' con el aumento de la frecuencia, son consideradas como muestras con comportamiento tipo Spin Glass. Entre las que se encuentran las muestras con concentraciones 9,67 %, 13,59 %, 14,58 % y 19,5 % de Mn.

La caracterización de las muestras por el método EDX, habría permitido conocer la concentración de cada uno de los elementos presentes en la muestra, así como poder verificar la presencia o no de impurezas que podrían ser las responsables de comportamientos anómalos en algunas de las muestras.

Aunque el propósito inicial fue realizar la aleación $(Fe_{0,65}Ni_{0,35})_{1-x}Mn_x$ de los resultados obtenidos para la muestra 13,59 %Mn es evidente la presencia de oxígeno, que de estar homogéneamente distribuido debería ser incluido en la ecuación estequiométrica de la aleación, pero para ello se requieren las mediciones EDX para todas las muestras realizadas. Sin embargo este no afecta el comportamiento spin glass en las muestras, aunque podría incidir en el corrimiento de las temperaturas características en cada una de las técnicas de medición.

Un estudio más completo de este sistema debería incluir algunos aspectos interesantes tales como, el tratamiento óptimo que permita homogeneizar las muestras (temperaturas y periodos de recocido), realizar mediciones que permitan verificar un comportamiento de histéresis, tiempos de relajación y mediciones de susceptibilidad DC en función del campo magnético externo.

Bibliografía

[1] Dawei Li, Relaxation Dynamics in Some Reentrant Disordered Magnetic Systems: FeNiCr, FeNiMn,CrFe ; Department of physics, Winnipeg, Manitoba (1997)

[2] M. Talagrand, Mean Field Models for Spin Glasses, Volume I: Basic Examples, ISBN 978-3-642-15201-6, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011)

[3] E. Bolthausen, A. Bovier, Spin Glasses, ISSN electronic edition: 1617-9692, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2007)

[4] C. Y. Huang. Conference: Workshop on Relaxation in Disordered Systems, Blacksburg, VA, USA, July 1983. LA-UR-84-3497; Conf-8307145-1.

[5] V. Cannella, J. A. Mydosh, and J. I. Budnick, J. Appl. Phys. 42,1689 (1971)

[6] A.F.J. Morgownik and J.A. Mydosh, Phys. Rev. B 24, 5277 (1981)

[7] H. Maletta and W. Felsh, Phys. Rev. B 20, 1245 (1979)

[8] J. Guzman, J. Díaz, J. Vallejo, M. Díaz, J. Rodríguez, H. Sánchez, I. Concha, G. Gomez, M. De Granados., Un acercamiento a la física de los vidrios de spin. Colombia (1989). VI Escuela Nacional de Física Teórica. Universidad Nacional de Colombia.

[9] J. Guzman, M. Balaguera, G. Mendoza., Cuasiergodicidad e hipótesis de mínima frustración en vidrios de spin. Colombia (1995). XVI Congreso Nacional de Física, Sociedad Colombiana De Fisica.

[10] M. Balaguera, M. Díaz, J. Guzman., Relajación magnética en spin glass. Colombia (1999). XVIII Congreso Nacional de Física, Sociedad Colombiana De Fisica.

[11] J. Guzman, H. Ariza, P. Prieto, G. Mendoza., Journal Of Applied Physics ISSN: 0021-8979 ed: AIP (American Institute of Physics) Press v.97 fasc. p.507 - 509 (2005)

[12] F. Holzberg, T. L. Francavilla, C. Y. Huang, and J. L. Tholence, J. Appl. Phys. 53,

[13] J. E. Greedan, et al. J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 164213 (8pp)

[14] P. G. Freeman, A. T. Boothroyd, D. Prabhakaran, arXiv:cond-mat /0509085v1

[15] W.C.H. Joiner and J.P. Wang, Solid State Communications, Vol. 93, No. 10, pp. 837 -840, 1995.

[16] F. Cordero, A. Paolone, R. Cantelli, Journal of Magnetism and Magnetic Materials,(2004).

[17] K. Hiroi, K. Komatsu, and T. Sato. Phys. Rev. B 83, 224423 (2011)

[18] A. Höfer et al. Phys. Stat. sol.(a)148, 551 (1995)

[19] Stephen Blundell, Magnetism in Condensed Matter, Oxford University, New York, 2001

[20] B. Huck, J. Landes, R. Stasch, J. Hesse, Colloque C8, Supplément au n° 12, Tome 49, décembre 1988

[21] A.V. Deryabin, A.V. T'kov. Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 39, 129-131 (1984)

[22] Getzlaff Mathias, Fundamentals of Magnetism, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)

[23] M. Káganov, V. Tsukérnik, La naturaleza del magnetismo, Editorial Mir Moscu, 1985.

[24] A. Boutet de Monvel, A. Bovier, Spin Glasses: Statics and Dynamics. Summer School, Paris 2007. ISBN 978-3-7643-8999-4 Birkhäuser Verlag AG, Basel Boston Berlin (2009)

[25] B. Cullity, Elements of x-ray Difraction, 3rd Edition, Prentice Hall, New Jersey, (2001)

[26] Williams, K. L. An association of awaruite with heazlewoodite Locality: Lord Brassey mine, Heazlewood, Tasmania American Mineralogist 45 (1960) 450-453

[27] Materials Science and International Team, MSIT, Ternary Alloy Systems Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008)

[28] Brian H. Toby (2006). R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?. Powder Diffraction, 21 , pp 67-70 doi:10.1154/1.2179804

[29] Petrick Casagrande S., Castillo Blanco R., Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Volume:2, Issue:1, Publisher:Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería., Pages:1-5. (2004)

[30] Roomans Godfried M., Dragomir Anca, X-Ray Microanalysis in the Scanning Electron Microscope. Provider:Springer Protocols. Volume 369 . 507-528. DOI:10,1007/978 − 1 − 59745 − 294 − 625. (2007)

[31] De Toro S. José A., Propiedades magnéticas tipo vidrio de espín en materiales aleados mecánicamente, Tesis Doctoral, Departamento de Física Aplicada Universidad de Castilla- La Mancha (2001)

[32] Z.Phys. B. Condensed Matter 75, 485-493 (1989)

[33] J. Androulakis, J.Giapintzakis, Physica B 405(2010) 107-112

[34] Khmelevskyi et al., Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 037201

[35] A. Haldar, K. Suresh, and A. Nigam, Observation of re-entrant spin glass behavior in $(Ce_{1-x}Er_x)Fe_2$ compounds.

[36] A. Nayak, K. Suresh, and A. Nigam, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 416004 (7pp).

[37] K. Belakroum, Z. Ouili, A. Leblanc-Soreau, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 13 (2010) 012002

[38] O. O. Bernal, et al. J. Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 012012

[39] L. Kilanski, R. Szymezak, W. Dobrowolski, Phys. Rev. B 82, 094427 (2010)

[40] R. Banerjee, J. Phys.: Condens. Matter 23 (2011) 106002 (6pp)

[41] N. Numata, K. Komatu, T. Sato, J. Phys.: Conf. Ser. 200 (2010) 032054

[42] C. Pappas, et al. Physica B 397 (2007) 105 - 107

[43] Capitulo de libro: Sherrington D. , Spin Glasses: A Perspective, Rudolf Peierls Centre for Theoretical Physics, University of Oxford,Springer, 2007, ISSN electronic edition 1617-9692.

[44] G.E. Brodale et. al., J. Magn. MaDepartment of physics, Winnipeg, Manitoba (1997)

[45] Landolt-Bornstein. DOI: 10.1007/978-3-540-78644-3-17 . Springer (2008)