



***Facultad
de
Ciencias***

**Comportamiento de vidrio de espín y
ferromagnetismo en aleaciones
nanométricas de TbAl_2
(Spin glass and ferromagnetism behaviour in
nanometric alloys of TbAl_2)**

**Trabajo de Fin de Grado
para acceder al**

GRADO EN FÍSICA

Autor: Nineli Abramidze Kublashvili

Director: Luis Fernández Barquín

Septiembre - 2023

Contents

1	Resumen	3
2	Prólogo	4
3	Introducción al magnetismo de aleaciones de tierras raras	6
3.1	Comportamiento ferromagnético y antiferromagnético	6
3.2	Vidrios de espín	9
3.3	RKKY y capas 4f	11
3.4	Superparamagnetismo y monodominios	12
4	Procedimiento experimental	12
4.1	Extracción de las muestras	12
4.2	Rayos X	13
4.3	Magnetometría estática con detección SQUID	15
4.4	SANS	16
5	Resultados, análisis y discusión	18
5.1	Estructura de las aleaciones $TbAl_2$	18
5.2	Susceptibilidad magnética	23
5.3	SANS	29
6	Conclusiones	33

1 Resumen

El objetivo de la memoria recogida en este trabajo es el estudio y análisis de las propiedades tanto estructurales como magnéticas de cuatro muestras diferentes de una misma aleación que contiene Tb, una tierra rara. La aleación a la que nos referimos es el $TbAl_2$. Todas ellas han sido obtenidas en la Universidad de Cantabria y se clasifican según el tiempo de molienda; la muestra bulk (no molida) o as cast, la molida durante 5 horas y por último la molida durante 630 horas. La cuarta muestra fue analizada del laboratorio Leon Brillouin (LLB) de Francia y tiene un tiempo de molienda de 300 horas.

Las tres primeras muestras de la Universidad de Cantabria fueron observadas y analizadas tanto con rayos X como con un magnetómetro SQUID. A partir de los rayos X se pudo determinar el tipo de estructura y el tamaño de las partículas que componen las muestras obteniéndose resultados diferentes para las tres debida a la variación en el tiempo de molienda. Con el magnetómetro SQUID se consiguió caracterizar magnéticamente cada una de las muestras, es decir, clasificar cada una según el tipo de material magnético o las fases magnéticas presentes en ellas.

La muestra llevada laboratorio Leon Brillouin (LLB) de Francia fue analizada únicamente con la técnica SANS o de difracción de neutrones a bajo ángulo. A partir de esta técnica fue posible determinar el tamaño de las partículas de la muestra al igual que con los rayos X además del grado de desorden que presentaba.

2 Prólogo

En la actualidad los investigadores disponen de herramientas para trabajar a una escala tan pequeña que es invisible a simple vista. Esta herramienta ha permitido la llegada de una nueva revolución científica e industrial conocida como nanociencia. Este fascinante desarrollo se basa en el estudio y manipulación de materiales y sistemas a escala nanométrica (menos de 100 nm) para comprender y estudiar sus comportamientos sometidos a diferentes experimentos. El propósito es la creación de nuevos dispositivos con diversas aplicaciones en varios campos de la ciencia.

La nanociencia ha estado presente en la naturaleza y ha sido utilizada por la humanidad desde la antigüedad, como por ejemplo, en el Antiguo Egipto hace más de 3000 años se hacía uso de un tinte de pelo hecho a base de plomo que contenía nanocristales de sulfuro de plomo o la famosa copa de Licurgo, un objeto romano fabricado en el siglo IV d.C la cual se tiñe de rojo o verde dependiendo de cómo se ilumine por un fenómeno denominado resonancia de plasmón de superficie y la presencia de nanopartículas de oro y de plata que permiten este que este fenómeno ocurra. Aunque esta claro, que la nanociencia se ha usado desde hace milenios nunca se tuvo la noción de sus posibilidades hasta que en el año 1959 el científico Richard Feynman propuso el reordenamiento de átomos para la fabricación de materiales en estas escalas y observar sus propiedades viendo hasta dónde se podía llegar con ello.

El deseo de crear nuevos materiales y dispositivos a escala nanométrica con propiedades extraordinarias dio lugar a la nanotecnología. El desarrollo de la nanotecnología ha sido clave en el mundo de la ciencia con múltiples descubrimientos algunos de los cuales fueron galardonados con Premio Nobel como por ejemplo, el grafeno, presentado en el año 2010 por Andre Geim y Konstantin Novoselov de la Universidad de Manchester. Se cree que este material con increíbles propiedades físicas podría tener múltiples aplicaciones en el futuro como, por ejemplo, para la fabricación de baterías de drones por su gran ligereza y resistencia. Sin embargo, queda todavía un largo camino por recorrer y avances que realizar en el mundo de la nanociencia, pero es evidente que será una de las herramientas más importantes en el futuro para el desarrollo de la tecnología mundial [28].

Para el entendimiento de buena parte de este tfg es necesario entender el concepto de un fenómeno cuántico denominado magnetismo por el cual una carga eléctrica en movimiento genera un campo magnético que es capaz de repeler o atraer otras cargas. La palabra magnetismo tiene su origen en la ciudad de Magnesia en la Antigua Grecia donde por primera vez se observó este fenómeno en un mineral denominado magnetita de fórmula química Fe_3O_4 (piedra imán) el cual era capaz de atraer metales como el hierro y el níquel. Más tarde en el siglo XIX Oersted descubrió el principio básico del magnetismo, que el campo magnético era producido por una corriente eléctrica, sin embargo, no fue hasta el siglo XX cuando ya se dio una explicación más sólida y detallada a este fenómeno gracias al nacimiento de la mecánica cuántica. Se estableció definitivamente que el origen del magnetismo radicaba en la existencia del espín del electrón que es el responsable de los momentos magnéticos de cada electrón. La orientación de estos momentos magnéticos según la aplicación o no de campo magnético es la que determina la clasificación y explicación de los fenómenos de magnetización [2].

De manera sencilla comentaremos los comportamientos más comunes en el magnetismo. Por un lado, el diamagnetismo es un fenómeno de magnetización que tiene su origen en la ley de Lenz, la cual establece que la fuerza electromotriz (fem) inducida en una bobina se opone al campo magnético del imán que produjo la fem. Por esta razón los materiales diamagnéticos como los superconductores repelen los campos magnéticos resultando en una susceptibilidad magnética negativa y cercana a cero (respuesta magnética muy débil o casi nula). Por el otro lado, el paramagnetismo a diferencia de los materiales diamagnéticos está asociado a materiales cuya susceptibilidad es positiva aunque relativamente baja en comparación con los materiales ferromagnéticos. En estos materiales los momentos magnéticos se alinean con el campo magnético que se les aplica pero no mantienen esa magnetización una vez retirado el campo por lo que son incapaces de formar imanes permanentes. Por último, el ferromagnetismo es el fenómeno por el cual los materiales se convierten en imanes permanentes y su susceptibilidad también es positiva pero mucho mayor que en los paramagnéticos, además a diferencia de estos un material ferromagnético es sometido a un campo magnético los momentos magnéticos alineados mantienen la dirección incluso después de retirar el campo magnético resultando como se ha comentado en un imán permanente [8]. Existen dos tipos de materiales ferromagnéticos según el tipo de ciclo de histéresis que presenten:

-Ferromagnéticos blandos: presentan un ciclo de histéresis estrecho (ver figura 1), lo que indica que este material se magnetiza y desmagnetiza con la misma facilidad.

-Ferromagnéticos duros: presentan ciclo de histéresis ancho (ver figura 1). Son por excelencia los imanes per-

manentes, los cuales presentan un campo coercitivo con un valor elevado, es decir, es difícil desimantarlos (volver a orientar a los momentos magnéticos al azar).

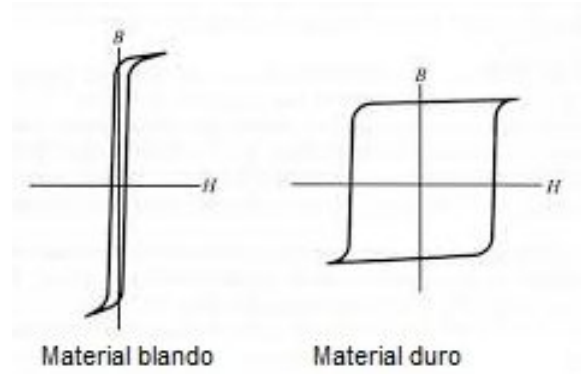


Figure 1: Comparación del ciclo de histéresis de un material ferromagnético duro que presenta un ciclo de histéresis ancho y un material ferromagnético blando que presenta un ciclo de histéresis estrecho. En el eje y se suele representar la imanación, B , en T y en el eje x el campo aplicado H que se expresa en amperios por metro A/m [35].

En el trabajo recogido en esta memoria se hace uso de ciertos elementos, que se encuentran en la naturaleza conocidos como tierras raras. Las tierras raras son un grupo de 17 elementos químicos, casi todos ellos lantánidos: lantano (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), prometio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), holmio (Ho), erbio (Er), tulio (Tm), iterbio (Yb), lutecio (Lu), junto con dos metales de transición el escandio (Sc) y el itrio (Y).

Estos elementos son considerados raros no porque sean escasas en la Tierra sino por la dificultad de encontrarlos en yacimientos su forma pura y de extraerlos de las rocas puesto que para esto se requiere un procesamiento tanto químico como físico que además de ser contaminante no es barato. Aunque estos elementos son tan complicados de obtener son importantes por las múltiples aplicaciones que tienen por sus propiedades magnéticas y luminiscentes, en la tecnología, por ejemplo, para la fabricación de pantallas de cristal líquido para lo cual se utiliza el itrio e incluso en la industria militar para la implementación del GPS, en su uso en motores entre otras [30].

Para poder entender la importancia de los materiales de tierras raras vamos primero a profundizar en las propiedades magnéticas que los hacen tan útiles en tantos ámbitos. Las propiedades magnéticas de las tierras raras están íntimamente ligadas con su configuración electrónica. Las tierras raras son esencialmente lantánidos (a excepción de dos de ellos que son metales de transición), los lantánidos tienen una configuración electrónica 4f, esto significa que los electrones desapareados se encuentran en este último orbital. Las características de estos elementos dependen en parte de la función de onda radial de estos orbitales 4f (estos orbitales se encuentran apantallados por los orbitales 6s y 5d y tienen un gran poder de penetración). Esta configuración electrónica permite a los materiales de tierras raras presentar diferentes tipos de comportamiento magnético, de esta forma las tierras raras pueden presentar tanto propiedades paramagnéticas (una vez que se retira el campo magnético externo aplicado al material, las propiedades magnéticas que se le confieren momentáneamente a dicho material desaparecen con él. La magnetización es débil y temporal y presentan una permeabilidad magnética generalmente mayor que 1) como ferromagnéticas (a diferencia de los paramagnéticos una vez que se le aplica un campo magnético a un material ferromagnético las propiedades magnéticas no desaparecen una vez que se retira este campo). Todos los ferromagnéticos presentan una temperatura de Curie, la cual es la temperatura a la que un ferromagnético transiciona a un paramagnético. El hecho más destacado de la configuración 4f es que sus electrones internos y sus momentos magnéticos son localizados a diferencia de los momentos magnéticos 3d donde los electrones son itinerantes.

En relación con sus propiedades magnéticas, las tierras raras presentan un acoplamiento spin-órbita tal que propician una alta anisotropía en sus átomos, esto quiere decir que las propiedades de estos elementos varían con la dirección cristalográfica. Esta anomalía permite a estos elementos presentar un estado magnético muy estable del que se puede hacer uso, por ejemplo, en la fabricación de dispositivos industriales.

Las tierras raras se encuentran en esta forma típicamente en óxidos de lantánidos (elementos de tierras raras). Un ejemplo de estos óxidos de lantánidos es el óxido de cerio (CeO_2) que por su capacidad de oxidar el monóxido de carbono se está empezando a emplear en remediar la contaminación del aire por gases nocivos expulsados por los automóviles. También se tienen otros compuestos como el óxido de gadolinio (Gd_2O_3), el cual posee una

gran capacidad de capturar neutrones térmicos lo que lo hace ideal para ser utilizado como barras de control en reactores nucleares para evitar que la potencia del reactor aumente indefinidamente [32]. En la figura 2 se ilustra una distribución de las reservas de tierras raras en el mundo. Como se puede apreciar la mayor producción se sitúa en China, por lo que se puede entender la importancia estratégica de estos materiales con tantas aplicaciones tecnológicas (motores, ordenadores, electrodomésticos y en general cualquier dispositivo con imanes integrados) [21].

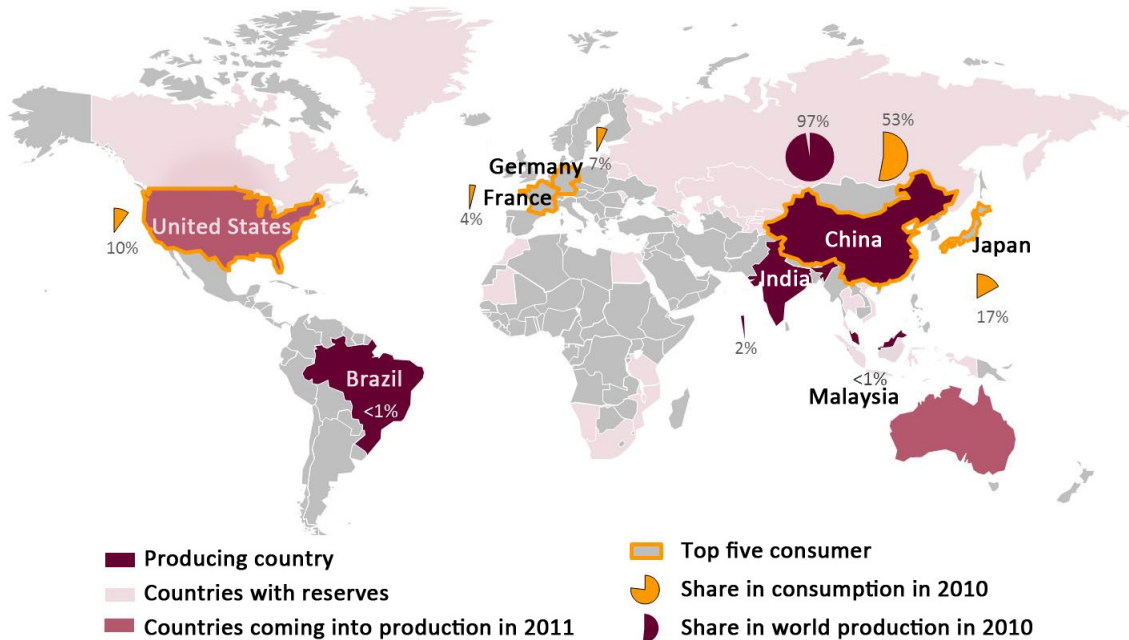


Figure 2: Mapa mundial de la distribución de reservas de tierras raras. En el mismo se aprecia que el país con las mayores reservas de tierras raras es China. Este mapa contiene datos del 2010, por lo que no está actualizado. Sin embargo, China sigue siendo el país con las mayores reservas [31].

Después de este prólogo es necesario situar al lector en el trabajo que se presenta en esta memoria. Por ello, en lo que sigue vamos a definir la motivación y los objetivos fundamentales. El hecho de que el grupo de magnetismo de la materia de la UC disponga de la experiencia en la producción y caracterización magnética de aleaciones tierras raras, hace posible que se puedan estudiar los ordenamientos magnéticos en la escala nanométrica. Estos ordenamientos pueden verse afectados por el pequeño tamaño de las partículas. Este trabajo tiene como objetivos generales: estudiar la estructura cristalográfica y tamaño de aleaciones de $TbAl_2$ donde el Tb^{3+} es el portador del momento magnético. Este estudio se realizará por difracción de rayos X. Otro objetivo es familiarizarse con el uso del difractómetro. Como segundo objetivo se tiene analizar la respuesta magnética macroscópica a través de las curvas de susceptibilidad estática magnética. Conectando con este objetivo, se pretende manejar con soltura un equipamiento muy sofisticado (magnetómetro SQUID, Quantum Design MPMS). Finalmente, se pretende llevar a cabo un análisis microscópico inicial de medidas realizadas en Francia en un reactor nuclear de investigación. Este análisis microscópico se basa en medidas de neutrones de bajo ángulo. La memoria se estructura de la manera siguiente. Se comienza con un capítulo inicial (sección 3) con una breve introducción teórica sobre el comportamiento magnético de las aleaciones nanométricas $TbAl_2$. Posteriormente, se explican en detalle las técnicas (sección 4) que se han empleado y algunas otras que son importantes para entender el trabajo aunque no haya estado involucrado el autor de este tfg. En el siguiente capítulo (sección 5) se recogen los resultados más importantes y se discuten sus implicaciones en la relación entre estructura y magnetismo. Al final de esta memoria se comentan unas breves conclusiones, las más destacadas (sección 6).

3 Introducción al magnetismo de aleaciones de tierras raras

3.1 Comportamiento ferromagnético y antiferromagnético

La característica principal de los materiales ferromagnéticos es que presentan una magnetización espontánea neta M_s , esto quiere decir que el material presenta un estado ordenado (los momentos magnéticos se encuentran alinea-

dos en cada uno de los dominios magnéticos) con un campo magnético nulo. La existencia de una magnetización espontánea en los materiales ferromagnéticos no se traduce en una imanación neta medible en el material, esto se debe a que los dominios magnéticos se orientan de forma totalmente aleatoria y los efectos producidos por cada uno se cancelan en el material, sin embargo, si se aplica un campo magnético a estos materiales los momentos magnéticos se alinean con el campo aplicado [8].

Los materiales ferromagnéticos presentan magnetización espontánea por debajo de una cierta temperatura denominada temperatura de Curie, por encima de esta temperatura estos materiales pierden sus propiedades ferromagnéticas para transformarse en materiales paramagnéticos (la agitación térmica al aumentar la temperatura elimina el ordenamiento magnético de los materiales ferromagnéticos). La dependencia de la susceptibilidad con la temperatura por encima de la temperatura de Curie de los materiales ferromagnéticos es descrita por la denominada ley de Curie-Weiss que se expresa con la siguiente ecuación [5]:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta_P} \quad (1)$$

Esta ley es una modificación de la ley de Curie (materiales paramagnéticos) pero con la adición del parámetro Θ_P que representa la temperatura de ordenamiento ferromagnético y tiene signo positivo que para el caso de materiales ferromagnéticos. El orden ferromagnético implica microscópicamente que exista una interacción positiva a través del canje que hace que todos los momentos estén alineados con la dirección y sentido de la misma manera.

Los dominios cuyos momentos magnéticos consiguen alinearse con el campo magnético aplicado aumentan su tamaño gracias al desplazamiento de las paredes de Bloch pudiendo obtenerse lo que se conoce como monodominio, que como su propio nombre indica es un solo dominio cuyos momentos magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección y sentido (ver figuras 3 y 4).

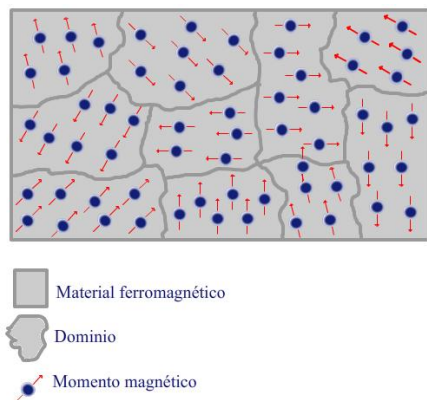


Figure 3: Imagen donde se representan los dominios de un material ferromagnético. Se puede observar que los momentos magnéticos en cada dominio están alineados en la misma dirección y sentido pero no en su totalidad [29].

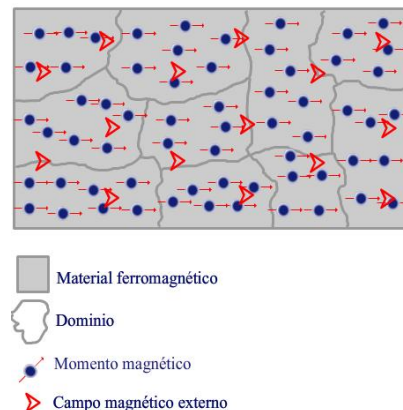


Figure 4: Imagen donde se representa el comportamiento de los momentos magnéticos en un material ferromagnético una vez que se aplica campo magnético externo. La gran mayoría o si no la totalidad de los momentos magnéticos se alinean en la dirección y sentido del campo aplicado [29].

Los dominios están separados por las llamadas paredes de Bloch que tienen un cierto espesor y son capaces de moverse si se aplica un campo magnético al material ferromagnético. La formación de los dominios magnéticos tiene una gran importancia puesto que se minimiza la energía total del sistema magnético [5]. Esta minimización de energía en el sistema gracias a la presencia de dominios magnéticos es una consecuencia directa de la presencia de anisotropía magnética en el material, que se define como el fenómeno por el cual ciertas propiedades magnéticas como la susceptibilidad magnética (grado de magnetización de un material) varían su valor en función de la dirección en el volumen del material, en otras palabras, la magnetización a lo largo del material no es homogéneo [6, 14].

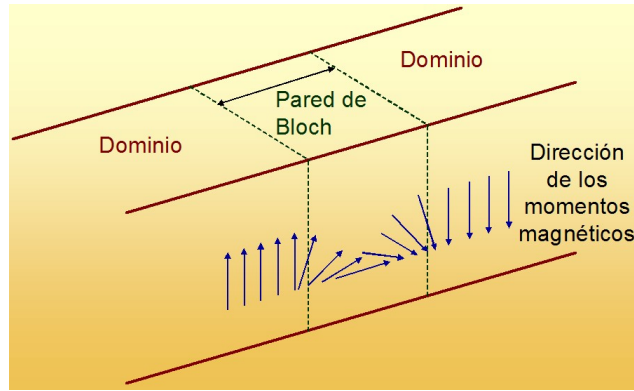


Figure 5: Imagen que muestra el límite entre dos dominios magnéticos separados por una pared de Bloch. Las direcciones de los momentos magnéticos en uno de los dominios apuntan hacia arriba, sin embargo, a medida que se va pasando al próximo dominio, se ve que, los momentos magnéticos van girando hasta llegar al próximo dominio donde se encuentran invertidos respecto al primer dominio [34].

En resumen, los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos independientemente de cómo se magnetizan al aplicarles un campo magnético tienen en común que todos ellos están constituidos por regiones denominados dominios magnéticos donde los momentos magnéticos se encuentran distribuidos de una forma concreta y que se orientan en una dirección u otra según el tipo de material. Los materiales que representan el orden magnético son los denominados materiales ferromagnéticos.

Aunque exista una imanación espontánea neta nula en el material, la presencia de dominios magnéticos que se orientan espontáneamente en el interior de las paredes de Bloch puede provocar el cambio en la imanación neta al aplicar un campo magnético como se ilustra en la figura 6 de un ciclo de histéresis de un material ferromagnético:

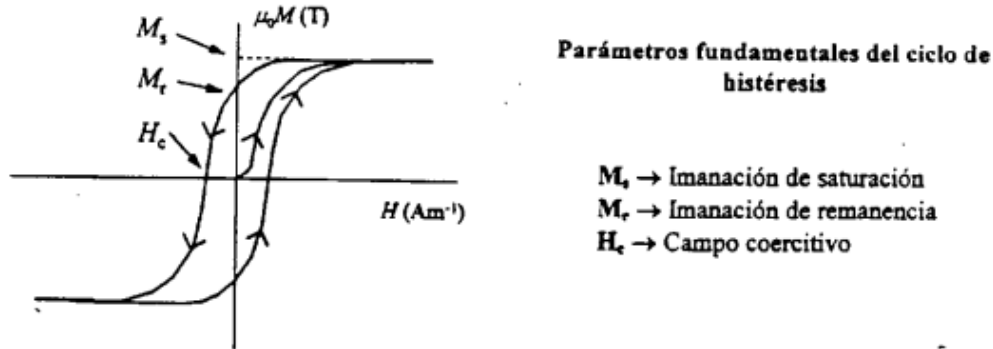


Figure 6: Ciclo de histéresis de un material ferromagnético [18].

En un ciclo de histéresis se aplica un campo negativo H y se observa la respuesta magnética $\mu_0 \cdot M(T)$. Como se observa en la figura 6 el campo aumenta hasta un valor donde se obtiene la imanación de saturación, M_S . Después se disminuye el campo H y se llega a un valor negativo, con una respuesta $-M_S$. Finalmente, se vuelve a aumentar el valor de H hasta cerrar el ciclo. En el caso de los materiales ferromagnéticos aparece una histéresis característica [18].

Si el material que se está analizando presenta una capa de óxido como es el caso de la muestra de $TbAl_2$ estudiada en este tfg, se manifiesta un nuevo comportamiento denominado antiferromagnetismo. Este fenómeno se caracteriza por estar formado por dos subredes magnéticas las cuales presentan momentos magnéticos que se alinean antiparalelamente los de una subred con los de la otra subred anulándose entre ellos resultando en una magnetización total cero.

Estos materiales siguen la ley de Curie-Weiss al igual que los materiales ferromagnéticos, sin embargo, la temperatura de Curie paramagnética θ_P es negativa. Los antiferromagnéticos presentan una temperatura característica que no coincide con la temperatura θ_P que es la llamada temperatura de Néel. Por encima de esta temperatura el material pierde sus propiedades antiferromagnéticas y se transforma en un material paramagnético. En la figura 7 se resume gráficamente el comportamiento de la inversa de la susceptibilidad en función de la temperatura. Según dónde corte la recta se observan tres comportamientos magnéticos diferentes.

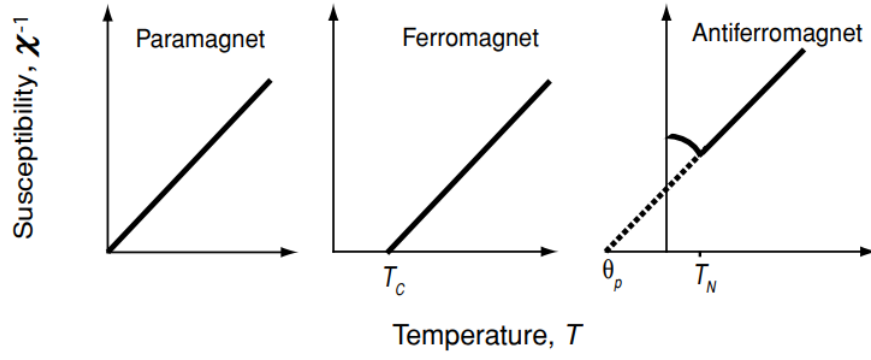


Figure 7: Variación de la inversa de la susceptibilidad magnética frente a la temperatura de un paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético. La recta en el material antiferromagnético corta en el eje negativo de las x . Este corte es la temperatura de ordenamiento magnético θ_P [2].

Al aplicar un campo magnético a un material ferromagnético se pueden observar dos tipos de comportamiento dependiendo de la anisotropía del material. Si la anisotropía es muy elevada y además se aplica un campo por encima de un cierto campo crítico los momentos magnéticos del material se voltean paralelamente en la dirección del campo (spin-flip). Si la anisotropía es débil lo que se produce es un fenómeno denominado spin-flop donde los momentos magnéticos también se alinean con el campo pero no voltean de inmediato si no que rotan poco a poco hasta llegar a la posición paralela. Ambos casos se consideran transiciones metamagnéticas, esto quiere decir que el antiferromagnético pierde sus propiedades y se transforma en un ferromagnético. En la figura 8 se explica gráficamente el fenómeno spin-flip y se observa que al aumentar el campo magnético H pueden ocurrir dos casos en materiales monocristalinos. En el caso a) el campo se aplica paralelo al eje de las dos subredes M_A y M_B . En ese caso a partir de un cierto valor la imanación aumenta bastante. En el caso b) el campo H es perpendicular a las subredes y se produce un aumento lineal de M .

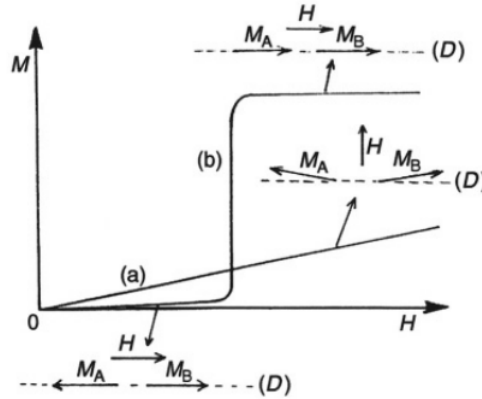


Figure 8: Representación del fenómeno del spin-flip cuando la anisotropía del material es muy elevada y se le aplica un campo por encima de un campo crítico. Para clarificar se muestra el caso en un monocristal [5]. Los detalles de este fenómeno se describen con mejor detalle en el texto de esta sección.

3.2 Vidrios de espín

Anteriormente, se ha comentado que los materiales ferromagnéticos y antiferromagnéticos constituyen un sistema magnético ordenado. En este apartado se va a estudiar el comportamiento magnético de los llamados vidrios de espín o spin glasses en inglés que son un ejemplo de un sistema magnético desordenado.

Los vidrios de espín son un estado magnético que se caracteriza por la presencia de espines alineados de forma aleatoria. Las características principales de los vidrios de espín son la frustración y el desorden. La frustración es el estado en el que no existe una única configuración que sea favorable para todos los espines [9]. El desorden por el otro lado es debido a la presencia de impurezas en el material. Otra característica a destacar es que este tipo de materiales presentan una temperatura a la cual los espines se congelan en las posiciones aleatorias en las que se encontraban denominada temperatura de congelamiento, T_f [9]. Los espines que se congelan a esta temperatura

forman una configuración que no es considerada la de menor energía y por lo tanto no es la configuración más estable, en otras palabras, el sistema presenta varios estados de equilibrio a los que va migrando con el tiempo con la intención de alcanzar el estado de equilibrio más grande, este tipo de configuración se denomina metaestable. Un ejemplo del ordenamiento de los vidrios de espín se muestra en la figura 9 comparado con los órdenes ferromagnético y antiferromagnético [12].

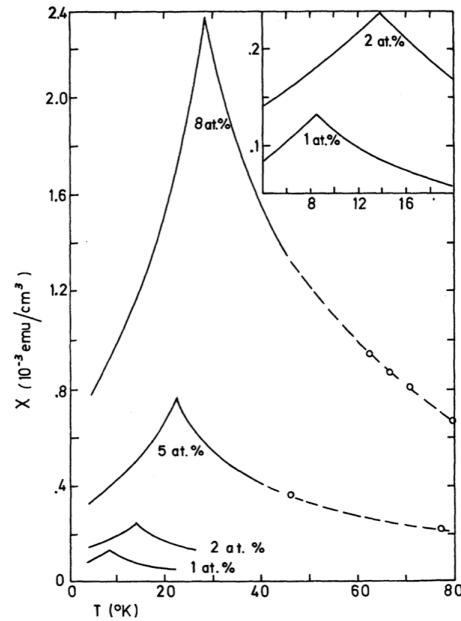


FIG. 9. Low-field susceptibility $\chi(T)$ for $1 \leq C \leq 8$ at.%. The data were taken every $\frac{1}{4}^\circ\text{K}$ in the region of the peak, and every $\frac{1}{2}$ or 1°K elsewhere. The scatter is of the order of the thickness of the lines. The open circles indicate isolated points taken at higher temperatures.

Figure 9: Curva de susceptibilidad típica de un vidrio de espín donde aparece un pico que depende de la concentración de material magnético. Datos extraídos de [23].

A simple vista podría parecer que el estado vidrio de espín es un estado intermedio entre el estado ferromagnético y el estado paramagnético. Sin embargo, los vidrios de espín difieren enormemente de ambos grupos. La diferencia principal entre un vidrio de espín y un sistema ferromagnético es que la alineación de los espines en un vidrio de espín es aleatoria mientras que en los ferromagnéticos es en la misma dirección y sentido y para nada aleatoria, puesto que, se alinean de esta forma para conseguir la configuración de más baja energía y por lo tanto la más estable. Por otro lado, la diferencia entre un sistema paramagnético y un sistema vidrio de espín es que el sistema paramagnético no conserva la magnetización después de remover el campo magnético y la curva de magnetización cae rápida y exponencialmente a cero, mientras que en el sistema vidrio de espín la magnetización cae de forma lenta y no exponencial. Este comportamiento de los vidrios de espín podría ser justificado por que como se ha comentado anteriormente es un sistema metaestable por lo que evoluciona de una configuración a otra lentamente.

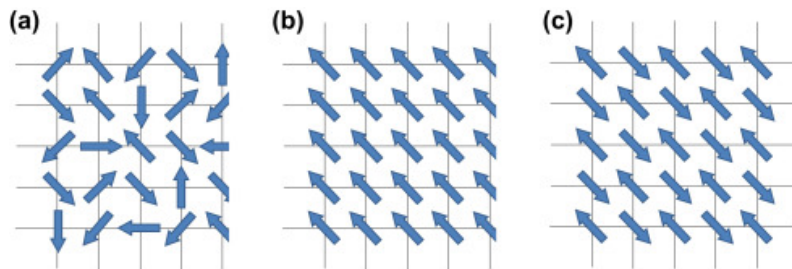


Figure 10: Diferencias entre la configuración de los espines ferromagnéticos, antiferromagnéticos y vidrios de espín. Se aprecia que la configuración vidrio de espín es totalmente aleatoria (a) y desordenada mientras que las configuraciones ferromagnética (b) y antiferromagnética (c) presentan los espines alineados y ordenados de forma específica para alcanzar el equilibrio [26].

Para entender mejor el comportamiento magnético que presentan los vidrios de espín es lógico realizar una curva de magnetización, M , en función de la temperatura. Lo que se observa en esta curva es una cúspide a la temperatura de congelamiento, sin embargo, a temperaturas mayores que esta lo que se tiene es que los spines ya no rotan por lo que la respuesta magnética disminuye, es decir, se observa una caída lenta en la curva de magnetización. Otro comportamiento muy interesante de estos materiales es que cuando se les aplica campo magnético para después enfriarlo en el proceso (FC), se observa que hay una magnetización remanente. Si la temperatura se empieza a subir por encima de la temperatura de congelamiento, la magnetización empieza a decaer (descrito por la ley de Curie). Sin embargo, si un vidrio de espín se enfría sin campo la magnetización es cero, si se vuelve a aplicar campo magnético la curva de magnetización empieza a aumentar hasta llegar al pico de congelamiento.

3.3 RKKY y capas 4f

Sabemos que el comportamiento de los materiales magnéticos o cualquier material magnético depende de los momentos magnéticos presentes en los dominios de cada material. El siguiente paso para terminar de entender las propiedades magnéticas que poseen este tipo de materiales es estudiar la interacción entre sus momentos magnéticos. En la naturaleza de estos materiales existen dos tipos de interacciones: la interacción dipolar magnética y la interacción de canje que a su vez puede ser directa o indirecta. Puesto que, en este caso se trata de un compuesto formado por una tierra rara y un metal la interacción predominante y la que se va a considerar únicamente es la interacción de canje indirecto también conocido como interacción RKKY [10].

Esta interacción es mediada por los electrones de conducción y los iones localizados del material. Lo que sucede es que los electrones de conducción de la capa 4f, configuración típica de las tierras raras (en nuestro caso la configuración del Tb^{3+} es $[Xe]4f86s2$) se polarizan e interactúan con los momentos magnéticos de los iones localizados y de esta forma se produce esta interacción entre iones de forma indirecta en el material, de esta forma se deduce que esta interacción es de largo alcance a diferencia de otras interacciones como el supercanje. El término más característico de esta interacción es la aparición de un término oscilante según [10]:

$$J_{RKKY}(r) \propto \frac{\cos(2 \cdot k_F \cdot r)}{r^3} \quad (2)$$

Donde J se conoce como constante de acoplamiento RKKY que depende de la distancia entre dos momentos magnéticos localizados denotado como r_{ab} y el parámetro k_F que es el vector de Fermi definida en la figura 11. La constante no solo depende de la r_{ab} sino que es inversamente proporcional a él, es decir, a medida que aumenta r_{ab} disminuye la magnitud de la J , esta característica impide que los momentos magnéticos se repelan a corto alcance.

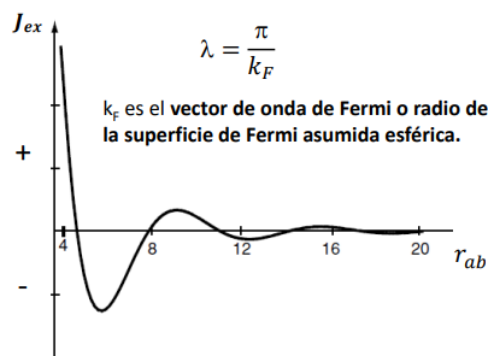


Figure 11: Representación de la variación de la integral de intercambio RKKY en función de la distancia r_{ab} . Se puede observar el carácter oscilatorio de la integral de canje y la dependencia con la r_{ab} , disminuyendo a medida que r_{ab} aumenta [19].

La consecuencia del carácter oscilatorio de la J_{RKKY} es que según las distancias interatómicas (r_{ab}) el acoplamiento será ferromagnético si la $J_{ex} > 0$ y antiferromagnético si $J_{ex} < 0$ (ver figura 11).

3.4 Superparamagnetismo y monodominios

Como es bien sabido en el estudio de los materiales, las propiedades magnéticas de los mismos pueden cambiar radicalmente al reducir su tamaño considerablemente, es decir, a un tamaño nanométrico. Como ya se ha comentado los dominios magnéticos reducen su tamaño y cambian la estructura de sus paredes de Bloch cuando las partículas del material son nanométricas. En estos materiales que presentan partículas nanométricas se pueden manifestar fenómenos como el superparamagnetismo, la cual depende puramente del volumen de las partículas y de la anisotropía que presenta el material.

El superparamagnetismo es un fenómeno que se manifiesta en nanopartículas ferromagnéticas o incluso ferromagnéticas que son un monodominio. Esto quiere decir que la magnetización de las nanopartículas del sistema nanométrico la suma de los momentos magnéticos individuales de cada nanopartícula constituyendo así un único momento magnético. La formación de estos monodominios se debe principalmente al tamaño de las nanopartículas, que tiene que ser lo suficientemente pequeño para que estas regiones se formen.

La presencia de anisotropía como ya se ha comentado, influye en las propiedades magnéticas de los materiales especialmente cuando el tamaño de las partículas se reduce por debajo de un tamaño crítico debido a que la anisotropía es proporcional al volumen de las partículas, esto causa que los momentos magnéticos solo tengan dos posibles orientaciones estables que son antiparalelas y están separadas por una barrera de energía que también depende del volumen. Con el aumento de la energía térmica, es decir, de la temperatura, los momentos magnéticos de cada monodominio son capaces de voltearse. De esta forma, se dice que un sistema de nanopartículas se encuentra en un estado superparamagnético cuando el tiempo de relajación de Néel (tiempo que pasa entre dos volteos) es mucho menor que el tiempo de medida de la magnetización (parámetro que aparece para la medida de la temperatura de bloqueo, que es la temperatura a la que el tiempo de medida y el tiempo de relajación de Néel son iguales). El tiempo que estos momentos magnéticos tardan en voltear de manera espontánea viene dado por la siguiente expresión [13, 17]:

$$\tau_N = \tau_0 \cdot \exp \frac{E_A}{k_B \cdot T} \quad (3)$$

En esta expresión τ_N es el tiempo de relajación de Néel, τ_0 es el tiempo de relajación intrínseco que es característico de cada material, la $E_A = K \cdot V$. Se define como la energía de la barrera entre las dos orientaciones posibles de los momentos magnéticos, la T es la temperatura. Indica que cuando V es muy grande la τ_N es infinito y los momentos de las partículas están bloqueados. Alternativamente, si la temperatura tiende a infinito la τ_N es aproximadamente cero y los momentos fluctuarían. El comportamiento de un sistema en un estado superparamagnético es muy similar al comportamiento en un estado paramagnético, sin embargo, la susceptibilidad superparamagnética es mucho mayor que la susceptibilidad paramagnética al estar asociada a un número elevado de espines en aleaciones de tierras raras.

4 Procedimiento experimental

4.1 Extracción de las muestras

En este experimento se trabajó con tres muestras del compuesto $TbAl_2$. Estas muestras fueron preparadas anteriormente por el doctor Daniel Rojas y guardadas en una caja de guantes de laboratorio hecho a medida de la marca Saffron Scientific Equipment Ltd. Este tipo de dispositivo es utilizado en el laboratorio por dos razones principales, la primera es si por ejemplo se están manipulando muestras potencialmente peligrosas que no pueden entrar en contacto directo con el operador o porque se está trabajando con muestras que necesitan estar aisladas en un entorno que no modifique su naturaleza. Esto se consigue ya sea extrayendo el aire que hay dentro de la caja o simplemente manteniendo estas muestras lejos de la suciedad y alteraciones del entorno. En el caso de este experimento las muestras fueron guardadas en la caja de guantes por la segunda de las razones. La atmósfera fuera de la caja es de Ar de 99.9 %.

Este dispositivo consta de varias partes: una cámara donde se guardan las muestras, una puerta de acceso lateral, las válvulas para realizar las purgas y finalmente los guantes de neopreno que dan acceso a las muestras

desde el exterior. En primer lugar, se comprueba que el manómetro de la puerta de acceso está en vacío, en segundo lugar se enciende la luz de la cámara para poder ver las muestras que hay dentro de ella, posteriormente, se colocan las manos dentro de los guantes y se les da la vuelta para acceder a la cámara, finalmente se cogen las muestras pertinentes y se sacan por la puerta lateral con cuidado. Las muestras extraídas de la caja de guantes fueron tres en total, la primera muestra es una muestra bulk lo que quiere decir que no fue molida y en este experimento será llamado muestra as cast, la segunda muestra se conoce como 5 h porque el tiempo de molido fue de 5 h y la última muestra se conoce como 630 h por la misma razón que la muestra anterior. Estas tres muestras serán analizadas por en un difractómetro de rayos X y en un magnetómetro y se verán los diferentes resultados obtenidos según los tiempos de molienda de los mismos.

El procedimiento de molienda no ha sido utilizado en este trabajo y por ello nos referimos para detalles a la [10].



Figure 12: Caja de guantes donde se encontraban guardaban las tres muestras de $TbAl_2$. Esta caja aloja muestras en atmósfera de Ar.

4.2 Rayos X

Cada una de las tres muestras fue preparada para ser medida en el difractómetro de rayos X (ver figura 13). Para preparar las muestras y hacer las medidas primero se tomó una hoja de papel y se colocó debajo del portamuestras para evitar la pérdida del material a analizar. El portamuestras que se iba a colocar en el difractómetro constaba de dos partes, el soporte principal o cuerpo del portamuestras y la platina circular que es la parte donde se coloca el compuesto. Para juntar estas dos partes se tuvo que girar la platina sobre el soporte hasta encajarlo del todo. Una vez estas partes se encontraban unidas se tomó un poco de la muestra a analizar con una espátula metálica de laboratorio lavada previamente con un poco de agua y secada. La muestra fue puesta con cuidado en la platina evitando los bordes de la misma concentrando la muestra en el centro para después aplanarlo lo máximo posible con la espátula extendiéndolo bien para evitar una mala medida del difractómetro y direcciones preferentes [20].

El portamuestras fue colocado en el sujetador de muestras del difractómetro encajándolo desde abajo y siendo atrapado por unos imanes presentes en el sujetador de muestras (ver figura 14). Se cerró la puerta del difractómetro y se empezaron las medidas. Para empezar a medir se comprobó en el ordenador que el difractómetro estuviese exactamente en 20 KV y 5 mA, esto quiere decir que no se habían hecho medidas previas ese día. Una vez comprobado esto se dio a set para arnazar y calentar la máquina y se fue subiendo el voltaje a 40 KV y la intensidad a 25 mA. Posteriormente, se estableció el valor de varios parámetros como el incremento de 0.02° , el scanspeed a 1 el absorber también a 1 y el rango de ángulos en los que tenía que medir la máquina que era de 10° a 110° . Una vez dados estos valores se pulsó start y el difractómetro empezó a medir para obtener un difractograma de rayos X y visualizar los picos obtenidos para cada muestra y compararlos.



Figure 13: Difractómetro de Rayos X de la Universidad de Cantabria. Es un difractómetro en configuración $\Theta - \Theta$. En la parte superior se puede observar el goniómetro, el tubo de rayos x a la izquierda y el detector a la derecha formando un cierto ángulo Θ ambos. La longitud de onda utilizada es la correspondiente a $Cu - K\alpha$ con $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

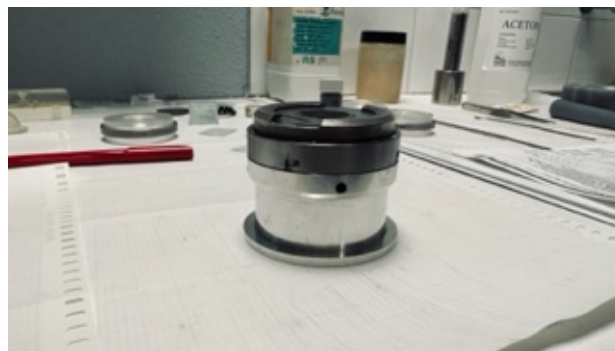
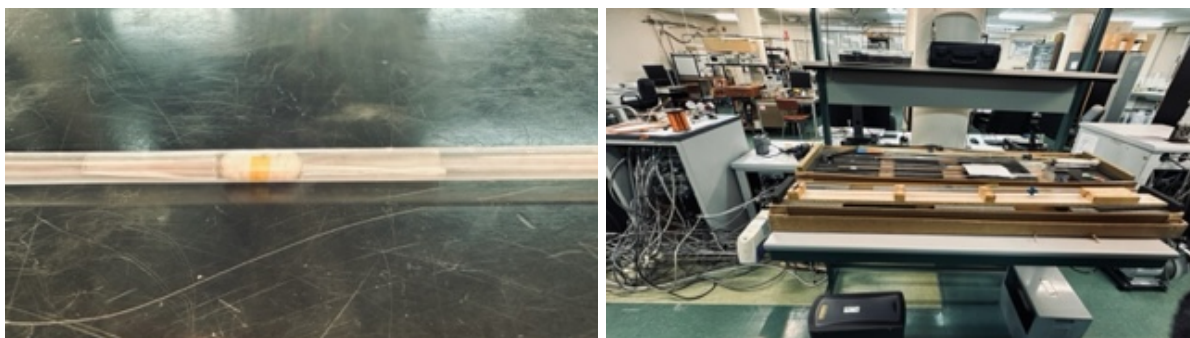


Figure 14: Portamuestras de la muestra listo para ser montado en el difractómetro de rayos X.

4.3 Magnetometría estática con detección SQUID

Para poder realizar las medidas en el magnetómetro SQUID de las tres muestras que se tienen primero hay que prepararlas debidamente. En primer lugar, se tomó una cápsula de plástica pequeña y se echó una pequeña cantidad de la aleación. La cápsula con la sustancia fue pesada posteriormente en una balanza para determinar la cantidad de $TbAl_2$ usado para cada caso. Se tomó una pequeña cantidad de algodón y fue encajado en la cápsula aplastando bien el fondo con la sustancia, la tapa de la cápsula también fue relleno de algodón y se colocó encima de la base de la cápsula. Se tomó una pajita de plástico y se colocó dentro la cápsula con la muestra, se intentó centrar la muestra en la pajita de la mejor forma posible (ver figura 15a)). Además, se tomaron dos trozos pequeños de otra pajita fueron doblados y encajados en la pajita principal para evitar que la cápsula se moviese o saliese de la pajita. Finalmente, la pajita principal fue pinchada a lo largo por algunas zonas incluyendo la cápsula con la muestra. Este procedimiento es el convencional utilizado por la mayoría de los laboratorios en el mundo.

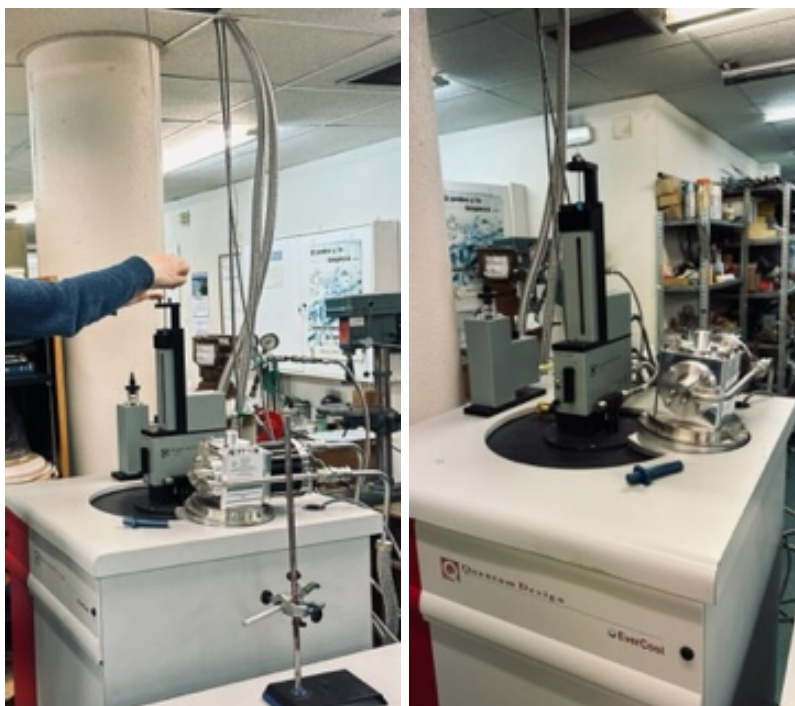


(a) Pajita que contiene la cápsula con la muestra de $TbAl_2$. (b) Pajita con la muestra siendo insertado en la varilla del magnetómetro. Se utiliza kapton de color naranja para sujetar la cápsula.

Figure 15: Preparación del tubo con la muestra y posteriormente montada para ser analizada en el magnetómetro.

Para empezar a realizar las medidas con el magnetómetro primero se tuvo que sacar la varilla que sujeta la pajita. Antes de empezar a manipular el dispositivo en el ordenador conectado al magnetómetro se colocó el campo a cero, posteriormente fueron los tornillos que sujetan la varilla en su sitio fueron aflojados y la varilla fue sacada poco a poco dando vueltas. La varilla se fue girando hasta ver la muestra dentro, ocurrido esto se cierra la llave para que no entre aire (en sample chamber) y se pone una tapa en la zona donde se introduce la varilla. Posteriormente, se aflojan las palomillas y se saca la muestra.

Para colocar la muestra que ha sido preparada previamente, se toma la varilla y se coloca en un montaje de madera que sirve para poder colocar y posicionar bien la pajita dentro de la varilla (ver figura 15b)). Una vez colocada la pajita dentro de la varilla, se vuelve al magnetómetro y se abren las palomillas, se quita la tapa y se procede a meter la varilla con el punto blanco que tiene pintado mirando hacia el operador, se empieza a meter poco a poco y girando la muestra y una vez dentro se cierran las palomillas y se pulsa purge airlock para quitar el aire (hacer el vacío o purgar). Una vez hecho esto se espera a que se ponga en verde la luz en la que pone ready indicando que se puede abrir la llave girándola hacia abajo para finalmente anclar la varilla con los tornillos (ver figura 16). Una vez colocada la pajita es necesario centrar la muestra para maximizar la señal. Esto se realiza siguiendo unos comandos sencillos en el magnetómetro (con el software multivu). Para empezar a medir se pone el campo a 100 Oe en set field y se mide con ese campo durante horas hasta obtener los resultados representados en el ordenador. El magnetómetro tiene un detector muy sensible (SQUID) que permite medir imanación con sensibilidad de hasta 10^{-8} . Además permite variar la temperatura entre 5 y 300 K y utilizar campos magnéticos de hasta 5 T.



(a) Varilla con el tubo que contiene la muestra siendo colocado dentro del magnetómetro. (b) Magnetómetro con la varilla ya insertada en el magnetómetro y lista para empezar las medidas.

Figure 16: Magnetómetro SQUID del laboratorio de CITIMAC de la Universidad de Cantabria.

4.4 SANS

El SANS (en inglés Small Angle Neutron Scattering y en español dispersión de neutrones a bajo ángulo) es una técnica empleada para conocer y determinar la estructura (forma y tamaño) y distribución de las partículas que conforman una muestra nanométrica. En un experimento haciendo uso de esta técnica se dirige un haz de neutrones colimado hacia una muestra de la que se desea conocer sus propiedades y estructura interna. Una vez que los neutrones chocan con la muestra nos podemos encontrar en tres situaciones diferentes. La mejor información la proporcionan los neutrones que son dispersados. Solo estos llegarán al detector y serán registrados para poder emplear las medidas realizadas y poder determinar ciertos parámetros que caractericen la muestra. Esta técnica es parecida a la técnica de rayos X, puesto que se tiene en cuenta la ley de Bragg para todo el proceso, de hecho el ángulo bajo el que opera un aparato que hace uso de esta técnica siempre tiene que cumplir las condiciones de la ley de Bragg. Sin embargo, a diferencia de los rayos X con el SANS también es posible medir la respuesta magnética de una muestra a nivel microscópico ya que el neutrón tiene un espín $1/2$ e interacciona con los momentos magnéticos y compararla con un magnetómetro SQUID ya que permite un análisis individual de esta respuesta magnética. En un experimento de SANS se incide con ondas planas con un vector k que es difractado en una onda esférica con un vector de onda k' . Según la ley de Bragg $k-k'$ debe ser un vector de la red recíproca que en este caso correspondería a correlaciones de los tamaños de las nanopartículas. Para conseguir obtener información a nivel nanométrico el ángulo de Bragg debe ser muy pequeño para precisamente obtener las correlaciones en esa escala [10].

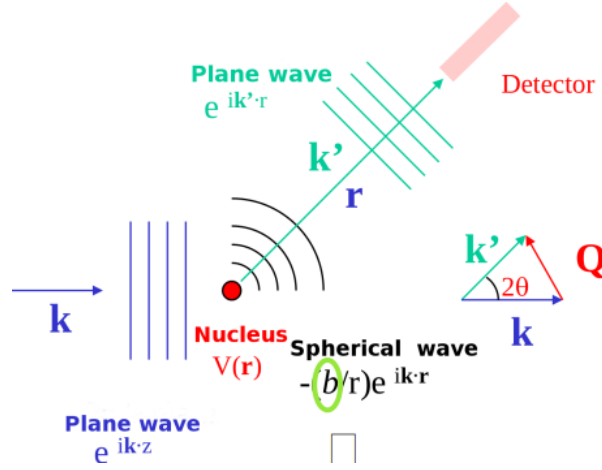


Figure 17: Esquema ilustrativo del fundamento de la realización de un experimento con la técnica SANS. En la imagen se observa como un haz de neutrones con un vector de onda k que incide sobre la muestra y se dispersa cambiando su vector de onda k' . La diferencia entre k y k' constituye el máximo del vector de dispersión que se denota como Q y es clave para determinar el tamaño de las partículas que componen la muestra analizada como se verá posteriormente en el apartado 5.4 [27].

Los experimentos de SANS fueron tomados en el difractómetro PAXY en el laboratorio Leon Brillouin de Francia. La longitud de onda incidente fue de $\lambda = 5 \text{ \AA}$ y el detector fue colocado a distancias de 1.3 m y 6 m. El rango de Q cubre $0.003 \text{ \AA}^{-1} \ll Q \ll 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ a la -1 (estas medidas en concreto no han sido realizadas por el autor de este tfg) [24, 25]. Los resultados de estos experimentos serán comentados en la sección de resultados y análisis (apartado 5.4) y además se comentarán las diferencias entre los ajustes de Porod y Guinier y la información que se puede obtener a partir de ellos. En la figura 18 aparece el difractómetro PAXY del laboratorio Leon Brillouin de Francia en la que se realizaron los experimentos del SANS.



Figure 18: Imagen del difractómetro PAXY del laboratorio Leon Brillouin de Francia en la que se realizaron los experimentos del SANS. La longitud de onda incidente fue de $\lambda = 5 \text{ \AA}$ y el detector fue colocado a distancias de 1.3 m y 6 m. El rango de Q cubre $0.003 \text{ \AA}^{-1} \ll Q \ll 0.2 \text{ \AA}^{-1}$.

5 Resultados, análisis y discusión

5.1 Estructura de las aleaciones $TbAl_2$

La caracterización de las tres muestras de $TbAl_2$ de este tfg se ha realizado en un difractómetro para poder conocer su estructura atómica y a partir de cada difractograma determinar los valores del parámetro de malla y el tamaño de partícula. Estos valores nos pueden ayudar a entender mejor el comportamiento magnético de estas muestras. A continuación, se muestran los tres difractogramas obtenidos mediante un difractómetro de rayos X. En principio los tres difractogramas deberían ser parecidos o incluso iguales puesto que se trata del mismo compuesto, sin embargo, esto no es exactamente así puesto que las muestras de las figuras 20 y 21 están molidas alterando de esta forma la estructura y distribución de las partículas en las muestras. Se puede apreciar como el difractograma de la figura 21 es la menos parecida al difractograma de referencia que es la de la figura 19, la muestra bulk, sin embargo, sigue habiendo picos que se mantienen a ciertos ángulos en ambos difractogramas, sobre todo los picos de mayor intensidad. En cualquier caso, los tres difractogramas muestran picos de la estructura cristalina del $TbAl_2$ que es una estructura cúbica tipo fase Laves [23] $Fd\bar{3}m$ ($MgCu_2$). Es necesario recalcar que para $2\Theta \leq 18^\circ$ la contribución corresponde al portamuestras. Como es natural, a medida que las aleaciones son molidas muestran un fondo un poco más ruidoso y los picos de difracción se hacen más anchos.

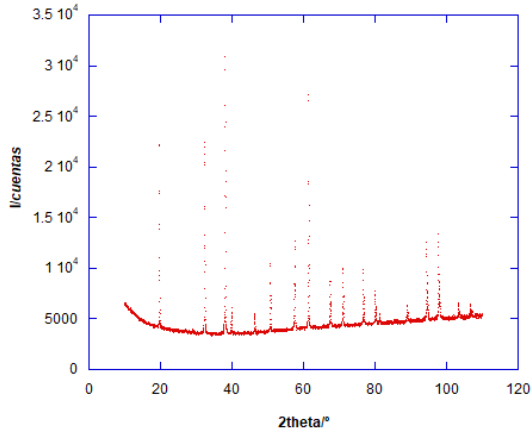


Figure 19: Difractograma de la muestra de $TbAl_2$ bulk o as cast (no molida). Se observa que el pico más intenso se sitúa alrededor de $2\Theta = 38^\circ$. En este caso los picos se mantienen estrechos. Esto es un indicativo de la gran cristalinidad de la muestra.

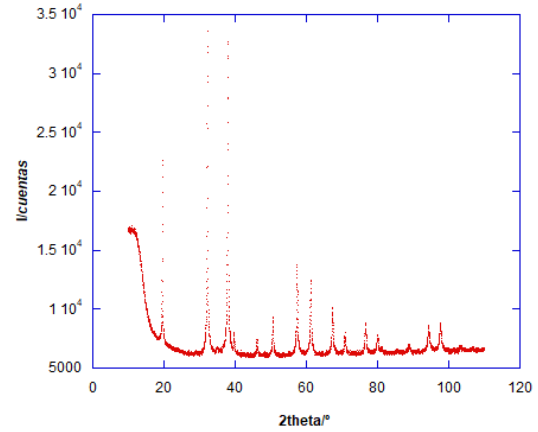


Figure 20: Difractograma de la muestra de $TbAl_2$ molida durante 5 horas. Se observa que el pico más intenso se sitúa alrededor de $2\Theta = 32^\circ$. Al igual que en la muestra as cast, los picos se mantienen estrechos.

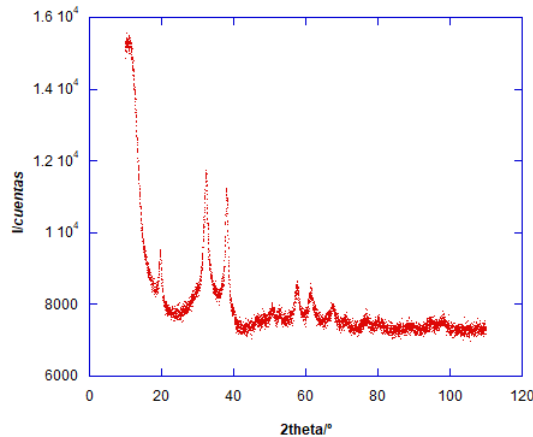


Figure 21: Difractograma de la muestra de $TbAl_2$ molida durante 630 horas. Se observa que el pico más intenso se sitúa alrededor de $2\Theta = 32^\circ$ al igual que la muestra molida durante 5 horas. Es evidente el aumento de anchura de los picos y la aparición de una contribución amorfa entre 20° y 40° .

Como se ha comentado anteriormente de los difractogramas se pueden obtener valores como el parámetro de malla teniendo en cuenta la estructura cristalina ya propuesta. Para determinar este parámetro se necesitan los valores de los índices de Miller de los primeros picos del diagrama. Al ser una estructura simple FCC se ha considerado realizar el cálculo del parámetro de malla de esta manera simple. Cada pico de difracción tiene asociado un índice de Miller diferente. Con estos datos y además sabiendo que la longitud de onda a la que opera el difractómetro es $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ se puede realizar un ajuste como el de la figura 22 para calcular el parámetro de malla a partir de la expresión [3]:

$$\frac{\lambda^2}{4 \cdot \sin^2 \Theta} = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} \quad (4)$$

Cada uno de los puntos de las gráficas de la figura 22 corresponden a unos picos que se indexan siguiendo tabla de la figura 23, por tanto el punto correspondiente al índice (1,1,1) es el que aparece el primero en la izquierda. En la tabla se muestran los datos obtenidos de la base de datos de ICDD. Es conveniente hacer notar que las reglas de selección para las estructuras cúbicas de tipo F exigen que los índices de Miller (h,k,l) sean todos pares o impares.

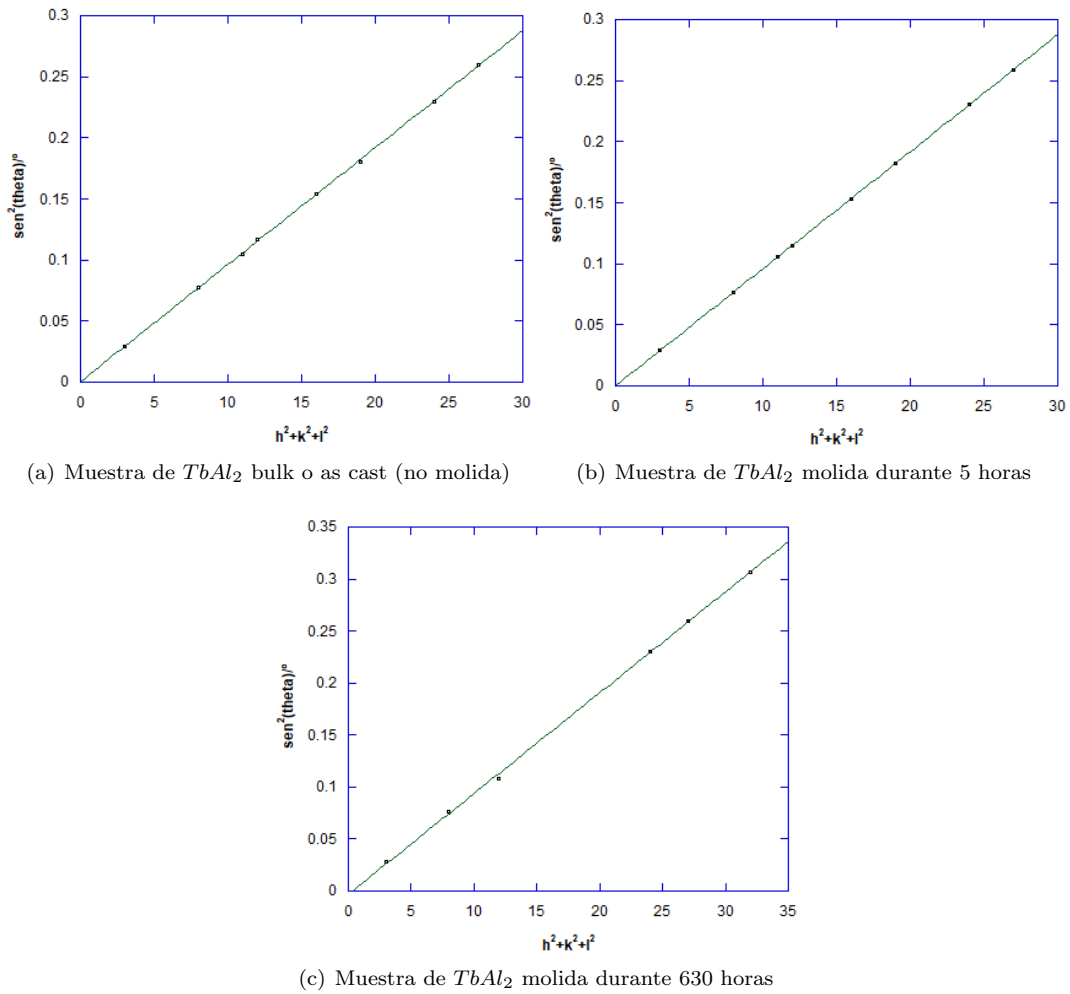


Figure 22: Ajustes de las tres muestras de $TbAl_2$. En el eje de abscisas se tienen las sumas de los cuadrados de los índices y en el eje de ordenadas el seno cuadrado del ángulo theta como indica la ecuación (4).

Esta expresión se obtiene combinando la ley de Bragg con la expresión para calcular la distancia entre los planos de los índices de Miller o planos de Bragg. Agrupando términos se obtiene la ecuación (4) donde la expresión que multiplica a la suma de los cuadrados de los índices de Miller es la pendiente de la recta de la figura 22.

$$\frac{\lambda^2}{4 \cdot a^2} = \sin^2 \Theta \cdot h^2 + k^2 + l^2 \quad (5)$$

Con los primeros valores de los índices, sus correspondientes ángulos y distancias interplanares fueron representadas las gráficas de la figura 22. Con los valores de las pendientes de las tres gráficas y la ecuación (5) se calcularon los parámetros de malla con sus respectivos errores de la tabla 1. Obsérvese la disminución del valor en el parámetro de malla a medida que aumenta el tiempo de molienda de la muestra, esto quiere decir que a medida que se muele la estructura cristalina se hace ligeramente menor [3]. Esto quiere decir que a medida que se muele el volumen de la estructura cristalina se hace ligeramente menor. Cuando analicemos los tamaños de las partículas podremos discutir si existe alguna correlación. Es destacable la calidad del ajuste con una $R = 0.99$ en todos los casos.

muestras de $TbAl_2$	$a/\text{\AA}$	$a \pm \Delta a/\text{\AA}$
as cast	7.87	0.02
5 horas	7.8628	0.0006
630 horas	7.82	0.05

Table 1: Tabla de los valores obtenidos para el parámetro de malla de las tres muestras de $TbAl_2$. El valor de referencia para el parámetro de malla de este compuesto es $a = 7.8658 \text{ \AA}$ obtenido de la figura 23 con sus correspondientes errores.

Formula Al2 Tb		d	2θ	I/Ic	h	k	l
Name Aluminum Terbium		4.53900	19.542	70	1	1	1
Name (mineral)		2.78110	32.160	100	2	2	0
Name (common)		2.37080	37.920	95	3	1	1
		2.27070	39.660	5	2	2	2
		1.96660	46.119	10	4	0	0
		1.80450	50.539	16	3	3	1
		1.60560	57.339	30	4	2	2
Lattice: Cubic		1.51370	61.179	25	5	1	1
S.G.: Fd3m (227)		1.39050	67.280	16	4	4	0
		1.32940	70.821	10	5	3	1
		1.24370	76.539	10	6	2	0
		1.19960	79.902	10	5	3	3
		1.18580	81.023	1	6	2	2
		1.13520	85.462	1	4	4	4
		1.10130	88.765	5	5	5	1
		1.05100	94.263	16	6	4	2
		1.02410	97.558	16	7	3	1
		0.98320	103.157	1	8	0	0
		0.96100	106.559	1	7	3	3
		0.92700	112.395	10	6	6	0
		0.90820	116.024	10	7	5	1
		0.87950	122.288	5	8	4	0
		0.86340	126.294	5	9	1	1
		0.83850	133.463	5	6	6	4
		0.82460	138.182	5	9	3	1
		0.80280	147.282	10	8	4	4
		0.79050	154.038	5	9	3	3

Figure 23: Valores de las distancias interplanares correspondientes a los índices de Miller para cada ángulo. A la izquierda de la tabla de la imagen aparece el valor de referencia del parámetro de malla. Esta tabla se ha tomado de la base de datos PDF.

El próximo parámetro a determinar para caracterizar las muestras es el tamaño de las partículas que los componen. Este parámetro se puede deducir a partir de la anchura de los picos de difracción. La anchura de los picos es inversamente proporcional al tamaño de partícula, esto quiere decir que cuanto más estrechos son los picos mayor es el tamaño de partícula que presentan. La relación entre el tamaño de partícula y la anchura de los picos viene dada por la ecuación de Scherrer [1]:

$$\beta = \frac{k \cdot \lambda}{L \cdot \cos \Theta} \quad (6)$$

donde β es la anchura de los picos en radianes, L es el tamaño medio de las partículas, λ es la longitud de onda, Θ es el ángulo de Bragg y k es la constante de Scherrer que en este caso es 0.9 (esférica).

El valor del parámetro β se puede determinar a través de la expresión de la anchura a media altura para una gaussiana mediante la expresión:

$$\beta = 2 \cdot \ln \sigma \quad (7)$$

o para una lorentziana a través de la expresión:

$$\beta = 2 \cdot \sigma \quad (8)$$

A su vez las ecuaciones utilizadas para el ajuste gaussiano y el ajuste lorentizano son las siguientes, respectivamente:

$$y = a + b \cdot \exp(-(x - c)^2/d^2) \quad (9)$$

$$y = \frac{a}{(1 + ((x - b)/c)^2)} \quad (10)$$

donde x va a corresponder al ángulo 2Θ e y es la intensidad del pico. En la ecuación (9) se tienen los parámetros a , b , c y d que representan la ordenada en el origen, el área, el centro y la anchura del pico, respectivamente. Del valor de c se obtiene la σ necesario para calcular la anchura β con la ecuación (7) en el caso de un ajuste gaussiano. En la ecuación (10) se tienen solo los parámetros a , b y c que representan lo mismo que en la ecuación (9). Del valor de c se obtiene la σ necesario para calcular la anchura β con la ecuación (8) en el caso de un ajuste lorentziano. Se utilice un ajuste u otro depende de la forma del pico, generalmente se utiliza más el ajuste gaussiano. En todo caso, sea cual sea el tipo de ajuste en ambos casos σ representa la desviación típica o varianza cuyo valor viene dado en kaleidagraph una vez realizado el ajuste en alguno de los picos.

La ecuación de Scherrer no es suficiente por sí solo para calcular el tamaño de partícula, sino que hay que considerar un parámetro extra conocido como anchura instrumental que se determina a partir de la ecuación o función de Cagliotti [11]:

$$\Gamma = \sqrt{u \cdot \tan^2 \Theta + v \cdot \tan \Theta + w} \quad (11)$$

donde u, v y w son parámetros a determinar y se pueden obtener a partir de las anchuras de los picos de una muestra patrón (en este caso la muestra patrón es LaB_6) y el ajuste a la función de Cagliotti. Este trabajo de calibrado se suele realizar cada cierto tiempo y en este caso los datos han sido suministrados por el profesor José Ignacio Espeso.

Una vez que se obtiene el valor de la anchura instrumental obtenida a partir de la ecuación (11), se toma el valor de la β obtenida a partir de la ecuación (7) en el caso de una gaussiana y (8) en el caso de una lorentziana y se les resta la anchura. El resultado final restado se conoce como la β de Scherrer y es el parámetro que se utiliza junto con la ecuación (6) para determinar el valor de L o del tamaño de las partícula para cada una de las muestras.

En las figuras 25 se tienen los ajustes de los picos de dos de las muestras de $TbAl_2$. En el caso de de la muestra molida durante 5 horas se ha tomado el pico a un ángulo de $\Theta = 18.996^\circ$ y se ha realizado el ajuste gaussiano. Por último, para el caso de la muestra molida por 630 horas se han tomado el pico a un ángulo de $\Theta = 16.163^\circ$ que ha sido ajustado a una gaussiana.

En estos casos no ha sido necesario el uso de una lorentziana puesto que los picos se ajustaban más adecuadamente a una gaussiana. Los resultados obtenidos para el tamaño de las partículas de cada una de las muestras se muestran en la tabla 2.

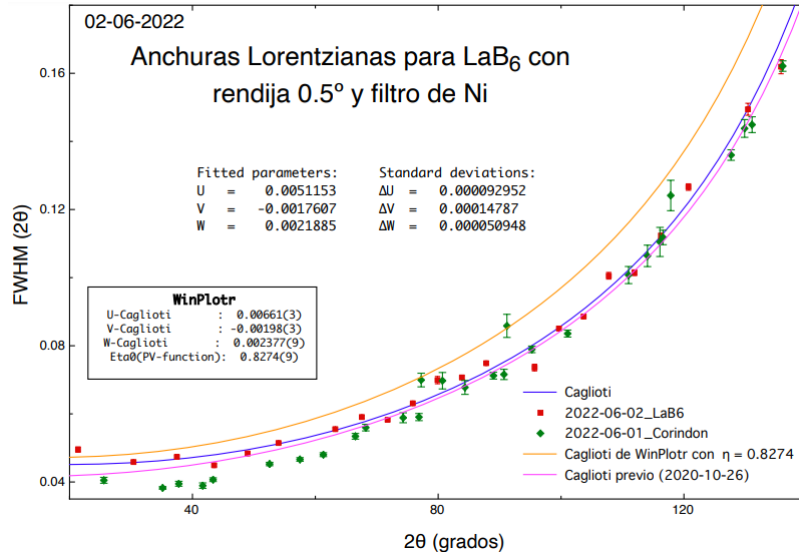


Figure 24: Anchuras de los picos de la muestra patrón LaB_6 ajustados a la ecuación (9). Ajuste realizado por el difractómetro D8. En verde también aparecen las anchuras medidas para una muestra de corindón o Al_2O_3 y en amarillo el ajuste de la ecuación (9) para comparar con la muestra patrón. Gráfica proporcionada por el profesor José Ignacio Espeso.

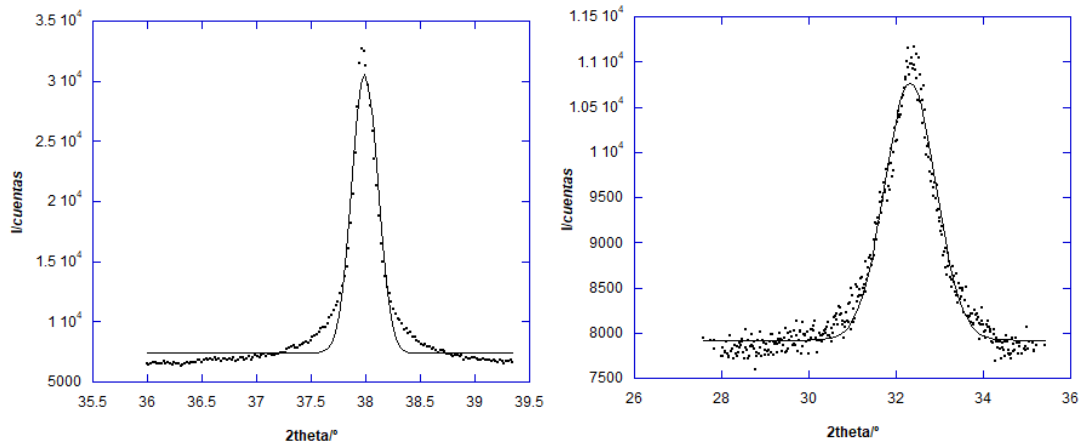


Figure 25: Ajustes gaussiano para los picos seleccionados para dos de las muestras de $TbAl_2$ molidas.

muestras de $TbAl_2$	$\Theta/^\circ$	$\beta/^\circ$	$FWHM/^\circ$	$\beta_{Scherrer}/rad$	L/nm	$\Delta L/nm$
5 horas	18.996	0.6771	0.0498	0.0109	13.4	0.5
630 horas	16.163	1.5093	0.0485	0.0255	5.66	0.03

Table 2: Tabla de los resultados para el tamaño de partícula, L , obtenidos para dos de las muestras de $TbAl_2$. Además del tamaño de la partícula se han considerado otro parámetros cruciales para el cálculo de este tamaño de partícula.

Obtenidos los valores de los tamaños de partícula, L , se puede observar que a medida que se muele los tamaños salen cada vez más pequeños. Las muestras as cast y la molida 5 horas presentan valores de L parecidos siendo el valor para as cast ligeramente mayor que la de la muestra molida 5 horas. Este valor para L de las dos muestras ronda los 14 nm [15], lo cual parece bastante razonable para este tipo de compuesto cúbico de tierras raras. Para la muestra molida durante 630 horas se ha obtenido un valor para L bastante menor que para las muestras anteriores. Esta diferencia de valores de L es lógica puesto que cuanto más molida esté la muestra menor será el tamaño de las partículas que lo componen. Para establecer una mejor relación entre tamaño de partícula y tiempo de molienda sería de ayuda realizar los mismos cálculos para una muestra molida durante 300 horas, es decir, algo intermedio entre las dos primeras muestra y la última. De todas formas es necesario tener en cuenta que al moler las muestras a parte de aumentar la anchura de los picos por aparecer nanopartículas se produce un aumento de la deformación

cristalina (strain) con lo cual es posible que el tamaño real sea ligeramente superior al calculado aquí. Además, el tamaño para la muestra de 630 horas que llega a 6 nm es algo pequeño lo que puede indicar que pudiera existir una contribución amorfa que presentan picos muy anchos y que puede estar enmascarada en el propio pico de difracción que se muestra en la figura 25b).

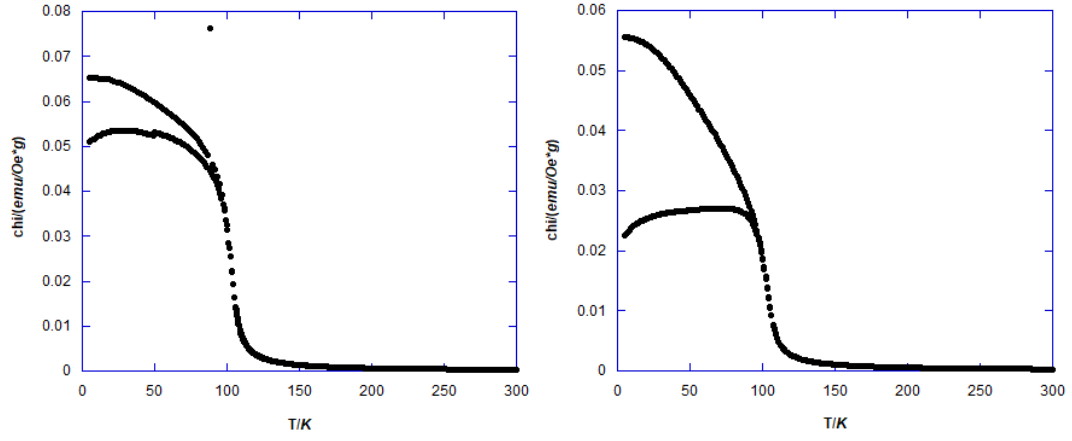
5.2 Susceptibilidad magnética

En esta sección se van a descubrir las propiedades magnéticas de las tres muestras de $TbAl_2$ mediante el análisis de las curvas de susceptibilidad magnética. La susceptibilidad magnética es la medida de la facilidad con la que se magnetiza un material y se puede expresar en función de H (campo magnético externo aplicado) y M (magnetización).

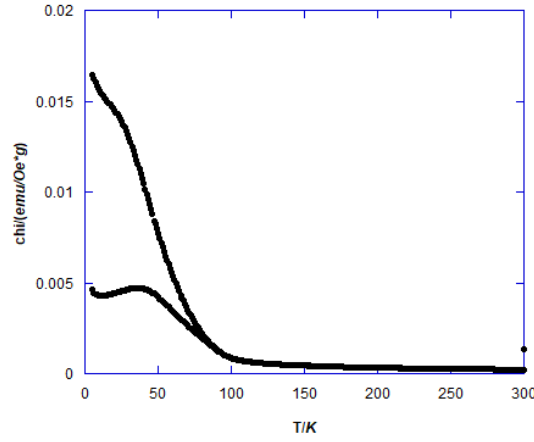
$$\chi = \frac{M}{H \cdot m} \quad (12)$$

Dado que sabemos de el análisis estructural que al moler estas aleaciones aparecen nanopartículas y seguramente un cierto desorden atómico, como se deduce de la variación de L y de a es esperable que esa estructura de lugar a desorden magnético que se pueda observar mediante la susceptibilidad magnética. Es bien conocido que para que, como ya se comentó en la introducción brevemente, ese desorden asociado a vidrios de espín y superparamagnetismo se puede analizar siguiendo un protocolo en las medidas de susceptibilidad. Ese protocolo se conoce habitualmente como estudio ZFC (zero field cool) y FC (field cool). Es importante seguir estos protocolos en detalle. Así que vamos a describirlos en lo que sigue. En primer lugar, se establece una temperatura de 300 K y un campo magnético nulo. Posteriormente, la temperatura empieza desde los 300 K a un ritmo de 5 K/min hasta llegar a los 10 K, en este momento nos encontramos en la zona ZFC de la curva, es decir, la zona con campo cero en la que enfriamos la muestra. Se sigue enfriando la muestra y se consiguen los 5 K. Tras alcanzar esta última temperatura se introduce un campo de 1000 Oe y la temperatura se aumenta desde los 5 K hasta los 300 K con un paso de 1 K/min, aproximadamente. Finalmente, se vuelve a enfriar pero esta vez con el campo establecido anteriormente. En este último caso nos situamos en la zona FC en la que a diferencia de la zona ZFC también enfriamos la muestra pero con campo.

De esta forma en las tres curvas de susceptibilidad mostradas en la figura 26 se aprecia una bifurcación que indica la separación de las dos zonas mencionadas por debajo de la temperatura de Curie. La existencia de dos zonas separadas en las curvas de susceptibilidad indica que las muestras tratadas no son ferromagnéticas convencionales, es decir, hay presencia de desorden magnético y los momentos magnéticos no se encuentran alineados unos con otros. Atendiendo a la forma de las curvas de susceptibilidad lo más probable es que se trate de un comportamiento vidrio de espín para las tres muestras que coexiste con un comportamiento ferromagnético [22]. Más concretamente en la figura 27 se observa que hay un cierto desorden intrínseco a la aleación, este desorden es mayor a medida que molemos como ya se ha comentado, en la figura 26c) además aparecen a unos 10 K una subida de la susceptibilidad. Esta subida seguramente se deba a la existencia de óxido de terbio Tb_2O_3 que puede aparecer después de tener las muestras durante un cierto tiempo (aún estando almacenadas en una caja de guantes en atmósfera de Ar las tierras raras se oxidan fácilmente).



(a) Curva de susceptibilidad para la muestra de $TbAl_2$ as cast frente a la temperatura en K con un campo aplicado de 1000 Oe. La masa de la muestra tiene un valor de 6.942 mg. (b) Curva de susceptibilidad para la muestra $TbAl_2$ molida durante 5 horas frente a la temperatura en K con un campo aplicado de 1000 Oe. La masa de la muestra tiene un valor de 3.082 mg.



(c) Curva de susceptibilidad para la muestra $TbAl_2$ molida durante 630 horas frente a la temperatura en K con un campo aplicado de 1000 Oe. La masa de la muestra tiene un valor de 3.232 mg.

Figure 26: Curvas de susceptibilidad de las tres muestras de $TbAl_2$ en $emu/Oe \cdot g$ frente a la temperatura en K.

Comenzamos un análisis más detallado analizando con el desorden. En la tabla 3 (página 28) se muestran las temperaturas de vidrio de espín (T_f) donde se puede observar que disminuyen de as cast a 5 horas, sin embargo vuelve a aumentar en los amorfos. La disminución de as cast a 5 horas se entiende por la aparición de nanopartículas que modifican la temperatura de congelamiento. Sin embargo, en la de 630 horas es muy posible que existan regiones amorfas que hagan que el desorden aumente mucho, y por ello T_f aumenta. Sin embargo, en la curva de 630 es posible que el valor tan alto de T_f esté influenciado a su vez por el óxido, Tb_2O_3 , modificando la T_f . Para conseguir una información suplementaria sobre el desorden en estas aleaciones hemos calculado el área de la irreversibilidad magnética. La irreversibilidad magnética es la diferencia entre las curvas ZFC y el FC. El cálculo de estas áreas se aporta en la tabla 3 el área de desorden aumenta cuando se llega a 5 horas y disminuye para 630 horas. La explicación a este fenómeno es que es muy posible que haya regiones amorfas que coexistan con nanocristales de $TbAl_2$. Esos nanocristales son los que proporcionarían el estado de vidrios de espín mientras que el estado amorfo puede ser un estado ferromagnético. De todas maneras este tipo de análisis es cualitativo; seguramente exigiría llevar a cabo un análisis más detallado.

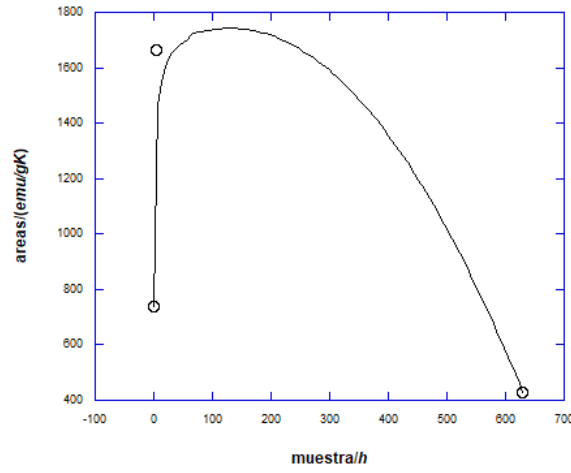


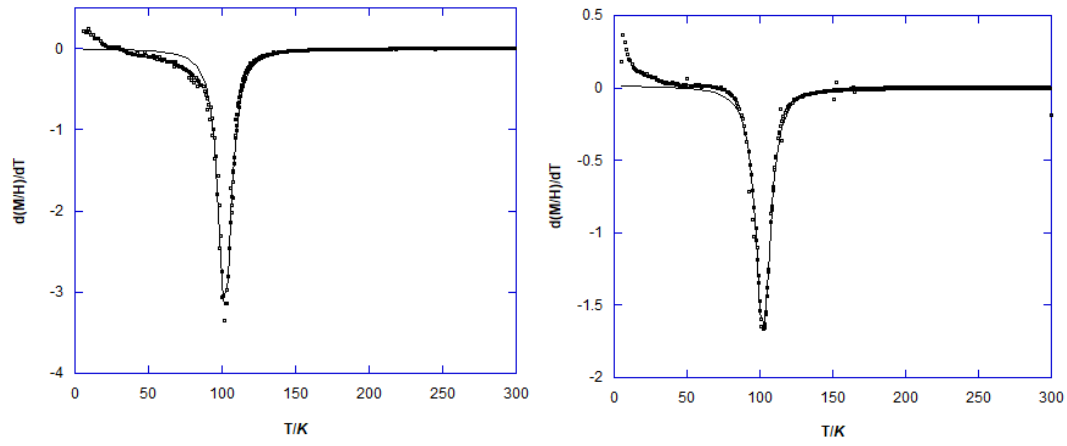
Figure 27: Áreas de irreversibilidad entre las zonas ZFC y FC de las tres muestras de $TbAl_2$. La línea continua es una guía para la vista.

En las regiones cercanas a T_C se observa la caída del valor de la susceptibilidad.

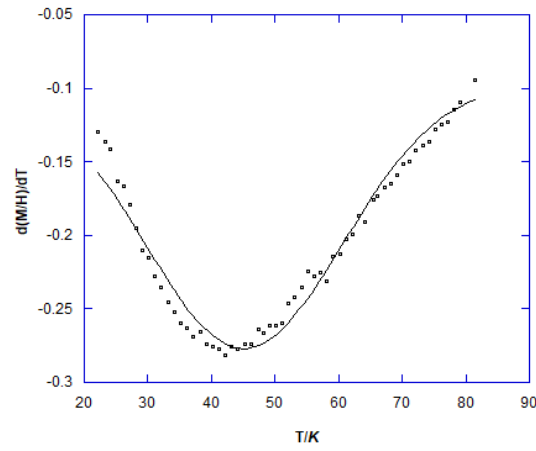
En primer lugar, la figura 28 muestra la derivada de la imanación respecto de la temperatura y en función de la temperatura. Se observa la existencia de un pico negativo que es muy estrecho para las muestras as cast y la molida por 5 horas. La temperatura de Curie para estas dos muestras la T_C rondan los 100 K (ver tabla 3), en el caso de la muestra 630 h que puede estar amorfizada, la T_C es más pequeña debido a que el orden ferromagnético de la fase amorfa sea más débil. La anchura de este pico es mayor según aumenta las horas de molienda, esto indica que la estructura ferromagnética está menos definida. En la figura 30 se representa la variación de T_C con el tamaño calculado, se observa que hay una cierta tendencia, aunque es difícil determinar la tendencia de una manera precisa, para ello sería necesario tener una muestra con un rango de tamaño de 8-10 nm.

Para acabar con el análisis de las curvas de susceptibilidad se ha obtenido el momento magnético efectivo y la Θ_P a partir de unas representaciones estandar $\frac{1}{\chi}$ en función de la temperatura. Los valores del momento efectivo son ligeramente superiores al teórico pero estan dentro de un margen habitual en las medidas experimentales. Respecto a Θ_P los valores son positivos en los tres casos lo que indica que hay predominancia de interacciones ferromagnéticas.

Otra vez se observa que la diferencia entre la muestra as cast y molida 5 horas es muy ligera y que el cambio importante se produce en la muestra molida 630 horas. Ya hemos comentado es debido a los tamaños pequeños y la existencia de fases amorfas dentro de la aleación de $TbAl_2$ molida que modifica la estructura magnética. Como comentario final, y a la luz de lo que se ha ido describiendo se deduce que al moler las muestras durante un periodo pequeño se modifica el desorden y aparecen nanopartículas, pero los cambios no son muy drásticos, y además, se evita la existencia de óxidos de terbio. Por el contrario, cuando se muele muchas horas, el sistema parece que muestra una coexistencia de fases amorfas y nanocristalinas que modifican mucho la respuesta magnética y que favorecen la aparición de óxido de terbio antiferromagnético. Este óxido antiferromagnético es de esperar que aparezca en la superficie de las partículas.



(a) Derivada de la curva de susceptibilidad en función de la temperatura frente a la temperatura en K para la muestra de $TbAl_2$ as cast. (b) Derivada de la curva de susceptibilidad en función de la temperatura frente a la temperatura en K para la muestra de $TbAl_2$ molida durante 5 horas.



(c) Derivada de la curva de susceptibilidad en función de la temperatura frente a la temperatura en K para la muestra de $TbAl_2$ molida durante 630 horas.

Figure 28: Derivada de las curvas de susceptibilidad en función de la temperatura. El pico o mínimo de la primera derivada indica la temperatura de Curie de cada muestra. Cuanto más ancho es el pico como en el caso de la muestra molida durante 630 horas, mayor es el rango de temperaturas de Curie que presenta.

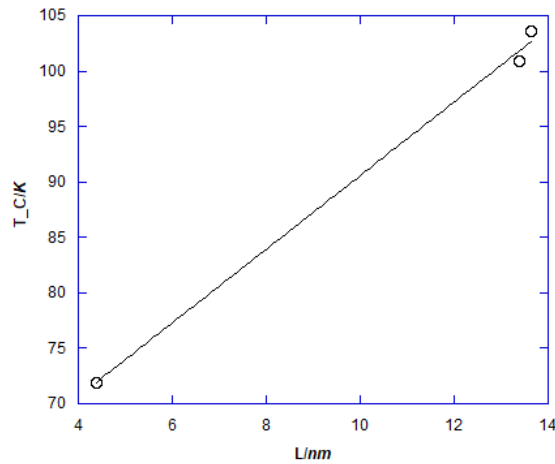
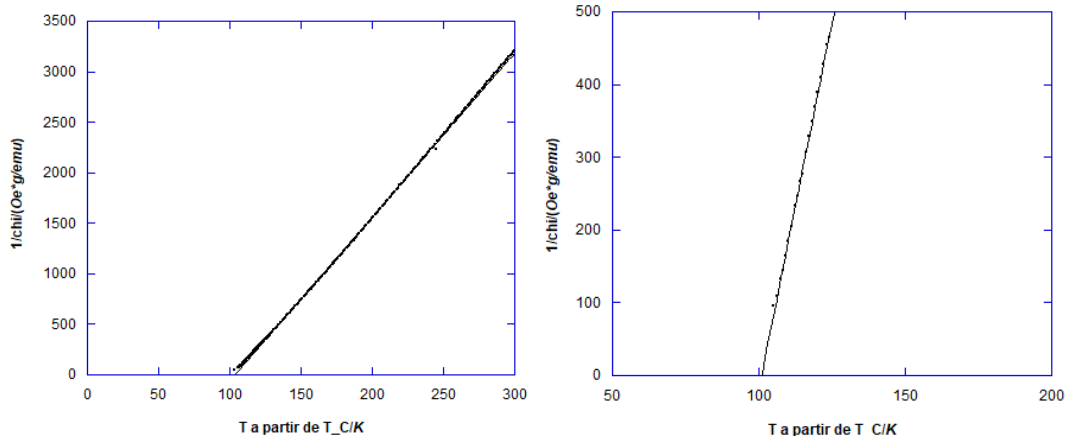
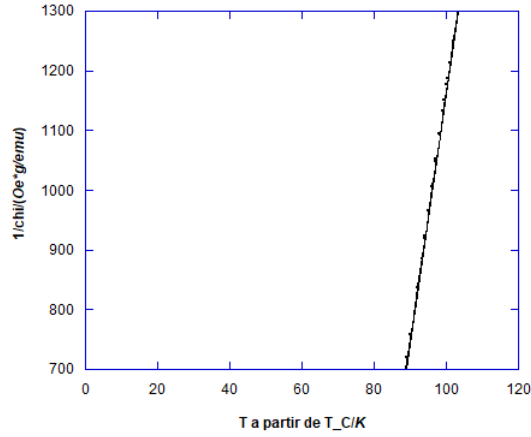


Figure 29: Temperaturas de Curie en K de cada muestra una de las tres muestras de $TbAl_2$ frente a L o tamaño de partícula en nm. La relación entre ambos parámetros es más o menos lineal, para asegurar que es de verdad lineal sería necesario una muestra con un tiempo de molienda medio entre 5 horas y 630 horas.



(a) Ajuste de la inversa de la susceptibilidad para la muestra de $TbAl_2$ as cast. (b) Ajuste de la inversa de la susceptibilidad para la muestra de $TbAl_2$ molida durante 5 horas.



(c) Ajuste de la inversa de la susceptibilidad para la muestra de $TbAl_2$ molida durante 630 horas.

Figure 30: Ajuste de la inversa de la susceptibilidad en $Oe \cdot g/emu$ frente a las temperaturas a partir de la temperatura de Curie en K. A partir de la pendiente y la ecuación (1) (ecuación de Curie-Weiss) se puede calcular la temperatura Θ_P .

Para finalizar con la caracterización magnética se han obtenido los ajustes 31 donde se representa la inversa de la susceptibilidad en magnetones de Bohr. A partir de la pendiente de la recta se obtiene el valor del momento magnético efectivo (denotado como long momentum en el sistema del magnetómetro SQUID):

$$\mu_{eff}^2 = \frac{3 \cdot k_B}{pte} = \frac{6.6828}{\sqrt{pte}} \quad (13)$$

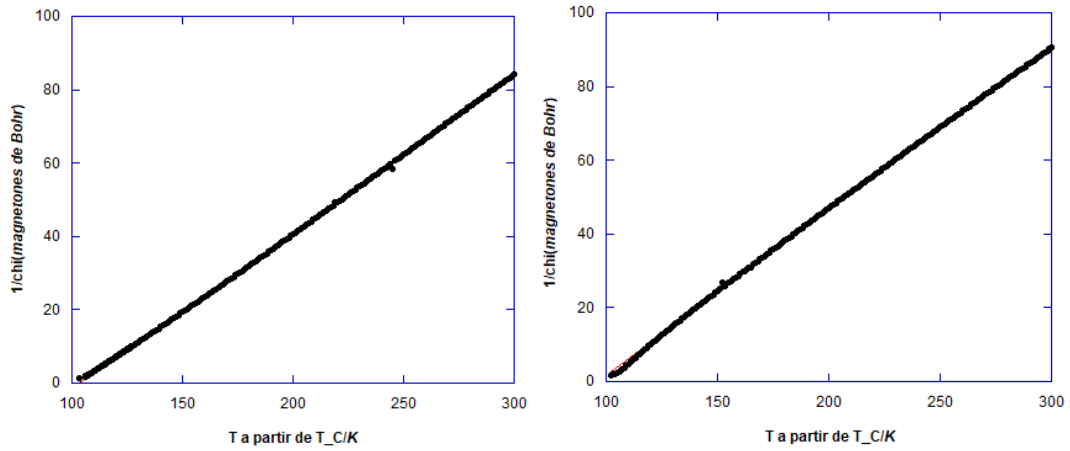
Este valor experimental para el momento magnético ha sido comparado con el valor teórico del momento magnético para las tres muestrtas de $TbAl_2$. El valor teórico, μ_{th} , del momento magnético ha sido determinado siguiendo las siguiente ecuación:

$$\mu_{th} = g_J \cdot \sqrt{J \cdot (J + 1)} \quad (14)$$

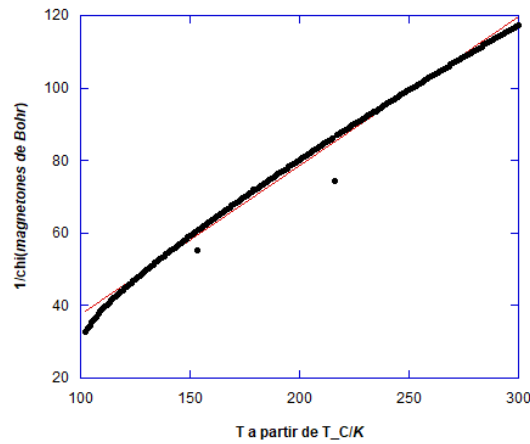
donde g_J es la relación giromagnética que se puede calcular con la siguiente expresión:

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{S \cdot (S + 1) - L \cdot (L + 1)}{2 \cdot J \cdot (J + 1)} \quad (15)$$

donde el valor de $J = 6$ y los valores para S y L es 3 para ambos en el caso del Tb^{3+} . Con estos datos el valor obtenido para el momento giromagnético es 1.5 y el valor del momento magnético teórico es 9.72 magnetones de Bohr.



(a) Inversa de la susceptibilidad en magnetones de Bohr para la muestra de $TbAl_2$ as cast. (b) Inversa de la susceptibilidad en magnetones de Bohr para la muestra de $TbAl_2$ molida durante 5 horas.



(c) Inversa de la susceptibilidad en magnetones de Bohr para la muestra de $TbAl_2$ molida durante 630 horas.

Figure 31: Inversa de la susceptibilidad en magnetones de Bohr frente a la temperatura a partir de la temperatura de Curie en K. Con la pendiente de las rectas se puede determinar el long momentum o momento magnético efectivo de las tres muestras a partir de la ecuación (13).

En la siguiente tabla aparecen todos los valores de los parámetros calculados para caracterizar magnéticamente las tres muestras de $TbAl_2$. Entre estos parámetros se incluyen la temperatura de congelamiento o T_f , la temperatura de Curie o T_C , la temperatura de Weiss o Θ_P y por último, el momento efectivo denota como μ_{eff} .

	T_f/K	T_C/K	Θ_P/K	μ_{eff}/μ_B	áreas/(emu/gK)
as cast	26	102	100	10.24	738
5 h	15	102	103	9.98	1663
630 h	37	45	72	10.43	427

Table 3: Tabla con los valores de los parámetros que caracterizan magnéticamente las muestras de $TbAl_2$.

5.3 SANS

Para terminar con los resultados obtenidos en este trabajo se han empleado los datos para una muestra de $TbAl_2$ molida durante 300 horas analizada mediante la técnica SANS en un laboratorio de LLB en Francia. Los datos proporcionados pueden ser analizados utilizando dos aproximaciones usuales, la aproximación de Porod y la de Guinier. En ambas aproximaciones se tiene en cuenta el vector q , además, del número de neutrones dispersados a cierto ángulo representado como una intensidad en función de q . Los resultados se pueden representar en una gráfica y ajustar a uno u otro de los modelos. El ajuste de Porod es más adecuado para valores de q altos y el ajuste de Guinier para valores de q bajos. Con la aproximación de Guinier se puede obtener información acerca del tamaño de las partículas ajustando a la siguiente ecuación [4]:

$$I(q) = e^{-q^2 \cdot R_G^2} \quad (16)$$

Operando con logaritmos a ambos miembros obtenemos la expresión para el modelo de Guinier. Con la pendiente de la recta podemos determinar el radio de giro, R_G [4],

$$pte = \frac{R_G^2}{3} \quad (17)$$

parámetro que se relaciona directamente con el radio de las partículas, R , de la siguiente forma:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} \cdot R_G \quad (18)$$

Es decir, es necesario representar los datos según $\ln(I)$ vs q^2 y analizar la posible dependencia lineal. La ley de Porod, por el otro lado, hace referencia a la estructura de la superficie de las partículas y a la dimensión fractal de estas. La ley de Porod se relaciona con la dimensión fractal mediante la siguiente ecuación [7]:

$$I = q^{-m} \quad (19)$$

donde m es la dimensión fractal y dependiendo del valor que tome puede tratarse de un fractal de masa donde m tiene un valor entre 1 y 3 y es igual a la dimensión fractal o un fractal de superficie donde m tiene un valor entre 3 y 4 y la dimensión fractal es igual a 6 menos m . Los objetos clasificados como fractales de masa presentan una mayor densidad de empaquetamiento a mayor valor de m y a menor valor de m presentan más ramificaciones [7]. Por el otro lado, los objetos clasificados como fractales de superficie a mayor valor de m , menor es el valor de la dimensión fractal por lo que más lisa es la superficie, por lo contrario, cuanto más cerca de 3 está el valor de m más rugosa es la superficie del objeto o partícula [7].

En las figuras 33 y 34 que siguen se han realizado ajustes de Guinier y Porod, respectivamente, para q bajos de la muestra tanto con campo aplicado como sin campo aplicado.

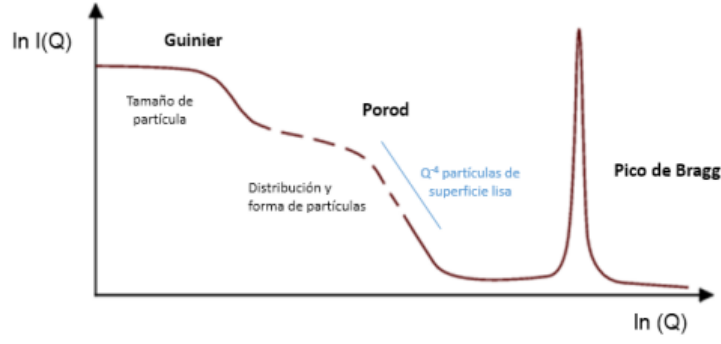
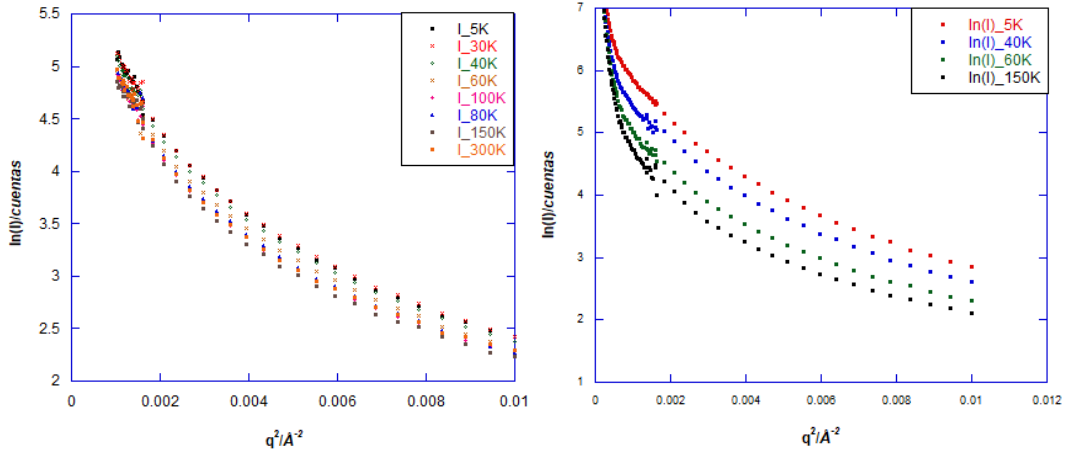
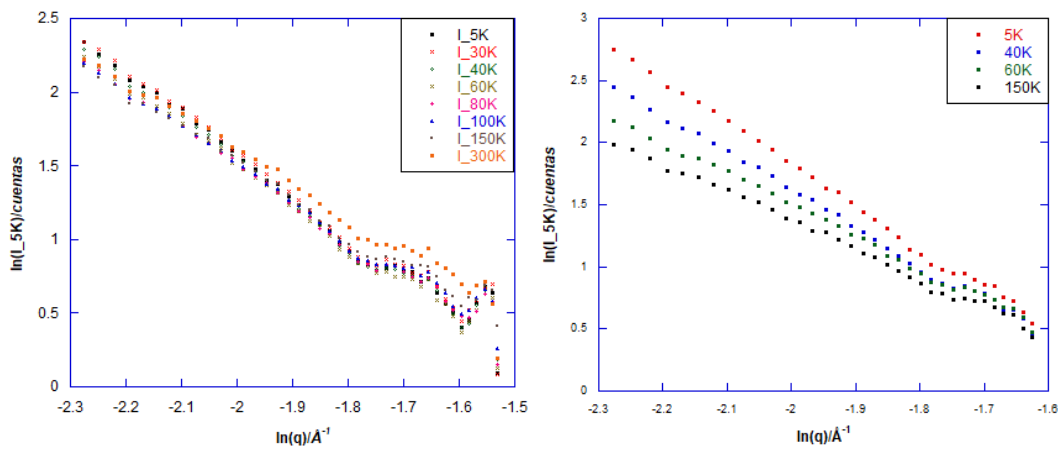


Figure 32: Esquema de los posibles comportamientos de Guinier para q bajos y Porod para q altos. Como se indica en la imagen, con el ajuste de Guinier se puede obtener información acerca de del tamaño de las partículas mientras que con el ajuste de Porod se puede obtener información acerca de la distribución y forma de las mismas.



(a) Ajuste de Guinier para la muestra de $TbAl_2$ con un campo aplicado de 8 T. (b) Ajuste de Guinier para la muestra de $TbAl_2$ con campo cero.

Figure 33: Ajustes de Guinier para la muestra de $TbAl_2$ con un tiempo de molienda de 300 horas. Este ajuste obedece a la ecuación (16).



(a) Ajuste de Porod para la muestra de $TbAl_2$ con un campo aplicado de 8 T. (b) Ajuste de Porod para la muestra de $TbAl_2$ con campo cero.

Figure 34: Ajustes de Porod para la muestra de $TbAl_2$ con un tiempo de molienda de 300 horas. Este ajuste obedece a la ecuación (19).

Anteriormente se ha comentado que a partir de la aproximación de Guinier es posible determinar el radio de las partículas que conforman una muestra, determinando en primer lugar el radio de giro con la ecuación (17) y relacionándolo con el radio de la partícula mediante la ecuación (18). De la observación de la representación de

Guinier ($\ln(I)$ vs q^2) se observa que ningún caso la dependencia es lineal, a ninguna de las temperaturas analizadas y esta ausencia de dependencia lineal ocurre a su vez por los casos con campo magnético aplicado de 8 T, obviamente no se puede extraer el radio de giro y esto necesariamente tiene que estar relacionado con que existe una distribución de tamaño de partículas amplia que hace imposible extraer más información. Alternativamente, bajo el punto de vista de las aproximaciones de Porod, es decir, una representación de Porod ($\ln(I)$ vs $\ln(q)$) para altos valores de q se observa que para todas las temperaturas analizadas existe un pico en aproximadamente en $1.7 \text{ \AA}^{-1}$. Esto quiere decir que tanto en la región para como para las regiones magnéticas por debajo de 100 K es un pico asociado a una correlación estructural. Teniendo en cuenta la expresión (20) y combinando la ecuación (2) con la ley de Bragg se obtienen los valores de d que son los que se presentan en la tabla 4. Con el valor de q a 300 K (zona paramagnética) podemos obtener un valor de $d = 34 \text{ \AA}$ aproximadamente. Esto significaría que hay correlaciones entre partículas de ese tamaño. Por debajo de 100 K sabemos que la muestra es magnética. Es posible restar la contribución paramagnética a 150 K de la total. Si hacemos esto nos quedamos solo con la contribución magnética. Es necesario recordar que, como se describió en la sección 4.4, que los neutrones al tener un espín 1/2 interactúan con los momentos magnéticos de la aleación y por lo tanto se puede extraer la contribución magnética pura. En la figura 33 hemos realizado esa resta para tres temperaturas y se obtiene que d (distancia de correlación) en este caso ronda los 40 nm. La tendencia es a que la contribución de la correlación magnética disminuye al aumentar la temperatura. La interpretación en detalle de esta variación es compleja pero se puede entender de una manera sencilla como que al aumentar la temperatura la interacción magnética disminuye y por lo tanto la longitud de correlación disminuye. De la evaluación de las propiedades magnéticas obtenidas por la susceptibilidad y del SANS la conclusiones más directas son que existe un desorden magnético en estas muestras al producir nanopartículas. Las longitudes de correlación magnéticas no son exactamente iguales a los tamaños de partículas obtenidas pero esto, a parte de necesitar estudios más detallados se pueden entender porque existen correlaciones entre diferentes partículas magnéticas que no son tan fácilmente detectable por las medidas de susceptibilidad [16].

Sin embargo, aparte de este proceso se pueden utilizar las restas del número de cuentas a diferentes temperaturas para determinar el parámetro d , la cual es la distancia entre los planos de la red cristalina. En la figura 35 se muestran las restas del número de cuentas frente al vector de scattering o q . El vector de dispersión, q , se expresa en función del ángulo dispersado y de la longitud de onda de la forma:

$$q = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (20)$$

Combinando la ecuación (20) con la ley de Bragg se obtiene la ecuación con la que se puede determinar el parámetro d (distancia de correlación):

$$Q = \frac{2\pi}{d} \quad (21)$$

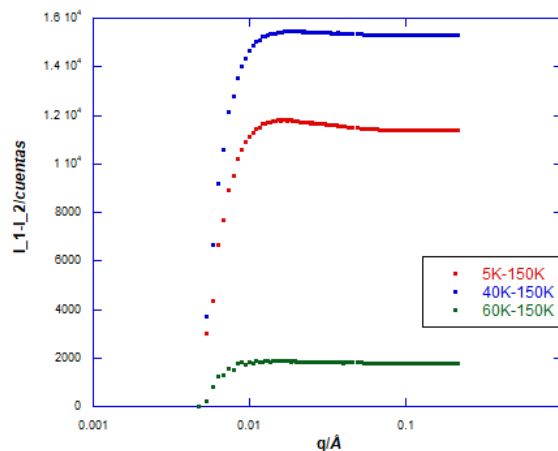


Figure 35: Representación de la intensidad a 5 K, 40 K y 60 K restando la intensidad a 150 K (régimen paramagnético) frente a q en $\text{\AA}$.

Los valores de d obtenidos con la ecuación (21) para cada curva de la figura 35 y las correspondientes q aparecen

en la siguiente tabla:

	$q/\text{\AA}$	d/nm
5K-150K	0.0147	42.74
40K-150K	0.0160	39.27
60K-150K	0.0158	39.76

Table 4: Tabla en la que se representan los valores de q y sus correspondientes valores de d para cada caso de la resta de temperaturas obtenidos con la ecuación (20). Los valores de q fueron obtenidos tomando el máximo de q en las curvas de la figura.

6 Conclusiones

Las conclusiones más importantes de este trabajo son las explicadas a continuación:

1. Hemos estudiado la estructura cristalográfica de muestra de $TbAl_2$ que muestran una estructura cúbica F (centrada en las caras) con parámetros de malla que disminuyen al aumentar el tiempo de molienda. Además, el estudio cristalográfico nos indica que se han producido en las muestras molidas que ronda los 14 y 5 nm. En este último caso es posible por la gran anchura de los picos de difracción que exista una fase amorfa.

2. Hemos sido capaces de familiarizarnos con el uso de una instrumentación sofisticada para medir la susceptibilidad magnética. Este instrumento permite bajar hasta 5 K con regularidad, los resultados de las medidas indican que existe un desorden magnético tanto en la muestra bulk como en las molidas. El desorden aumenta a medida que aparecen nanopartículas magnéticas, pero, en la muestra de 630 horas la aparición de Tb_2O_3 seguramente en la superficie modifica la respuesta magnética. En cualquier caso tanto la T_C como la T_f se modifican mucho en esa muestra donde es posible que la influencia de la fase amorfa sea significativa.

3. Se ha tomado contacto con la técnica de difracción de bajo ángulo de neutrones (SANS). Aunque los resultados fueron obtenidos por otros investigadores, se ha podido realizar un análisis preliminar, el resultado más importante es que aparecen correlaciones nanométricas de orden de 40 nm y que van disminuyendo al aumentar la temperatura. Un análisis de Guinier para obtener el tamaño de partícula a partir de datos obtenidos con bajos ángulos de q no proporciona una dependencia lineal por lo tanto no es muy posible extraer ningún resultado concluyente.

Este estudio, se ha centrado en un análisis experimental e interpretación de medidas experimentales, siendo las muestras obtenidas por otros investigadores. En el futuro, parece evidente que se tendrían que obtener muestras con tiempo de molienda intermedios que estarían asociados con tamaños de partículas intermedios para establecer conclusiones más claras que las argumentadas en este trabajo.

References

- [1] *Juarez G, Buioli C, Samper R, Vizcaíno P. Estudio de curva de recristalización del zircaloy-4 con método de ancho de línea DRX, LM FAE, Centro Atómico Ezeiza – CNEA, Ezeiza, Buenos Aires, Argentina. 1-8*
- [2] *J.M.D. Coey, Magnetism and magnetic materials, Cambridge, University Press, 1-7 and 218-244, (2009)*
- [3] *Jorge Pérez Muñoz, Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas basadas en compuestos de Hierro, Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Universidad de Cantabria, 1-40, julio-2015*
- [4] *Laura Garrido Regife, Estudio estructural de materiales nanoestructurados mediante SAXS, Departamento de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, 15-17, 18 de Junio de 2020*
- [5] *K.H.J. Buschow and F.R. De Boer, Physics of magnetism and magnetic materials, Kluwer Academic Publishers, 22-33, (2004)*
- [6] *Irene Estébanez Santos, Multicapas magnéticas, Facultad de Ciencias, Universidad de Oviedo, 15-20, julio de 2017*
- [7] *Laura Garrido Regife, Estudio de la dispersión de CNT mediante simulación de SAXS, Universidad Internacional de Andalucía, 8-12, junio de 2021*
- [8] *Alejandro López Fernández, Excitaciones colectivas magnéticas en nanopartículas magnéticas, Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Universidad de Cantabria, 3-9, 2019-07-01*
- [9] *Ruiz-Lorenzo, Juan J., Vidrios de spin: Paradigma de los sistemas complejos, Università degli Studi di Roma Nazionale La Sapienza, 1-13, 1996-10-24*
- [10] *María de la Fuente Rodríguez, Supermagnetismo en Aleaciones Binarias Nanométricas de Tierras Raras, Revista de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Universidad de Cantabria, 19-25 y 102-109, (2017)*
- [11] *Lucía Martínez Goyeneche, Determinación del Tamaño de Partícula Mediante Difracción de Rayos X, Revista de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Universidad de Cantabria, 6-27, (2018)*
- [12] *Acero, Anggie and Sánchez, Hernán. Vidrios de Spin, Revista de Superconductividad y Nuevos Materiales, Grupo de Superconductividad y Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 42, 51-60, (2011)*
- [13] *Martín Jefremovas, Elizabeth. Spin Dynamics in Magnetic Nanoparticles, Revista de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Departamento de Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada, Universidad de Cantabria. 9-18, (2021)*
- [14] *Sara Guerrero Suárez, Anisotropía de la Susceptibilidad Magnética en Cristales Naturales de Hematites, Revista de Física, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 5-15, (2015)*
- [15] *D.P. Rojas and L. Fernández Barquín and J. Rodríguez Fernández and J.I. Espeso and J.C. Gómez Sal, Size Effects in the Magnetic Behaviour of TbAl₂ Milled Alloys, Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing, 1-15, (2007)*
- [16] *C. Bellouard, Magnetic Correlations of Fine Ferromagnetic Particles Studied by Small-Angle Neutron Scattering, Physical Review B, American Physical Society, 53, 9, (1996)*
- [17] *E.M. Levin and V.K. Pecharsky and K.A. Gschneidner, Real and Imaginary Components of the Alternating Current Magnetic Susceptibility of RAl₂(R = Gd, Dy, and Er) in the Ferromagnetic Region, Journal of Applied Physics, American Institute of Physics, 90, 12, (2001)*
- [18] *Ciclo de Histéresis de Materiales Ferromagnéticos, Revista de Física, Laboratorio de Materiales Magnéticos, Universidad Complutense de Madrid, 1-34, (2015/2016)*
- [19] *Elena Navarro Palma, Materiales Magnéticos Tema 1: Origen y Tipos de Magnetismo, Revista de Física, Dto. de Física de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 1-24*
- [20] *LABORATORIO DE INVESTIGACIONES EN NANOCIENCIAS Y NANOTECNOLOGÍA, Manual de Operación del Difractómetro de Rayos X D8 ADVANCE, BRUKER AXS, Revista de Instrumentación, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), 4-9*

- [21] R. Sáez Puche and C. Casales and P. Porcher and P. Maestro, *Tierras Raras: Materiales Avanzados*, Revista de Química Inorgánica, Dpto. Química Inorgánica, Universidad Complutense de Madrid, 12-16, (2000)
- [22] Elizabeth Martín Jefremovas, *Desorden Magnético en Aleaciones Nanométricas de Tierras Raras-Cu₂ (RCu₂)*, Departament de Ciències de la Terra i Física de la Materia Condensada, Universitat de Cantàbria, 1 – 16, (2017).
- [23] V. Cannella and J.A. Mydosh, *Magnetic Ordering in Gold-Iron Alloys*, *Physical Review B*, American Physical Society, 4220, 6, diciembre-1972.
- [24] V. Cannella and J.A. Mydosh, *Magnetic Disorder in TbAl₂ Nanoparticles*, *Physical Review B*, American Physical Society, 4220, 6, diciembre-1972.
- [25] D.P. Rojas and L. Fernández Barquín and J. Sánchez Marcos and C. Echevarria-Bonet and J.I. Espeso and J. Rodríguez Fernández and L. Rodríguez Fernández and M.H. Mathon, *Magnetic Disorder in TbAl₂ Nanoparticles*, *Physical Review B*, IOP Publishing, 6, 2, julio-2015.
- [26] H. Kawamura and T. Taniguchi, *Handbook of Magnetic Materials*, Elsevier, 24, 1-137, (2015).
- [27] Gabriela Aurelio, *Aportes de la Difracción de Neutrones a Diversos Problemas en Ciencia de Materiales*, (2016), https://www.tandar.cnea.gov.ar/eventos/seminariosGIyA/2016/diapositivas/20160526-Aportes_de_la_difraccion_de_neutrones_-_Aurelio.pdf
- [28] EUON (European Union Observatory for Nanomaterials), *La Historia de los Nanomateriales y la Nanotecnología*, <https://euon.echa.europa.eu/es/history-of-nanomaterials-and-nanotechnology>.
- [29] TIPOS DE MATERIALES SEGÚN SUS PROPIEDADES MAGNÉTICAS, Universidad de Vigo, 2011, http://quintans.webs.uvigo.es/recursos/Web_electromagnetismo/magnetismo_materiales.html
- [30] Almudena de Cabo, *Por qué las Tierras Raras son Esenciales y Cómo el Hallazgo de un Yacimiento en Suecia Puede Ayudar a Europa a Cortar su Dependencia de China*, 8 de febrero 2023, <https://www.bbc.com/mundo/noticias-internacional-64554531>
- [31] Girard Dimitri, *China Is the Worldwide Reservoir of Rare Earths?*, 16 de febrero de 2012, <https://ecowasterecycling.wordpress.com/author/t3pandblast/>
- [32] Lenntech, *Propiedades Químicas del Gadolinio*, <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/gd.htm>
- [33] Saffron Scientific Equipment, *First Class Honours for Saffron at Cambridge*, 2008, <http://www.saffron-uk.com/NewsDetail.aspx?newsId=38>
- [34] *Caracterización de Materiales*, UPV, <https://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm10/pfcm1032.html>
- [35] *¿Qué es la Remanencia Exactamente?*, IMA, 2018, <https://imamagnets.com/blog/que-es-la-remanencia-exactamente/>