



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

*ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EN EL ESTUDIO
DE VIDRIOS METÁLICOS*

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

DAVID GARCÍA GUDIÑO

TUTORA: DRA. VIVIANNE MARQUINA FÁBREGA



2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Hoja de Datos del Jurado

1. Datos del alumno.
García
Gudiño
David
Tel. 5849 2786
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
2. Datos de la tutora.
Doctora
Vivianne
Marquina
Fábrega
3. Datos del sinodal 1
Doctora
Patricia
Goldstein
Menache
4. Datos del sinodal 2
Maestro en Ciencias
Raúl Wayne
Gómez
González
5. Datos del sinodal 3
Doctora
Alicia
Oliver
Gutiérrez
6. Datos del sinodal 4
Doctor
Tatsuo
Akachi
Miyazaki
7. Datos del trabajo escrito.
Espectroscopía Mössbauer en el estudio de vidrios metálicos
30 páginas
2006

"Si he logrado ver tan lejos, ha sido porque he subido en hombros de gigantes".

Sir Isaac Newton

Quiero dar las gracias a Dios, quien permitió que llegará este momento y que puso en mi camino a todas y cada una de las personas a las cuales dedico este trabajo.

Gracias a mis padres David García Granados y Rosa Gudiño Pérez, y a mi hermana Danai García Gudiño que han sido el más grande apoyo de mi vida y sin quienes mi vida no tendría sentido.

A mis amigos Arturo R. Hurtado Hernández, Juan Luis Almaraz Anaya, Elena Cabrera Galicia, Víctor Hugo Ortíz Hernández y Héctor E. Gómez Morales; quienes han sido mis confidentes y cómplices durante todo mi camino.

A mis maestros de la prepa Yotzelyn I. Vázquez T., Manuel Carrillo R., Heriberto García F., Ma. De Lourdes Thompson A. y a sus familias por haberme dado, más que sus enseñanzas en clase, su amistad y cariño. Quiero hacer un agradecimiento especial al profesor Bernardo Tarango Frutos, sin quién no solo este trabajo, sino todo mi carrera no hubiese sido contemplada de esta manera.

Mis mas sinceros agradecimientos a la Dra. Vivianne Marquina y al M. en C. Raúl Gómez; que son personas que me han apoyado de manera más que significativa durante toda mi carrera y especialmente durante la realización de este trabajo. Agradezco al equipo completo del Laboratorio de Física Atómica y Molecular; Rosalía, Marili, Manolo, Carlos y especialmente a José Luis por todas sus atenciones para conmigo y su paciencia durante la elaboración del presente trabajo. No puede faltar el Doc Pepe, quién me ha inspirado de una forma radical.

Doy las gracias al Instituto de Investigación en Materiales por las facilidades prestadas para la elaboración de la parte experimental de rayos X, en especial al Dr. Raúl Escamilla por el apoyo dado durante este trabajo.

Gracias a mis sinodales Dra. Patricia Goldstein, Dra. Alicia Oliver y Dr. Tatsuo Akachi; por los comentarios realizados ya que éstos enriquecieron mi trabajo.

Además quiero dar las gracias al PAPIIT, por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

Y finalmente agradezco a todos aquellos que han ayudado directa o indirectamente a que este trabajo pudiera realizarse, a quienes no menciono, no por falta de memoria sino por falta de espacio.

ÍNDICE

Introducción.....	1
Materiales Amorfos	
1.1 Una introducción a los materiales amorfos.....	2
1.2 ¿Qué es un material amorfo?.....	2
1.3 Técnicas para la formación de amorfos.....	4
Efecto Mössbauer	
2.1 La emisión y absorción de fotones en átomos libres.....	6
2.2 El efecto Mössbauer (Absorción nuclear resonante).....	7
2.3 Los requerimientos del isótopo Mössbauer y la importancia del Fe.....	9
2.4 Los parámetros Mössbauer y los espectros de amorfos.....	10
Espectroscopio Mössbauer	
3.1 El sistema para realizar la espectroscopia Mössbauer.....	14
Teoría del Ferromagnetismo de Weiss	
4.1 La teoría del ferromagnetismo de Weiss.....	16
Resultados Experimentales y Discusión	
5.1 Espectros Mössbauer del material 2605S3A.....	20
5.2 Difractogramas de rayos X del material 2605S3A.....	25
Conclusiones.....	27
Bibliografía.....	30

*En el fondo, los científicos somos gente con suerte: podemos jugar a lo que queramos durante toda la vida.
Lee Smolin (Físico teórico y cosmólogo).*

INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo tiene como objetivo principal el estudio del comportamiento magnético del vidrio metálico 2605S3A de la marca Metglas® al ser sometido a diferentes tratamientos térmicos. El desarrollo central será la espectroscopía Mössbauer pues esta técnica presenta una extraordinaria sensibilidad a los cambios de la energía dentro del núcleo; con esta técnica se busca estudiar la evolución del campo magnético hiperfino con respecto a la temperatura, así como determinar el estado de espín de los átomos de Fe con base en la teoría del ferromagnetismo de Weiss y determinar la temperatura de Curie del material. Además se realizaron estudios de rayos X, con el fin de observar la cinética de cristalización de la muestra.

*“Triste época la nuestra. Es mas fácil desintegrar un átomo que superar un prejuicio.”
Albert Einstein.*

MATERIALES AMORFOS.

1.1 Una introducción a los materiales amorfos.

Hoy en día, los materiales amorfos tienen una gran importancia por su potencial tecnológico gracias a sus propiedades magnéticas y mecánicas (fuerza mecánica y extrema dureza, por mencionar algunas).

Hay dos estados que podríamos considerar extremos, el estado amorfo y el estado cristalino; bajo ciertas condiciones, hoy en día se puede producir cualquier sistema metálico entre estos dos estados. El interés en el estudio de los materiales amorfos no es reciente; por el contrario desde los años 50 empezó un “boom” por dichos materiales. Durante los años 60 se presentó un gran avance en el entendimiento de estos materiales, pues se desarrolló el modelo de Bernal, conocido como el modelo de esferas duras, el cuál fue tomado como modelo principal para explicar la estructura de estos materiales. Durante los años 70 los métodos para la producción de éstos se desarrolló de manera importante, ya que se podían producir grandes cantidades de material amorfo a un precio relativamente económico y por la misma necesidad, se empezaron a usar nuevas técnicas en su análisis (rayos X, resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopía Mössbauer). La importancia que se le dio a estos materiales durante estos años, se refleja en el número de publicaciones en las cuáles eran objeto de estudio; dicho número creció de aproximadamente 100 artículos por año, hasta llegar a alrededor de 1000 publicaciones por año, tan sólo en la década de los 60. Esto es en pocas palabras el por qué los materiales amorfos recibieron el título de “Materiales del siglo”^[1].

1.2 ¿Qué es un material amorfo?

Etimológicamente el término amorfo se refiere a cualquier cosa que carece de una estructura; en nuestro caso se refiere a la falta de una estructura interna bien determinada por parte de los constituyentes del material. Al contrario de los cristales los cuáles presentan una estructura periódica y ordenada, el estado amorfo se caracteriza por no tener un orden traslacional de largo alcance, puesto que durante la formación de este estado los átomos

quedan “congelados” en un estado metaestable; pero esto no niega la posibilidad de un orden local para los mismos.

El desarrollo de modelos para los metales amorfos trata de responder esencialmente si la descripción de este tipo de metales es más parecido a los líquidos sobreenfriados, los cuales presentan una estructura interna aleatoria, o si corresponden más a la de unidades pequeñas de cristales. Se tiene que tomar en cuenta que un amorfo es, sin excepción, una fase de la materia en equilibrio inestable.

Termodinámicamente hablando cada átomo tiene un espacio dentro del cual puede vibrar; al espacio promedio entre los átomos constituyentes de un material se le conoce como volumen libre y éste depende de la temperatura del sistema. En los procesos térmicos se pueden distinguir dos temperaturas características, las cuales definen tres regiones de interés: T_g la temperatura de transición vítrea y T_m la temperatura de fusión. Por debajo de T_g existen pequeños movimientos atómicos, lo cual aumenta las tensiones locales; entre T_m y T_g crece la densidad del material debido a reacomodos en la fase vítrea del material. Mas allá de T_m ocurre la fusión en donde el material se vuelve líquido. Esto se puede apreciar en la figura 1. Con esto se puede decir que la formación, estabilidad y la destrucción de un material amorfo está íntimamente relacionada con la termodinámica y la cinética del proceso involucrado en su producción^[2].

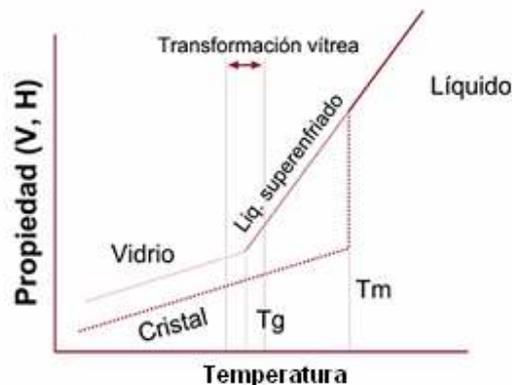


Figura 1. Diagrama de volumen libre contra temperatura, donde T_g y T_m son las temperaturas de transición vítrea y de fusión respectivamente.

Los materiales amorfos presentan una gran resistencia a la corrosión, superior a la de los materiales que se encuentran en un estado cristalino. Sus propiedades eléctricas son similares a un líquido pues el gran desorden interno de los mismos causa que estos materiales

tengan una resistividad eléctrica elevada ($>100 \mu\Omega \cdot \text{cm.}$)^[1]. Sus propiedades magnéticas son las más importantes desde el punto de vista tecnológico; los amorfos ferromagnéticos son “suaves”, lo que significa que pueden ser magnetizados o desmagnetizados con gran facilidad, lo que indica la presencia de una estructura relativamente homogénea, todo esto es lo que les da una gran importancia tecnológica.

En el presente trabajo nos preocupan en particular los metales amorfos ferromagnéticos para los cuáles en los últimos años se ha acuñado el término vidrio metálico, o “metallic glass”, en lugar del término “metal amorfo”.

1.3 Técnicas para la formación de amorfos.

Hoy en día hay una gran cantidad de métodos para la producción de amorfos, entre los cuáles se encuentran:

- a) Evaporación térmica: fue una de las primeras técnicas en ser desarrollada. Se utiliza principalmente para la obtención de películas delgadas; el procedimiento consiste en la evaporación del material para después condensarlo en un substrato frío.
- b) Rociado: este método consiste en bombardear la muestra con iones muy energéticos para erosionarlos. Tiene la desventaja de que el material debe ser un buen conductor eléctrico para garantizar su funcionamiento como electrodo.
- c) Irradiación: de igual manera que en el rociado, en esta técnica se amorfiza el material por medio de radiación, la cuál puede ser de cualquier tipo: partículas α , radiación γ e incluso protones. Este procedimiento produce capas amorfas superficiales del orden de nanómetros.
- d) Técnicas de enfriamiento rápido: este es el método más popular en el cuál se hace caer metal fundido en un rodillo, o tambor, de superficie fría, el cuál gira rápidamente. Esto produce láminas delgadas del orden de 20 a 100 μm . La rapidez típica de enfriamiento

es de unos 10^6K/s . La importancia de este método recae en el hecho de que se pueden producir grandes cantidades de metal amorfo con una buena reproducibilidad.

*"I want to wake up and know
where I'm going."
Tracy Chapman*

EFEECTO MÖSSBAUER.

2.1 La emisión y absorción de fotones en átomos libres.

La energía que emite un núcleo excitado no es monoenergética (no tiene un valor perfectamente definido), sino que tiene un cierto ensanchamiento ΔE , debido a que el estado excitado tiene un cierto tiempo de vida media τ y, de acuerdo con el principio de incertidumbre de Heisenberg, se tiene que cumplir que $\Delta E \tau \sim h$; esto da como resultado una línea de emisión que puede ser descrita por:

$$P_{lm} = \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (1)$$

donde Γ es el ancho de línea y P_{lm} es la probabilidad relativa de emisión. La forma de esta línea es una lorentziana (figura 2).

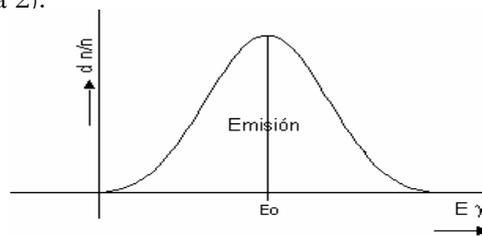


Figura 2. Línea de emisión, donde E_0 es la energía propia del estado excitado.

Si un núcleo emisor está fijo entonces no presenta retroceso y por lo mismo se tiene que la energía del fotón emitido cumple con: $E_0 = E_m - E_n = h\nu_0$. Por otra parte, si el núcleo emisor está libre, esta línea sufre un corrimiento debido a la pérdida energética por el retroceso R ; esta energía tiene un valor igual a $R = \frac{E_0^2}{2mc^2}$, con m la masa del núcleo y c la velocidad de la luz; por otra parte si queremos que un núcleo absorba el fotón emitido, éste debe tener una energía igual a $E_0 + R$ por conservación de ímpetu y energía, lo que resulta en que las líneas de absorción y emisión están separadas por un valor de $2R$.

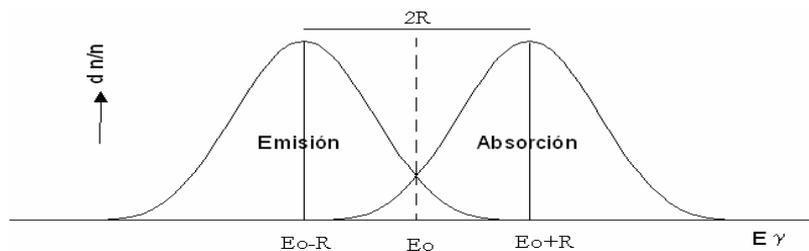


Figura 3. Líneas de absorción y emisión de núcleos libres.

La energía R es generalmente mayor que el ancho de línea y por lo mismo hay casos en que el traslape en las líneas es muy pequeño; cabe mencionar que debido a algunos efectos como el Doppler las líneas sufren deformaciones las cuales aumentan la zona de traslape, pero estos casos no son de nuestro interés.

2.2 El efecto Mössbauer (Absorción nuclear resonante).

Ahora bien, si embebemos al núcleo emisor en una malla cristalina de algún sólido de manera que la energía de retroceso sea tal que no altera la red cristalina y no haya excitación fonónica, entonces el sólido retrocederá como un todo, con lo cual R tiende a cero y la línea de emisión no sufre corrimiento alguno; de manera que si pusiéramos al núcleo absorbedor dentro de un sistema semejante, la energía de absorción tampoco se recorrería y, por lo tanto, el traslape de líneas aumentaría significativamente; esto es precisamente lo que se conoce como efecto Mössbauer. Rudolf Mössbauer en 1957 lo descubrió “congelando” muestras de iridio a bajas temperaturas, con lo que lograba “congelar” a los átomos tanto del absorbedor como del emisor y lograr dicho efecto. Esto le hizo merecedor del premio Nóbel en 1961.

La probabilidad con la que sucede la emisión/absorción de un fotón sin excitación fonónica se le denomina fracción Mössbauer f , cuyo valor está dado por:

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right), \quad (2)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibracional cuadrática media del núcleo en la dirección de la radiación y E_γ la energía del fotón emitido. La expresión para $\langle x^2 \rangle$ depende de las propiedades vibracionales de la red cristalina y en sólidos reales puede ser muy compleja, pero siempre es posible idealizar el cristal y aplicar el modelo de Debye. En este caso, la expresión que se obtiene para la fracción Mössbauer es:

$$f = \exp\left\{-\frac{6R}{k\theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{xdx}{e^x - 1} \right]\right\}, \quad (3)$$

donde k es la constante de Boltzmann y Θ_D es la temperatura de Debye del cristal. A partir de la ecuación 3 se puede ver que f aumenta cuando T disminuye; en el caso en que T tiende a cero se tiene que la fracción Mössbauer queda reducida a:

$$f_{T \rightarrow 0} = \exp\left\{-\frac{3R}{2k\theta_D}\right\}. \quad (4)$$

El sistema experimental para detectar la absorción resonante consta de una fuente de rayos γ embebida en una matriz cristalina del material bajo estudio (absorbedor) y de un sistema de detección y registro de radiación. La energía del rayo emitido por la fuente puede variarse si la fuente está en movimiento relativo con el absorbedor y por efecto Doppler la energía de los fotones que el absorbedor recibe está en un intervalo dado por $[E_\gamma - E_D, E_\gamma + E_D]$, donde E_γ es la energía de transición del estado excitado al estado base por parte del emisor y $E_D = \frac{v}{c} E_\gamma$ es la energía debida al efecto Doppler.

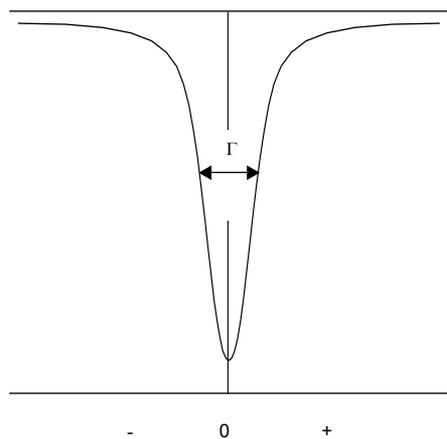


Figura 4. Línea de absorción.

Cuando la energía del haz colimado y modulado de radiación γ no coincide con la energía de resonancia, simplemente atraviesa al absorbedor y es registrada en un detector (contador proporcional). Si, por el contrario, la energía de la radiación γ coincide con la de resonancia, el conteo en el detector disminuye sensiblemente. Si se cuenta con un sistema de registro automático (multiescalador en sincronía con el movimiento de la fuente), el resultado es una “depresión” de la línea base en la región de resonancia (figura 4).

2.3 Los requerimientos del isótopo Mössbauer y la importancia del Fe.

Para que un isótopo sea una buena fuente de radiación y sirva para el estudio de un material por medio de espectroscopia Mössbauer debe cumplir con las siguientes cosas:

- La energía del fotón emitido debe tener un valor entre los 10 y 150 keV aunque de preferencia debe estar en los alrededores de los 50 keV, por motivos de facilidad en cuanto al manejo del motor de la fuente radiactiva.
- La vida media τ del estado excitado debe estar entre 1 y 100ns. Si se sobrepasa cualquier vibración mecánica puede crear pérdida de la resonancia o si está por debajo se puede perder definición de las interacciones hiperfinas.
- El isótopo debe ser muy abundante en su estado natural.
- Es necesario que el isótopo Mössbauer tenga un precursor, con el fin de que éste pueda mantener constantemente poblado el nivel excitado utilizado en esta técnica; esto para que haya un flujo ininterrumpido de fotones monoenergéticos para analizar las muestras.

El isótopo más popular sin lugar a dudas es el del Fe^{57} , cuyo precursor es el Co^{57} y cuyo decaimiento se muestra en la figura 5 .

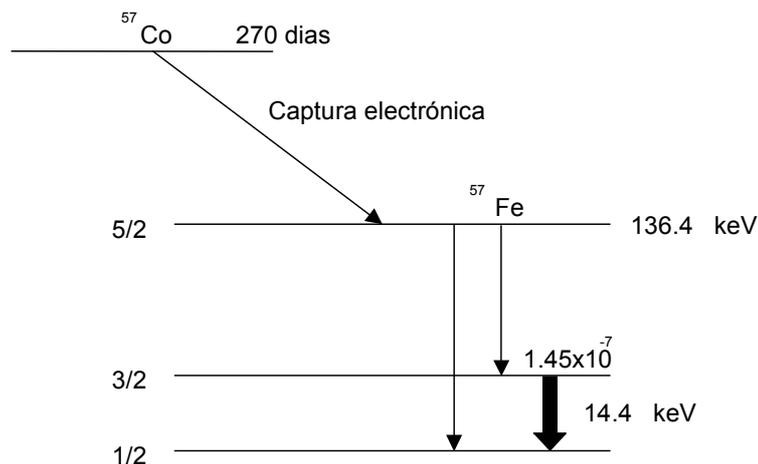


Figura 5. Decaimiento del Co^{57} a Fe^{57} .

La energía del fotón utilizado en la espectroscopia Mössbauer es de 14.4keV y su vida media en el estado excitado es de 97.7ns, por lo que el Fe⁵⁷ nos permite detectar cambios fraccionarios en la energía del núcleo del orden de 10⁻¹³.

2.4 Los parámetros Mössbauer y los espectros de amorfos^[3].

El espectro de un material amorfo no difiere mucho del respectivo espectro de un material cristalino, excepto por unas perturbaciones resultado del desorden atómico en la estructura amorfa.

Si el material a analizar consiste en un cristal monoatómico, el espectro Mössbauer que se obtiene es relativamente simple, dicho espectro consta de una serie de líneas delgadas de absorción cuyo número depende de la estructura cristalina y del estado electrónico del material.

En el caso de materiales amorfos, el desorden estructural dificulta el análisis de la muestra, puesto que dicho desorden puede influir directamente en el espectro, lo cuál lleva al problema de elegir entre muchos posibles interpretaciones, en lugar de dar un resultado único al arreglo interatómico.

Lo que permite el análisis en la espectroscopía Mössbauer son las interacciones, llamadas hiperfinas, entre los núcleos de Fe con su entorno electrónico y con los átomos vecinos. Estas interacciones se describirán a continuación:

- Corrimiento Isomérico:

El corrimiento isomérico es la interacción coulombiana entre la nube electrónica y el núcleo. Este efecto produce un corrimiento en los niveles energéticos del núcleo, que se manifiesta en un corrimiento con respecto al cero de velocidad en la línea de absorción. Existe también un efecto que tiene el mismo comportamiento en el espectro, el cuál se conoce como corrimiento Doppler cuadrático, pero dicho efecto es mucho menor que el corrimiento isomérico.

Por efecto de la transición entre el estado excitado y el estado base, el radio nuclear sufre un pequeño cambio ΔR por el cual habrá un cambio en la energía electrostática dada por:

$$\Delta W = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} |\Psi_s(0)|^2. \quad (1)$$

El valor $\Delta R/R$ es característico para cada transición y es del orden de 10^{-4} . Puesto que la espectroscopía Mössbauer compara la diferencia energética de las transiciones nucleares entre la fuente y el absorbedor, el corrimiento isomérico (también llamado químico) observado, viene dado por:

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R^2 \frac{\Delta R}{R} \left(|\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_f|^2 \right), \quad (2)$$

donde $|\Psi_s(0)_A|^2$ y $|\Psi_s(0)_f|^2$ son las densidades electrónicas de los electrones s (y $p_{1/2}$) en el origen nuclear del absorbedor y la fuente, respectivamente.

- Interacción Cuadripolar:

La interacción cuadripolar es la interacción eléctrica entre el momento cuadripolar del núcleo y el gradiente de campo eléctrico generado por las cargas circundantes. En el caso del Fe produce que las líneas de resonancia se desdoblen.

Escogiendo un sistema de ejes principales, para que el tensor sea diagonal, tal que el eje z esté en la dirección de la máxima componente del gradiente de campo eléctrico ($V_{zz} = eq$) y tal que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, y tomando en cuenta la ecuación de Laplace ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$) podemos escribir el hamiltoniano de la interacción cuadripolar nuclear, como:

$$\mathcal{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx} \mathbf{I}_x^2 + V_{yy} \mathbf{I}_y^2 + V_{zz} \mathbf{I}_z^2] = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3\mathbf{I}_z^2 - \mathbf{I}^2 + \eta(\mathbf{I}_x^2 - \mathbf{I}_y^2)], \quad (3)$$

donde \mathbf{I}^2 , \mathbf{I}_x , \mathbf{I}_y e \mathbf{I}_z son los operadores del espín nuclear y $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$ es el llamado parámetro de asimetría. Si η es cero, los niveles energéticos vienen dados por:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)], \quad (4)$$

donde m_z es el número cuántico de espín y puede tomar los valores de $I, I-1, \dots, -I$. En el caso del Fe^{57} , el estado excitado ($I_e=3/2$) se desdobla en dos subniveles, rompiéndose parcialmente la degeneración: uno para $m_z = \pm 3/2$ y una energía $+e^2 q Q/4$ y el otro para $m_z = \pm 1/2$ y una energía $-e^2 q Q/4$, mientras que en el estado básico ($I_b=1/2$) no se rompe la degeneración y, por lo tanto, no sufre desdoblamiento alguno.

En el caso que η sea mayor que cero, sólo existe solución exacta para $I=3/2$ y ésta es:

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2}. \quad (5)$$

En el caso del Fe^{57} , el espectro resultante es un doblete (figura 6) con una separación

$$\Delta Q = (e^2 q Q/2) (1 + \eta^2/3)^{1/2}.$$

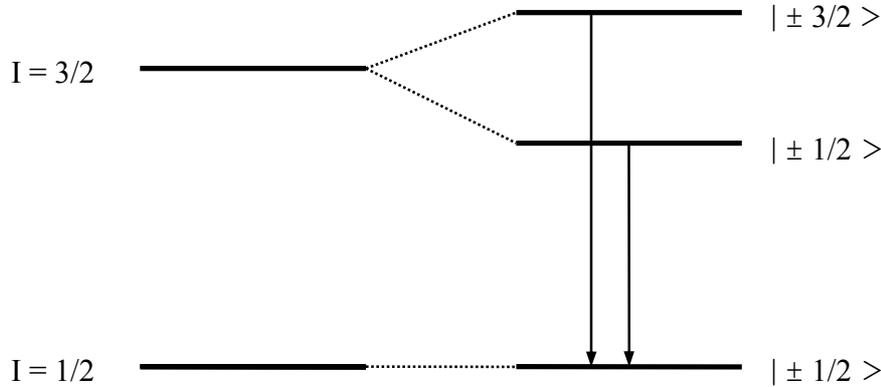


Figura 6. Desdoblamiento cuadrupolar para el Fe^{57}

- Interacción Dipolar Magnética:

La interacción dipolar magnética es la interacción entre el momento magnético del núcleo y un campo magnético \mathbf{H} , ya sea interno o externo. Suponiendo que \mathbf{H} está sobre

el eje z, los valores propios del hamiltoniano que describe la interacción dipolar magnética vienen dados por:

$$E_m = -\frac{\mu\bar{H}m_z}{I} = -g\mu_N\bar{H}m_z, \quad (6)$$

donde m_z es el valor propio de I_z ($m_z = I, I-1, \dots, -I$). Las reglas de selección en el caso de transiciones dipolares magnéticas ($\Delta m_z = 0, \pm 1$), determinan el número de líneas observadas. Este efecto causa la ruptura total de la degeneración para los niveles energéticos del núcleo y en el caso del Fe desdobra el espectro en seis líneas de absorción.

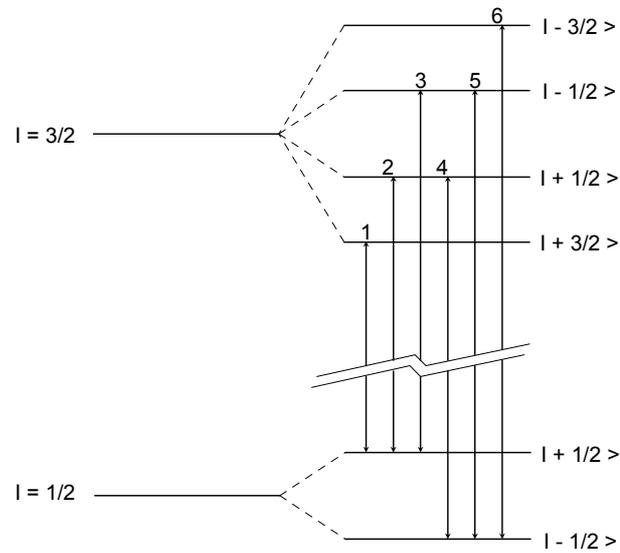


Figura 7. Ruptura total de la degeneración del Fe^{57} debido a la interacción magnética dipolar, aquí se muestra el sexteto resultante.

Cuando un material es ferromagnético, el efecto Zeeman nuclear desdobra el espectro en un sexteto con una relación entre las intensidades de los picos de 3:2:1:1:2:3^[2]. Para el caso de un material amorfo que contiene Fe se puede observar un sexteto que presenta una diferencia entre las razones de los picos debido a los espines de los átomos y a la distribución de magnetizaciones. Generalmente los picos 2 y 5 se vuelven mucho mas grandes que los demás, lo cual indica una polarización magnética^[7].

*Si nunca abandonas lo que es importante para ti. Si te importa tanto que estas dispuesto a luchar para obtenerlo. Te aseguro que tu vida estará llena de éxito; será una vida dura porque la exigencia no es fácil pero valdrá la pena.
R. Bach*

ESPECTROSCOPIO MÖSSBAUER.

3.1 El sistema para realizar la espectroscopía Mössbauer.

El diseño experimental de un espectrómetro Mössbauer se muestra en la figura 8 y consta de:

1. Fuente Mössbauer de ^{57}Co .
2. Servosistema de movimiento.
3. Absorbedor ó muestra.
4. Horno o crióstato.
5. Detector.
6. Sistema de amplificación.
7. Tarjeta de multicanal.
8. Computadora.

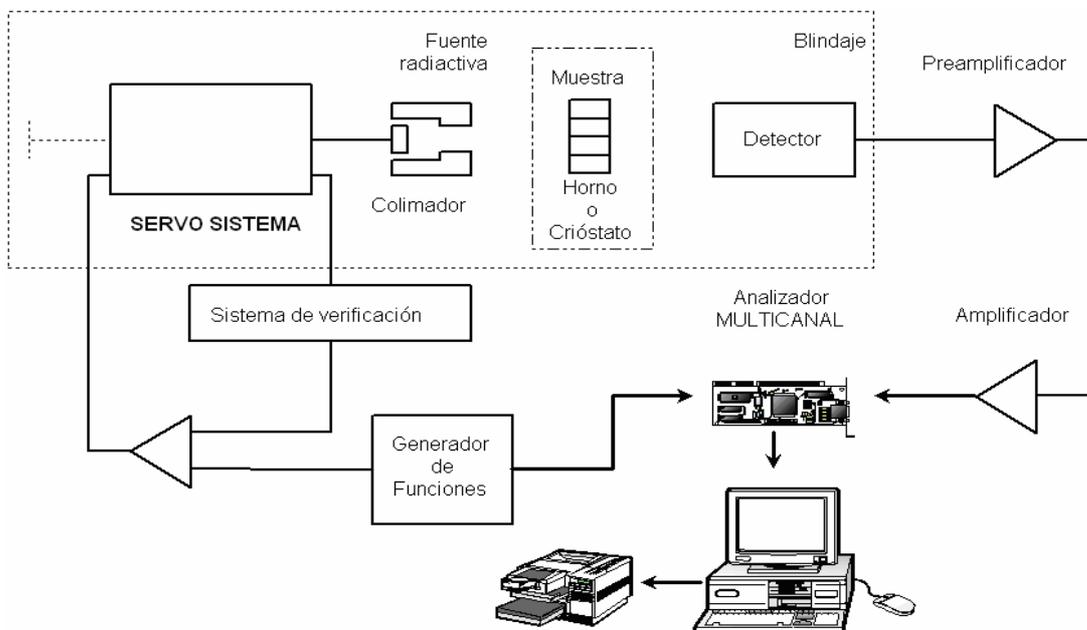


Figura 8. Espectrómetro Mössbauer.

Para lograr una resonancia en la absorción y poder comparar la intensidad emitida por el absorbedor y el emisor, la fuente se monta en un motor, el cual se mueve con aceleración constante y en sincronía con un multicanal funcionando como multiescalador, de tal manera que podemos asignar una velocidad a cada canal. El motor, en el cuál está montada la fuente, tiene un colimador, que permite obtener un haz estrecho de radiación, con el que estudiaremos a la muestra (absorbedor); después de atravesar al absorbedor, la radiación llega a un detector que manda señales al sistema de registro y almacenamiento de datos.

Dado que queremos hacer un estudio de la muestra a diferentes temperaturas, ésta se coloca dentro de un horno especialmente diseñado para dejar pasar la radiación proveniente de la fuente hasta la muestra y de ésta al detector que es un contador proporcional. El detector emite una señal que es amplificada y dicha señal pasa a una tarjeta multicanal, que puede operar como un analizador de altura de pulsos (PHA) o como multiescalador (MSC); una vez seleccionado el haz de 14.4keV en el modo de PHA se cambia a MSC y los datos son acumulados en la computadora y el ajuste de ellos se hace con el programa Recoil v1.05.

*"Love will find the way."
John Lennon*

TEORÍA DEL FERROMAGNETISMO DE WEISS.

4.1 La teoría del ferromagnetismo de Weiss.

Para estudiar los resultados obtenidos del campo magnético hiperfino se utilizará la teoría de Weiss, aun cuando dicha teoría fue desarrollada para cristales esperamos que el orden local que presenta el estado amorfo nos permita analizar el material.

Es útil analizar el caso del paramagnetismo antes de estudiar el ferromagnetismo, esto se suele hacer desde un punto de vista semiclásico utilizando el hecho de la mecánica cuántica de que la magnitud del momento magnético está dado por:

$$|\bar{m}| = g\mu_B |\bar{S}|, \quad (7)$$

donde g es el llamado factor de Landé, $\mu_B = \frac{|e|h}{2m_e c}$ el magnetón de Bohr y \mathbf{S} es el espín atómico.

Los momentos magnéticos sólo interactúan con un campo magnético externo y no entre ellos y la energía de interacción está dada por $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{H}$; así, si escogemos que \mathbf{H} esté en la dirección del eje z , el número promedio de espines a una temperatura T que están alineados con el campo magnético externo obedece la estadística clásica:

$$\langle m_z \rangle = \frac{\sum m_z e^{m_z \beta H}}{\sum e^{m_z \beta H}}, \quad (8)$$

con $\beta = \frac{1}{kT}$ y k la constante de Boltzmann.

A partir de la ecuación 8 y dado que $\frac{\langle S_z \rangle}{|\bar{S}|} = \frac{\langle m_z \rangle}{|\bar{m}|} = \frac{\langle m_z \rangle}{g\mu_B |\bar{S}|}$, se puede demostrar que^[5]:

$$\frac{\langle S_z \rangle}{|\bar{S}|} = \frac{2S+1}{2|\bar{S}|} \coth\left(\frac{2S+1}{2}\eta\right) - \frac{1}{2|\bar{S}|} \coth\left(\frac{\eta}{2}\right) \quad (9)$$

con $\eta = \frac{g\mu_B H}{kT}$ y \mathbf{S} el número cuántico de espín total del átomo.

La ecuación 9 se suele escribir como:

$$\frac{\langle S_z \rangle}{|\bar{S}|} = B_S \left(\frac{g\mu_B SH}{kT} \right), \quad (10)$$

en donde B_S es la llamada función de Brillouin

$$B_S(x) = \frac{2S+1}{2|\bar{S}|} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}x\right) - \frac{1}{2|\bar{S}|} \coth\left(\frac{x}{2S}\right).$$

Weiss desarrolló la teoría del ferromagnetismo proponiendo dos cosas: la existencia de un campo molecular y la existencia de dominios magnéticos. Fue Heisenberg quien demostró que sólo los momentos magnéticos de espín contribuyen al campo molecular y que éste es producido por fuerzas electromagnéticas.

Por el principio de exclusión de Pauli hay un reordenamiento en los electrones de los átomos lo cual favorece la alineación paralela de espines. Este es el fenómeno del ferromagnetismo. El campo resultante depende de la magnetización con un coeficiente que depende en detalle de la distribución de carga del átomo; a diferencia del caso paramagnético los átomos ferromagnéticos tienen la característica de que interactúan entre sí tratando de alinearse entre ellos, como ya se mencionó; y la energía total del sistema, tomando en cuenta el campo aplicado y la energía de intercambio entre el espín \mathbf{S}_i y el \mathbf{S}_j , está dada por la expresión:

$$E = -\sum_{i \neq j} J_{ij} \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j - \sum g\mu_B \bar{S}_i \cdot \bar{H}, \quad (11)$$

donde J_{ij} es la integral de intercambio, que se relaciona con la indistinguibilidad de los electrones. Ahora bien, en la teoría del campo promedio el efecto detallado que los alrededores tienen sobre el espín de un átomo particular es sustituido por un campo efectivo (o promedio):

$$\bar{H}_i = g\mu_B \bar{H} + 2 \sum_j J_{ij} \langle \bar{S}_j \rangle, \quad (12)$$

con lo que podemos escribir ahora una energía E_i dada por la expresión:

$$E_i = -2 \sum_{j \neq i} J_{ij} \bar{S}_i \cdot \langle \bar{S}_j \rangle - g\mu_B \bar{S}_i \cdot \bar{H} = -\bar{S}_i \cdot \bar{H}_i, \quad (13)$$

que, como se puede ver, no se anula cuando $\mathbf{H}=0$; esto es lo que se conoce como magnetización espontánea y lo que Weiss llamó originalmente como campo molecular; al tomar esta consideración el problema del ferromagnetismo se reduce al estudio de espines aislados que interactúan con el campo magnético externo (caso paramagnético). Según la Ley de Curie existe una temperatura T_C para la cual la magnetización espontánea desaparece y por encima de la cual se tiene un comportamiento paramagnético normal^[5].

Al considerar el campo efectivo de la última expresión, la ecuación 10 queda de la siguiente manera:

$$\langle S_z \rangle = SB_S \left(\frac{S}{kT} \left[g\mu_B H + 2\langle S_z \rangle \sum_j J_{ij} \right] \right). \quad (14)$$

Utilizando la siguiente notación:

$$\mu = \frac{\langle S_z \rangle}{S}$$

$$h = \frac{g\mu_B SH}{kT}$$

$$\alpha(T) = \frac{2S^2}{kT} \sum_j J_{ij} = \left[\frac{2S^2}{kT} pJ \right], \text{ en donde } p \text{ es el numero de primeros vecinos,}$$

se tiene que la ecuación 14 puede escribirse de la siguiente manera:

$$\mu = B_S (h + \alpha\mu). \quad (15)$$

Con ayuda de la computadora podemos graficar la función 15 lo cual nos da, para el caso $h=0$, una curva del estilo:

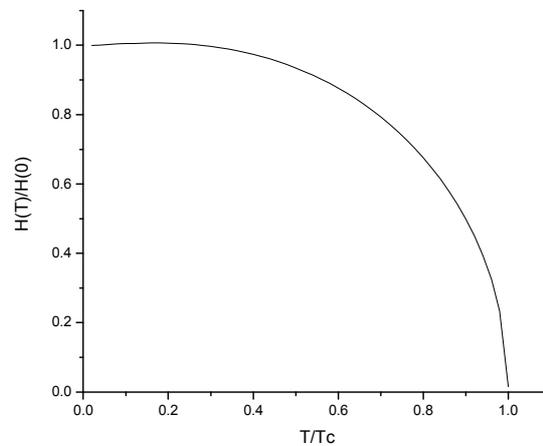


Figura 9. Curva teórica de la variación del campo magnético hiperfino con respecto a la temperatura.

En este trabajo ajustaremos esta curva, para diferentes valores de S , a los datos obtenidos de los espectros Mössbauer, con lo cual obtendremos información del átomo de Fe dentro de la muestra.

"All you have to decide is what to do with the time that is given to you"
Gandalf

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.

5.1 Espectros Mössbauer del material 2605S3A.

A continuación se presentan los espectros Mössbauer del vidrio metálico 2605S3A de la marca Metglas®, el cuál tiene una composición de boro al 1-5%, cromo al 1-5%, hierro al 85-95% y silicio al 1-5%; dichos espectros se obtuvieron con un espectrómetro de aceleración constante, el cual opera con una fuente a temperatura ambiente de Co^{57} embebida en una matriz de Rh.

La muestra fue colocada en un horno que nos permitió obtener los espectros in situ a diferentes temperaturas (300, 393, 503, 573, 623 y 633 K) teniendo en cuenta que a estas temperaturas la muestra permanece en estado amorfo. El tiempo de acumulación de los espectros fue considerado según la relación señal-ruido; es decir, para tener una buena estadística para su ajuste.

En la figura 10 se presenta el espectro Mössbauer del material a temperatura ambiente. Los puntos representan los datos experimentales y la línea continua el ajuste realizado. Se pueden observar seis picos bien definidos los cuales fueron ajustadas con un solo sexteto, al cual se le permite tener un ancho de línea anómalo, partiendo de la suposición de que en el material amorfo existe una distribución de campos magnéticos.

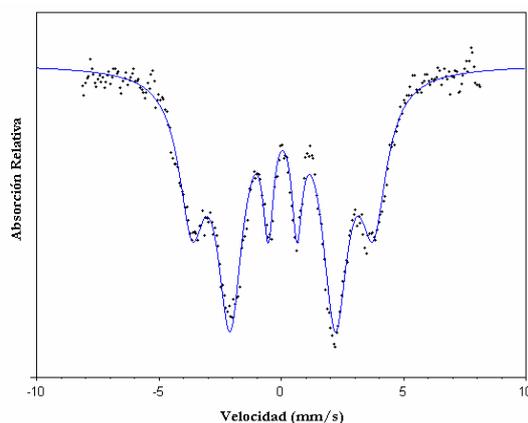


Figura 10. Espectro Mössbauer a 300 K al vacío (10^{-2} torr).

El siguiente espectro (figura 11) muestra el vidrio metálico a una temperatura de 393K, en el cuál se puede observar el campo magnético un poco reducido como lo indicará la tabla 1

donde se muestran los valores de los campos en cada espectro así como las temperaturas de los mismos. Además, en la figura podemos notar un cambio en la intensidad relativa de los picos del sexteto.

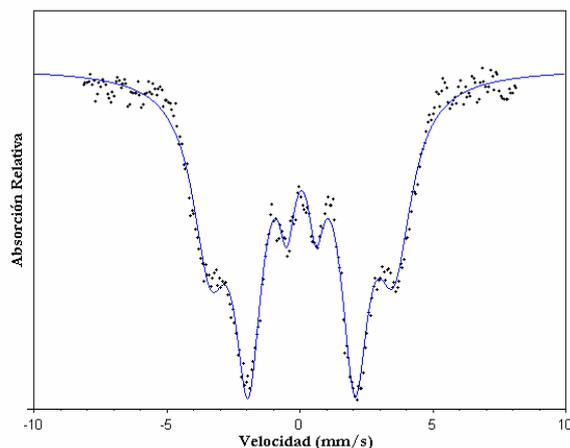


Figura 11. Espectro Mössbauer a 393 K al vacío (10^{-2} torr).

El espectro a continuación (figura 12) muestra al material a una temperatura de 503K; en este espectro se comienza a ver el colapso del campo magnético hiperfino.

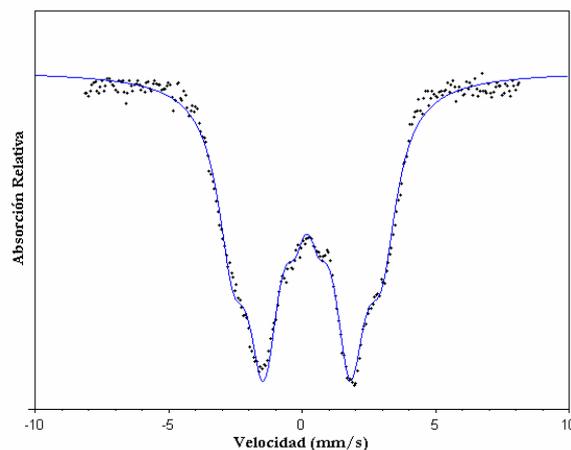


Figura 12. Espectro Mössbauer a 503 K al vacío (10^{-2} torr).

En el siguiente espectro (figura 13) podemos ver al campo magnético hiperfino casi totalmente colapsado, esto a una temperatura de 573 K; para verificar si de hecho no teníamos ya la transición al estado paramagnético en este espectro se aumentó la temperatura y se procedió a sacar otro espectro.

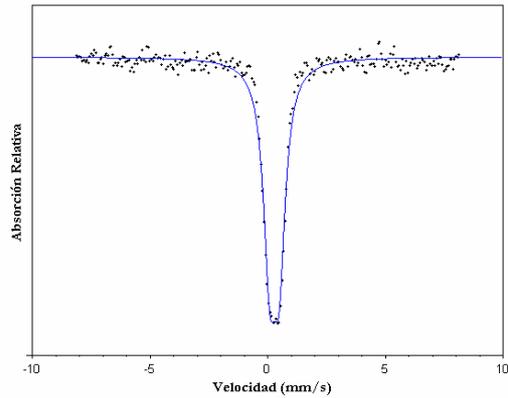


Figura 13. Espectro Mössbauer a 573 K al vacío (10^{-2} torr).

El nuevo espectro (figura 14) que se tomó fue a una temperatura de 623 K, y aún arroja un valor de campo magnético; sin embargo, es muy semejante al anterior ya que el sexteto está casi totalmente colapsado.

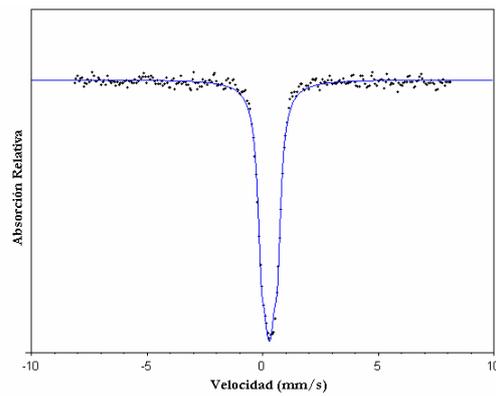


Figura 14. Espectro Mössbauer a 623 K al vacío (10^{-2} torr).

Con el fin de poder tener un mejor ajuste de la curva predicha por la teoría de Weiss se decidió tomar un último espectro a una temperatura de 633K, a continuación se muestra dicho espectro (figura 15).

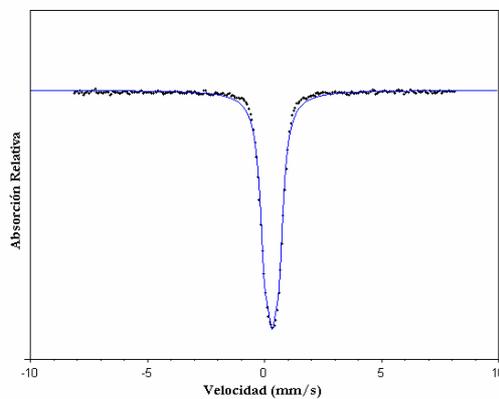


Figura 15. Espectro Mössbauer a 633 K al vacío (10^{-2} torr).

En el espectro Mössbauer de la siguiente figura podemos ver una superposición del pico paramagnético con un espectro proveniente de una fase cristalina; esto se logró dejando al material a una temperatura superior a su temperatura de cristalización (como podrá verse más adelante con los estudios de rayos X, esta temperatura está alrededor de 670 K) y dejando acumular los datos durante 24 horas. La muestra comenzó a cristalizar y como resultado obtuvimos la superposición ya mencionada. Este espectro no está ajustado dado que por la superposición de ambas fases esto resulta un sin sentido.

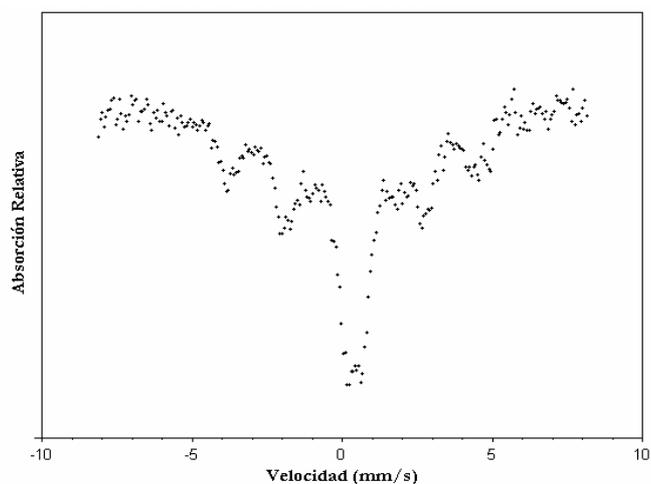


Figura 16. Espectro Mössbauer a 706 K al vacío (10^{-2} torr).

Tabla 1: Se presentan los valores de temperatura a los que fue tomado cada espectro, así como los valores del campo hiperfino H , y el corrimiento isomérico δ (reportado con respecto al Fe) que se obtuvieron en el ajuste.

Temperatura (K)	H (kOe)	δ (mm/s)
300 ± 5	230	-0.061
393 ± 5	214.5	-0.042 ± 0.016
503 ± 5	173	0.07 ± 0.012
573 ± 5	79.38 ± 4.07	0.165
623 ± 5	37.25 ± 1.28	0.170
633 ± 5	19.86 ± 0.23	0.193 ± 0.019

Cabe mencionar que el valor del desdoblamiento cuadripolar es aproximadamente cero para todos los casos y por tal razón no se reporta explícitamente. Como ya se mencionó antes, los valores de los anchos de línea son anómalos (el valor promedio obtenido es de 0.38mm/s) con respecto al valor del ancho de línea del Fe cristalino, que es de aproximadamente 0.19mm/s.

En la figura 17 se grafican los valores del campo magnético hiperfino, cuyos valores aparecen en la tabla 1 para poder ver su evolución en función de la temperatura.

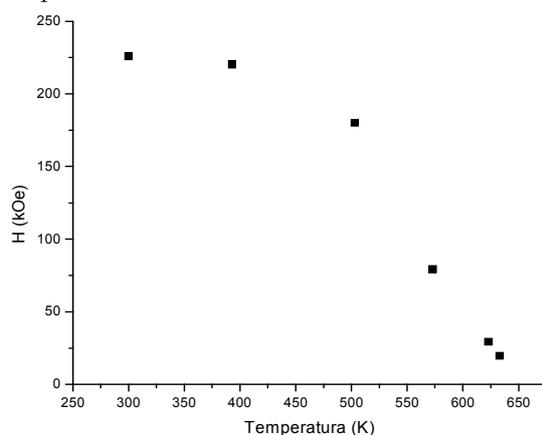


Figura 17. Gráfica del campo magnético hiperfino en función de la temperatura.

Para el análisis del campo hiperfino se hizo una extrapolación de los datos con el programa OriginPro v 7.5, y de esta manera se determinó la temperatura de Curie para el material; dicha temperatura tiene un valor de 639 K. La curva teórica predicha por la teoría de Weiss, obtenida de la ecuación 15 según la aproximación dada por Aharoni^[5], fue comparada con los datos experimentales y se encontró que para el valor de $J=1/2$ se tiene el mejor ajuste, el cuál se muestra a continuación:

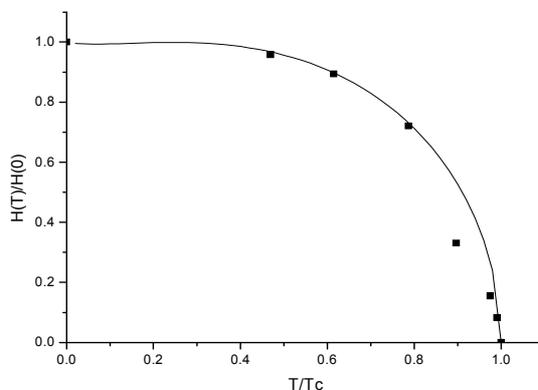


Figura 18. Curva teórica del campo magnético hiperfino para $J=1/2$ contra los datos experimentales.

El corrimiento isomérico de este material (reportado en la tabla 1) presenta un comportamiento, que a primera aproximación es lineal creciente. En el caso de un material cristalino se tiene que el corrimiento isomérico presenta una pendiente negativa. Para poder explicar nuestro resultado de la evolución del mismo con respecto a la temperatura requerimos de una investigación más detallada y se deja como un posible proyecto futuro.

5.2 Difractogramas de rayos X del material 2605S3A.

En el presente trabajo se realizó un estudio de rayos X para establecer la cinética de la cristalización del vidrio metálico 2605S3A de la marca Metglas®; para dicho fin se tomaron espectros de 7 muestras de aproximadamente 1cm^2 de área, de las cuales, se les hizo un tratamiento térmico a 6 de ellas calentándolas a una temperatura de 400°C en atmósfera de Ar para evitar la oxidación de las muestras. Las muestras se recoció a intervalos de tiempos diferentes (3, 6, 9, 12, 24 y 48 hrs).

Los espectros de los rayos X fueron hechos en un difractómetro marca Siemens modelo D500 (caso de los espectros de 9, 12 y 24 horas) y con un difractómetro marca Siemens modelo D5000 (espectros de 0, 3, 6 y 48 horas)*, los cuales operan con un voltaje de 30 kV. La radiación utilizada fue la línea K_α del cobre con un filtro de níquel; para la obtención de los difractogramas se utilizó un intervalo de medición de 5 a 120 grados con un paso angular de 0.02° y el tiempo de adquisición fue de aproximadamente una hora. A continuación se muestran los difractogramas señalando, en cada caso, el tiempo al que fue tratada la muestra.

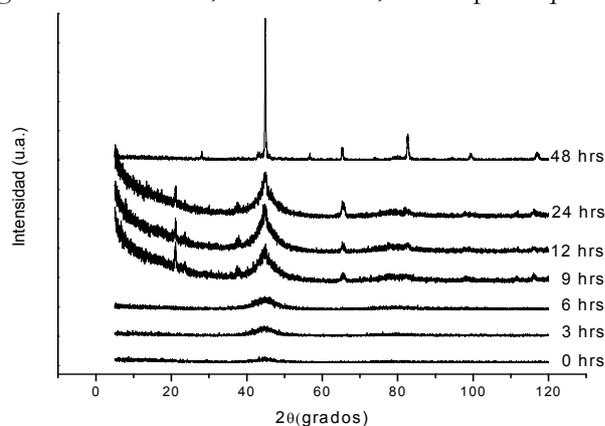


Fig 20. Difractogramas de rayos X.

* Esto por disponibilidad de los difractómetros en el IIM, UNAM.

Se puede observar que el material presenta un pico muy ancho alrededor de los 45° en su estado amorfo, el cuál se desarrolla hasta formar un pico muy intenso una vez que la muestra comienza a cristalizar, lo cuál como se puede observar comienza después de aproximadamente 9 horas del tratamiento térmico y que tarda aproximadamente 48 horas para cristalizar totalmente. El pico central no sufre ningún corrimiento por parte del tratamiento térmico, además se puede ver que aparecen algunos otros picos que se deben a las distintas fases cristalinas que se forman dentro de la muestra (óxido de cromo y α -Fe), así mismo, se puede observar que los picos aumentan en intensidad con respecto al correspondiente espectro anterior. El ruido que presentan los espectros de 9, 12 y 24 horas se debe al difractómetro utilizado.

Para el análisis del material por rayos X se trató una muestra distinta a una temperatura por encima de la temperatura de cristalización durante 48 horas; el difractograma fue comparado con una base de datos JCPDS; el análisis hecho nos muestra que el material tiene óxido de cromo y hierro puro (α -Fe), como lo muestra la siguiente imagen. Los demás elementos (B y Si) se encuentran en un pequeño porcentaje, por lo mismo no pudieron formar fases detectables; o bien, se volatilizaron durante el tratamiento térmico dado al material.

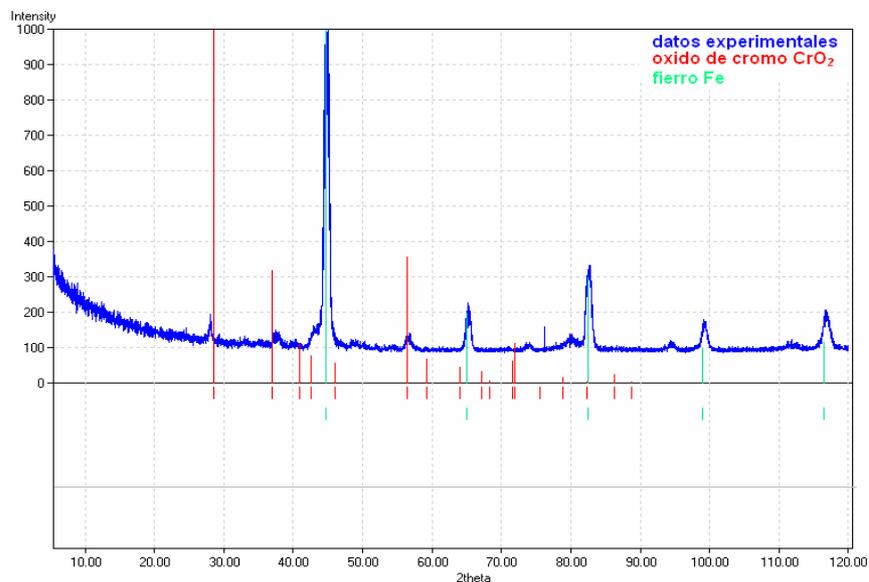


Fig 21. Análisis del difractograma de rayos X del metglas cristalizado.

Me gustó mucho la práctica. A ver cuando la volvemos a repetir. ¡Viva, viva la gravedad!

Prof. Bernardo Tarango Frutos

CONCLUSIONES.

Gracias a la espectroscopia Mössbauer se pudo determinar la evolución del campo magnético hiperfino en función de la temperatura del amorfo 2605S3A de la marca Metglas® y se pudieron ajustar los resultados con la teoría de Weiss. Esta teoría se desarrolló para explicar el comportamiento magnético de materiales cristalinos y se pensaba que sólo era aplicable a éstos. Sin embargo, al interpretar el campo molecular de Weiss en términos de la interacción de intercambio de Heisenberg a primeros vecinos, resulta claro que lo importante es la existencia de un orden local y no necesariamente la existencia de un orden traslacional de largo alcance. Por lo tanto no es sorprendente que la interpretación de la variación del campo magnético hiperfino con la temperatura se pueda analizar con esta teoría. Al aplicar la teoría de Weiss resulta que la curva de Brillouin para un valor de $J=1/2$ es la que ajusta mejor a los resultados obtenidos, y que la temperatura de Curie para este material es de 639 K, la cual difiere ligeramente de la señalada por el fabricante (631 K). Además es interesante que el Fe se presente en un estado de bajo espín, pues estas configuraciones se dan gracias a que el átomo se encuentra dentro de una malla bajo la acción de un campo ligante fuerte; es decir, se presentan en materiales cristalinos, y en caso de materiales amorfos generalmente se suele tener al Fe en estados de $J=5/2$.

La relación 3:2:1:1:2:3 que se obtiene entre las intensidades relativas de los picos en un espectro Mössbauer de un material ferromagnético policristalino se debe, por una parte, a la existencia de un orden espacial cristalino y, por otra parte, al efecto debido a las distintas orientaciones de los “cristalitos” respecto a la dirección de la propagación de la radiación γ . En un material amorfo ferromagnético puede existir un ordenamiento de corto alcance que varía de región a región, y la intensidad relativa de las líneas de absorción se atribuye a un ordenamiento de los espines que no está asociado a un orden cristalino específico.

Aunque no se realizó un estudio detallado sobre la cinética de la cristalización del material 2605S3A, sí se observó un comportamiento en la cristalización semejante al obtenido

por otros investigadores[†]. El proceso de cristalización es un proceso complicado que depende de muchos factores: temperatura, tiempo, presión, presencia de centros de nucleación (semillas), etc. Los factores importantes en nuestro estudio son la temperatura y el tiempo. El fabricante del material reporta una temperatura de cristalización de 808 K. Sin embargo, nosotros observamos una transformación, a través de los espectros Mössbauer, de un estado paramagnético a otro en el que claramente se manifiesta la presencia de una fase magnética (al menos), cuando el material se mantiene durante cierto tiempo a una temperatura aproximada de 700 K. Este comportamiento sugiere que el material ha cristalizado a pesar de que la temperatura está bastante por debajo de la temperatura de cristalización marcada por el fabricante.

Para corroborar esta hipótesis, se sometieron a varias muestras del material a un proceso en el cual se varió el tiempo de calentamiento manteniendo la temperatura constante en 673 K y se obtuvieron sus difractogramas de rayos X. La evolución de éstos con la temperatura demuestra que se produce una cristalización parcial después de 9 horas de calentamiento, hasta llegar a una cristalización total para un tratamiento térmico cercano a las 48 horas.

La temperatura de cristalización reportada por el fabricante seguramente se obtuvo con medidas en las cuales el material fue sometido a un calentamiento rápido. De hecho, es sabido que la temperatura de cristalización de un material, medida con calorimetría diferencial de barrido (por ejemplo) varía al cambiar el ritmo de calentamiento de la muestra. En nuestro caso, la cinética de cristalización está asociada con un ambiente isotérmico y se debe principalmente a los procesos de agregación “naturales” del material.

La caracterización del material amorfo realizada en este trabajo pretende demostrar la importancia de la espectroscopía Mössbauer en el análisis de estos materiales dada su gran sensibilidad a los cambios energéticos dentro del núcleo. Además quiero recalcar el hecho de

[†] Véase: V. Marquina, R. Gómez, M. Jiménez, R. Ridaura, M.L. Marquina, R. Escamilla, M. Miki; Temperature evolution of the internal magnetic hyperfine field of Metglas: Amorphous and crystallized phases; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*; 2000.
M. Ghafari and R. Gómez Escoto, *Hyp. Interact.* 110, (1997), 51.

que un amorfo puede tener un orden interno de corto alcance; esto gracias al éxito obtenido al aplicar la teoría de Weiss en el análisis de nuestros resultados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] U. Gonser, Amorphous Metals: General Introduction, Atomic Energy Review, supplement No. 1, 1981.
- [2] F. E. Fujita, Mössbauer Effect Study of the Structure and Structural Units in Amorphous Alloys, Atomic Energy Review, supplement No. 1, 1981.
- [3] V. Marquina, Estudio del Campo Magnético Hiperfino en una Aleación Amorfa de Metglas, por medio de Espectroscopia Mössbauer, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chih., 1999.
- [4] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Ltd, Londres, 1971.
- [5] A. Aharoni, Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Oxford Science Publications, 1996.
- [6] Reitz, Milford, Christy, Fundamentos de la Teoría Electromagnética, Addison Wesley, 1996.
- [7] U. Gonser, Mössbauer Espectroscopy on Amorphous Metals, Atomic Energy Review, supplement No. 1, 1981.
- [8] C. N. J. Wagner, Neutron and X-ray Diffraction Studies of the Structure of Metallic Glasses, Atomic Energy Review, supplement No. 1, 1981.
- [9] R. Gómez, M. Jiménez, M.L. Marquina, V. Marquina, Introducción a la Espectroscopia Mössbauer, Boletín 1-77 de la Facultad de Ciencias, UNAM, 1976.
- [10] V. I. Goldanskii, R. H. Herber, Chemical Applications of Mössbauer Espectroscopy, Academic Press, New York, 1968.