



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS DEL COMPUESTO
 BiFeO_3 MEDIANTE EL
MÉTODO DE SALES
FUNDIDAS Y SU
CARACTERIZACIÓN POR
ESPECTROSCOPIA
MÖSSBAUER

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICA

PRESENTA:

SHIRLEY SARAÍ FLORES MORALES

DIRECTOR DE TESIS:

M. EN C. JOSÉ LUIS PÉREZ MAZARIEGO



2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

1. Datos del alumno

Flores

Morales

Shirley Saraí

55 55 45 37

Universidad Nacional Autónoma de

México

Facultad de Ciencias

Física

405089657

2. Datos del tutor

M. en C.

José Luis

Pérez

Mazariego

3. Datos del sinodal 1

M. en C.

Raúl Wayne

Gómez

y González

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Raúl

Escamilla

Guerrero

5. Datos del sinodal 3

Dr.

José Jesús Carlos

Quintanar

Sierra

6. Datos del sinodal 4

Dr.

José Manuel

Hernández

Alcántara

7. Datos del trabajo escrito

Síntesis del compuesto BiFeO_3 mediante el método de sales fundidas

y su caracterización por espectroscopía Mössbauer

67 p

2014

Gracias a mis padres por haber construido los cimientos de mi vida,
a mi papá por enseñarme a seguir mis objetivos y nunca rendirme,
a mi mamá por enseñarme a creer en mi y que el amor es la fuerza más grande que existe,
a ambos por enseñarme y dejarme crecer.



Gracias a mi hermano por compartir nuestra vida,
por que eres el mejor regalo que mis padres me dieron,
una fuente de inspiración y admiración,
te quiero mucho hermano.



Gracias a Jesús Alberto solo por ser.

Porque el mundo de lo desconocido es mas divertido y emocionante a tu lado.

TE AMO.



Gracias a Lucero por que desde que empezamos este sueño hemos estado juntas, siempre una a lado de la otra.

A Rocío, Laura y Azaymi por todos los recuerdos.

A Martín, Valentín, Gloria, Vero, Lalo, Felipe, Mauricio y a todos los que faltaron a causa de mi buena memoria.



A FAM, mi segunda familia.

A Roberto y Angola compañeros, amigos y hasta padrinos!!, gracias por todo, los quiero mucho.

A José Luis por ser maestro y amigo, por tu tiempo, paciencia y cariño.

A Raúl por enseñarme a amar la física.

A Vivi, Marily, Pepe y Rosalia por todo su apoyo, sus consejos y su cariño.

A Martín (doc.) por todos los momentos compartidos.

A Carlos y Pavel por todas las anécdotas compartidas.

A Jorge y Manolo y todos aquellos que pertenecen a esta gran familia.

A todos los maestros que me dieron los instrumentos para lograr este trabajo.

A la UNAM mi segundo hogar, por darme todo dentro y fuera de las aulas.

¡¡¡MÉXICO, PUMAS, UNIVERSIDAD!!

Índice general

1. Introducción	12
2. BiFeO₃	14
2.1. Materiales multiferróicos	14
2.2. Estructura cristalina del BiFeO ₃	16
3. Técnicas de caracterización	19
3.1. Difracción de Rayos X	19
3.1.1. Método de Polvos	20
3.1.2. Refinamiento Rietveld	21
3.2. Espectroscopía Mössbauer	23
3.2.1. Absorción Nuclear Resonante	23
3.2.2. Isótopos Mössbauer	27
3.2.3. Interacciones Hiperfinas	28
3.2.4. Arreglo experimental	35
4. Método experimental	37
4.1. Síntesis por sales fundidas (SSF)	37
4.1.1. Metodología	37
4.1.2. Mecanismos de reacción	38
4.1.3. Consideraciones del método de sales fundidas	39
4.2. Síntesis	40
4.3. Difracción de Rayos X	44

5. Resultados	51
5.1. Refinamiento Rietlved	51
5.2. Espectroscopía Mössbauer	55
6. Conclusiones	59
A. Cambio de radio nuclear en el Corrimiento Isomérico	62
Referencias Bibliográficas	64

Índice de figuras

2.1. Estructura cristalina del BiFeO_3	17
2.2. Anti-ferromagnetismo en la estructura BiFeO_3	18
3.1. Ley de Bragg	20
3.2. Difractómetro de rayos X	20
3.3. Absorción Resonante Nuclear	24
3.4. Espectro Mössbauer de transmisión en función del corrimiento Doppler	26
3.5. Esquema de desintegración de ^{57}Co	28
3.6. Desdoblamiento cuadripolar eléctrico	34
3.7. Desdoblamiento magnético	35
3.8. Esquema del espectrómetro Mössbauer	36
4.1. Esquema del método de síntesis por sales fundidas	38
4.2. Formación del producto mediante el mecanismo de disolución-precipitación	39
4.3. Formación del producto mediante el mecanismo de plantilla de crecimiento	39
4.8. Difractogramas de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 700°C durante 4 horas con concentraciones molares 3:1, 5:1 y 8:1 de la mezcla de sales respecto al BiFeO_3	45
4.9. Difractograma de la muestra realizada con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 700°C durante 4 horas con una concentración molar 12:1 de la mezcla de sales respecto al BiFeO_3	45
4.10. Difractogramas de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 800°C durante 4 horas con concentraciones molares 3:1, 5:1 y 8:1 de la mezcla de sales respecto al BiFeO_3	46

4.11. Difractogramas de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 800°C con una concentración molar 5:1 de la mezcla de sales respecto al BiFeO ₃ variando la temperatura de calcinación en 1, 2, 3, 4 y 5 horas . . .	47
4.12. Difractograma de la muestras realizada con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 750°C por 2 horas con una concentración molar 8:1 de la mezcla de sales respecto al BiFeO ₃	47
4.13. Difractogramas de las muestras realizadas con distintas sales con una proporción molar 5:1 respecto al BiFeO ₃ variando el tiempo y la temperatura de calcinación.	48
4.14. Difractogramas de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de KCl y KBr a 750°C con una concentración molar 8:1 respecto KCl BiFeO ₃ variando el tiempo de calcinación	49
4.15. Análisis cualitativo de la presencia de las fases BiFeO ₃ y Bi ₂₅ FeO ₄₀ en las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KBr a 750°C con una concentración molar 8:1 de la mezcla de sales respecto al BiFeO ₃ variando el tiempo de calcinación.	50
5.1. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada durante 1 hora a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1.	52
5.2. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada durante 2 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1.	52
5.3. Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada durante 3 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1.	53
5.5. Ajuste Mössbauer de la muestra calcinada durante 1 hora a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1	56
5.6. Ajuste Mössbauer de la muestra calcinada durante 2 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1	56
5.7. Ajuste Mössbauer de la muestra calcinada durante 3 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1	57

Capítulo 1

Introducción

Los materiales multiferróicos han llamado la atención de la comunidad científica en los últimos años, especialmente aquellos que presentan simultáneamente un orden eléctrico y magnético, debido a sus múltiples aplicaciones prácticas en el campo de la electrónica, específicamente en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de información como discos duros o memorias externas^[1], ya que el uso de materiales con estas propiedades resultaría en un proceso energético más barato, puesto que no sería necesario la utilización de campos magnéticos externos para escribir la información, como tradicionalmente se hace, sino que bastaría con la aplicación de voltajes en el material.

Uno de los materiales más prometedores con estas características es la *ferrita de bismuto* (BiFeO_3), ya que presenta propiedades multiferróicas a temperatura ambiente^[2]; sin embargo, a pesar de ser ampliamente estudiado en los últimos años, aún no se ha encontrado el método de obtención idóneo, debido a la aparición de fases secundarias^[3]; además los métodos más utilizados son largos y complejos, o poco amigables con el medio ambiente debido a la utilización de precursores tóxicos^[4].

Debido a las dificultades que presentan los métodos comunes de síntesis, en el presente trabajo se propone la utilización del método de sales fundidas en la síntesis del BiFeO_3 . El método consiste en usar sales para producir un medio líquido en el que los precursores adquieren mayor movilidad, teniendo como resultado una reacción más homogénea respecto a métodos

más utilizados, como el de reacción en estado sólido, lo que supone un método en el que es posible disminuir el tiempo y la temperatura de reacción. Además, la utilización de óxidos como precursores lo establecen como un método no contaminante. Para lograr el objetivo se sintetizaron muestras con diferentes sales, tiempos y temperaturas de calcinación para encontrar las condiciones de síntesis óptimas que representen un ahorro de energía y tiempo en la obtención del material, logrando finalmente obtener la fase pura, en un tiempo de 1 hora a una temperatura de 800°C usando como reactivos Fe_2O_3 y Bi_2O_3 y las sales NaCl y KCl

Capítulo 2

BiFeO₃

2.1. Materiales multiferróicos

Los materiales ferróicos son aquellos que muestran sensibilidad espontánea a cambios en condiciones externas, tales como temperatura, presión, campos eléctricos y magnéticos como lo son el ferromagnetismo, la ferroelectricidad o la ferroelasticidad.

El *ferromagnetismo* es el proceso en el que se produce un ordenamiento espontáneo de los momentos magnéticos de un material en la misma dirección y sentido por debajo de cierta temperatura crítica llamada temperatura de Curie. Los materiales ferromagnéticos presentan dominios magnéticos en los que los momentos magnéticos se encuentran alineados separados por superficies conocidas como paredes de Bloch. Al someter el material a un campo magnético lo suficientemente intenso, los dominios tienden a alinearse con éste, de modo que los dominios en los que los dipolos están orientados con el mismo sentido y dirección que el campo magnético tienden a aumentar de tamaño, dando lugar a un monodominio, por lo que su permeabilidad es muy alta, llegando a ordenes de $10^4 \frac{N}{A^2}$ en algunos materiales. Al eliminar el campo magnético externo se presenta una magnetización macroscópica permanente, ya que los dominios magnéticos permanecen alineados durante cierto tiempo. Los materiales ferromagnéticos por excelencia son el Fe, el Ni y el Cu.

En el *antiferromagnetismo* el ordenamiento de los momentos magnéticos del material se presenta en la misma dirección, pero con sentidos opuestos por debajo de una temperatura crítica llamada temperatura de Néel. En el caso más simple se puede ver a la estructura cristalina de estos materiales como una composición de dos subredes principales de tal forma que los espines de una subred están paralelos unos con otros con la misma dirección, y al mismo tiempo los espines de la otra subred están en la dirección opuesta a la primera. Algunos ejemplos de estos materiales son el Mn y el Cr.

La *ferroelectricidad* es una propiedad de los materiales dieléctricos no centro-simétricos que poseen al menos dos posiciones de polarización quirales, termodinámicamente estables, que pueden ser intercambiadas una por la otra, mediante un campo eléctrico externo, lo que provoca una polarización espontánea. Al ser retirado el campo eléctrico, el material presenta una polarización remanente debido a la presencia de dominios análogos a los magnéticos

La *ferroelasticidad* es una propiedad de aquellos materiales cuya estructura cristalina tiene al menos dos estados de orientación estables en la ausencia de esfuerzos mecánicos, de tal forma que cuando se aplica un esfuerzo externo mecánico al material, las celdas unitarias se alinean en la misma dirección del esfuerzo aplicado absorbiendo parte de la energía generada, presentando así una deformación espontánea a nivel estructural, pero cuando se deja de aplicar el esfuerzo mecánico no todas las celdas unitarias vuelven a su estado de mínima energía, quedando varias celdas alineadas en la dirección del esfuerzo.

Un material *multiferróico* es aquel que en la misma fase presenta dos o más propiedades ferróicas al mismo tiempo; es muy común encontrar este comportamiento en estructuras de perovskitas formadas con metales de transición. La idea de que existían materiales con propiedades multiferróicas fue probablemente concebida en el siglo XIX cuando Pierre Curie observó propiedades magnéticas en la sal de La Rochelle o sal de Seignette, un material con propiedades ferroeléctricas. No fue hasta 1960 cuando el fenómeno fue observado por Astrov y Eksp en el óxido de cromo; sin embargo al ser un material paraeléctrico y antiferromagnético las aplicaciones electrónicas no eran prometedoras^[5]. Cuando en 1994 Schmid^[6] encontró que algunas boracitas (materiales con estructura ortorrómbica) presentaban simultáneamente propiedades ferroeléctricas y ferromagnéticas, los materiales multiferróicos volvieron a llamar la atención, a pesar de que las propiedades magnetoeléctricas aparecían a muy bajas

temperaturas, dificultando sus posibles aplicaciones.

La importancia de la *ferrita de bismuto* se debe a que se ha encontrado que es un material ferroeléctrico por debajo de los 1100 K y anti-ferromagnético por debajo de los 640 K^[7], y tal vez sea el único material que muestra este comportamiento a temperatura ambiente, por lo que es un candidato ideal para el desarrollo de tecnología de almacenamiento de información.

Además, su composición libre de plomo lo hace una buena alternativa como compuesto ferroeléctrico amigable con el ambiente. Sin embargo se ha encontrado que los monocristales del compuesto tienen una alta conductividad eléctrica, lo que dificulta su utilización en estas aplicaciones^[5]; no obstante, experimentalmente se ha observado que es posible reducir este problema dopando al material con materiales como el Zn, lo que permite aumentar su resistividad^[8].

2.2. Estructura cristalina del BiFeO₃

Los primeros autores que reportaron la estructura de la ferrita de bismuto fueron los rusos Kiselev, Ozerov y Zhnadov, quienes en 1963, en la revista Soviet Physics, determinaron mediante difracción de neutrones que esta ferrita tiene una estructura de perovskita distorsionada^[9]; sin embargo hasta 1973 no se tenía un consenso de la posición de los átomos en la estructura^[9]. Actualmente el compuesto está bien caracterizado y se ha encontrado que a temperatura ambiente es una perovskita romboédrica distorsionada con grupo espacial R3cR(161) ^[10] con los parámetros de celda $a_{hex} = b_{hex} = 5.571\text{Å}$ y $c_{hex} = 13.858\text{Å}$ con las siguientes posiciones atómicas (Tabla 2.1) en un sistema hexagonal ¹.

La estructura cristalina corresponde a la presentada por los materiales tipo ABO₃, en el cual

¹Los parámetros mostrados son los utilizados para comparar los resultados experimentales de este trabajo y fueron tomados de la base de datos The International Centre for Diffraction Data con número de carta 15229-ICDD y los dibujos están hechos partir de estos datos con el programa Diamond 3.0 de Crystal Impact.

La celda también puede ser descrita en un sistema ortorrómbico^[5] con grupo espacial R3mR(160), la cual es reportada por otros autores a los que se hace referencia en este trabajo con los parámetros $a=b=c=3.96\text{Å}$ $\alpha = 89.5^\circ$ ^[11], por lo que al consultar la bibliografía debe entenderse que ambos sistemas son equivalentes.

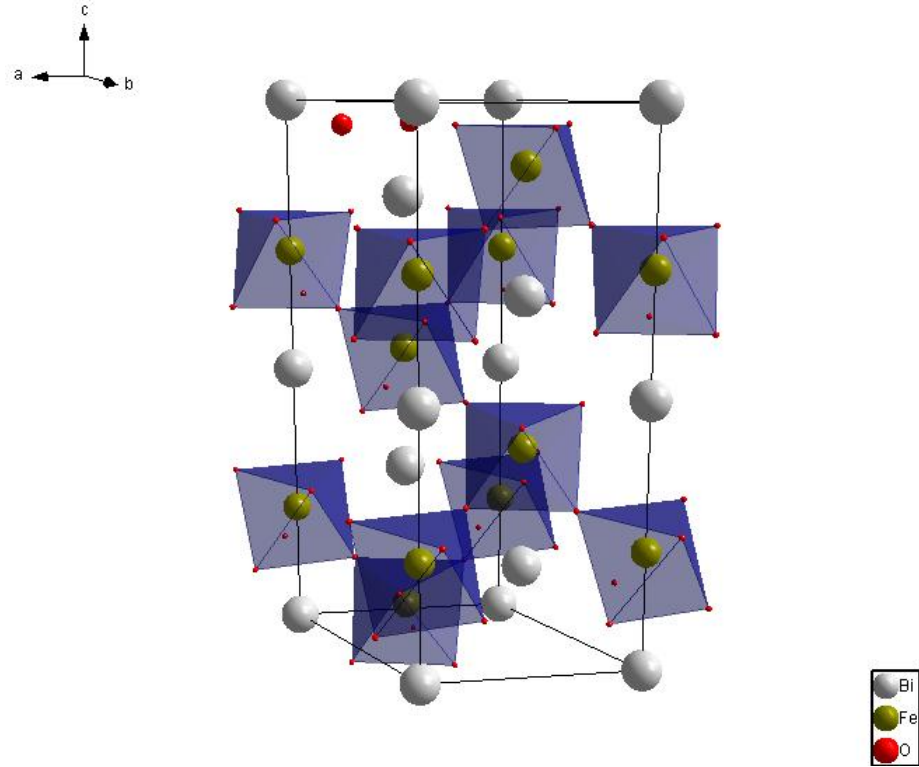


Figura 2.1: Estructura cristalina del BiFeO_3

Átomo	x/a	y/b	z/c
Bi^{3+}	0.0	0.0	0.0
Fe^{3+}	0.0	0.0	0.2208
O^{2-}	0.4452	0.01760	0.9520

Tabla 2.1: Posiciones atómicas normalizadas del BiFeO_3

el hierro se ubica en el sitio denominado B y el bismuto en el sitio A; en esta estructura, cada ión de hierro se encuentra dentro de un octaedro formado por átomos de oxígeno.

Las características multiferróicas del BiFeO_3 presentan un acoplamiento muy débil o inexistente entre sus propiedades antiferromagnéticas y ferroeléctricas^[12] y tienen origen en dos subredes de su estructura. Aunque no hay una teoría totalmente aceptada, se cree que la estabilidad de la estructura magnética se debe al rompimiento de simetría de inversión espacial, lo que hace posible la aparición de la ferroelectricidad.

De acuerdo a la estructura, los iones de Bi^{3+} y Fe^{3+} se encuentran ubicados en el eje c con dirección $[111]$ (Figura 2.2), y el comportamiento anti-ferromagnético se debe a que a lo largo de la dirección de este eje los espines del átomo de Fe se alinean en direcciones opuestas perpendicularmente a esta dirección, dando por resultado un orden anti-ferromagnético del tipo G, combinada con una modulación cicloidal de largo alcance, debido a un acoplamiento con la polarización ferroeléctrica^[2], cuyo origen está asociado con las inclinaciones relativas de los octaedros de oxígeno, dando como resultado una redistribución de cargas, la cual produce una hibridación sp^3 en el bismuto.

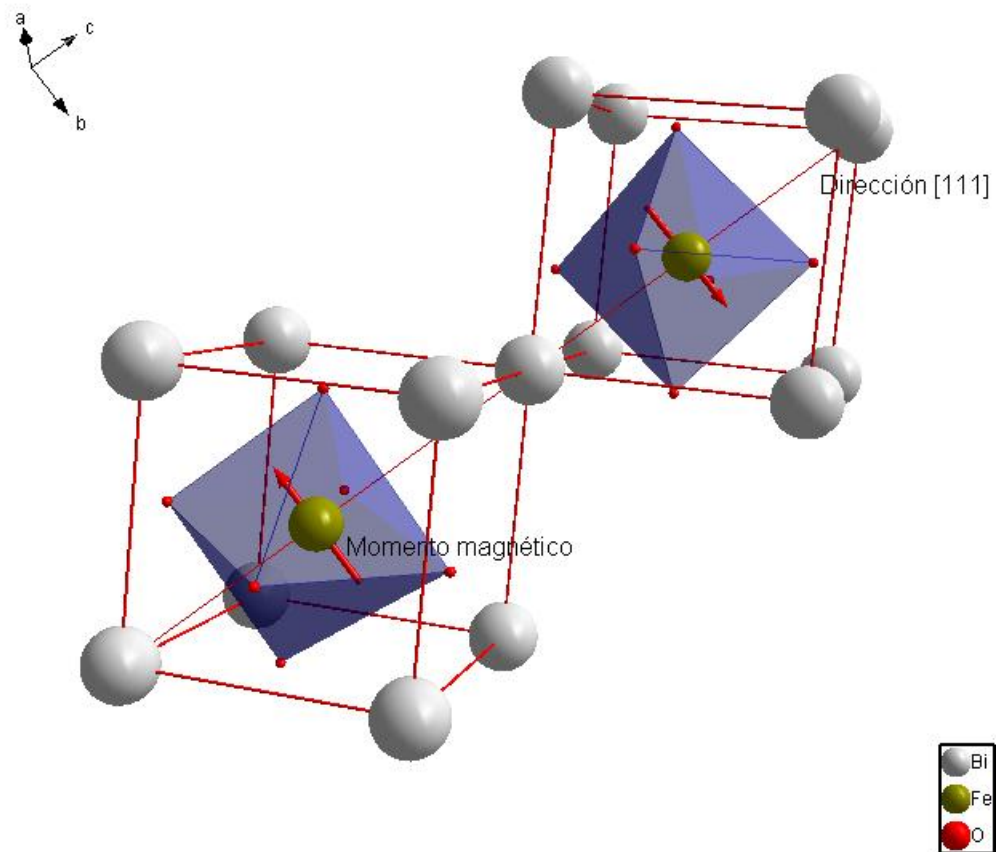


Figura 2.2: Dirección cristalográfica $[111]$ de la estructura cristalina del BiFeO_3 , en la que se encuentran alineados antiparalelamente los espines del hierro.

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

3.1. Difracción de Rayos X

La historia de la difracción de rayos X comenzó en Copenhage en 1638 cuando Niels Steensen formuló la *Ley de la constancia de ángulos entre caras equivalentes en cristales distintos de una misma especie mineral*, lo que inspiró a René Just Haiÿen en 1781 a aseverar que "*Los cristales son la repetición regular de una unidad básica*". Esto permitió a Auguste Bravais desarrollar la teoría reticular en 1850, según la cual pudo definir las redes cristalinas; esto aunado con el descubrimiento de los rayos X, en 1895, por Wilhem Conrad Röntgen, dieron la idea a Paul Peter Ewald en 1912, mientras hacia su tesis doctoral, de que los cristales podían ser utilizados como rejillas de difracción tridimensionales de la radiación de los rayos X. Esta idea llevó a Max Von Laue, Walter Friedrich y Paul Keepeng a desarrollar un experimento en la Universidad de Munich para determinar si era verdadera la premisa de Ewald. Finalmente un año después William Henry Bragg y William Lawrence Bragg, padre e hijo, establecieron la *Ley de Bragg* (ecuación 3.1) mediante la cual se puede determinar la estructura cristalina a partir de un difractograma de rayos X.

$$n\lambda = 2dsen(\theta) \tag{3.1}$$

Donde d es la distancia entre planos atómicos paralelos, λ la longitud de onda de los rayos X y θ el ángulo de incidencia del haz en el cristal (Figura. 3.1)

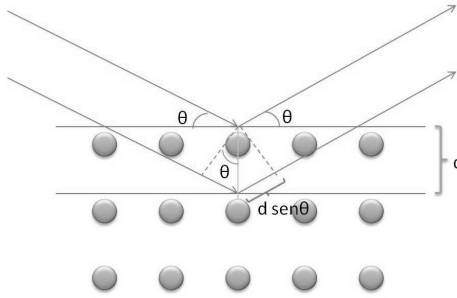


Figura 3.1: Difracción de rayos X en un arreglo cristalino

La técnica de rayos X consiste en hacer incidir un haz monoenergético de rayos X en un material cristalino. Debido a la simetría y agrupación de átomos en el material, éste refleja un patrón de interferencia que interpretamos según la ubicación de los átomos en la red cristalina, aplicando la ley de Bragg.

3.1.1. Método de Polvos

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible, de esta manera estará formada idealmente por partículas cristalinas orientadas aleatoriamente, y se hace girar alrededor de un eje fijo para ser sometida a un haz monoenergético de rayos X. Entonces, cada cristal difracta los rayos X cuando su orientación es tal que contiene planos que forman con el haz incidente un ángulo que satisface la ley de Bragg, obteniendo así un espectro de difracción (Figura 3.2).

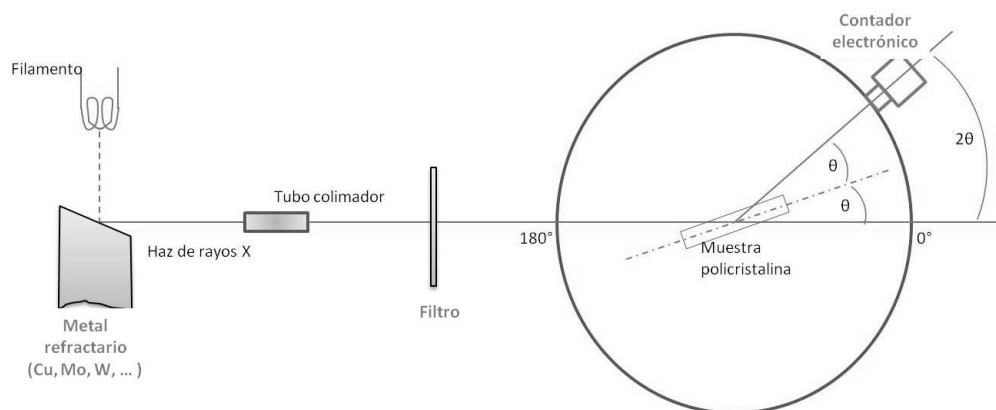


Figura 3.2: Esquema de un difractómetro de rayos X para muestras policristalinas

Debido a la complejidad de obtener cristales con pocos defectos, este método es el más utilizado ya que en su estadística estas imperfecciones no representan un factor importante en las mediciones como en otros métodos, como el de Laue o el del Cristal Rotatorio, en el que es necesario tener un monocristal.

Identificación de fases cristalinas

La información cristalográfica que se puede obtener de un espectro de difracción en polvos es muy grande. Por ejemplo, la posición angular permite identificar las fases que se encuentran en una muestra, asignar los índices de Miller a las reflexiones observadas, determinar la celda unidad, el sistema cristalino al que pertenece y su grupo espacial; por otro lado, el ancho medio de pico permite realizar un análisis cuantitativo de sus propiedades microestructurales, como el tamaño de grano y la distorsión reticular, además permite modelar la superposición de reflexiones de Bragg en caso de tener más de una fase y conocer la función de resolución instrumental y, finalmente, la intensidad absoluta de los picos permite determinar la cantidad de cada una de las fases cristalinas contenidas en la muestra.

Todas estas mediciones constituyen la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna de un cristal.

3.1.2. Refinamiento Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas. Fue diseñado inicialmente para refinar estructuras con datos de difracción de neutrones; sin embargo se ha ampliado para tratar datos de difracción de rayos X, y consiste en ajustar un modelo teórico que incluye aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales, a un patrón experimental de difracción de rayos X, que depende de las condiciones en las cuales se llevó a cabo la difracción, suponiendo que éste es la suma de un número de reflexiones de Bragg centrada en sus posiciones angulares respectivas. Para hacerlo se realiza un ajuste por mínimos cuadrados, iterando los valores de los parámetros hasta que se alcanza una condición de convergencia entre los valores de intensidades experimentales y el modelo teórico.

La función que se optimiza en esta técnica, llamada función residuo es:

$$S_y = \sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (3.2)$$

donde $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas en el punto i del patrón de difracción y W_i es el peso dado a estas intensidades.

De esta forma la técnica permite obtener los parámetros de red, las posiciones atómicas, el tamaño de grano y las microdeformaciones; además, se pueden cuantificar las fases cristalinas presentes.

Se requiere de varios criterios de ajuste para decidir la calidad del refinamiento en cada iteración, así como para determinar cuando el refinamiento debe finalizar. La concordancia entre los perfiles observados y calculados está determinada por una serie de factores convencionales que se muestran en la tabla 3.1.

Factor de perfil	$R_p = \frac{\sum y_{i(obs)} - y_{i(cal)} }{\sum y_{i(obs)}}$
Factor pesado del perfil	$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum W_i y_{i(obs)} - y_{i(cal)} ^2}{\sum W_i y_{i(obs)}^2}}$
Factor esperado	$R_e = \sqrt{\frac{N-P}{\sum W_i y_{i(obs)}^2}}$
Bondad de ajuste	$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e}\right)^2$

Tabla 3.1: Criterios de ajuste más utilizados en el refinamiento Rietveld; donde N es el número de puntos del perfil y P el número de parámetros refinados

Para algunos autores, el factor más importante, matemáticamente hablando, es el factor ponderado ya que contiene la función residuo^[13]; de acuerdo con otros es igual de importante la bondad del refinamiento, puesto que es la desviación estandar del difractograma y el modelo propuesto^[14]. Por lo general los criterios que se toman para considerar que se tiene un buen

ajuste son:

1. El factor pesado del perfil debe ser menor a 15
2. La bondad de ajuste esté en el intervalo entre 1 y 2.5
3. El factor esperado sea menor que 15

3.2. Espectroscopía Mössbauer

En 1957 el físico alemán Rudolph Ludwig Mössbauer descubrió la absorción nuclear resonante de rayos γ emitidos por un núcleo de ^{191}Ir , efecto que hoy lleva su nombre y que lo hizo merecedor del Premio Nobel de Física en 1961. Este descubrimiento derivó rápidamente a una técnica espectroscópica, debido a que el fenómeno es sensible a cambios de energía del orden de 10^{-13} , lo que permite obtener información importante del sistema. Actualmente la técnica es utilizada para hacer estudios de magnetismo, de corrosión e incluso para determinar estructuras bioquímicas que contengan hierro, como proteínas, enzimas o aminoácidos.

3.2.1. Absorción Nuclear Resonante

La absorción resonante nuclear es el proceso en el cual, un núcleo emite un rayo γ debido a una transición nuclear y un núcleo similar puede absorberlo, llevándolo a un estado excitado. Cuando éste regresa a su estado base emite otro rayo γ con la misma energía que el original, puesto que la diferencia energética de la transición es la misma.

En el proceso de emisión-absorción de la radiación, los núcleos correspondientes (núcleos Mössbauer) pueden recular; este retroceso toma parte de la energía de la radiación original, que se transforma en energía cinética de los átomos, llamada energía de recule R .

$$R = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2} \quad (3.3)$$

donde M es la masa del núcleo Mössbauer y E_{γ} es la energía del rayo γ emitido.

Si comparamos la energía asociada a la transición nuclear, la energía del fotón emitido decrece en R , considerando que un proceso similar ocurre cuando el rayo γ es absorbido por el otro átomo, se puede decir que la energía perdida debido al recule es $2R$, este cambio de energía produce un corrimiento de la línea de absorción y emisión (Figura 3.3).

Una forma de evitar el recule es anclar el átomo emisor a una malla cristalina, de esta forma la energía de retroceso se transmite a la red, excitando los fonones del cristal; sin embargo si la energía de recule es menor que la energía de excitación fonónica, entonces es el cristal como un todo el que retrocede, por lo que la energía perdida debida al recule es despreciable, ya que la masa del cristal es mucho mayor a la de un núcleo libre, por lo que la energía del fotón emitido es esencialmente igual a la de la transición nuclear evitando el corrimiento de la línea de emisión, posibilitando su absorción por el otro núcleo en un proceso semejante, llamado *absorción resonante sin emisión fonónica*, o efecto Mössbauer

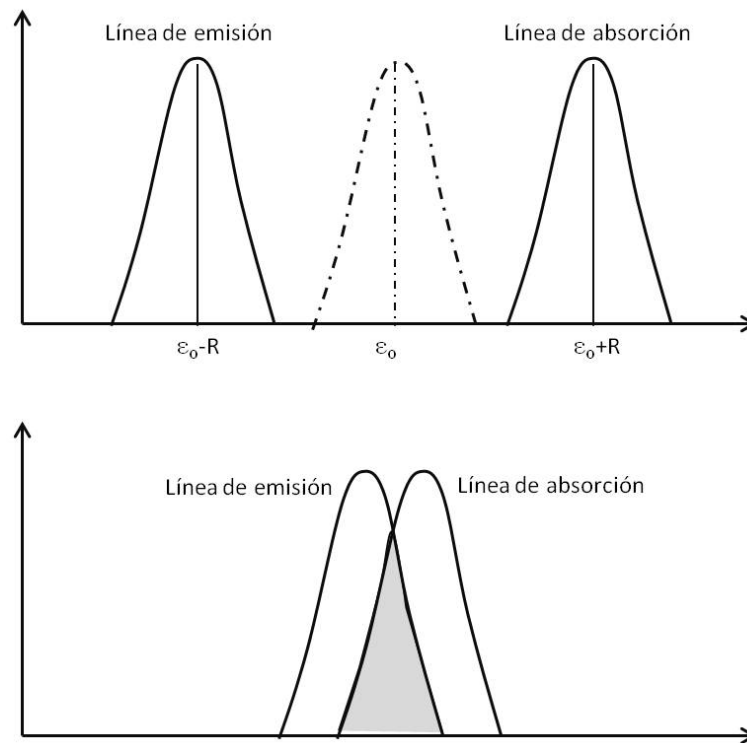


Figura 3.3: Corrimiento de las líneas de absorción y emisión (a) Núcleos libres, (b) Núcleos anclados en una malla cristalina donde la absorción nuclear resonante ocurre en la zona de traslape.

Los eventos que ocurren sin emisión fonónica en el núcleo Mössbauer, conocida como *fracción Mössbauer*, está dada por:

$$f = \exp\left(-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle}{\hbar^2 c^2}\right) \quad (3.4)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud vibracional cuadrática media en dirección de la radiación, E_γ es la energía del rayo γ emitido, h la constante de Planck y c la velocidad de la luz.

Si idealizamos el cristal usando el modelo de Debye, la expresión se convierte en:

$$f = \exp\left[-\frac{6R}{k\theta_D} \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1}\right)\right] \quad (3.5)$$

donde k es la constante de Boltzman y θ_D es la temperatura de Debye del cristal, y T la temperatura de la red cristalina. Como puede observarse de las ecuaciones 3.3 y 3.5 la absorción o emisión resonante sin retroceso aumenta cuando:

1. La masa del núcleo es grande.
2. La temperatura de Debye de la red es elevada.
3. La temperatura de la muestra es baja comparada con la temperatura de Debye.

Sin embargo, la interacción de los núcleos con campos electromagnéticos (externos o internos), e incluso la distribución de cargas que los rodean, pueden provocar corrimientos o desdoblamientos en los niveles de energía nucleares lo suficientemente grandes para romper las condiciones de resonancia. Para conservarlas se ponen en movimiento relativo la fuente y el absorbedor para que por efecto Doppler se policrome el haz de energía y se compensen las diferencias.

Considerando que la energía depende de la velocidad relativa entre el emisor y el absorbedor, se tiene que, cuando la energía proveniente de la fuente coincida con la del absorbedor a una velocidad determinada la absorción resonante será máxima y las cuentas del detector serán pocas; a velocidades distintas la resonancia disminuirá hasta hacerse nula y el número de

cuentas aumentará, entonces el espectro será una gráfica de intensidad contra velocidad o energía por efecto Doppler (Figura 3.4).

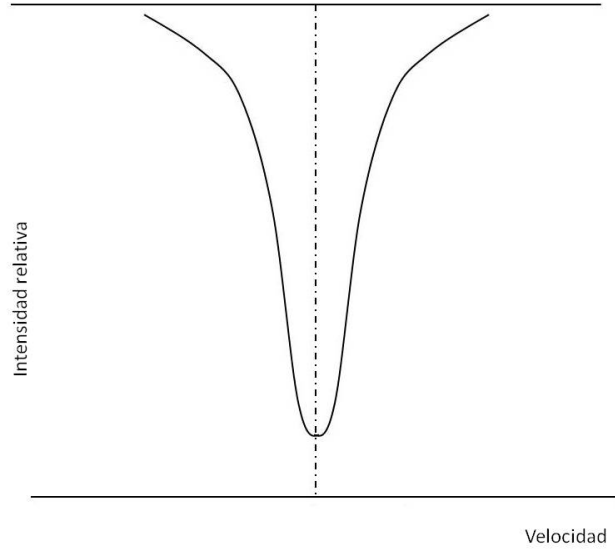


Figura 3.4: Corrimiento Doppler relativo

La forma de la línea de absorción es una Lorentziana y por tanto se obtiene a partir de la fórmula de Breit-Wigner.

$$f(x, x_0, d) = \frac{1}{\pi d} \frac{1}{1 + \left(\frac{x-x_0}{d}\right)^2} \quad (3.6)$$

Donde x_0 es el corrimiento del pico y d es el parámetro de medida o ancho a media altura del pico.

Considerando que no tenemos absorbedor, que E_γ es el origen y que Γ es el ancho de línea de la radiación, la distribución de energía de los fotones emitidos es $N(E)$ con una energía entre E y $E + dE$ tiene una distribución Lorentziana dada por:

$$N(E)dE = \frac{f_f \Gamma}{2\pi} \frac{dE}{(E - E_\gamma)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.7)$$

donde f_f es la probabilidad de emisión sin retroceso.

De manera análoga la probabilidad de absorción resonante tiene un perfil determinado por:

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}{(E - E_\gamma)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.8)$$

donde σ_0 es una constante conocida como la sección transversal de absorción y depende del espín del estado básico I_b y del espín del estado excitado I_e

$$\sigma_0 = 2\pi \left(\frac{\hbar c}{E_\gamma}\right)^2 \frac{2I_e + 1}{2I_b + 1} \left(\frac{1}{1 + \alpha}\right) \quad (3.9)$$

donde α es la constante de conversión interna.

3.2.2. Isótopos Mössbauer

Para observar el efecto Mössbauer la energía de los rayos γ del emisor debe tener, preferentemente, un valor entre 10 y 50 keV (aunque puede tener hasta 150 keV) ya que la probabilidad de resonancia decrece cuando la energía de los rayos γ crece (ecuaciones 3.5 y 3.8), el tiempo de vida media del primer estado excitado debe estar entre 1 y 100 ns puesto que el ancho de línea Γ aumenta cuando el tiempo de vida media del estado excitado disminuye; de esta forma, cuando ésta es muy pequeña, la línea es tan ancha que puede ocultar parte de la información que tiene el espectro; por el contrario, si es muy grande, el ancho de línea es tan pequeña que cualquier vibración externa puede romper con las condiciones de resonancia. Para tener una utilidad práctica se debe contar con un precursor de vida media convenientemente larga para que pueble el estado excitado.

Se han encontrado alrededor de 90 isótopos de 45 elementos que experimentan el efecto Mössbauer en condiciones adecuadas. De todos ellos son el Fe, Sn, y el Eu los que cumplen las características necesarias para que en la práctica puedan ser utilizados; todos los demás deben ser trabajados en un reactor nuclear para poder llevar a cabo la espectroscopía.

El más utilizado es el ^{57}Fe , debido a la abundancia de materiales con Fe, además su precursor es el ^{57}Co cuya vida media es de 272 días, el cual decae por captura electrónica a $^{57}\text{Fe}(\frac{5}{2})$. El estado con $I = \frac{5}{2}$ decae hacia el estado básico $I = \frac{1}{2}$ mediante dos procesos distintos: emitiendo un rayo γ con $E = 137\text{keV}$, o por un proceso indirecto emitiendo un γ con $E = 123\text{keV}$ al estado con $I = \frac{3}{2}$ y en seguida emitiendo otro γ con $E = 14.4\text{keV}$ al estado básico $I = \frac{1}{2}$

(figura 3.5). El tiempo de vida del primer estado excitado ($I=\frac{3}{2}$) es de 97.7 ns, por lo que a partir de las relaciones de Heisenberg el ancho de línea es de $\Gamma_H = 4.67 \times 10^{-9} eV$.

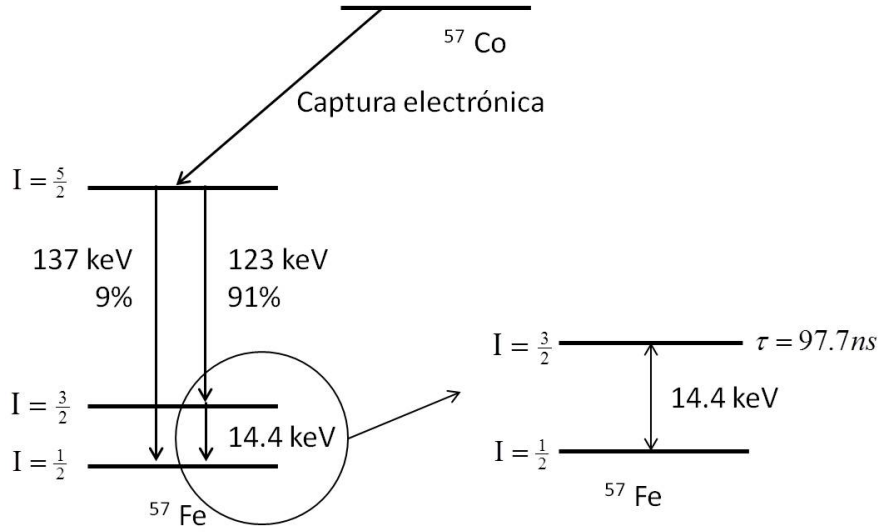


Figura 3.5: Desintegración de ^{57}Co

Considerando que las líneas de emisión y absorción se superponen, sin considerar factores que produzcan ensanchamientos se puede calcular el ancho experimental Γ del ^{57}Fe como $2\Gamma_H$, que en términos de la velocidad Doppler ($\frac{v}{c} = \frac{\Gamma}{E_\gamma}$) es de 0.192 mm/s . Si un corrimiento en la línea Mössbauer, de la mitad del ancho experimental ya es detectable (ecuación 3.10), entonces la precisión intrínseca de la técnica permite detectar cambios fraccionales del orden de 10^{-13}

$$\frac{\Delta E}{E_\gamma} = \frac{\Gamma/2}{E_\gamma} = \frac{4.67 \times 10^{-9} (eV)}{14.4 \times 10^3 (eV)} = 0.32 \times 10^{-12} \quad (3.10)$$

3.2.3. Interacciones Hiperfinas

En la espectroscopía Mössbauer las interacciones que pueden ser estudiadas son las interacciones hiperfinas, que se refieren a las perturbaciones en los niveles de energía nucleares debidas a la interacción con campos magnéticos y eléctricos de sus alrededores, ya sean intercrystalinos o intermoleculares. Los parámetros con los que se trabajan son la interacción coulombiana, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción dipolar magnética.

Corrimiento Isomérico (IS o δ)

Si suponemos que $\rho(\vec{r})$ es la densidad de carga nuclear y $V(\vec{r})$ el potencial en un punto \vec{r} generado por las cargas que rodean al núcleo, decimos entonces que la interacción electrostática está dada por:

$$W = \int_V \rho_n(\vec{r})V(\vec{r})d\tau \quad (3.11)$$

Si tomamos en cuenta las dimensiones del núcleo en comparación con el resto del átomo, se puede hacer un desarrollo en serie de Taylor del potencial alrededor del origen, con el fin de hacer un desarrollo multipolar eléctrico y así calcular cada una de las contribuciones. Considerando $V_0 = (0, 0, 0)$ y tomando $\vec{r} = (x_1, x_2, x_3)$ entonces:

$$V(\vec{r}) \simeq V_0 + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 x_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 x_j x_k + \dots \quad (3.12)$$

Sustituyendo esta expresión en (3.11) y considerando que las derivadas parciales están evaluadas en el origen, y por tanto, no dependen de \vec{r} se obtiene:

$$W = V_0 Z e + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j d\tau + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_k} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j x_k d\tau + \dots \quad (3.13)$$

Si además escogemos un sistema de referencia de ejes principales de tal forma que las derivadas cruzadas sean igual a cero, la ecuación se escribe entonces como:

$$W = V_0 Z e + \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j d\tau + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) x_j^2 d\tau + \dots \quad (3.14)$$

El primer término $V_0 Z e$, corresponde a la energía electrostática de la interacción entre el núcleo puntual y el potencial constante V_0 , por lo que es independiente del tamaño y forma del núcleo, y su efecto, será desplazar todos los niveles una cantidad $V_0 Z e$, ya que la espectroscopía Mössbauer se basa en las diferencias de energía, este término se cancela y por tanto no se considera.

El segundo término es el producto del momento dipolar eléctrico nuclear y el gradiente de potencial:

$$\int_V \rho_n(\vec{r}) x_j d\tau \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial x_j} \right)_0 = -\bar{p} \cdot (\nabla V)_0 = -\bar{p} \cdot \bar{E}_o \quad (3.15)$$

Por tanto corresponde a la energía de orientación de un dipolo en un campo electrostático, y por consideraciones de simetría, el momento dipolar es cero y por tanto el término no contribuye.

El tercer término $\frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}') x_j^2 d\tau$, representa la interacción cuadrupolar eléctrica y podemos reescribirlo de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}') x_j^2 d\tau = \\ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}') \left(x_j^2 - \frac{1}{3} r^2 \right) d\tau + \frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}') r^2 d\tau \end{aligned} \quad (3.16)$$

El primer término de esta ecuación, se refiere a la redistribución de cargas alrededor del núcleo y lo retomaremos en la siguiente sección, el segundo se refiere a la presencia de cargas externas al núcleo en el origen, esto es mas claro si notamos que, al estar en un sistema electrostático, el potencial satisface la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho_e}{\epsilon_0} = \frac{e|\Psi_e(0)|^2}{\epsilon_0} \quad (3.17)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, $|\Psi_e(0)|$ es la probabilidad de encontrar un electrón dentro del núcleo y ρ_e la densidad electrónica, la cual es distinta de cero para los electrones s y $p_{\frac{1}{2}}$; cuyas funciones de onda tienen simetría esférica. Entonces reescribimos este término como:

$$\frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}') r^2 d\tau = \frac{1}{6} \frac{e|\Psi_e(0)|^2}{\epsilon_0} \int_V \rho_n(\vec{r}') r^2 d\tau \quad (3.18)$$

Se tiene por tanto, un cambio fraccional en la energía durante la transición nuclear debida a la presencia de electrones en un núcleo finito.

Para calcular el desplazamiento de los niveles de energía nuclear, podemos ver el problema desde otra perspectiva, tenemos por un lado que el potencial coulombiano de un electrón respecto a un núcleo esférico con número atómico Z , de radio R es:

$$V_f = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 l} \quad (3.19)$$

donde l es la distancia del electrón al núcleo.

La ecuación 3.19 sólo es válida para un electrón que se encuentra fuera del núcleo ($l > R$). Cuando el electrón se encuentra dentro de este ($l < R$) el potencial puede verse como el generado por una carga dentro de una esfera uniformemente cargada :

$$V_a = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{3}{2} - \frac{l^2}{2R^2} \right) \quad (3.20)$$

Entonces, el cambio de energía en el núcleo debido a la presencia de electrones dentro, está dada por:

$$\delta E = \int_V -e|\Psi_e(0)|(V_f - V_a)d\tau = -\frac{Ze^2|\Psi_e(0)|}{R\epsilon_0} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{l^2}{2R^2} - \frac{R}{l} \right) l^2 dl = -\frac{Ze^2 R^2 |\Psi_e(0)|^2}{10\epsilon_0} \quad (3.21)$$

El núcleo atómico tiene un radio diferente en el estado excitado (e) y el estado base (b) (Apéndice A), por lo que δE tiene un valor distinto en cada uno de estos estados:

$$\delta = -\frac{Ze^2|\Psi_e(0)|^2}{10\epsilon_0} (R_e^2 - R_b^2) \quad (3.22)$$

Puesto que la espectroscopía Mössbauer compara la diferencia energética de las transiciones nucleares entre la fuente y el absorbedor, el corrimiento isomérico está dado por:

$$\delta = -\frac{Ze^2 R \Delta R}{10\epsilon_0} (|\Psi_e(0)|_b^2 - |\Psi_e(0)|_e^2) \quad (3.23)$$

donde $R = \frac{R_e + R_b}{2}$ y $\Delta R = R_e - R_b$

Por tanto, se produce un corrimiento del pico de resonancia respecto a la fuente. Como el corrimiento isomérico disminuye con la densidad de los electrones alrededor del núcleo, se puede determinar el estado de oxidación y el número de coordinación del núcleo Mössbauer del absorbedor.

Interacción Cuadripolar Eléctrica (QS)

El primer término de la ecuación (3.16) es llamado efecto de forma o término cuadripolar, ya que describe la interacción del momento cuadripolar del núcleo con un gradiente de campo eléctrico.

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}') (x_j^2 - \frac{1}{3} r^2) d\tau \quad (3.24)$$

Es importante notar que el laplaciano del potencial es directamente proporcional a la probabilidad de encontrar un electrón en el núcleo (ecuación 3.17), pero debido a que los únicos electrones cuya probabilidad es distinta de cero son los electrones s y $p_{\frac{1}{2}}$ cuya densidad de carga respecto al núcleo es esférica, su contribución al efecto cuadripolar es nula, consecuentemente se tiene:

$$\sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 = \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2} = 0 \quad (3.25)$$

donde cada parcial es el gradiente del campo eléctrico en el núcleo a lo largo del respectivo eje de coordenadas y que son determinados por las capas atómicas y los iones alrededor del núcleo sin simetría esférica.

En el caso en el que el campo eléctrico tiene simetría axial, es decir $\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} \neq \frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2}$, usando la ecuación (3.25) se puede reescribir a (3.24) como:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \int_v \rho(x, y, z) (3z^2 - r^2) d\tau \quad (3.26)$$

donde se nombraron a los ejes principales como $x_1 = x$, $x_2 = y$ y $x_3 = z$

Como puede observarse, el término se compone entonces de dos factores independientes, el primero $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$ es determinado por las propiedades de los campos eléctricos generados por las cargas alrededor del núcleo, y el segundo $\left(\int_v \rho(x, y, z) (3z^2 - r^2) d\tau \right)$, definido por la distribución natural de la carga nuclear.

En general los núcleos con espín nuclear $I = \frac{1}{2}$ poseen una densidad de carga no uniforme que puede ser alargada (núcleo prolato) $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} > \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)$ o aplanada (núcleo oblato) $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} < \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)$, la magnitud de deformación de la distribución de carga se conoce como *momento cuadripolar nuclear* Q y viene expresada como:

$$eQ = \int \rho r^2 (3\cos^2\theta - 1) d\tau \quad (3.27)$$

donde el ángulo θ se mide respecto al eje de cuantización del espín nuclear.

Por tanto, el hamiltoniano asociado con la *interacción cuadripolar eléctrica* entre el momento cuadripolar del núcleo y el gradiente del campo eléctrico generado por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo es:

$$\hat{H} = -\frac{1}{6} e \vec{Q} \cdot \nabla \vec{E} \quad (3.28)$$

donde $\nabla \vec{E}$ es el gradiente del campo eléctrico

$$\nabla \vec{E} = -\frac{\partial^2 V}{\partial x_i^2} \quad (3.29)$$

ya que, recordemos, estamos en un sistema de ejes principales.

Si además nuestro sistema está determinado de forma que el eje Z sea la dirección de la máxima componente de $\nabla \vec{E}$, tal que $|V_{zz} = eq| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ el hamiltoniano puede expresarse como:

$$\hat{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx}\hat{I}_x^2 + V_{yy}\hat{I}_y^2 + V_{zz}\hat{I}_z^2] = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2)] \quad (3.30)$$

donde \hat{I}^2 , \hat{I}_x , \hat{I}_y e \hat{I}_z son los operadores de espín nuclear y η es el parámetro de asimetría $\eta = \frac{V_{yy}V_{xx}}{V_{zz}}$. Los niveles de energía vienen dados entonces por:

$$E_Q = \frac{e^2qQ}{4I(2I-1)} [3m_z^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \quad (3.31)$$

donde m_z es el número cuántico del espín, $m_z = I, I-1, \dots, -I$

Para el caso del ^{57}Fe , el estado excitado $I = \frac{3}{2}$ se desdobra en dos subniveles $m_z = \pm\frac{3}{2}$ y $m_z = \pm\frac{1}{2}$ con un rompimiento parcial de la degeneración; para el estado básico $I = \frac{1}{2}$ no sufre desdoblamiento alguno y, en consecuencia hay dos transiciones del estado $I = \frac{3}{2}$ al $I = \frac{1}{2}$ (Figura 3.6) con una separación:

$$\Delta E_Q = \left(\frac{e^2qQ}{2} \right) \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right) \quad (3.32)$$

Ya que el gradiente del campo eléctrico depende de la configuración electrónica del átomo, de la simetría cristalina y su entorno químico, la información que se puede obtener se refiere a la simetría alrededor del núcleo estudiado.

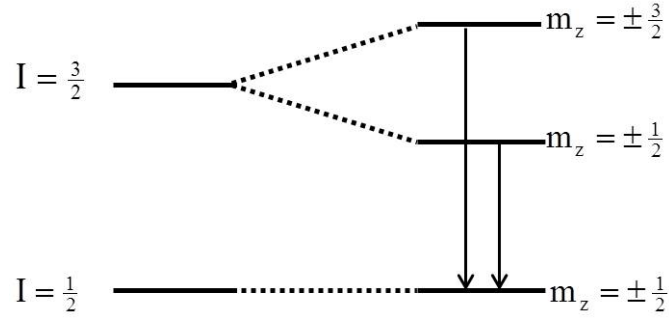


Figura 3.6: Desdoblamiento cuadrupolar para la transición del estado excitado $I = 3/2$ al estado base $I = 1/2$

Interacción Magnética Hiperfina (\vec{H})

La interacción magnética hiperfina se refiere al efecto Zeeman nuclear que se produce por la interacción magnética entre los núcleos con ($I \neq 0$) y un campo magnético (externo o interno). El Hamiltoniano que describe la interacción dipolar magnética está dado por:

$$\hat{H} = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.33)$$

donde $\vec{\mu}$ es el momento magnético nuclear, \vec{H} es el campo magnético \vec{I} es el espín nuclear, g el factor de Landé nuclear ($g = \frac{\mu}{I\mu_N}$) y μ_N el magnetón nuclear de Bohr.

Si suponemos que el campo magnético \vec{H} es paralelo al eje z , los valores propios de la interacción están descritos por:

$$E_m = -\frac{\mu H m_z}{I} = -g\mu_N H m_z \quad (3.34)$$

donde m_z es el valor propio de I_z ($m_z = I, I-1, \dots, -I$), por lo que se produce un rompimiento total de la degeneración desdoblado el nivel con espín nuclear I en $2I+1$ subniveles, para el caso del ^{57}Fe el estado excitado $I = \frac{3}{2}$ se desdobra en cuatro estados con $m_z = +\frac{3}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ y $-\frac{3}{2}$ en tanto que el estado base $I = \frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$. Considerando que las transiciones entre ellos ocurren de acuerdo a las reglas de selección ($\delta m = 0, \pm 1$) se producen seis líneas espectrales (Figura 3.7).

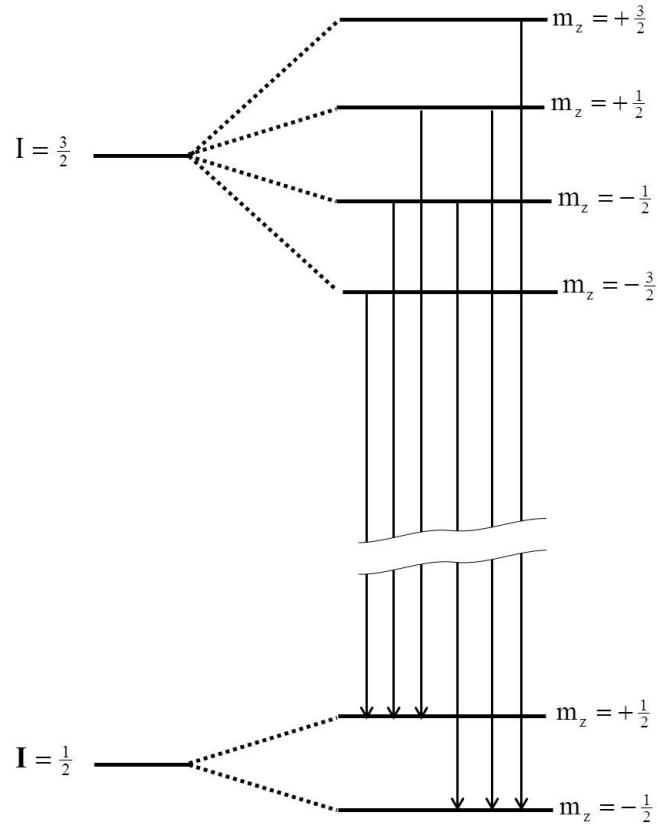


Figura 3.7: Desdoblamiento magnético para la transición del estado excitado $I = 3/2$ al estado base $I = 1/2$

3.2.4. Arreglo experimental

Para obtener un espectro Mössbauer se debe poder comparar la cantidad de energía transmitida por la muestra (*absorbedor*) cuando se encuentra en resonancia y cuando no lo está, para esto se pone en movimiento con aceleración constante a la fuente radioactiva respecto al absorbedor mediante un servo sistema que debe estar en sincronía con el multicanal con el que se obtienen los datos, de tal forma que a cada canal se le pueda asociar una velocidad.

La fuente entonces está alineada con un colimador de tal forma que la radiación es transmitida al absorbedor y de éste al detector, que es un contador proporcional. Después de ser amplificada la señal, los pulsos pasan a una tarjeta multicanal instalada en una computadora, en la que puede hacerse un análisis de pulsos para seleccionar los pulsos asociados a la energía de la radiación en la que se presenta la resonancia.

Una vez seleccionada, la tarjeta se opera como un multiescalador donde los datos se registran y almacenan en la computadora (Figura 3.8).

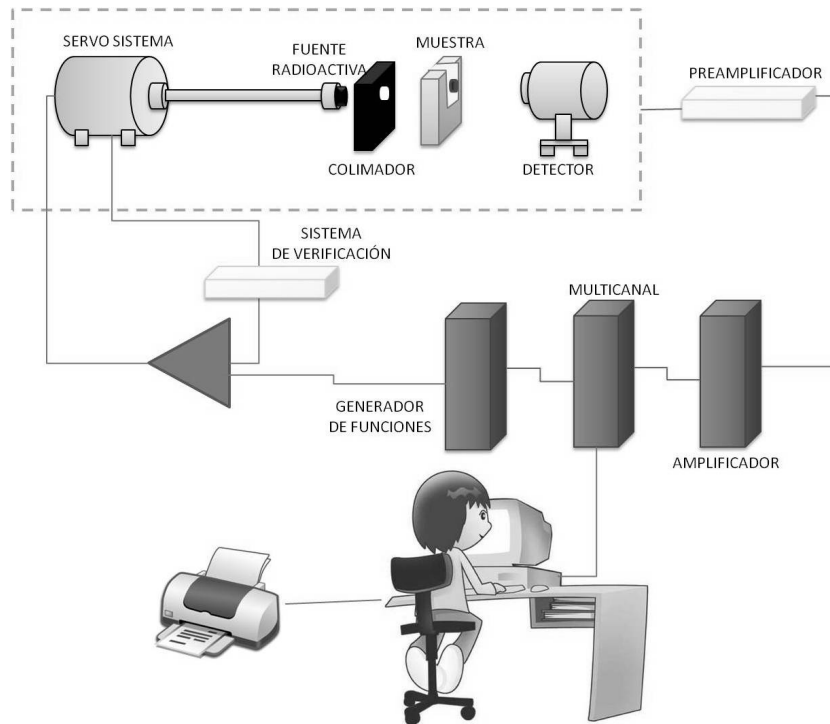


Figura 3.8: Diseño experimental del espectrómetro Mössbauer

Capítulo 4

Método experimental

4.1. Síntesis por sales fundidas (SSF)

La síntesis por sales fundidas, es un método para la preparación de polvos cerámicos que involucra el empleo de una sal fundida como un medio líquido de reacción que facilita la movilidad de los reactivos. En la actualidad se le considera uno de los procesos más importantes en la síntesis de materiales, debido a que su metodología es relativamente sencilla, es fácilmente escalable y el proceso conlleva un bajo costo energético, ya que los tiempos y temperaturas de reacción utilizados son menores en comparación con otros métodos de producción de polvos cerámicos, como el de estado sólido.

4.1.1. Metodología

El método consiste en obtener una mezcla homogénea de los reactivos de partida ($A + B$) y el fundente (sal o mezcla de sales), mediante un proceso de molienda que a su vez permite disminuir el tamaño de grano, para someterla a un tratamiento térmico por encima del punto de fusión de las sales, de manera que al fundirse éstas actúen como un solvente para los reactivos, de forma que se genera un medio líquido homogéneo, en el que los precursores se dispersan, disocian, reorganizan y difunden rápidamente. Con el tiempo las partículas

del producto se forman mediante procesos de nucleación y crecimiento de grano, y una vez terminada la reacción, la mezcla se enfría regresando las sales a su estado sólido para ser removidas mediante un proceso de lavado y filtrado con agua desionizada dejando sólo el producto de interés (Figura 4.1).

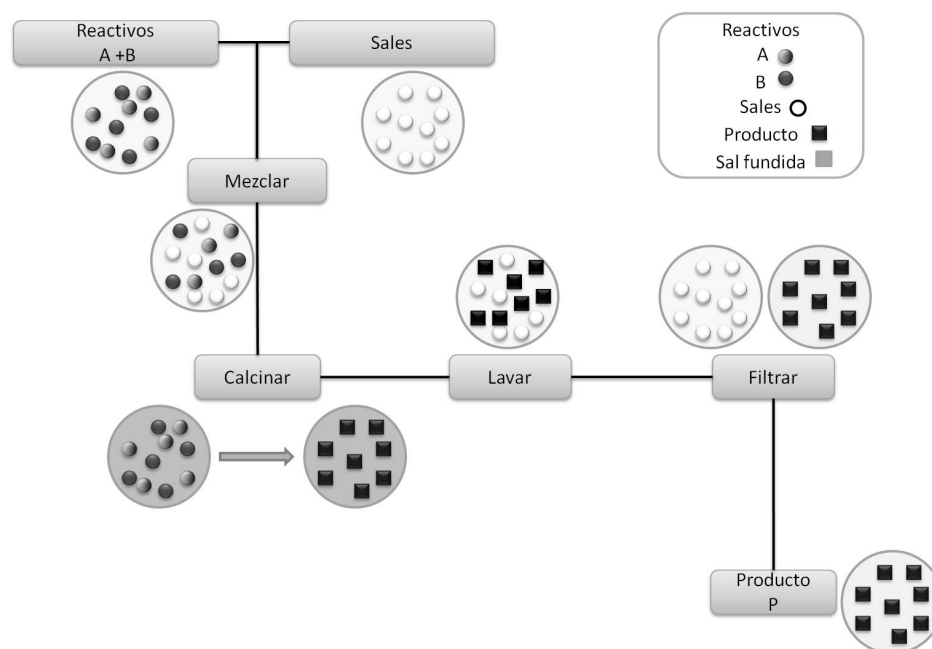


Figura 4.1: Metodología a seguir en la preparación de muestras por el método de sales fundidas.

4.1.2. Mecanismos de reacción

Una vez en el medio proporcionado por las sales fundidas, se pueden presentar dos tipos de mecanismos de reacción, el de plantilla de crecimiento y el de disolución-precipitación.

En el *mecanismo de disolución-precipitación* la formación de las partículas del producto se lleva a cabo en dos etapas: la reacción y el crecimiento. En la etapa de reacción, todos los reactivos se disuelven en el fundente generándose un medio líquido homogéneo en el que reaccionan y se obtiene el producto; posteriormente al sobrepasar su valor límite de solubilidad las partículas del producto se precipitan. En la segunda etapa, el crecimiento de cristal se lleva a cabo cuando las partículas más pequeñas del producto nucleán sobre la superficie de las más grandes.

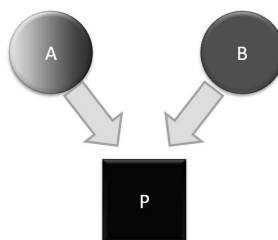


Figura 4.2: Mecanismo de disolución-precipitación.

En el *mecanismo de plantilla de crecimiento*, uno de los reactivos es poco soluble en el fundente respecto al otro, entonces el reactivo más soluble se disuelve en el fundente y se difunde a través de la superficie de las partículas del otro, el cual proporciona la superficie para que se lleve a cabo la reacción, de forma tal que la formación del producto se lleva a cabo sobre la última capa sin disolver del reactivo menos soluble. La reacción es rápida en su etapa inicial pero se vuelve lenta con la acumulación de producto sobre la superficie del reactivo plantilla; debido a que la especie que se difunde debe sobrepasar la capa de producto formado para continuar la reacción. Las partículas del producto obtenido muchas veces conservan tamaño y morfología del reactivo menos soluble.

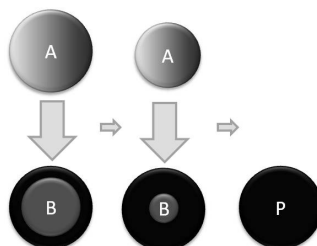


Figura 4.3: Mecanismo de plantilla de crecimiento.

4.1.3. Consideraciones del método de sales fundidas

Para llevarlo a cabo se deben buscar sales con propiedades que permitan obtener el material que se busca, como son: el *punto de fusión*, ya que hay que tomar en cuenta aspectos como cambios de fase de los precursores; la *solubilidad*, para asegurar que al lavar la muestra se puedan extraer todas las sales utilizadas; su *estabilidad química*, puesto que pueden reaccionar con los precursores y obtener fases parásitas; su *viscosidad*, puesto que de esto depende la movilidad de los precursores durante la síntesis.

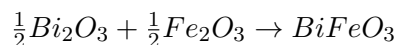
4.2. Síntesis

Aunque el BiFeO_3 es uno de los materiales multiferróicos más prometedores para su uso en aplicaciones electrónicas, aún no se comprende bien el mecanismo de reacción durante su síntesis. La aparición de fases secundarias ($\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ y $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) durante su obtención es un problema aun no resuelto y la teoría más aceptada es que el intervalo de estabilización termodinámica de su estructura es muy pequeño [3].

El método más utilizado para obtener el material es la síntesis por estado sólido, donde se encontró que el proceso que requiere menos tiempo de calcinación es aquel en el que los precursores son mezclados en un mortero de ágata con alcohol étílico durante una hora para después ser sinterizados a 650°C durante una hora en un crisol de alúmina. El material calcinado es nuevamente mezclado y pulverizado, y sintetizado en un horno pre-calentado a 810°C durante una hora; después el compuesto es lavado con ácido nítrico diluido al 10 % para finalmente ser recocido a 550°C por 12 horas [15].

El método es laborioso y costoso industrialmente por lo que en los últimos años se ha intentado obtener mediante otros métodos. Por ejemplo, en la síntesis mediante sol-gel se disminuye el tiempo de la reacción, aunque los precursores utilizados son nitratos, que actualmente constituyen la principal fuente de contaminación difusa de las aguas superficiales y subterráneas del planeta, o con combustión en glicerina, donde las muestras son calcinadas a 700°C por 6 horas [16].

Debido a las dificultades que presentan los métodos comunes de síntesis del BiFeO_3 , en el presente trabajo se propone la utilización del método de sales fundidas, por lo que para encontrar las condiciones idóneas de preparación, se realizaron diferentes muestras utilizando óxido de bismuto (III) (Sigma-Aldrich 99.99 %) y óxido de hierro (III) (Sigma-Aldrich >99 %) como reactivos, por lo que la reacción química y estequiometría para obtener el BiFeO_3 fue la siguiente:



Compuesto	Masa molar (g/mol)	Cantidad (moles)	Masa total (g)	Porcentaje %
Bi_2O_3	159.688	$\frac{1}{2}$	79.844	25.5
Fe_2O_3	465.957	$\frac{1}{2}$	232.978	74.5
BiFeO_3	312.822	1	312.822	100

Tabla 4.1: Estequiometría de la reacción para obtener BiFeO_3 .

Debido a que el método de sales fundidas exige tener una mezcla homogénea de los reactivos y las sales, primero se molió la sal (o, si tal es el caso, la mezcla 1:1 molar de sales), en un mortero de ágata para homogeneizar el tamaño de grano, una vez obtenido un polvo uniforme, se agregaron los óxidos precursores para volver a moler hasta obtener un polvo fino. Una vez obtenido una mezcla visiblemente homogénea, los polvos se colocan en una cápsula de polietileno de alta densidad con cinco balines de acero inoxidable de 5 mm de diámetro. La capsula se coloca en un molino de bolas de bajo impacto durante 24 horas con una frecuencia de 240 Hz para asegurar la homogeneidad de la muestra (Figura 4.4).



Figura 4.4: Molienda de los precursores y sales.

Ya teniendo los polvos listos fueron calcinados a diferentes temperaturas en una mufla convencional (marca kintel) a distintas temperaturas y por diferentes períodos de tiempo, las cuales fueron enfriadas a temperatura ambiente (Figura 4.5).

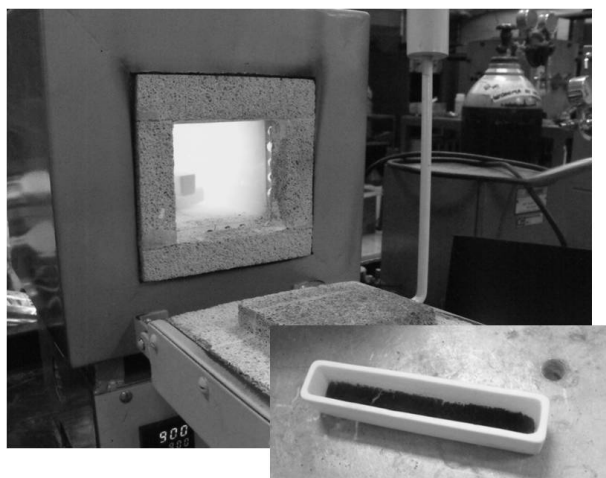


Figura 4.5: Horneado de la muestra.

Para eliminar las sales utilizadas en la síntesis, cada muestra se colocó en un vaso de precipitados con 400 ml de agua desionizada y se agitaron por 12 horas con la ayuda de un agitador magnético (marca cimarec 3), para finalmente filtrarlas con un sistema nalgene usando una membrana Millipore de nitrocelulosa con poros de $0.22 \mu\text{m}$ (Figura 4.6).



Figura 4.6: Lavado de las muestras.

Se prepararon 23 muestras, en las que se probaron diferentes sales, se varió la concentración molar de sales respecto a la mezcla de los reactivos, la temperatura y el tiempo de calcinado para obtener las condiciones óptimas de síntesis del BiFeO_3 (Tabla 4.2).

Sal	Proporción molar (sal:BiFeO ₃)	Temperatura de horneado (°C)	Tiempo de Calcinación (minutos)
<i>NaCl + KCl</i>	3 : 1	700	240
	5 : 1		
	8 : 1		
	12 : 1		
	3 : 1	800	60
	8 : 1		
	5:1		
8 : 1	750	120	
<i>KBr</i>	5 : 1	750	180
<i>LiCl</i>	5 : 1	650	180
<i>NH₄Cl</i>	5 : 1	350	240
<i>KBr + KCl</i>	8 : 1	750	10
			20
			30
			60
			90
			120
			180
			240

Tabla 4.2: Condiciones de preparación en cada una de las muestras realizadas.^I

^I Las sales usadas cumplen las siguientes especificaciones, NaCl (Sigma-Aldrich 99.5%), KCl (Sigma-Aldrich >99%), KBr (Sigma-Aldrich 99.8%), LiCl (Sigma-Aldrich >99%), NH₄Cl (Sigma-Aldrich 99.5%).

4.3. Difracción de Rayos X

Para identificar las fases cristalinas en cada una de las muestras, se usó la técnica de difracción de rayos X, haciendo uso de dos difractómetros, el primero es un difractómetro Bruker D8 Advance con filamento de $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$) y el segundo es un difractómetro Siemens D-5000 con filamento $\text{Co K}_{\alpha 1}$ ($\lambda_1 = 1.7416 \text{ \AA}$) ambos con filtro de níquel y con el sistema Difrac Plus XD Commander 2.5.0 como programa de adquisición de datos^I; los portamuestras usados fueron hechos de vidrio (Figura 4.7).

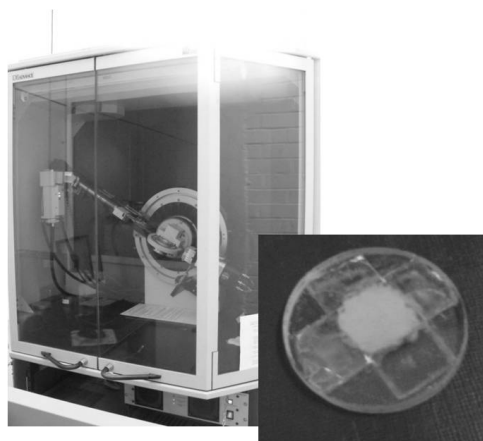


Figura 4.7: Difractómetro D8 (Bruker) y portamuestras.

Las primeras pruebas se realizaron con una mezcla molar 1:1 de NaCl y KCl a una temperatura de 700°C con un tiempo de calcinación de 4 horas variando la concentración molar de las sales respecto a los reactivos en 3:1, 5:1, 8:1 y 12:1. Al observar los difractogramas de estas muestras, mostrados en la figuras 4.8^{II} y 4.9^{III}, se puede observar la presencia de BiFeO_3 . Sin embargo también se observan picos no pertenecientes a la fase y que se asocian al óxido de bismuto y el óxido de hierro, por lo que en el proceso de síntesis se decidió elevar la temperatura a 800°C , para promover la reacción de los precursores, manteniendo el tiempo de cocción con las concentraciones 3:1, 5:1 y 8:1, ya que de acuerdo a los difractogramas de rayos X el óxido de bismuto parece disminuir con la concentración de sal en la muestra.

^ITodos los rayos X fueron analizados con el programa Match! 1.10 de Crystal Impact.

^{II}Difractogramas obtenidos con el difractómetro D-5000 con 2θ de 10.030° a 70.475° con un tamaño de paso de 0.025° .

^{III}Difractogramas obtenidos con el difractómetro D8 con 2θ de 6.000° a 90.000° con un tamaño de paso de 0.020° .

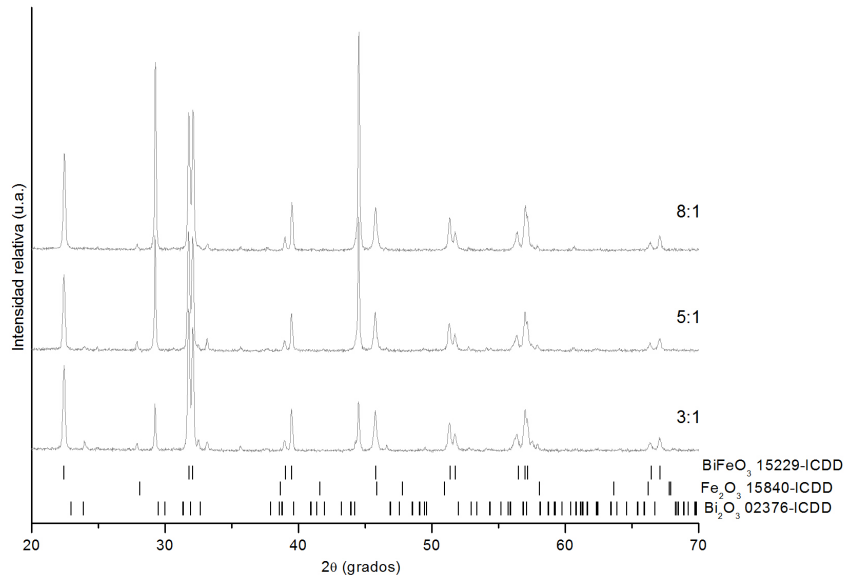


Figura 4.8: Difractogramas de rayos X de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 700°C durante 4 horas variando la concentración molar respecto al compuesto.

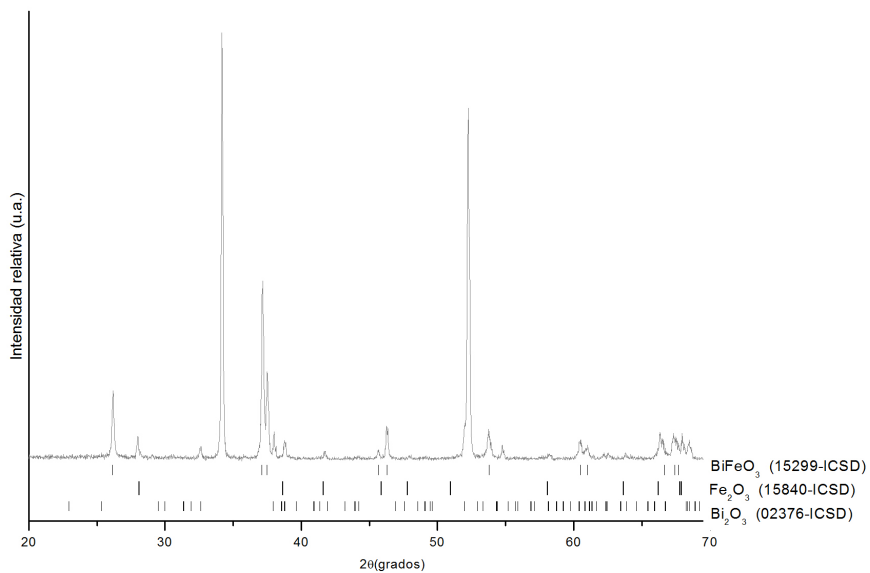


Figura 4.9: Difractograma de rayos X de la muestra realizada con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 700°C durante 4 horas con una concentración molar 12:1 de la mezcla de sales respecto al compuesto.

Los espectros de las muestras calcinadas a 800°C (Figura 4.10)^{IV} permiten inferir, de acuerdo a la intensidad de los picos, que se tiene una mayor proporción de BiFeO₃, ya que los picos asociados a las fases secundarias son menos intensos que en las muestras anteriores, lo que supone una disminución considerable de la presencia del óxido de bismuto, en especial la que tiene una concentración 5:1 en la que, al parecer, se obtuvo la fase pura.

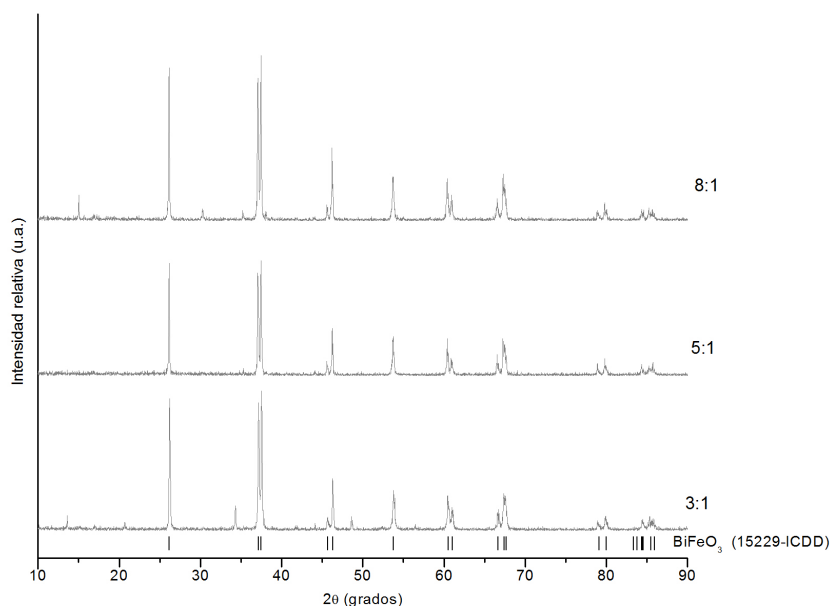


Figura 4.10: Difractogramas de rayos X de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 800°C durante 4 horas variando la concentración molar de la mezcla de sales respecto al compuesto.

Para disminuir el tiempo de calcinación se prepararon muestras con la concentración 5:1 a 800°C variando el tiempo de calcinación en 1, 2, 3, 4 y 5 horas (Figura 4.11)^V, por otro lado, ya que la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl tiene una temperatura de fusión de 650°C [17] también se trató de disminuir la temperatura haciendo una muestra a 750°C por 2 horas con una concentración molar de 8:1 (Figura 4.12)^{VI}.

^{IV}En estas muestras se utilizó el difractómetro D-5000 con 2θ de 10.000° a 90.000° con un tamaño de paso de 0.020°.

^VEn estas muestras se utilizó el difractómetro D-5000 con 2θ de 10.000° a 90.600° con un tamaño de paso de 0.026°.

^{VI}En estas muestras se utilizó el difractómetro D8 con 2θ de 10.000° a 70.445° con un tamaño de paso de 0.025°.

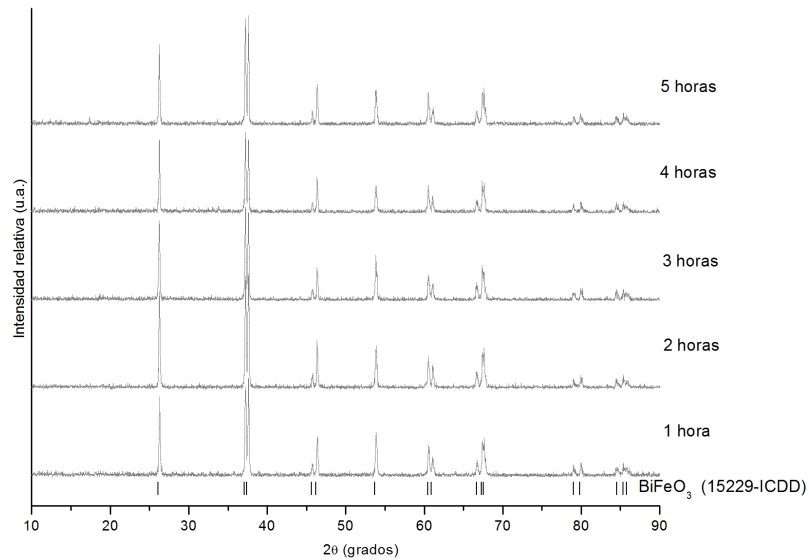


Figura 4.11: Difractogramas de rayos X de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 800°C con una concentración molar de 5:1 de la mezcla de sales respecto al compuesto variando el tiempo de calcinación.

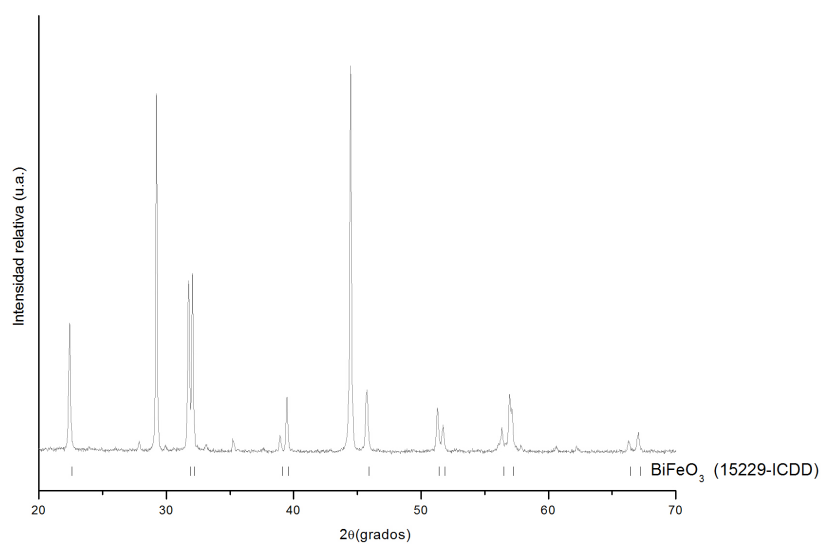


Figura 4.12: Difractograma de rayos X de la muestra realizada con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KCl a 750°C por 2 horas con una concentración molar de 8:1 de la mezcla de sales respecto al compuesto.

En la muestra calcinada durante 2 horas a 750°C se tiene la presencia de BiFeO_3 y picos no asociados a la fase, por lo que la presencia de impurezas es evidente, en cuanto a las muestras calcinadas a 800°C, se aprecia al menos, cualitativamente la presencia de la fase pura de ferrita de bismuto.

Para disminuir la temperatura y tiempo de calcinación se prepararon más muestras con sales de menor temperatura de fusión que la mezcla $\text{NaCl} - \text{KCl}$ (650°C) (Figura 4.13)^{VII}.

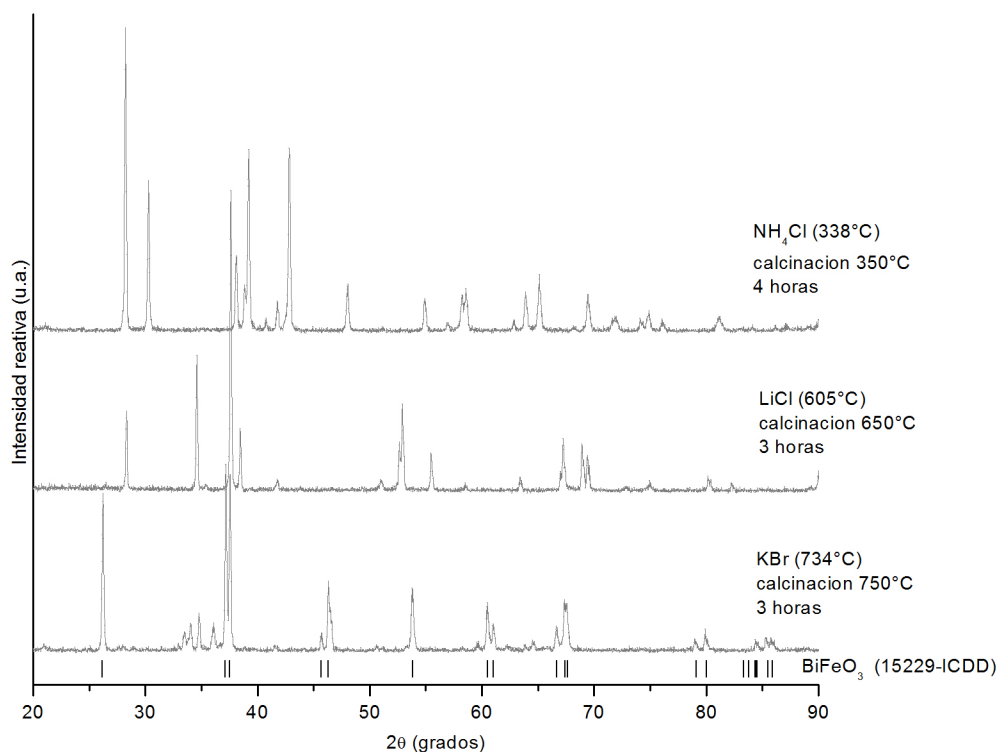


Figura 4.13: Difractogramas de las muestras realizadas con distintas sales con una proporción molar 5:1 respecto al BiFeO_3 variando tiempo y temperatura de calcinación, entre paréntesis se muestra la temperatura de fusión de la sal.

La muestra preparada con bromuro de potasio como sal fundente presenta la fase BiFeO_3 , sin embargo, presenta otros picos asociados con la fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$, mientras que, las preparadas con cloruro de litio y cloruro de amonio no presentan la fase.

^{VII}En estas muestras se utilizó el difractor D-5000 con 2θ de 10.000° a 90.600 con un tamaño de paso de 0.026°.

Debido a que los resultados fueron poco favorables entonces se prepararon otras muestras, usando la mezcla eutéctica de KCl - KBr a 750°C con una concentración molar 8:1 variando el tiempo de calcinación (Figura 4.14)^{VIII}, ya que la temperatura de fusión del bromuro de potasio (734°C) es menor que la del cloruro de potasio (776°C), por lo que se infiere que la temperatura de fusión de esta mezcla de sales es menor.

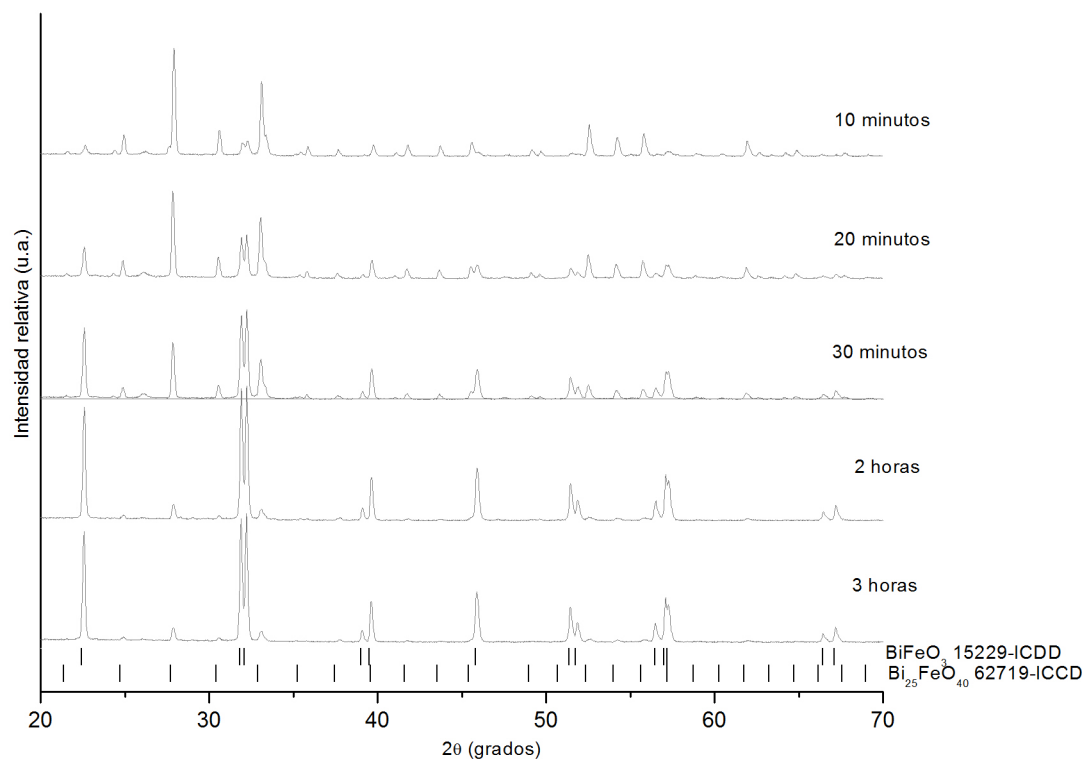


Figura 4.14: Difractogramas de rayos X de las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de KCl y KBr a 750°C con una concentración molar de 8:1 respecto al compuesto variando el tiempo de calcinación.

Aunque en este grupo de muestras se obtiene BiFeO₃, también se observan picos asociados al Bi₂₅FeO₄₀, al hacer un análisis cualitativo de la cantidad presente de cada fase en cada una de las muestras (Figura 4.15)^{IX}, se puede observar un incremento considerable de la cantidad de BiFeO₃ conforme el tiempo de calcinación aumenta hasta llegar a un máximo

^{VIII}En estas muestras se utilizó el difractómetro D8 con 2θ de 6.000° a 110.006° con un tamaño de paso de 0.025° .

^{IX}EL análisis se hizo con el programa Match! 1.10 de Crystal Impact, el cual sólo considera la altura de los picos.

cuando transcurren 2 horas en la mufia, puesto que en la muestra de 3 horas disminuye su presencia, sin embargo no fue posible conseguir fase pura con estas condiciones de sales y temperatura.

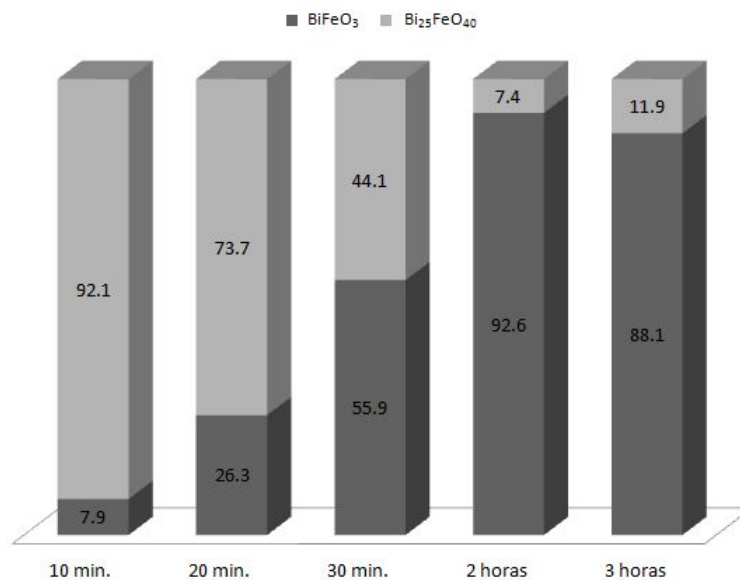


Figura 4.15: Análisis cualitativo de la presencia de las fases BiFeO_3 y $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ en las muestras realizadas con la mezcla 1:1 molar de NaCl y KBr a 750°C con una concentración molar 8:1 de la mezcla de sales respecto al BiFeO_3 variando el tiempo de calcinación.

Capítulo 5

Resultados

5.1. Refinamiento Rietlved

De acuerdo a los difractogramas de rayos X del capítulo anterior, las muestras que fueron preparadas con las sales NaCl y KCl, en una concentración molar 5:1 y calcinadas a 800°C (Figura 4.11), presentan fase pura del compuesto BiFeO₃. Como la finalidad de este trabajo es obtener las mejores condiciones de síntesis, en las que se obtenga la fase más pura posible con el menor gasto energético, se tomaron difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas durante un tiempo de una, dos y tres horas en el difractor D-5000, con un intervalo de 2θ de 6.000° a 120.010° con un paso de 0.026°, con el fin de hacer refinamiento Rietveld con el programa Maud 2.33^[18] y discernir cual de las muestras es la mejor; los refinamientos se muestran en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, correspondientes a las muestras calcinadas durante 1, 2 y 3 horas respectivamente y cuyos parámetros de bondad son:

Parámetro	1 hora	2 horas	3 horas
Bondad de ajuste (χ^2)	1.38	1.38	1.37
Factor pesado (R_{wp})	12.53	11.57	11.52
Factor esperado (R_e)	8.74	8.41	8.49

Tabla 5.1: Parámetros de la bondad del Refinamiento Rietveld de las muestras escogidas.

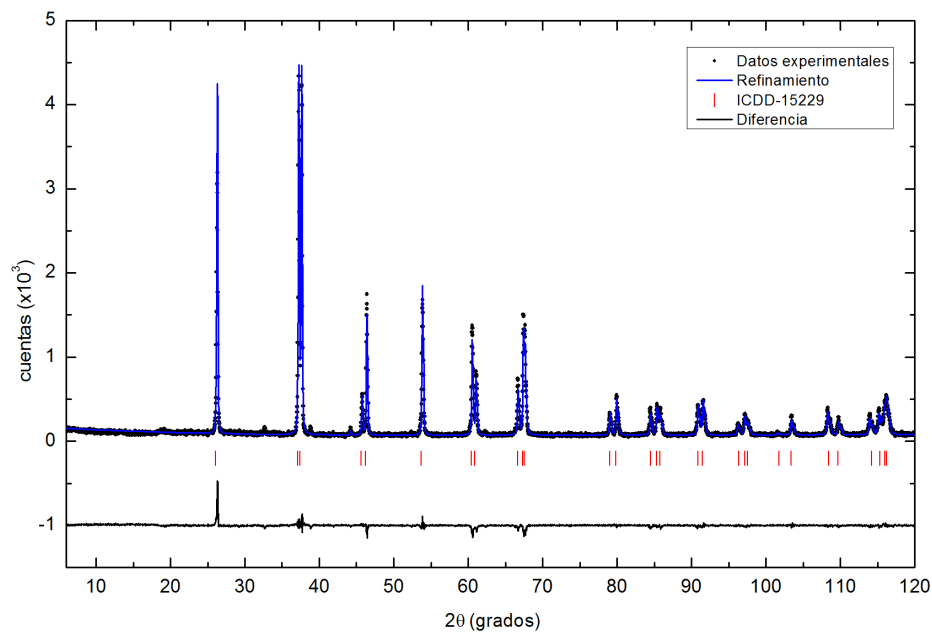


Figura 5.1: Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada durante 1 hora a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1.

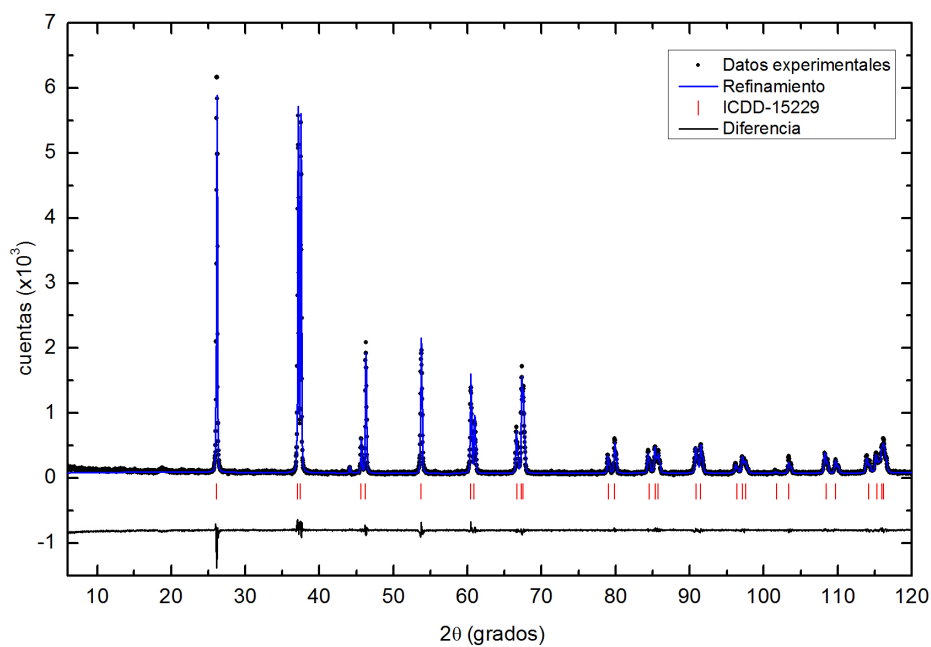


Figura 5.2: Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada durante 2 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1.

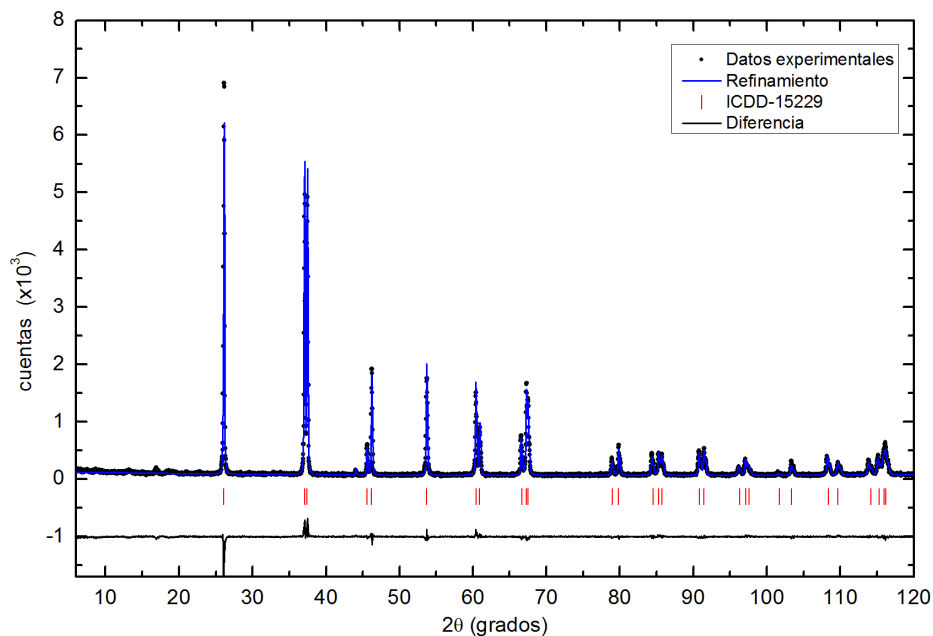


Figura 5.3: Refinamiento Rietveld de la muestra calcinada durante 3 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1.

En todas se encontró una estructura tipo perovskita romboédrica distorsionada (con canteo en los octaedros de oxígeno) con grupo espacial $R3cR(161)$ con los siguientes parámetros de celda:

Parámetro	1 hora	2 horas	3horas
$a = b$ (Å)	5.5832(9)	5.5812(7)	5.5798(7)
c (Å)	13.8782(2)	13.8724(2)	13.8702(2)
volumen (Å ³)	374.66(5)	374.22(5)	373.98(5)

Tabla 5.2: Parámetros de red obtenidos a partir de los refinamientos Rietveld.

Los cuales coinciden con el promedio de los parámetros reportados en la literatura ($a_{hex} = b_{hex} = 5.571\text{Å}$ y $c_{hex} = 13.858\text{Å}$)^[10]

Las posiciones atómicas que se obtuvieron a partir del refinamiento son las siguientes:

Átomo	1 hora			2 horas			3 horas		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Bi^{3+}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fe^{3+}	0	0	0.227(3)	0	0	0.224(3)	0	0	0.222(3)
O^{2-}	0.456(2)	0.014(1)	0.966(7)	0.445(1)	0.014(1)	0.959(7)	0.437(2)	0.015(2)	0.955(7)

Tabla 5.3: Posiciones atómicas normalizadas obtenidas a partir de los refinamientos Rietveld.

Todas comparables con los datos reportados, cuyas posiciones atómicas promedio son las siguientes^[10]:

Átomo	x/a	y/b	z/c
Bi^{3+}	0.0	0.0	0.0
Fe^{3+}	0.0	0.0	0.2208
O^{2-}	0.4452	0.01760	0.9520

Tabla 5.4: Posiciones atómicas del $BiFeO_3$.

Lo que indica, como es de esperarse, que en todas las muestras se observa la misma estructura.

5.2. Espectroscopía Mössbauer

Una vez que se verificó la presencia de la fase pura de BiFeO_3 en las muestras calcinadas a 800°C por 1, 2 y 3 horas usando cloruro de sodio y cloruro de potasio como fundentes en una proporción molar 5:1, y obtenidos sus parámetros de estructura y sus posiciones atómicas, se sacaron sus espectros Mössbauer, para estudiar su comportamiento multiferróico.

Para obtener los espectros Mössbauer se usó una fuente de ^{57}Co en una matriz de rodio, se seleccionaron los rayos gamma emitidos con una energía de 14.4 keV usando el modo de altura de pulsos. Los espectros de transmisión se obtuvieron a temperatura ambiente colocando el absorbedor entre el detector y la fuente montada en un motor que la mueve linealmente con aceleración constante sincronizada con el barrido de los canales del multiescalador; la magnitud de velocidad máxima utilizada fue de $|v| = 13\text{mm/s}$ y se colectaron datos hasta tener una línea base de alrededor de 10^6 cuentas (Figura 5.4).

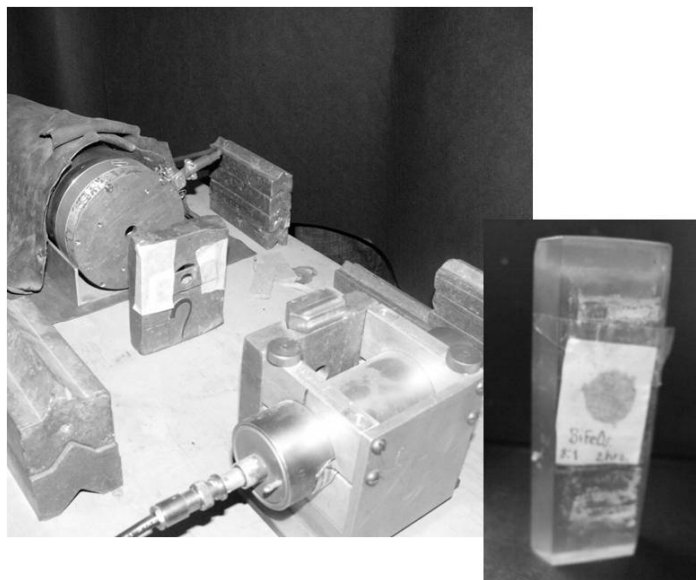


Figura 5.4: Equipo Mössbauer y absorbedor

El análisis de los espectros Mössbauer fue hecho con la ayuda del programa Recoil versión 1.05, y los ajustes se muestran en las figuras 5.5, 5.6 y 5.7, correspondientes a las muestras calcinadas durante 1, 2 y 3 horas respectivamente.

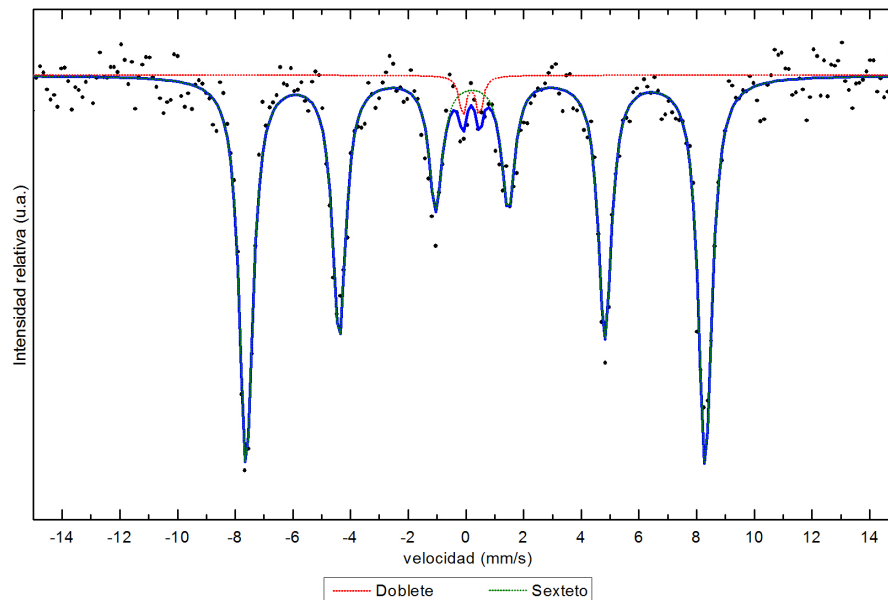


Figura 5.5: Ajuste Mössbauer de la muestra calcinada durante 1 hora a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1

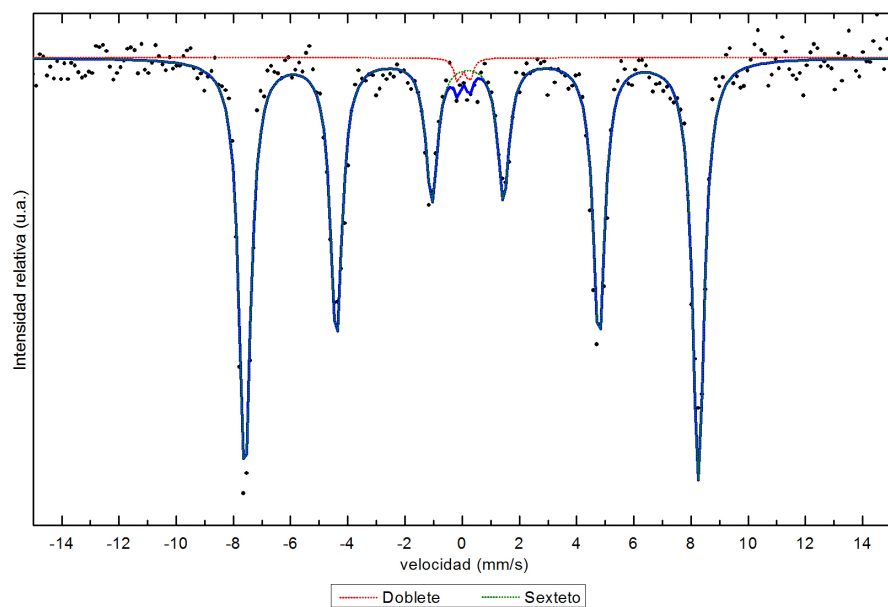


Figura 5.6: Ajuste Mössbauer de la muestra calcinada durante 2 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1

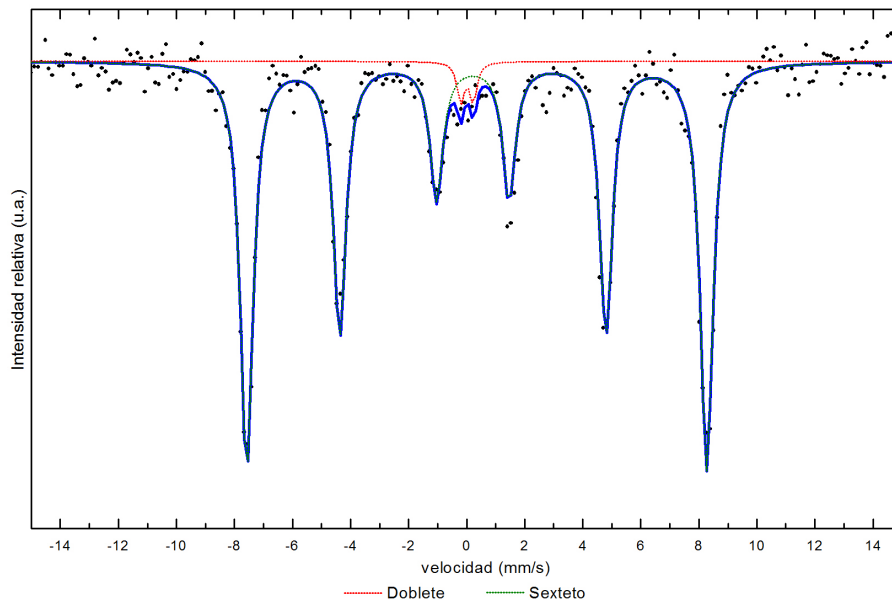


Figura 5.7: Ajuste Mössbauer de la muestra calcinada durante 3 horas a 800°C con las sales NaCl y KCl con una concentración molar 5:1

Los tres espectros Mössbauer obtenidos presentan la superposición de un sexteto y un doblete, cuyos parámetros Mössbauer se muestran en la tabla 5.5.

Muestra	Sitio	I.S (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H (Teslas)	Proporción (%)
1 hora	Doblete	0.183(1)	0.48(2)	–	2.5(3)
	Sexteto	0.393(1)	0.063(1)	49.35(9)	97.5(7)
2 horas	Doblete	0.169(1)	0.41(3)	–	1.5(1)
	Sexteto	0.379(1)	0.070(1)	49.17(6)	98.5(1)
3 horas	Doblete	0.142(1)	0.43(2)	–	2.6(1)
	Sexteto	0.397(1)	0.066(1)	49.13(7)	97.4(8)

Tabla 5.5: Parámetros Mössbauer de las muestras estudiadas, el corrimiento isomérico está respecto al hierro

Tomando en cuenta los valores del corrimiento isomérico y el momento cuadrupolar de los

parámetros Mössbauer, se puede inferir que en todas las muestras, al doblete corresponden sitios con un átomo de hierro con valencia 3+ y bajo espín (Fe^{3+} , $S=\frac{1}{2}$) y en el sexteto se relaciona con un átomo de hierro con valencia 3+ y alto espín (Fe^{3+} , $S=\frac{5}{2}$)

En otros trabajos reportados^{[7][19]} se propone la existencia de dos sextetos con magnitudes de los campos magnéticos hiperfinos muy cercanos, debido a la modulación cicloidal de largo alcance de la alineación de los espines (tabla 5.6).

Sitio	I.S (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H (Teslas)
Sexteto(a)	0.343	0.097	49.579
Sexteto(b)	0.343	0.097	49.931

Tabla 5.6: Parámetros Mössbauer obtenidos por Palewicz et al^[7], el corrimiento isómerico esta respecto al Fe

En este trabajo los espectros Mössbauer obtenidos indican la presencia de un solo sexteto, para discernir si sólo existe un campo magnético hiperfino, o bien dos campos magnéticos hiperfinos lo suficientemente cercanos para que la técnica no sea capaz de distinguirlos se deben hacer pruebas de magnetización, trabajo que se deja para estudios posteriores.

De acuerdo a la literatura el doblete podría deberse a la existencia de vacancias de átomos de oxígeno ^[19], lo que produciría un cambio en la simetría del octaedro que encierra al átomo de hierro y en consecuencia una polarización, los resultados obtenidos no son concluyentes para determinar la existencia de un momento cuadripolar eléctrico en el sitio del hierro por lo que merece un estudio a parte.

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo se obtuvo satisfactoriamente por primera vez, mediante el método de síntesis de sales fundidas la *Ferrita de Bismuto*, a partir óxido de hierro (III) y óxido de bismuto (III), calcinándolo a 800°C durante 1 hora usando como fundentes cloruro de sodio y cloruro de potasio, en una concentración molar 5:1 respecto a los reactivos. Esto hace al método de sales fundidas una opción viable en la industria, por su bajo gasto energético en comparación con otros métodos como el de estado sólido, además el uso de óxidos como precursores lo hace más amigable con el medio ambiente respecto a métodos de síntesis de química suave.

De acuerdo a los resultados obtenidos por refinamiento Rietveld las muestras confirman una estructura de tipo perovskita distorsionada con grupo espacial R3c(161) con los parámetros de red $a = b = 5.5812(7)\text{Å}$ y $c = 13.8724(2)\text{Å}$ de la muestra calcinada durante 2 horas.

Los espectros Mössbauer obtenidos muestran la presencia de un solo campo magnético a diferencia de otros trabajos que proponen la presencia de dos campos magnéticos similares debido a la existencia de un comportamiento cicloidal del mismo. Los espectros obtenidos también denotan la presencia de un momento cuadrupolar eléctrico, presente en toda la literatura consultada, del cual no existe hasta la fecha una explicación aceptada por la comunidad científica, aunque algunos reportan que puede deberse a la existencia de vacancias de oxígeno en el compuesto [19]. Sin embargo, el estudio de este fenómeno se deja para investigación a futuro.

La síntesis por sales fundidas es un método muy bondadoso, sin embargo para encontrar las condiciones óptimas de síntesis se debe realizar un arduo trabajo. Ya que dependiendo de las sales y proporciones usadas, varían los resultados obtenidos, hecho que quedó claro al hacer la síntesis con las sales NaCl y KBr a 750°C , con una proporción molar 8:1 respecto al compuesto, donde se pudo observar en los difractogramas de rayos X que los resultados son muy diferentes dependiendo del tiempo de calcinado.

Apéndices

Apéndice A

Cambio de radio nuclear en el Corrimiento Isomérico

El corrimiento isomérico se debe a un cambio fraccional en la energía durante la transición nuclear debida a la presencia de electrones en un núcleo finito, veremos ahora que este cambio se debe al cambio del radio del núcleo en la transición nuclear, al hacer una expansión en serie de Taylor (ecuación 3.14), podemos decir que el término que determina esta perturbación es (ecuación 3.18):

$$\frac{1}{6} \sum_{j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_j^2} \right)_0 \int_V \rho_n(\vec{r}) r^2 d\tau = \frac{1}{6} \frac{e |\Psi_e(0)|^2}{\epsilon_0} \int_V \rho_n(\vec{r}) r^2 d\tau \quad (\text{A.1})$$

donde $|\Psi_e(0)|^2$ es la probabilidad de encontrar un electrón dentro del núcleo, ϵ_0 es la permitividad en el vacío y ρ_n es la densidad de carga nuclear.

Tomando Ψ como la función de onda nuclear, entonces la densidad de carga nuclear está dado, por:

$$\rho_n(r) = \Psi^* Z e \Psi = Z e \Psi^* \Psi \quad (\text{A.2})$$

donde Z es el número atómico del núcleo, podemos escribir entoces, a A.1 como

$$\frac{1}{6} \frac{e |\Psi_e(0)|^2}{\epsilon_0} \int_V \rho_n r^2 d\tau = \frac{1}{6} \frac{e |\Psi_e(0)|^2}{\epsilon_0} \int_V Z e \Psi^* r^2 \Psi d\tau = \frac{1}{6 \epsilon_0} Z e^2 \langle r_n^2 \rangle |\Psi_e(0)|^2 \quad (\text{A.3})$$

donde $\langle r_n^2 \rangle$ es el radio cuadrado promedio de núcleo.

La energía del rayo γ emitido por la fuente y la energía necesaria para que el fotón sea absorbido por el núcleo estudiado serán entonces:

$$E_{\gamma f} = E_0 - \frac{Ze}{6\epsilon_0} |\Psi_e(0)|_f^2 | \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b | \quad (\text{A.4})$$

$$E_{\gamma a} = E_0 + \frac{Ze}{6\epsilon_0} |\Psi_e(0)|_a^2 | \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b | \quad (\text{A.5})$$

donde E_0 es la energía de la transición nuclear en un núcleo libre sin interacción con la nube electrónica que lo rodea, además $|\Psi_e(0)|_f^2$ y $|\Psi_e(0)|_a^2$ son la probabilidad de encontrar electrones s y $p_{\frac{1}{2}}$ en el núcleo emisor y absorbedor respectivamente y $\langle r^2 \rangle_e$ y $\langle r^2 \rangle_b$ los radios cuadrados promedio del núcleo emisor en los estados base y excitado.

De esta forma se observa que el *corrimiento isómerico* es un corrimiento en la línea de absorción respecto a la de emisión, debida a la nube de electrones alrededor del núcleo y al cambio de tamaño del radio cuadrado promedio que éste sufre durante la transición nuclear y estará dado por:

$$\delta = E_{\gamma a} - E_{\gamma f} = \frac{Ze}{6\epsilon_0} | \langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_b | | |\Psi_e(0)|_a^2 - |\Psi_e(0)|_f^2 | \quad (\text{A.6})$$

Referencias Bibliográficas

- [1] Manuel Bibes y Agnès Barthéleme. “Towards a magnetoelectric memory”. *Nature*, V. 7, 2008, p.p.425-p.p.426.
- [2] W. Ratcliff II, Zahara Yamani, V. Anbusathaiah, T. R. Gao, P. A. Kienzle, H. Cao y I. Takeuchi. “Electric-field-controlled antiferromagnetic domains in epitaxial BiFeO₃ thin films probed by neutron diffraction”. *Physical Review B*, V. 87, 2013, p.p.140405(1)-p.p.140405(6).
- [3] M. S. Bernardo, T. Jardiel, A. S. Caballero y M. Villegas. Formación y estabilización de las fases durante la reacción del BiFeO₃. en *50 Congreso de la sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Madrid 27-29 Octubre 2010.
- [4] Jun Chen, Xianran Xing, Andrew Watson, Wei Wang, Ranbo Yu, Jinxia Deng, Lai Yan, Ce Sun y Xiaobing Chen. “Rapid synthesis of BiFeO₃ single-crystalline nanostructures”. *Journal of Chemical Mater*, V. 19, 2007, p.p.3598-p.p.3600.
- [5] Gustau Catalan y James F. Scott. “Physics and applications of Bismuth Ferrite”. *Advanced Materials*. V. 21, 2009, p.p.2463-p.p.2485.
- [6] H. Schmid. “Magnetic ferroelectric materials”. *Bulletin of Mater Science*. V. 7, 1994, p.p.2411-p.p.1414.
- [7] A. Palewicz, T. Szumiata, R.Przenioslo, I. Sosnowska y I. Margiolaki. “Search for new modulations in BiFeO₃ structure: SR diffraction and Mössbauer studies”. *Solid State Communications*. V. 140, 2006, p.p.359-p.p.363.

- [8] M. S. Bernardo, T. Jardiel y M. Villegas. “Síntesis y evolución microestructural de cerámicas de BiFeO_3 modificadas con ZnO ”. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*. V. 49, 2010, p.p.47-p.p.52.
- [9] C. Blaauw y F. van der Woude. “Magnetic and structural properties of BiFeO_3 ”. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. V. 6, 1973, p.p.1422-p.p.1431.
- [10] D. Lebeugle, D. Colson, A. Foget, P. Bonville, M. J.F. Marucco, y S. Fusil. “Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals”. *Physical Review B*. V. 76, 2007, p.p.24116(1)-p.p.26116(6).
- [11] Kun Liu, Huiqin Fan, Pengrong Ren y Chao Yang. “Structural, electronic and optical properties of BiFeO_3 studied by first-principles”. *Journal of Alloys and Compounds*. V. 509, 2011, p.p.1901-p.p.1905.
- [12] Vera Artero Yagiüe. *Evolución de las propiedades multiferroicas del TbMnO_3 mediante la dilución de la subred de Mn.* 1a. Edición. España: Pressas Universitarias de Zaragoza, 2011.
- [13] R. A. Young. *The Rietveld method*. 1a. Edición, Inglaterra: Oxford Science Publications, 1995.
- [14] C. Giacovazzo, H.I. Monaco, D Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti y M. Catti. *Fundamentals of crystallography*. 2a. Edición, Reino Unido: Oxford University Press.
- [15] Deepti Kothari, V. Raghavendra Reddy, V. G. Sathe, Ajay Gupta, A. Banerjee y A. M. Awasthi. “Raman scattering study of polycrystalline magnetoelectric BiFeO_3 ”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. V. 320, 2007, p.p.548-p.p.552.
- [16] R. Mazumder, P. Sujatha Devi, Dipten Bhattacharya, P. Choudhury, A. Sen y M. Raja. “Ferromagnetism in nanoscale BiFeO_3 .” *Applied Physics Letters*. V. 91, 2007, p.p.62510.
- [17] Toshio Kimura. *Advances in ceramics synthesis and characterization processing and specific applications*. 1a. Edición, Croacia:Intech, 2011.

- [18] L. Lutteroti. "Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Researchs B*. V. 268, 2010, p.p.334-p.p.340.
- [19] J. Prado-Gonjal, D. Ávila, M. E. Villafuerte-Castrejón, F. Gónzales-García, L. Fuentes, R. W. Gómez, J. L. Pérez Mazariego, V. Marquina y E. Morán. "Structural, microstructural and Mössbauer study of BiFeO₃ synthetized at low temperaure by a microwave-hydrothermal method". *Solid State Science*. V. 13, 2011, p.p.2030-p.p.2036.
- [20] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. 8a. Edición, Estados Unidos: Jonh Wiley & Son Inc, 2005.
- [21] José Rurik, Farias Mancilla, José Trinidad Elizalde Galindo, Manuel Ramos Murillo, Gildardo Rivas Valless y Juan Francisco Hernández Paz. *Niobato de Litio multiferróico en Colección de Reportes Técnicos de Investigación*. 1a. Edición, México:Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, 2013.
- [22] H. M. Rietveld. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *Journal of Applied Crystallography*. V. 2, 1969, p.p.65-p.p.71.
- [23] Vicente José Esteve Cano. *El método Rietveld*. 3a. Edición, España: Publicacions de la Universitat Jume I, 2006.
- [24] María Luisa Ramón García. *Introducción al método Rietveld* [en línea]. Centro de Investigación de Energía, UNAM.
<http://xml.cie.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf>
- [25] N. N. Greenwood y T. C. Gibb. *Mössbauer spectroscopy*. 1a. Edición, Reino Unido: Champan and Hall Ltd., 1971.
- [26] V.I. Goldanskii y R. H. Herber. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*. 1a. Edición, Estados Unidos: Academic Press, 1968.
- [27] A. Vertés, L. Korecz y K. Burger. *Studies in Physcal and Teorical Chemestry vol. V: Mössbauer Spectroscopy*. 1a. Edición, Hungría: Elsevier Scientific Publishing Company, 1979.

[28] Vivianne Marquina y María Luisa Marquina. *Espectroscopía Mössbauer* en *Boletín 2-77 Departamento de Física*, 1a. Edición, México: Universidad Nacional Autónoma de México, 1976.

[29] Vivianne Marquina. *Estudio del campo magnético hiperfino, en una aleación amorfa de metales*. Tesis doctoral, México, Universidad Autónoma de Chihuahua, 1999.

[30] Raúl W. Gómez González. “Algunas aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer”. *Revista Mexicana de Física*. V. 34, 1988, p.p.442-p.p.451.

[31] N. Nava y J. Salmenes. Aplicaciones de la espectroscopía Mössbauer. en *23 Congreso Nacional de Educación Química*, Ixtapa, Guerrero 21-25 Septiembre 2003.