



Universidad Central de Venezuela

Facultad de Ciencias

Escuela de Física

**ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS Y
CRISTALOGRÁFICAS
DEL SULFURO MIXTO DE
HIERRO Y TITANIO**

Fe_2TiS_4

Trabajo Especial de Grado presentado por la Br. Osiris Mariangel Barrios Hugas ante la ilustre Universidad Central de Venezuela como requisito parcial para optar al título de Licenciada en Física.

Br. Osiris Barrios.

Tutor: Dr. Pierre Embaid.

Caracas, 11 de Abril 2011.

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Escuela de Física, para examinar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Br. Osiris Mariangel Barrios Hugas bajo el título: “Estudio de las propiedades magnéticas y cristalográficas del Sulfuro Mixto de Hierro y Titanio Fe_2TiS_4 ” para optar al título de Licenciada en Física, consideramos que dicho trabajo cumple con los requisitos exigidos por los reglamentos respectivos y por lo tanto lo declaramos aprobado.

Profa. Jackeline Quiñones, UCV.

Prof. John Mantilla, UCV.

Tutor: Prof. Pierre Embaid, UCV.

Caracas, 11 de Abril 2011.

AGRADECIMIENTOS

A quienes me dieron la vida y el acompañamiento absoluto: Gladys Hugas y Rafael Barrios.

A mi hermana Sukey, quién me ha dado colaboración, tiempo y amor para que yo crezca como persona.

A la niña de la casa: Valentina Nazareth.

A Flor Rocío y Juan E. Hernández (el Sr. Juan) quienes en vida fueron mi hermana y el amigo más fiel de todos. Sé que querían verme culminar esta etapa y me dejaron mucho.

A mis amigas de la infancia: Reina Olaya y Yuberling Rodriguez, quienes han estado conmigo día a día.

Al alocado de mi hermano: Hector Luis.

A mi Tutor de T.E.G: Pierre Embaid, que más que un Profesor, ha sido un amigo. Gracias por la dedicación, comprensión y apoyo en todos los momentos que he necesitado.

Al Profesor Carlos Rojas, por su ayuda desinteresada en facilitar la medición en el Difractómetro de Rayos X.

A los integrantes del Laboratorio Mössbauer: Fernando González-Jiménez, Lisseta D' Onofrio, Edgar Jaimes, Lisbeth D' Santiago y José Jorge, por ayudarme en mi formación académica, especialmente en este trabajo.

A todos los amigos de la carrera, en especial a: Jesús Hernández (Cristo), Alejandra Granadillo, Nathaly Lajo, Hector Mendoza, Rafael Sequera, Antonio Delgado, Estefanía Ascanio y David Rondón.

Por apoyarme, Gracias.

“Nunca te conceden un deseo sin concederte también la facultad para hacerlo realidad. Sin embargo, es posible que te cueste trabajo”.

Richard Bach.

RESUMEN

En el presente Trabajo Especial de Grado se sintetizó el compuesto de Sulfuro Mixto de Hierro y Titanio Fe_2TiS_4 por medio de la fusión directa de los elementos en proporciones estequiométricas. Posteriormente, se realizaron los estudios de caracterización cristalográfica y magnética de la muestra a través de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer.

Las medidas cristalográficas del Fe_2TiS_4 evidencian la presencia de una estructura monoclinica del tipo Cr_3S_4 , con parámetros de red $\mathbf{a}=5,965\text{Å}$, $\mathbf{b}=3,423\text{Å}$, $\mathbf{c}=11,255\text{Å}$, $\beta=91,48^\circ$.

A través de la Espectroscopía Mössbauer se obtuvieron los siguientes resultados:

1. Por primera vez se evidencia la existencia de dos sitios cristalográficos independientes del Hierro en la estructura. Estos dos sitios fueron postulados por refinación de Rayos X de un cristal simple.
2. Por primera vez se determina la Temperatura de Debye para cada sitio cristalográfico del Hierro con valores de 250K y 550K. El primer valor corresponde al sitio en la capa denominada *capa con vacancias* y el segundo corresponde al sitio en la capa denominada *capa metálica*.
3. La evolución del campo magnético con la temperatura no sigue el modelo del magnetismo localizado a través de la función de Brillouin.
4. La temperatura de transición magnética con el valor de 290K.

ÍNDICE

CONTENIDO

CAPÍTULO 1.	1
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2.	7
PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS.....	7
2.1 DIAMAGNETISMO:	11
2.2 PARAMAGNETISMO:	12
2.3 FERROMAGNETISMO:	14
2.4 FERRIMAGNETISMO Y ANTIFERROMAGNETISMO	19
CAPÍTULO 3.	21
ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER.	21
3.1 INTERACCIÓN MONOPOLAR ELÉCTRICA:	26
3.1.1 DESPLAZAMIENTO ISOMÉRICO:	26
3.1.2 DESPLAZAMIENTO DOPPLER DE SEGUNDO ORDEN:	29
3.2 INTERACCIÓN CUADRUPOLOAR ELÉCTRICA:	31
3.3 INTERACCIÓN DIPOLAR MAGNÉTICA:	35
3.4 INTERACCIÓN DIPOLAR MAGNÉTICA Y CUADRUPOLOAR ELÉCTRICA COMBINADA:	37
CAPITULO 4	39
PARTE EXPERIMENTAL	39
4.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:	39
4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).	43
4.3 ESPECTROSCOPÍA MÖSSBAUER	43

CAPÍTULO 5	49
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	49
5.1 Estructura cristalográfica del Sulfuro Mixto Fe_2TiS_4 bajo el estudio de Difracción de Rayos X.	49
5.2 Análisis por Espectroscopia Mössbauer del Sulfuro Mixto Fe_2TiS_4 a diferentes temperaturas.	52
5.2.1 Temperaturas de Debye para los dos sitios cristalográficos del Fe en la aleación Fe_2TiS_4	58
5.2.2 Determinación de la Temperatura de Transición de fase ordenada magnéticamente a fase paramagnética.....	60
5.2.3 Evolución de los Campos Hiperfinos en Función de la temperatura.	61
CAPÍTULO 6	66
CONCLUSIONES.....	66
APENDICE A.....	67
APENDICE B.....	70
ANEXOS	76
Referencias consultadas	80

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

Estudios recientes (Embaid, 2008) sobre Sulfuros de la clase $(\text{Fe,V})_3\text{S}_4$ con estructura monoclinica, han demostrado la presencia de antiferromagnetismo itinerante en Ondas de Densidad de Espín (ODE).

Estos resultados abren caminos para el estudio de Sulfuros isoestructurales con $(\text{Fe,V})_3\text{S}_4$, como es el caso de $(\text{Fe,Ti})_3\text{S}_4$ con el objetivo dilucidar el tipo de magnetismo que presenta.

El compuesto Fe_2TiS_4 pertenece a la familia de los Sulfuros mixtos de Hierro y Titanio de la forma estequiométrica $(\text{Fe,Ti})_3\text{S}_4$. En el estudio particular de la aleación Fe_2TiS_4 , se ha encontrado que la literatura referente a la síntesis, caracterización magnética y cristalográfica de este Sulfuro es muy escasa y poco concluyente.

Para el compuesto Fe_2TiS_4 se han localizado dos trabajos previos. Del primero (Nakajima, Horiuchi, & Morimoto, 1972), sólo se ha encontrado un resumen de la mencionada cita del acta del Congreso donde fue presentado.

Extrayendo la poca información que contiene el resumen (Nakajima, et als, 1972), se conoce por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) la estructura del Fe_2TiS_4 , siendo del tipo Cr_3S_4 (monoclinico), con los siguientes parámetros de red: $\vec{a}=5,979\text{Å}$, $\vec{b}=3,432\text{Å}$, $\vec{c}=11,161\text{Å}$, $\beta=91,7^\circ$ y estando distribuidos los átomos de Fe y Ti de la siguiente manera (*Ver Figura 1-1*):

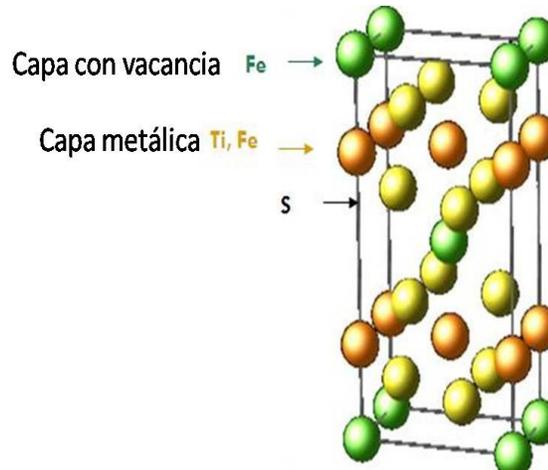


Figura 1-1 Estructura cristalográfica del compuesto Fe_2TiS_4

Una capa que contiene mitad de átomos Fe y mitad de átomos de Ti, y que se ha denominado como **capa metálica**, alternada con capas que contienen solo átomos de Fe y vacancias ordenadas y que se ha denominado **capa con vacancia**.

Los metales están en coordinación octaédrica con el azufre.

El segundo y último trabajo (Muranaka, 1973c), señala los siguientes resultados: una temperatura de transición magnética a 285K, una estructura monoclinica de parámetros de red $a=5,98\text{Å}$, $b=3,43\text{Å}$, $c=11,16\text{Å}$, $\beta=91,7^\circ$, resultado que concuerdan con el trabajo previo (Nakajima, et als, 1972) y de donde se acepto la distribución de átomos que allí se presenta, pero contradictoriamente por Espectroscopia Mössbauer no se reportaron los dos sitios del Hierro independientemente (Ver Tabla 1-1), a pesar de que el Espectro a temperatura de 291 K (Ver Figura 1-2.) muestra una asimetría en el doblete, que es indicativo de la presencia de los dos sitios planteados para el Hierro.

Tabla 1-1 Parámetros hiperfinos de los espectros Mössbauer del Fe_2TiS_4 a 291K y a 80K. (Muranaka, 1973c)

Parámetros Hiperfinos	291K	80K
Desplazamiento Isómerico (DI) ¹	0,63 mm/seg	0,67mm/seg
Desdoblamiento cuadrupolar (Qs)	0,52 mm/seg	0,58 mm/seg
Ancho de línea a media altura (Γ)	0,50 mm/seg	0,50 mm/seg
Promedio del campo magnético Hiperfino ((H))	---	198 KOe

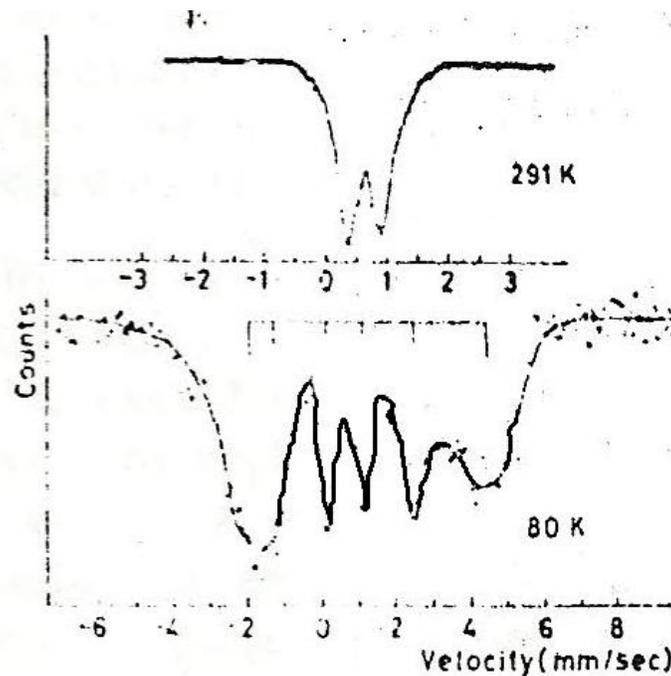


Figura 1-2 Espectros Mössbauer del Fe_2TiS_4 a 291K y 80K (Muranaka, 1973c).

¹ Respecto al Hierro metálico.

En vista de la poca información existente sobre el compuesto Fe_2TiS_4 , se amplió el estudio considerando el hecho de que este compuesto pertenece a la familia $(\text{Fe,Ti})_3\text{S}_4$, encontrando la siguiente situación:

Sobre estos sulfuros, las publicaciones encontradas radican en el caso particular FeTi_2S_4 .

El compuesto FeTi_2S_4 presenta igualmente una estructura monoclinica del tipo Cr_3S_4 , según varios autores (Nakajima, et als, 1972), (Muranaka, 1973a), (Muranaka, 1973b) (Bello, 2009).

En el estudio más reciente sobre el sulfuro FeTi_2S_4 (Bello, 2009), se logró sintetizar una fase cristalográfica, donde los átomos de Fe se encuentran alojados en la **capa con vacancia** y en la **capa metálica** solo se encuentra átomos de Ti, a diferencia de la estructura Fe_2TiS_4 (Ver Figura 1-1) donde esta última capa se compone de 50% átomos de Fe y 50% átomos de Ti.

Los parámetros de red para FeTi_2S_4 reportados en este trabajo (Bello, 2009) fueron:

$$\vec{a} = 5,937\text{Å}, \vec{b} = 3,410\text{Å}, \vec{c} = 11,504\text{Å}, \quad \beta = 90,138^\circ$$

Por espectroscopía Mössbauer, la existencia de un doblete paramagnético simétrico a temperatura ambiente es un indicador inequívoco de que los átomos de Fe ocupan un solo sitio cristalográfico.

Los parámetros Hiperfinos resultantes para ese espectro fueron (Ver Tabla 1-2):

Tabla 1-2 Parámetros Hiperfinos del FeTi_2S_4 a Temperatura 300K. (Bello, 2009)

	D_i (mm/seg) ²	Q_s (mm/seg)	Γ (mm/seg)
Espectro único	0,78	0,50	0,12±0,02

² Todos los resultados son reportados con respecto al Fe metálico.

Espectros Mössbauer a más bajas temperaturas reflejan un orden magnético no localizado, posiblemente magnetismo de electrones itinerantes, y los ajustes solo fueron posibles mediante el uso de Distribuciones de Campos Hiperfinos (DHC). El valor promedio del Campo Hiperfino (CH) para cada temperatura (Ver *Figura 1-3*) es indicativo de que no se está en presencia del típico magnetismo de momentos localizados (puntos negros en contraste con la magnetización a través de la Función de Brillouin para los distintos espines de Fe), además que típicamente los espectros con campos magnéticos localizados son del orden de 300KG para sulfuros y 400-500KG para óxidos y aquí no supera los 150KG. Finalmente en este trabajo se reporta una temperatura de transición magnética alrededor de $145,5 \pm 1,5K$ y una temperatura de Debye de 250K.

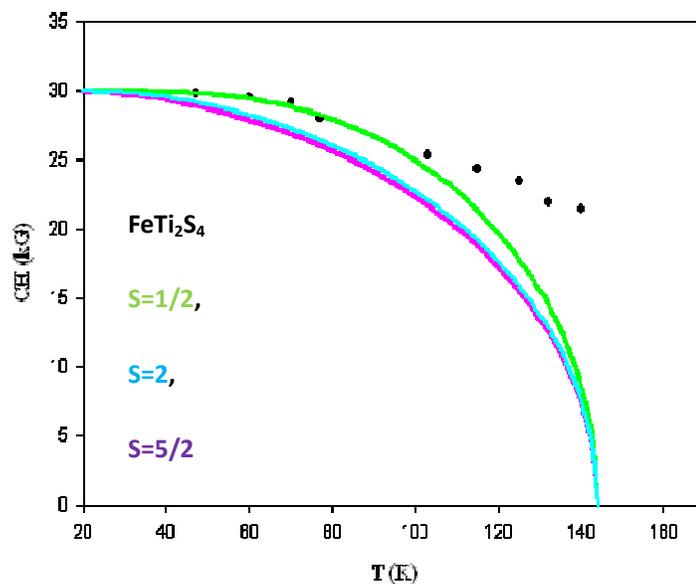


Figura 1-3 Variación del Campo Hiperfino Medio con Respecto a la Temperatura (puntos) y la Magnetización según la Función de Brillouin (líneas continuas) para los distintos espines del Fe. (Bello, 2009).

Como se ha visto, el estudio en cuanto a las propiedades magnéticas y cristalográficas sobre la familia $(Fe,Ti)_3S_4$ está incompleto. Sobre el caso particular Fe_2TiS_4 solo se predice que existen dos sitios cristalográficos para

Fe. Además no hay evidencia de un estudio completo que conjugue la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) con la Espectroscopía Mössbauer para caracterizar tanto cristalográficamente como magnéticamente a este sulfuro. Por esta razón, se ha planteado en primer lugar la síntesis del compuesto, en segundo lugar la verificación de la estructura cristalográfica obtenida por DRX, en tercer lugar la verificación por Espectroscopía Mössbauer a temperatura ambiente de la existencia de los dos sitios cristalográficos del Fe, en cuarto lugar, un estudio detallado de la evolución magnética de la muestra con la temperatura a través de los ajustes de los espectros Mössbauer y finalmente, la determinación de la temperatura de transición magnética y la temperatura de Debye para cada uno de los sitios ocupados por el Fe.

El presente trabajo está elaborado con el siguiente cronograma:

Capítulo 1: La presente introducción.

Capítulo 2: Aspectos del magnetismo en los sólidos.

Capítulo 3: Nociones sobre Espectroscopía Mössbauer.

Capítulo 4: Parte Experimental.

Capítulo 5: Resultados y discusiones.

La referencia se mencionará en orden alfabético de los autores para facilitar la búsqueda.

CAPÍTULO 2.

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS SÓLIDOS.

Es un hecho conocido que la materia al ser sometida a un campo magnético externo sufre un proceso de imanación, que depende de la interacción entre los momentos magnéticos de sus átomos constituyentes con el campo aplicado.

A nivel atómico, hay dos posibles orígenes del magnetismo que lleva a la magnetización del material. Uno de ellos, es el movimiento orbital de los electrones que cuánticamente está caracterizado por el número cuántico de momento angular orbital L y el otro es el espín de los electrones, que está caracterizado por el número cuántico de momento angular de espín S .

Las contribuciones de ambos orígenes, se conjuga en la llamada interacción espín-órbita, caracterizada por el número cuántico de momento angular total J (Ver APENDICE A).

A escala macroscópica, existe una cantidad utilizada como indicador del magnetismo en la materia, y es la llamada susceptibilidad magnética (χ), definida como (Kittel, 1996):

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2.1)$$

para una temperatura dada, donde M es el momento magnético del material por unidad de volumen y H el campo magnético externo aplicado.

La magnetización por unidad de volumen (M) en la dirección del campo (H) puede ser calculada por principios elementales de la mecánica estadística. Para ello, es necesario introducir la cantidad llamada momento dipolar magnético atómico (μ).

Los momentos magnéticos permanentes de los átomos ($\vec{\mu}$) puede tener las diferentes componentes $m_j g \mu_B$ en la dirección del campo aplicado H, donde m_j puede tomar los valores $-J, -J+1, \dots, J-1, J$ y g es el llamado factor g o factor de desdoblamiento espectroscópico. Los correspondientes niveles de energía asociados a la interacción del momento dipolar magnético atómico μ con el campo magnético H están dados por la siguiente relación (Kittel, 1996):

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = m_j g \mu_B H \quad (2.1)$$

La mayoría de las propiedades magnéticas de los diferentes tipos de materiales dependen de cómo se ocupen estos niveles de energía bajo ciertas circunstancias experimentales.

Cuando las temperaturas son muy bajas (cerca al cero absoluto), la situación es relativamente simple, porque los N átomos del material solo ocupan el nivel más bajo de energía. En este caso, el momento magnético del sistema será (Buschow & De Boer, 2004):

$$\mu = -N g m_j \mu_B = N g J \mu_B \quad (2.2)$$

Sin embargo fuera de este rango, los niveles más altos de energía pueden ser ocupados. Esta posibilidad depende de la temperatura, pero también de la separación de los niveles entre el estado base y los estados excitados, es decir, del campo aplicado.

Las poblaciones relativas de los niveles a una temperatura T y un campo aplicado H dado pueden ser determinadas suponiendo una distribución de Boltzmann para la probabilidad P_i de encontrar un átomo en un estado con energía E_i dada por (Buschow, et al, 2004):

$$P_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (2.3)$$

La magnetización M del sistema puede ser encontrada a través del promedio estadístico $\langle \mu \rangle$ del momento magnético en la dirección del campo aplicado. Este promedio es obtenido por los pesos de los momentos magnéticos μ de cada estado por la probabilidad de que este sea ocupado y luego la suma sobre todos estos estados permitidos (Buschow, et al, 2004):

$$M = N \langle \mu \rangle = N \frac{\sum_{m=-J}^J -gm_J \mu_B e^{-\frac{-gm_J \mu_B H}{kT}}}{\sum_{m=-J}^J e^{-\frac{-gm_J \mu_B H}{kT}}} \quad (2.4)$$

Siendo N el número de átomos por unidad de volumen. Sustituyendo $x = \frac{-g\mu_B H}{kT}$ en la ecuación (2.4) y usando la relación $d \ln(x) = x^{-1} dx$ y $d e^{mx} = m e^{mx} dx$, se convierte en

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \sum_{m=-J}^J e^{mx} \right) \quad (2.5)$$

Utilizando la expresión estándar de la suma de una serie geométrica, se encuentra que

$$\sum_{m=-J}^J e^{mx} = e^{-Jx} (1 + e^x + e^{2x} + \dots + e^{2Jx}) = e^{-Jx} \frac{e^{(2J+1)x}}{e^x - 1} \quad (2.6)$$

Sustituyendo este resultado en la ecuación (2.5) conlleva a

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+1)x} - e^{-Jx}}{e^x - 1} \right) \quad (2.7)$$

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{e^{(J+\frac{1}{2})x} - e^{-(J+\frac{1}{2})x}}{e^{\frac{1}{2}x} - e^{-\frac{1}{2}x}} \right) \quad (2.8)$$

Usando la función $\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$, la magnetización se escribe así:

$$M = Ng\mu_B \frac{d}{dx} \left(\ln \frac{\sinh \left(J + \frac{1}{2} \right) x}{\sinh \left(\frac{1}{2} x \right)} \right) \quad (2.9)$$

Después de derivar, finalmente la magnetización se puede escribir así:

$$M = Ng\mu_B J B_J(y) \quad (2.10)$$

Con

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \frac{(2J+1)}{2J} y - \frac{1}{2J} \coth \frac{y}{2J} \quad (2.11)$$

siendo

$$y = \frac{Jg\mu_B H}{kT} \quad (2.12)$$

La ecuación (2.11) es la conocida Función de Brillouin y que será de utilidad para resultados posteriores, así como la magnetización para determinar los diferentes tipos de magnetismo en la materia.

Los materiales según la evolución de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura se clasifican en:

1. Diamagnéticos.
2. Paramagnéticos.
3. Ferromagnéticos.
4. Antiferromagnéticos.
5. Ferrimagnéticos.

2.1 DIAMAGNETISMO:

El diamagnetismo es producto de la tendencia natural que tienen los momentos angulares atómicos a oponerse al cambio del campo magnético aplicado. Clásicamente es una consecuencia de la ley de Lenz, declarando que si el flujo magnético producido por un lazo cerrado de corriente se cambia por la aplicación de un campo magnético, se induce una corriente en una dirección tal que el campo magnético correspondiente se opone al campo aplicado. El momento magnético asociado a esa corriente inducida es un momento diamagnético.

De lo anterior se desprende, que la susceptibilidad magnética es negativa. Una característica importante es que siempre está presente en la materia, pero por lo general es apantallado por otros tipos de magnetismo, tales como el paramagnetismo y ferromagnético. Los únicos materiales donde el diamagnetismo no es apantallado, son los que tienen configuraciones electrónicas de momentos magnéticos nulos, es decir, que todos sus electrones están apareados.

Dado al origen físico de este tipo magnético lo hace independiente de la temperatura. La evolución de la magnetización con respecto al campo aplicado se presenta en la siguiente figura (Ver *Figura 2-1*), donde al aumentar el campo (H) la magnetización se hace más negativa, pero a pesar de ello, es un efecto muy débil, por lo general del orden de -10^{-6} a -10^{-5} cm³/mol (Kittel, 1996).

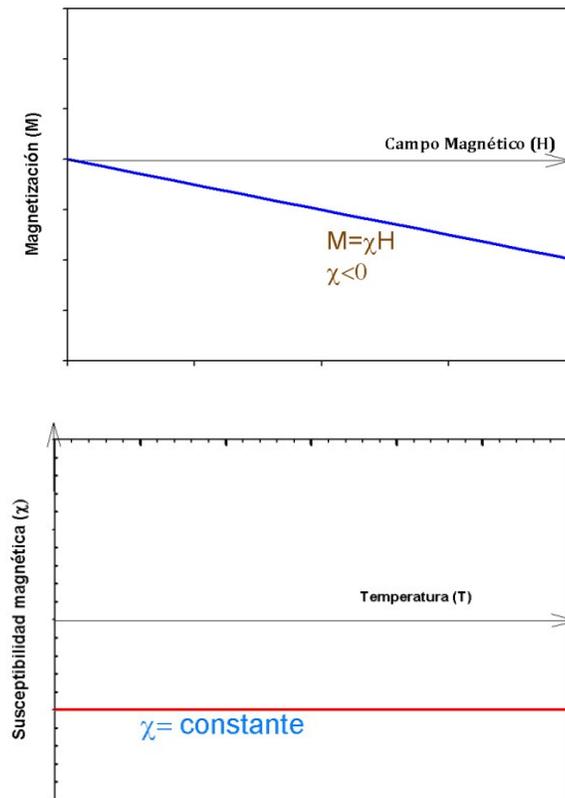


Figura 2-1 Curvas características para materiales diamagnéticos.

Arriba:- Magnetización (M) vs. Campo magnético aplicado (H).

Abajo:- Susceptibilidad magnética (χ) vs Temperatura (T).

2.2 PARAMAGNETISMO:

Los materiales paramagnéticos son aquellos que están constituidos por átomos que tienen momentos magnéticos permanentes. Si estos momentos magnéticos no interactúan entre sí, estarán orientados aleatoriamente, pero al aplicar un campo magnético externo H los momentos tratan de alinearse en la dirección del campo.

El paramagnetismo sólo se dará en sólidos formados por átomos con capas incompletas, debido a que solo estas capas pueden tener electrones no apareados y tendrán un momento magnético no nulo.

El orden de magnitud del momento angular magnético ($\mu = m_j g \mu_B$) es del orden del magnetón de Bohr, es decir, 10^{-20} erg/Oe. A temperatura ambiente la cantidad kT es del orden de $\approx 5 \times 10^{-14}$ erg, considerando además que los campos normalmente producidos en los laboratorios son del orden $\approx 10^4$ Oe, se tiene que $m_j g \mu_B H / kT \ll 1$. Bajo estas circunstancias la ecuación (2.4) se puede escribir así (Morrish, 2001):

$$M = Ng\mu_B \frac{\sum_{-J}^J m_j \left(1 + \frac{m_j g \mu_B H}{kT}\right)}{\sum_{-J}^J \left(1 + \frac{m_j g \mu_B H}{kT}\right)} \quad (2.13)$$

Los términos del tipo $\sum_{-J}^J m_j$ son iguales a cero, $\sum_{-J}^J 1 = 2J + 1$ y

$$\sum_{-J}^J m_j^2 = \frac{J(J+1)(2J+1)}{3}$$

La ecuación (2.13) queda simplificada de esta forma

$$M = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2 H}{3kT} \quad (2.14)$$

Y la susceptibilidad magnética queda

$$\chi = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2}{3kT} \quad (2.15)$$

La ley de Curie se obtiene igualando $C = \frac{Ng^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k}$, llamada constante de Curie, para reescribir la ecuación (2.15) quedando finalmente:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.16)$$

La dependencia de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y la Magnetización en función del campo se muestra a continuación (Ver Figura 2-2):

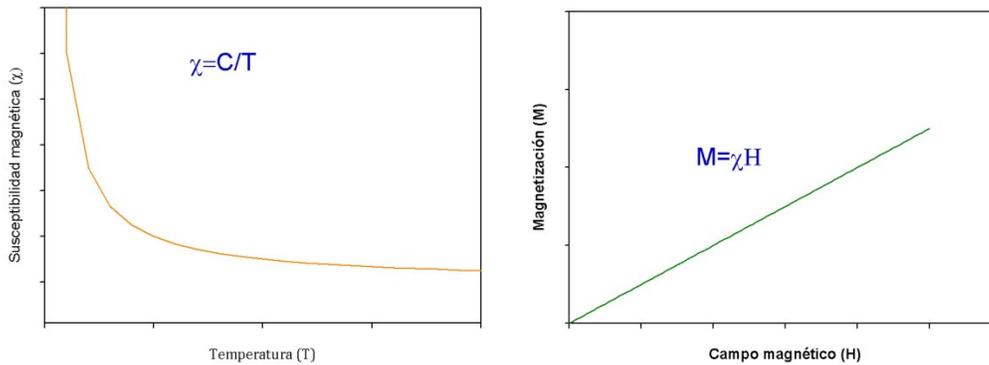


Figura 2-2 Curvas características para materiales Paramagnéticos.
Izquierda.-Susceptibilidad magnética (χ) vs Temperatura (T). *Derecha.*-
Magnetización (M) vs. Campo magnético aplicado (H).

2.3 FERROMAGNETISMO:

Los materiales ferromagnéticos presentan un momento dipolar magnético espontáneo en ausencia del campo magnético aplicado. Este comportamiento es observado por debajo de una temperatura crítica, llamada temperatura de Curie T_C . Por encima de la temperatura de Curie, el material se comporta paramagnéticamente, esto es debido a que la agitación térmica destruye el orden magnético.

Para entender este comportamiento, se puede considerar un material paramagnético de N iones de espín S donde aceptamos el siguiente postulado: para que un material sea ferromagnético, es decir, presente un momento dipolar magnético en ausencia de campo, ha de existir una interacción interna que tienda a alinear paralelamente los momentos magnéticos. Esta interacción se denomina campo de canje o campo de Weiss B_w . El movimiento térmico es contrario a la tendencia alineadora del campo de Weiss y por ello a

temperaturas elevadas se destruye el ordenamiento de los espines y desaparece el ferromagnetismo.

Bajo el postulado anterior, se puede considerar la modificación de la ley de Curie dada por la Ecuación (2.16) tomando en cuenta la interacción entre los iones magnéticos. Si esta interacción, o que es lo mismo, el campo de Weiss B_w es proporcional a la magnetización, donde la constante de proporcionalidad es N_w , la ecuación (2.14) de la magnetización puede ser escrita como (Morrish, 2001):

$$M = \frac{C(H + N_w M)}{T} \quad (2.17)$$

Siendo $H+N_w M$ el campo total, el primer término es el campo externo aplicado y el segundo término el campo de Weiss. Luego, reescribiendo la ecuación (2.17) se obtiene la magnetización como:

$$M = \frac{CH}{T - CN_w} = \frac{CH}{T - T_c} \quad (2.18)$$

Y la susceptibilidad magnética χ como:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}, T > T_c \quad (2.19)$$

La ecuación (2.19) es la llamada Ley de Curie- Weiss y T_c la temperatura de Curie.

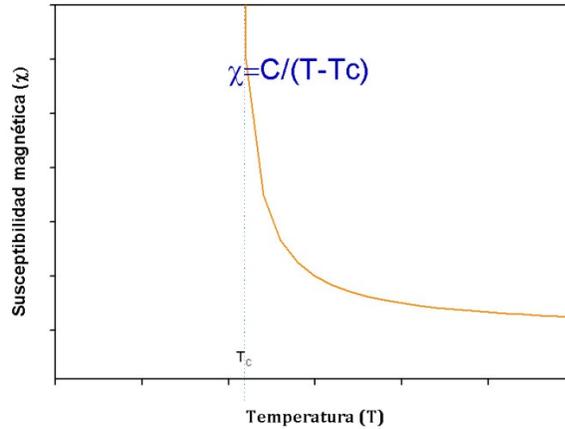


Figura 2-3 Susceptibilidad de un material ferromagnético

Para la región de magnetización espontánea, se puede partir del caso más general, asumiendo que los átomos del sólido tienen un momento angular representado por el número cuántico J. Haciendo uso de las ecuaciones (2.10) y (2.11) para la magnetización M y la función de Brillouin $B_J(y)$ y agregando a la ecuación (2.12) el término proveniente del campo de Weiss, tenemos (Morrish, 2001):

$$y = \frac{Jg\mu_B}{kT} (H + N_w M) \quad (2.20)$$

Donde al hablar de magnetización espontánea, $H=0$ y reescribiendo las ecuaciones (2.10) y (2.20) se obtienen las siguientes relaciones:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = B_J(y) \quad (2.21)$$

$$y = \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{kT}{NN_w g^2 \mu_B^2 J^2} y \quad (2.22)$$

Donde

$$M(0) = Ng\mu_B J \quad (2.23)$$

Estas relaciones (ecuaciones (2.21) y (2.22)) son de utilidad para hallar la magnetización espontánea por medio de la intersección de las dos gráficas, tal como se muestra a continuación (ver Figura 2.4)

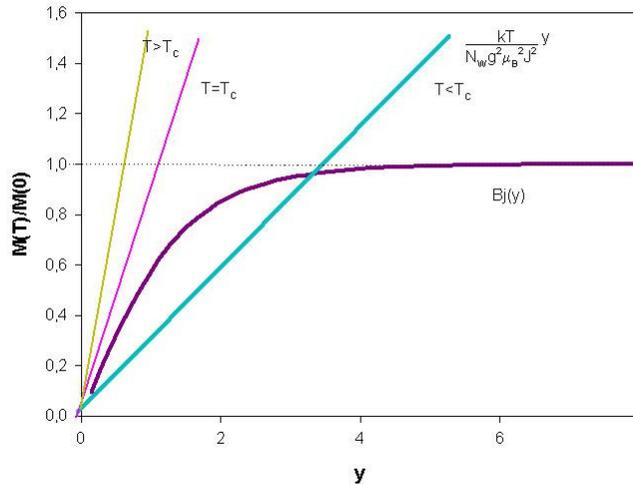


Figura 2-4 Método gráfico para la determinación de la magnetización espontánea a temperatura (T)

La ecuación (2.11) se puede reescribir de otra manera más práctica, si se considera $y \ll 1$ la función de Brillouin se aproxima a:

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y - \frac{J+1}{3J} \frac{2J^2 + 2J + 1}{30J^2} y^3, \quad (y \ll 1) \quad (2.24)$$

Cuando $y \rightarrow 0$, la función de Brillouin se aproxima a una recta de pendiente $(J+1)/3J$, es decir, al primer término de la ecuación (2.24). Luego al igualar esta pendiente a la pendiente de la ecuación (2.22) para $T = T_c$ se obtiene la relación entre T_c y N_w :

$$T_c = \frac{N g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k} N_w \quad (2.25)$$

Empleando la ecuación (2.25) en la ecuación (2.22) se obtiene:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{J+1}{3J} \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \quad (2.26)$$

El valor de $\frac{M(T)}{M(0)}$ como función de $\frac{T}{T_C}$ para los diferentes J, se utiliza en la práctica para determinar el momento angular cuántico J de las muestras de estudio, como se verá más adelante en el análisis de resultados de este trabajo.

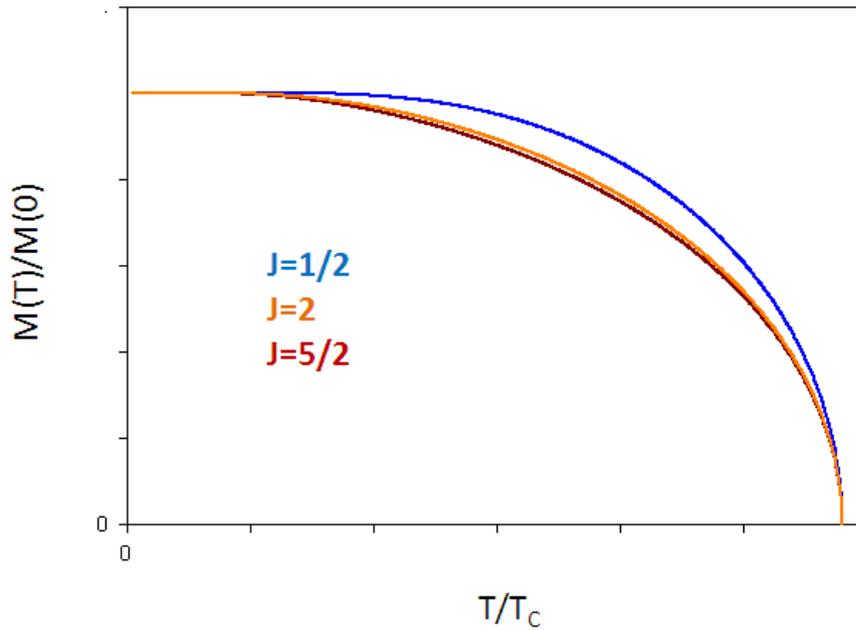


Figura 2-5 Magnetización espontánea vs. Temperatura para distintos estados del Hierro

2.4 FERRIMAGNETISMO Y ANTIFERROMAGNETISMO

La magnetización de un ferrimagneto y antiferromagneto se deriva de manera muy similar a la de los materiales ferromagnéticos, donde se ha supuesto la existencia de un campo magnético B_w producto de las interacciones entre iones magnéticos. Para la deducción de la susceptibilidad se considera la existencia de dos subredes magnéticas A y B, a las cuales le corresponden en analogía con la ecuación (2.17) las siguientes relaciones (Kittel, 1996):

$$M_A = \frac{C_A(H - \mu M_B)}{T} \quad (2.27) \quad \text{y} \quad M_B = \frac{C_B(H - \mu M_A)}{T} \quad (2.28)$$

Donde M_A , M_B , C_A y C_B son las magnetizaciones y las constantes de Curie para las subredes A y B respectivamente y μ la permeabilidad magnética del medio. Utilizando las soluciones de las magnetizaciones espontáneas para las ecuaciones (2.27) y (2.28), es decir, cuando $H=0$, se obtiene luego la expresión para la susceptibilidad χ (Kittel, 1996):

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{H} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\mu C_A C_B}{T^2 - T_C^2}, \quad T > T_C \quad (2.29)$$

Con $T_C = \mu(C_A C_B)^{1/2}$.

Este caso general pertenece a los materiales ferrimagnéticos. Un caso particular de la ecuación (2.29) corresponde a dos subredes que tienen igual imanación de saturación, en otras palabras, $A=B$. En este último caso, la ecuación (2.29) se convierte en (Kittel, 1996):

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N}, \quad T > T_N \quad (2.30)$$

Siendo $T_N = \mu C$ y es conocida como la temperatura de Néel. Experimentalmente, se ha observado una dependencia con la temperatura de la forma (Kittel, 1996):

$$\chi = \frac{2C}{T+\theta}, T > T_N \quad (2.31)$$

La ecuación (2.31) pertenece a los llamados materiales antiferromagnéticos.

En materiales antiferromagnéticos los espines de iones magnéticos iguales se disponen antiparalelamente resultando un momento magnético nulo por debajo de una temperatura crítica, llamada temperatura de Néel T_N . A medida que aumenta la temperatura la susceptibilidad aumenta alcanzando un máximo finito en $T = T_N$ y por encima de esa temperatura se comporta paramagnéticamente, tal como se muestra en la figura (Ver Figura 2.6) donde se aprecia la discontinuidad.

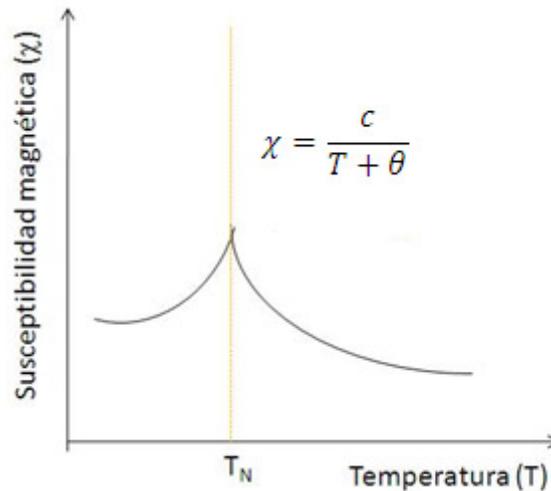


Figura 2-6 Susceptibilidad magnética de antiferromagneto.

CAPÍTULO 3.

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.

Efecto Mössbauer consiste en la absorción resonante de un rayo gamma por un núcleo atómico. Para que esta absorción sea efectiva es necesario esencialmente dos condiciones, la primera de ellas, es que tanto la fuente emisora de rayos gamma como el receptor, llamado núcleo Mössbauer, sea de la misma especie isotópica. La segunda condición es que el núcleo tanto en la emisión o en la absorción del rayo gamma no retroceda.

Para entender el retroceso del núcleo atómico y su implicación en la destrucción del efecto Mössbauer, supongamos en primera instancia el caso de un átomo libre cuyo núcleo de masa M emite un rayo γ de energía igual a:

$$E_o = E_e - E_b \quad (3.1)$$

Donde E_e es la energía en el estado excitado y E_b es la energía en el estado base. Por conservación del momento y de la energía, antes y después de la emisión, tenemos que el núcleo adquiere una velocidad (\vec{v}) en dirección opuesta a la del rayo γ , que se traduce a una energía cinética igual a:

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 \quad (3.2)$$

Y un momento igual a:

$$P_{\text{núcleo}} = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (3.3)$$

Donde $E_\gamma = E_0 - E_R$. Considerando la gran masa del núcleo, podemos utilizar la expresión no relativista para la energía de retroceso, quedando de esta forma (Gütlich, et als, 1978):

$$E_R = \frac{p_{\text{núcleo}}^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (3.4)$$

El retroceso toma parte de la energía de la radiación, que en el caso de los átomos libres, produce un corrimiento en la línea de emisión (y de absorción), que generalmente es mayor que el ancho natural de línea correspondiente a la transición nuclear y que hace que se pierda “la sintonía” del proceso resonante. Para el caso del núcleo ^{57}Fe , $E_0 = E_e - E_b = 14,4\text{KeV}$ y $E_R = 1,95 \times 10^{-3} \text{ eV}$ (Gütlich, et als, 1978), aunque este valor último es pequeño comparado con el primero, es de ~ 6 órdenes de magnitud más grande que el ancho natural de la línea de transición ($\Gamma_{\text{Fe}} = 4,55 \times 10^{-9} \text{ eV}$) (Gütlich, et als, 1978).

En el caso particular $E_R \ll E_0$, la energía del rayo $E_\gamma \approx E_0$ y

$$E_R \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (3.5)$$

La figura que se presenta a continuación (Ver Figura 3-1) muestra el corrimiento entre la línea de emisión y de absorción debido a la energía de retroceso de los núcleos.

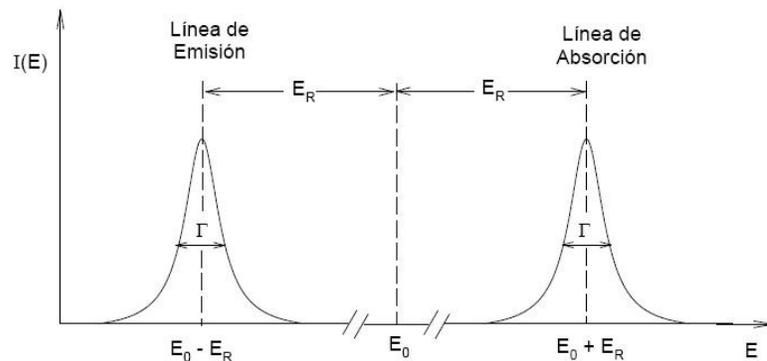


Figura 3-1 Corrimiento de las líneas de emisión y absorción debido al retroceso del núcleo. (Gütlich, Link, & Trautwein, 1978)

Como vemos la línea de emisión no se encuentra en la posición E_o , sino en la posición $E_o - E_R$, lo que implica que el núcleo del átomo absorbente requiera una energía igual $E_o + E_R$, para excitarse. La separación entre las líneas de emisión y absorción es del orden de $2E_R \approx 10^6\Gamma$, es decir, las líneas están separadas un millón de veces el ancho natural de línea, lo que implica que el proceso resonante no se puede lograr en átomos libres, como inicialmente se supuso en la explicación.

El efecto Mössbauer se explica bajo la consideración que los átomos absorbentes o emisor no están libres sino que forman parte de una red cristalina y fue justamente Rudolf Mössbauer en 1958, quién por primera vez hizo esta consideración y logró este efecto y que ahora lleva su nombre.

Bajo la consideración anterior, la pérdida de energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino. En ese sentido, el momento de retroceso en lugar de ser transferido a un solo núcleo, como en el caso de átomos libres, es más bien transferido a todo el cristal puesto que los núcleos están más o menos rígidamente ligados a la red y el intercambio de energía con la red se da en múltiplos de cuantos de energía asociado a los fonones.

Existe una cantidad, llamada factor f que denota la fracción de transiciones nucleares que ocurren sin retroceso. La dependencia del factor f con respecto a la temperatura, la energía de retroceso y la Temperatura de Debye (θ_D) (que es tratada como un indicador indirecto del grado de fuerza de ligadura entre el átomo Mössbauer y la red cristalina) está dada por la siguiente expresión (Gütlich, et als, 1978):

$$f = e^{-\frac{6E_R}{K_B\theta_D} \left(\frac{1}{4} + \frac{T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{\mu d\mu}{e^\mu - 1} \right)} \quad (3.6)$$

Donde $E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$ y la temperatura de Debye definida en la siguiente relación $\hbar\omega_{m\acute{a}x} = K_B \theta_D$, siendo $\omega_{m\acute{a}x}$ la frecuencia máxima de los estados de oscilación y K_B la constante de Boltzmann.

El factor f , tiene las siguientes características importantes:

- i. f crece al decrecer la energía de retroceso ó la energía del rayo γ .
- ii. f crece al decrecer la temperatura.
- iii. f crece al crecer la temperatura de Debye θ_D .

El factor f para el isótopo de ^{57}Fe , en la transición de 14,4 KeV es cercano la unidad ($\approx 0,91$) a temperatura ambiente (300K) y se mantiene notorio hasta inclusive a altas temperaturas, a diferencia de los otros isótopos Mössbauer donde el factor f es muy bajo y en un corto rango de temperatura, además sumando el hecho de la abundancia del hierro comparado con otros elementos lo han constituido el isótopo Mössbauer más popular, cuyo precursor es el ^{57}Co , el cual decae por captura electrónica al nivel de 136,4 KeV ($I_e=5/2$) del ^{57}Fe , que a su vez puebla el primer estado excitado ($I_e=3/2$), que luego termina de decaer al estado base ($I_e=1/2$) emitiendo un fotón de 14,4 KeV y que es la línea utilizada en la espectroscopía Mössbauer (ver Figura 3.2).

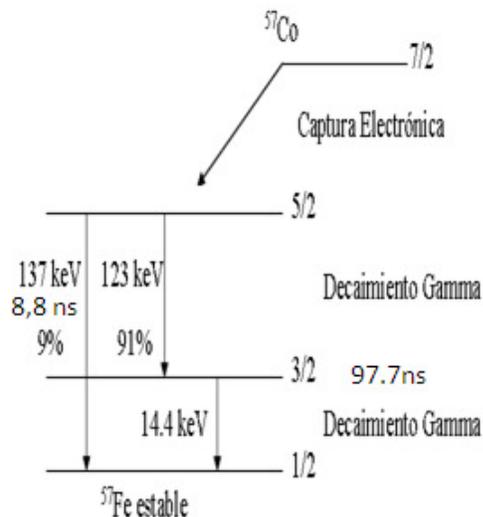


Figura3-2 Decaimiento de la fuente radioactiva ^{57}Co en ^{57}Fe .

Uno de los aspectos experimentales más importantes es la matriz receptora de los núcleos emisores (la fuente), ya que debe tener una fracción Mössbauer grande y una sola línea de emisión, o lo que es lo mismo, que la línea no se desdoble por las interacciones Hiperfinas.

Cuando se logra la condición anterior, se evidencia que el núcleo absorbente Mössbauer (muestras que contiene Fe y que son el objeto de estudio) a pesar de tener la energía necesaria para absorber la radiación no lo hace justamente a ese valor, sino a valores muy cercanos (con una resolución en el orden de $\sim 10^{12}$), esto es motivado a que el núcleo interactúa con su entorno. La presencia de estos cambios en la absorción, son el tema de estudio de la Espectroscopía Mössbauer.

Las interacciones hiperfinas que puede medir esta técnica básicamente son tres:

1. La interacción monopolar eléctrica o desplazamiento isomérico.
2. La interacción cuadrupolar eléctrica entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear y el gradiente del campo cristalino alrededor del núcleo.
3. La interacción dipolar magnética entre el momento dipolar magnético nuclear con el campo magnético alrededor del núcleo.

El espectrómetro Mössbauer tiene como objeto medir las diferencias de energías entre la fuente y el absorbente, diferencias que ocurren debido a que las interacciones Hiperfinas toman lugar en los núcleos Mössbauer, que en este caso serán los núcleos de Fe de la muestra.

La manera de cómo el espectrómetro logra comparar las diferencias de energías entre la emisión genuina de la fuente (14,4keV) y lo que la muestra requiere para absorber resonantemente es a través del movimiento Doppler de la fuente.

3.1 INTERACCIÓN MONOPOLAR ELÉCTRICA:

3.1.1 DESPLAZAMIENTO ISOMÉRICO:

El corrimiento isomérico es la manifestación de la interacción monopolar eléctrica, que resulta de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y la distribución de cargas electrónicas dentro del núcleo, concretamente, los electrones de la capa s quienes tienen probabilidades de situarse en la región nuclear, puesto que sus funciones de onda no se anulan.

Esta interacción representa una perturbación que se manifiesta como un desplazamiento de los niveles de energía nucleares, que se denotará como δ_E .

Para precisar, el valor de este desplazamiento, podemos partir del modelo clásico de una esfera uniformemente cargada de radio R , que represente el núcleo atómico. Conociendo la diferencia de potencial (ΔV) de esta distribución de cargas (es decir, tanto el interior, como en el exterior del núcleo, o lo que es lo mismo, para $r \leq R$ y $r > R$) y luego integrar en el área nuclear esta diferencia por la densidad de probabilidad electrónica $|\psi(r)|^2$ y por la carga del electrón ($-e$), se habrá determinado el valor δ_E .

Todo lo expuesto en el párrafo anterior, será especificado a continuación.

El potencial electrostático de una carga esférica (recordando que simboliza al núcleo y por consiguiente su carga será Z , el cual es el número atómico) está dado por:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} \right], & r \leq R \\ \frac{Ze}{r}, & r > R \end{cases} \quad (3.7)$$

La diferencia de potencial entre el espacio interior y exterior de la esfera será:

$$\Delta V = \frac{Ze}{R} \left[\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right] \quad (3.8)$$

La diferencia de energía δ_E , estará dada por (Wertheim, 1964):

$$\begin{aligned}\delta_E &= \int_0^{\infty} \rho(\Delta V) 4\pi r^2 dr = \frac{4\pi\rho Ze}{R} \int_0^R \left(\frac{3}{2} - \frac{r^2}{2R^2} - \frac{R}{r} \right) r^2 dr \\ &= -\frac{2\pi}{5} Ze\rho R^2 = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 R^2\end{aligned}\quad (3.9)$$

Donde ρ es la densidad de carga electrónica, que no es más que $-e|\psi(r)|^2$ y que además se ha supuesto que es uniforme en la región nuclear y tiene el valor que tiene en el origen ($r=0$).

El corrimiento isomérico δ_E depende del radio nuclear, teniendo éste diferente valor para cada estado de energía del núcleo. Otro factor a considerar es que el desplazamiento δ_E está presente tanto en la fuente Mössbauer como en el absorbente, es por ello que se tiene que calcular la diferencia entre los estados excitados y base en ambos casos por separado (fuente y absorbente) y por último la diferencia entre éstos dos, puesto que en espectroscopía Mössbauer solo detecta las diferencias entre la emisión y absorción.

La diferencia entre un estado excitado y el estado base de manera genérica se presenta a continuación (Wertheim, 1964):

$$\delta_{Ee} - \delta_{Eb} = \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_b^2) \quad (3.10)$$

Siendo δ_{Ee} , R_e , el desplazamiento isomérico y radio nuclear del estado excitado y δ_{Eb} , R_b el desplazamiento isomérico y el radio nuclear del estado base.

Entonces la energía efectiva de la fuente será (Wertheim, 1964):

$$E_f = E_0 + \frac{2\pi}{5} Ze^2 |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_b^2) \quad (3.11)$$

Donde el primer término corresponde la transición “genuina” de la fuente y el segundo término corresponde al desplazamiento isomérico. Análogamente se construye la expresión para el absorbente (Wertheim, 1964):

$$E_a = E_0 + \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_b^2) \quad (3.12)$$

Por lo tanto el denominado desplazamiento isomérico medido por espectroscopía Mössbauer será (Wertheim, 1964):

$$\Delta E_{DI} = E_a - E_f = \frac{2\pi}{5} Z e^2 [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2] (R_e^2 - R_b^2) \quad (3.13)$$

En espectroscopía Mössbauer se acostumbra a reportar los parámetros hiperfinos en función de la velocidad Doppler de la fuente que es el parámetro accesible inmediatamente desde el punto de vista experimental. Entonces la ecuación (3.13) se modifica en términos de la velocidad Doppler y se define finalmente DI como el desplazamiento isomérico en unidades de velocidad:

$$Di = \Delta E_{DI} \frac{c}{E_\gamma} \quad (3.14)$$

Para el caso del ^{57}Fe ($E_\gamma=14,4\text{keV}$) se pueden medir diferencias de energía tan pequeñas del orden 10^{-9}eV que corresponden a velocidades Doppler de la fuente de $Di=0,02\text{mm/seg}$. Experimentalmente el Di corresponde a la diferencia del baricentro del espectro con respecto al cero, como se muestra en la siguiente figura (Ver Figura 3-3):

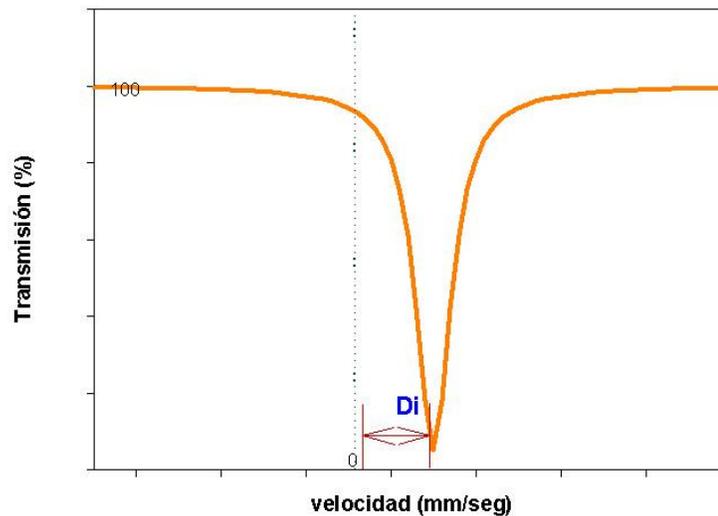


Figura 3-3 Medición del Desplazamiento isomérico (D_i) en un espectro Mössbauer.

El desplazamiento isomérico proporciona información acerca del estado de oxidación, como ejemplo se puede ver el cambio en el estado de oxidación del Fe^{3+} a Fe^{2+} , donde la aceptación de un electrón en la capa d induce un cambio en el Di a través de los electrones 3s. Esto se debe a que por un intervalo de tiempo los electrones 3s están más lejos del núcleo que los electrones 3d y que en ese momento sentirá un apantallamiento por éste último y otros electrones internos, que en este caso, hará que se reduzca el potencial atractivo de Coulomb y en consecuencia un alejamiento de los electrones 3s del núcleo que se refleja como una disminución del Di. En el caso de un cambio de oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} conllevará a un aumento del Di.

3.1.2 DESPLAZAMIENTO DOPPLER DE SEGUNDO ORDEN:

Existe otro factor aparte del desplazamiento isomérico que hace que se desplacen los niveles de energía nucleares y es justamente el que proviene de la velocidad de los núcleos debido al movimiento térmico de los mismos. Esta velocidad es del orden de 10^4 - 10^5 cm/seg.

Considerando un arreglo cristalino tanto para la fuente como para el absorbente donde los átomos se encuentren vibrando según un modelo de oscilador armónico, el valor medio del desplazamiento y de la velocidad son efectivamente cero, pero no lo es así el valor cuadrático medio de la velocidad ($\langle v^2 \rangle$).

En la aproximación $v \ll c$, el desplazamiento Doppler de segundo orden viene dado por (Shenoy & Wagner, 1978):

$$\Delta E_{DSO} = -\frac{1}{2} \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2} E_\gamma \quad (3.15)$$

El correspondiente corrimiento en unidades de velocidad es δ_{DSO} y está dado por la siguiente expresión:

$$\delta_{DSO} = \frac{c}{E_\gamma} \Delta E_{DSO} = -\frac{1}{2} \frac{\langle v^2 \rangle}{c} \quad (3.16)$$

Si suponemos el modelo de Debye, la velocidad cuadrática media ($\langle v^2 \rangle$) es (Chen & Yang, 2007):

$$\langle v^2 \rangle = \frac{9 k_B \theta_D}{8 M} + 3 \frac{k_B T}{M} f\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad (3.17)$$

Siendo

$$f\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = 3 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3.18)$$

Sustituyendo (3.17) y (3.18) en (3.16) obtenemos:

$$\delta_{DSO} = -\frac{9 k_B T}{2 M c} \left[\frac{\theta_D}{8 T} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right] \quad (3.19)$$

donde c es la velocidad de la luz, θ_D es la temperatura de Debye y M la masa del isótopo Mössbauer (^{57}Fe : $M=56,8$ uma).

Finalmente, al medir el desplazamiento isomérico por Espectroscopía Mössbauer tenemos que hay dos contribuciones, una que no tiene dependencia con la temperatura (Di) y otra que si depende fuertemente de está (δ_{DSO}), tal que la suma de estas dos, es el desplazamiento isomérico total.

Una de las aplicaciones de estudiar la evolución del desplazamiento isomérico total, o lo que es lo mismo salvo una constante (Di), el desplazamiento Doppler de segundo orden, es que se puede determinar la temperatura de Debye (θ_D), cantidad que representa una medida de la fuerza de atadura del átomo Mössbauer en ese sitio cristalográfico.

En la siguiente figura (Ver *Figura 3.4*) muestra el desplazamiento isomérico de segundo orden para diferentes temperaturas de Debye.

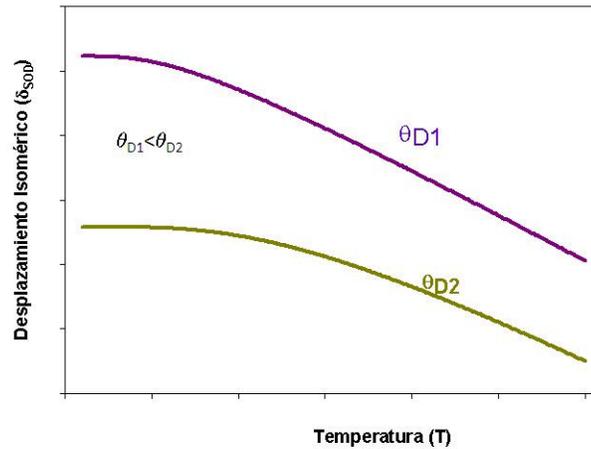


Figura 3-4 Evolución cualitativa del desplazamiento isomérico de Segundo orden para dos temperaturas de Debye diferentes (θ_{D1}, θ_{D2})

3.2 INTERACCIÓN CUADRUPOLAR ELÉCTRICA:

Anteriormente se había considerado al núcleo como una esfera con una densidad de carga electrónica uniforme en la región nuclear, ahora en segunda aproximación, podemos considerar y como en efecto lo es, que alrededor del núcleo existe una distribución asimétrica de cargas electrónicas (conocida como contribución de los electrones de vacancia) y de iones distantes al átomo Mössbauer (conocida como contribución de la red), así como también una distribución no esférica de las cargas nucleares. Esta visión da origen a la Interacción Cuadrupolar Eléctrica.

El Hamiltoniano que describe la interacción entre el momento Cuadrupolar Eléctrico Nuclear (\vec{Q}) con el gradiente del campo eléctrico en el núcleo ($\nabla\vec{E}$) es:

$$H_Q = \vec{Q} \cdot \nabla\vec{E} \quad (3.20)$$

El gradiente de campo eléctrico ($\nabla\vec{E}$), es un tensor de 3x3 de la forma:

$$\nabla\vec{E} = -\nabla\nabla V = \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (3.21)$$

donde $V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j}$.

Al escoger un sistema de coordenadas principal (es decir, donde el tensor se encuentre diagonalizado), además de seleccionar los ejes x,y,z de tal modo que $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, el Hamiltoniano se resume a (Chen, et al, 2007):

$$H_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)] \quad (3.22)$$

donde e es la carga del electrón, V_{zz} es el gradiente del campo eléctrico en la dirección z, I es número cuántico de espín nuclear, \hat{I} es el operador de espín nuclear, $\hat{I}_{\pm} = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y$, son los operadores de creación y destrucción de espín nuclear, $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$, son las componentes del operador de espín nuclear en el sistema de coordenadas x,y,z y η es el denominado parámetro de asimetría, definido como (Chen, et al, 2007):

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.23)$$

Los autovalores de la ecuación (3.22) son (Chen, et al, 2007):

$$E_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.24)$$

En el caso particular de una simetría axial, el parámetro de asimetría η es igual a 0 y por lo tanto los autovalores serán:

$$E_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \quad (3.25)$$

La manifestación de la interacción cuadrupolar eléctrica en espectroscopía Mössbauer del ⁵⁷Fe, concretamente para la transición de 14,4keV que involucra al primer estado excitado I_e=3/2y al estado base I_b=1/2 se muestra en la siguiente figura (Ver Figura 3.5).

Recordando que los valores permitidos para m_I, son:

$$m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I \quad (3.26)$$

lo que representa un total de 2I+1 valores y que la regla de selección para las transiciones permitidas es:

$$\Delta m_I = 0, \pm 1. \quad (3.27)$$

Como se puede notar el estado excitado $I_e=3/2$ es el único que muestra el Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico, esto se debe a que el estado fundamental $I_b=1/2$ posee un momento Q igual a cero.

Las dos transiciones permitidas tienen energías que se pueden determinar a través de la ecuación (3.24) y que resulta para cada caso así:

$$E_Q(\pm 3/2) = \frac{eQV_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.28)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -\frac{eQV_{zz}}{4} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.29)$$

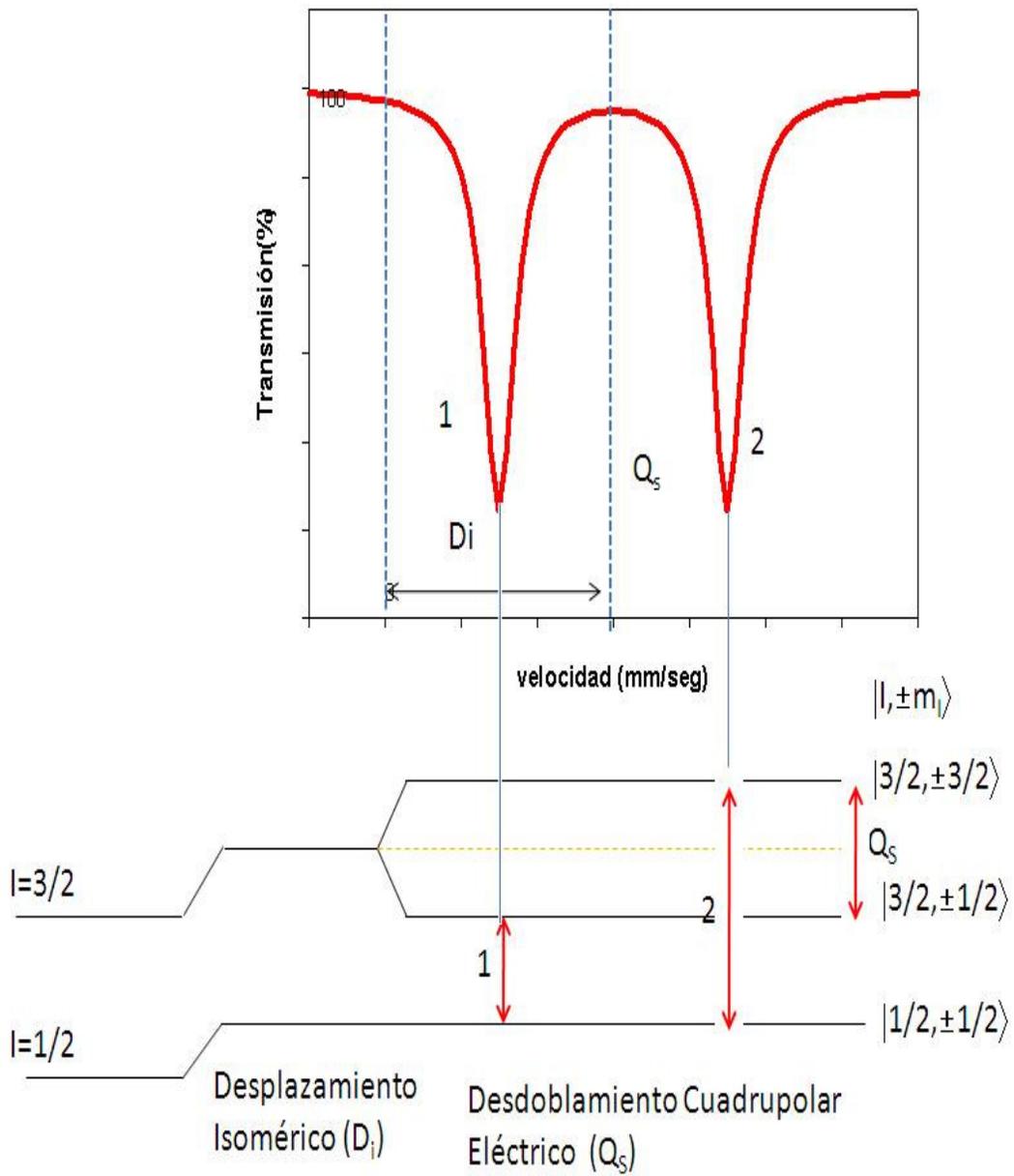


Figura 3-5 Correspondencia de los picos Mössbauer con el diagrama de energía para los niveles $I=1/2$ y $I=3/2$.

3.3 INTERACCIÓN DIPOLAR MAGNÉTICA:

La tercera perturbación que es capaz de medir la técnica de espectroscopía Mössbauer es la conocida Interacción Dipolar Magnética o llamada Interacción Zeeman. Esta interacción se da cuando el núcleo tiene un momento dipolar magnético asociado ($\vec{\mu}$) y se encuentra en presencia de campos magnéticos bien sea de origen intrínseco ó extrínseco al átomo.

Sin importar la naturaleza del campo magnético, se denominará H como el campo total que siente el núcleo, la interacción es descrita por el siguiente Hamiltoniano (Wertheim, 1964):

$$\mathcal{H}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{H} \quad (3.30)$$

Y sus autovalores de energía son:

$$E_m = -g\mu_n H m_I \quad (3.31)$$

Siendo μ_n el magnetón nuclear y g la constante giromagnética. Los valores que puede tomar los m_I están dado por la ecuación (3.26).

En el caso de la espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe ($E_\gamma=14,4\text{keV}$), los niveles $I_e=3/2$ y $I_b=1/2$ se desdoblan en los valores de $m_I = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$ y $m_I = -1/2, 1/2$ respectivamente. Según la regla de selección dada en la ecuación (3.27) delimita seis transiciones permitidas.

Las separaciones entre los niveles de energías dependen de la constante giromagnética (g) y del magnetón nuclear (μ_n). En el caso particular del nivel excitado ($I_e=3/2$) ambos valores son negativo ($g_e < 0$ y $\mu_{ne} < 0$) y para el nivel base ($I_b=1/2$) ambos valores son positivos ($g_b > 0$ y $\mu_{nb} > 0$), pero $|g_b| > |g_e|$, lo que conlleva a que las líneas de

nivel del estado base están más separadas que en el estado excitado, como se puede observar en la siguiente figura (Ver Figura 3-6):

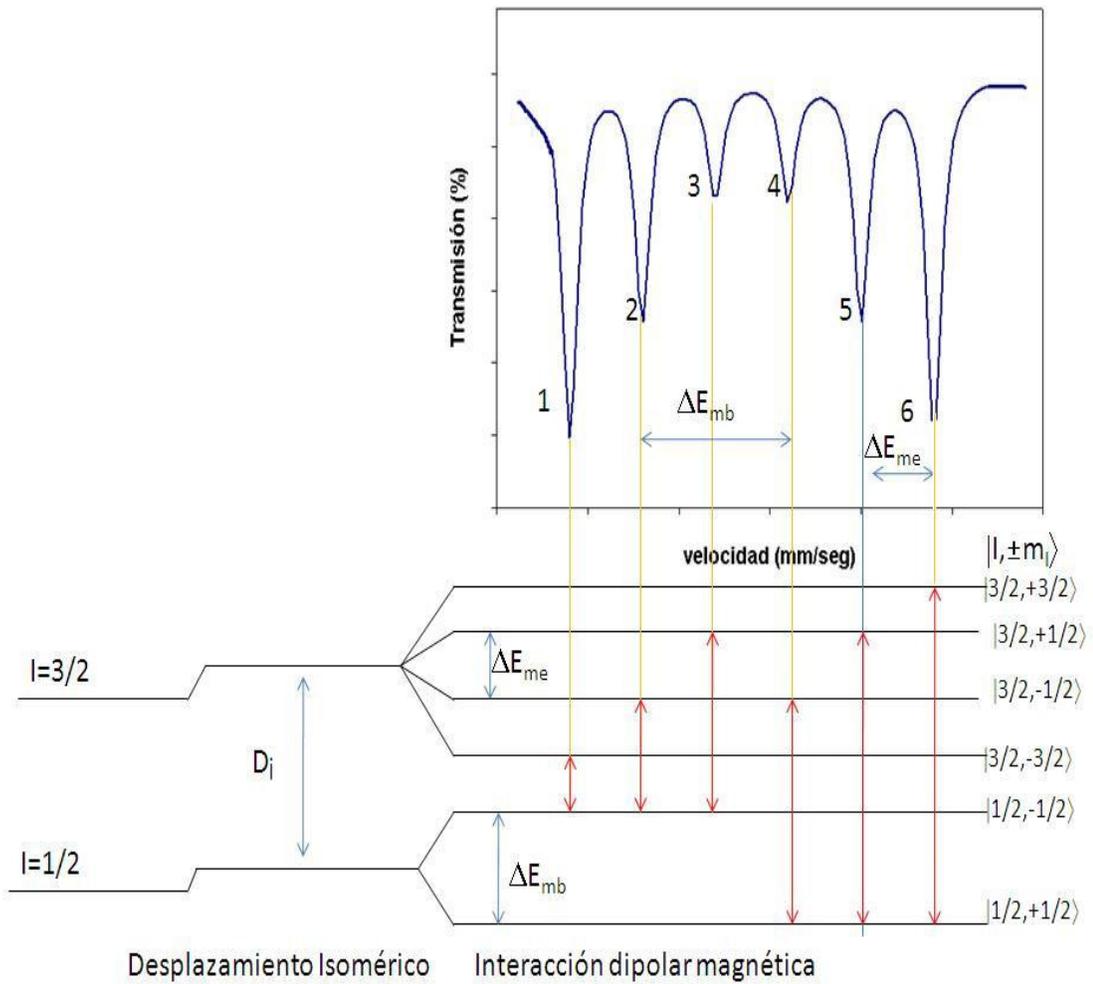


Figura 3-6. Esquema de las transiciones debido a la interacción dipolar magnética.

3.4 INTERACCIÓN DIPOLAR MAGNÉTICA Y CUADRUPOLAR ELÉCTRICA COMBINADA:

Las interacciones dipolares magnéticas son raramente encontradas por si solas (un ejemplo de ello es el Hierro metálico), en la mayoría de los casos sucede que tanto la interacción magnética como la contribución del acoplamiento cuadrupolar eléctrico están presentes. Ambas interacciones se describe por la superposición del Hamiltoniano de ambas contribuciones, como se muestra a continuación:

$$\mathcal{H}_{Q,m} = \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_m \quad (3.32)$$

El primer término corresponde al Hamiltoniano del acoplamiento cuadrupolar y el segundo término al Hamiltoniano de la interacción dipolar magnética.

Encontrar las soluciones analíticas es muy difícil, salvo pocas excepciones. Generalmente las soluciones se hallan por métodos numéricos.

Aquí citaremos un caso particular para el ^{57}Fe que ocurre cuando $\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_m$. En este caso el desdoblamiento cuadrupolar puede ser considerado como una perturbación de primer orden del Hamiltoniano de la interacción dipolar magnética.

Para el caso en que el desdoblamiento Cuadrupolar $V_{zz} \gg 0$, se evidencia un corrimiento positivo de los niveles $|3/2, \pm 3/2\rangle$ del primer estado excitado., mientras que los niveles $|3/2, \pm 1/2\rangle$ del mismo estado son negativos.

Para el caso en que el desdoblamiento Cuadrupolar $V_{zz} \ll 0$, se evidencia un corrimiento negativo de los niveles $|3/2, \pm 3/2\rangle$ del primer estado excitado., mientras que los niveles $|3/2, \pm 1/2\rangle$ del mismo estado son positivos.

El conocimiento de los corrimientos causado por esta perturbación es de gran utilidad para determinar el signo del acoplamiento cuadrupolar y por lo tanto de V_{zz} el cual es de utilidad en el estudio de estructuras moleculares y atómicas que contienen núcleos Mössbauer.

Bajo la consideración anterior ($\mathcal{H}_Q \ll \mathcal{H}_m$) y si el tensor del gradiente de campo eléctrico es simétricamente axial, los autovalores de la ecuación (3.32) son (Gonser, 1975):

$$E_{Q,M} = -g\mu_N H m_I + (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{V_{zz}Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (3.33)$$

Siendo θ el ángulo que forma el eje principal con el eje del campo magnético.

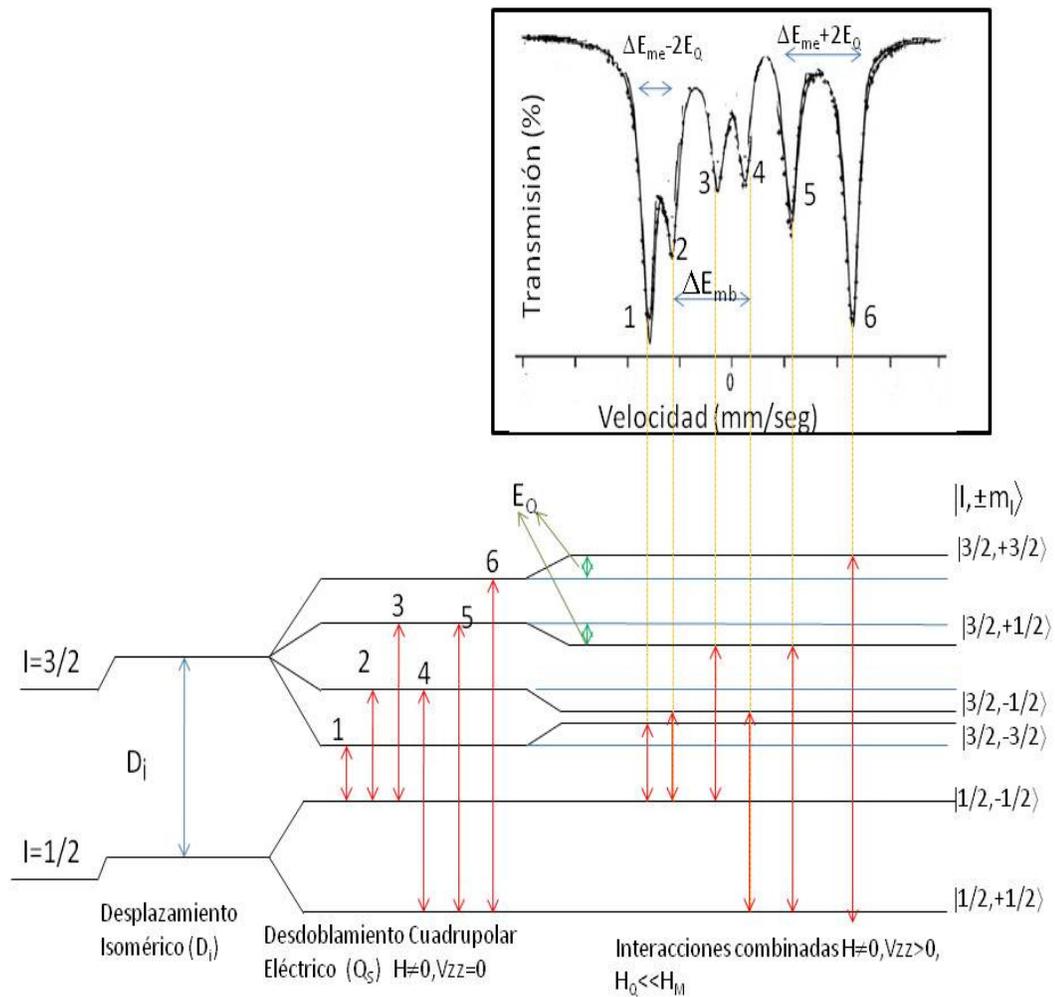


Figura 3-7 Esquema de las transiciones debido a las interacciones combinadas (dipolar magnética y desdoblamiento cuadrupolar eléctrico) cuando $H_Q \ll H_M$.

CAPITULO 4

PARTE EXPERMIENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:

Por fusión directa de los elementos Fe, Ti y S se sintetizaron 1,5 gr. de la aleación Fe₂TiS₄. Los elementos utilizados para la síntesis fueron Fe (99,999%), Ti (99,99%) y S (99,9999%) de la compañía Strem Chemicals, mezclado en cantidades estequiométricas y sellados al vacío en tubos de cuarzo para su fusión.

Para lograr encapsular al vacío se usaron tubos de forma pre-estrangulada (Ver *Figura 4 -1*) con la intención de facilitar el sellado con el soplete.

El vacío medio (10⁻³mbar) se logró utilizando una bomba mecánica, luego sobre esta condición se alcanzó un alto vacío (10⁻⁵mbar) por medio de una bomba difusora de aceite.



Figura 4-1

Tubos de cuarzos

Una vez encapsulados los elementos se procedió al ciclo de calentamiento que se llevó a cabo en un horno con un sistema electrónico adaptado de control de temperatura programable. A continuación se detalla los tres sub-ciclos de calentamiento.

Primer sub-ciclo de calentamiento:

Consta de tres etapas (ver Figura 4-2):

1. desde 23°C (temperatura ambiente) hasta 500°C en 72 horas, la tasa de cambio fue de 6,63°C/h.
2. 500°C se mantuvo constante por 168 horas.
3. desde 500°C se dejó enfriar a su propia evolución, es decir, se apagó el horno.

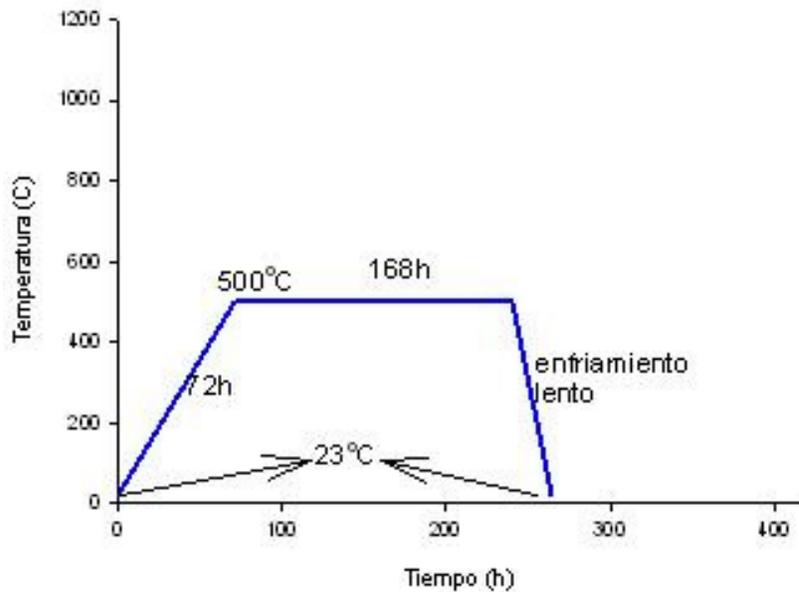


Figura 4-2 Primer sub-ciclo de calentamiento

Segundo sub-ciclo de calentamiento:

Consta de cinco etapas (ver Figura 4-3):

1. desde 23°C hasta 500°C en 5 horas, lo cual constituye 95,4°C/h.
2. 500°C se mantuvo constante por 24 horas.
3. desde 500°C hasta 900°C en 24 horas, la tasa de cambio fue de 16,67°C/h.
4. 900°C se mantuvo constante por 198 horas.
5. desde 900°C se dejó enfriar a su propia evolución, es decir, se apagó el horno.

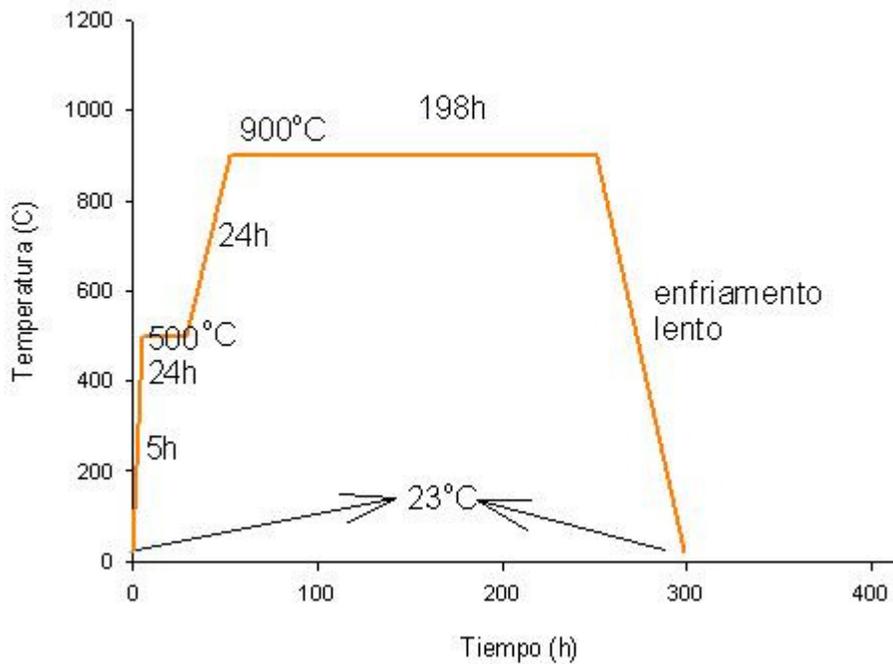


Figura 4-3 Segundo sub-ciclo de calentamiento.

Para asegurar la homogeneidad de la muestra, ésta se extrajo y se trituró en un mortero de ágata, luego se volvió a encapsular en un tubo de cuarzo siguiendo el mismo procedimiento del primer encapsulado. Finalmente se procedió a la última etapa de calentamiento.

Tercer sub-ciclo de calentamiento:

Consta de cinco etapas (ver Figura 4-4):

1. desde 23°C hasta 500°C en 5 horas, lo cual constituye 95,4°C/h.
2. 500°C se mantuvo constante por 24 horas.
3. desde 500°C hasta 950°C en 24 horas, la tasa de cambio fue de 18,75°C/h.
4. 950°C se mantuvo constante por 336 horas.
5. desde 950°C se dejó enfriar a su propia evolución, es decir, se apago el horno.

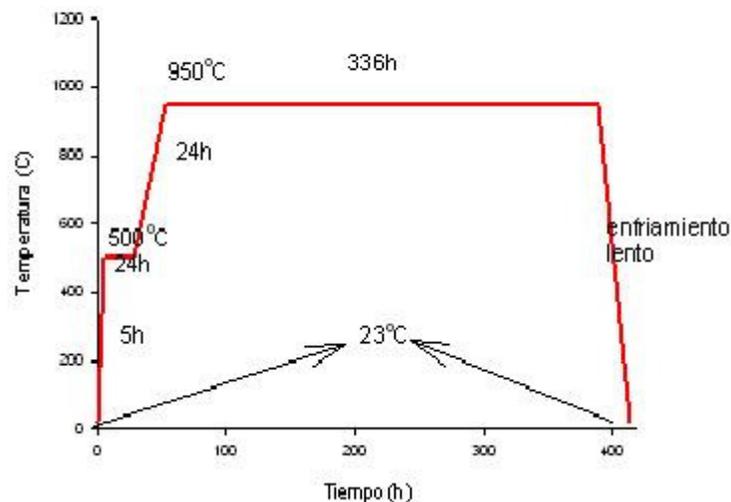


Figura 4-4 Tercer sub-ciclo de calentamiento

4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

Una vez preparada la muestra, se procedió al análisis de la estructura por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) a 23°C (300K).

El difractómetro utilizado marca AXS INC. Modelo D8 Advance se encuentra ubicado en el Instituto de Ciencias de la Tierra (Facultad de Ciencias UCV), Laboratorio de Difracción de Rayos X.

La fuente de radiación utilizada fue la línea K_{α} del Cobre (Cu) cuya longitud de onda es 1.5418Å.

La potencia utilizada fue de 900 W (45kV y 20mA).

El barrido en 2θ abarcó desde 15° a 125° con un paso de 0,01° a una velocidad de 0,5°/min.

Para la indexación del Patrón de difracción se usó el programa FullProf Suite toolBar (Rodriguez-Carvajal, 1993).

4.3 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Los espectros Mössbauer se adquirieron a temperatura variable entre nitrógeno líquido (77K) y ambiente (300K) utilizando para un espectrómetro con movimiento triangular simétrico y una fuente ^{57}Co en una matriz de Rh.

Los parámetros hiperfinos ajustados son: el Desplazamiento Isomérico (Di) en mm/seg calibrado respecto al Hierro metálico, El Desdoblamiento Cuadrupolar Eléctrico (Qs) en mm/seg, el Campo Hiperfino (CH) en KG y el medio ancho a media altura de la línea de absorción (Γ) en mm/seg.

Para las medidas Mössbauer a Temperatura variable se utilizó el criostato que se muestra a continuación (Ver Figura 4-5):

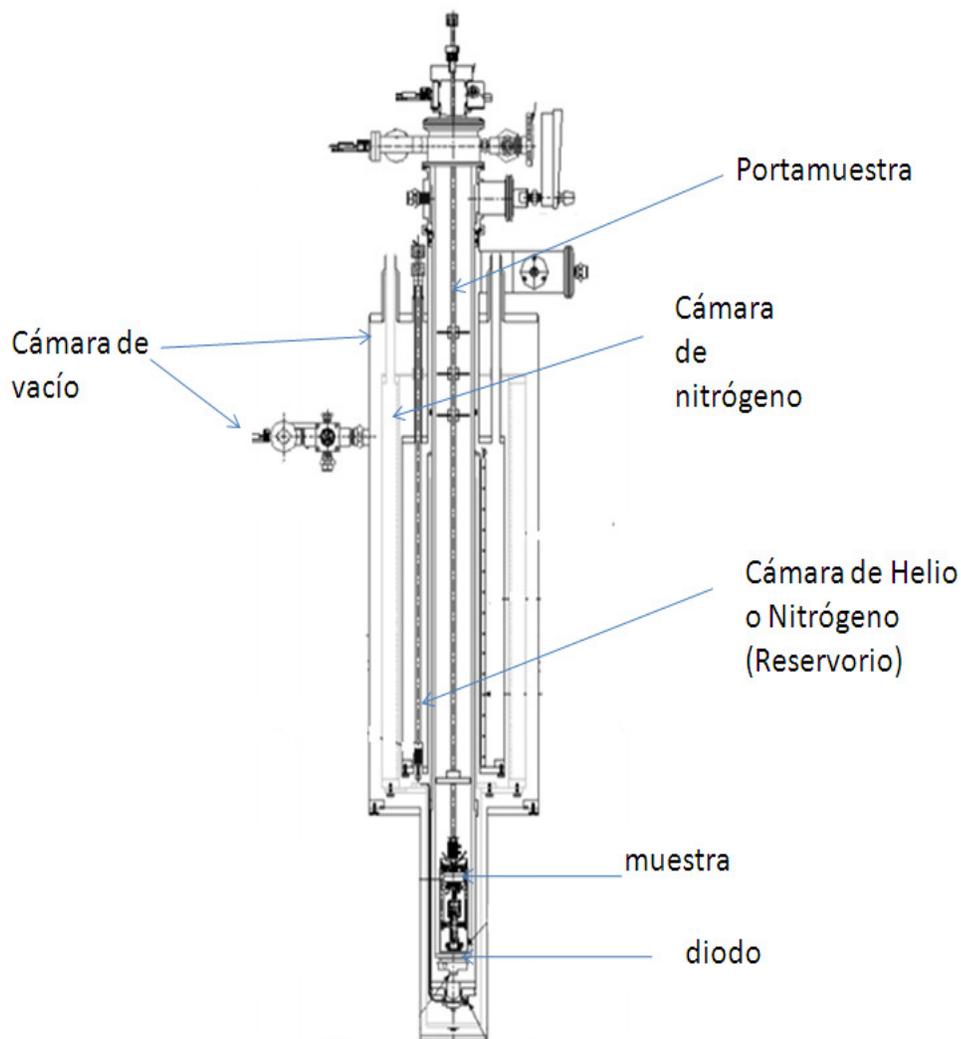


Figura 4-5 Vista transversal del Criostato.

La zona más externa al tubo posicionador de la muestra, es la cámara de vacío. El vacío en esta región permite aislar térmicamente la muestra y siempre estuvo evacuado.

La cámara de nitrógeno líquido (LN_2) es utilizada como pantalla térmica de 77K para el resto de los compartimientos más internos del criostato.

La cámara de Helio o nitrógeno líquido es el reservorio térmico de la muestra y dependiendo de las temperaturas que se quieran alcanzar puede ser llenado de Helio (por lo general, cercanas a 4K), LN_2 (cercanas a 77K) y evacuado (para temperaturas superiores a ambiente). En este trabajo, basto LN_2 .

La muestra es introducida en un tubo llamado Portamuestra (o comúnmente “caña”), donde quedará posicionada en la región más baja del criostato. El intercambio con el reservorio se da a través de un gas estático y que por lo general es N_2 .

El gas de intercambio permite un enlace térmico entre la superficie del portamuestra y el líquido criogénico. Como vemos este gas sirve para enfriar, pero debe tener la propiedad de poder permitir transmitir el aumento de temperatura que es llevado a cabo por resistencias de calentamiento y que es medida por un diodo.

La temperatura de la muestra se varía al controlar la temperatura de la pared del portamuestra.

Otro aspecto importante a nombrar en esa sección, es la preparación de la pastilla Mössbauer, en la cual la muestra en polvo es mezclada con una resina epoxi y es soportada en un aro de aluminio (de diámetro 2,5 cm aprox.) tal como muestra la siguiente figura (*Ver Figura 4-6*). La utilidad del aro de aluminio es para fijar la muestra rígidamente al portamuestra.



Figura 4-6 Pastilla Mössbauer Fe_2TiS_4

Para generar un barrido continuo en velocidades, el espectrómetro consta de generador de señal triangular el cual el está conectado a un transductor electromecánico, que convierte esa señal en el movimiento de la fuente. El absorbente fue ubicado entre a la fuente y el detector de rayos gamma, de manera co-lineal (ver Figura 4-7), esta disposición hace que el detector (contador proporcional) registre conteos mínimos cuando la muestra absorba resonantemente y máximos en caso contrario.

Las señales del detector son pasadas por una etapa de amplificación y posteriormente son filtrados los picos correspondientes a la energía de 14,4keV (Single-Channel Analyzer (SCA)), luego las intensidades son registradas en un analizador multicanal, quien asigna a un canal un corto rango de velocidades las intensidades correspondientes.

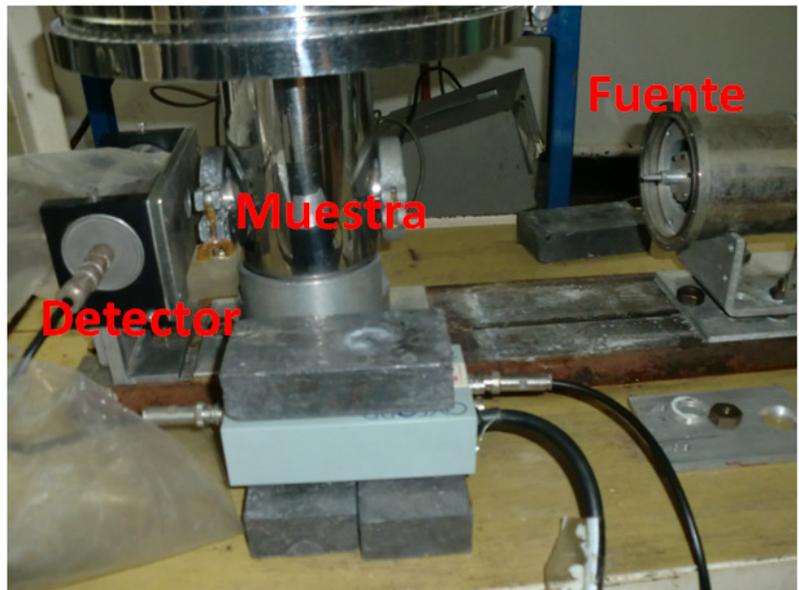


Figura 4-7 Espectroscopia Mössbauer de Transmisión.

La correspondencia entre las velocidades de la fuente y las intensidades medidas en el detector es llevado a cabo por un sincronizador entre el generador de la señal triangular y el analizador multicanal.

El siguiente esquema sintetiza el arreglo experimental del espectrómetro Mössbauer (Ver Figura 4-8):

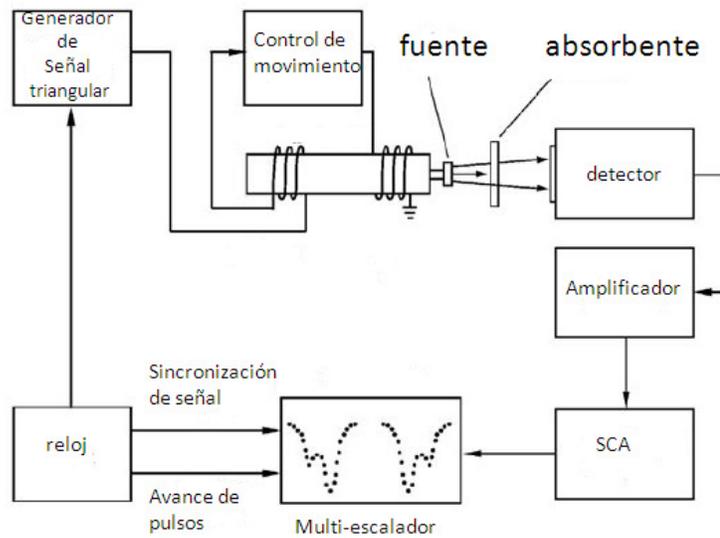


Figura 4-8 Diagrama de Bloque de un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión.

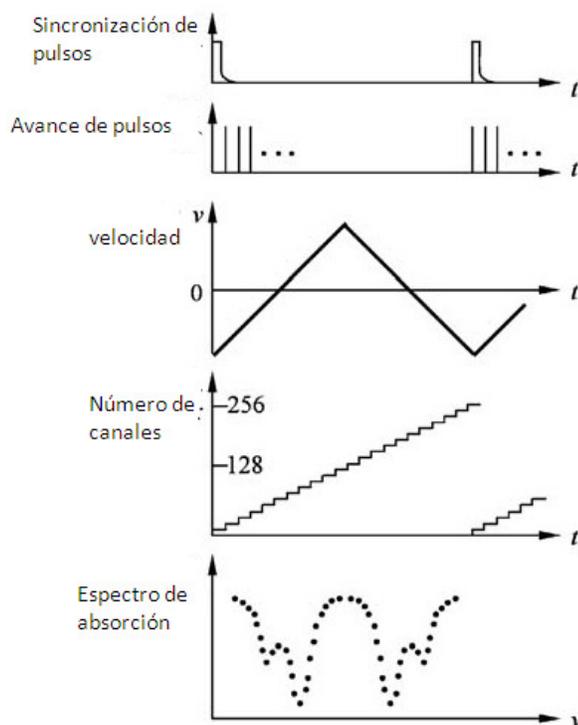


Figura 4-9 Señales de control del espectrómetro Mössbauer. (Chen,et al, 2007)

Finalmente, la data fue tratada por un programa de ajuste de Lorenzianas por el método de mínimos cuadrados, basado en la plataforma de software abierto Linux e instalado por el Profesor Pierre Bonville de Spec/Cen-Saclay, Francia para el Laboratorio de Magnetismo de la Escuela de Física UCV.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1 Estructura cristalográfica del Sulfuro Mixto Fe_2TiS_4 bajo el estudio de Difracción de Rayos X.

En el patrón de Difracción de Rayos X a Temperatura ambiente (300K) se lograron indexar todos los picos en el rango comprendido de 15° a 110° , resultando una estructura monoclinica de parámetros de red:

$$a=5,965\text{\AA}, b=3,423\text{\AA}, c=11,255\text{\AA}, \beta=91,48^\circ.$$

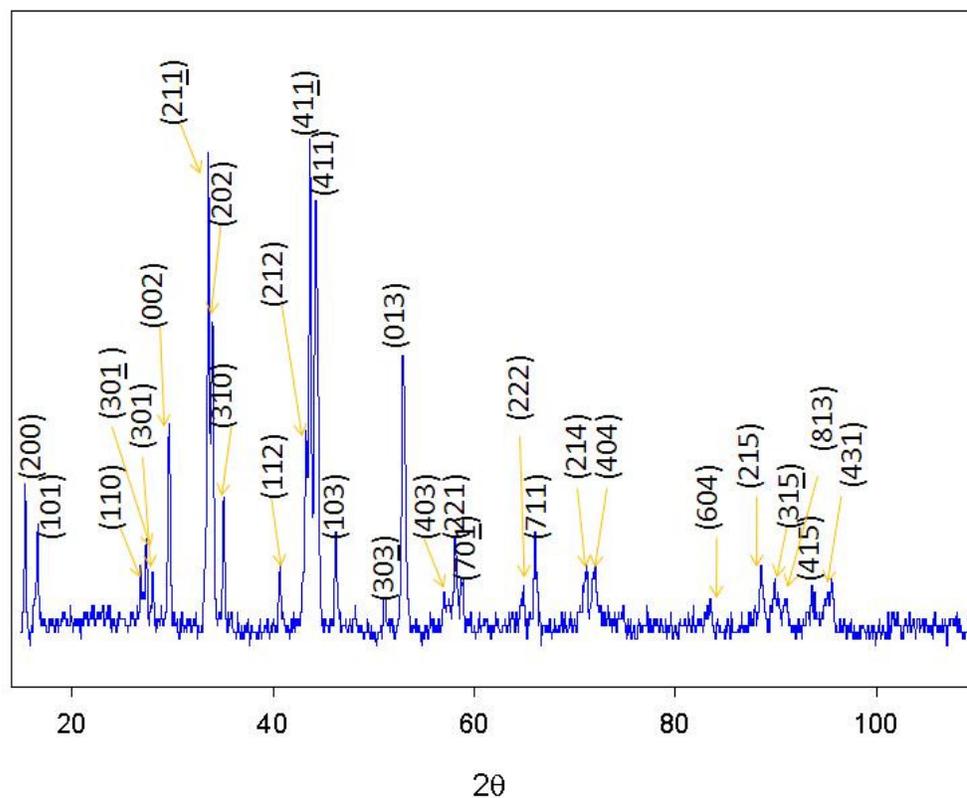


Figura 5-1 Difractograma del Sulfuro Mixto Fe_2TiS_4 .

Tabla 5.1 Indexación del patrón de Difracción de Rayos X de la aleación Fe_2TiS_4 .

Radiación $\lambda_{CuK\alpha}=1,5418\text{\AA}$				
Índices de Miller (hkl)	Distancia observada	Distancia calculada	2 θ observado	2 θ calculado
(200)	5,7644	5,7597	15,3590	15,3720
(101)	5,3253	5,3279	16,6340	16,6260
(110)	3,3213	3,3187	26,8210	26,8430
(30 $\bar{1}$)	3,2520	3,2546	27,4040	27,3810
(301)	3,1821	3,1788	28,0180	28,0470
(002)	3,0076	3,0176	29,6800	29,5790
(21 $\bar{1}$)	2,6664	2,6675	33,5830	33,5690
(202)	2,6340	2,6340	34,0080	34,0080
(310)	2,5542	2,5539	35,1050	35,1100
(112)	2,2161	2,2154	40,6810	40,6940
(212)	2,0883	2,0906	43,2900	43,2420
(41 $\bar{1}$)	2,0704	2,0715	43,6850	43,6610
(411)	2,0444	2,0449	44,2700	44,2590
(103)	1,9604	1,9634	46,2750	46,2000
(30 $\bar{3}$)	1,7872	1,7872	51,0640	51,0640
(013)	1,7298	1,7299	52,8860	52,8830
(403)	1,6135	1,6134	57,0340	57,0390
(221)	1,5860	1,5850	58,1150	58,1570
(70 $\bar{1}$)	1,5711	1,5710	58,7200	58,7230
(222)	1,4387	1,4301	64,8000	65,2360
(711)	1,4127	1,4129	66,0850	66,0780
(214)	1,3259	1,3269	71,0350	70,9770
(404)	1,3089	1,3091	72,1000	72,0910
(604)	1,1566	1,1567	83,5150	83,5120
(215)	1,1034	1,1027	88,5510	88,6210
(31 $\bar{5}$)	1,0907	1,0894	89,8570	90,0000
(813)	1,0818	1,0899	90,9000	90,0360
(41 $\bar{5}$)	1,0568	1,0576	93,5850	93,5020
(431)	1,04019	1,0389	95,5550	95,8160

Estructura:
Monoclícnica. Tipo CR_3S_4
 $\alpha=90^\circ, \beta=91,48^\circ, \gamma=90^\circ$
Parámetros de red:
 $a=5,965\text{\AA}, b=3,423\text{\AA}, c=11,255\text{\AA}$

Los parámetros de red para la estructura Fe_2TiS_4 determinados en este trabajo están en concordancia con los resultados de trabajos previos (Nakajima, et als, 1972) (Muranaka, 1973c) citados en el Capítulo I, además es comparado con el caso FeTi_2S_4 (Bello, 2009) y la estructura Cr_3S_4 (Ver Tabla 5-2):

Tabla 5-2 Tabla comparativa entre los parámetros de red de los compuestos Fe_2TiS_4 , FeTi_2S_4 y Cr_3S_4

Compuesto	Referencia	Parámetros				
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (°)	V(Å ³)
Fe_2TiS_4	Nakajima, Horiuchi, & Morimoto, 1972	5,979	3,432	11,161	91,7	229,03
	Muranaka, 1973c	5,98	3,43	11,16	91,7	228,90
	T.E.G (actual)	5,965	3,423	11,255	91,48	229,71
FeTi_2S_4	Bello, 2009	5,937	3,410	11,504	90,14	232,88
Cr_3S_4	Handbook of mineralogy ³	5,96(1)	3,425(5)	11,270(15)	91,54(3)	229,97

Los resultados obtenidos confirman el logro de haber sintetizado una fase cristalográfica para la aleación Fe_2TiS_4 y una vez más, que es una estructura es monoclinica, del tipo Cr_3S_4 el cual es mineral que es conocido como Brezinaite y el cual pertenece al grupo espacial $I2/m$ (John W. Anthony, et als, 2002).

³ <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/brezinaite.pdf>

5.2 Análisis por Espectroscopia Mössbauer del Sulfuro Mixto Fe_2TiS_4 a diferentes temperaturas.

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente (300K) revela la existencia de dos sitios cristalográficos para los átomos de Fe en la aleación Fe_2TiS_4 debido a que el ajuste de este espectro sólo fue posible haciendo uso de dos sub-espectros (Ver Figura 5-2)

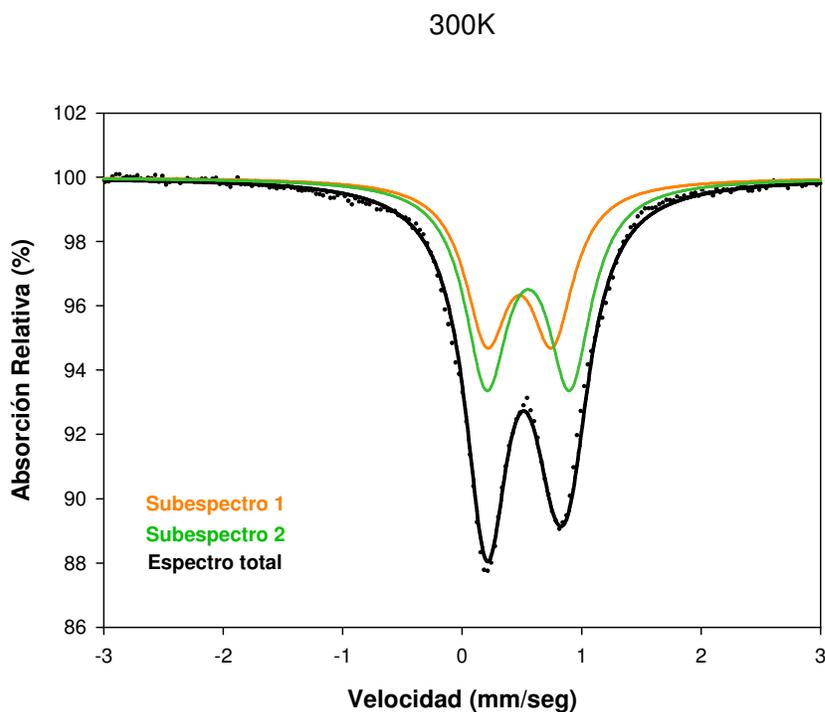


Figura 5-2 Espectro Mössbauer a Temperatura ambiente del compuesto Fe_2TiS_4 .

Tabla 5-3 Parámetros Hiperfinos del Fe_2TiS_4 a Temperatura 300K

	D_i (mm/seg) ⁴	Q_s (mm/seg)	Γ (mm/seg)
Subespectro 1	0,591	0,548	0,221
Subespectro 2	0,664	0,698	0,221

⁴ Todos los resultados son reportados con respecto al Fe metálico.

La existencia de estos dos dobletes es la primera evidencia directa por Mössbauer de dos sitios cristalográficos para el Hierro como lo predicho por Nakajima (1972).

Los Desplazamientos Isoméricos (Di) de ambos sitios corresponden a un Fe ²⁺ altamente covalente, nótese que el valor del Di del sitio con vacancias es menor que el reportado por Bello (2009) (Ver Capítulo 1, Tabla 1-2), eso se debe posiblemente a que en el compuesto Fe₂TiS₄ la covalencia de los electrones a lo largo del eje c es mayor, motivado a la existencia del segundo sitio del Fe (*capa metálica*).

El estudio de la evolución magnética de la muestra Fe₂TiS₄ en este trabajo empezó a 300K, obteniéndose los resultados anteriores y culminó a 77K (Temperatura del nitrógeno líquido) con los siguientes resultados (Ver Figura 5-3):

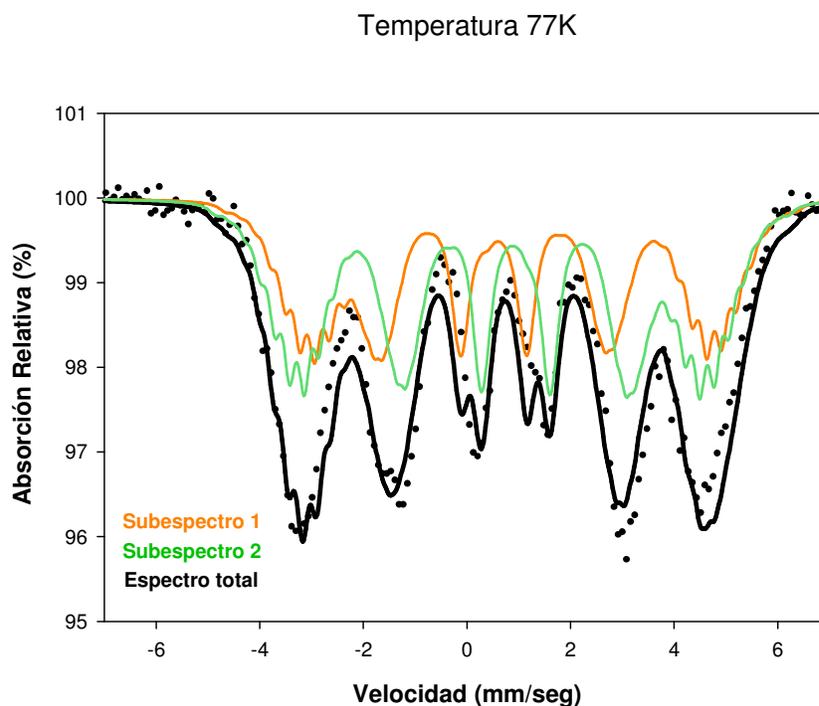


Figura 5-3 Espectro Mössbauer a Temperatura de nitrógeno líquido (77K) del compuesto Fe₂TiS₄.

Tabla 5.4 Parámetros Hiperfinos del Fe_2TiS_4 a Temperatura 77K

	Di (mm/seg)	Qs (mm/seg)	Γ (mm/seg)
Subespectro 1	0,683	0,552	0,150
Subespectro 2	0,811	-0,711	0,150

De la Figura anterior (*Ver Figura 5-3*) podemos decir que a esta temperatura es evidente la aparición de la fase magnética y su ajuste fue hecho por Distribuciones de Campo Hiperfinos (DCH), así como todos los espectros con fase magnética.

El método de ajuste de espectros por Distribución de Campo Hiperfinos (DCH) contempla una gran cantidad de parámetros a iterar, y que al ser liberados todos ellos existen muchas soluciones numéricas para el mismo espectro experimental, es por ello que es necesario descartar las soluciones que carezcan de significado físico.

Para ajustar los espectros por debajo de temperatura ambiente, se partió del hecho conocido que el parámetro Hiperfino Qs encontrado a 300K no debe cambiar al variar la temperatura, puesto que dicha cantidad se refiere a la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear con el gradiente del campo eléctrico debido (entre otros factores) a las cargas en el cristal y que al no haber cambio en la estructura se debe mantener constante. Plantear ese hecho, permite reducir parámetros a iterar en el programa de ajustes y converger a respuesta con sentido físico.

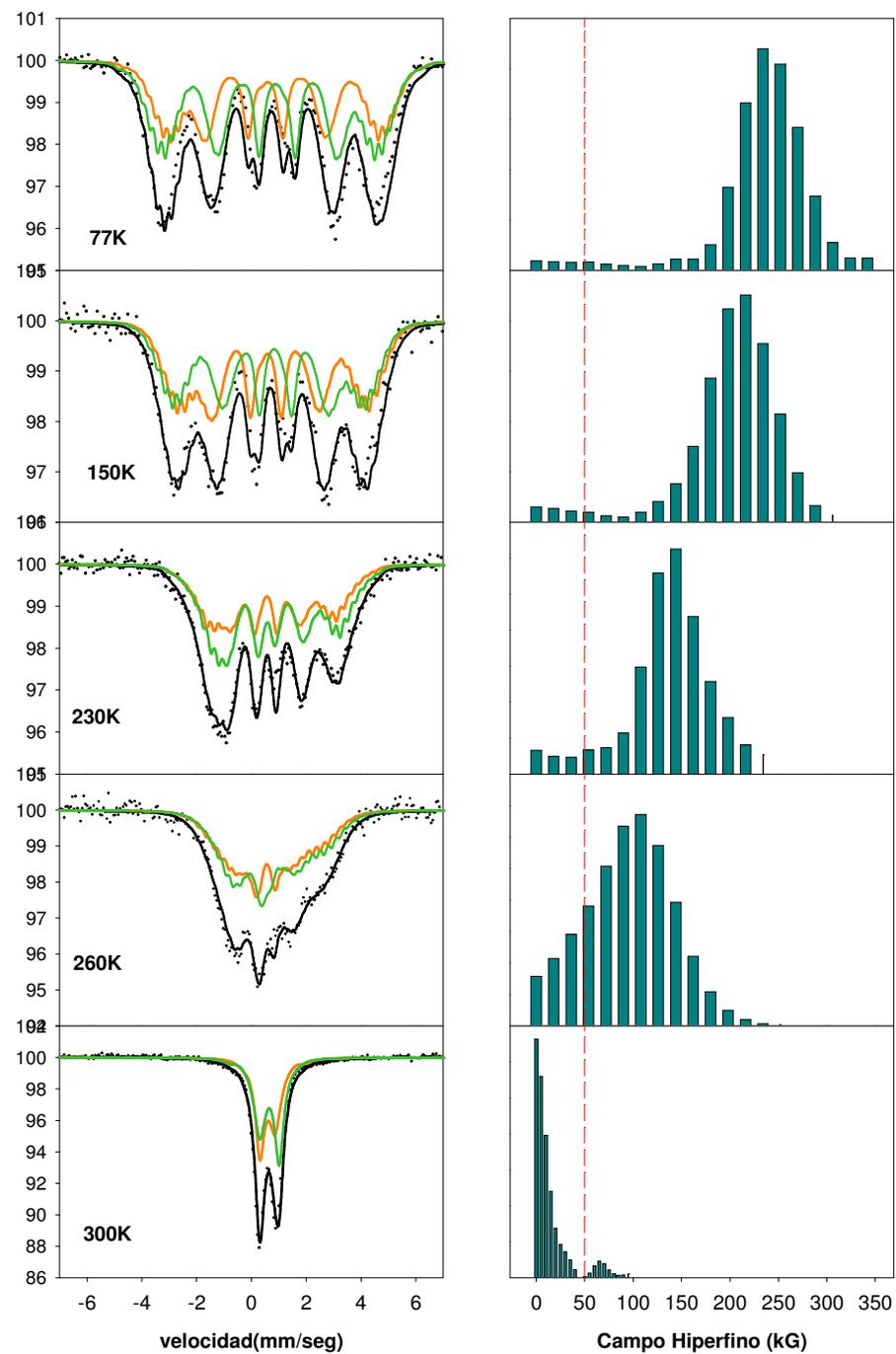
El segundo hecho que se utilizó para reducir el número de los parámetros a iterar, fue desarrollar la tendencia de los Desplazamientos Isoméricos (Di) tomando los puntos experimentales cercanos a 300K para los dos sitios cristalográficos del Fe. Ello se logró por el conocimiento de la función que describe la evolución del Desplazamiento isomérico de Segundo orden con la Temperatura (Capítulo 3, Sección 3.2.2, Ecuación 3.19), programando rutinas de

iteración para hallar respuesta a la integral numérica que aparece en dicha función para posibles valores de temperatura de Debye (θ_D) que “encajaran” con los valores experimentales.

Estos dos hechos facilitaron la convergencia a resultados válidos, puesto que en el ajuste por Distribución de Campos Hiperfinos sólo en la iteración de los pesos de subespectros suma alrededor de 40 variables (20 por cada subespectros), sin contar los otros parámetros hiperfinos.

Una característica notoria en todos los subespectros, fue que los pesos de los Campos Hiperfinos de ambas distribuciones para una temperatura dada eran prácticamente idénticos, es decir los ***dos sitios cristalográficos del Fe estaban viendo el mismo magnetismo***. Esto permitió optimizar una vez más los ajustes con una sola distribución de pesos iterables con la salvedad de que cada sitio le correspondían D_i y Q_s diferentes.

A continuación se muestran los espectros más representativos de la evolución magnética con su respectiva Distribución de Campo Hiperfinos (DCH) que es idéntica para los dos sitios del Fe, donde se evidencia la transición de dobletes a líneas magnéticas.



Subespectro 1, Subespectro 2, Espectro Total

Figura 5-4 Izquierda.- Espectros Mössbauer a diferentes temperaturas para el Fe₂TIS₄. Derecha.- Histogramas de Campos Hiperfinos correspondientes al espectro ubicado a la izquierda.

La línea roja punteada ubicada en 50KG en los histogramas representa la separación entre las contribuciones de ordenamiento magnético y las contribuciones no magnéticas que será discutido más adelante.

En los resultados presentados para las temperaturas 300k y 77k, así como para todas las temperaturas estudiadas en este trabajo (Ver Apéndice B) fue posible ajustar los dos sitios del Fe independientemente, a diferencia del trabajo previo (Muranaka, 1973c) donde el autor reporta los parámetros Hiperfinos de un solo sitio, reconociendo la existencia de ambos pero la incapacidad de reportarlos independientemente (Ver Capítulo 1, Tabla 1-1). A continuación se presenta una tabla comparativa de los valores hallados en este trabajo junto con los resultados reportados en la publicación previa para temperaturas similares (Ver Tabla 5-5).

Tabla 5-5 Comparación entre Parámetros Hiperfinos del trabajo Muranaka, Magnetic properties of Fe₂TiS₄ (Muranaka, 1973c) y los resultados de esta investigación.

Parámetros Hiperfinos	Di (mm/seg)		Qs (mm/seg)		Campo hiperfino(kG)	
	290K	77K	290K	77K	290K	77K
Muranaka, 1973c	0,63	0,67	0,52	0,58	-----	198
Trabajo actual	0,594 0,672	0,683 0,811	0,552 -0,711	0,552 -0,711	88,22 ⁵	236,19

⁵ Promedio de la distribución de Campos Hiperfinos (<CH>)

5.2.1 Temperaturas de Debye para los dos sitios cristalográficos del Fe en la aleación Fe_2TiS_4 .

La determinación de la temperatura de Debye para ambos sitios del Fe constituye una herramienta poderosa para establecer a qué capa de la estructura cristalográfica planteada para el Fe_2TiS_4 pertenecen.

Una vez concluidos todos los ajustes se graficaron los desplazamientos isoméricos (D_i) de los dos sitios en función de la temperatura (Ver Figura 5-5):

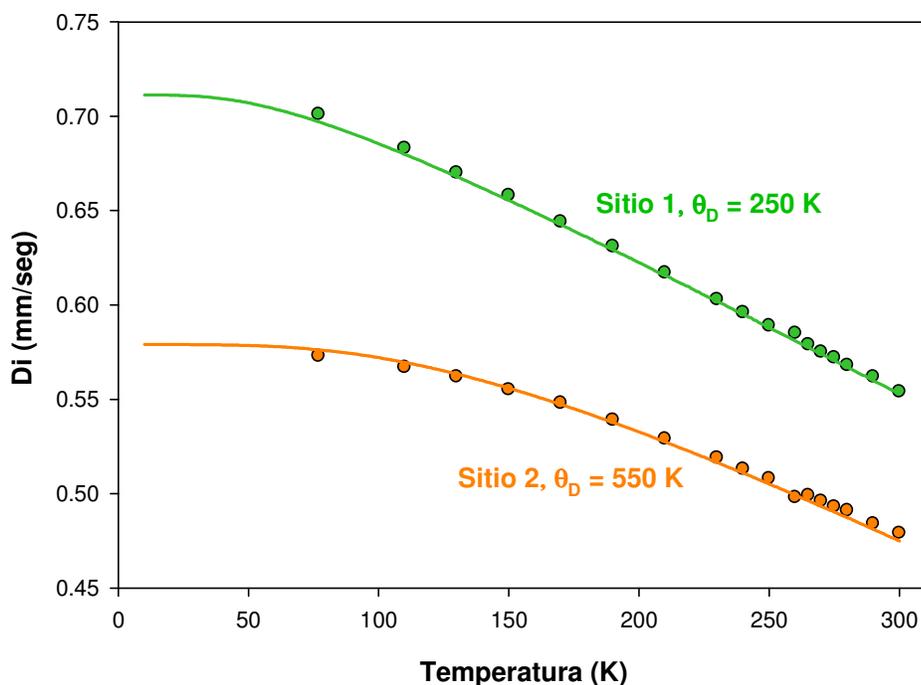


Figura 5-5 Temperaturas de Debye para los dos sitios del Fe en la estructura Fe_2TiS_4 .

El primer sitio reportado en los ajustes como Subespectro 1 acopla con la función teórica de la Sección 3.1.2, Ecuación 3.19 (Capítulo 3) para una temperatura de Debye $\theta_D=550$ K y el segundo sitio reportado en los ajustes como

Subespectro 2 acopla para una temperatura de Debye de $\theta_D=250\text{K}$, lo cual indica que el primer sitio está sujetado más rígidamente a la red que el segundo sitio y que acorde con la estructura planteada en el Capítulo 1 (Ver Figura 1-1), el primer sitio debe pertenecer a la capa metálica y el segundo sitio a la capa con vacancias. Otra verificación de peso fue la comparación de estas temperaturas con la temperatura de Debye de un trabajo previo para la estructura FeTi_2S_4 (Bello, 2009) donde se sabe que el Fe ocupa un solo sitio y es el sitio de la capa con vacancia. La comparación de la temperatura de Debye para el segundo sitio (250K), en el cual se ha propuesto el alojamiento de los átomos de Fe en la capa con vacancias es idéntica a la de este trabajo previo (Bello, 2009), es decir que quedó verificado la correspondencia de los Subespectros 1 y 2 con los dos sitios del Fe para la estructura planteada.

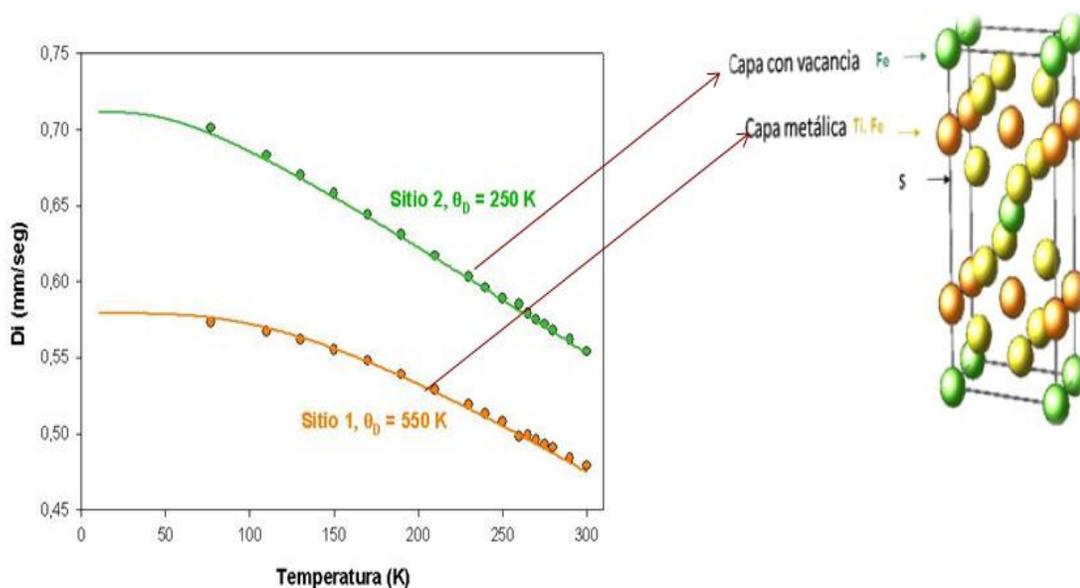


Figura 5-6 Correspondencia de los Subespectros 1 y 2 con los sitios del Fe en la estructura del Fe_2TiS_4 .

5.2.2 Determinación de la Temperatura de Transición de fase ordenada magnéticamente a fase paramagnética.

El criterio para separar los histogramas en región paramagnética y región magnética ordenada fue la utilización del espectro de 300K (donde solo existen dobletes paramagnéticos) como sonda, bajo un ajuste de DCH que permitió determinar hasta qué valor de Campo Hiperfino se encontraban los pesos significativos de la distribución y que por debajo del cual se ubicaría la región paramagnética y por encima la fase ordenada. El valor encontrado fue 50KG, donde más del 90 % de los pesos significativos estaban por debajo de éste.

Luego en el estudio de la DCH para las temperaturas restantes, a fin de hallar la fracción magnética se restó el porcentaje de la contribución no magnética de la distribución, es decir el porcentaje hasta el Campo Hiperfino de 50KG.

El conocimiento de fracción de la contribución magnética para todas las temperaturas de estudio (Ver Apéndice B) permitió conocer la temperatura de transición tal como lo muestra la siguiente figura (Ver Figura 5-7):

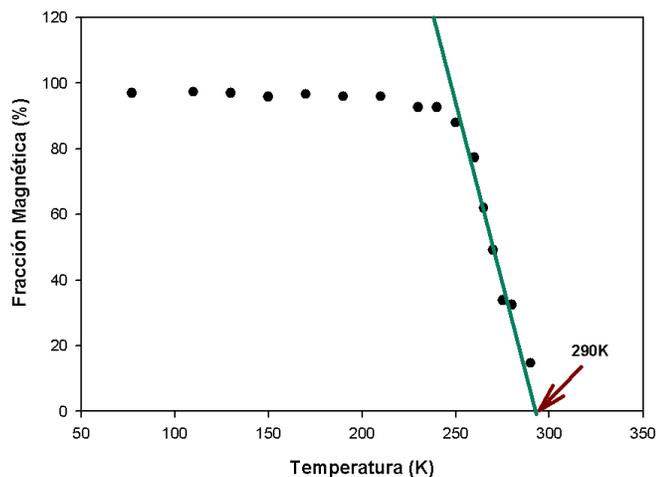


Figura 5-7 Fracción magnética del Fe_2TiS_4 Vs. Temperatura.

La extrapolación de la tendencia de la fracción magnética al eje de la abscisa produjo un corte a 290K, esta temperatura es la llamada Temperatura de transición magnética.

El único trabajo previo de la aleación Fe_2TiS_4 (Muranaka, 1973c) afirma que esta transición ocurre a 285K, lo cual está en sintonía con el valor que aquí se reporta.

5.2.3 Evolución de los Campos Hiperfinos en Función de la temperatura.

A fin de determinar cuál de las curvas universales de la Magnetización deducida por la Función de Brillouin para los diferentes espines en que se puede encontrar el Fe ($\text{Fe}^{2+\downarrow}$ bajo espín ($S=0$) el cual no es magnético y por lo tanto no se incluye en la discusión, $\text{Fe}^{2+\uparrow}$ alto espín ($S=2$), $\text{Fe}^{3+\uparrow}$ alto espín ($S=5/2$), $\text{Fe}^{3+\downarrow}$ bajo espín ($S=1/2$)) se acopla a la muestra Fe_2TiS_4 se procedió a graficar la magnetización promedio de los Campos Hiperfinos en función de la temperatura, así como también la magnetización espontánea (Capítulo 2,

Sección 2.3, Figura 2-6) donde la temperatura de transición magnética es 290K, y $\langle CH(0) \rangle = 250 \text{ kG}$.

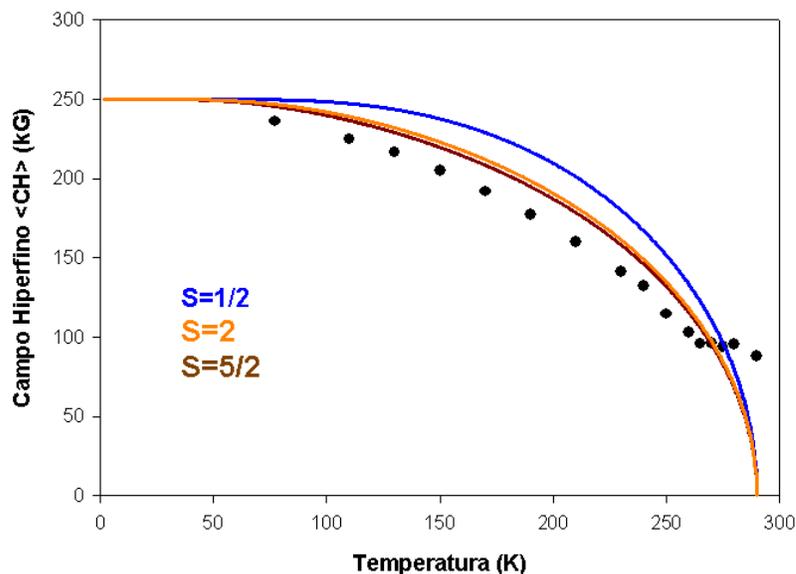


Figura 5-8 Líneas continuas.-Evolución magnética en función de la Temperatura para $S=1/2$, $S=2$, $S=5/2$, conocida como función de Brillouin. Puntos.- Evolución magnética de la muestra Fe_2TiS_4

El cálculo del Campo Hiperfino $\langle CH \rangle$ promedio se hizo tomando en cuenta los pesos de los histogramas a partir de 50kG para la temperatura de estudio, siguiendo la ecuación:

$$\langle CH \rangle = \frac{\sum_i^n w_i CH_i}{\sum_i^n w_i} \quad (5.1)$$

donde w_i es el peso del Campo Hiperfino CH_i en el histograma.

La magnetización de la aleación Fe_2TiS_4 no coincide para ninguno de los estados del Fe, lo cual indica que los átomos de Fe no siguen el tipo de magnetismo discutido en el Capítulo 2, es decir, el magnetismo de momentos localizados.

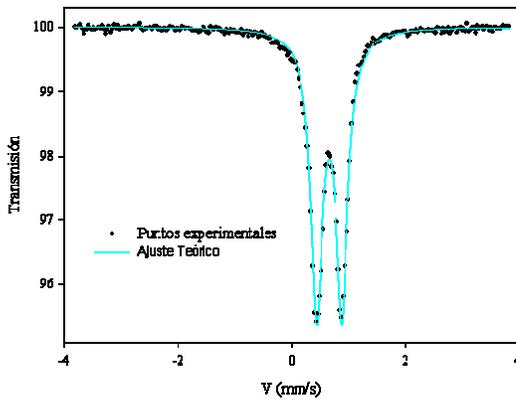
Este fenómeno también fue observado en el trabajo más reciente del compuesto FeTi_2S_4 (Bello, 2009), tal como se muestra en la Figura 1-3 (Capítulo 1). Dado a que ambos compuestos (FeTi_2S_4 y Fe_2TiS_4) pertenecen a la familia de los Sulfuros Mixto de la forma $(\text{Fe,Ti})_3\text{S}_4$ isoestructurales con la familia $(\text{Fe,V})_3\text{S}_4$ se postula la presencia de Onda de Densidad de Espín (ODE) que fue evidenciado en este último caso (Embaid, 2008), pero para tener una respuesta concluyente de que se trata de ODE en este sistema ($(\text{Fe,Ti})_3\text{S}_4$) se requiere un patrón de Difracción de Rayos X de alta resolución con el objeto de hacer refinamiento de estructura y por ende determinar la distancia entre los átomos de Hierro, que, ser metálica (del orden de 2,4-2,8Å) correspondería a la presencia de ODE.

A continuación se citan Espectros Mössbauer del compuesto FeTi_2S_4 (Bello, 2009) en contraste con los del compuesto Fe_2TiS_4 para las temperaturas de 300K y 77K, así como las Temperaturas de Transición para ambos casos, luego ambos compuestos se comparan con sus equivalentes de la familia $(\text{Fe,V})_3\text{S}_4$ a fin de ilustrar las similitudes, pero también para señalar dos hechos interesantes en cuanto a la magnitud de los Campos Hiperfinos Promedios $\langle\text{CH}\rangle$ y las Temperaturas de Transición en relación al aumento de la concentración de Fe, que en el caso de la Familia $(\text{Fe,Ti})_3\text{S}_4$ hizo que la primera cantidad aumentara ocho veces más y la segunda se duplicara (Ver Figura 5-9), mientras que en el caso $(\text{Fe,V})_3\text{S}_4$ ocurre una disminución para ambas cantidades (Ver Figura 5-10).

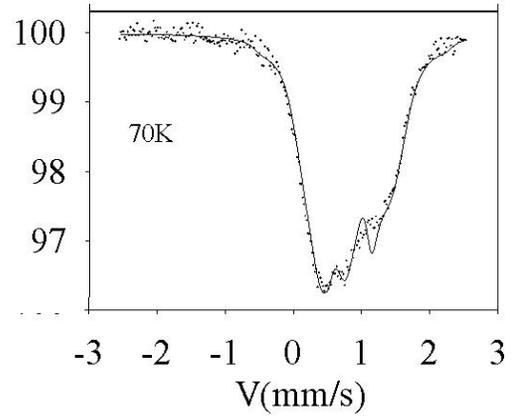
Sistema (Fe,Ti)₃S₄

FeTi₂S₄

Temperatura de transición: 145K



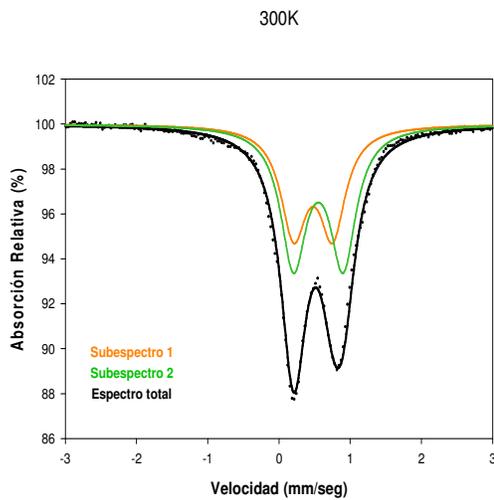
Temperatura: 300K



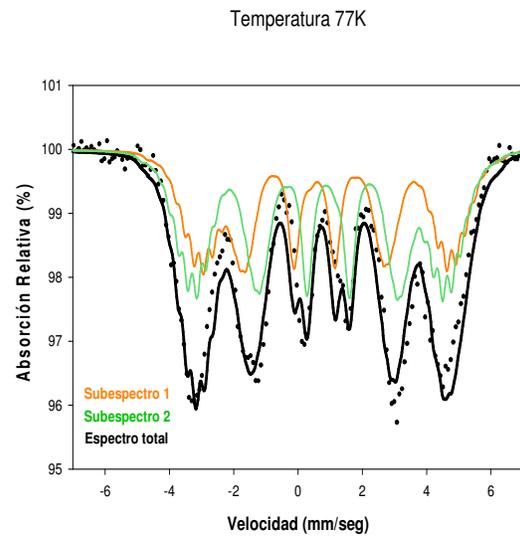
Temperatura: 70K, <CH>=29KG

Fe₂TiS₄

Temperatura de transición: 290 K



Temperatura: 300K



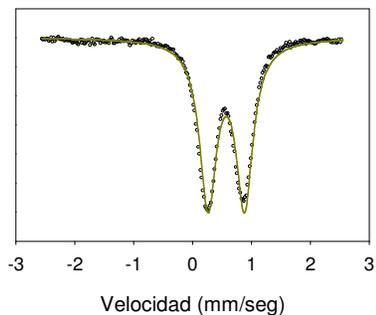
Temperatura: 77K, <CH>=236KG

Figura 5-9 Sistema (Fe,Ti)₃S₄

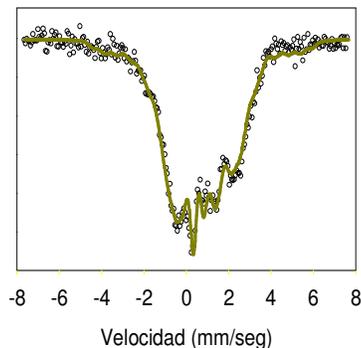
Sistema $(\text{Fe,V})_3\text{S}_4$

FeV_2S_4

Temperatura de transición 135K



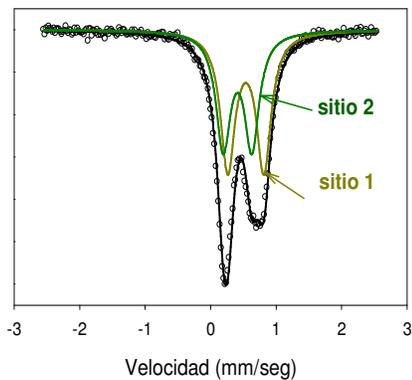
Temperatura: 300K



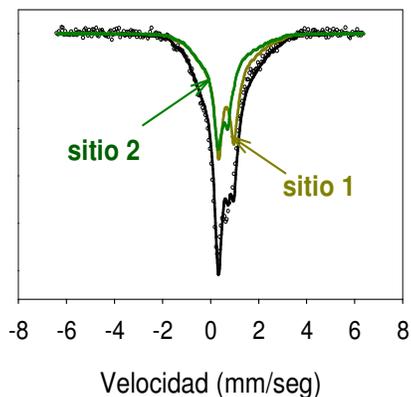
Temperatura: 77K, $\langle\text{CH}\rangle=120\text{KG}$

Fe_2VS_4

Temperatura de transición 100K



Temperatura: 300K



Temperatura: 77K, $\langle\text{CH}\rangle=70\text{KG}$

Figura 5-10 Sistema $(\text{Fe,V})_3\text{S}_4$

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

1. Se sintetizó con éxito el Sulfuro Mixto de Hierro y Titanio Fe_2TiS_4 con una sola fase cristalográfica. Estudio de Difracción de Rayos X revelan una estructura monoclinica del tipo Cr_3S_4 con parámetros:

$$\mathbf{a}=5,965\text{\AA}, \mathbf{b}=3,423\text{\AA}, \mathbf{c}=11,252\text{\AA}, \mathbf{\beta}=91,48^\circ.$$

2. En cuanto a la distribución de los átomos de Hierro y de Titanio en la estructura, estudios por Espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe revelan la existencia de dos sitios cristalográficos para el Fe.
3. La evolución del Desplazamiento Isomérico de Segundo Orden con la Temperatura para los dos sitios indica dos temperaturas de Debye de 250K y 550K, temperaturas que señalan el grado de enlace de los átomos en la red cristalina, donde se asoció la más baja de estas temperaturas (250K) con el sitio de la capa con vacancias y la otra temperatura (550K) con la capa metálica.
4. En cuanto a la evolución magnética del Fe_2TiS_4 con respecto a la temperatura en el rango comprendido de 77K a 300K se encontró una temperatura de transición a 290K, por debajo de la cual existe magnetismo espontáneo, pero un magnetismo que no coincide con el magnetismo de momentos asociados a la Función Brillouin para los distintos espines posibles del Fe.

APENDICE A. REGLA DE HUND.

El tratamiento elemental de la mecánica cuántica de los átomos por medio de la ecuación Schrödinger ha conducido a la información sobre los niveles de energía que pueda ser ocupado por los electrones.

Los estados se caracterizan por cuatro números cuánticos (Buschow, et al, 2004):

1. **El número cuántico principal n** con los valores 1,2,3, ... determina el tamaño de la órbita y define su energía. Los electrones en las órbitas con $n = 1, 2, 3, \dots$ se denominan ocupando K, L, M, ... capas, respectivamente.
2. **El número cuántico momento angular orbital l** describe el momento angular debido al movimiento del electrón en la órbita. Los posibles valores que l puede tomar son $0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ dependiendo de la forma de la órbita. Los electrones con $l = 1, 2, 3, 4, \dots$ se les conoce como los electrones s, p, d, f, g, ..., respectivamente.
3. **El número cuántico magnético m_l** describe las componentes del momento angular orbital l a lo largo de una dirección particular. Para un valor de l dado, se tiene la siguiente posibilidades de m_l : $l, l-1, \dots, 0, \dots, -l+1, -l$.
4. **El número cuántico de espín m_s** describe el componente del espín del electrón S a lo largo de una dirección determinada, generalmente la dirección del campo aplicado. Los valores permitidos de m_s son $\pm 1/2$.

Para describir el magnetismo en la materia, en principio es necesario considerar el movimiento orbital (\vec{L}) y de espín (\vec{S}) de los electrones y la interacción entre ellos, conocida comúnmente como acople L-S y que origina el número cuántico de momento angular total (\vec{J}), el cual interacciona con campos magnéticos externos o internos y determina las propiedades del material.

La determinación del número cuántico \vec{L} de un átomo libre, se hace siguiendo la siguiente definición:

$$L = \sum_i m_{li}$$

Donde la suma es hecha hasta el número total de electrones que tenga el átomo. Pero efectivamente solo contribuyen las capas que estén incompletas, puesto que las capas completamente llenas dan un momento angular nulo.

Análogamente, se determina el número cuántico \vec{S} :

$$S = \sum_i m_{si}$$

El acople espín-órbita (L-S) de un átomo libre está definido por la siguiente relación:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Este tipo de acoplamiento se conoce como acoplamiento de Russell-Saunders y se ha demostrado ser aplicable a la mayoría de los átomos magnéticos.

Los valores permitidos para J va desde (L-S), (L-S+1), hasta (L+S-1), (L+S).

En el caso de un átomo en su estado fundamental (estado de más baja energía) para la determinación de S, J, L se aplica las reglas de Hund.

Las reglas de Hund están basadas en el momento angular total J , producto del acoplamiento spin orbita de Russell-Saunders (suma del momento angular orbital L y el momento angular de spin S). A continuación se enumeran dichas reglas, en orden de importancia:

1. El valor de spin total S será el máximo permitido por el principio de exclusión de Pauli (dos electrones no pueden ocupar simultáneamente el mismo estado cuántico).
2. Al mismo tiempo que lo electrones se combinan para dar un valor máximo de spin se distribuirán entre los valores de m_l , tal que el L resultante sea el máximo.
3. El valor del momento angular total J estará dado por $J = |L - S|$ si la capa no llega a estar llena hasta su mitad y $J = L + S$ cuando este mas llena que su mitad. $J=0$ si la capa esta llena hasta su mitad.

Ejemplo: Ión Fe^{+2} , configuración electrónica $3d^6$. La configuración electrónica



del Ión Fe^{+2} es $[Ar]3d^6$, como la configuración de capas llenas no contribuye a la determinación de S , J y L , la capa efectiva para aplicar las reglas de Hund es la $3d^6$.

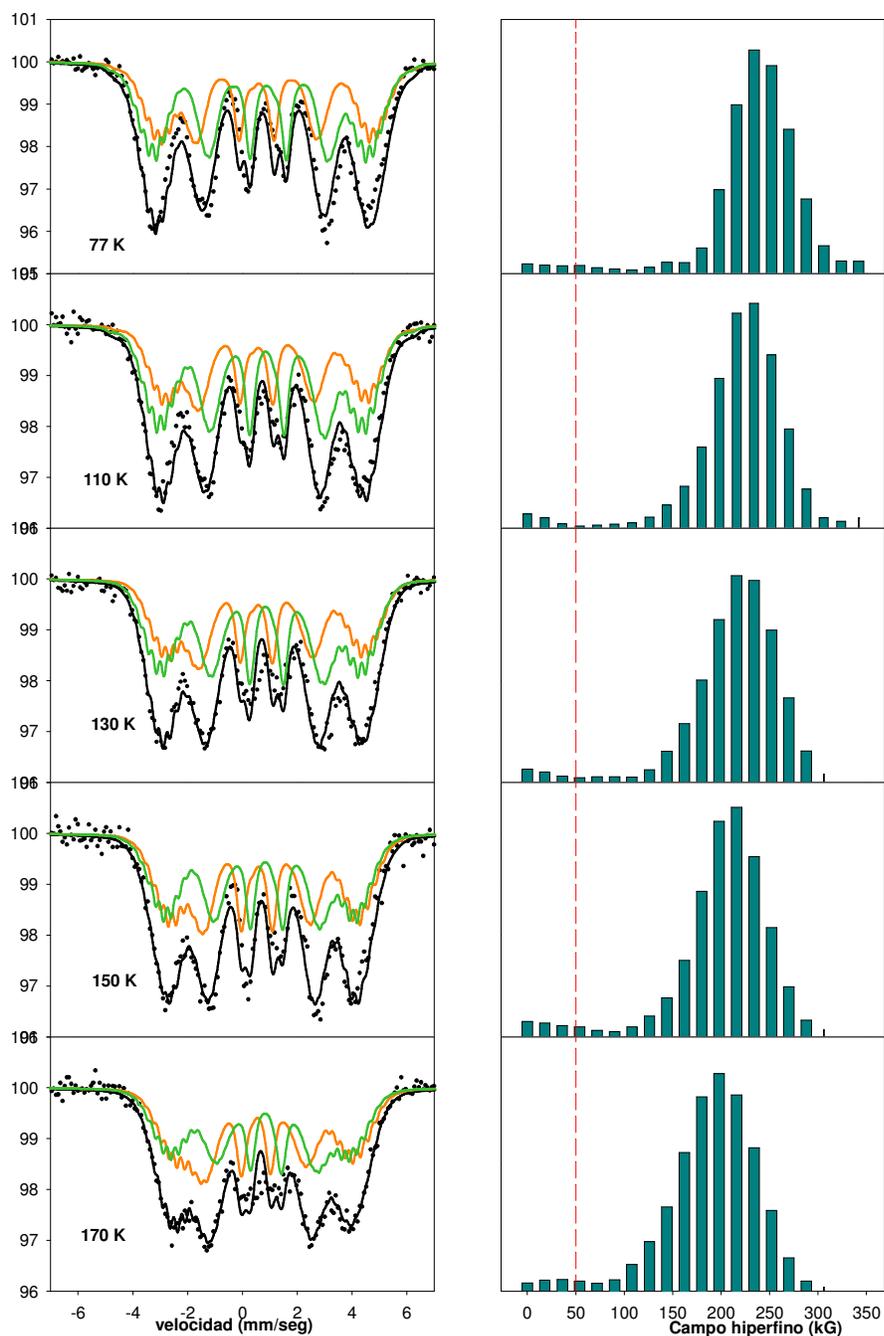
Aplicando la primera regla, se tiene que:

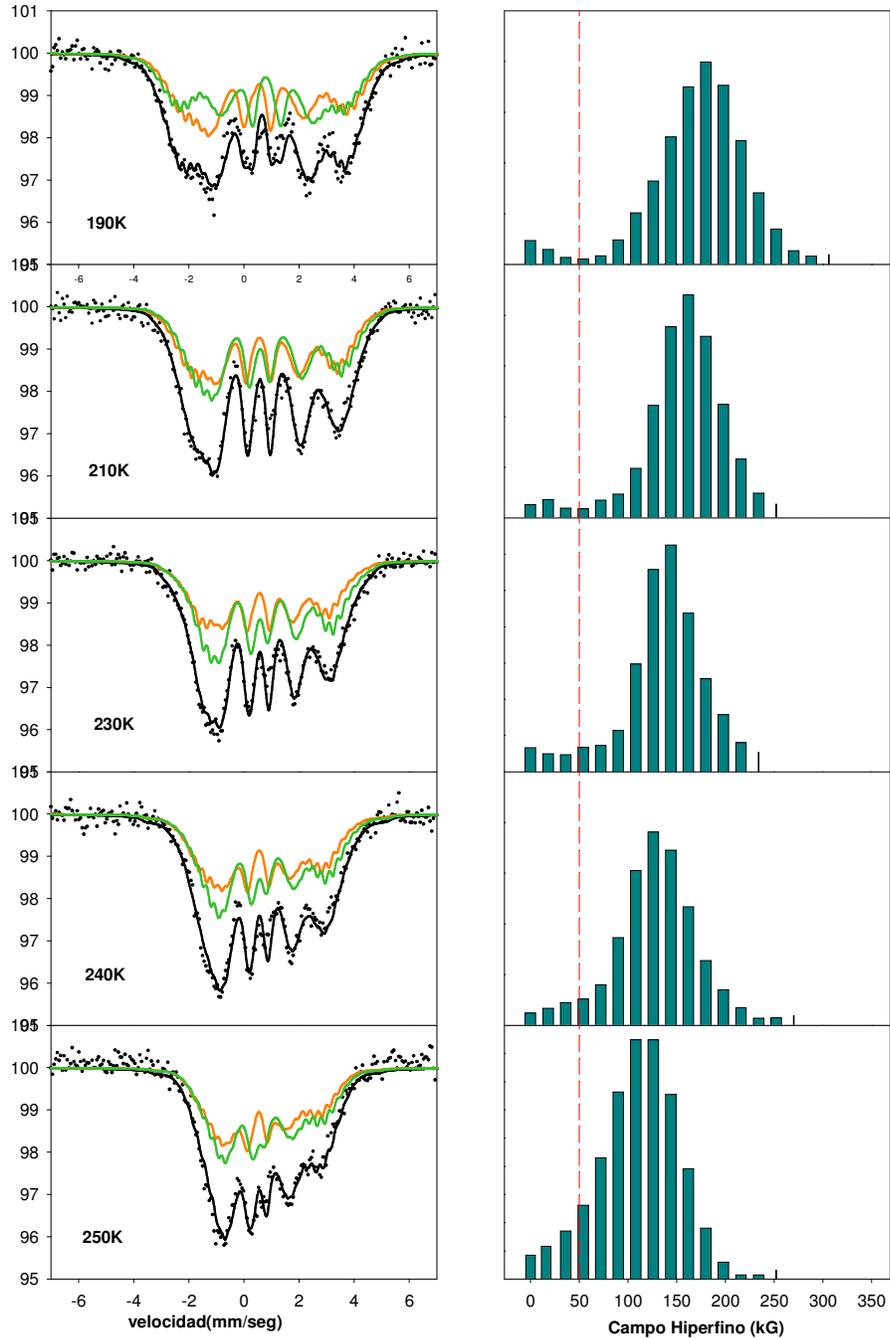
$$S = \left(\frac{1}{2} \uparrow \times 5\right) - \frac{1}{2} \downarrow = 2$$

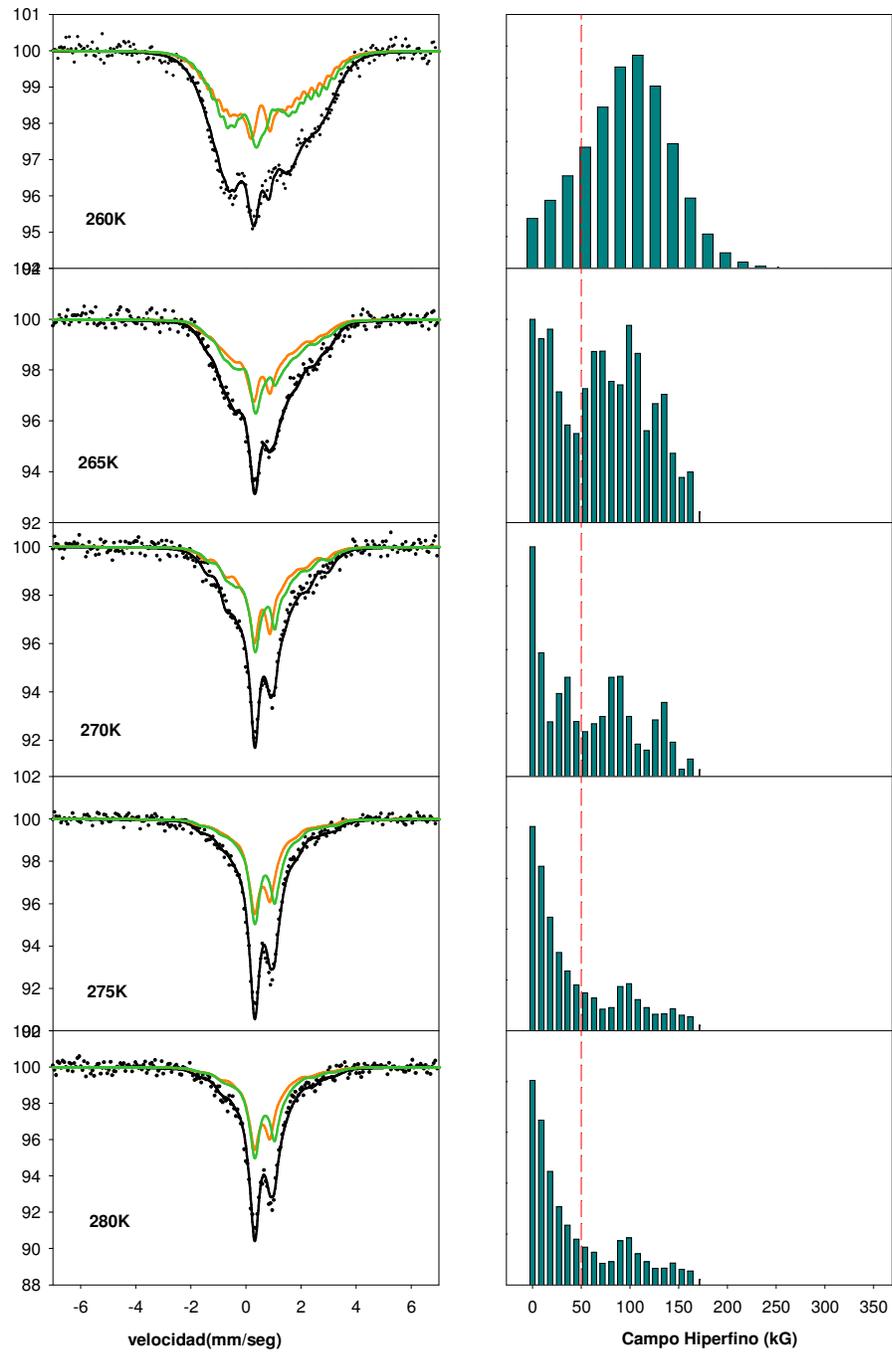
Aplicando la segunda regla, se tiene que:

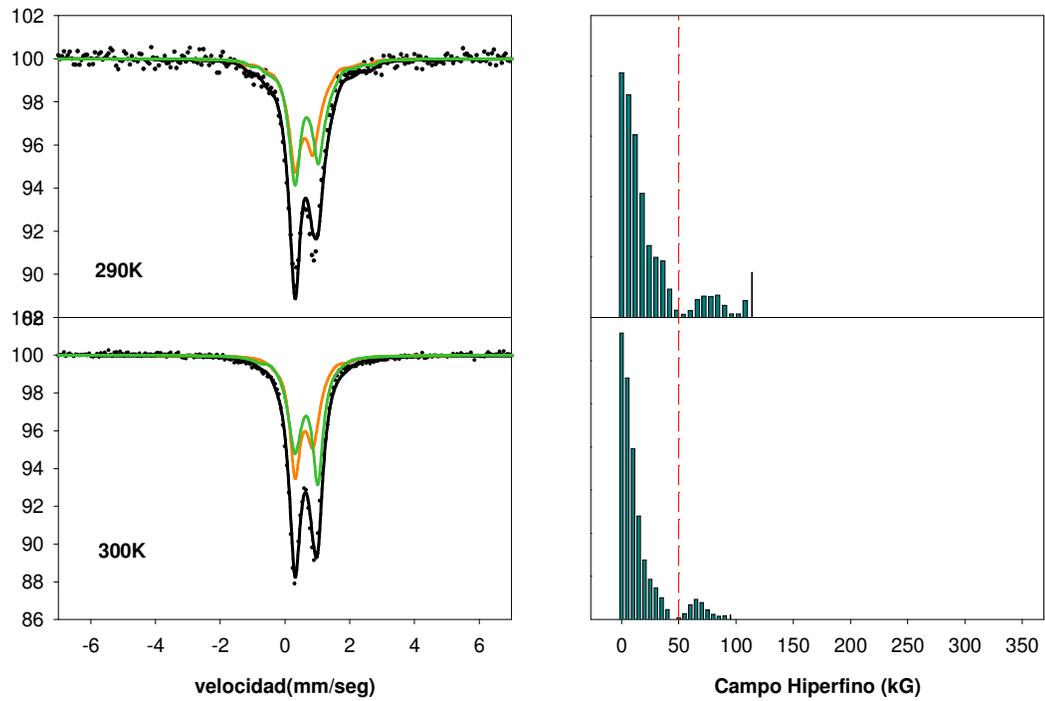
$L = -2 - 1 + 0 + 1 + 2 + 2 = 2$. Aplicando la tercera regla, se tiene que: $J = 2 + 2 = 4$

APENDICE B.
Espectros Mössbauer y Histogramas de Campos Magnéticos Hiperfinos del Sulfuro Fe_2TiS_4 en el rango de temperatura de 77 a 300K.









Parámetros Hiperfinos en el rango de Temperatura 77 y 300K

T	Sub-espectro	Población %	Di (mm/seg)	Qs (mm/seg)	θ	$\langle CH \rangle$ (KG)	Γ (mm/seg)
77	1	44,86	0,683	0,551	30,45	236,1920	
	2	55,14	0,811	-0,711	39,27		
110	1	42,05	0,677	0,551	30,24	224,8655	
	2	57,95	0,793	-0,711	42,70		
130	1	44,62	0,672	0,551	30,55	216,5359	
	2	55,38	0,780	-0,711	42,47		
150	1	50,79	0,665	0,551	35,16	205,1798	
	2	49,21	0,768	-0,711	41,28		
170	1	56,81	0,658	0,551	30,55	191,9072	0,150
	2	43,19	0,754	-0,711	42,47		
190	1	51,52	0,649	0,551	30,85	177,2530	
	2	48,48	0,741	-0,711	44,38		
210	1	49,03	0,639	0,551	37,79	160,0442	
	2	89,98	0,727	-0,711	89,98		
230	1	43,73	0,629	0,551	37,79	141,1734	
	2	56,27	0,713	-0,711	89,98		

Apéndice B
Espectros Mössbauer e Histogramas de Campos Hiperfinos

T	Sub-espectro	Población %	Di (mm/seg)	Qs (mm/seg)	θ	$\langle CH \rangle$ (KG)	Γ (mm/seg)
240	1	46,03	0,623	0,551	37,37	132,5005	
	2	53,97	0,706	-0,711	89,71		
250	2	53,97	0,706	-0,711	89,71	114,5757	
	2	53,20	0,699	-0,711	89,8		
260	1	47,48	0,608	0,551	37,21	103,1742	
	2	52,52	0,595	-0,711	90,02		
265	1	47,13	0,609	0,551	37,21	95,7743	
	2	52,87	0,689	-0,711	90,00		
270	1	47,55	0,606	0,551	37,21	96,0356	0,150
	2	52,45	0,685	-0,711	90,00		
275	1	47,46	0,603	0,551	37,21	93,7339	
	2	52,54	0,682	-0,711	90,00		
280	1	47,48	0,601	0,551	37,21	95,2878	
	2	52,52	0,678	-0,711	90,00		
290	1	47,51	0,594	0,551	37,21	88,2164	
	2	52,49	0,672	-0,711	90,00		
300	1	47,51	0,591	0,548	0	----	0,221
	2	52,49	0,664	0,698	0		

ANEXOS



Figura 1.- Arreglo experimental para lograr alto vacío en los tubos de cuarzo, para su posterior sellado.



Figura 2.- Bomba mecánica y difusora utilizada en el encapsulado de la muestra en los tubos de cuarzo.



Figura 3.- Derecha.-Criostato utilizado para variar la temperatura de la muestra y vista posterior del detector de radiación gamma. Izquierda.- Sistema de vacío conectado al criostato.



Figura 4.- Derecha.-Sistema de vacío conectado al criostato. Izquierda.- Criostato y fuente de movimiento Mössbauer.



Figura 5.- Disposición geométrica de la muestra dentro del criostato con respecto la fuente Mössbauer y el detector de radiación para estudios a temperatura variable.



Figura 6.- Disposición geométrica de la muestra con respecto la fuente Mössbauer y el detector de radiación para estudios a temperatura ambiente.

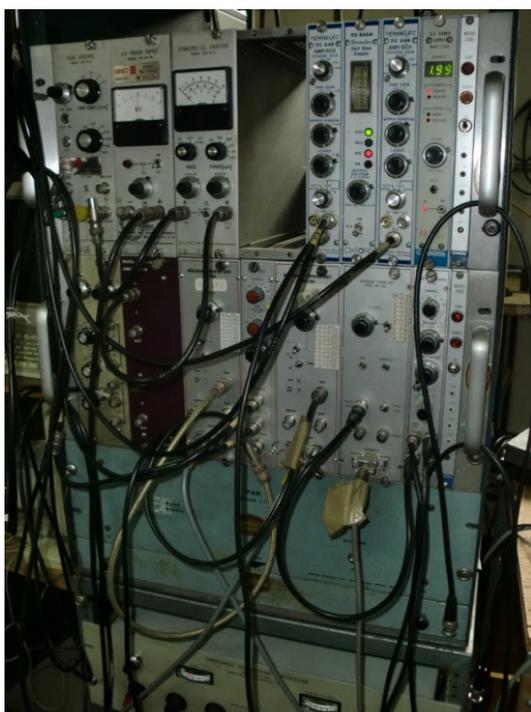


Figura 7.- Módulos de control de señales, movimiento y de temperatura.



Figura 8.- Llenado de la cámara de nitrógeno del criostato.

Referencias consultadas

Bello, M. V. (2009). *T.E.G: Síntesis y caracterización cristalográfica y magnética del Sulfuro Mixto de Hierro y Titanio FeTi₂S₄*. UCV.

Buschow, K., & De Boer, F. (2004). *Physics of magnetic materials*. NY: Kluwer Academic Publishers.

Chen, Y.-L., & Yang, D.-P. (2007). *Mössbauer effect in lattice dynamics*. Verlag GmbH & Co. KGaA.

Embaid, P. (2008). *Propiedades magnéticas, de transporte y cristalinas de los sulfuros mixtos de metales de transición (Fe,M)S, M=V,Ni,Mo. Relación con la transformación catalítica de crudos pesados*. Caracas.

Gonser, U. (1975). *Mössbauer Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Gütlich, P., Link, R., & Trautwein, A. (1978). *Mössbauer Spectroscopy and transition Metal Chemistry*. Berlin: Springer-Verlag.

John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, Eds., (2002). *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. <http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/brezinaite.pdf>

Kittel, C. (1996). *Introduction to solid state physics*. (7ma. ed.). John Wiley & Sons. Inc.

Morrish, A. (2001). *The physical principles of magnetism*. IEEE Computer Society Press.

Muranaka, S. (1973a). Order-desorden Transition of Vacancias in FeTi₂S₄. *Material Research Bulletin* 8 , 679-696.

Muranaka, S. (1973b). Magnetic Properties of FeTi_2S_4 . *Journal Physics Society* , 616.

Muranaka, S. (1973c). Magnetic properties of Fe_2TiS_4 . *Journal physics Society Japan* , 1553.

Nakajima, S., Horiuchi, H., & Morimoto, N. (1972). Crystal structures of $(\text{Fe,Ti})_3\text{S}_4$. *IX International Congress of Crystallography*. Kyoto, Japan.

Rodriguez- Carvajal, J. (1993). *Physica*, B-192,55.

Shenoy, G.K, Wagner F.E. (1978). *Mössbauer Isomer Shifts*. North Holland.

Wertheim, G. (1964). *Mössbauer Effect: Principles and applications*. NY: Academic Press.