

Universidad Nacional de San Cristóbal de Huamanga
Facultad de Ingeniería de Minas, Geología y Civil
Escuela de Formación Profesional de Ciencias Físico Matemáticas



PREPARACIÓN DE ALEACIONES
 $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ Y SU CARACTERIZACIÓN

TESIS PARA OPTAR EL GRADO DE
LICENCIADO EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS
ESPECIALIDAD: FÍSICA

Presentado por:
Bach. Wilber Pachín Cárdenas

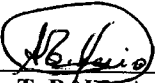
Asesor:
Mg. Mario Walter Solano Reynoso

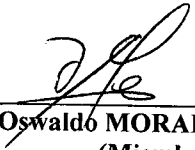
AYACUCHO-PERU
2015

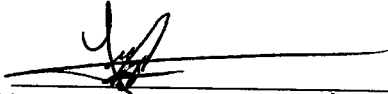
“PREPARACIÓN DE ALEACIONES DE $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ Y SU CARACTERIZACIÓN”

RECOMENDADO : 26 DE OCTUBRE DEL 2015

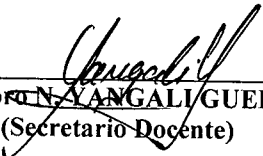
APROBADO : 23 DE NOVIEMBRE DEL 2015


Mg. Avelino T. PALMA GUTIÉRREZ
(Presidente (e))


Lic. Oswaldo MORALES MORALES
(Miembro)

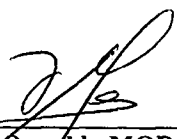

Lic. Leonidas ESPINOZA CÁCERES
(Miembro)

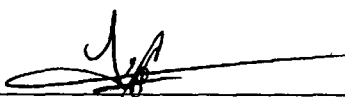

Lic. Raúl CONDORI TIJERA
(Miembro)

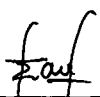

Ing. Floro N. LANGALI GUERRA
(Secretario Docente)

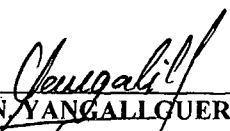
Según el acuerdo constatado en el Acta, levantada el 23 de noviembre del 2015, en la Sustentación de Tesis Profesional presentado por el Bachiller en Ciencias Físico-Matemáticas Sr. Wilber PACHÍN CÁRDENAS, con el Trabajo Titulado “PREPARACIÓN DE ALEACIONES DE $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25}\text{Sn}_{25}$ Y SU CARACTERIZACIÓN”, fue calificado con la nota de DIECISÉIS (16) por lo que se da la respectiva APROBACIÓN.


Mg. Avelino T. PALMA GUTIÉRREZ
(Presidente (e))


Lic. Oswaldo MORALES MORALES
(Miembro)


Lic. Leonidas ESPINOZA CÁCERES
(Miembro)


Lic. Raúl CONDORI TIJERA
(Miembro)


Ing. Floro N. YANGALL GUERRA
(Secretario Docente)

A mis padres Serafina y Wilson.

Agradecimientos

A mi asesor el Mg. Mario Solano Reynoso por la confianza y el apoyo incondicional que permitió desarrollar esta investigación científica.

A mi asesor de maestría el Dr. Víctor Peña Rodríguez por la paciencia y dedicación brindada.

A los docentes de la Unidad de Posgrado de Física de la UNMSM por su paciencia y dedicación al desarrollo científico del país.

Al grupo de investigación de materia condensada "GIMC" de la facultad Ciencias Físicas de la UNMSM, que sin la ayuda de ellos no hubiera sido posible concluir este trabajo.

Wilber.

Resumen

En este trabajo se presentan algunos resultados de las propiedades estructurales y magnéticas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5$, 5 y 7.5 que están fuera de la estequiometría de Heusler. Las muestras fueron preparadas por fusión y síntesis de polvos elementales de Fe, Mn y Sn, en las composiciones señaladas, en un horno de arco en atmósfera de argón y en un molino mecánico. La caracterización estructural y magnética de las muestras fue realizada por técnicas experimentales de: difracción de rayos-X y espectroscopia Mössbauer de transmisión del ^{57}Fe a temperatura ambiente. Los resultados de difracción de rayos-X, para las tres aleaciones, preparadas por molienda mecánica, muestran la presencia de la aleación Heusler Fe_2MnSn , con estructura cúbica $L2_1$. Los espectros Mössbauer de todas las muestras revelan fases en estado ferromagnético o antiferromagnético, no especificados en este trabajo.

Palabras clave: Aleaciones Heusler, Estructuras Cristalinas, Interacciones Hiperfinas.

Abstract

In this work presents some results of the structural and magnetic properties of alloys $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$ where $x = 2.5, 5$ and 7.5 that are outside of the stoichiometry of Heusler. Samples were prepared by melting and synthesis of elemental powders of Fe, Mn and Sn, in the above-mentioned compositions, in an arc furnace under argon atmosphere and in a mechanical mill. The structural and magnetic characterization of the samples was performed by experimental techniques: X-ray diffraction and ^{57}Fe transmission Mössbauer spectroscopy at room temperature. The results from X-ray diffraction, for the three alloys, prepared by mechanical milling, show the presence of Heusler alloy Fe_2MnSn , with cubic structure $L2_1$. The Mössbauer spectra of all samples reveal phases in ferromagnetic or antiferromagnetic state, not specified in this work.

Keywords: Heusler Alloys, Crystal Structures, Hyperfine Interactions.

Índice general

1. Introducción	1
2. Marco Teórico	3
2.1. Estado cristalino	3
2.1.1. Redes cristalinas	3
2.1.2. Red recíproca	9
2.1.3. Planos cristalinos	13
2.1.4. Determinación de estructuras cristalinas por difracción de rayos X	16
2.2. Interacciones hiperfinas	21
2.2.1. Interacción hiperfina electrostática	21
2.2.2. Interacción hiperfina magnética	35
2.3. Aleaciones Heusler	39
3. Métodos y materiales	42
3.1. Estequiometría de las aleaciones, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$	42

3.2. Preparación de las muestras	44
3.2.1. Síntesis	46
3.2.2. Nanoestructuración	47
3.3. Técnicas de caracterización	49
4. Resultados y discusión	52
4.1. Medidas por difracción de rayos-X	52
4.1.1. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de horno de arco	52
4.1.2. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de molienda mecánica	53
4.2. Medidas Mössbauer	62
4.2.1. Espectros de muestras preparadas con la técnica de horno de arco	62
4.2.2. Espectros de muestras preparadas con la técnica de molienda mecánica	63
5. Conclusiones	65
Bibliografía	67

Índice de figuras

2.1. Formas de representar los vectores primitivos, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ y $\vec{a}_3$ (adaptado de [1]).	4
2.2. No es una red de Bravais [2].	5
2.3. Red cúbica de cuerpo centrado (adaptado de [2]).	5
2.4. Red cúbica de caras centradas (adaptado de [2]).	6
2.5. Número de coordinación de una CS, BCC y FCC (adaptado de [1]). . .	6
2.6. (Izquierda) Celda primitiva, (Derecha) Celda convencional.	7
2.7. (Izquierda) En 2D, (Centro) para una BCC, (Derecha) para una FCC [1, 2].	7
2.8. (Izquierda) Una red mas una base, (Derecha) una red mas base de dos esferas.	8
2.9. (Arriba) CINA, (Abajo) CICs [1, 2].	9
2.10. Una onda plana [3].	10
2.11. (Izquierda) FCC (red directa), (Derecha) BCC (red recíproca) [3]. . . .	12
2.12. Familia de planos [2].	13
2.13. Intersección del plano con los ejes (adaptado de [2]).	14

2.14. Planos con índices de Miller [2].	15
2.15. Planos equivalentes [3].	15
2.16. Dirección [111] [3].	16
2.17. Espectro de la radiación electromagnética.	17
2.18. Interferencia: a) Constructiva, b) Destructiva	17
2.19. Planos especulares, reflexión especular ($\theta = \theta'$) e interferencia constructiva (adaptado de [2]).	18
2.20. Esquema de un difractómetro de rayos-X (adaptado de [2]).	19
2.21. Esquema de Laue [2].	20
2.22. Celda convencional de la estructura cristalina ordenada $L2_1$ [4] y adaptado de [5].	41
3.1. (a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Balanza analítica. . . .	45
3.2. (a) Prensadora y empastilladora, (b) Horno de arco y (c) Lingote (Aleación).	45
3.3. (a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Molino mecánico, (c) Mortero de porcelana y un tamizador y (d) Muestra.	45
3.4. Difractómetro Bruker modelo D8 Focus junto con el portamuestras de polvo del mismo [47].	50
3.5. Espectrómetro Mössbauer junto con el portamuestras del mismo [47]. .	51
4.1. Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Horno de arco)	53
4.2. Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 1h)	54

4.3. Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 4h)	55
4.4. Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 6h)	56
4.5. Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 9h)	57
4.6. Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 12h)	58
4.7. Difractogramas de la primera, segunda y tercera concentración (Molienda mecánica: 1, 4, 6, 9, 12 horas).	59
4.8. Difractogramas del L_{21} y del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Horno de arco)	60
4.9. Difractogramas del L_{21} y del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica)	61
4.10. Difractogramas del L_{21} y del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 6, 9 y 12h)	62
4.11. Espectros del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Horno de arco)	63
4.12. Espectros del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ (Molienda mecánica: 6 y 12h)	64

Índice de tablas

2.1. INTERACCIONES HIPERFINAS PARA LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER [7].	37
3.1. Pesos atómicos de los elementos Fe, Mn y Sn.	43

Capítulo 1

Introducción

Motivación de este trabajo

Día tras día, en diferentes campos de la investigación, se están buscando y encontrando nuevos materiales con propiedades en beneficio del mejoramiento de las tecnologías actuales que generan desarrollo industrial en la sociedad. Las aleaciones Heusler son una de ellas, representadas por la fórmula X_2YZ , donde X y Y son elementos de transición y Z un elemento del grupo IIIA-VA de la tabla periódica. A temperatura ambiente éstas aleaciones tienen una estructura cristalina tipo $L2_1$. Los estudios reportados sugieren que los átomos X ocupan las posiciones de Wyckoff 8(c) y los átomos Y 4(a) y Z la posición 4(b) en la estructura $L2_1$ [4]. Estas aleaciones tienen aplicaciones tecnológicas como en espintrónica a través del comportamiento semimetálico [8, 9, 10]; en medio ambiente, a través de la refrigeración magnética [11] por poseer efecto magnetocalórico gigante; además presentan efecto magnetoresistivo [12] y efectos de polarización de intercambio [13].

La estructura $L2_1$ puede sufrir un cambio de estructura inducida por temperatura o por un campo magnético externo, la que se conoce como transformación martensítica, que es el cambio de estructura en estado sólido al disminuir la temperatura. En los intermedios de los cambios hay un desorden entre átomos de Mn y Sn que es conocida como estructura tipo B2, que ocurre por aumento en la concentración de átomos de Mn [14].

Particularmente las tres aleaciones $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 , fueron

formadas usando átomos de Fe, Mn y Sn donde $\text{Fe} \rightarrow \text{X}$, $\text{Mn} \rightarrow \text{Y}$ y $\text{Sn} \rightarrow \text{Z}$. Estas muestras fueron obtenidas utilizando la técnica de síntesis en horno de arco y molienda mecánica y, una vez preparadas las muestras, se hicieron medidas con la técnica de difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. Este trabajo en gran parte se elaboró en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, puesto que poseen los equipos que se mencionan en la sección de métodos y materiales, sin la cual no hubiera sido posible realizar el presente trabajo.

El objetivo de este trabajo fue estudiar un segmento de materiales que presenten fase Heusler, y estos probablemente posean ya sea efecto magnetocalórico, comportamiento semimetálico, efecto magnetoresistivo y exchange bias (polarización de intercambio), utilizando elementos de bajo costo para la preparación de las muestras y el acceso económico de esta tecnología, sin descuidar la investigación de estos sistemas por sólo interés académico ya que estos servirán de base para la búsqueda de nuevos materiales.

Estructura de este trabajo

Este trabajo comienza con la explicación básica del estado cristalino, seguido de la difracción de rayos-X. Luego, se describe las interacciones hiperfinas que es una parte y esencial de la espectroscopia Mössbauer. Después, se describe las aleaciones Heusler y sus aplicaciones.

En el capítulo 3 se presentan los métodos y materiales para la preparación de las muestras utilizadas en este trabajo y las respectivas caracterizaciones de las propiedades tanto estructurales y magnéticas.

En el capítulo 4, los resultados y discusión de los difractogramas y espectrogramas, medidas con la técnica de difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer y procesadas con software especializados.

Finalmente, las conclusiones son dadas en el capítulo 5.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Estado cristalino

El estado cristalino, nos indica el orden en que se ubican los iones, átomos y/o moléculas en un cuerpo físico, ordenadas periódicamente en todo el espacio tridimensional. La morfología externa del cristal no tiene carácter definitorio, lo esencial del cristal es la ordenación periódica a largo alcance de los constituyentes de su estructura interna.

Las redes de Bravais y las bases que forman parte de la red, completa la definición de estructura cristalina. Los índices de Miller, está relacionada con la familia de planos. Para la interpretación de los difractogramas, se debe conocer el concepto de red recíproca por que los equipos de difracción de rayos X trabajan con el espacio recíproco de la red. Las mediciones de las muestras con respecto a su estructura fueron analizadas con la técnica de difracción de rayos-X [15].

2.1.1. Redes cristalinas

Las redes de Bravais, son arreglos infinitos de puntos en el espacio tridimensional, en la cual cada punto tiene idéntica vecindad [1, 2].

Celda unitaria, es aquella que se construye con los vectores primitivos $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ y

$\vec{a}_3$ para una red tridimensional, también se construye bisecando los vectores de los primeros vecinos hasta conseguir un volumen del espacio en el caso 3D [16, 2, 17, 18].

Puntos de la red de Bravais

Es el punto descrito por el vector $\vec{R}$, que es la combinación lineal de los vectores primitivos,

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

donde,

$n_i \sim$ valores enteros

$\vec{a}_i \sim$ vectores primitivos

$i = 1, 2, 3$

Los puntos de la red de Bravais son infinitas, todos los puntos de la red son equivalentes. Para cristales que son finitos, se considera que los efectos de superficie no son importantes, los sistemas infinitos, son de alguna manera idealizados.

Como se sabe, la elección de vectores primitivos no son únicos, pueden haber un conjunto de vectores primitivos, y de esta manera varias celdas unitarias, tal es el caso de una red cúbica simple (CS) que se representa en la Fig. 2.1.

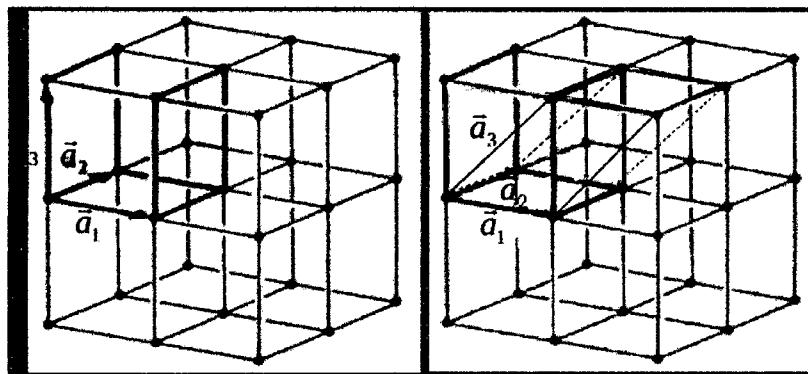


Figura 2.1: Formas de representar los vectores primitivos, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ y $\vec{a}_3$ (adaptado de [1]).

Se muestra en la Fig. 2.2 un gráfico que no es una red de Bravais en el caso 2D, pero se puede extender para el caso 3D, debido que cada punto no tiene vecindad idéntica.

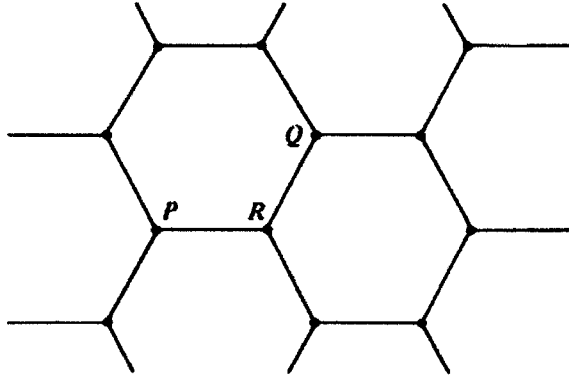


Figura 2.2: No es una red de Bravais [2].

Para una red cúbica de cuerpo centrado (BCC), los vectores primitivos son,

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= a\hat{x} \\ \vec{a}_2 &= a\hat{y} \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})\end{aligned}$$

Por tanto según la Fig. 2.3 el punto $P = -\vec{a}_1 - \vec{a}_2 + 2\vec{a}_3$

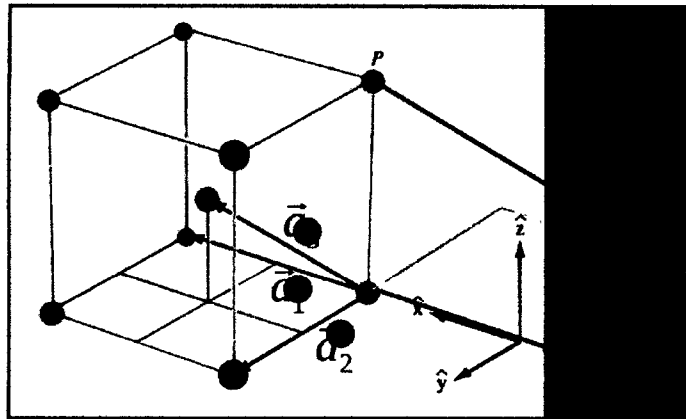


Figura 2.3: Red cúbica de cuerpo centrado (adaptado de [2]).

Para una red cúbica de caras centradas (FCC), los vectores primitivos son,

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})\end{aligned}$$

Por tanto según la Fig. 2.4 el punto $P = \vec{a}_1 + \vec{a}_2 + \vec{a}_3$

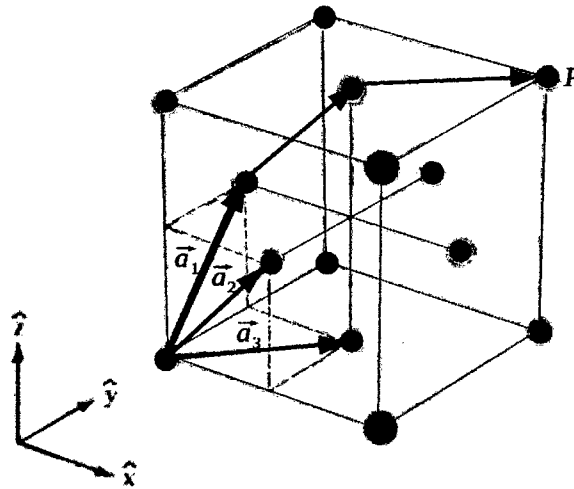


Figura 2.4: Red cúbica de caras centradas (adaptado de [2]).

Número de coordinación

Se conoce como los puntos cercanos a un punto, llamado también como los primeros vecinos, segundos vecinos, etc [2].

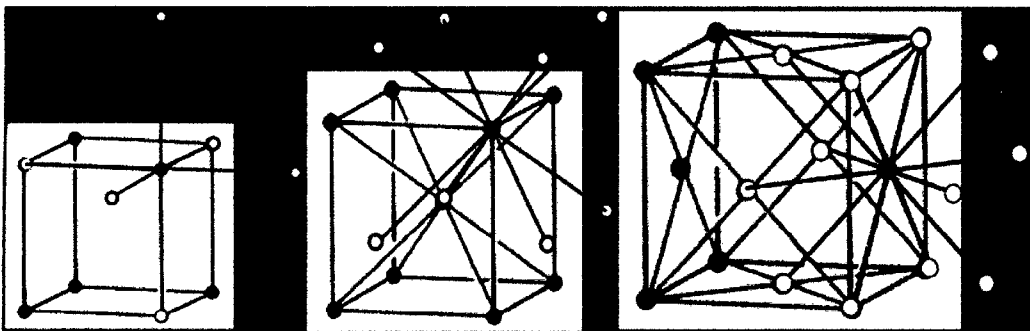


Figura 2.5: Número de coordinación de una CS, BCC y FCC (adaptado de [1]).

Para una CS existen 6 puntos como primeros vecinos, para una BCC 8 puntos como primeros vecinos y para una FCC 12 puntos como primeros vecinos.

Utilizando los conceptos ya mencionados anteriormente, es necesario aclarar algunas cosas en cuanto a la celda unitaria. El volumen del espacio en el caso 3D, al trasladar sobre toda $\vec{R}$, llena completamente todo el espacio ya sea eligiendo una u otras celdas, porque se sabe que la celda no es única.

Las celdas primitivas contienen un punto de la red. La celda No Primitiva, conocido también como celda convencional, es lo contrario a la celda primitiva.

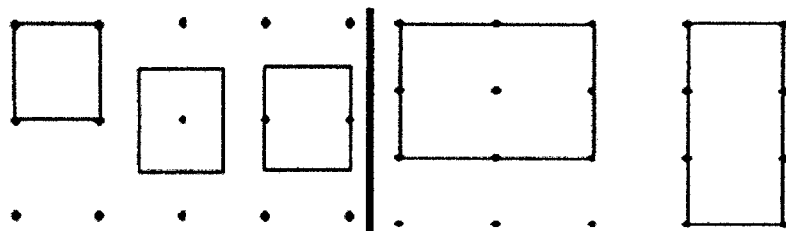


Figura 2.6: (Izquierda) Celda primitiva, (Derecha) Celda convencional.

Si se hablara de una red en 3D, la CS es una celda primitiva, en cuanto a las BCC y FCC no son una celda primitiva son celdas convencionales, pero sí serán cuando se unen los puntos internos.

Celda primitiva de Wigner-Seitz

Se construye bisecando las rectas que se genera al unir punto de los primeros vecinos hasta encerrar una superficie o volumen mínima.

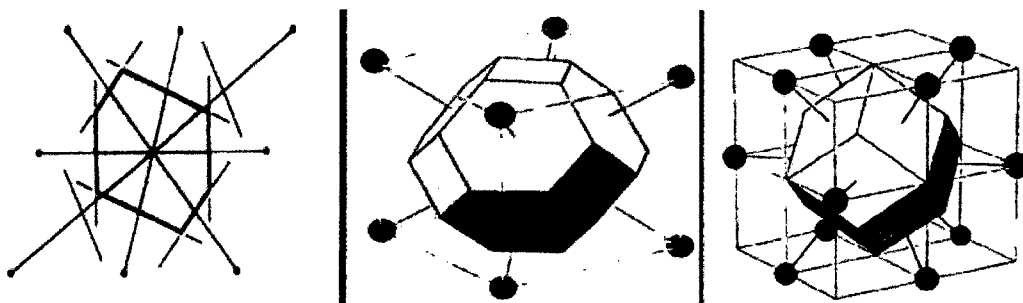


Figura 2.7: (Izquierda) En 2D, (Centro) para una BCC, (Derecha) para una FCC [1, 2].

Estructura cristalina y red con una base

Se conoce estructura cristalina a la suma de una red de Bravais y una base. Se considera como base a un átomo, 2 átomos, molécula, etc. incluso cosas como muestra la Fig. 2.8. Las BCC y FCC son estructuras cristalinas, que se construyen con una

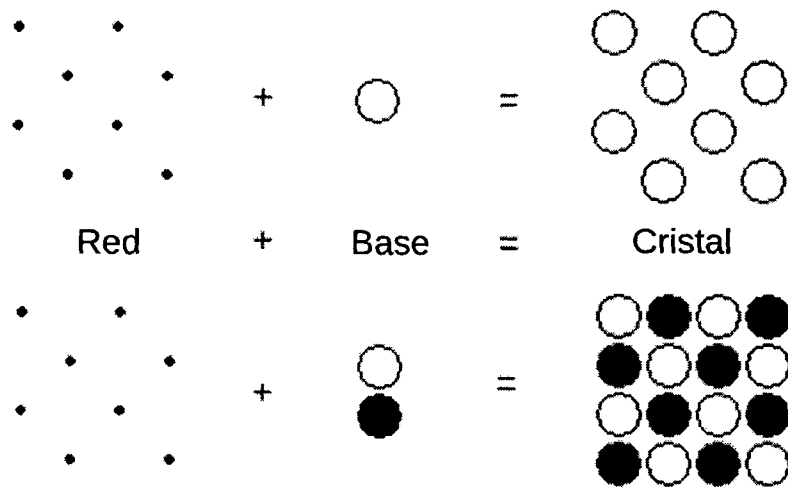


Figura 2.8: (Izquierda) Una red mas una base, (Derecha) una red mas base de dos esferas.

cúbica simple y una base de dos puntos,

1. $\vec{0}$
2. $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$

para el caso de una BCC, y de cuatro puntos,

1. $\vec{0}$
2. $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})$
3. $\frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z})$
4. $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z})$

para el caso de una FCC.

El hierro es una estructura cristalina de red cúbica de cuerpo centrado monoatómico cuyo parámetro de red es $a = 2.87 \text{ \AA}$. El diamante es una FCC con una base de dos puntos; se dice así para que sea una estructura cristalina. En cuanto al Cloruro de Sodio (ClNa) será una estructura cristalina, combinando una FCC mas una base de dos puntos: $\vec{0}$ y $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$ y el Cloruro de Cesio (ClCs), combinando una CS y una base de dos puntos, $\vec{0}$ y $\frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y} + \hat{z})$

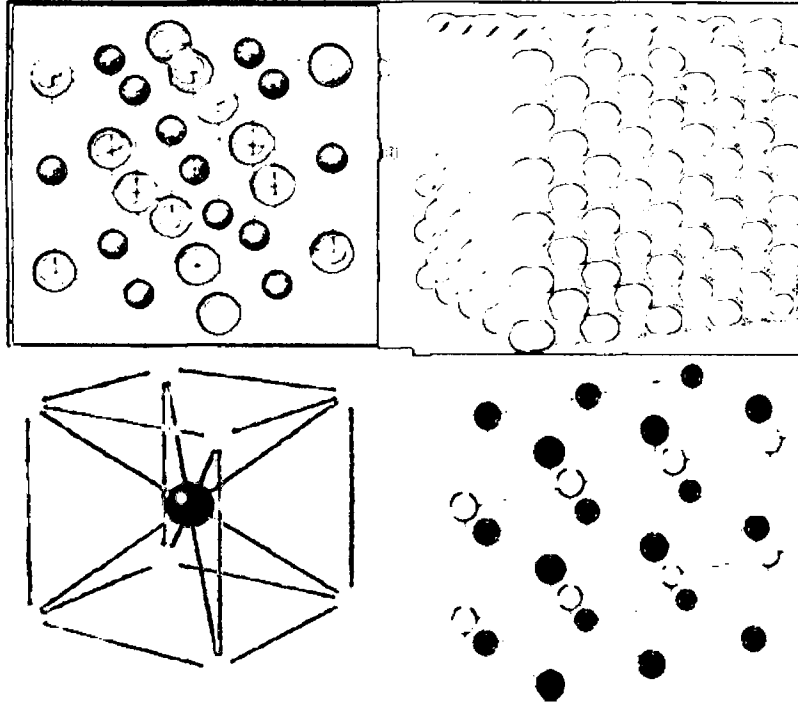


Figura 2.9: (Arriba) ClNa, (Abajo) ClCs [1, 2].

2.1.2. Red recíproca

La red recíproca juega un rol importante en muchos estudios analíticos de estructuras periódicas, para la teoría de difracción cristalina. Se considera un punto de la red de Bravais,

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

y una onda plana:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

a una onda se le puede ver gráficamente en la Fig. 2.10.

Para un $\vec{k}$ general el $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ no tiene la periodicidad de la red. El $\vec{k}$ puede representar:

- Un estado del electrón.
- Vector de onda del electrón.

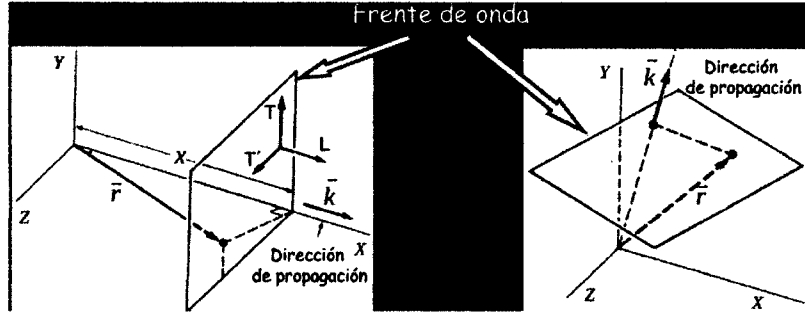


Figura 2.10: Una onda plana [3].

- Vector de onda de la radiación electromagnética. Y son discretos debido a la condición de Sommerfeld.

Para ciertos $\vec{k}_s$, $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ debe tener la periodicidad de la red.

Hacemos que $\{\vec{K}\}$ sea un subconjunto de $\vec{k}$, por lo que,

$$e^{i\vec{K}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} = e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \text{ tiene la periodicidad de la red de bravais}$$

$$e^{i\vec{K}\cdot\vec{R}} = 1$$

Por este resultado concluimos que $\{\vec{K}\}$ son vectores de la red recíproca de la red de Bravais (red directa) de $\vec{R}$.

La red recíproca es generada por los vectores primitivos, si, $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$ y $\vec{a}_3$ son un conjunto de vectores primitivos de la red directa [1, 3]. Vectores de la red recíproca son definidas como,

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}$$

$\vec{a}_i$, son vectores primitivos de la red directa, donde, $i=1, 2, 3$.

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$$

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases}$$

cualquier vector $\vec{k}$ puede ser escrito como una combinación lineal.

$$\vec{k} = k_1 \vec{b}_1 + k_2 \vec{b}_2 + k_3 \vec{b}_3$$

si

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$$

n_i , valores enteros

$$\Rightarrow \vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi(k_1 n_1 + k_2 n_2 + k_3 n_3)$$

para que,

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} = 1$$

debe cumplirse que,

$$\vec{k} \cdot \vec{R} = 2\pi(\text{entero})$$

$$\Rightarrow k_i \sim \text{valores enteros}$$

Eso significa que,

$$\vec{k} \Rightarrow \vec{K}$$

En cuanto a la celda unitaria en el espacio directa y recíproca, presentan una determinada estructura en la red directa, como también otra en la red recíproca con parámetros de red diferentes, tal es el caso de la CS, que si,

$$\vec{a}_1 = a\hat{x}$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{y}$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z}$$

cuyos vectores primitivos en el espacio recíproco son,

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y}$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z}$$

Según este resultado pasa de una CS, en la red directa, a una CS, en la red recíproca, pero con diferentes parámetros de red. Y para una FCC, que si,

$$\begin{aligned}\vec{a}_1 &= \frac{a}{2}(\hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{a}_2 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{z}) \\ \vec{a}_3 &= \frac{a}{2}(\hat{x} + \hat{y})\end{aligned}$$

cuyos vectores primitivos en la red recíproca son,

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= \frac{2\pi}{a}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(-\hat{x} + \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_2 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} - \hat{y} + \hat{z}) \\ \vec{b}_3 &= \frac{2\pi}{a}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) = \frac{4\pi}{a} \frac{1}{2}(\hat{x} + \hat{y} - \hat{z})\end{aligned}$$

como se puede notar pasa de una FCC, en la red directa a una BCC, en la red recíproca, como se muestra en la Fig. 2.11.

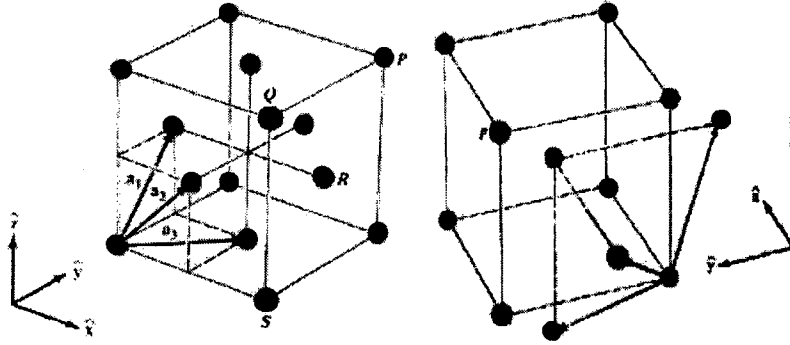


Figura 2.11: (Izquierda) FCC (red directa), (Derecha) BCC (red recíproca) [3].

El volumen de la celda primitiva de la red recíproca es,

$$\nu = |\vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)| = \frac{(2\pi)^3}{V}$$

donde,

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$$

2.1.3. Planos cristalinos

Los vectores de la red recíproca están estrechamente relacionadas con los planos de puntos en la red directa. Si se considera una red de Bravais, un plano cristalino, contiene al menos 3 puntos no colineales, como se ve en la Fig. 2.12, por lo que percibimos también un conjunto de planos que lleva por nombre familia de planos [17]. Los planos

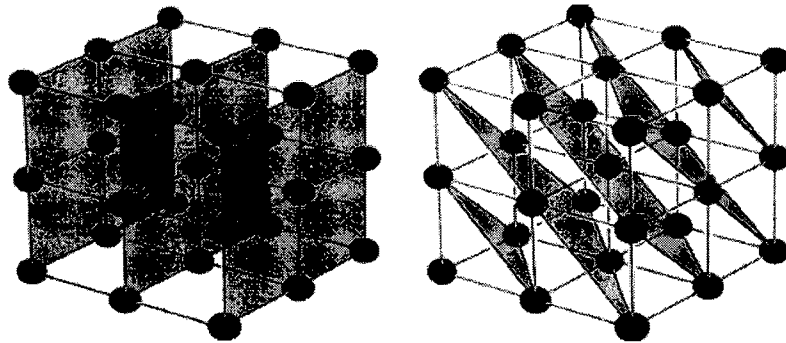


Figura 2.12: Familia de planos [2].

y así como las direcciones pueden escogerse de distinta manera.

¿Cómo identificar los índices de Miller?

Como se puede ver, el plano está dado por las intersecciones con los ejes cristalográficos. Por ejemplo, dado por $(1, 1, \infty)$, pero es más conveniente para el estudio de estructuras cristalinas designar la orientación y posición de un plano por los índices de Miller, que se determina de la siguiente manera:

1. Conocer las coordenadas de las intersecciones del plano con los 3 ejes cristalográficos.
2. Tomar la inversa de los números encontrados en el paso 1.
3. Tomar el triplete de números enteros (multiplicar por el mínimo valor de tal manera que el denominador se haga 1).
4. El resultado se escribe entre paréntesis (hkl) . Donde, h , k y l son los llamados índices de miller.

A un plano simbólicamente se le representa como, (hkl) . A la familia de planos como, $\{hkl\}$, por ejemplo en la representación de planos $\{100\}$ de la cúbica los índices de miller son, (100) , (010) , (001) . A las direcciones se les representa como, $[n_1n_2n_3]$, por ejemplo, la dirección en el eje x es, $[100]$. A la familia de direcciones como, $\langle n_1n_2n_3 \rangle$.

Índice de Miller de planos de red

Hay una correspondencia entre $\vec{K}$ y la familia de planos, por ende está relacionada con la orientación del plano. Hay $\vec{K}_s$ que están orientadas en la dirección normal a cualquier familia de planos. La elección de un $\vec{K}$ que representa a la normal, y por consiguiente estará relacionada a los índices de Miller del plano. Un plano con índices de Miller h, k y l (enteros) es normal a $h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$. Los planos con índices de Miller (hkl) son perpendiculares a $\vec{K} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, éste debe estar en el plano continuo $\vec{K} \cdot \vec{r} = A = cte$. Cuando se habla de la intersección del plano con los ejes, según la Fig.2.13, donde x_i es determinado por,

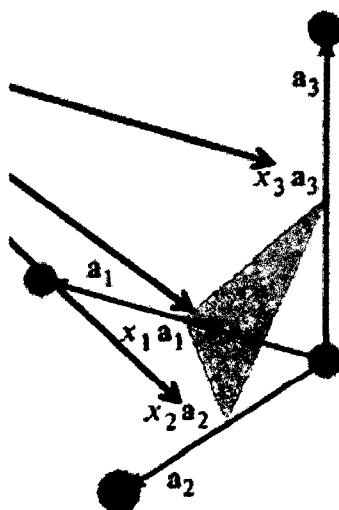


Figura 2.13: Intersección del plano con los ejes (adaptado de [2]).

$$\vec{K} \cdot (x_i \vec{a}_i) = A$$

$$\vec{K} \cdot (x_1 \vec{a}_1) = 2\pi x_1 h = A$$

Por tanto,

$$x_1 = \frac{A}{2\pi h}$$

$$x_2 = \frac{A}{2\pi k}$$

$$x_3 = \frac{A}{2\pi l}$$

El Índice de Miller se define como,

$$h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$

En la Fig. 2.14 muestra planos relacionadas a los índices de Miller, en un sistema cúbico. Cabe mencionar que $(4 - 21) = (4\bar{2}1)$, también, a los planos según la Fig. 2.15 se representa colectivamente como, $\{001\}$; que se obtienen al rotar $\frac{\pi}{2}$ un plano con

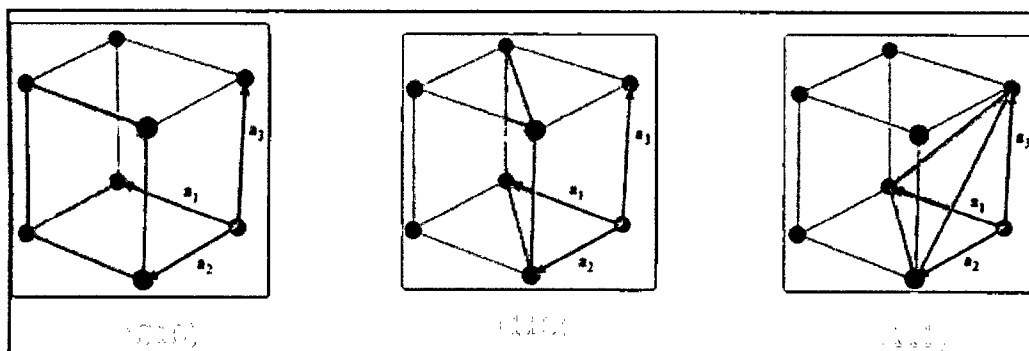


Figura 2.14: Planos con índices de Miller [2].

respecto a un eje imaginario en el centro del cubo. En cuanto a las direcciones de la red

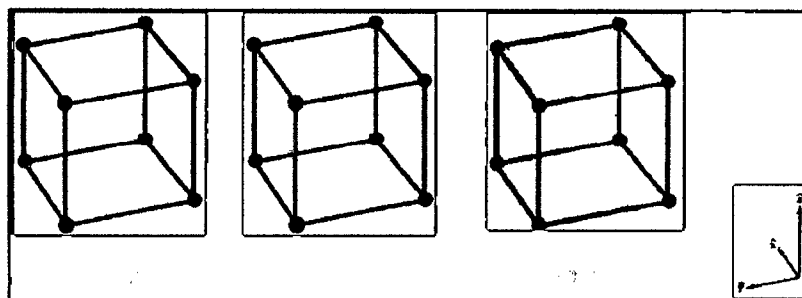


Figura 2.15: Planos equivalentes [3].

directa en general a la combinación $n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ se le representa por $[n_1n_2n_3]$. Si escribimos los $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$, $[00\bar{1}]$ a la colección de estas direcciones se le representa por $\langle 100 \rangle$.

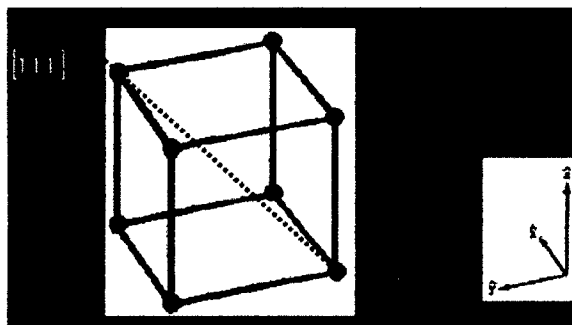


Figura 2.16: Dirección [111] [3].

2.1.4. Determinación de estructuras cristalinas por difracción de rayos X

Los rayos X surgen, al bombardear electrones con alta energía desde un filamento (cátodo) de metal, sobre un material generador de rayos X (ánodo), al calentar al rojo vivo los electrones saltan a la superficie del filamento y con la ayuda de una tensión de mas de 20 mil voltios se acelera los electrones emitidos (realizado dentro de un tubo de rayos X), con esto los electrones emitidos tienen energía suficiente como para perforar el blindaje exterior de los átomos del material usado, pudiendo llegar al interior del mismo y producir la expulsión de uno de los electrones de la capa más cercana al núcleo, y al suceder tal cosa, algunos electrones de las capas superiores desciende para ocupar ese hueco, emitiendo así un fotón de alta energía, fotón de rayos X, que a diferencia de la luz visible, tiene la capacidad de penetrar materiales sólidos. La emisión de fotones con alta energía (menor longitud de onda) se debe a las transiciones desde la capa L hacia K, denominado $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$.

Las distancias interatómicas en un sólido son del orden de Amstrong ($1\text{\AA}=10^{-8}$ cm), cuando estudiamos difracción de rayos X, la longitud de onda de la radiación electromagnética deben ser del orden de los Amstrong y la energía es aproximadamente,

$$\hbar\omega = \frac{h}{2\pi}ck = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8}cm} \approx 12,3 * 10^3 eV$$

Esta técnica revela la localización de los iones dentro de la estructura cristalina, cuando hay una distribución de rayos X dispersados por un arreglo periódico rígido de iones.

Hay dos formas de ver la dispersión de rayos X para una estructura periódica perfecta, de Bragg y de Von Laue. Estas son equivalentes.

La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de, fotones, neutrones y/o electrones.

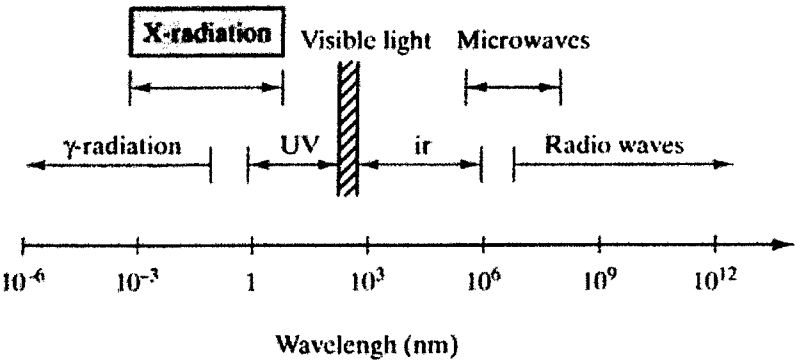


Figura 2.17: Espectro de la radiación electromagnética.

La Fig. 2.17 muestra, que la radiación X posee longitud de onda que está al rededor de 0.1 nm. La difracción depende de la estructura de los cristales. Una estructura

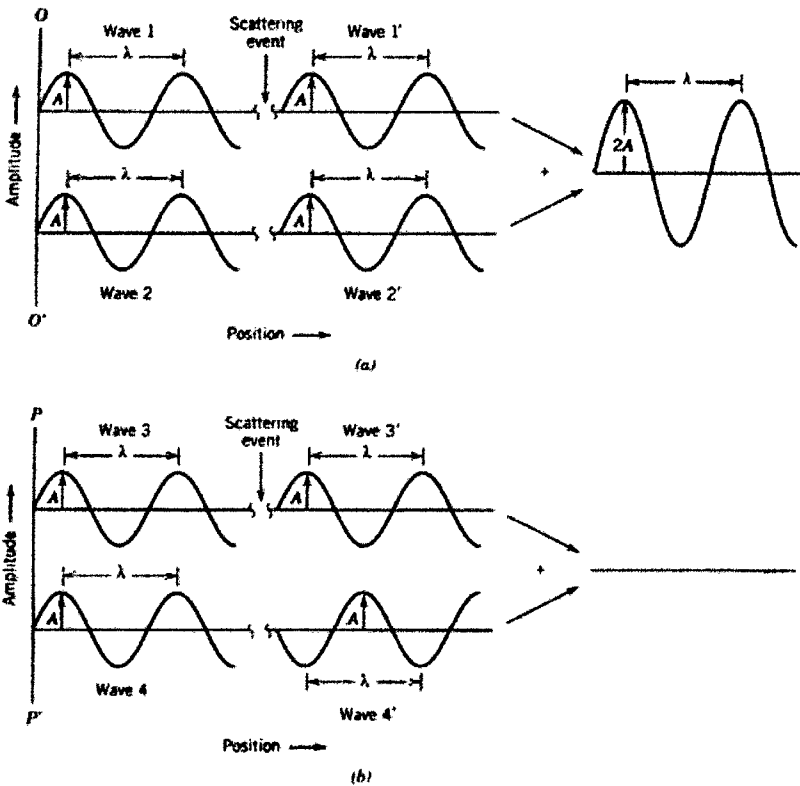


Figura 2.18: Interferencia: a) Constructiva, b) Destructiva

crystalina será conocida cuando el haz sea dispersado constructivamente, debido a los

planos cristalinos.

La formulación de Bragg

W. L. Bragg en 1913 observa en los materiales cristalinos picos intensos de radiación dispersada (picos de Bragg), considera que el cristal tiene la forma de la Fig.2.19. Aparecen haces difractados cuando las reflexiones procedentes de planos paralelos de

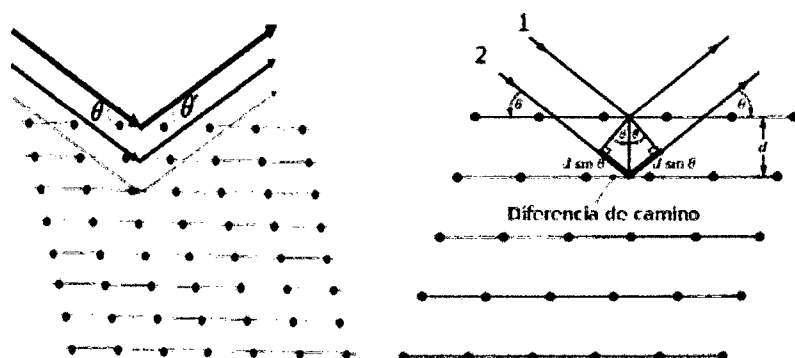


Figura 2.19: Planos especulares, reflexión especular ($\theta = \theta'$) e interferencia constructiva (adaptado de [2]).

átomos interfieren constructivamente,

$$n\lambda = 2d \sin \theta.$$

Se producirá la reflexión de Bragg cuando $\lambda \leq 2d$. Para visualizar mejor la geometría de un difractómetro mostraremos un esquema en la Fig. 2.20

- T: Fuente de Rayos X.
- S: Muestra
- C: Detector
- O: Eje alrededor del cual la muestra y el detector rotan.

La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red. La ley no se refiere a la composición de la base de átomos asociada a cada punto de la red. La composición de la base determina la intensidad de los diversos órdenes de difracción (n), procedentes

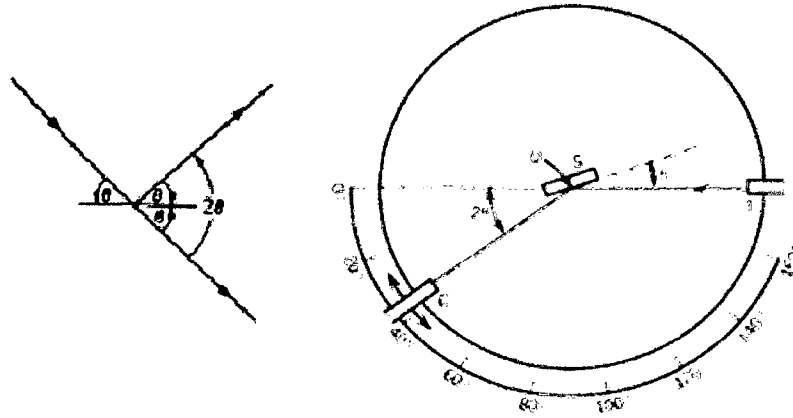


Figura 2.20: Esquema de un difractómetro de rayos-X (adaptado de [2]).

de un conjunto determinado de planos paralelos. Para la misma red de Bravais pero con diferentes distancias entre planos, el mismo rayo incidente pero diferente rayo reflejado. Se sabe que existen infinitas formas de elegir los planos de la red, y por ello todas las reflexiones son posibles.

Con el patrón de difracción de rayos X, hay conocimiento de:

Plano de la red, (hkl)

Distancia entre planos $d(hkl)$

Vector de la red recíproca, $\vec{K}(h, k, l) = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$

$$\vec{K}(h, k, l) \perp (h, k, l)$$

Si $\vec{K}(h, k, l)$ es el vector más corto de la red recíproca, entonces

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\vec{K}(h, k, l)|}$$

Formulación de Laue

El cristal está compuesto de objetos microscópicos idénticos (conjunto de iones o átomos) ubicados en los sitios $\vec{R}$ de una red de Bravais cada uno puede re-irradiar la radiación incidente en todas las direcciones. Los picos deben ser observados solamente en direcciones y longitudes de onda para los cuales los rayos dispersados de todos los

puntos de la red interfieren constructivamente. La diferencia de caminos,

$$d \cos \theta + d \cos \theta' = \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}'),$$

da la condición de interferencia constructiva,

$$\begin{aligned} \vec{d} \cdot (\hat{n} - \hat{n}') &= m\lambda = \frac{2\pi}{k}m \\ \vec{d} \cdot (k\hat{n} - k\hat{n}') &= 2\pi m \\ \vec{d} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') &= 2\pi m \end{aligned}$$

donde m , es entero. Ahora, la interferencia constructiva de todos los puntos de la red de Bravais

$$\begin{aligned} \vec{d} &\longrightarrow \vec{R} \\ \vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}') &= 2\pi m, \end{aligned}$$

se puede escribir también como,

$$e^{\vec{R} \cdot (\vec{k} - \vec{k}')} = 1, \forall \vec{R}$$

que es la definición de la red recíproca.

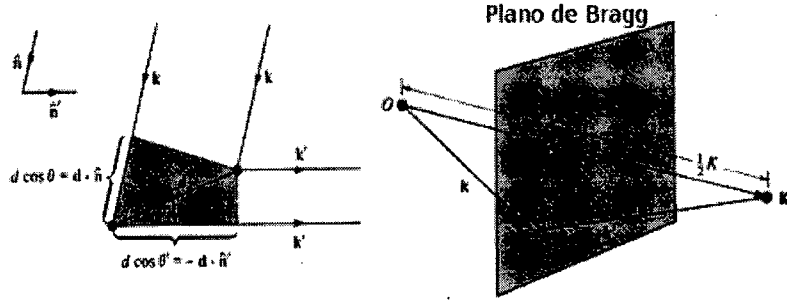


Figura 2.21: Esquema de Laue [2].

En la condición de Laue la interferencia constructiva debe ocurrir cuando, $\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}'$, que es un vector de la red recíproca. Una formulación alternativa de la condición de Laue,

$$\vec{K} = \vec{k} - \vec{k}' \Rightarrow \vec{k}' - \vec{k} \text{ también es vector de la red recíproca.}$$

$|\vec{k}| = |\vec{k}'| = k$, es elástico, el momentum no debe cambiar.
 $\vec{k}' = \vec{k} - \vec{K}$

$$\begin{aligned}
k &= |\vec{k}'| = |\vec{k} - \vec{K}| \\
k^2 &= k^2 + K^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{K} \\
\vec{k} \cdot \vec{K} &= \frac{1}{2}K^2 \Rightarrow \vec{k} \cdot \frac{\vec{K}}{K} = \frac{1}{2}K
\end{aligned}$$

$$\vec{k} \cdot \hat{K} = \frac{1}{2}K$$

ésta es la componente de onda incidente a lo largo del vector de la red recíproca. Satisface la condición de Laue si $\vec{k}$ se encuentra en el plano de Bragg ver Fig. 2.21.

Equivalencia de la formulación de Bragg y de Von Laue

Se supone que una onda incidente $\vec{k}$ y dispersada $\vec{k}'$ cumplen,

$$\vec{K} = \vec{k}' - \vec{k}$$

$\vec{K} = n\vec{K}_0$, $\vec{K}_0$ vector más corto de la red recíproca paralelo a $\vec{K}$

$$\lambda = \frac{2\pi}{K_0} = d$$

$$\Rightarrow K = \frac{2\pi n}{d}$$

$$K = 2k \sin \theta$$

$$k \sin \theta = \frac{\pi n}{d}; k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$2d \sin \theta = \lambda n$$

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) es una de las técnicas más potentes para caracterización estructural tales como, fases presentes, parámetros de red, tamaño de grano promedio, y entre otras características.

2.2. Interacciones hiperfinas

2.2.1. Interacción hiperfina electrostática

Las interacciones hiperfinas se usan básicamente en el estudio del núcleo de Fe y su interacción con sus alrededores más cercanas a ella que se conoce como entorno local, se menciona el corrimiento isomérico, que es la interacción entre la carga nuclear y los electrones dentro del volumen nuclear, que específicamente son los electrones s, la

interacción cuadrupolar, que es la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente del campo eléctrico producido por los electrones que están alrededor del núcleo, y las interacciones magnéticas provenientes de la interacción entre el momento magnético nuclear y el campo magnético.

Las interacciones hiperfinas se basan sobre los efectos causados por las interacciones entre el núcleo atómico y los electrones de su alrededor.

La resolución de alta energía del efecto Mössbauer permite la directa observación de las interacciones hiperfinas, que es el cambio de los niveles de energía debido a la acción del campo eléctrico o magnético con el núcleo Mössbauer. Estas interacciones son significativamente la interacción monopolar eléctrica, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción dipolar magnética [19, 20, 21, 22, 23, 24].

Si $\rho(\vec{r})$ es la densidad de carga del núcleo con carga total Ze , $\varphi(\vec{r})$ es el potencial eléctrico en el punto $\vec{r}$ debido a la carga electrónica, la energía de interacción de la carga nuclear es,

$$E = \int_{\text{nucleo}} \rho(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^3r \quad (2.1)$$

y el potencial eléctrico $\varphi(\vec{r})$ en el punto en cuestión, debido a las cargas electrostáticas cuya densidad es $\rho_e(\vec{r}')$ [25],

$$\varphi(\vec{r}) = \int_{\text{electrones}} \frac{\rho_e(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.2)$$

para ello, usando el teorema de adición se sabe que,

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{(2l+1)} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.3)$$

donde, $r_{<}$ es el menor entre r' y r , $r_{>}$ es el mayor entre r' y r . La ecuación 2.2 se puede escribir así,

$$\varphi(\vec{r}) = \int_{r' < r} \frac{\rho_e(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \int_{r' > r} \frac{\rho_e'(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad (2.4)$$

podemos aproximar el radio del átomo a R . En mecánica cuántica, para $l = 0$ (electrones “s”) tienen una relativa alta probabilidad de encontrarse en el volumen nuclear, como esta región es pequeña se considera a la densidad electrónica constante, por lo que

$$\rho_e(\vec{r}') = -e|\psi_s(0)|^2 \quad (2.5)$$

donde, $\psi_s(0)$ es la función de onda en el origen.

reemplazando 2.5 en 2.4

$$\varphi(\vec{r}) = -e|\psi_s(0)|^2 \left[\int_0^r \frac{d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int_r^R \frac{d^3 r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] + \int_{r' > r} \frac{\rho'_e(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (2.6)$$

reemplazando 2.3 en 2.6

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{r}) = & -e|\psi_s(0)|^2 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{(2l+1)} \left[\int_0^r \frac{r'^l}{r'^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 r' \right. \\ & \left. + \int_r^R \frac{r'^l}{r'^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 r' \right] + 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{(2l+1)} \\ & \times \int \frac{r'^l}{r'^{l+1}} \rho'(\vec{r}') Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 r' \quad (2.7) \end{aligned}$$

Los electrones s tienen una simetría esférica dentro del núcleo.

Conociendo que,

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

$$m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$$

por lo que, si $l = 0 \implies m = 0$ (electrones s) $Y_{lm} \implies Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

reescribiendo 2.7,

$$\varphi(\vec{r}) = -e|\psi_s(0)|^2 4\pi \left[\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{6} \right] + 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{(2l+1)} \int \frac{r'^l}{r'^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 r' \quad (2.8)$$

reemplazando (2.8) en (2.1),

$$E = \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \left[-e|\psi_s(0)|^2 4\pi \left(\frac{R^2}{2} - \frac{r^2}{6} \right) + 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{(2l+1)} \int \frac{r'^l}{r'^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 r' \right] d^3 r$$

$$\begin{aligned} E = & -4\pi e^2 |\psi_s(0)|^2 \frac{R^2}{2} Z + \frac{2\pi}{3} e |\psi_s(0)|^2 \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) r^2 d^3 r \\ & + \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{1}{(2l+1)} \left(\int \frac{r'^l}{r'^{l+1}} \rho(\vec{r}') Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 r' \right) d^3 r \quad (2.9) \end{aligned}$$

Definición del radio cuadrático medio,

$$\langle r^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) r^2 d^3r \implies Ze \langle r^2 \rangle = \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) r^2 d^3r$$

considerando esta, (2.9) será,

$$E = -4\pi e^2 |\psi_s(0)|^2 \frac{R^2}{2} Z + \frac{2\pi}{3} e^2 |\psi_s(0)|^2 Z \langle r^2 \rangle \\ + \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\int \frac{r'^l}{r'^{l+1}} \rho(\vec{r}') Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3r' \right) d^3r$$

reescribiendo,

$$E = Ze\varphi(0) + \frac{2\pi}{3} e^2 |\psi_s(0)|^2 Z \langle r^2 \rangle + \sum_{l,m} V_{l,m}^* M_{l,m} \quad (2.10)$$

El primer término corresponde a la energía de una carga puntual nuclear, el segundo es la corrección al tamaño finito del núcleo y origina un corrimiento de los niveles de energía nuclear, por lo que toma el nombre de corrimiento isomérico (isomer shift). El tercer término es la corrección a la desviación de la forma esférica del núcleo y origina un desdoblamiento de los niveles de energía nuclear; contiene el desarrollo de los multipolos de orden 2 para arriba ya que el núcleo posee multipolos de orden par. Se considerará el momento cuadrupolar, de manera que al tercer termino se le conoce como “interacción cuadrupolar”.

Corrimiento Isomérico δ

La interacción monopolar eléctrica es la interacción de la carga nuclear Ze con la densidad electrónica en el núcleo con tamaño finito. Esta conlleva a la diferencia de los estados de energía en la fuente (S) y en el absorbente (A), cuando comparamos en el punto nuclear. Estos corrimientos de los niveles lleva al corrimiento isomérico δ ,

$$\delta = \frac{4}{3} \pi Z e^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2 [|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_E|^2] \quad (2.11)$$

donde, R es el radio del núcleo en el estado apropiado (g-estado fundamental, e-estado excitado) y ψ es la función de onda del electrón. $e|\psi_s(0)|^2$ densidad electrónica en el núcleo. Por tanto, la línea para materiales con diferentes densidades electrónicas en el núcleo son corridos por δ con respecto al centro inalterado. Por lo tanto la densidad de

carga en los materiales pueden ser calculados por este corrimiento isomérico. Detallamos la fórmula en los siguientes párrafos.

Se demostraron que el tamaño del núcleo es diferente en el estado excitado y en la fundamental, es decir

$$\langle r^2 \rangle_{exc} \neq \langle r^2 \rangle_{fund}$$

El cambio relativo del radio nuclear es

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund}}{\langle r^2 \rangle_{fund}} \right)$$

Para el núcleo emisor,

$$\begin{aligned} E_2 &= E_0 + \delta E_{exc} \\ E_1 &= \delta E_{fund} \end{aligned}$$

Por lo que: $E_2 - E_1 = E_0 + (\delta E_{exc} - \delta E_{fund}) = E_0 + (\Delta E)_E$

donde, $(\Delta E)_E = \delta E_{exc} - \delta E_{fund}$

es el corrimiento de la energía en el emisor debido a la variación del radio nuclear. Como,

$$\begin{aligned} \delta E_{exc} &= \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi_s(0)_E|^2 \langle r^2 \rangle_{exc} \\ \delta E_{fund} &= \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi_s(0)_E|^2 \langle r^2 \rangle_{fund} \end{aligned}$$

entonces,

$$(\Delta E)_E = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi_s(0)|^2 (\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund}) \quad (2.12)$$

La densidad electrónica en la región nuclear $-e|\psi_s(0)_A|^2$ del absorbente puede ser diferente a la densidad electrónica del emisor, debido a los cambios de valencia de las capas electrónicas del átomo absorbente dentro de un compuesto. El corrimiento de la energía en el absorbente será,

$$(\Delta E)_A = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi_s(0)_A|^2 (\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund}) \quad (2.13)$$

Un experimento Mössbauer mide el corrimiento de la energía del núcleo absorbente respecto del núcleo emisor; éste es el denominado “corrimiento isomérico”, como esta bosquejado en la tabla 2.1 en el singlete perteneciente a la interacción monopolar

eléctrica (1.a), en el doblete a la cuadrupolar eléctrica (1.b) y en el sexteto que pertenece a la interacción dipolar magnética (1.c),

$$\delta = (\Delta E)_A - (\Delta E)_E \quad (2.14)$$

Reemplazando (2.12) y (2.13) en (2.14) se obtiene,

$$\delta = \frac{2}{3}\pi Ze^2 [|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_E|^2] (\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund})$$

o bien

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{2}{3}\pi Ze^2 [|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_E|^2] \frac{1}{2} \left(\frac{\langle r^2 \rangle_{exc} - \langle r^2 \rangle_{fund}}{\langle r^2 \rangle_{fund}} \right) 2\langle r^2 \rangle_{fund} \\ &= \frac{4}{3}\pi Ze^2 \langle r^2 \rangle_{fund} \left(\frac{\delta R}{R} \right) [|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_E|^2] \\ \delta &= \frac{4}{3}\pi Ze^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2 [|\psi_s(0)_A|^2 - |\psi_s(0)_E|^2] \end{aligned} \quad (2.15)$$

El término del paréntesis está relacionado con las propiedades del núcleo por eso constituye parámetro nuclear, y por los términos del corchete representa parámetro atómico o químico ya que es afectado por los estados de valencia del átomo en el absorbente.

A través del δ se puede conocer el grado de oxidación de una muestra [23].

A través del δ se asocia los grados de coordinación del sólido [23].

A través del δ se puede tener información local de los primeros vecinos.

Interacción cuadrupolar

El último término de la Ec. (2.10) es,

$$E_Q = \sum_{l,m} M_{l,m} V_{l,m}^* \quad (2.16)$$

$$E_Q = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \frac{4\pi}{(2l+1)} \left(\int \frac{r^l}{r^{l+1}} \rho(\vec{r}') Y_{lm}^*(\theta', \phi') Y_{lm}(\theta, \phi) d^3r' \right) d^3r \quad (2.17)$$

Representa la interacción momentos multipolares pares (sólo consideramos el momento cuadrupolar, lo otros se desprecian) con el gradiente del campo eléctrico .

$$E_Q = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \frac{4\pi}{(2l+1)} r^l Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 \right) \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') d^3 r' \right)$$

$$E_Q = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left(\int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} r^l Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 \right) \left(\int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} d^3 r' \right)$$

$$E_Q = \sum_{l,m} M_{l,m} V_{l,m}^*$$

El momento cuadrupolar correspondiente a $l = 2$

$$E_Q = M_{2,-2} V_{2,-2}^* + M_{2,-1} V_{2,-1}^* + M_{2,0} V_{2,0}^* + M_{2,1} V_{2,1}^* + M_{2,2} V_{2,2}^* \quad (2.18)$$

como:

$$M_{l,m} = \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} r^l Y_{lm}(\theta, \phi) d^3$$

para $l = 2$

$$M_{2,m} = \int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \sqrt{\frac{4\pi}{(5)}} r^2 Y_{2m}(\theta, \phi) d^3 \quad (2.19)$$

como para $l = 2$

$$Y_{2,2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp^{2i\phi} \quad (2.20)$$

$$Y_{2,1} = -\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp^{i\phi} \quad (2.21)$$

$$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) \quad (2.22)$$

De

$$Y_{l,-m}(\theta, \phi) = (-1)^m Y_{l,m}^*(\theta, \phi)$$

$$Y_{2,-2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp^{-2i\phi} \quad (2.23)$$

$$Y_{2,-1} = \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp^{-i\phi} \quad (2.24)$$

Si escribimos en coordenadas cartesianas, sabiendo que,

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

reemplazando (2.20)-(2.23) en (2.19), se tiene,

$$M_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int \rho(\vec{r}) r^2 \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp^{\pm 2i\phi} d^3 r$$

$$M_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int \rho(\vec{r}) r^2 \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp^{\pm i\phi} d^3 r$$

$$M_{2,0} = \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int \rho(\vec{r}) r^2 \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right) d^3 r$$

$$M_{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{6} \int \rho(\vec{r}) \sin^2 \theta (\cos 2\phi \pm i \sin 2\phi) d^3 r$$

$$M_{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{6} \int \rho(\vec{r}) (x \pm iy)^2 d^3 r$$

$$M_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{4\pi}{5}} \int \rho(\vec{r}) \sqrt{\frac{15}{8\pi}} r^2 \sin \theta \cos \theta (\cos \phi \pm i \sin \phi) d^3 r$$

$$M_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{2}} \int \rho(\vec{r}) z (x \pm iy) d^3 r$$

$$M_{2,0} = \int \rho(\vec{r}) \left(\frac{3}{2} r^2 \cos^2 \theta - \frac{1}{2} r^2 \right) d^3 r$$

$$M_{2,0} = \frac{1}{2} \int \rho(\vec{r}) (3z^2 - r^2) d^3 r$$

considerando también,

$$\int_{nucleo} \rho(\vec{r}) \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} r^l Y_{lm}(\theta, \phi) d^3 r = \int_{nucleo} C_{lm}(\theta, \phi) \rho(\vec{r}) r^l d^3 r$$

donde,

$$C_{lm}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} r^l Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\int \rho'(\vec{r}') \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} r'^{l-(l+1)} Y_{lm}^*(\theta', \phi') d^3 r' = \int C_{lm}^*(\theta', \phi') \rho(\vec{r}') r'^{l-(l+1)} d^3 r'$$

donde,

$$C_{lm}^*(\theta', \phi') = \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} Y_{lm}^*(\theta', \phi')$$

Para, $l = 2$

$$C_{2,2}(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta \exp^{2i\phi}$$

$$C_{2,2}^*(\theta', \phi') = \frac{\sqrt{6}}{4} \sin^2 \theta' \exp^{-2i\phi'}$$

$$M_{2,\pm 2} = \frac{1}{4}\sqrt{6} \int \rho(\vec{r}) (x^2 - y^2 \pm 2ixy) d^3r$$

$$M_{2,\pm 2} = 3\sqrt{\frac{1}{24}} (m_{xx} - m_{yy} \pm 2im_{xy})$$

donde,

$$m_x = \int_v x \rho(\vec{r}) d^3r$$

$$m_{xx} = \int_v x^2 \rho(\vec{r}) d^3r$$

$$m_{xy} = \int_v xy \rho(\vec{r}) d^3r$$

análogamente,

$$M_{2,\pm 1} = \mp 3\sqrt{\frac{1}{6}} (m_{xz} \pm im_{yz})$$

$$M_{2,0} = \frac{1}{2} (m_{zz} - m_{xx} - m_{yy})$$

$$V_{l,m}^* = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'^{l+1}} Y_{lm}^*(\theta', \phi') \sqrt{\frac{4\pi}{(2l+1)}} d^3r'$$

para $l = 2$,

$$V_{2,m}^* = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'^3} Y_{2,m}^*(\theta', \phi') \sqrt{\frac{4\pi}{5}} d^3r'$$

$$V_{2,0}^* = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'^3} Y_{2,0}^*(\theta', \phi') \sqrt{\frac{4\pi}{5}} d^3r'$$

$$= \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'^3} (3 \cos^2 \theta' - 1) d^3r'$$

De,

$$\varphi(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d^3r'}{[(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2]^{1/2}}$$

Se tiene,

$$\varphi(0) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'} d^3r'$$

también,

$$\begin{aligned}\varphi_{zz} &= \int \rho(\vec{r}) \left(3 \frac{z'^2}{r'^5} - \frac{1}{r'^3} \right) d^3r \\ \varphi_{xx} &= \int \rho(\vec{r}) \left(3 \frac{x'^2}{r'^5} - \frac{1}{r'^3} \right) d^3r \\ \varphi_{yy} &= \int \rho(\vec{r}) \left(3 \frac{y'^2}{r'^5} - \frac{1}{r'^3} \right) d^3r \\ \varphi_{xy} &= 3 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{r'^5} x' y' d^3r'\end{aligned}$$

Se obtiene la relación siguiente,

$$\begin{aligned}V_{2,0}^* &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \varphi(0)}{\partial z^2} = \frac{1}{2} \varphi_{zz} \\ V_{2,\pm 2}^* &= \sqrt{\frac{1}{24}} (\varphi_{xx} - \varphi_{yy} \mp 2i\varphi_{xy}) \\ V_{2,\pm 1}^* &= \mp \sqrt{\frac{1}{6}} (\varphi_{xz} \mp i\varphi_{yz})\end{aligned}$$

Reescribiendo,

$$\begin{aligned}M_{2,\pm 2} &= \sqrt{\frac{1}{24}} 3 (m_{xx} - m_{yy} \mp 2im_{xy}) \\ M_{2,\pm 1} &= \sqrt{\frac{1}{6}} 3 (m_{xz} \mp im_{yz}) \\ M_{2,0} &= \frac{1}{2} (2m_{zz} - m_{xx} - m_{yy}) \\ V_{2,\pm 2}^* &= \sqrt{\frac{1}{24}} (\varphi_{xx} - \varphi_{yy} \mp 2i\varphi_{yx}) \\ V_{2,\pm 1}^* &= \mp \sqrt{\frac{1}{6}} (\varphi_{xz} \mp i\varphi_{yz}) \\ V_{2,\pm 1}^* &= \frac{1}{2} \varphi_{zz}\end{aligned} \tag{2.25}$$

Reemplazando (2.25) en (2.18),

$$E_Q = \frac{1}{6} \{ (m_{xx} - m_{yy})(\varphi_{xx} - \varphi_{yy}) + (m_{xx} - m_{yy}) \times -2i\varphi_{xy} + 2im_{xy}(\varphi_{xx} - \varphi_{yy}) - 4i^2 m_{xy} \varphi_{xy} \}$$

Se sabe que en los ejes principales φ_{xy} , φ_{xz} y φ_{yz} son igual a cero, por lo que,

$$\begin{aligned}E_Q &= \frac{1}{4} m_{xx} \varphi_{xx} - \frac{1}{4} m_{xx} \varphi_{yy} - \frac{1}{4} m_{yy} \varphi_{xx} + \frac{1}{4} m_{yy} \varphi_{yy} \\ &\quad + \frac{1}{4} (2m_{zz} \varphi_{zz} - m_{xx} \varphi_{zz} - m_{yy} \varphi_{zz})\end{aligned}$$

Se sabe también que, $\nabla^2 \varphi = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \nabla \varphi(\vec{a}) = 0$ para los electrones p, d, f

$$E_Q = \frac{1}{4} (m_{xx} \varphi_{xx} + m_{yy} \varphi_{yy} + 2m_{zz} \varphi_{zz} + m_{xx} (-\varphi_{yy} - \varphi_{zz}) + m_{yy} (-\varphi_{xx} - \varphi_{zz}))$$

como,

$$\begin{aligned}\varphi_{zz} &= -\varphi_{yy} - \varphi_{xx} \Rightarrow \varphi_{xx} = -\varphi_{yy} - \varphi_{zz} \\ &\Rightarrow \varphi_{yy} = -\varphi_{xx} - \varphi_{zz}\end{aligned}$$

$$E_Q = \frac{1}{2}(m_{xx}\varphi_{xx} + m_{yy}\varphi_{yy} + m_{zz}\varphi_{zz}) \quad (2.26)$$

Aplicando el teorema de Wigner-Eckart referido a los operadores equivalentes, las componentes de un tensor de primer orden son proporcionales a los componentes del operador momento angular (espines nucleares).

$$\begin{aligned}m_{xx} &\Rightarrow \hat{x}^2 \Rightarrow A\hat{I}_x^2 \\ m_{yy} &\Rightarrow \hat{y}^2 \Rightarrow A\hat{I}_y^2 \\ m_{zz} &\Rightarrow \hat{z}^2 \Rightarrow A\hat{I}_z^2 \\ \hat{r}^2 &\Rightarrow A\hat{I}^2\end{aligned} \quad (2.27)$$

Reemplazando (2.27) en (2.26) E_Q se puede representar por el operador $\hat{H}_Q$ como,

$$\hat{H}_Q = \frac{Ae}{2}(\varphi_{xx}\hat{I}_x^2 + \varphi_{yy}\hat{I}_y^2 + \varphi_{zz}\hat{I}_z^2) \quad (2.28)$$

El momento cuadrupolar nuclear clásica Q está definido como [23],

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho(\vec{r})(3z^2 - r^2)d^3r$$

cuyo operador esta definida como,

$$\hat{Q} = e(3\hat{z}^2 - \hat{r}^2)$$

Para encontrar la constante A de la Ec. (2.28), calculamos el valor medio del operador cuadrupolo con simetría azimutal con respecto al eje z , considerando el autoestado máximo, $m_I = I$, de la siguiente manera,

$$\langle I, I | \hat{Q} | I, I \rangle = eQ = \langle I, I | e(3\hat{z}^2 - \hat{r}^2) | I, I \rangle$$

donde, se obtiene,

$$A = \frac{Q}{I(2I-1)} \quad (2.29)$$

Introduciendo 2.29 en 2.28,

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)}(\varphi_{xx}\hat{I}_x^2 + \varphi_{yy}\hat{I}_y^2 + \varphi_{zz}\hat{I}_z^2) \quad (2.30)$$

Definiendo el parámetro asimétrico,

$$\eta = \frac{\varphi_{xx} - \varphi_{yy}}{\varphi_{zz}}$$

y usualmente se hace esto,

$$eq = \varphi_{zz}$$

también,

$$\begin{aligned}\varphi_{zz} &= -\varphi_{xx} - \varphi_{yy} \\ \varphi_{yy} &= -\eta\varphi_{zz} - \varphi_{yy} - \varphi_{zz} \Rightarrow \varphi_{yy} = -\frac{1}{2}\varphi_{zz}(\eta + 1) \\ \varphi_{xx} &= \eta\varphi_{zz} - \varphi_{xx} - \varphi_{zz} \Rightarrow \varphi_{xx} = \frac{1}{2}\varphi_{zz}(\eta - 1)\end{aligned}$$

donde obtenemos que,

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left(2\hat{I}_z^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) - (\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2) \right)$$

Recordar que,

$$I(I + 1) = I_x^2 + I_y^2 + I_z^2 \quad ; \quad \hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 = \hat{I}^2$$

Resultando que,

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \eta(\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] \quad (2.31)$$

Introduciendo lo operadores escaleras,

$$\begin{aligned}\hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{I}_x &= \frac{1}{2}(\hat{I}_+ + \hat{I}_-) \Rightarrow \hat{I}_x^2 = \frac{1}{4}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_+ \hat{I}_- + \hat{I}_- \hat{I}_+ + \hat{I}_-^2) \\ \hat{I}_y &= \frac{1}{2i}(\hat{I}_+ - \hat{I}_-) \Rightarrow \hat{I}_y^2 = -\frac{1}{4}(\hat{I}_+^2 - \hat{I}_+ \hat{I}_- - \hat{I}_- \hat{I}_+ + \hat{I}_-^2)\end{aligned}$$

$$\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2 = \frac{1}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2)$$

El Hamiltoniano tomará la forma,

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] \quad (2.32)$$

El primer caso, cuando el gradiente del campo axial es simétrico, $\eta = 0$, los autovalores propios son,

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I - 1)} [3m_I^2 - I(I + 1)] \quad (2.33)$$

donde, $m_I = I, I-1, \dots, -I$ es el número cuántico magnético. Para el ^{57}Fe que tiene $I=1/2$ en el estado fundamental no tiene interacción cuadrupolar por tener $Q = 0$. Si consideramos el estado excitado de ^{57}Fe con $I = 3/2$ y de acuerdo a la regla de selección $\Delta m = \pm 1, 0$ los valores de m_I son, $-3/2, -1/2, 0, 1/2$ y $3/2$. Hay un desdoblamiento del estado $I = 3/2$, calculamos ΔE_Q

$$E_Q(3/2, m_I) = e^2 q Q \left[\frac{3m_I^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} \right]$$

$$\Delta E_Q = E_Q(3/2, -3/2) - E_Q(3/2, -1/2) = e^2 q Q / 2$$

El segundo caso, cuando, $\eta \neq 0$,

Recordar,

$$\begin{aligned} \hat{I}_{\pm}|I, m\rangle &= \sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)}|I, m \pm 1\rangle \\ \hat{I}_{\pm}^2|I, m\rangle &= \sqrt{I(I+1) - (m \pm 1)(m \pm 2)}\sqrt{I(I+1) - m(m \pm 1)}|I, m \pm 2\rangle \\ \langle m'|\hat{H}_Q|m\rangle &= \langle m'|\frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 + \frac{\eta}{2}(\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right] |m\rangle \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3\langle m'|\hat{I}_z^2|m\rangle - \langle m'|\hat{I}^2|m\rangle + \frac{\eta}{2} \left[\langle m'|\hat{I}_+^2|m\rangle + \langle m'|\hat{I}_-^2|m\rangle \right] \right\} \\ &= \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} \left\{ 3m_I^2 \delta_{m',m} - I(I+1) \delta_{m',m} \right. \\ &\quad + \frac{\eta}{2} \left[\sqrt{I(I+1) - (m+1)(m+2)}\sqrt{I(I+1) - m(m+1)}\eta_{m',m+2} \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{I(I+1) - (m-1)(m-2)}\sqrt{I(I+1) - m(m-1)}\eta_{m',m-2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.34)$$

Para el ^{57}Fe con $I = 3/2$, (2.34) sería,

$$\begin{aligned} \langle m'|\hat{H}_Q|m\rangle &= \frac{e^2 q Q}{12} \left\{ 3m_I^2 \delta_{m',m} - \frac{15}{4} \delta_{m',m} + \frac{\eta}{2} \left[\sqrt{\frac{15}{4} - (m+1)(m+2)}\sqrt{\frac{15}{4} - m(m+1)}\eta_{m',m+2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{\frac{15}{4} - (m-1)(m-2)}\sqrt{\frac{15}{4} - m(m-1)}\eta_{m',m-2} \right] \right\} \end{aligned} \quad (2.35)$$

Para, $I = 3/2$; $m=3/2, 1/2, -1/2, -3/2$, los elementos de matriz son calculados.

Por tanto, el operador como matriz, quiere decir la matriz de interacción es,

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{12} \begin{pmatrix} 3 & 0 & \sqrt{3}\eta & 0 \\ 0 & -3 & 0 & \sqrt{3}\eta \\ \sqrt{3}\eta & 0 & -3 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}\eta & 0 & 3 \end{pmatrix}$$

Los autovalores para el estado excitado $I=3/2$ son,

$$\lambda_1 = a\sqrt{3\eta^2 + 9}; \lambda_2 = -a\sqrt{3\eta^2 + 9}; \lambda'_1 = a\sqrt{3\eta^2 + 9}; \lambda'_2 = -a\sqrt{3\eta^2 + 9}$$

por ello,

$$E_Q = \pm \frac{e^2 q Q}{4} \sqrt{1 + \eta^2/3}$$

Las dimensiones de un cuadrupolo Q son la de una superficie, según la deformación del núcleo puede ser positiva o negativa, se mide en barns es decir 10^{-24} cm^2

Ahora, calculamos los autovectores de $\hat{H}_Q$,

$$|1\rangle = x_1|3/2\rangle + y_1|-1/2\rangle$$

$$|2\rangle = x_2|3/2\rangle + y_2|-1/2\rangle$$

$$|3\rangle = x'_1|1/2\rangle + y'_1|-3/2\rangle$$

$$|4\rangle = x'_2|1/2\rangle + y'_2|-3/2\rangle$$

Por tanto,

$$\hat{H}_Q|1\rangle = a\sqrt{3\eta^2 + 9}|1\rangle$$

$$\hat{H}_Q|2\rangle = -a\sqrt{3\eta^2 + 9}|2\rangle$$

$$\hat{H}_Q|3\rangle = a\sqrt{3\eta^2 + 9}|3\rangle$$

$$\hat{H}_Q|4\rangle = -a\sqrt{3\eta^2 + 9}|4\rangle$$

$$\hat{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{12} \sqrt{3\eta^2 + 9} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Un momento cuadrupolar eléctrico del núcleo eQ [25], tal que, con una forma no esférica del núcleo, interactúa con un gradiente de campo eléctrico (EFG) que actúa sobre el núcleo, en la que conlleva al desdoblamiento de los niveles de energía, como muestra la tabla 2.1 (1.b). Los eigenvalores de energía para un estado con espín I y número cuántico magnético m_I [26] es

$$E_Q(m_I) = \frac{eQ\varphi_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2} \quad (2.36)$$

Para ^{57}Fe con $I_g = 1/2$ y $I_e = 3/2$, solo el estado excitado se desdobra y el desdoblamiento cuadrupolar ΔE_Q es

$$\Delta E_Q = E_Q(m_I = 3/2) - E_Q(m_I = 1/2) = \frac{1}{2} eQ\varphi_{zz} \sqrt{1 + \frac{1}{3}\eta^2} \quad (2.37)$$

Esto conlleva a un doblete en el espectro Mössbauer, donde el desdoblamiento, que es, la distancia entre las dos líneas, determina la magnitud de la interacción cuadrupolar y así el gradiente de campo. Consecuentemente, la distribución de carga de un arreglo atómico, estructuras defectuosas que pueden ser deducidas. Redes con simetría cúbica y sin ningún defecto siempre resulta una línea simple, por que, debido a la simetría, el EFG no puede estar presente.

2.2.2. Interacción hiperfina magnética

El momento magnético μ del núcleo interactúa con un campo magnético H que actúa sobre el núcleo (Efecto Zeeman nuclear). Esta interacción da origen al desdoblamiento de otros estados degenerados. Los estados con espín I se desdobla en $2I + 1$ subestados magnéticos con los eigenvalores,

$$E_m = -g_N \mu_N H m_I \quad (2.38)$$

donde el numero cuántico magnético m_I puede tener los valores $m_I = I, I-1, \dots, -(I-1), -I$. El momento magnético es dado por el magnetón de Bohr μ_N y el factor de Landé g_N por

$$\mu = g_N \mu_N I \quad (2.39)$$

Basado sobre la regla de selección de absorción (emisión) de la radiación dipolar $\Delta m = 0, \pm 1$, solo seis transiciones son permitidos, ellos representan la importante estructura de sextetos Zeeman en el espectro Mössbauer de materiales magnéticos, como está demostrado en la tabla 2.1 (1.c).

Un núcleo que posee un espín intrínseco $\vec{I}$, se dice que la interacción hiperfina magnética, es la interacción entre el momento dipolar nuclear, $\vec{\mu} = -g_N \mu_N \vec{I}$ con un campo magnético $\vec{H}$, donde μ_N es el magnetón nuclear y g_N es el “factor g nuclear”, este factor puede ser diferente tanto, en el estado excitado como en el estado fundamental. Para el isótopo ^{57}Fe $g_{1/2} = 0.1805$ en el estado fundamental y $g_{3/2} = -0.103$ en el estado excitado. El Hamiltoniano de interacción magnética es,

$$\hat{H}_m = -\hat{\mu} \cdot \hat{H} \quad (2.40)$$

Si se toma el eje “z” en la misma dirección del campo $\vec{H}$, la expresión será,

$$\hat{H}_m = -g \mu_N \hat{I}_z \hat{H} \quad (2.41)$$

Es diagonal en $\hat{I}_z$ por lo tanto los niveles de energía son,

$$E_m = -g\mu_N H m_I \quad (2.42)$$

donde, $m_I = I, I - 1, \dots, -I$, es el número cuántico magnético.

Tenemos, $2I + 1$ estados igualmente espaciados.

El campo magnético $\vec{H}$ que interactúa con el momento dipolar nuclear, se denomina “campo magnético interno efectivo”. Este campo es originado por los propios electrones del átomo en cuestión.

Si aplicamos la Ec. (2.41) al ^{57}Fe para los estados $I = 3/2$ y $I = 1/2$, tenemos,

Para $I = 1/2$ tenemos 2 estados, $(1/2, -1/2)$ y $(1/2, 1/2)$.

Para $I = 3/2$ tenemos 4 estados, $(3/2, -3/2)$, $(3/2, -1/2)$, $(3/2, 1/2)$ y $(3/2, 3/2)$.

La figura (1.c) muestra un desdoblamiento magnético hiperfino y las transiciones magnéticas para $\Delta m = 0, \pm 1$.

Los parámetros de la interacción magnética son el parámetro nuclear $\vec{\mu}$ y el parámetro atómico $\vec{H}$. Se pueden conocer $\vec{\mu}$ por técnicas de resonancia de microondas (M.N.R), una vez conocido podemos encontrar el campo magnético interno efectivo H_{eff} .

Los que contribuyen al campo interno son:

1. La interacción de contacto de Fermi, que es el acoplamiento directo entre el núcleo y la densidad de electrones “s” no apareados.

$$H_s = -\frac{18}{3}\beta \langle \uparrow \psi_s^2(0) - \downarrow \psi_s^2(0) \rangle \quad (2.43)$$

donde β es el magnetón de Bohr y $\uparrow \psi_s(0)$ y $\downarrow \psi_s(0)$ son la densidad de espines en el núcleo, con espín hacia arriba y hacia abajo.

Los electrones “s” tienen la probabilidad de entrarse en el núcleo. Como el electrón conlleva consigo un espín, se puede decir que el núcleo está uniformemente magnetizado, cuya magnetización está dado por,

$$\vec{M} = -g_e \beta |\psi(0)|^2 \vec{s} \quad (2.44)$$

INTERACCIONES HIPERFINAS = ^{57}Fe			
ORIGEN	ELÉCTRICO		MAGNÉTICO
ORDEN	MONOPOLAR	CUADRUPOLAR	DIPOLAR
EFFECTO OBSERVADO	CORRIMIENTO ISOMÉRICO: δ	INTERACCIÓN CUADRUPOLAR ELÉCTRICA: H_Q	INTERACCIÓN HIPERFINA MAGNÉTICA: H_M
PROPIEDAD NUCLEAR	Variación del radio nuclear: $r_{ex} > r_f$ $(\langle r_n^2 \rangle_{ex} - \langle r_n^2 \rangle_f)$	Momento cuadrupolar: $Q_{ex} = 0.21 \times 10^{-24} \text{cm}^2$	Momento magnético nuclear: $\vec{\mu} = g_I \beta_M \vec{I}$ $3/2 = -0.1030$ $1/2 = +0.1805$
PROPIEDAD ATÓMICA	Variación de la densidad electrónica de los electrones s: $(\psi_0 _A^2 - \psi_0 _F^2)$	GCE, (φ_{ij}) $i, j = x, y, z$	Campo magnético interno: $\vec{H}$
ENERGÍA DE INTERACCIÓN	$\delta = \frac{4}{3} \pi Z e^2 \left(\frac{\delta R}{R} \right) R^2 [\psi_0 _A^2 - \psi_0 _F^2]$	$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{u^2}{3} \right)^{1/2}$	$E_M = -g_I \beta_M H m_I$
NIVELES DE ENERGÍA Y TRANSICIONES			
ESPECTRO MÖSSBAUER TÍPICOS			
	(1.a)	(1.b)	(1.c)

Tabla 2.1: INTERACCIONES HIPERFINAS PARA LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER [7].

y se demuestra que el campo magnético está dado por

$$\vec{H} = -\frac{8\pi g_e}{3}\beta|\psi(0)|^2\vec{s}$$

para “n” electrones será,

$$\vec{H} = -\frac{8\pi g_e}{3}\beta \sum_{i=1}^n |\psi_i(0)|^2 \vec{s}_i \quad (2.45)$$

Si en la configuración existen electrones “s” no apareados, la sumatoria de espines no es cero, es decir existen una densidad neta de espines en el núcleo. Si las capas s están completamente apareados tampoco se anulan la suma de espines debido a la interacción de intercambio entre espines. Esta interacción es de tipo atractiva entre espines de la capa de polarizadas hacia arriba y los espines s también hacia arriba, mientras es de tipo repulsiva en caso contrario. El resultado final es que las funciones de onda radial de los electrones s son diferentes, originándose como consecuencia una no cancelación de espines en el núcleo.

$$\sum |\psi(0)|^2 = \left(\sum_i |\psi_i(0)|_{\uparrow}^2 - \sum_i |\psi_i(0)|_{\downarrow}^2 \right) \vec{s}_i \neq 0$$

Por tanto el campo neto será,

$$H_s = -\frac{16}{3}\pi\beta \left\langle \sum (\uparrow\psi_s^2(0) - \downarrow\psi_s^2(0)) \right\rangle$$

2. La contribución de los momentos magnéticos electrónicos orbitales.

La densidad de corriente electrónica de un electrón orbital es,

$$\vec{J} = -e|\psi(0)|^2\vec{v} = -\frac{e}{m}|\psi(0)|^2\vec{p}$$

el campo magnético respectivo de esta corriente en el núcleo es:

$$\vec{H}_L = - \int \frac{\vec{r} \times \vec{J}}{cr^3} d^3r = -\frac{e}{mc} \int \frac{\vec{r} \times \vec{p}}{r^3} d^3r |\psi(0)|^2$$

como: $\vec{r} \times \vec{p} = \hbar\vec{l}$

$$\vec{H}_L = -\frac{e}{mc}\hbar \int \frac{\vec{l}|\psi(\vec{r})|^2}{r^3} d^3r$$

cuando tratamos de simetría esférica $\vec{l}$ es constante,

$$\vec{H}_L = -\frac{e\hbar\vec{l}}{mc} \int \frac{|\psi(\vec{r})|^2}{r^3} d^3r = -\frac{e\hbar\vec{l}}{mc} \langle r^{-3} \rangle$$

Si consideramos todos los electrones del átomo de las capas semillenas

$$\vec{H}_L = -\frac{e\hbar}{mc} \sum \vec{l}_i \langle r^{-3} \rangle = -\frac{e\hbar}{mc} \langle r^{-3} \rangle \vec{L}$$

El magnetón de Bohr es, $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$

Finalmente,

$$\vec{H}_L = -2\beta \langle r^{-3} \rangle \vec{L}$$

Para el hierro metálico este valor se estima en $70kOe$.

3. La contribución de momento dipolar de espín.

La contribución del dipolo magnético de espín electrónico estaría dado por la conocida fórmula,

$$\vec{H}_D = -2\beta \langle 3\vec{r}(\vec{s} \cdot \vec{r})/r^5 - \vec{s}/r^3 \rangle \vec{L}$$

Esto desaparece en ausencia de interacción espín órbita.

El término “campo interno” se utiliza para el campo que resulta directamente de la aplicación de un campo externo H_o que incluye los campos de Lorentz y el campo desmagnetizante, y está dado por la siguiente expresión,

$$\vec{H}_{int} = \vec{H}_0 + \frac{4\pi}{3} \vec{M} - D\vec{M}$$

donde $\vec{H}_0$ es el campo macroscópico aplicado, $\vec{M}$ es la magnetización y D es el factor desmagnetizante ($\frac{4\pi}{3}$ es válido sólo para una red cúbica). Para observar la interacción magnética hiperfina, los experimentos Mössbauer son generalmente hechos con materiales ferromagnéticos, ferri, o antiferromagnéticos para obtener un campo suficientemente grande para producir estructura hiperfina bien resuelto. El primer experimento afortunado fue hecho con ^{57}Fe en hierro metálico.

2.3. Aleaciones Heusler

El ingeniero y químico alemán Friedrich Heusler, en 1903, descubrió que al adicionar elemento tipo Z (Al, Sn, Sb, Bi, In) en la aleación binaria CuMn favorecía un orden ferromagnético, ya sea cuando los elementos constituyentes sean paramagnéticas, diamagnética o antiferromagnética. A los científicos les pareció interesante esta aleación por su fuerte aplicación tecnológica, pues estas aleaciones

poseen efecto magnetocalórico gigante, efectos magnetoresistivos [8], comportamiento de semi metales [27, 10, 9] y efectos de polarización de intercambio [12, 28, 29]. En cuanto a sus propiedades estructurales las aleaciones Heusler, son compuestos ternarios intermetálicos. Hay dos grupos que son llamadas Heusler:

- (i) Semi-Heusler, es desordenada y está representada por la fórmula química XYZ y
- (ii) Full-heusler, completamente ordenada representada por la fórmula estequiométrica X_2YZ [14, 30, 31].

Esta estructura completamente ordenada es de tipo $L2_1$ representada en la Fig. 2.22 X_2YZ es una celda convencional [4], cuya celda primitiva sería una FCC con los átomos como base ($\vec{d}_1 = 0, 0, 0$; $\vec{d}_2 = \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, $\vec{d}_3 = \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ y $\vec{d}_4 = \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}$) [32]; similar a la estructura CsCl (grupo espacial 221, $Pm\bar{3}m$). En el estado austenita (estado inicial de la estructura) la aleación Heusler tiene una estructura $L2_1$ (grupo espacial nro. 225, $Fm\bar{3}m$) que consiste de cuatro subredes interpenetrantes FCC como muestra la Fig.2.22. Para la composición estequiométrica, los átomos de Fe ocupan las posiciones 8c (en la notación Wyckoff), mientras los átomos de Mn y Sn las posiciones 4a y 4b. Las fases A2, B2 y $L2_1$, poseen una misma celda convencional con diferente distribución atómicas en cada una de ellas [33]. Las aleaciones Heusler son magnéticas, específicamente, en mayor parte presentan ordenamiento ferromagnéticas [34, 35], a pesar que las componentes no lo sean.

En cuanto a su composición química, las aleaciones Heusler con la fórmula X_2YZ , los X, Y y Z presentan las siguientes características:

X: son metales nobles o de transición 3d, 4d o 5d con la capa d exterior casi completa, o sea, mas de 5 electrones en la capa d externa (Fe, Co, Ni, Cu, etc.) [36].

Y: son metales de transición con la capa d exterior menos completa, o sea, menos de 5 electrones en la capa d externa (Mn, Tl, Zr, Hf, V, Nb, Sc, etc.) [36].

Z: metal de la serie s – p, es un metal no magnético o simplemente un elemento no metálico [37], o sea, los orbitales 3d, 4d o 5d llenos de electrones (Sn, Al, Ga, Si, etc.) [36].

Estos muestran magnetismo debido a los elementos X y/o Y [38, 8, 27, 4, 14, 30]. Una fase A2 es formada a altas temperatura, donde los átomos X, Y y

Z, son distribuidos aleatoriamente (desorden químico) en los sitios de estructura cristalina de tipo $L2_1$. Cabe mencionar que una fase A2, en general, ocurre debido a fallas experimentales en el proceso de fabricación de las muestras (error en el tratamiento térmico). Un orden químico entre tanto puede ocurrir a través de una transición de fase de A2 para B2, o sea hay un intermediario de desorden (desorden parcial). Estos desórdenes A2 y B2 causan mudanzas substanciales en las propiedades magnetoestructurales en las aleaciones tipo Heusler X_2YZ .

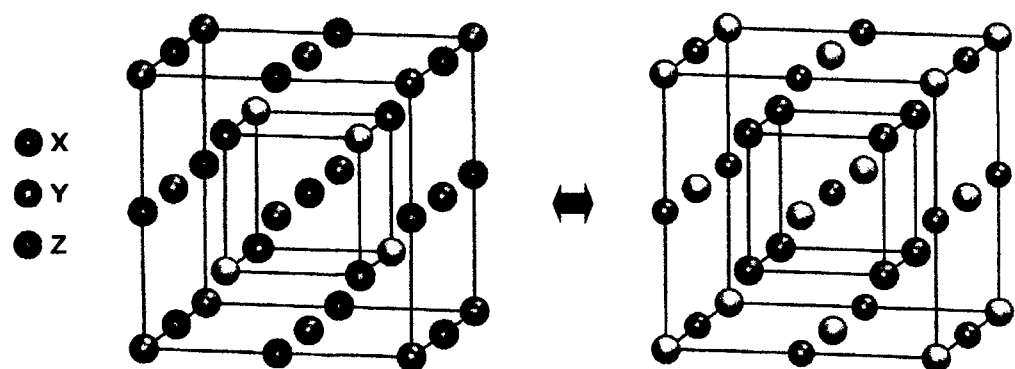


Figura 2.22: Celda convencional de la estructura cristalina ordenada $L2_1$ [4] y adaptado de [5].

Capítulo 3

Métodos y materiales

Básicamente fue realizado en dos etapas: 1) preparación de las muestras y 2) caracterización de las muestras mediante difractogramas de rayos-X y espectroscopía Mössbauer, para lo cual se han usado softwares especializados para procesar tanto el difractograma como el espectrograma y su consiguiente interpretación.

En la primera etapa se prepararon las muestras con las concentraciones respectivas, con la finalidad que se presente la fase Heusler. En esta etapa cada procedimiento fue cuidadosamente hecha. En la siguiente etapa se usaron un difractómetro de rayos-X y un equipo del efecto Mössbauer a temperatura ambiente para la caracterización de las muestras, y para el tratamiento de los datos obtenidos se usaron programas computacionales especializados, tales como: Origin, Grace, Normos, etc.

Ahora, con el objetivo de identificar las presencia de la fase Heusler se prepararon tres muestras, cada una de ellas con sus respectivas concentraciones estequiométricas.

3.1. Estequiometría de las aleaciones, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$

Como uno de los objetivos es encontrar la fase Heusler, es necesario conocer las masas correspondientes a cada componente, de acuerdo a los porcentajes atómicos. Para ello, se bosqueja un pequeño y comprensible cálculo. Los pesos atómicos de cada

uno de los componentes del sistema se muestran en la Tabla 3.1.

P.at _{Fe} =55.845 g/mol
P.at _{Mn} =54.938 g/mol
P.at _{Sn} =118.69 g/mol

Tabla 3.1: Pesos atómicos de los elementos Fe, Mn y Sn.

Estos pesos atómicos se utilizaron para calcular el peso molecular (W) de los sistemas $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$, $x=2.5, 5$ y 7.5 . En primer lugar calculamos cuando $x=2.5$.

$$W_{Fe_{50}Mn_{27.5}Sn_{22.5}} = W_{Fe} + W_{Mn} + W_{Sn}$$

$$W_{Fe_{50}Mn_{27.5}Sn_{22.5}} = 50(P.at_{Fe}) + 27.5(P.at_{Mn}) + 22.5(P.at_{Sn})$$

$$W_{Fe_{50}Mn_{27.5}Sn_{22.5}} = 50(55.845 \text{ g/mol}) + 27.5(54.938 \text{ g/mol}) + 22.5(118.69 \text{ g/mol})$$

$$W_{Fe_{50}Mn_{27.5}Sn_{22.5}} = 2792.5 + 1510.85 + 2670.525$$

$$W_{Fe_{50}Mn_{27.5}Sn_{22.5}} = 6974.1 \text{ u}$$

luego hallamos el porcentaje en peso de los elementos:

$$W_{Fe}(\%) = \frac{2792.5}{6974.1} 100\% = 40.041\%$$

$$W_{Mn}(\%) = \frac{1510.85}{6974.1} 100\% = 21.6637\%$$

$$W_{Sn}(\%) = \frac{2670.525}{6974.1} 100\% = 38.2953\%$$

y la suma total resulta ser el 100 %:

$$W_{Fe}(\%) + W_{Mn}(\%) + W_{Sn}(\%) = 100\%$$

Luego, para tomar la correspondiente masa de cada elemento se usa la siguiente relación:

$$m_x = W_x(\%)M, \quad (3.1)$$

donde:

- x , variable, en nuestro caso puede ser Fe, Mn o Sn.
- m_x , es la masa del elemento a utilizar.
- $W_x(\%)$, es el porcentaje en masa de algún elemento.
- M , es la masa total del sistema.

Ahora, en este trabajo se considera una masa total de 2 gr, debido a la poca cantidad que soporta el horno de arco. Utilizando la fórmula (3.1) se tiene:

$$m_{Fe} = W_{Fe}(\%)M = 0.8008 \text{ g}$$

$$m_{Mn} = W_{Mn}(\%)M = 0.4333 \text{ g}$$

$$m_{Sn} = W_{Sn}(\%)M = 0.7659 \text{ g}$$

Análogamente se procede a calcular, para el $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y para el $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$.

Finalmente las masas a utilizarse, para el $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, son 0.8008, 0.4333 y 0.7659 g de Fe, Mn y Sn, respectivamente. Para $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ las masas utilizadas son 0.8196 de Fe, 0.4837 de Mn y 0.6967 g de Sn. Para el $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$, las masas a utilizadas son 0.8392, 0.5366 y 0.6242 g de Fe, Mn y Sn, respectivamente.

Las aleaciones Heusler no necesariamente puede obtenerse con la misma estequiometría, sino también fuera de ella, pero el desvío debe ser cercano. La obtención de las muestras deberían presentar la fase Heusler, siempre que las concentraciones sean las correctas, de otro modo presentarían otras fases, diferente a la estructura $L2_1$ (estructura cubica). Las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, con $x=2.5, 5$ y 7.5 ($x=2.5$ con estequiometría convencional $\rightarrow \text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $x=5$ con estequiometría convencional $\rightarrow \text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $x=7.5$ con estequiometría convencional $\rightarrow \text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$) se prepararon solo una para cada uno. Se tuvo que pesar una para prepararlos por el horno de arco y otra para prepararlos por molienda mecánica, que son técnicas de preparación que serán mencionados más adelante.

3.2. Preparación de las muestras

Se utilizaron instrumentos y herramientas de los laboratorios de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, entre las que podemos mencionar:

- Balanza analítica moderna, que se muestra en la Fig. 3.1b, ofrece valores pequeños con precisión tanto para gramos y miligramos.
- Prensadora y empastilladora, que se muestra en la Fig. 3.2a, se usan los dos en su conjunto, para formar cada elemento en forma de pastillas.

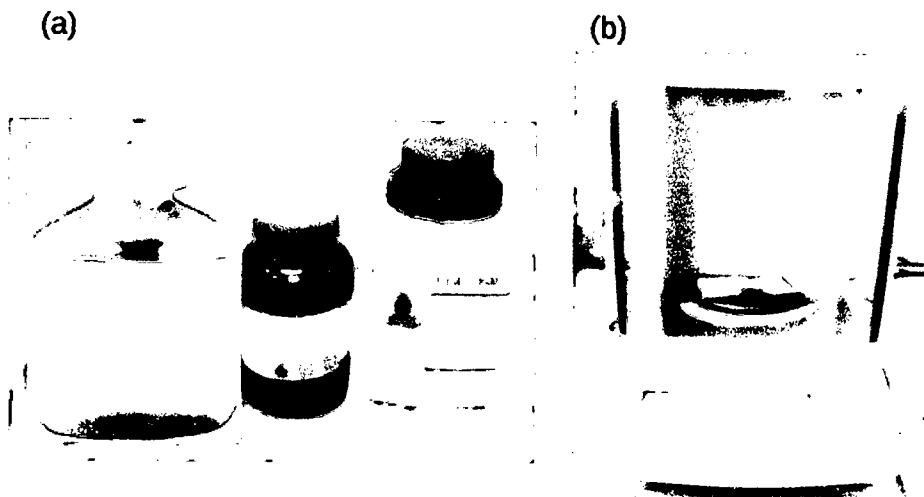


Figura 3.1: (a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Balanza analítica.

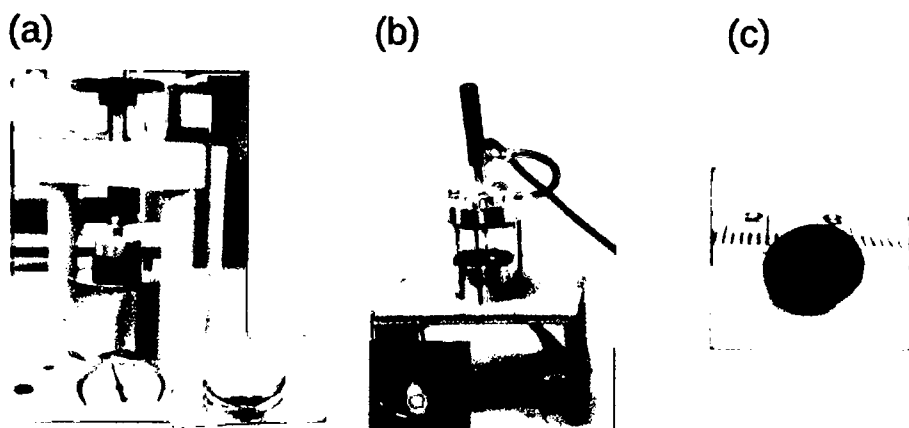


Figura 3.2: (a) Prensadora y empastilladora, (b) Horno de arco y (c) Lingote (Aleación).

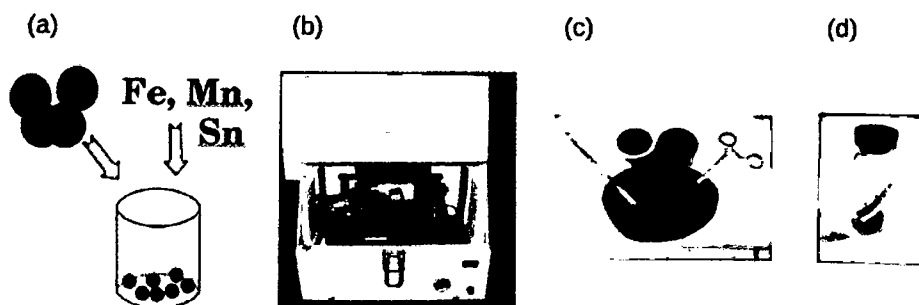


Figura 3.3: (a) Elementos de alta pureza (Fe, Mn y Sn), (b) Molino mecánico, (c) Mortero de porcelana y un tamizador y (d) Muestra.

- Horno de arco, que se muestra en la Fig. 3.2b, sirve para la síntesis de una muestra.
- Sistema de alto vacío, que consiste de una bomba rotativa, que permite la evacuación de aire del tubo de cuarzo y también la evacuación de gas inerte (argón).
- Molino mecánico, que se muestra en la Fig. 3.2a, que sirve para la síntesis de la muestra, cuyo objetivo es nanoestructurar la muestra.
- Cámara de argón, es una cámara donde se extrae muestra o también manipular la muestra, pero en ambiente de argón.
- Mortero de porcelana y un tamizador, que se muestra en la Fig. 3.3c, que permite triturar las muestras y la otra que sirve para separar mezclas de partícula sólidas, las partículas de menor tamaño pasan por los poros del tamizador y las grandes quedan atrapados por el mismo.
- Pinzas, espátulas, papel de aluminio, etiquetas, papeles, casco oscuro para protección al arco voltaico, etc. todas ellas fueron empleadas sin lugar a dudas.

Para la preparación de las muestras se utilizó dos técnicas, (a) horno de arco y (b) molienda mecánica.

Las aleaciones con diferentes composiciones químicas fueron obtenidas, primeramente cogiendo elementos en polvo de hierro (Fe), manganeso (Mn) y estaño (Sn) todas ellas con alta pureza, Fe→99.5 %, Mn→99.99 % y Sn→99.995 %, usándose en ambos casos la molienda mecánica y horno de arco.

3.2.1. Síntesis

Para este trabajo se utilizó la técnica de horno de arco para la síntesis de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 . La técnica de horno de arco permite la rápida fusión de componentes metálicos ya sea compuesta por dos, tres o más elementos para obtener una aleación. El horno de arco está constituida por dos electrodos una en la parte superior de tungsteno en forma de punta, y la otra en la parte inferior en forma de placa, ambas refrigeradas en agua, envuelto por una cámara de vidrio pyrex, cuya base inferior y superior están aseguradas con ligas bañadas con

grasa de vacío. En la tapa de la parte superior existe una válvula que controla el ingreso del gas de argón y también la evacuación de aire. Al acercarlos estos dos electrodos muy próximos origina un arco eléctrico, como se muestra en la Fig. 3.2b, que atraviesa y retorna las componentes. La aleación se logra debido al calor que produce el arco eléctrico, aproximadamente a una temperatura de 3000°C.

En cuanto a la obtención de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$, se muestran a continuación los pasos seguidos:

- Se pesaron en la proporción estequiométrica correspondiente.
- Fueron prensadas cada componente para formar las pastillas (pellets).
- Fusión de las tres pastillas juntas en horno de arco en gas de argón, recibiendo una descarga voltaica de 50 A. Se obtuvo la aleación en forma de pepas, cuyo diámetro es de 1 mm y peso de 2 g.
- Trituración y tamizado de las muestras.

3.2.2. Nanoestructuración

Este proceso se realizó empleando la técnica de molienda mecánica. El equipo de molienda que se usó, es un molino vibratorio de alta energía SPEX 8000 [47], que se adapta un contenedor en forma de cilindro y 4 billas de acero de 1.5 cm de diámetro. Referente a la nanoestructuración, se ha encontrado en varias publicaciones que al reducir el tamaño de grano, mejoran sus propiedades físicas, en comparación al volumen inicial, pues al reducir el tamaño de grano a escala nanométrica (<100 nm) brinda una mejora en sus propiedades físicas tales como las propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, etc. [48]. La nanoestructuración consiste básicamente en la deformación plástica de los materiales, permitiendo el fraccionamiento repetitivo para lograr reducir el tamaño de los granos a escala nanométrica. Existen varios tipos de molino que permite la molienda mecánica, que dependen de la velocidad, cantidad y producto final que se quiere obtener. Estos tipos de molino son:

- Mixer mills, que puede contener hasta 2×20 g.
- Planetario, que puede contener hasta 4×250 g.

- Atritor, que puede contener de 0.5-100 Kg.
- Molino Uni-Ball, que puede contener hasta 4×2000 g.

El equipo que se ha usado para la obtención de las muestras fue el mixer mills, porque contiene muestras a cantidad de laboratorio.

Cálculo de la masa ideal para el proceso de molienda mecánica de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$

- La masa de las cuatro billas es $m_{\text{billas}} = 33.1219$ g.
- Para mantener la razón de 8:1 se calcula la masa ideal a usarse.

$$m_{\text{ideal}} = \frac{m_{\text{billas}}}{8} = \frac{33.1219}{8} = 4.1402 \text{ g.}$$

- La masa a usarse es de 4.1402 g, para la molienda mecánica.

Análogamente, se realiza el cálculo de acuerdo a las muestras $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$, con razón de carga utilizada de 1:8, donde 4.1431 g y 33.1449 g son las masas de la segunda muestra ($\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$) y sus cuatro billas y por último 4.1413 g y 33.1304 g de la tercera muestra ($\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$) y de sus cuatro billas.

En el caso de preparación con molino mecánico se muestran los pasos de preparación de las muestras ($\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$):

- Se masan cuatro billas.
- Se calcula la razón de carga, que fue usada la de 1:8.
- Una vez masadas, se llenan las cuatro billas juntamente con los elementos de acuerdo a la estequiometría dada dentro del contenedor, como se muestra en la Fig. 3.3a.
- Luego comienza el proceso de agitación del contenedor con la muestra y las billas. Los intervalos de tiempo de molienda, para extraer muestra, fueron de 1, 3, 2, 3, 3 horas. Al finalizar cada intervalo de tiempo se extrajeron una cierta cantidad de muestra del contenedor en ambiente de argón; y se guarda en recipiente pequeño,

como muestra la Fig. 3.3d, para hacer las mediciones con DRX y Mössbauer, y así sucesivamente hasta concluir el tiempo de 12 horas.

Las muestras obtenidas por horno de arco se tuvieron que limar, hasta obtener todas ellas en forma de polvo. Una vez que se ha tenido la muestra en forma de polvo se las pone en un portamuestras para el análisis con DRX y espectroscopia Mössbauer (EM). En cuanto a la preparación por molienda mecánica, las muestras ya se obtienen en polvo. Las cantidades usadas en el portamuestras de DRX fue de 330 mg y en el portamuestras del EM de 50 mg aproximadamente.

3.3. Técnicas de caracterización

En esta sección se describe las técnicas de caracterización usadas para el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de las muestras $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 , sintetizadas y nanoestructuradas. Entre ellas se tiene las técnicas de difracción de rayos-X y espectroscopia Mössbauer de transmisión del ^{57}Fe .

Condiciones de medida de difracción de rayos-X

Las medidas de las muestras por DRX se realizó en el laboratorio de rayos X de la Facultad de Ciencias Físicas en la UNMSM, usando un difractómetro de polvo de la marca Bruker modelo D8 Focus geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ), véase la Fig. 3.4, cuya radiación es de $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ lleva consigo una longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ que opera con un voltaje de 40 KV y una corriente de 30 mA [47]. La técnica de difracción de rayos-X es frecuentemente usada para obtener los detalles del orden atómico en los materiales Heusler [49]. Las intensidades fueron recogidas en un intervalo de ángulos de $20^\circ - 90^\circ$, con paso de $0,04^\circ$ cada 8 s.

Condiciones de medida de espectroscopia Mössbauer de transmisión

Las medidas de los espectros de las muestras sintetizadas y nanoestructuradas se llevaron a cabo en el laboratorio de espectroscopia Mössbauer de la facultad Ciencias Físicas en la UNMSM. El equipo Mössbauer, como muestra la Fig. 3.5, empleado

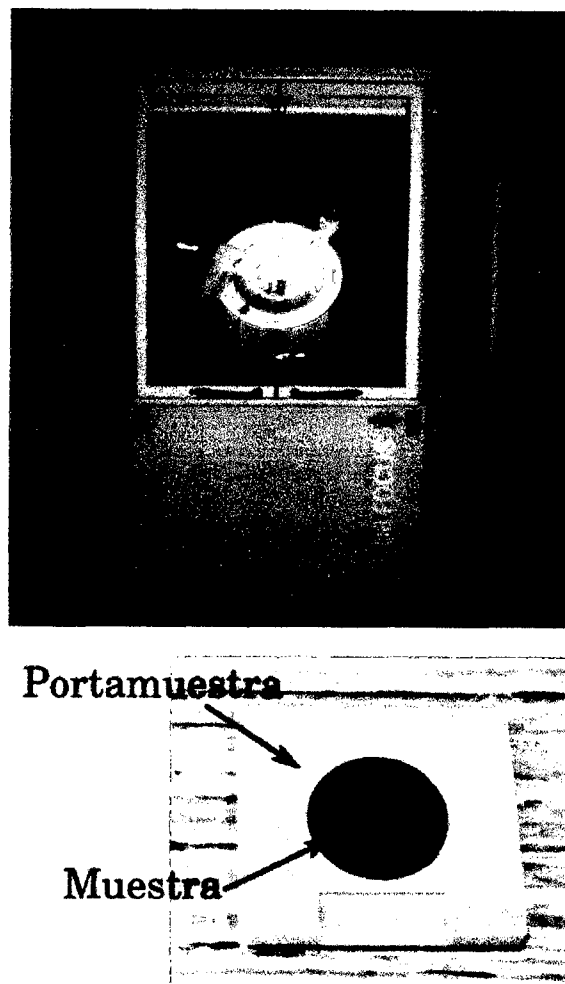


Figura 3.4: Difractómetro Bruker modelo D8 Focus junto con el portamuestras de polvo del mismo [47].

en el presente trabajo corresponde a un espectrómetro convencional, con un modo de aceleración constante en la geometría de transmisión. Las medidas fueron hechas usando una fuente de ^{57}Co incorporada en una matriz de rodio (Rh). El absorbente posee el mismo isótopo Mössbauer que el de la fuente, la concentración debe ser lo apropiado y cuyo espesor óptimo [50]. Para materiales que contienen ^{57}Fe se usa espectroscopía Mössbauer, que es una técnica de información de laboratorio que caracteriza el orden atómico local y magnético en muestras [49].

Por último, para analizar y estudiar las muestras, los datos fueron graficados tanto de difracción de rayos-x como de espectroscopia Mössbauer, usando el software Origin y Grace, y algunas veces se consiguió datos utilizando Fortran. Para obtener los datos de espectroscopia Mössbauer se usó el programa Normos.

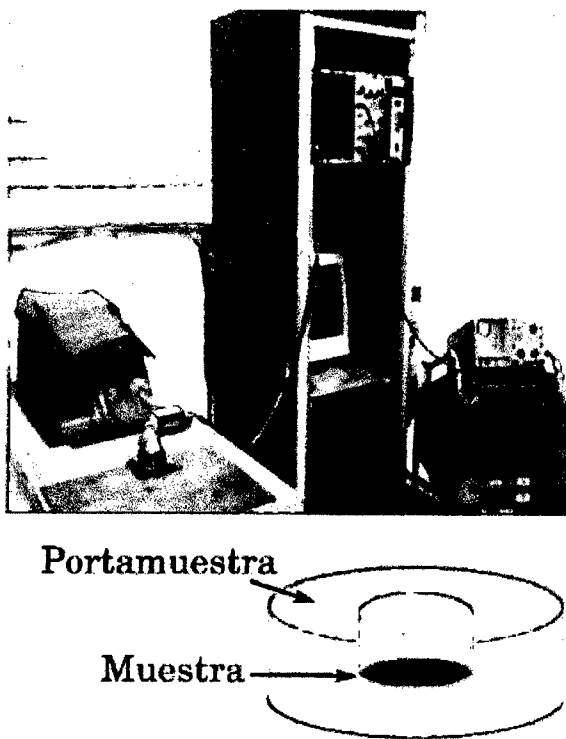


Figura 3.5: Espectrómetro Mössbauer junto con el portamuestras del mismo [47].

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Medidas por difracción de rayos-X

4.1.1. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de horno de arco

Las figuras 4.1 son difractogramas de muestras obtenidas con la técnica de horno de arco sin tratamiento térmico. Se comparan los difractogramas para indicarnos que cada muestra tienen sus propios picos que son diferentes entre sí. Podemos decir que cada aleación presenta sus propias estructuras probablemente con diferentes propiedades físicas. Las líneas azules verticales muestran los picos principales de las fases de Fe, Mn y Sn. Como se puede notar, los picos presentes de cada muestra ya no coinciden con los picos del Fe, Mn y Sn, eso quiere decir que se formaron aleaciones ya sea binaria o ternaria. Las líneas rojas verticales son trazadas tomando como base los picos de la primera muestra ($\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$), como se puede notar entre las aleaciones primera, segunda y tercera, no coinciden exactamente los picos de los tres difractogramas, hay a lo mas dos picos que están coincidiendo pero otras no, lo cual significa que poseen fases diferentes entre ellas a pesar de que coinciden en una sola posición, debido que ambos tengan los mismos planos en esa posición, pero eso no significa que posean el mismo estado de estructura. También se dice que podrían haber fases diferentes entre ellas, ya sea que presenten fase binaria o ternaria, incluyendo porque no, óxidos, que se aya impregnado ya sea en el tiempo de preparación ó por haberlos tenido bastante

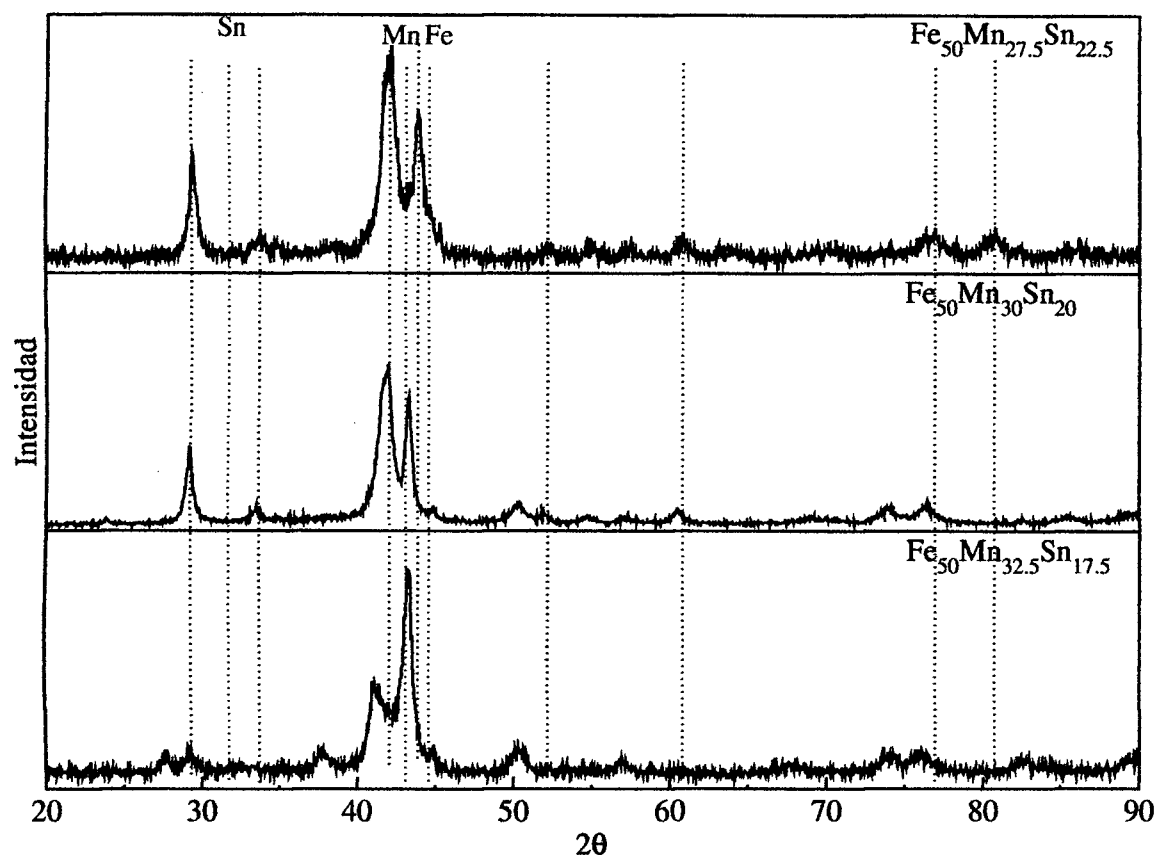


Figura 4.1: Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Horno de arco)

tiempo fuera de ambiente de argón, la cual no desea que aya ocurrido tal cosa.

4.1.2. Difractogramas de muestras preparadas con la técnica de molienda mecánica

Difractogramas por tiempo de molienda

Ya que se han tomado difractogramas para las muestras tratadas por molienda en intervalos de tiempo 0 h, 1 h, 4 h, 6 h, 9 h y 12 h, los picos de las difractogramas son diferentes para las tres aleaciones. Los difractogramas de las tres aleaciones diferentes por cada intervalo de tiempo (difractogramas de las tres aleaciones en 1 hora, difractogramas de las tres aleaciones en 4 horas, difractogramas de las tres aleaciones en 6 horas, difractogramas de las tres aleaciones en 9 hora y difractogramas de las tres

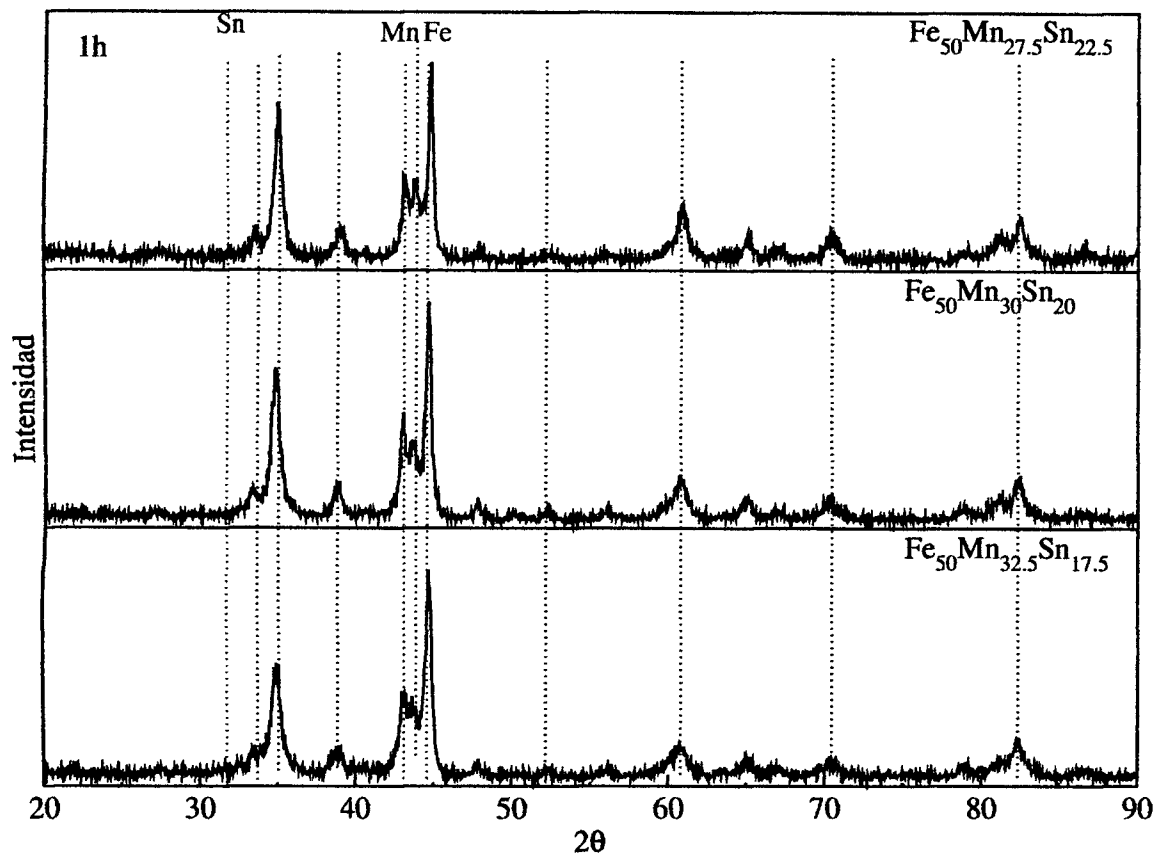


Figura 4.2: Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 1h)

aleaciones en 12 horas de molienda, respectivamente), pueden presentar diferentes fases estructurales, a pesar de que hay picos que coinciden. Indicamos que al señalar los picos principales de cada elemento (Fe, Mn y Sn) los resultados de la aleación obtenida tienen picos que no coinciden con ellas. Hay picos que se mantienen en la misma posición, que si cambia solo arrastra una mínima cantidad, al desaparecer unos picos aparecen otras, incluso desaparecen totalmente. También se nota que las intensidades de algunos de ellos aumentan y en otras ocasiones disminuyen y también notamos que el ancho de algunos de los picos van aumentando. De acuerdo a los resultados que presentan las figuras 4.2, 4.3, 4.4, 4.5 y 4.6 decimos que las aleaciones van formándose en cada una de ellas con sus estructuras particulares, o lo que comúnmente se les denomina como fases, por ello decimos que por cada intervalo de tiempo tomadas por DRX aparecen nuevas fases estructurales.

La comparación entre las tres muestras diferentes preparadas en una hora de molienda, que se muestra en la Fig. 4.2, se puede notar que todavía no se forma la

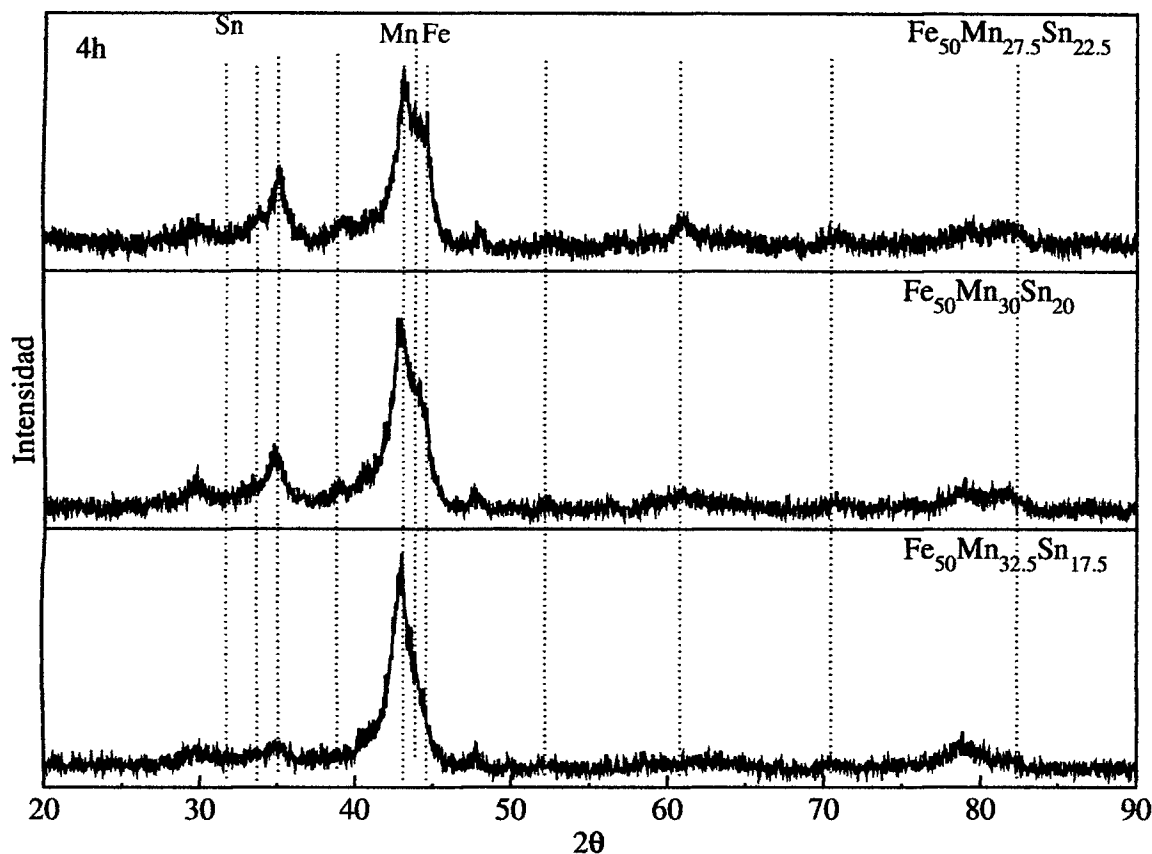


Figura 4.3: Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 4h)

aleación. Eso significa que en este tiempo todavía no se forman fases que presenten aleación.

La comparación entre las tres muestras diferentes preparadas en cuatro horas de molienda, se muestran en la Fig. 4.3. En este caso ya hay una aleación con fases ya sea binaria o ternaria, lo cual significa que con más tiempo de preparación hay nuevas fases.

Para tres muestras diferentes preparadas en seis horas de molienda se muestran en la Fig. 4.3. Si bien es análogo a lo anterior, se aprecia que los difractogramas son diferentes a los anteriores.

Seguimos con las tres muestras diferentes preparadas en nueve horas de molienda, cuyos difractogramas se muestran en la Fig. 4.5.

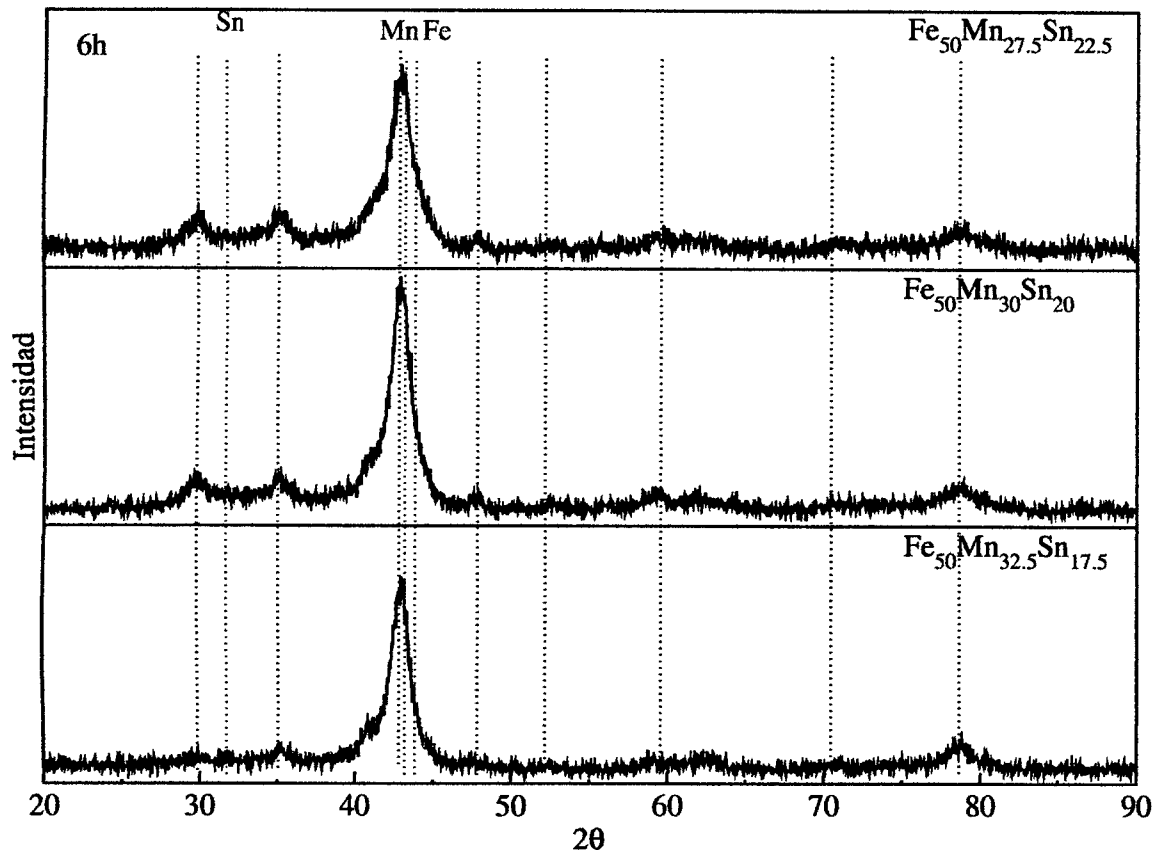


Figura 4.4: Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 6h)

Finalmente tenemos las tres muestras diferentes preparadas en doce horas de molienda con los correspondientes difractogramas mostrados en la Fig. 4.6.

Se sabe que el Fe es una bcc, el Mn tiene como estructura cristalina bcc [51] y el Sn una tetragonal como representación estructural. En el tiempo cero, los picos corresponde a las fases de Fe, Mn y Sn, pero para 1 hora, hay picos de estos elementos que se mantienen y otras que desaparecen, incluso aparecen otros picos como se ve en la figuras 4.7. Así, tenemos sucesivamente lo que ocurre en cada intervalo de tiempo que se muestra en la figura 4.7. Eso quiere decir que si Fe, Mn y Sn inicialmente cuando todavía no se ha molido todas ellas con sus respectivas concentraciones presentan unas respectivas fases, pero una vez molido en 1, 4, 6, 9 y 12 horas y caracterizadas, de acuerdo a los difractogramas mostradas se puede notar la presencia de fases diferentes en los tiempos de 1 y 4 horas, pero en las de 6, 9 y 12 horas hay picos que coinciden eso significa que hay fases iguales en estos. Recordar que el objetivo de la molienda mecánica consiste en la, nanoestructuración de las muestras [47], por esto decimos que

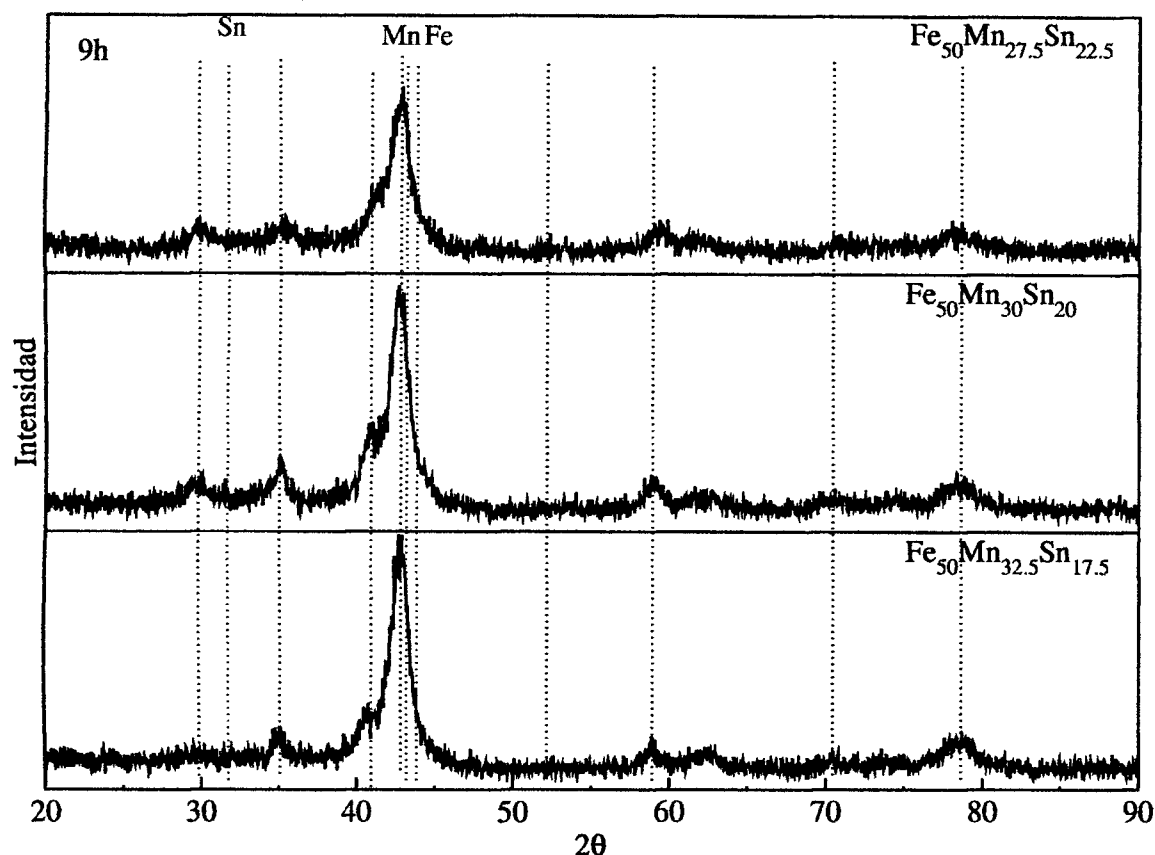


Figura 4.5: Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 9h)

al formarse ya la fase, el tiempo de molienda que avanza ya sería para reducir el tamaño de grano, por esto decimos que las muestras con respectivas fases a la medida que pasa el tiempo están siendo reducidos los tamaños de grano, se puede asegurar, visualizando detenidamente los anchos a media altura de los difractogramas, que en los primeros los anchos son de dimensión pequeña y que en los últimos los anchos poseen dimensiones más grande, o sea hay un ensanchamiento de los anchos de línea a media altura, eso significa que los tamaños de granos se están reduciendo.

Los difractogramas presentadas y analizadas se puede entender por lo menos un panorama general debido a la teoría ya mencionada, mostrada en Cap. 2 2.1

La formación de difractogramas diferentes en cada una de las muestras por cada tiempo de molienda que se muestran en la Fig.4.7. Aquí se presentan las tres aleaciones diferentes con sus respectivos tiempos de molienda. Como se puede notar, de acuerdo al tiempo de preparación de las muestras, en cada concentración hay una evolución de

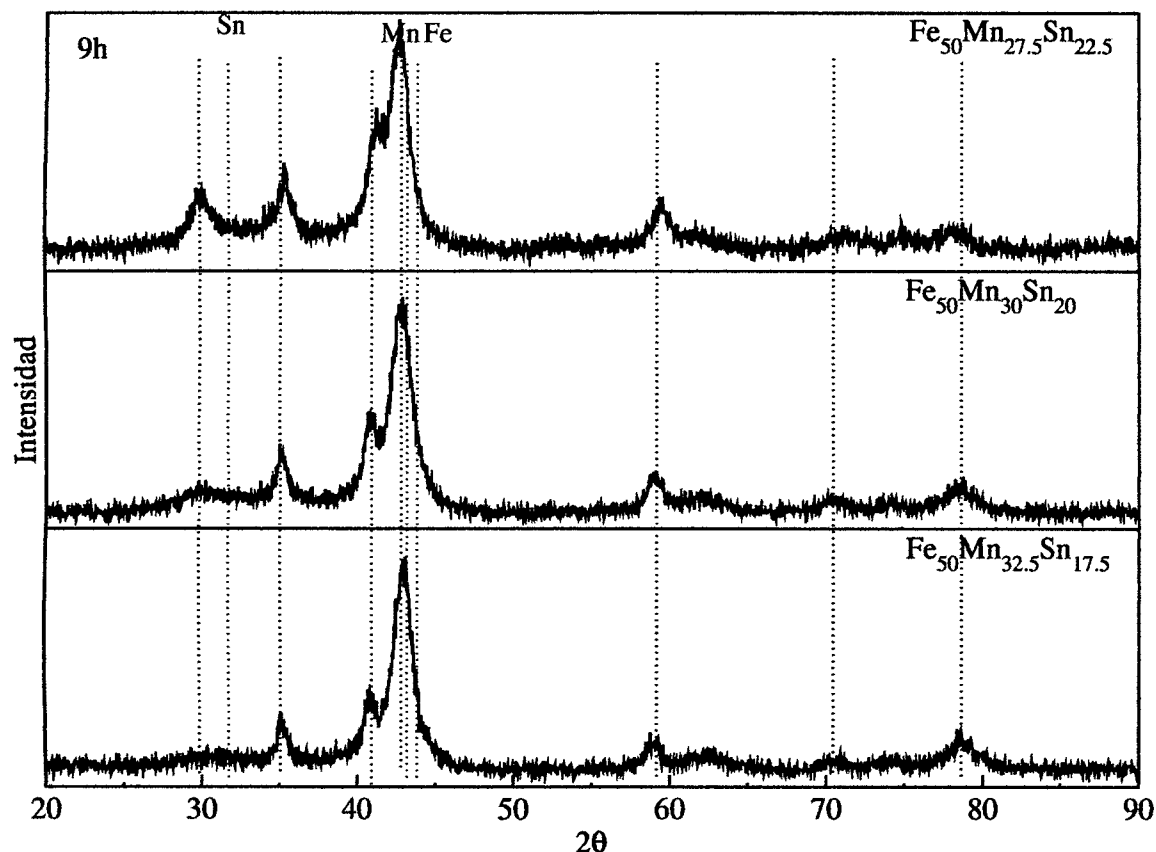


Figura 4.6: Difractogramas de las aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica: 12h)

en cuanto a las fases.

Difractogramas y el difractograma simulado de $L2_1$

Puesto que en la preparación de las muestras queremos saber si hay la fase Heusler, una manera de saber si está presente o no es observando primeramente un difractograma de la fase $L2_1$ (la estructura de la fase Heusler es de este tipo). Para ello se ha simulado este difractograma utilizando el software libre llamado Power Cell [36]. Para encontrar el difractograma simulado se introduce la posición Wyckoff del grupo espacial y parámetros de red (estos parámetros pueden ser arrastrados en una pequeña cantidad, con la finalidad de que coincidan casi perfectamente las posiciones de los picos principales). Una vez simulada y mostrada gráficamente, lo que se hace es comparar la fase Heusler simulada con las demás fases encontradas en cada muestra,

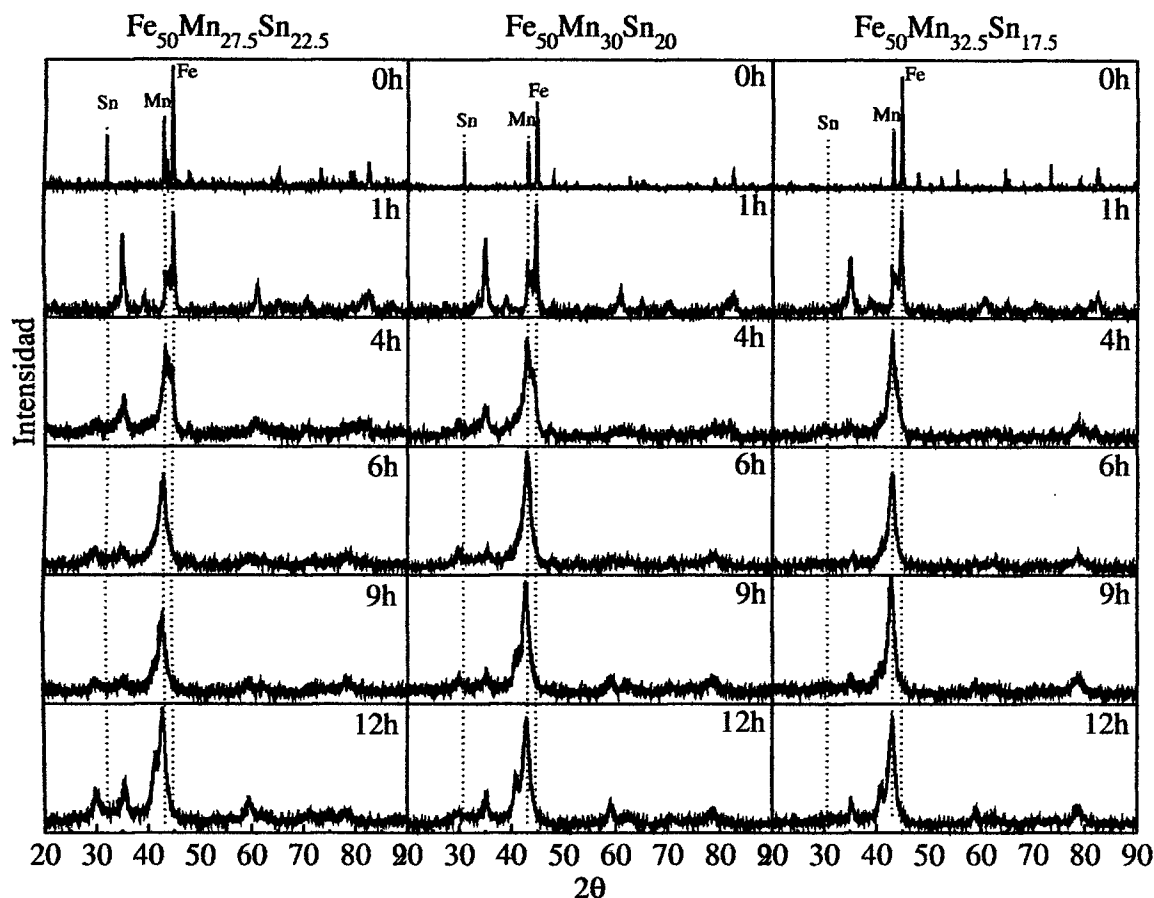


Figura 4.7: Difractogramas de la primera, segunda y tercera concentración (Molienda mecánica: 1, 4, 6, 9, 12 horas).

tanto preparadas por horno de arco como por molienda mecánica [36], [5]. Luego al identificar las posiciones principales de los picos del difractograma $L2_1$, verificamos que si hay picos de las muestras que coincidan con los picos de la fase Heusler. De acuerdo a la figura 4.8 la primera y segunda aleación preparadas por horno de arco, hay picos que coinciden con la fase Heusler, no serán precisas pero si se arrastran un poco hay coincidencia. Esto será posible si cambiamos los parámetros de red y elegir los valores exactos. En cuanto a los difractogramas preparadas por molienda mecánica en 1, 4, 6, 9 y 12 horas por cada muestra, al observar la figura 4.9 se nota que hay picos que coinciden con el difractograma de $L2_1$, evidenciándose más en los tiempos 6, 9 y 12 horas como se muestran en la figura 4.10. Como se puede notar, las muestras preparadas por horno de arco vistas explícitamente solo coinciden la primera y la segunda aleación ($Fe_{50}Mn_{27.5}Sn_{22.5}$ y $Fe_{50}Mn_{30}Sn_{20}$); las preparadas por molienda mecánica coinciden tres con los picos principales del difractograma de $L2_1$ ($Fe_{50}Mn_{27.5}Sn_{22.5}$, $Fe_{50}Mn_{30}Sn_{20}$ y $Fe_{50}Mn_{32.5}Sn_{17.5}$) y mas específicamente las de 9 horas.

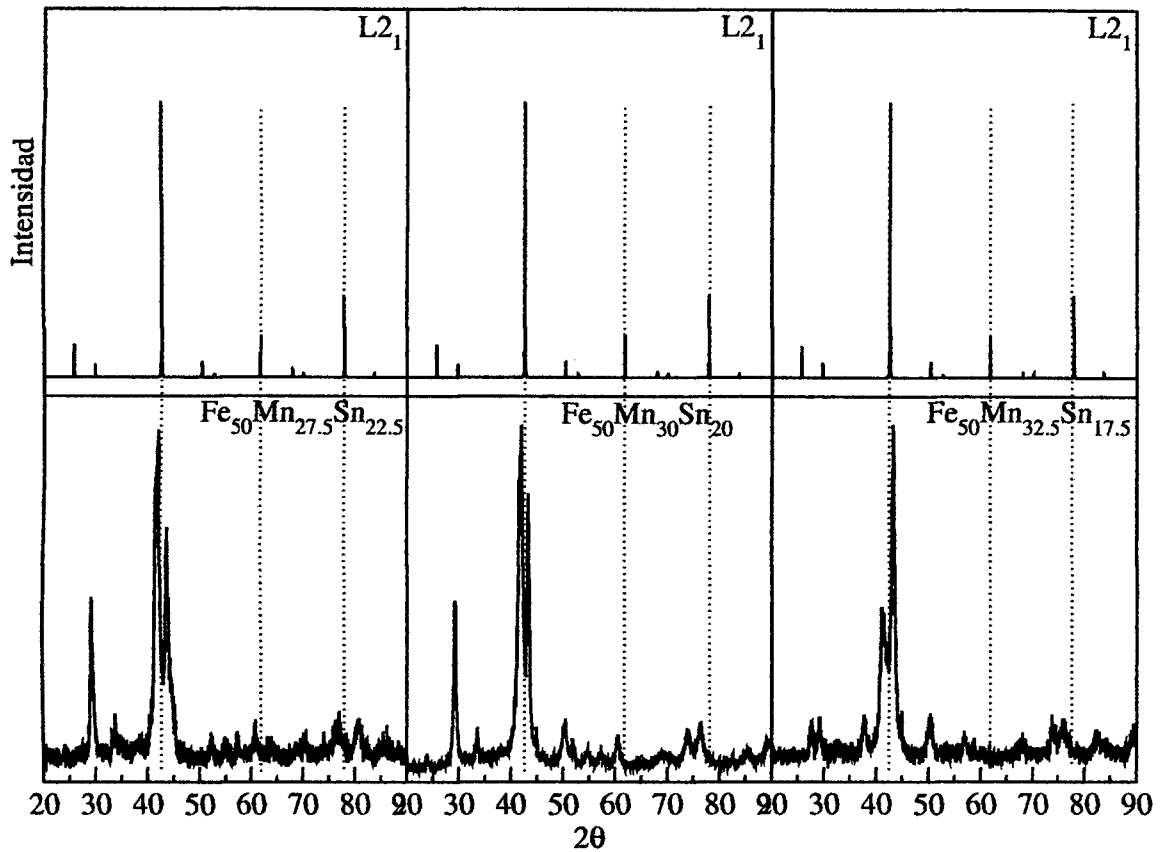


Figura 4.8: Difractogramas del $L2_1$ y del sistema $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Horno de arco)

De los difractogramas presentadas y analizadas, de acuerdo a la teoría descrita en el Capítulo 2 2.3 referida a las aleaciones Heusler, podemos atrevernos a mencionar que la muestra presenta la fase Heusler además de las demás fases (que se verifican en las figuras correspondientes), presentando también efecto magnetocalórico.

Para las muestras preparadas por horno de arco, se simula la estructura cristalina $L2_1$ utilizando el software libre Powder Cell. La comparación del difractograma de cada muestra con el difractograma de la estructura cristalina $L2_1$, se tiene para la primera, segunda y tercera aleación en la Fig. 4.8.

La comparación de la estructura cristalina $L2_1$ y los difractogramas preparadas por molienda mecánica de cada muestra obtenidas para los correspondientes intervalos de tiempo, se muestran en la figura 4.9 para la primera, segunda y tercera muestra.

La comparación de la estructura cristalina $L2_1$ y los difractogramas preparadas

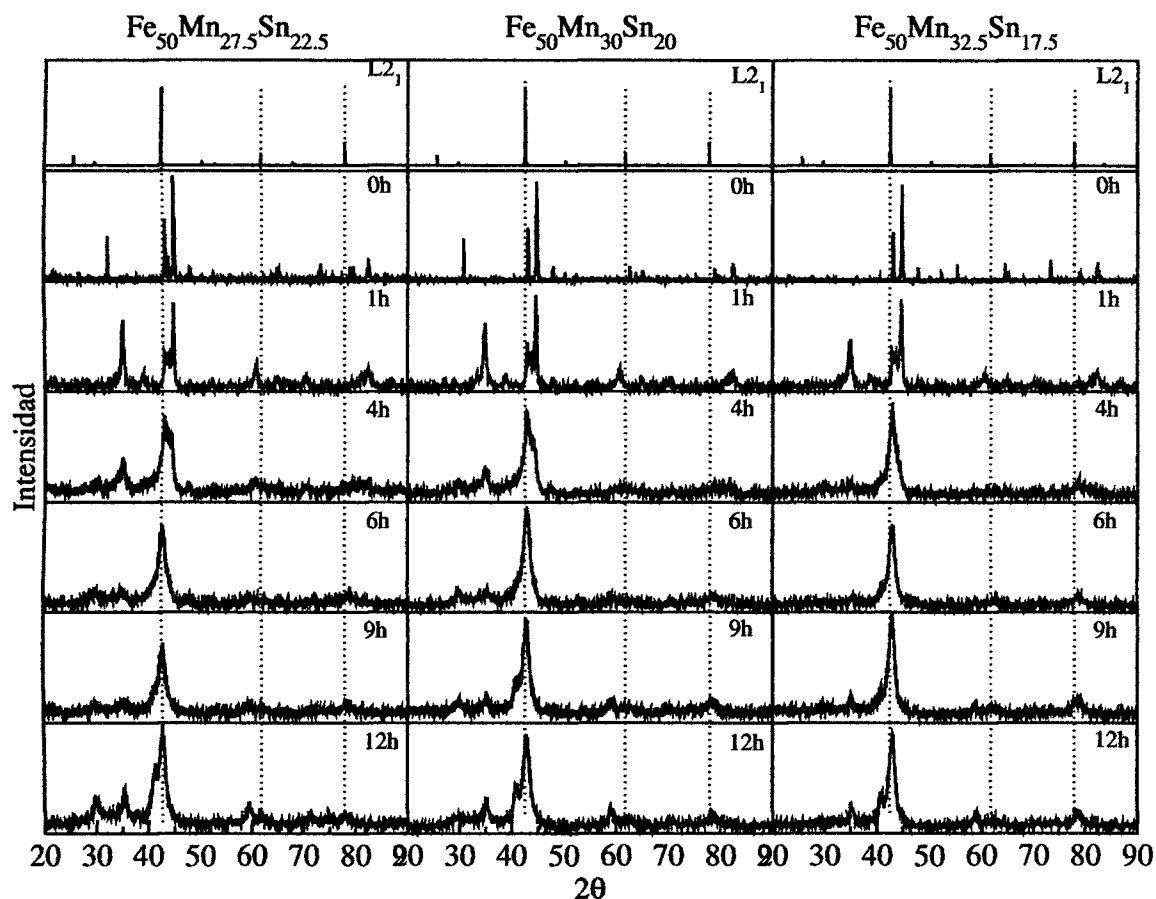


Figura 4.9: Difractogramas del $L2_1$ y del sistema $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Molienda mecánica)

por molienda mecánica de cada muestra se tienen en las figuras 4.10 para la primera, segunda y tercera muestra, preparadas en los tiempos 6, 9 y 12 h. Como se puede apreciar, hay picos que coinciden con los picos principales de $L2_1$, lo cual significa que en las aleaciones están presentes las fases Heusler.

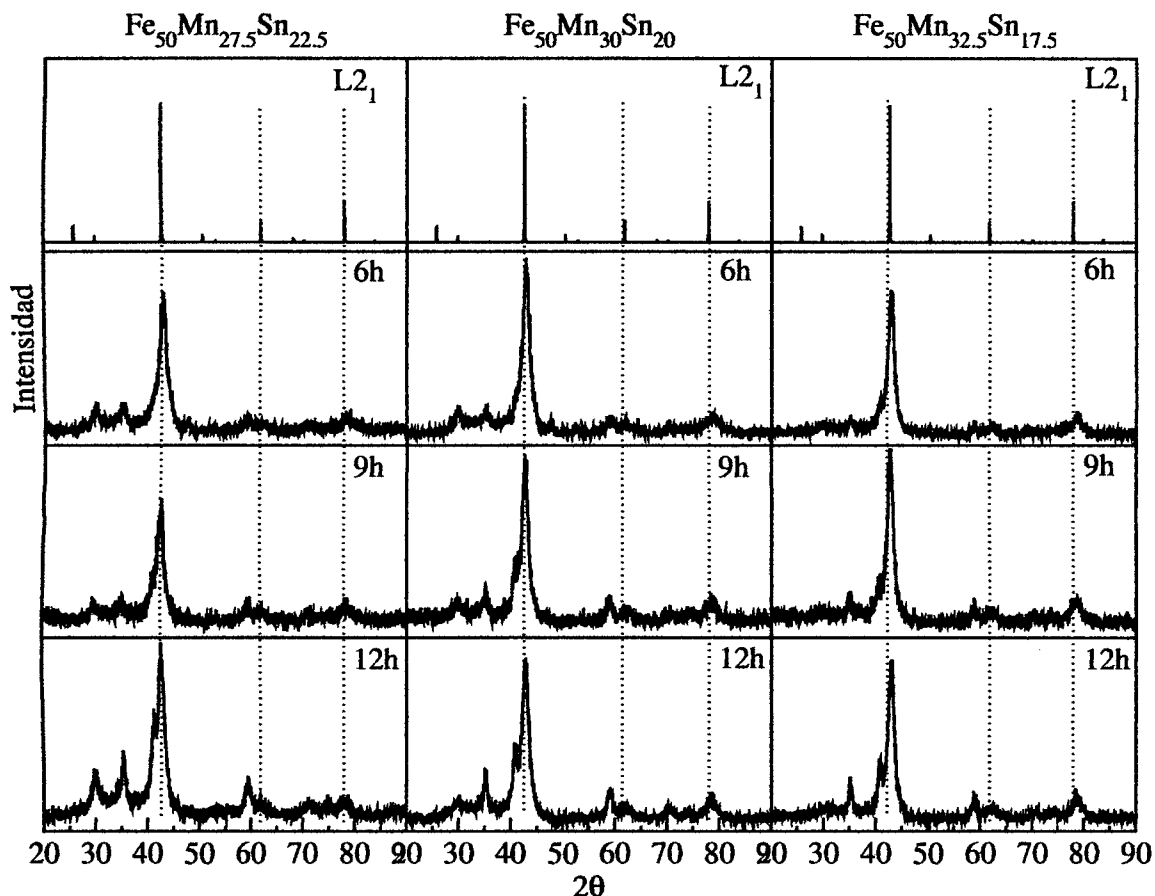


Figura 4.10: Difractogramas del $L2_1$ y del sistema $Fe_{50}Mn_{25+x}Sn_{25-x}$, donde $x=2.5$, 5 y 7.5 (Molienda mecánica: 6, 9 y 12h)

4.2. Medidas Mössbauer

4.2.1. Espectros de muestras preparadas con la técnica de horno de arco

Los espectros de las aleaciones preparadas por horno de arco presentan diferencias en cada una de tres aleaciones. Si hacemos una equivalencia asignando que el singlete está relacionado con la interacción monopolar eléctrica, el doblete con la interacción cuadrupolar eléctrica y el sexteto con la interacción dipolar magnética, podemos afirmar que en los espectrogramas hay posibles singletes, dobletes y/o sextetos, se menciona en plural porque puede haber 2 singletes o más, 2 dobletes o más y/o 2 sextetos o más.

Así, de acuerdo a los resultados de los espectrogramas se puede intuir la presencia

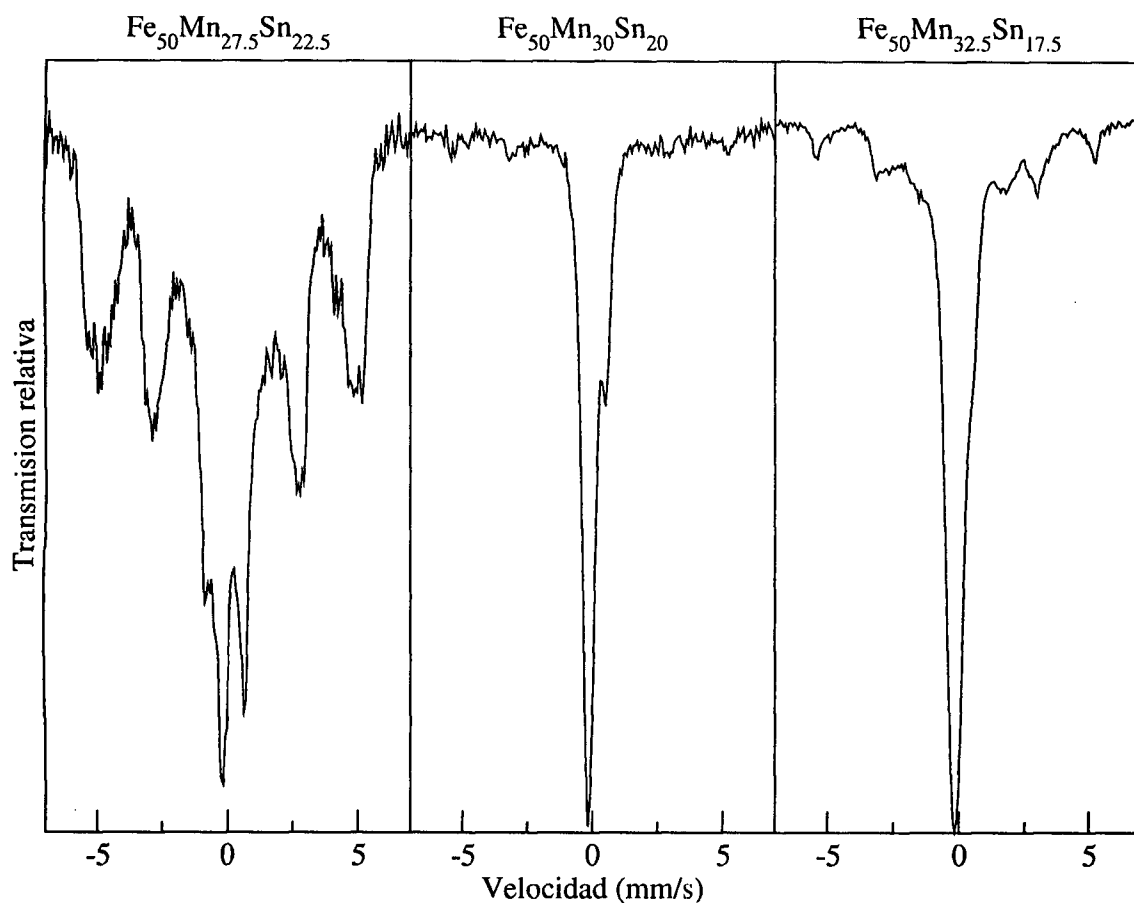


Figura 4.11: Espectros del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ y 7.5 (Horno de arco)

o ausencia del comportamiento magnético en las aleaciones preparadas. Los espectros de las tres muestras diferentes preparadas por horno de arco se muestra en la Fig. 4.11, indicando que el primer espectrograma que corresponde a la primera muestra, puede ser ajustado con sextetos (uno o mas), el segundo que corresponde a la segunda muestra, puede ser ajustado con un sexteto y dobletes e incluso añadir singletes, y para la tercera con sextetos y dobletes.

4.2.2. Espectros de muestras preparadas con la técnica de molienda mecánica

En cuanto a los espectros de las muestras preparadas por molienda mecánica, son diferentes para los tiempos de molienda para cada muestra. De la Fig. 4.12 se puede

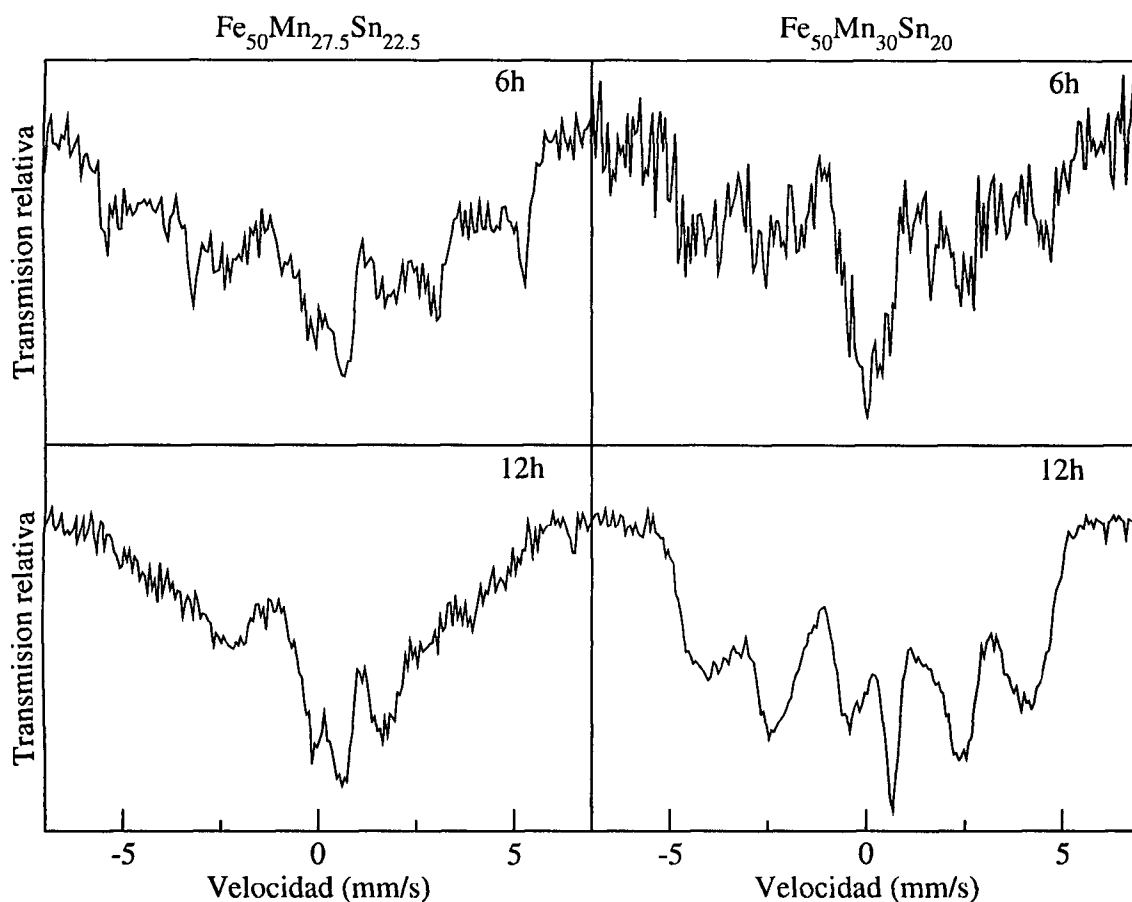


Figura 4.12: Espectros del sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$, donde $x=2.5, 5$ (Molienda mecánica: 6 y 12h)

decir tentativamente que hay una distribución de sextetos y unas cuantas de dobletes. De la misma manera podemos mencionar que hay una distribución de sextetos y dobletes en los espectros mostradas en la Fig. 4.12.

Los espectros por cada tiempo (1, 6, 9 y 12 horas) de molienda se muestran en la primera Fig. 4.12, para la segunda muestra en la Fig. 4.12. Se puede notar que en el tiempo de doce horas para ambos casos (primero y segundo espectro), se puede ajustar con distribución de sextetos como también añadir algunos dobletes.

Capítulo 5

Conclusiones

1. Las tres aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$, tienen estructuras distintas como muestran los difractogramas y espectrogramas, tanto preparadas en horno de arco como en molino mecánico, esto es debido a la variación de las concentraciones de cada componente, quiere decir, debido a los valores diferentes de “ x ” ($x = 2,5; 5$ o $7,5$) en $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{25+x}\text{Sn}_{25-x}$.
2. Las tres aleaciones $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$ son diferentes con respecto al método de preparación (horno de arco o molienda mecánica) como se puede apreciar en las figuras mostradas anteriormente, véase las Figs. 4.1 y 4.6. Efectivamente estos difractogramas son diferentes.
3. En la primera aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$ y segunda $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ que se prepararon con horno de arco, aparecen la fase Heusler, mientras que en la tercera aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$ no se encontró dicha fase.
4. En las muestras preparadas por molienda mecánica se puede decir que en las tres concentraciones, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{27.5}\text{Sn}_{22.5}$, $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{20}$ y $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{32.5}\text{Sn}_{17.5}$ aparecen la fase Heusler, pero sólo en las de 6, 9 y 12 horas de molienda y en las de 0, 1 y 4 h no se presentan la fase Heusler, ya que no coinciden con los picos del difractograma L2_1 .
5. En cuanto a los resultados medidas por espectroscopia Mössbauer, no se puede afirmar exactamente el tipo de material obtenido, a pesar de saber que la fase Heusler en su gran mayoría es un ferromagnético, pero como muestran los difractogramas, no está presente solo la fase Heusler, sino que están añadidas otras fases en cada muestra, esto hace que esté solapado toda la muestra en

general. Para saber qué tipo de fases existen y cómo se presentan, se debe saber con exactitud las fases existentes en cada muestra.

6. Por consiguiente, en todas las muestras preparadas tanto en horno de arco como en molino mecánico, no se puede señalar con exactitud si es magnética o no, muy específicamente si es ferromagnético, paramagnético, antiferromagnético y/o diamagnético.

Bibliografía

- [1] Kittel & Charles. *Introducción a la Física del Estado Sólido* (Reverté, S.A., Mexico, 1993).
- [2] Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. *Solid State Physics* (Saunders College, United State of America, 1976).
- [3] Christman & Richard, J. *Fundamentals of Solid State Physics* (Editorial John Wiley & Son, 1974).
- [4] Gasi, T. *57 Fe and 119 Sn Mossbauer on new Heusler compounds for spintronic applications*. Ph.D. thesis, Johannes Gutenberg-Universitat (2013).
- [5] Correia, F. *O efeito magnetocalórico nas ligas Heusler $Ni_{54}/Mn_{(1-x)}Fe_x/_{19}Ga_{27}$* . Master's thesis.
- [6] Tishin, A. M. & Spichkin, Y. I. *The Magnetocaloric Effect and its Applications* (Institute of Physics Publishing, Bristol, 2003).
- [7] Torres Tapia, E. *Aplicaciones de la espectroscopía mössbauer en minerología* (1980).
- [8] Planes, A., Mañosa, L. & Acet, M. Magnetocaloric effect and its relation to shape-memory properties in ferromagnetic heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* **21**, 233201 (2009). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/21/i=23/a=233201>.
- [9] Rai, D., Sandeep, Ghimire, M. & Thapa, R. Ground state study of electronic and magnetic properties of Co_2MnZ ($Z = Ge, Sn$) type heusler compounds: A first principle study. *Journal of Physics: Conference Series* **377** (2012). URL <http://ezproxy.concytec.gob.pe:2048/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edselc&AN=edselc.2-52.0-84865035884&lang=es&site=eds-live>.

- [10] Rai, D. & Thapa, R. Electronic structure and magnetic properties of x 2yz ($x=\text{co}$, $y=\text{mn}$, $z=\text{ge}$, sn) type heusler compounds: A first principle study. *Phase Transitions* **85**, 608–618 (2012). URL <http://ezproxy.concytec.gob.pe:2048/login?url=http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edselc&AN=edselc.2-52.0-84863477455&lang=es&site=eds-live>.
- [11] Brown, P. *et al.* Magnetic shape memory behaviour. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **310**, 2755 – 2760 (2007). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306022645>. Proceedings of the 17th International Conference on Magnetism The International Conference on Magnetism.
- [12] Gasi, T. *et al.* Iron-based heusler compounds fe_2yz : Comparison with theoretical predictions of the crystal structure and magnetic properties. *prb* **87**, 064411 (2013). 1301.1988.
- [13] Alves, A. L., Passamani, E., Nascimento, V. P., Takeuchi, A. Y. & Larica, C. Influence of grain refinement and induced crystal defects on the magnetic properties of $\text{ni}_{50}\text{mn}_{36}\text{sn}_{14}$. *prb* **43**, 345001 (2010). 1301.1988.
- [14] Castañeda Marcelo, C. *Cálculos de Propiedades Eletrônicas e Magnéticas de Ligas tipo Heusler $\text{Ni}_2\text{MnGa}_{1-x}\text{Sn}_x$* . Master's thesis, Vitória (2012).
- [15] Passamani, E. *et al.* The influence of chemical disorder enhancement on the martensitic transformation of the $\text{ni}_{50}\text{mn}_{36}\text{sn}_{14}$ heusler-type alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 7826 – 7832 (2011). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838811010784>.
- [16] Hall, H. E. *Física del Estado Sólido* (Sons, John Wiley, Mexico, 1978).
- [17] Peña Rodriguez, V. *Espectroscopía de Rayos X* (UNMSM, 2007).
- [18] Cullity, B. D. *Elements of x-ray diffraction* (Addison-Wesley, United States of America, 1956).
- [19] Bustamante Dominguez, A. La espectroscopia mössbauer (1975).
- [20] Bassani, F., Liedl, G. L. & Wyder, P. *Encyclopedia of condensed Matter Physics* (Advisory Board, USA, 2000).
- [21] Gibb, T. C. & Greenwood, N. N. *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman and Hall Ltd, London, 1971).

- [22] Gonser, U. *Mössbauer Spectroscopy* (Springer, Berlin, 1975).
- [23] Gutlich, P., Bill, E. & Trautwein, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Springer, Berlin, 2011).
- [24] Dickson, D. P. E. & Berry, F. J. *Mössbauer Spectroscopy* (Cambridge University Press, United States of America, 1986).
- [25] Jackson, J. D. *Electrodinámica Clásica* (Alhambra S.A, Berlin, 1966).
- [26] Zettili, N. *Quantum Mechanics Concepts and Applications* (John Wiley Sons, USA, 2009).
- [27] Gasi, T. *et al.* Iron-based heusler compounds Fe_2YZ : Comparison with theoretical predictions of the crystal structure and magnetic properties. *Phys. Rev. B* **87**, 064411 (2013). URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.064411>.
- [28] Passamani, E. C. *et al.* Magnetic properties of Mn-based heusler alloys influenced by Fe atoms replacing Mn. *Journal of Applied Physics* **105**, – (2009). URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/105/3/10.1063/1.3075835>.
- [29] Jungblut, R. *et al.* Exchange biasing in MBE-grown $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{50}$ bilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **148**, 300 – 306 (1995). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885395002464>.
- [30] Ayuela, A., Enkovaara, J., Ullakko, K. & Nieminen, R. M. Structural properties of magnetic heusler alloys. *Journal of Physics: Condensed Matter* **11**, 2017 (1999). URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/11/i=8/a=014>.
- [31] Migliavacca, A. & de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física, U. F. *Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de ligas $T\text{-MnAl}$* , T. Master's thesis (2005). URL <http://books.google.com.br/books?id=CkpGkgEACAAJ>.
- [32] Jezierski, A., Pugacheva, M., Morkowski, J. A. & Szajek, A. Electronic structure and magnetic properties of intermetallic alloys. *Acta Physica Polonica A* **91** (1997).
- [33] Kota, Y. & Sakuma, A. First-principles study for electronic structure and physical property of Co-based heusler alloys. *Journal of Physics: Conference Series* **266**, 012094 (2011). URL <http://stacks.iop.org/1742-6596/266/i=1/a=012094>.

- [34] Carbonari, A. W. *Estudo do campo hiperfino magnético no ^{181}Ta no sítio y das ligas de Heusler Co_2YZ ($\text{Y}=\text{Tl}, \text{Nb}, \text{V}$ e $\text{Z}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ e Ga).* Ph.D. thesis, São Paulo (1992).
- [35] Goncalves Santos, T. *Caracterizacão Estrutural e Magnética de Ligas Heusler do tipo $\text{Ni}_{50+y}(\text{Mn}_{25-x}\text{Fe}_x)\text{Ga}_{25-x}$ Produzidas por Moagem de Alta Energia.* Master's thesis, Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos (2012).
- [36] Xavier, F. *Influência da substituição de Mn por Fe sobre o efeito magnetocalórico inverso de ligas de Heusler tipo Ni-Mn-Sn.* Master's thesis, Universidade Federal do Espírito Santo (2008).
- [37] Ślebarski, A. Electron-correlation effects in a disordered Fe_2TiSn Heusler alloy. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 856 (2006). URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/39/i=5/a=S12>.
- [38] Pöttker, W. E. *Estudo do comportamento magnético de ligas Heusler X_2YZ (L_{21}) $\text{Fe}_{2+x}\text{T}_{1-x}\text{Al}$, $\text{T}=\text{Cr}, \text{V}$ e Mn e do sistema $\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x$.* Sustentado (2009).
- [39] Brück, E. Magnetocaloric refrigeration at ambient temperature. *CIT* (2006).
- [40] Pecharsky, V. & Jr., K. G. Magnetocaloric effect. In Wyder, F. B. L. L. (ed.) *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, 236 – 244 (Elsevier, Oxford, 2005). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012369401901127X>.
- [41] Tegusi, O. *Novel Materials for Magnetic Refrigeration.* Ph.D. thesis (2003).
- [42] Caron, L. *Da síntese e do efeito magnetocalórico de compostos derivados do Fe_2P , Mn_2Sb e MnAs .* Ph.D. thesis (2008). URL http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000430298,crossref=http://www.lareferencia.info/vufind/Record/BR_8f1ec334d1cc3b1750a6155c5c19d026.
- [43] Caballero, R. *Efecto Magnetocalórico en materiales con transiciones de fase de segundo orden: Optimización de la capacidad de refrigeración.* Ph.D. thesis (2011).
- [44] Romero, J. *Estudio de la degeneración de temperaturas subambientales en un proceso termodinámico basado en el efecto magnetocalórico mediante prototipado y análisis termodinámico.* Ph.D. thesis (2013).
- [45] Wang, G. *Magnetic and Calorimetric Study of the Magnetocaloric Effect in Intermetallics Exhibiting First-order Magnetostructural Transitions.* Ph.D. thesis (2012).