



Caracterización del Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 usando DRX y espectrometría Mössbauer y simulación computacional de propiedades magnéticas de un sistema con estructura hexagonal

Jordan Camilo Correa Rozo

Universidad del Valle
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física
Cali, Colombia
2018

Caracterización del Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 usando DRX y espectrometría Mössbauer y simulación computacional de propiedades magnéticas de un sistema con estructura hexagonal

Jordan Camilo Correa Roza

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Físico

Director:

W. Richard Aguirre C.
Dr. en Ciencias - Física

Co-directora:

Ligia E. Zamora A.
Dra. en Ciencias - Física

Línea de Investigación:

Estudio de Materiales Magnéticos

Grupo de Investigación:

Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase

Universidad del Valle
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Física
Cali, Colombia
2018

Agradecimientos

Quiero agradecer profundamente a mi familia, en especial a mi hermana Sandra, por su apoyo incondicional, paciencia y por sus consejos a lo largo de toda mi vida. A mi novia Laura Florez por su amor y comprensión.

También a mis directores Dr. William Richard Aguirre y la Dra. Ligia Edith Zamora quienes estuvieron para ayudarme y corregirme en este trabajo. Adicionalmente, un agradecimiento a los profesores Jesús A. Tabares, Germán A. Pérez y Hernan D. Colorado, además de mis compañeros Andrés Palchucán, Camilo E. Echeverry, Jhon F. Durán, Hugo Martinez y demás, quienes también, de alguna manera, me ayudaron a concluir este trabajo.

Al evaluador por haber aceptado ser parte de este proyecto.

Por último, agradecer al Grupo Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (G.M.T.F.) de la Universidad del Valle, al Departamento de Física de la misma, a la Vicerrectoría de Investigaciones, a INAPEM (691235) y COLCIENCIAS (Proyecto 110671250407. C.I. 71047) por financiar este proyecto y promover la ciencia en nuestro país.

Resumen

Se prepararon dos muestras en polvo con tamaño de partícula promedio de $37 \mu m$ y se caracterizaron estructural, química y magnéticamente usando Difracción de rayos X (DRX), Espectrometría Mössbauer y Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM), de allí se obtuvieron sus parámetros estructurales, hiperfinos y magnéticos. En la primera muestra se obtuvo la fase Fe_3Sn con una pureza de 62,2 %, presentando una estructura hexagonal con parámetros de red $a = (5,381 \pm 0,001) \text{ \AA}$, $c = (4,407 \pm 0,001) \text{ \AA}$ y tamaños de cristalito $\Phi_{\perp} = (38,2 \pm 1,0) \text{ nm}$ y $\Phi_{\parallel} = (41,4 \pm 1,0) \text{ nm}$ respectivamente. Adicionalmente, a partir del ajuste del espectro Mössbauer se obtuvieron los parámetros hiperfinos $\delta = (0,49 \pm 0,01) \text{ mm/s}$, $QS = (0,14 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ y $H_{hf} = (328,34 \pm 0,01) \text{ T}$.

Se encontró que en la segunda muestra se generó la fase Fe_3Sn_2 (con un 78,1 % de pureza), con estructura trigonal y parámetros de red $a = (5,341 \pm 0,001) \text{ \AA}$, $c = (19,798 \pm 0,001) \text{ \AA}$ y tamaños de cristalito $\Phi_{\perp} = (41,2 \pm 1,1) \text{ nm}$ y $\Phi_{\parallel} = (40,8 \pm 1,1) \text{ nm}$. Se encontró además, a partir de su espectro Mössbauer, los parámetros hiperfinos $\delta = (0,62 \pm 0,01) \text{ mm/s}$, $QS = (0,11 \pm 0,01) \text{ mm/s}$ y $H_{hf} = (197,60 \pm 0,01) \text{ T}$. Con respecto a las mediciones de VSM, se encontró que ambas muestras son magnéticamente blandas, con $M_S = (133,65 \pm 0,01) \text{ emu/g}$, $M_R = (2,56 \pm 0,01) \text{ emu/g}$ y $H_C = (20,9 \pm 0,1) \text{ Oe}$ para la primera y $M_S = (80,72 \pm 0,01) \text{ emu/g}$, $M_R = (1,55 \pm 0,01) \text{ emu/g}$ y $H_C = (30,2 \pm 0,1) \text{ Oe}$ para la segunda.

Finalmente, se realizaron 186 barridos MonteCarlo para simular computacionalmente el comportamiento de propiedades magnéticas y termodinámicas de una muestra con estructura hexagonal $D0_{19}$, con átomos magnéticos (Fe) y diluidores (Sn) posicionados de la misma forma que en el Fe_3Sn , donde se obtuvo la magnetización media, susceptibilidad magnética, energía interna media, capacidad calorífica y factor de Edward-Anderson de este sistema en función de la temperatura para diferentes valores de energía de intercambio entre átomos extraplanares (J_{ext}) y diferentes valores de probabilidad de migración (P_m). Estas muestras se compararon con otras que poseen la misma estructura, pero compuestas exclusivamente por átomos magnéticos, presentando este segundo conjunto mejores propiedades magnéticas y energéticas, como se espera.

Contenido

Resumen	iv
1. Introducción	1
2. Marco Teórico	4
2.1. Introducción al Magnetismo	4
2.2. Tipos de Magnetismo en sólidos	5
2.2.1. Paramagnetismo	5
2.2.2. Ferromagnetismo	5
2.2.3. Antiferromagnetismo	6
2.2.4. Ferrimagnetismo	6
2.3. Modelo de Ising	7
2.4. Hamiltoniano reducido, función de partición y propiedades termodinámicas microscópicas	9
2.4.1. Energía fundamental media $\langle E_0 \rangle$	11
2.5. Método MonteCarlo	12
2.6. Dinámica de Metrópolis	12
2.7. Ciclo de histéresis	13
2.7.1. Materiales magnéticamente blandos	14
2.7.2. Materiales magnéticamente duros	15
2.8. Características de imanes permanentes tipo Fe-Sn	15
2.8.1. Estudios estructurales y magnéticos del Fe_3Sn y Fe_3Sn_2	16
3. Técnicas experimentales	17
3.1. Difracción de rayos X	17
3.1.1. Ley de Bragg	17
3.1.2. Difractómetro de polvo	18
3.2. Espectrometría Mössbauer	19
3.2.1. Interacciones eléctricas	20
3.2.2. Interacciones magnéticas	22
3.2.3. Espectrómetro Mössbauer	23
3.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	24
3.3.1. Magnetómetro de muestra vibrante	24

4. Metodología de preparación de muestras experimentales	26
4.1. Preparación de muestras experimentales	26
5. Resultados experimentales y discusión	28
5.1. Difracción de rayos X (DRX)	28
5.2. Espectrometría Mössbauer	30
5.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	32
6. Simulación computacional del Fe_{Hex} y Fe_3Sn y sus propiedades termodinámicas	34
6.1. Construcción de la muestra virtual	34
6.2. Barridos MonteCarlo	36
6.3. Análisis y discusión de resultados	38
6.3.1. Propiedades termodinámicas del Fe_{Hex} y Fe_3Sn con interacción extraplanar ferromagnética ($J_{ext} > 0$)	38
6.3.2. Propiedades termodinámicas del Fe_{Hex} y Fe_3Sn con interacción extraplanar antiferromagnética ($J_{ext} < 0$)	42
6.3.3. Temperaturas críticas θ_c en función de J_{ext} para el Fe_3Sn y el Fe_{Hex}	45
6.3.4. Energía fundamental media $\langle \varepsilon_0 \rangle$ en función de J_{ext} para el Fe_{Hex} y Fe_3Sn	46
6.3.5. Propiedades termodinámicas del Fe_3Sn para distintos valores de probabilidad de migración P_m con J_{ext} fijo	47
6.3.6. Temperatura crítica θ_c para el Fe_3Sn en función de P_m	51
7. Conclusiones	52
7.1. Parte experimental	52
7.2. Simulación computacional	52
Perspectivas	54
A. Anexo: Cálculo de distancias interatómicas para el Fe_3Sn	55
Bibliografía	56

1. Introducción

Se dice que el magnetismo fue observado por primera vez en Magnesia del Meandro (Turquía - Asia menor) y fue analizado con mayor detalle en Grecia. Los materiales magnéticos eran exóticos por su atracción a otros objetos; en especial al hierro, que a su vez comenzaba a atraer a otros. El nombre que adoptó este tipo de materiales (que se encontraban en la naturaleza como mineral) fue *magnetita* y Tales de Mileto (quien vivió entre 625 a.C. y 545 a.C.) fue el primer filósofo griego en escribir sobre ella [1]. En la edad media, los chinos hicieron muchos avances en el estudio del magnetismo siendo el trabajo del científico Shen Kuo (1031-1095) el más destacado por escribir sobre la brújula de aguja magnética, lo que implicó mejoras en la precisión de la navegación. Posterior a esto, los avances fueron lentos a lo largo de la historia por sus limitadas aplicaciones y sus altos costos y fue así hasta 1785 cuando Hans Christian Oersted describió el comportamiento de los materiales magnéticos usando una matemática formal y encontrando la forma en que varía la fuerza magnética entre dos cuerpos metálicos (uno de ellos magnetizado) como función de la distancia de separación, comenzando así una revolución científica en el magnetismo [2]. Desde H. Oersted hasta nuestros días se estudia teórica y experimentalmente el comportamiento de estos materiales en presencia de campos magnéticos, tanto a bajas como a altas temperaturas, con el objetivo de hacer un mapa general de la respuesta magnética y así determinar sus posibles aplicaciones.

Existe una clasificación entre los distintos materiales magnéticos (naturales o artificiales) según sus propiedades. La primera es los *magnéticamente duros* (llamados imanes permanentes) y se caracterizan por poseer una alta resistencia a ser desmagnetizados y se emplean en la construcción de motores eléctricos, auriculares, altavoces, discos duros, entre muchos otros. Por otro lado, se encuentra los *magnéticamente blandos*, caracterizados por su gran facilidad para magnetizarse, siendo ideales para usarse en transformadores eléctricos, generadores, motores, electroimanes, entre otros. Como vemos, el aporte tecnológico de los imanes a la industria es significativo. Actualmente, China abarca el 95 % del mercado mundial debido a que los imanes permanentes más potentes están compuestos de tierras raras, las cuales se encuentran en dicho país en un abrumador porcentaje respecto al resto del mundo [3]. Así, sacando ventaja de este hecho, China ha incrementado los costos hasta el punto en que son inestables económi-

camente las industrias que dependen de los imanes permanentes compuestos por tierras raras. Debido a esto, a nivel mundial se está estudiando qué otro tipo de elementos podrían generar un imán permanente con mejores o similares características en comparación al imán de Neodimio más usado ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) y que además sean de bajo costo y abundantes en la corteza terrestre.

Los compuestos Fe-Sn han despertado la curiosidad científica por tener algunas características deseadas en comparación al imán de Neodimio, como un alto valor en su magnetización de saturación M_s y en su temperatura crítica T_c , además de tener bajo costo comercial por la abundancia de sus elementos en la corteza terrestre [4]. Entre los compuestos más destacados se encuentran el Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 y el Fe_5Sn_3 , siendo el primero que presenta mejores propiedades magnéticas. Para nosotros es de gran interés estudiar tanto el Fe_3Sn como el Fe_3Sn_2 ya que son estables cuando se preparan a una temperatura alrededor de 1100 K (que es fácilmente alcanzable) y son los compuestos tipo Fe-Sn con mejores propiedades magnéticas.

Hoy en día casi todos los dispositivos tecnológicos están compuestos por imanes, siendo vitales en el desarrollo de nuestra sociedad. La computadora, por ejemplo, tiene una capacidad de resolver todo tipo de problemas en cuestión de segundos, permitiéndonos dar grandes saltos en las ciencias, ingenierías y otros campos de la investigación. John von Neumann y Stanislaw Ulam en 1944 usaron por primera vez la computadora para modelar sistemas complejos usando el método MonteCarlo, el cual es un método estocástico (no determinista) que ayuda a evaluar expresiones matemáticas complejas usando números aleatorios [5]. En general, en este método cada propiedad a estudiar depende de la contribución de cada partícula, tal como en sistemas magnéticos, biológicos, entre otros. De esta manera, podemos usar las computadoras para avanzar en el campo del magnetismo modelando el comportamiento de estos materiales y así pasar del estudio de una muestra virtual a la realización experimental de la misma.

Con el objetivo de contribuir a la ciencia y al desarrollo del país, se realizó este trabajo donde se hablará primero (a grandes rasgos) sobre la teoría física que describe el magnetismo, posteriormente se explicará cómo se prepararon las muestras, se mostrarán los resultados obtenidos al caracterizarlas experimentalmente usando Difracción de rayos X, espectrometría Mössbauer y magnetometría de muestra vibrante, además de discutir sobre lo obtenido. Adicionalmente, se presentará y discutirá sobre los resultados obtenidos al simular computacionalmente usando el método MonteCarlo, la magnetización media, energía interna media, capacidad calorífica, susceptibilidad magnética y factor de Edward-Anderson en función de la temperatura para un sistema cuya estructura es hexagonal D0_{19} , usando en el primer caso sólo átomos de Fe y para el segundo caso

átomos de Fe y Sn posicionados tal como en el Fe_3Sn . Por último, se concluirá lo más relevante del trabajo tanto en la parte experimental, como en la simulación.

2. Marco Teórico

2.1. Introducción al Magnetismo

Los materiales magnéticos se caracterizan por generar, de forma natural, una fuerza de atracción o repulsión sobre otros debido a su naturaleza atómica. Sus átomos poseen un momento magnético μ neto, el cual resulta de la suma entre los momentos de los electrones y de los nucleones (protones y neutrones), siendo el de los nucleones muy pequeño en comparación al de los electrones, con una diferencia de varios órdenes de magnitud. El momento magnético de los electrones se debe a dos contribuciones; la primera por su espín, el cual es una propiedad intrínseca de ellos (así como la carga eléctrica) y se puede visualizar como la rotación del electrón sobre su propio eje. A esta contribución se le denomina *momento magnético de espín* y su valor es $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$, siendo μ_B el magnetón de Bohr que representa la unidad fundamental para cualquier sistema magnético [6]. La segunda contribución es por su rotación alrededor del núcleo, considerándose como una carga en movimiento capaz de producir una pequeña corriente eléctrica y a su vez un momento magnético en dirección paralela a su momento angular orbital, comportándose como un pequeño imán. Se le llama comúnmente a esta contribución *momento magnético orbital* y sus valores pueden ser calculados como $m_l \mu_B$, siendo m_l el número cuántico magnético del electrón.

Cuando se somete una muestra a un campo magnético externo H , el campo resultante dentro del material, llamado inducción magnética, será:

$$B = \mu_0(M + H) \quad (2-1)$$

donde M es la magnetización del material bajo la presencia de H y $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ la permeabilidad magnética del vacío. La magnetización, definida como el momento magnético neto del material en la unidad de volumen, nos da una idea de la cantidad de momentos atómicos que se orientan en una dirección preferencial en presencia o ausencia de H , según sea el caso. La relación entre H y M puede ser mejor explicada usando el concepto de susceptibilidad magnética χ según:

$$M = \chi H \quad (2-2)$$

Esta variable termodinámica nos dice con qué facilidad responde el material a un campo externo, siendo positiva cuando los momentos de los átomos tienden a alinearse con H y negativa cuando se orientan en forma antiparalela. Los materiales no magnéticos no responden en presencia de H y, por tanto, su $\chi = 0$.

2.2. Tipos de Magnetismo en sólidos

2.2.1. Paramagnetismo

Este fenómeno consiste en la presencia de magnetización en el material sólo cuando es aplicado un campo magnético externo. Los materiales que exhiben este comportamiento son llamados paramagnéticos o paramagnetos. En cada átomo del material existe un momento magnético neto; es decir, una cancelación incompleta de los espines electrónicos, pero cada momento atómico apunta en dirección aleatoria de tal manera que para una región macroscópica, habrá una cancelación total de momentos atómicos. Esto se debe a que la energía térmica dentro del material predomina sobre la energía magnética, lo cual produce que la interacción entre átomos para alinear sus momentos se vea opacada por razones entrópicas. Por otro lado, el campo magnético externo ejerce un torque sobre los momentos de los átomos, orientándolos en esa dirección y promoviendo su interacción, lo que genera una magnetización neta en el material de tal forma que comienza a predominar la energía magnética sobre la térmica en la proporción en que H aumente. Una vez H se deje de aplicar, el material vuelve a su estado inicial con sus momentos direccionados en forma aleatoria. La figura 2-1 muestra esquemáticamente el comportamiento típico de los momentos magnéticos atómicos en un material paramagnético.

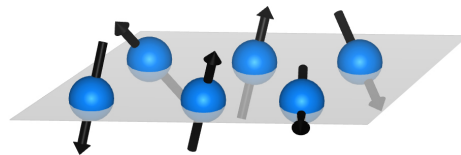


Figura 2-1.: Orientación aleatoria de los momentos atómicos para un paramagneto.

2.2.2. Ferromagnetismo

Se presenta en materiales que tienen una magnetización neta en ausencia de campo externo, predominando la energía magnética sobre la térmica. Estos materiales son llamados comúnmente ferromagnéticos o ferromagnetos y al igual que los paramagnéticos, su magnetización aumenta a medida que aumenta H . En ellos existen pequeñas regiones o dominios donde los momentos atómicos poseen dirección paralela y a medida que

aumenta H , los dominios con M paralela a H aumentan su tamaño hasta alcanzarse un monodominio en la muestra. Los ferromagnetos poseen una susceptibilidad alrededor de 10^6 mayor que la de los paramagnetos, indicándonos que se magnetiza más fácilmente cuando se aplica un campo externo. La figura 2-2 esquematiza el comportamiento típico de los momentos atómicos para un material ferromagnético.

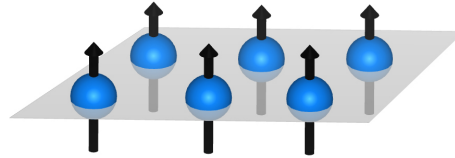


Figura 2-2.: Orientación paralela de los momentos atómicos para un ferromagneto.

2.2.3. Antiferromagnetismo

La interacción entre los átomos del material hace que los momentos magnéticos de átomos de planos vecinos se orienten de forma antiparalela, generándose una red organizada de planos con momentos magnéticos iguales y opuestos a medida que se recorre la red, obteniéndose así una magnetización nula [7]. Esto se podría visualizar como dos redes superpuestas con momentos magnéticos de igual magnitud y direcciones opuestas. La figura 2-3 muestra el comportamiento típico de los momentos atómicos para un material antiferromagnético.

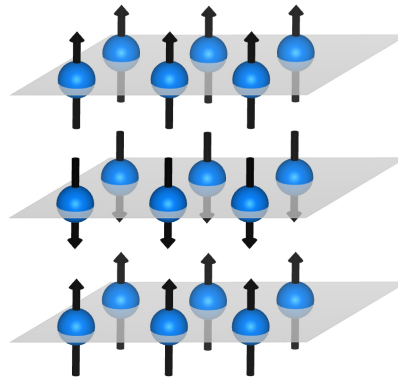


Figura 2-3.: Orientación antiparalela de los momentos atómicos para una muestra antiferromagnética.

2.2.4. Ferrimagnetismo

El fenómeno que se produce es muy similar al antiferromagnetismo, con la diferencia que los átomos de los distintos planos tienen momentos magnéticos distintos. La interacción

entre ellos produce un acoplamiento antiparalelo entre los momentos de átomos de planos adyacentes de forma organizada a medida que se recorre la red, pero debido a las diferencias de μ , no habrá una cancelación completa de momentos en la muestra, obteniéndose así una magnetización resultante (muy pequeña en comparación a las obtenidas para el ferromagneto). La figura 2-4 muestra el comportamiento típico de los momentos atómicos para un material ferrimagnético.

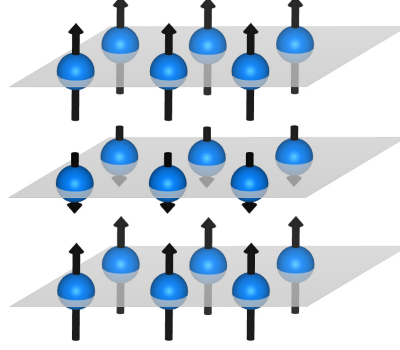


Figura 2-4.: Orientación antiparalela de espines atómicos para una muestra ferrimagnética.

2.3. Modelo de Ising

El modelo de Ising fue planteado por el físico Wilhelm Lenz (1920) con el objetivo de estudiar el comportamiento de materiales ferromagnéticos, concibiéndolo como un problema para su alumno Ernst Ising, con el fin de demostrar que el sistema presentaba una transición de fase. Ising demostró que en una dimensión no existía tal transición de fase, resolviéndolo en su tesis de 1924. El modelo bidimensional de Ising de retícula cuadrada es mucho más difícil y solamente se le dio una descripción analítica mucho más tarde por Lars Onsager en 1944 [8]. El modelo de Ising conlleva a la unidimensionalidad del momento magnético del átomo (ligado únicamente al espín) el cual puede tomar exclusivamente los valores $\sigma = 1$ ó $\sigma = -1$ para los casos en que el espín apunta en dirección *up* ó *down* respectivamente. Por otro lado, para un átomo no magnético (diluidor), su espín será $\sigma = 0$. La interacción entre los espines σ_1 y σ_2 de los átomos 1 y 2, está determinada por la energía de intercambio J_{12} mediante la expresión:

$$J_{12} = \int \psi_A^*(r_1) \psi_B^*(r_2) V_{12}(r_1, r_2) \psi_B(r_2) \psi_A(r_1) d^3r_1 d^3r_2 \quad (2-3)$$

Siendo ψ la función de onda y V_{12} el potencial entre los átomos interactuantes, el cual

tiene la forma del potencial de Coulomb:

$$V_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_{12}} \quad (2-4)$$

Esta energía de intercambio está asociada a la amplitud de probabilidad de intercambiar electrones de átomos vecinos debido al solapamiento de sus funciones de onda [9]. El hamiltoniano del sistema es descrito por:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} \sigma_i J_{ij} \sigma_j \quad (2-5)$$

El signo de la energía de intercambio J_{ij} determina el comportamiento y clasificación de una muestra magnética. El estado más estable o de mínima energía para un material ferromagnético es donde todos los espines apuntan en dirección paralela ($\sigma_i \sigma_j = 1$), siendo $J_{ij} > 0$ el que se ajusta a estos materiales por que minimiza la energía del Hamiltoniano de la ec. (2-5). Por otro lado, los antiferromagnéticos se caracterizan por la dirección antiparalela de sus espines ($\sigma_i \sigma_j = -1$), siendo éste su estado de mínima energía, asociándose $J_{ij} < 0$ al Hamiltoniano de la ec. (2-5) para que describa la minimización en la energía del sistema. Por otro lado, J_{ij} depende de la relación a_{ij}/r , donde a_{ij} es la distancia interatómica de los átomos i y j con r el radio del orbital $3d$ [10]. La figura 2-5 bosqueja dicha dependencia y la clasificación de algunos materiales magnéticos conocidos.

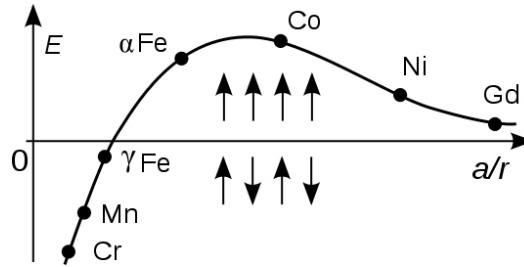


Figura 2-5.: Curva de Bethe-Slater.

Si suponemos que en la muestra magnética hay dos tipos de energía de intercambio, una entre átomos del mismo plano (J_{int}) y otra entre átomos vecinos de planos adyacentes (J_{ext}), el Hamiltoniano de la ec. (2-5) se transforma en:

$$H = -J_{int} \left[\sum_{\langle i,j \rangle_{int}} \sigma_i \sigma_j + \frac{J_{ext}}{J_{int}} \sum_{\langle i,j \rangle_{ext}} \sigma_i \sigma_j \right] \quad (2-6)$$

El hecho que las energías de intercambio sean constantes implica que las distancias interatómicas correspondientes también lo son.

2.4. Hamiltoniano reducido, función de partición y propiedades termodinámicas microscópicas

Como sabemos, la mecánica estadística es una rama de la física que mediante la teoría de la probabilidad, es capaz de deducir el comportamiento de los sistemas físicos macroscópicos constituidos por una cantidad estadísticamente significativa de componentes equivalentes a partir de ciertas hipótesis sobre los elementos o partículas que los conforman y sus interacciones mutuas [11]. Con el objetivo de expresar el hamiltoniano H de un sistema de N partículas en términos de una temperatura adimensional θ y la energía de intercambio de átomos del mismo plano J_{int} , se reescribe la ec. (2-6) como:

$$\mathcal{H} = \beta H = -\frac{1}{\theta} \left[\sum_{\langle i,j \rangle_{int}} \sigma_i \sigma_j + \frac{J_{ext}}{|J_{int}|} \sum_{\langle i,j \rangle_{ext}} \sigma_i \sigma_j \right]; \quad \theta \equiv \frac{k_B T}{|J_{int}|} \quad (2-7)$$

siendo k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La función de partición se define como:

$$Z = \sum_{\{r\}} e^{-\beta E_r} \quad (2-8)$$

donde la sumatoria se hace sobre todos los posibles micro-estados r del sistema. A una temperatura dada, el valor medio de un observable A cualquiera se calcula como:

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_{\{r\}} A_r e^{-\beta E_r}}{Z} \quad (2-9)$$

Los observables termodinámicos se utilizaron son:

- **Energía libre de Helmholtz media:** es una magnitud extensiva, función de estado y potencial termodinámico de un sistema que mide el trabajo obtenible en un sistema cerrado, en condiciones de temperatura y volumen constante. Se usa como criterio para determinar qué procesos son espontáneos y se define como:

$$\langle F \rangle = -k_B T \ln(Z) = -|J_{int}| \theta \ln(Z) \quad (2-10)$$

- **Energía interna media:** caracteriza el sistema debido a la energía total interna que tiene (suma sobre todas las partículas) y su expresión es:

$$\langle E \rangle = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{\partial \ln(Z)}{\partial \beta} = |J_{int}| \theta^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial \theta} \quad (2-11)$$

- **Magnetización media:** es la densidad de momentos magnéticos de la muestra aún en ausencia de campo externo H_{ext} y se obtiene por:

$$\langle M \rangle = - \left(\frac{\partial F}{\partial H_{ext}} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial H_{ext}} \right)_\theta \quad (2-12)$$

- **Entropía:** es una magnitud física que para un sistema termodinámico en equilibrio, mide el número de micro-estados compatibles con el macro-estado de equilibrio. También puede decirse que mide el grado de organización del sistema.

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{H_{ext}} = - \left(\frac{k_B}{|J_{int}|} \right) \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{H_{ext}} \quad (2-13)$$

- **Capacidad calorífica:** se define como la cantidad de energía en forma de calor que absorbe un objeto para aumentar su temperatura en un kelvin ($1K$); se obtiene manteniendo alguna variable termodinámica fija o constante.

$$C_{H_{ext}} = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{H_{ext}} = \left(\frac{k_B}{|J_{int}|^2} \right) \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{\theta^2} \quad (2-14)$$

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_x \quad (2-15)$$

En nuestro caso $x = H_{ext}, M$.

- **Susceptibilidad magnética:** como se mencionó en la sección 2.1, está relacionada con la respuesta de un material al campo aplicado H_{ext} a T constante. Se calcula como:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H_{ext}} \right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H_{ext}} \right)_\theta = \frac{\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2}{|J_{int}| \theta} \quad (2-16)$$

Se puede observar de las ec. (2-14) y (2-16) que se puede calcular la capacidad calorífica y la susceptibilidad magnética conociendo las fluctuaciones de la energía interna y magnetización respectivamente y no necesariamente derivando la energía libre de Helmholtz [5].

Todo sistema termodinámico tiende a su mínimo en la energía libre F que se define como la cantidad de trabajo obtenible de un sistema cerrado cuando se encuentra a temperatura y volumen constante [5]. Podemos expresar la energía libre media del sistema en función de las medias de la energía interna y los términos entrópicos; temperatura absoluta y entropía, según:

$$\langle F \rangle = \langle E \rangle - \langle TS \rangle \quad (2-17)$$

2.4.1. Energía fundamental media $\langle E_0 \rangle$

El estado fundamental de un sistema mecano-cuántico representa el estado en que la energía es mínima y esto se alcanza a temperatura $T = 0$, de tal forma que el término entrópico $\langle TS \rangle$ en la ec. (2-17) no tiene contribución en la energía libre [7]. En este estado para una muestra ferromagnética todos los espines están en dirección paralela y por tanto $\sigma_i \sigma_j = 1$ para todo átomo i y j . Si además esta muestra posee distintos valores de energía de intercambio; J_{int} para átomos del mismo plano y J_{ext} para átomos de planos vecinos, el valor de la energía fundamental media $\langle E_0 \rangle$ corresponderá a los autovalores del Hamiltoniano de la ec. (2-6) y será de la forma:

$$\langle E_0 \rangle = -J_{int} \left[\sum_{\langle i,j \rangle_{int}} \sigma_i \sigma_j + \frac{J_{ext}}{J_{int}} \sum_{\langle i,j \rangle_{ext}} \sigma_i \sigma_j \right] \quad (2-18)$$

Como la interacción entre los espines de átomos intraplanares es la misma (al igual que la interacción entre los espines de átomos extraplanares), entonces podemos expandir cada sumatorias en la ec. (2-18) de la forma:

$$\langle E_0 \rangle = -\frac{J_{int}}{2} \left[\sum_{i=1}^{N_{mag}} \sigma_i \sum_{j=1}^{v_{int}} \sigma_j^{(i)} + \frac{J_{ext}}{J_{int}} \sum_{i=1}^{N_{mag}} \sigma_i \sum_{k=1}^{v_{ext}} \sigma_k^{(i)} \right] \quad (2-19)$$

donde el factor $1/2$ se debe al sobreconteo de la sumatoria en el hamiltoniano. El término N_{mag} corresponde al número de átomos magnéticos en la muestra, v_{int} y v_{ext} corresponden al número de vecinos magnéticos intra y extraplanares respectivamente y $\sigma_j^{(i)}$ y $\sigma_k^{(i)}$ son el espin del j -ésimo y k -ésimo vecino del átomo i respectivamente. En estado ferromagnético todos los espines tienen dirección paralela y valor $\sigma = 1$ (o en su defecto $\sigma = -1$), la ec. (2-19) se transforma en:

$$\langle E_0 \rangle = -\frac{J_{int}}{2} \left[(N_{mag} v_{int}) + \frac{J_{ext}}{J_{int}} (N_{mag} v_{ext}) \right] \quad (2-20)$$

La energía fundamental media por átomo magnético en la muestra será:

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{\langle E_0 \rangle}{N_{mag}} = -\frac{J_{int}}{2} \left[v_{int} + \frac{J_{ext}}{J_{int}} v_{ext} \right] \quad (2-21)$$

Esta es una cantidad intensiva, es decir, que no depende del número de átomos.

Se ha supuesto que la muestra es perfectamente cristalina y que los átomos magnéticos y diluidores se encuentran en posiciones ordenadas; en esta situación de alto orden, la probabilidad de que un átomo magnético tenga como primeros vecinos a v_{int} átomos intraplanares y v_{ext} átomos extraplanares es máxima ($P(v_{int}, v_{ext}) = 1,0$). Si se desordena

la muestra completamente, esta probabilidad estará determinada por una distribución binomial por la independencia que se tiene a la hora de permutar los átomos en la muestra, siendo cada permutación independiente de la anterior. De esta manera, la energía fundamental media por átomo magnético en estado de desorden cambia en función de estas probabilidades según:

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = -\frac{J_{int}}{2} \left[\sum_{v_i=0}^{N_{max}^{(int)}} P_{(v_i)} v_i + \frac{J_{ext}}{J_{int}} \sum_{v_e=0}^{N_{max}^{(ext)}} P_{(v_e)} v_e \right] \quad (2-22)$$

Donde $N_{max}^{(int)}$ y $N_{max}^{(ext)}$ son el número máximo de vecinos intraplanares y extraplanares respectivamente, donde se incluyen tanto átomos magnéticos como diluidores.

2.5. Método MonteCarlo

Este es un método introducido en los inicios de la era computacional (alrededor de 1944) en el Laboratorio Nacional de los Álamos, EE.UU., durante la segunda guerra mundial. El método usa la generación de números pseudoaleatorios para determinar propiedades de sistemas de muchas partículas tales como sistemas de espines continuos, fluidos, polímeros, materiales desordenados, entre muchos otros [12]. Este método ha servido como puente entre la teoría y la experimentación en las ciencias en general, proporcionando resultados prácticos para dar conclusiones sobre dichos sistemas. A diferencia de los otros métodos (que se basan en evaluaciones en N puntos en un espacio M -dimensional para producir una solución aproximada), el método de Montecarlo tiene un error absoluto de la estimación que decrece como $\frac{1}{\sqrt{N}}$ en virtud del teorema del límite central.

2.6. Dinámica de Metrópolis

Esta dinámica fue creada por Nicholas Metropolis con el fin de estudiar las propiedades de un sistema de muchas partículas a partir de un conjunto de R micro-estados importantes del espacio total de configuraciones, de tal manera que la media aritmética de cualquier observable A sobre las R configuraciones escogidas sea aproximadamente igual a la media estadística de A (con base en la función de partición de la ec.(2-9)) [13], es decir:

$$\langle A \rangle_R = \frac{1}{M} \sum_{\sigma_i=1}^R A(\sigma_i) \cong \langle A \rangle \quad (2-23)$$

La escogencia de estos R micro-estados de importancia se hace a partir de una distribución de probabilidades; tal como lo hacen las cadenas de Markov, siendo estos micro-estados los que más contribuyen al cambio o evolución del sistema. Nuestro caso consiste de una muestra con N átomos; siendo éstos magnéticos (átomos de Fe) o diluidores (átomos de Sn), formando al Fe_3Sn que posee una estructura hexagonal $D0_{19}$.

El algoritmo funciona de la siguiente manera:

1. Se analiza la naturaleza del primer átomo de la red previamente organizada.
2. Si el átomo es diluidor, no se hace acción alguna y se pasa al siguiente átomo de la red. Si es magnético, se calcula la energía inicial del sistema E_i .
3. Posteriormente, se cambia el espín del átomo y nuevamente se calcula la energía del sistema, la cual llamaremos E_f .
4. Si $\Delta E = E_f - E_i < 0$, se acepta el cambio (se minimizaría la energía interna del sistema), se pasa al siguiente átomo y se vuelve al paso 2. Si $\Delta E > 0$, se genera un número aleatorio rnd entre 0 y 1.
5. Si $rnd < e^{-\beta\Delta E}$, se acepta el cambio (debido a una disminución en la energía libre F), de lo contrario, se descarta el cambio. Independientemente del resultado, se pasa al siguiente átomo y se vuelve al paso 2.
6. Luego de realizar el barrido por todos los átomos de la red, se guarda la configuración y se vuelve al paso 1 para un nuevo ciclo. Cada ciclo es llamado un *paso MonteCarlo*.

De esta manera, se obtendrá un sistema el cual tiende a su mínimo en su energía libre F , tal como lo hace todo sistema físico en nuestro universo, según las leyes de la termodinámica.

2.7. Ciclo de histéresis

Se entiende por histéresis a la tendencia de un material a conservar una de sus propiedades en ausencia del estímulo que la ha generado. En el magnetismo, el ciclo de histéresis muestra el comportamiento de la magnetización M en presencia de campo magnético externo H . El primer paso en este ciclo es someter la muestra al campo hasta alcanzar la magnetización de saturación (M_s), que corresponde al estado en donde los momentos magnéticos de todos los átomos apuntan en dirección a H . El paso recién descrito es llamado *primera curva de imanación* y se muestra como una curva roja de

trazos en la figura 2-6. Luego se disminuye la magnitud de H hasta anularlo, quedando en el material una magnetización remanente M_R . Posteriormente, se aplica H pero en sentido opuesto hasta desmagnetizar la muestra (este campo se denomina campo coercitivo H_c). Después, se sigue aumentando H en la misma dirección del último paso hasta alcanzar nuevamente la saturación M_s (pero ésta vez con M en dirección opuesta a la primera) y por último, se cambia nuevamente la dirección de H aumentando su magnitud de tal manera que se alcance de nuevo la desmagnetización y posteriormente la saturación [6].

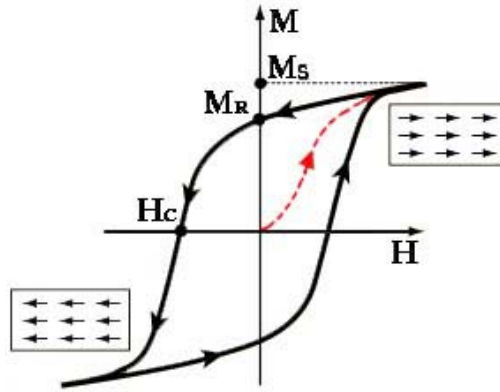


Figura 2-6.: Ciclo de histéresis para una muestra magnética.

La magnetización de saturación, en concordancia con su definición, se calcula según ec. (2-24) para un sistema simple de N átomos con momento magnético μ :

$$M_s = \mu N \quad (2-24)$$

Dependiendo de la forma de la curva de histéresis, los materiales magnéticos se pueden clasificar como magnéticamente blandos o magnéticamente duros.

2.7.1. Materiales magnéticamente blandos

Estos materiales se caracterizan por su fácil imanación, es decir, los momentos magnéticos atómicos del material se orientan fácilmente en dirección al campo H , alcanzándose rápidamente la saturación. De igual manera, el campo necesario para desimanarlos H_c (estando inicialmente en remanencia M_R) es de baja magnitud, disipándose así poca energía en el proceso. Además de lo anteriormente mencionado, estos materiales suelen tener una alta M_s , siendo esto útil en aplicaciones tecnológicas como transformadores, motores eléctricos, relés, entre otros. La figura 2-7.a muestra dicho comportamiento en un ciclo de histéresis y como se puede observar, estas curvas se caracterizan por ser muy estrechas (bajo H_c) pero con gran altura (alta M_s).

2.7.2. Materiales magnéticamente duros

Estos materiales se caracterizan por su alta resistencia a ser desmagnetizados, es decir, poseen un alto H_c y en general una baja M_s en comparación a los magnéticamente blandos. Debido a esto, poseen una alta densidad de energía magnética, además de un gran gasto energético en forma de calor en el proceso de imanación y desimanación. Sus aplicaciones suelen estar más relacionadas con el resguardo de información como discos duros y memorias USB, además de otros dispositivos electrónicos como auriculares, altavoces, celulares, entre otros. La figura 2-7.b muestra dicho comportamiento en un ciclo de histéresis, donde se observa que la curva suele ser ancha (alto H_c) pero con poca altura (baja M_s).

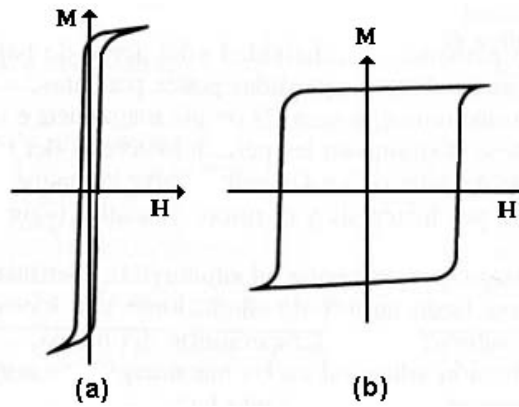


Figura 2-7.: Ciclo de histéresis para una muestra: a) magnéticamente blanda, b) magnéticamente dura.

2.8. Características de imanes permanentes tipo Fe-Sn

Este tipo de imanes han despertado gran interés por que algunas de sus propiedades magnéticas como T_C y M_s son comparables con el más utilizado actualmente (imán de Neodimio) [4]. Se ha encontrado que aquellas aleaciones binarias Fe-Sn con un porcentaje atómico de Sn igual o mayor a 50 % suelen ser antiferromagnéticas, mientras que si dicho porcentaje es menor al señalado, suelen ser ferromagnéticas [14]. Entre las aleaciones más estudiadas están el Fe_3Sn , Fe_3Sn_2 , Fe_5Sn_3 , FeSn y FeSn_2 , siendo este último antiferromagnético. En este trabajo se hablará con mayor énfasis de los dos primeros.

2.8.1. Estudios estructurales y magnéticos del Fe_3Sn y Fe_3Sn_2

En estudios previos se ha encontrado que el Fe_3Sn presenta una estructura hexagonal D0_{19} , con grupo espacial $P6_3/mmc$ y un eje fácil en dirección planar [4]. Este último hecho no es muy conveniente debido a que no existe un eje preferencial de magnetización, indicándonos que es relativamente fácil re-orientar la magnetización en dirección al eje c , presentando así un comportamiento blando. La energía necesaria para re-orientar la magnetización en dirección al eje duro es llamada Energía de Anisotropía K_1 . Entre las características que más llamó la atención está su temperatura crítica $T_C = 725 \text{ K}$ y su magnetización de saturación $M_S = 138 \text{ emu/g}$, en comparación a $T_C = 588 \text{ K}$ y $M_S = 149,7 \text{ emu/g}$ para el imán de Neodimio. Por otro lado, para el Fe_3Sn_2 han encontrado que posee una estructura trigonal con grupo espacial $R\bar{3}m$, $T_C = 657 \text{ K}$ y $M_S = 78 \text{ emu/g}$ [4, 15]. Para ambas muestras no se han reportado valores que comúnmente se encuentran en VSM como campo coercitivo H_C y magnetización de remanencia M_R , cuando están en forma de polvos.

En cuanto a estudios Mössbauer, G. Trumphy y colaboradores han encontrado que el Fe_3Sn y el Fe_3Sn_2 poseen los siguientes parámetros hiperfinos:

Tabla 2-1.: Parámetros hiperfinos del Fe_3Sn y el Fe_3Sn_2 obtenidos por G. Trumphy [14].

Fase	δ [mm/s]	QS [mm/s]	H_{hf} [T]
-	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	± 2
Fe_3Sn	0,53	0,16	324
Fe_3Sn_2	0,59	0,12	199

3. Técnicas experimentales

3.1. Difracción de rayos X

Los rayos X fueron descubiertos el 8 de noviembre de 1895 por el físico alemán Röntgen y llamados de esa manera por el desconocimiento de su naturaleza en aquella época. Hoy sabemos que son radiación electromagnética al igual que la luz visible pero con una longitud de onda λ mucho menor (mayor frecuencia ν y en consecuencia mayor energía $h\nu$).

La difracción de los rayos X por un cristal (basada en la ley de Bragg) nos permite entender la estructura cristalina de una muestra, así como conocer los átomos que la conforman y sus interacciones. Por esto, es importante hablar sobre la ley de Bragg y cómo ésta nos ayuda a entender la forma en que se organizan los átomos en la red, para así calcular posteriormente: parámetros de red, ángulos internos de la celda unitaria, tamaño promedio del cristalito difractante, entre otros.

3.1.1. Ley de Bragg

Esta ley permite estudiar las direcciones y ángulos que tomará el haz de rayos X una vez difracten en la muestra, que debe ser cristalina, es decir, debe tener una estructura periódica. La ley tiene como hipótesis dos hechos de gran importancia:

1. El haz incidente, la normal del plano de átomos y el haz reflejado son coplanares.
2. El ángulo formado por el haz incidente y el reflejado es 2ϕ , siendo simétricos respecto a la normal del plano de átomos.

Una vez conocido esto, la ley de Bragg establece:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\phi) = \frac{2a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin(\phi) \quad (3-1)$$

siendo n un número natural, d la distancia entre planos adyacentes en el cristal, a el parámetro de red y h , k y l los índices de Miller del plano. La figura 3-1 muestra la difracción de rayos X y los parámetros a tener en cuenta como el ángulo de difracción

ϕ . La ec. (3-1) nos indica que para que exista interferencia constructiva entre los haces incidentes, la diferencia de camino entre ellas debe ser un número entero de veces la longitud de onda. De esta manera, $\overline{AB} + \overline{CB} = n\lambda$, donde $\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin(\phi)$.

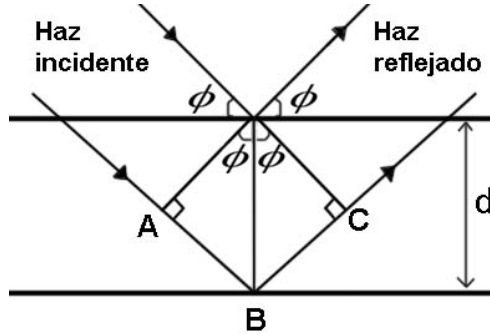


Figura 3-1.: Geometría de la ley de Bragg.

Un difractograma se obtiene cuando se detecta la intensidad de los haces reflejados (número de cuentas) en función del ángulo 2ϕ . Que no exista interferencia constructiva en los haces incidentes y reflejados para un ϕ determinado implica que, según la ley de Bragg, la diferencia de caminos no fué un número entero de veces la longitud de onda del haz incidente, lo cual se verá reflejado en un menor conteo en el difractograma (disminución del pico de intensidad) [16]. Por otro lado, si hay interferencia constructiva, se verá un pico de gran intensidad en el difractograma. La intensidad depende entonces de la cantidad de planos que difractan constructivamente.

Si conocemos el valor de los ángulos ϕ donde hay máxima intensidad (leídas en un difractograma), los valores de $s = h^2 + k^2 + l^2$ y la longitud de onda de los rayos X, se podría determinar, usando ec. (3-1), los parámetros de red. Si se conoce la intensidad de los picos para cada ángulo de difracción, se puede calcular la cantidad de cierto compuesto en una muestra determinada; con el ancho del pico se puede determinar el grado de desorden de la estructura cristalina, el tamaño promedio del cristal en dirección perpendicular al haz de rayos incidentes y las tensiones promedio acumuladas en el cristal [17].

3.1.2. Difractómetro de polvo

El difractómetro está constituido principalmente por el tubo generador de rayos X, un portamuestras, un detector y dos colimadores encargados de determinar el ángulo de divergencia de los rayos X hacia la muestra y convergencia de los rayos (una vez difractados) al detector, en forma respectiva. Este montaje se muestra esquemáticamente

en la figura 3-2. Estas aberturas en los colimadores se hacen con el fin que los rayos incidentes puedan difractar sobre toda la muestra y no sobre un solo punto. El detector y el portamuestras giran alrededor de un eje perpendicular al plano de la hoja, de tal forma que cuando el portamuestras gira un ángulo ϕ , el detector lo hace un ángulo 2ϕ , según la ley de Bragg. Cabe aclarar que los polvos que se ubican sobre el portamuestras son dispuestos de forma aleatoria.

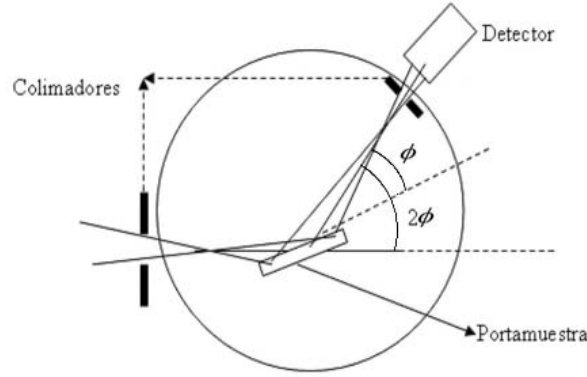


Figura 3-2.: Esquema del difractor de polvo.

3.2. Espectrometría Mössbauer

El efecto Mössbauer es un fenómeno descubierto en 1957 por el físico alemán Rudolf Mössbauer, relacionado con la emisión y absorción resonante de rayos gamma libres de pérdida de energía por retroceso por parte de átomos de un sólido y libres de excitación fonónica en la red [18]. Cuando un núcleo atómico se encuentra en reposo y excitado, al hacer la transición al estado de menor energía produce radiación γ con energía E_0 igual a la diferencia entre estos estados energéticos; suponiendo que el núcleo no se mueve en el proceso de emisión, como si tuviese masa infinita. Lo que sucede realmente, debido a la conservación del momentum, es que dicha radiación no poseerá una energía E_0 a causa del retroceso del núcleo. Así, para contrarrestar este efecto y generar resonancia con un núcleo receptor (el cual debe ser igual al emisor), el núcleo emisor debe adquirir cierta velocidad v a lo largo de la línea que une a ambos para que la radiación gamma emitida aumente o disminuya su valor de energía, según el sentido en que se mueva el emisor, de tal forma que la energía de la radiación será:

$$E = E_0 \pm \frac{E_0 v}{c} = E_0 \pm \Delta E \quad (3-2)$$

siendo c la velocidad de la luz. Esta energía fue calculada a partir del efecto Doppler-Fizeau, el cual nos permite obtener la energía del rayo γ emitido en función de la

velocidad de la fuente. Para un rango continuo de v en función del tiempo, se tendrá un rango continuo para la energía del rayo γ en el intervalo $[E_0 - \Delta E, E_0 + \Delta E]$. En un espectro Mössbauer, se puede ver la relación entre la absorción nuclear (en número de cuentas) en función de la velocidad de la fuente, en un rango de $[-v, v]$ (el cual suele medirse en mm/s). La espectrometría mössbauer es una técnica de alta resolución en la energía ($10^{-15}eV$) que sirve para cuantificar ciertos parámetros hiperfinos como el desvío isomérico δ , el desdoblamiento cuadrupolar QS y el campo hiperfino H_{hf} a partir del espectro. Estos parámetros tiene su origen físico en la interacción electromagnética de los núcleos con su entorno químico. Debido a esto, es importante hablar brevemente sobre estas interacciones en los siguientes apartados.

3.2.1. Interacciones eléctricas

Debido a la interacción electrostática entre el núcleo con su entorno (en especial con los electrones más cercanos), se ocasionan desdoblamientos en los niveles energéticos en el núcleo. Esta energía de interacción tiene la forma:

$$W = \int_{V_N} \rho_N(\vec{r}) V(\vec{r}) d\vec{r}^3 \quad (3-3)$$

siendo $\rho_N(\vec{r})$ la densidad volumétrica de carga del núcleo (la cual es cero para $r > r_N$) y $V(\vec{r})$ el potencial eléctrico producido los electrones, el cual tiene forma Coulombiana. Expandiendo Ec. (3-3) en una serie de Taylor se obtiene las siguientes contribuciones:

$$W \simeq W_{mon} + W_{dip} + W_{cuad} = W_{mon} + W_{cuad} \quad (3-4)$$

donde $W_{dip} = 0$ debido a que el núcleo no posee momento dipolar eléctrico. La **interacción monopolar eléctrica** sucede debido a la interacción del núcleo con los electrones de la capa s , los cuales tienen mayor probabilidad de estar contenidos dentro de él. Como el entorno nuclear entre el emisor y el receptor son siempre distintos, la energía del fotón gamma emitido no corresponderá, en valor exacto, a la energía absorbida por el receptor, lo que ocasiona un corrimiento en el espectro Mössbauer llamado desvío isomérico δ y se ve en la figura 3-3. Este efecto surge como consecuencia del tamaño finito del núcleo. La ecuación que describe el desvío isomérico es:

$$\delta = \frac{4}{3}\pi Z e^2 \left(\langle R^2 \rangle_{exc} - \langle R^2 \rangle_{fnd} \right) \left(|\Psi_s(0)|_{Em}^2 - |\Psi_s(0)|_{Re}^2 \right) \quad (3-5)$$

donde Z es el número atómico, e la carga del electrón, $\langle R^2 \rangle_{exc}$ y $\langle R^2 \rangle_{fnd}$ son el radio cuadrático medio del núcleo en estado excitado y fundamental respectivamente y $|\Psi_s(0)|_{Em}^2$ y $|\Psi_s(0)|_{Re}^2$ son la probabilidad de encontrar un electrón de la capa s dentro del núcleo para el emisor y receptor respectivamente. De esta manera, conociendo el valor de δ , se puede obtener características del tamaño de los núcleos, además del estado

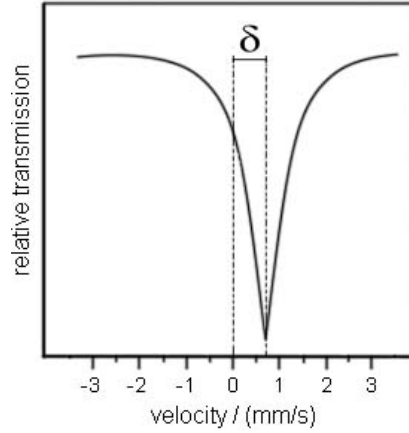


Figura 3-3.: Efecto del desdoblamiento monopolar eléctrico en el espectro Mössbauer.

de oxidación y del número de coordinación del átomo. Por otra parte, la **interacción cuadrupolar eléctrica** se origina por la asimetría de las cargas eléctricas alrededor del núcleo (electrones, iones, entre otros), lo que genera un gradiente de campo eléctrico que finalmente interactúa con el momento de cuadrupolo del núcleo. En el centro del núcleo se satisface la ecuación de Laplace debido a que los electrones de la capa s no contribuyen al potencial por su simetría esférica y la contribución de los electrones p es despreciable. Por tanto:

$$\sum_{i=1}^3 V_{ii} = 0 \quad (3-6)$$

donde i representa los tres ejes coordenados. Si se escoge z como el eje principal de tal forma que $Q_{zz} = eQ$ (con Q el momento cuadrupolar del núcleo), $V_{zz} = eq$ (con q el gradiente de campo eléctrico producido por los electrones en el núcleo) y $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, se encuentra que el Hamiltoniano que describe la interacción cuadrupolar del núcleo, en términos de las componentes del momento angular I es:

$$W_{cuad} = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} (\eta (I_x^2 - I_y^2) + 3I_z^2 - I^2) \quad (3-7)$$

donde se definió el parámetro de asimetría η como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3-8)$$

Los autovalores del Hamiltoniano descrito en la Ec. (3-7) que corresponden a los valores de energía del desdoblamiento cuadrupolar del núcleo son:

$$w = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}; m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I. \quad (3-9)$$

siendo m_I el número cuántico que da el valor de la proyección del momento angular en el eje principal. Debido a la importancia del ^{57}Fe para el magnetismo, se hace necesario estudiar su comportamiento. Él en estado fundamental tiene un espín $I = 1/2$ que genera los valores $m_I = \pm 1/2$ con degeneración 2, mientras que para un estado excitado con $I = 3/2$ se obtiene $m_I = \pm 1/2, \pm 3/2$ con degeneración 4. Es por esto que en estado excitado se genera un desdoblamiento con respecto al nivel de energía como si tal desdoblamiento no existiera. Estos valores (en función de m_I) son:

$$w_1(\pm 1/2) = -\frac{1}{4}e^2qQ \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-10)$$

$$w_2(\pm 3/2) = \frac{1}{4}e^2qQ \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3-11)$$

De esta manera, en el espectro mössbauer se mostrarán dos picos de absorción distanciados una cantidad $\Delta Q = w_2 - w_1 = \frac{1}{2}e^2qQ(1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2}$; además de que su eje de simetría se desplazará (respecto a $v = 0$) una cantidad δ , tal como se muestra en la figura 3-4. Por tanto, conociendo ΔQ (leído de un espectro), se puede conocer el momento cuadrupolar del núcleo Q , el cual también se denota como QS .

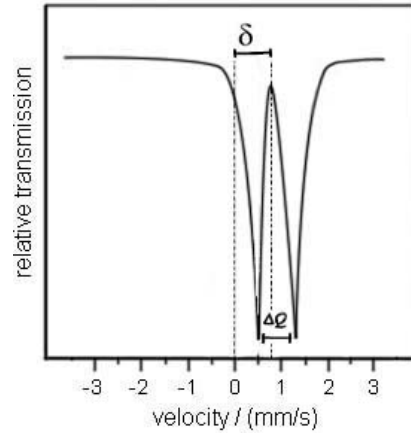


Figura 3-4.: Efecto del desdoblamiento cuadrupolar eléctrico y desvío isomérico en el espectro Mössbauer.

3.2.2. Interacciones magnéticas

En una analogía a la interacción cuadrupolar eléctrica, la interacción magnética hiperfina se usa para determinar los valores del momento dipolar magnético nuclear μ_N . El Hamiltoniano que describe la interacción de μ_N en presencia del campo total interno (campo magnético hiperfino) H_{hf} que percibe el núcleo es:

$$\hat{M}_I = -\hat{\mu}_N \cdot \hat{H}_{hf} = -g\mu_N \hat{I} \cdot \hat{H}_{hf} \quad (3-12)$$

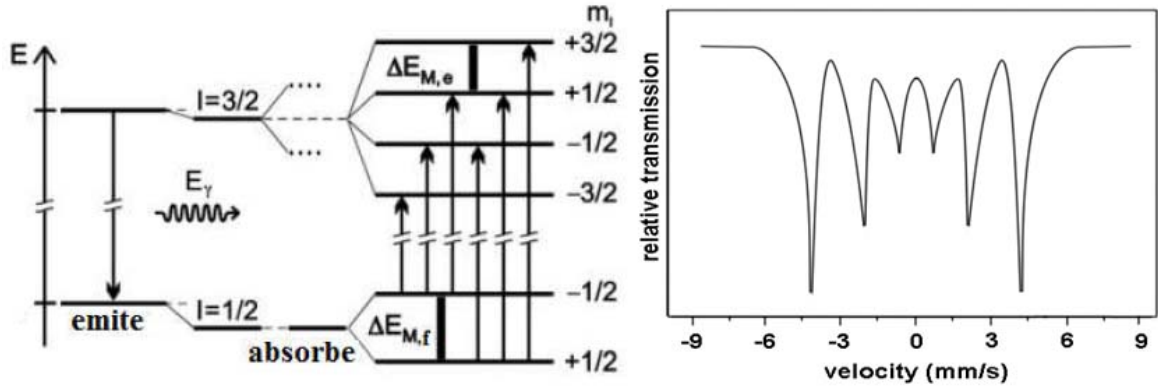


Figura 3-5.: Esquema de posibles transiciones debido a las interacciones hiperfinas para un átomo magnético (izquierda). Espectro Mössbauer donde se muestra un sextete producto de las interacciones hiperfinas de los núcleos (derecha).

siendo g la razón giromagnética e $\hat{I}$ es el operador de espín nuclear. Los niveles de energía o autovalores de este Hamiltoniano son:

$$M_I = -g\mu_N H_{hf} m_I \quad (3-13)$$

La interacción magnética desdobra los niveles de energía en $2I + 1$ subniveles equidistantes en un valor de $g\mu_N H_{hf}$, teniéndose en cuenta que g en estado fundamental es diferente a la del estado excitado. Por lo tanto, para cada estado, el desdoblamiento será distinto. Las posibles transiciones energéticas entre los diferentes subniveles son determinadas por las reglas de selección $\Delta m = 0, \pm 1$. La figura 3-5 (derecha) muestra un espectro Mössbauer para un muestra magnética, tal como lo es el ^{57}Fe . En esta figura se puede apreciar 6 picos que corresponden a las 6 posibles transiciones nucleares desde un estado excitado al estado fundamental (figura 3-5, izquierda). Además, se nota que la distancia entre picos es constante, aunque sus intensidades no lo son; ya que estas dependen de la diferencia de energía entre los posibles estados de transición.

3.2.3. Espectrómetro Mössbauer

El espectrómetro Mössbauer se usa para obtener los parámetros hiperfinos de una muestra magnética y funciona según el efecto Mössbauer descrito en la sección 3-2 y su esquema se muestra en la figura 3-6. Entre los componentes a destacar se encuentran el transductor de velocidades, la fuente radioactiva, el contador, el preamplificador, el amplificador, el analizador de multicanal y el computador. El transductor contiene a la fuente radioactiva de tal forma que los rayos gamma producidos por la fuente tienen

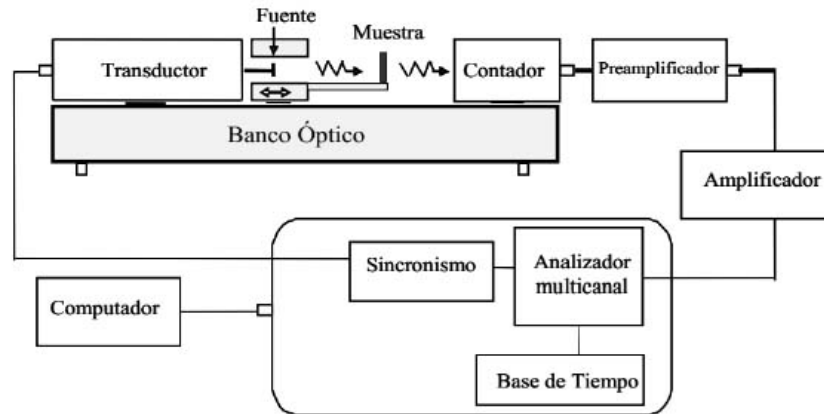


Figura 3-6.: Esquema de un espectrómetro Mössbauer.

un valor de energía dependiente de la velocidad del transductor, la cual es programada y alimentada por un generador de señales triangular. Cuando esta energía produce resonancia en la muestra (es absorbida) al contador no llegará radiación y, por tanto, se verá un pico de absorción en el espectro Mössbauer, de lo contrario, esta radiación atravesará los núcleos de la muestra y llegará al contador; la señal será preamplificada, amplificada y será analizada en el multicanal. El computador es el encargado de guardar la información del número de cuentas en función de la velocidad de la fuente.

3.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Esta técnica es útil cuando se le quiere medir a una muestra su magnetización de saturación M_S , magnetización de remanencia M_R y campo coercitivo H_C , los cuales se muestran en un ciclo de histéresis tal como se ve en la figura 2-6. Existen varios métodos experimentales que pueden obtener estos parámetros; en el más usado se mide la fem inducida en unas bobinas (aplicación de la ley de Faraday) cuando la magnetización en la muestra cambia a causa del cambio en el campo externo aplicado. Este proceso se detallará en el siguiente apartado.

3.3.1. Magnetómetro de muestra vibrante

Es un instrumento que permite medir propiedades magnéticas y fue inventado en 1955 por Simon Foner en el MIT Lincoln Laboratory y reportado posteriormente en 1959 [19]. En la figura 3-7 se muestra un diagrama esquemático de este instrumento. La muestra de estudio m es conectada al extremo de una varilla que está unida a un dispositivo vibrador. A los lados de m se encuentran dos bobinas sensoras que detectan el cambio

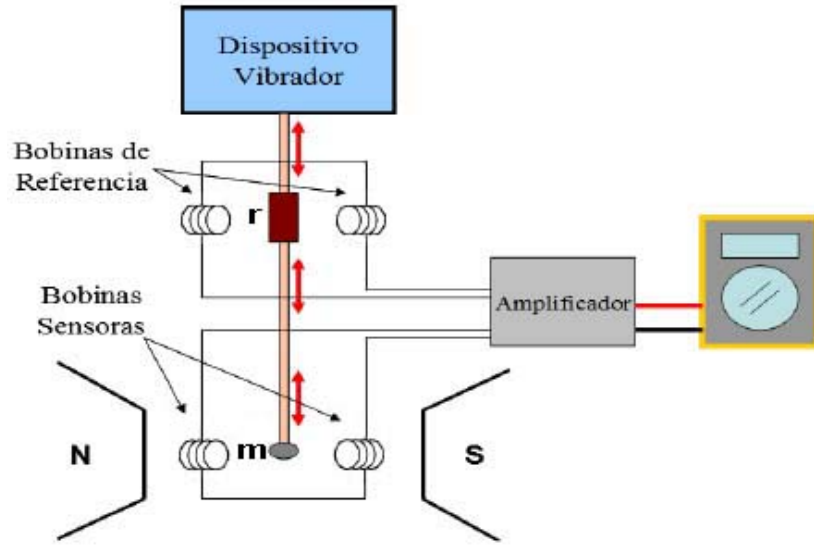


Figura 3-7.: Esquema del magnetómetro de muestra vibrante.

en la magnetización de la muestra en presencia de un campo externo H generado por un electroimán con sus polos *Norte – Sur*, de tal forma que el cambio en la magnetización de la muestra genera fem en las bobinas sensoras, siendo este voltaje amplificado y leído finalmente por un voltímetro, tal como se muestra en la figura. Al mismo tiempo, se pone una muestra de referencia r cerca al punto medio de la varilla, aplicándosele el mismo proceso. La diferencia entre los voltajes generados por m y r es proporcional a la magnetización de la muestra. De esta manera, se hace un barrido para distintos valores de H obteniéndose así el ciclo de histéresis. La frecuencia con la que oscila la varilla (unida al dispositivo vibrador) es cercana a los 80 Hz y amplitud cercana a los 0,1 mm, además el campo generado por el electroimán suele aplicarse en un rango de -2.5 T a 2.5 T, aunque en algunos casos suele ser de -3 T a 3 T.

4. Metodología de preparación de muestras experimentales

Es este capítulo se hablará sobre la metodología empleada para la obtención de las fases Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 a partir de la preparación de dos muestras magnéticas en forma de polvos, además de hablar sobre el tratamiento térmico empleado.

4.1. Preparación de muestras experimentales

En la preparación de las dos muestras se usó polvos de hierro y estaño cuyos porcentajes de pureza y tamaño máximo de partículas se muestran en la tabla 4-1.

Tabla 4-1.: Porcentaje de pureza y tamaño de partícula de los elementos precursores.

Elemento	pureza (%)	Tamaño partícula (μm)
Hierro (Fe)	99,90	10
Estaño (Sn)	99,85	149

La tabla 4-2 muestra los porcentajes atómicos y las masas de Fe y Sn usadas en las dos muestras. A la primera muestra se le denominará 75/25 y su objetivo era obtener la fase Fe_3Sn y a la segunda muestra se le denominará 60/40 y su objetivo era obtener la fase Fe_3Sn_2 .

Tabla 4-2.: Porcentajes atómicos y masas de Fe y Sn usadas en la preparación de las muestras experimentales.

Muestra	Fe (at. %)	Masa - Fe	Sn (at. %)	Masa - Sn
-	-	($\pm 0,0001$)g	-	($\pm 0,0001$)g
75/25	76,4	3,0184	23,6	1,9816
60/40	60,9	2,1146	39,1	2,8854

Se pretendía obtener 5 g de cada muestra, siendo esta una cantidad suficiente para realizarles los correspondientes procedimientos experimentales. Los porcentajes atómicos

fueron sugeridos por H. Gieffers [15]. Podemos notar que los porcentajes atómicos de Fe en las dos muestras son levemente mayores a los estequiométricos; para la muestra 75/25 se usó 76.4 at.% de Fe (1.64% de más) y para la muestra 60/40 se usó 60.9 at.% de Fe (0.9% de más). Gieffers sugirió estos porcentajes debido a que posterior al tratamiento térmico suele haber pérdidas de hierro por oxidación.

Una vez se prepararon las muestras, se les realizó el siguiente procedimiento:

1. Cada muestra se compactó en forma de pastilla usando una prensa hidráulica a una presión de 0,2 GPa durante 15 minutos.
2. Posteriormente, se encapsularon en tubos de cuarzo (separados), haciendo previamente vacío en los tubos y dejándolos en una atmósfera de Argón.
3. Se usó un horno tubular para aumentar la temperatura de ambas muestras a una razón de 2 °C/min desde temperatura ambiente (~ 25 °C) hasta 805 °C. Cuando alcanzaron esta temperatura, se mantuvieron así durante 2 días (48 horas) y posteriormente se les hizo templado en agua, el cual estaba a temperatura ambiente.
4. Se maceraron las muestras con un mazo sobre un mortero de ágata y se tamizaron en un tamiz de 400 Mesh (para producir partículas con tamaño promedio de $37\ \mu m$).

El procedimiento para ambas muestras fue el mismo. Una vez realizados los pasos descritos arriba, se procedió a caracterizarlos. Los resultados se detallan en la siguiente sección.

5. Resultados experimentales y discusión

En esta sección se discutirá sobre los resultados experimentales obtenidos para las muestras 75/25 y 60/40 cuyos objetivos eran obtener las fases Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 respectivamente. Se estudiará las propiedades estructurales, químicas y magnéticas de cada fase con los métodos de Difracción de rayos X (DRX), espectrometría Mössbauer y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

5.1. Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas obtenidos para las muestras 75/25 y 60/40 se muestran en las figuras 5-1 y 5-2, medidos con tubos de rayos X de cobalto (Co) y cobre (Cu) respectivamente. La razón por la cual se usó un tubo de Cobalto para la primera muestra es por su alta concentración de hierro y de medirse con uno de cobre, se produciría mucho ruido en el difractograma.

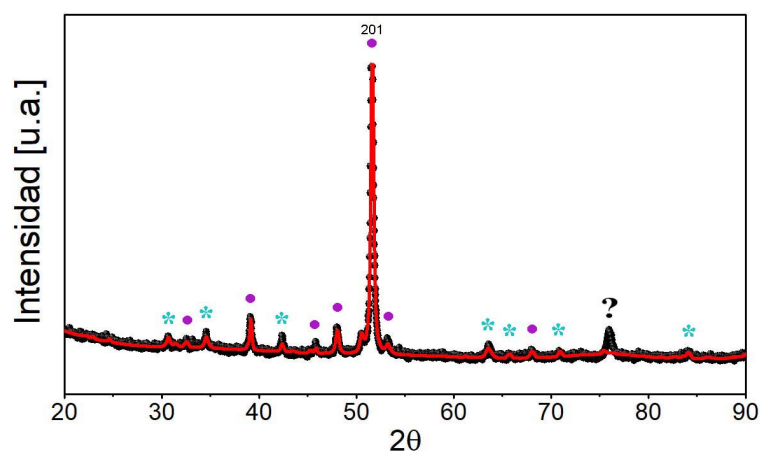


Figura 5-1.: Difractograma de rayos X para la muestra 75/25. Los puntos (●) ubican la fase Fe_3Sn y el asterisco (*) la fase Fe_3Sn_2 . Medido con tubo de Co.

En la figura 5.1 se observa que el difractograma se ajustó con dos fases, una fue Fe_3Sn , cuyos picos se ubican en la posición del punto (●) y la otra fue Fe_3Sn_2 , cuyos picos

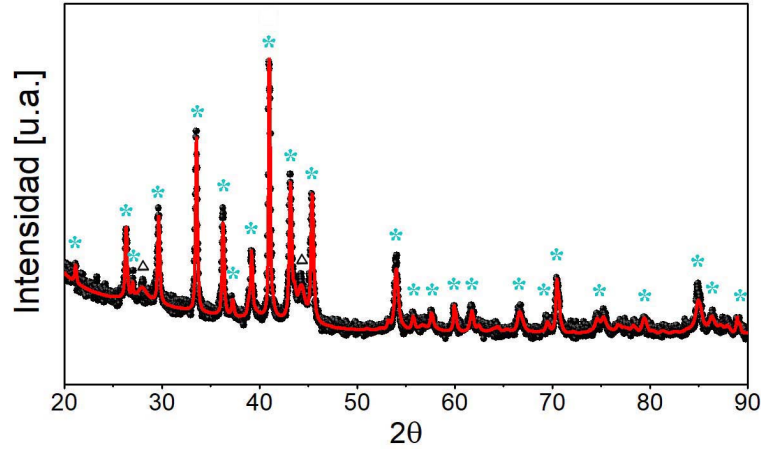


Figura 5-2.: Difractograma de rayos X para la muestra 60/40. El asterisco (*) ubica la fase Fe_3Sn_2 y (Δ) la fase FeSn . Medido con tubo de Cu.

se ubican en las posiciones del asterisco (*), con porcentajes de área 62.2% y 37.8% respectivamente. Adicionalmente, se muestra un pico que no se pudo ajustar (representado con el símbolo “?”) debido a la **no coincidencia** con las aleaciones Fe-Sn o algún posible óxido de estos. En la figura también se observa que el pico correspondiente al plano con índices de Miller 201 (en la posición $2\theta = 51,5^\circ$) destaca entre los demás (siendo éste característico del Fe_3Sn), donde en su ajuste se consideró dirección preferencial, indicándonos que este plano difracta más que los demás. El difractograma mostrado en la figura 5-2 (para la muestra 60/40) se ajustó con Fe_3Sn_2 y FeSn , cuyos picos se encuentran marcados con asterisco (*) para la primera fase y con triángulos (Δ) para la segunda fase, con porcentajes de área 78.1% y 21.9% respectivamente. La contribución del Fe_3Sn_2 es mayoritaria y no se encontró óxidos en el refinamiento de esta muestra. Los resultados obtenidos para los parámetros estructurales a partir del refinamiento de los patrones de rayos X usando el método de Rietveld se muestran en la tabla 5-1. Cabe aclarar que se usó el programa GSAS para el refinamiento y que el uso de distintos tubos de rayos X (Co y Cu) diferencia solamente la longitud de onda de los rayos incidentes a la muestra ($\lambda_{\text{Co}} = (1,790 \pm 0,001)\text{\AA}$ y $\lambda_{\text{Cu}} = (1,542 \pm 0,001)\text{\AA}$), lo que produce un leve desplazamiento en el difractograma pero que no afecta ni cambia los valores a obtenerse en el refinamiento.

Se aclara que la fase Fe_3Sn_2 se generó en ambas muestras y por eso se representa de la misma manera en ambos difractogramas (*). Como podemos ver de la tabla 5-1, el tamaño promedio del cristalito en dirección perpendicular a los rayos X es diferente (en los dos casos) al tamaño promedio del cristalito en dirección paralela a los rayos ($\Phi_\perp \neq \Phi_\parallel$), indicándonos que la geometría del cristalito no es esférica. La cercanía

entre sus valores se debe a que ambas muestras se tamizaron en un tamiz de 400 Mesh, haciendo que las partículas tengan un tamaño similar y asimismo, los cristalitos también lo tengan. Podemos notar que los cristalitos de la fase Fe_3Sn_2 (en la muestra 60/40) tienden a ser más esféricos que los cristalitos de la fase Fe_3Sn (de la muestra 75/25) por que la diferencia $|\Phi_{\perp} - \Phi_{\parallel}|$ es menor. Por otro lado, la densidad de masa ρ de la fase Fe_3Sn_2 es mayor que la del Fe_3Sn por que posee más átomos de Sn (que son más masivos) pero a su vez posee menos átomos de Fe (magnéticos), por lo que algunas propiedades magnéticas como M_s y M_R se verán opacadas en comparación al Fe_3Sn , tal como se mostrará en la sección 5-3.

Tabla 5-1.: Parámetros estructurales obtenidos a partir del refinamiento de los patrones de rayos X para las muestras 75/25 y 60/40.

Muestra	Fase	% Área	a [Å]	c [Å]	Vol [Å ³]	ρ [g/cm ³]	$\Phi_{\perp}$ [nm]	$\Phi_{\parallel}$ [nm]
-	-	$\pm 0,1$	$\pm 0,001$	$\pm 0,001$	$\pm 0,3$	$\pm 0,05$	-	-
75/25	Fe₃Sn	62,2	5,381	4,407	110,5	6,78	$38,2 \pm 1,0$	$41,4 \pm 1,0$
	Fe ₃ Sn ₂	37,8	5,347	19,844	491,3	8,65	$43,0 \pm 1,0$	$40,8 \pm 1,0$
60/40	Fe₃Sn₂	78,1	5,341	19,798	489,2	8,58	$41,2 \pm 1,1$	$40,8 \pm 1,1$
	FeSn	21,9	5,337	4,391	108,3	9,03	$44,6 \pm 1,2$	$41,3 \pm 1,0$

5.2. Espectrometría Mössbauer

A continuación, se analizará los resultados obtenidos de los espectros mössbauer para las muestras 75/25 y 60/40 (usando una fuente de ^{57}Fe), los cuales se muestran en las figuras 5-3 y 5-4 respectivamente. En el espectro de la figura 5-3 se muestra un ajuste con una distribución de tres sextetos, indicándonos que las fases presentes en la muestras son ferromagnéticas. A partir de los resultados obtenidos de los parámetros hiperfinos de cada fase; como desvío isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (QS) y campo hiperfino (H_{hf}) (tabla 5-2) y haciendo una correlación con los resultados obtenidos en el difractograma de rayos X (figura 5-1), se encontró que en esta muestra hay presencia de las fases Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 por la cercanía de los parámetros hiperfinos obtenidos por G. Trumpy [14]; además de una tercer fase (en principio desconocida) que se le denominó *Sext.*. En la tabla 5-2 también se muestran el porcentaje de área (% Área) y el ancho promedio de línea a media altura Γ para cada fase obtenida en este trabajo a partir del espectro Mössbauer, además de los parámetros hiperfinos obtenidos por Trumpy y por otros autores (véase la columna de referencias) para facilitar la comparación de los valores obtenidos. En cuanto a la fase *Sext.*, se deduce que posiblemente corresponde al Fe_5Sn_3 (nótese la cercanía relativa entre los parámetros hiperfinos en la tabla 5-2), que posiblemente fue la fase que no se pudo detectar en el

difractograma mostrado en la figura 5-1, donde el símbolo “?” ubica su pico de mayor intensidad.

Por otro lado, el espectro mostrado en la figura 5-4 (para la muestra 60/40) se ajustó con una distribución de dos sextetes y un doblete. Se encontró que las fases presentes en la muestra corresponden al Fe_3Sn_2 , FeSn y alguna paramagnética la cual se apodó simplemente como *Doblete* y que es posiblemente un óxido ó una estructura amorfa que el difractograma de rayos X (figura 5-2) no pudo identificar. La identificación de las fases se hizo por la similitud de los parámetros hiperfinos encontrados por Trumphy, Yamamoto y Le Caer [14, 20, 21].

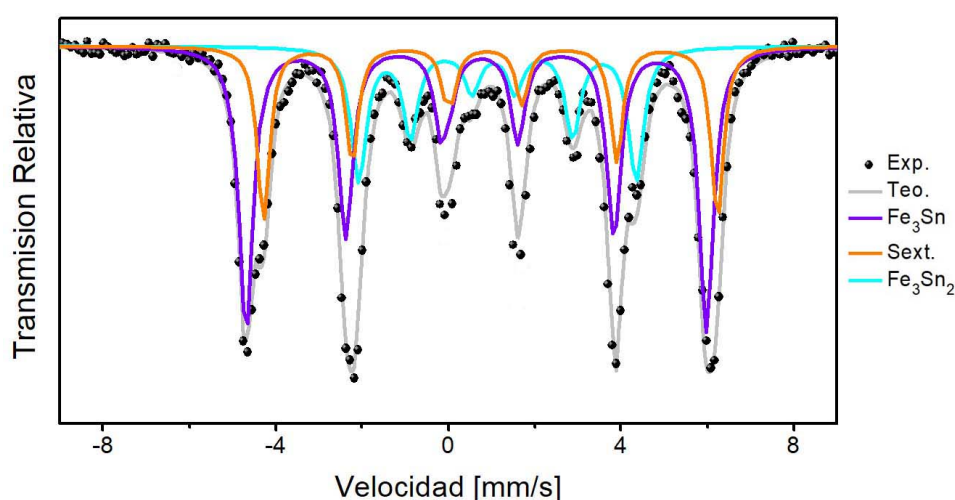


Figura 5-3.: Espectro Mössbauer para muestra 75/25.

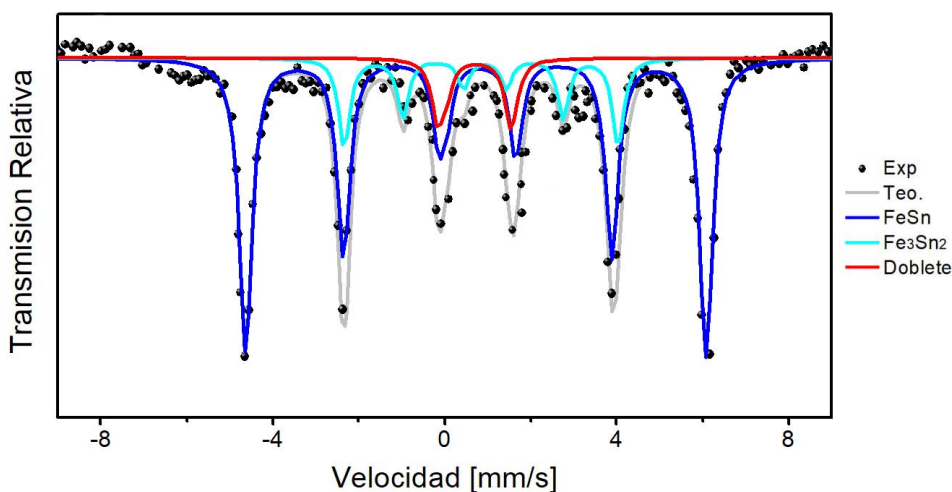


Figura 5-4.: Espectro Mössbauer para muestra 60/40.

Tabla 5-2.: Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer para las fases encontradas en la muestra 75/25.

Fase	δ [mm/s]	QS [mm/s]	% Área	H_{hf} [T]	Γ [mm/s]	Referencias
-	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	-
Fe₃Sn	0,49	0,14	49,59	328,34	0,20	Este trabajo
<i>Sext.</i>	0,67	0,14	25,74	323,71	0,17	Este trabajo
Fe ₃ Sn ₂	0,60	0,10	24,67	196,65	0,22	Este trabajo
Fe ₃ Sn	0,53	0,16	-	324 ± 2	-	[14, 22]
Fe ₅ Sn ₃	0,64	0,13	-	320 ± 3	-	[14, 20]
Fe ₃ Sn ₂	0,59	0,12	-	199 ± 2	-	[14, 21]

Tabla 5-3.: Parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer para las fases encontradas en la muestra 60/40.

Fase	δ [mm/s]	QS [mm/s]	% Área	H_{hf} [T]	Γ [mm/s]	Referencias
-	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	-
Fe₃Sn₂	0,62	0,11	19,02	197,60	0,16	Este trabajo
FeSn	0,49	-0,04	72,44	329,77	0,17	Este trabajo
<i>Doblete</i>	0,46	1,43	8,54	0,00	0,18	Este trabajo
Fe ₃ Sn ₂	0,59	0,12	-	199 ± 2	-	[14, 21]
FeSn	0,45	-0,03	-	338 ± 3	-	[14, 20]

5.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Como ya sabemos, el ciclo de histéresis es útil cuando se quiere conocer el comportamiento de la magnetización M de la muestra en función de un campo magnético externo aplicado H . La figura 5-5 muestra este ciclo para las muestras 75/25 y 60/40, vistas de manera completa (figura 5-5.a) y para pequeños valores de H (figura 5-5.b). Adicionalmente, en la tabla 5-4 se muestran los valores de magnetización de saturación M_S , campo coercitivo H_C , magnetización remanente M_R y la relación M_R/M_S para ambas muestras. Se tuvo en cuenta la conversión entre Teslas y Oersted para encontrar H_C de la forma $\mu_0(1Oe) = 10^{-4}$ T [23]. Como se puede notar, ambas muestras son magnéticamente blandas debido al valor relativamente bajo de su H_C (alrededor de los 30 Oe), aunque la M_S obtenida para la primera muestra es apreciable y cercana a $M_S = 138$ emu/g encontrada por Brian C. Sales [4] para el Fe₃Sn. Para la muestra 60/40 se obtuvo también un valor cercano a $M_S = 78$ emu/g reportado por Sales para el Fe₃Sn₂. Por otro lado, se puede observar de la figura 5-5.b que para pequeños valores de H , la tasa con que aumenta M para la primer muestra es mayor en comparación a la

segunda, lo que nos demuestra que su susceptibilidad magnética χ , definida macroscópicamente según ec. (2-2), es mayor. Por otro lado, la magnetización remanente M_R de ambas muestras es relativamente pequeña en comparación a su saturación, mostrándonos que en ausencia de H , no son buenos imanes permanentes; también justificándose este hecho con sus bajos valores de H_C .

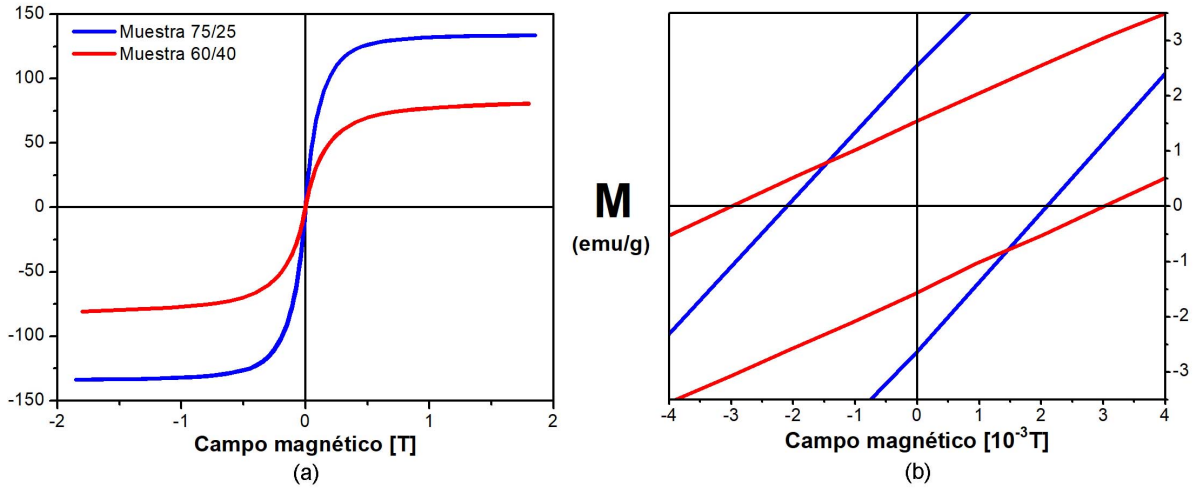


Figura 5-5.: Ciclo de histéresis para las muestras 75/25 y 60/40. a) vistas de manera global, b) para valores pequeños de campo.

Tabla 5-4.: Valores obtenidos para las muestras 75/25 y 60/40 mediante el ciclo de histéresis.

Muestra	M_S [emu/g]	H_C [Oe]	M_R [emu/g]	M_R/M_S (%)
-	$\pm 0,01$	$\pm 0,1$	$\pm 0,01$	$\pm 0,02$
75/25	133,65	20,9	2,56	1,92
60/40	80,72	30,2	1,55	1,92

Es interesante observar que la relación M_R/M_S es exactamente la misma para ambas muestras, pudiendo estar relacionado con el hecho de que tanto el tamaño de las partículas ($\sim 37 \mu m$) y el tamaño de los cristalitos ($\sim 40 nm$) es el mismo.

Finalmente, podemos decir que ambas muestras no son destacables como imanes permanentes debido a sus bajos valores de H_C y M_R , aunque el Fe_3Sn sí destaca en su M_S , siendo estas características de fácil imanación y desimanación útiles para construir circuitos magnéticos en aplicaciones con corriente alterna como transformadores, generadores, motores, etc. Si se desea mejorar sus propiedades como imán permanente, se necesitaría mezclar con materiales magnéticamente duros para producir un aumento en el campo coercitivo.

6. Simulación computacional del Fe_{Hex} y Fe_3Sn y sus propiedades termodinámicas

6.1. Construcción de la muestra virtual

Para la construcción de una muestra con estructura hexagonal D0_{19} , tal como la del Fe_3Sn , se analizó en primera instancia cómo se organizan los átomos de cada plano en la estructura real. Esta muestra en particular contiene dos tipos de átomos, Fe y Sn, siendo el hierro magnético y el estaño no magnético o diluidor. La forma en la que éstos se organizan sobre el plano se muestra en figura 6-1, con i y j dos ejes no ortogonales que forman un ángulo de 60° y apuntan en sentido de los puntos de red. En cada plano, los átomos de Sn (en color rojo) ocupan las posiciones (*par*, *par*), mientras que los átomos de Fe (en color negro) ocupan las posiciones restantes; es decir, las posiciones (*impar*, *impar*), (*impar*, *par*) y (*par*, *impar*). Por otro lado, los planos no se encuentran alineados a medida que se recorre la estructura en dirección k (vertical), si no que se encuentran desplazados de forma alternada. Para entender mejor este hecho, llamemos P_k al plano intermedio de la figura 6-1 y sean P_{k-1} y P_{k+1} los planos superior e inferior adyacentes respectivamente. El desplazamiento relativo entre P_k y P_{k-1} es

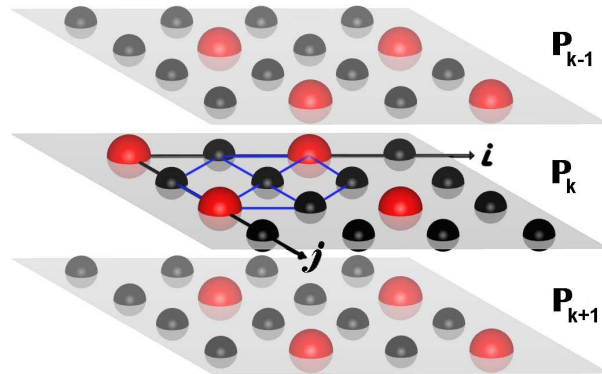


Figura 6-1.: Organización de los átomos del Fe_3Sn en el plano.

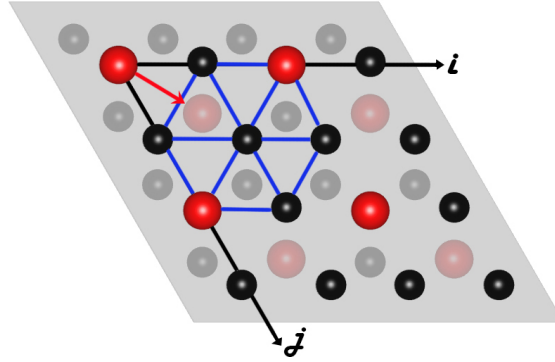


Figura 6-2.: Desplazamiento relativo entre planos para la estructura Fe_3Sn .

el mismo entre P_k y P_{k+1} (como indica la flecha de color rojo en la figura 6-2), pero no hay desplazamiento relativo entre P_{k-1} y P_{k+1} . Los planos con subíndice impares son idénticos entre sí y lo mismo se puede decir de los planos con subíndice par. Si se extiende este patrón entre planos, podemos imaginar entonces la red real como dos redes interpenetradas y desplazadas una respecto a la otra. Se puede apreciar que, sin importar en qué átomo de Fe nos ubiquemos, éste tendrá como vecinos más cercanos a 4 átomos de Fe y 2 átomos de Sn en el mismo plano (primeros vecinos intraplanares), además de 2 átomos de Fe y 1 átomo de Sn arriba; al igual que 2 átomos de Fe y 1 átomo de Sn abajo (primeros vecinos extraplanares), para un total de 12 primeros vecinos de los cuales 8 son de Fe y 4 de Sn.

Las distancias entre los primeros vecinos intra y extraplanares son a y $\left[\left(\frac{c}{2} \right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}a}{4} \right)^2 \right]^{1/2}$ respectivamente (ver anexo A), siendo a y c los parámetros de red. Usando los parámetros obtenidos en la sección 5.1, se obtiene $(5,382 \pm 0,001)$ Å y $(3,207 \pm 0,001)$ Å respectivamente, mostrándonos que los primeros vecinos extraplanares son más cercanos que los intraplanares, pero esto no es suficiente para concluir que la energía de intercambio J respectiva será mayor o menor ya que, como se puede observar de la curva de Bethe-Slater (figura 2-5), el valor de J no sólo depende de las distancias intermoleculares si no también del radio electrónico de la capa $3d$.

Podemos visualizar la estructura como si estuviese compuesta de dos redes interpenetradas; la primera ($r = 0$) por planos tipo P_{par} y la segunda ($r = 1$) por planos tipo P_{impar} . De esta manera, la posición de cada átomo en la estructura está determinada por cuatro coordenadas, una de ellas para especificar la red r y las otras tres (i, j, k) para ubicarla sobre la red. Se realizó el siguiente algoritmo para la ubicación atómica:

1. Se llenó la estructura con átomos de Fe en ambas redes con el ciclo:

$$atomo[i][j][k][r=0] = atomo[i][j][k][r=1] = \text{Fe}$$

2. Se ubicó los átomos de Sn en ambas redes con el siguiente ciclo:

$$atomo[i=2n][j=2n'][k][r=0] = atomo[i=2n][j=2n'][k][r=1] = \text{Sn}$$

donde $i, j, k = 0, 1, 2, \dots, (L-1)$ y $n, n' \in \mathbb{N}$, siendo L el número de átomos de cada plano a lo largo de los ejes. El paso 2 hace que los átomos de Sn reemplacen a los de Fe en las posiciones (par, par) en cada plano y en cada red. Para producir una muestra que contenga sólo átomos de Fe con la misma estructura (que llamaremos Fe_{Hex}), se omite el paso 2. La muestra Fe_{Hex} será utilizada como referencia para comparación.

Finalmente hablaremos de la **probabilidad de migración** y cómo se implementa su algoritmo. Uno de nuestros objetivos es saber qué pasa con las propiedades magnéticas y termodinámicas de una muestra cuando ésta, que inicialmente estaba en perfecto orden, comienza a desorganizarse cuando algunos átomos intercambian o permutan sus posiciones en la estructura. La probabilidad de migración aquí utilizada es aquella probabilidad que tiene un átomo determinado de intercambiar su posición con otro átomo escogido aleatoriamente [24]. Se usó el algoritmo de William R. Aguirre [24] que funciona con base en un proceso MonteCarlo y funciona de la siguiente manera una vez se establece el valor de la probabilidad de migración P_m :

1. Se construye la muestra ordenada de Fe_3Sn , tal como se describió en los dos pasos de arriba.
2. Para un átomo específico en la red, se genera un número aleatorio $0 \leq rnd \leq 1$.
3. Si $rnd \leq P_m$, se escoge aleatoriamente otro átomo de la estructura y se intercambia sus posiciones. En caso contrario, no hace nada.
4. Se pasa al siguiente átomo de la red y se repite el procedimiento 2 y 3. Esto se realiza desde el primer átomo de la red hasta el último.

6.2. Barridos MonteCarlo

Una vez construida las muestras virtuales Fe_3Sn y Fe_{Hex} con $L = 12$, se procedió a hacerles un barrido térmico con el método MonteCarlo con dinámica de Metrópolis, disminuyendo la temperatura adimensional del sistema de forma iterativa según $\theta_{k+1} = C\theta_k$ con $C = 0,99$, desde una temperatura inicial $\theta_i = 12$. De los resultados arrojados por el programa, se obtuvo:

$\langle E \rangle$	: Valor medio de la energía interna.
$\langle M \rangle$	: Valor medio del módulo de la magnetización.
C_p	: Capacidad calorífica.
χ	: Susceptibilidad magnética.
Q_{EA}	: Factor de Edward-Anderson.
M_z	: Valor medio de la componente z de la magnetización.

El factor de Edward-Anderson Q_{EA} determina la correlación temporal de los espines del sistema, caracterizando así la magnetización de la muestra. La ecuación que determina este factor es:

$$Q_{EA} = N q_{EA} = \sum_i [\langle \sigma_i \rangle^2] \quad (6-1)$$

donde los paréntesis angulados $\langle \dots \rangle$ corresponden a una media térmica y los paréntesis cuadrados $[\dots]$ a una media sobre un ensamble aleatorio.

Por su parte, $\sigma_i = \pm 1$ es el valor del espin i -ésimo en el s paso MonteCarlo. El factor de Edward-Anderson nos permite, al igual que $\langle M_z \rangle$, determinar cuándo existe transiciones de fase en la muestra (con cambios abruptos) a medida que se hace el barrido térmico.

Para simular nuestro sistema se procedió a hacer los siguientes barridos MonteCarlo con las siguientes condiciones:

- Todos los barridos se hicieron con una energía de interacción intraplanar $J_{int} = 1$ constante.
- Para las muestras Fe_{Hex} y Fe_3Sn se varió la energía de intercambio extraplanar J_{ext} desde $-1,0$ hasta $+1,0$ en pasos de $0,1$; además de los valores $\pm 0,02$ para analizar el comportamiento de las muestras cuando poseen un pobre acople entre planos.
- Para la muestra Fe_3Sn con $J_{ext} = 1$ constante, se varió la probabilidad de migración P_m desde $0,0$ hasta $1,0$ en pasos de $0,05$; además de un valor de $0,01$ con el objetivo de conocer el comportamiento de la muestra cuando posee un desorden mínimo.

Los dos últimos items se realizaron para tres diferentes semillas de generación de números aleatorios para mejorar la estadística. Se analizaron en total 186 muestras, todas con un número de pasos MonteCarlo $N_{mcs} = 100\,000$ y con 3000 pasos de termalización.

6.3. Análisis y discusión de resultados

6.3.1. Propiedades termodinámicas del Fe_{Hex} y Fe_3Sn con interacción extraplanar ferromagnética ($J_{\text{ext}} > 0$)

En la figura 6-3 se muestra el comportamiento de la magnetización media $\langle M \rangle$, susceptibilidad magnética χ , factor de Edward-Anderson Q_{EA} y el valor absoluto de la media de la magnetización en la componente z ($|\langle M_z \rangle|$) como función de la temperatura adimensional θ para valores de $J_{\text{ext}} > 0$, con $J_{\text{int}} = 1$ constante. Como se puede apreciar de la figura 6-3.a, para un valor de $J_{\text{ext}} > 0$ fijo, $\langle M \rangle$ aumenta cuando la temperatura disminuye y esto se debe al predominio de la energía magnética sobre la térmica, ocasionando que los espines se alineen en dirección paralela. De la misma manera, a medida que aumenta la temperatura, comienza a predominar la energía térmica sobre la magnética, ocasionando que los espines apunten en direcciones aleatorias de tal forma que la magnetización neta se vuelve cero. El punto de inflexión que presenta $\langle M \rangle$ en cada curva nos indica la temperatura crítica θ_c ; donde sucede la transición de fase entre el estado ferromagnético ($\theta < \theta_c$) y el paramagnético ($\theta > \theta_c$). Como se observa, θ_c aumenta cuando lo hace J_{ext} , como es de esperarse, ya que al aumentar la energía de intercambio, los espines atómicos se acoplarán con más energía y se necesitará mayor temperatura para predominar sobre el acople.

Se sabe que $\langle M_s \rangle$ se alcanza cuando $\theta \rightarrow 0$ y es un valor único para la muestra específica y es independientemente de J_{ext} . En este estado, todos los espines atómicos apuntan en dirección paralela, creándose así un monodominio. Comparando las muestras Fe_{Hex} y Fe_3Sn (izquierda y derecha respectivamente) en la figura 6-3.a, se obtiene una saturación mayor para el Fe_{Hex} debido a que esta muestra tiene una cantidad ($2L^3$) de átomos magnéticos en comparación a $0,75 \times (2L^3)$ correspondientes al Fe_3Sn , confirmandose que M_s sólo depende del número de átomos magnéticos según ec. (2-24). A partir de lo anterior, se cumple la relación $M_S(\text{Fe}_3\text{Sn}) = 0.75 M_S(\text{Fe}_{\text{Hex}})$ para $J_{\text{ext}} > 0$.

Por otro lado, el valor de $J_{\text{ext}} = 0,02$ se usó para conocer el comportamiento de cada muestra cuando hay un acople pobre entre átomos extraplanares. Como se observa de la figura, cuando se alcanza la temperatura crítica, $\langle M \rangle$ cambia su valor abruptamente desde 0 hasta M_S a medida que se termaliza la muestra. Este cambio abrupto se debe a que una vez domine la energía magnética sobre la térmica ($\theta < \theta_c$), los espines de átomos intraplanares se orientan en una dirección preferencial (por su fuerte acople) y el pobre acople entre los espines de átomos extraplanares hace que la magnetización en cada plano se dirija paralelamente, obteniéndose rápidamente la saturación.

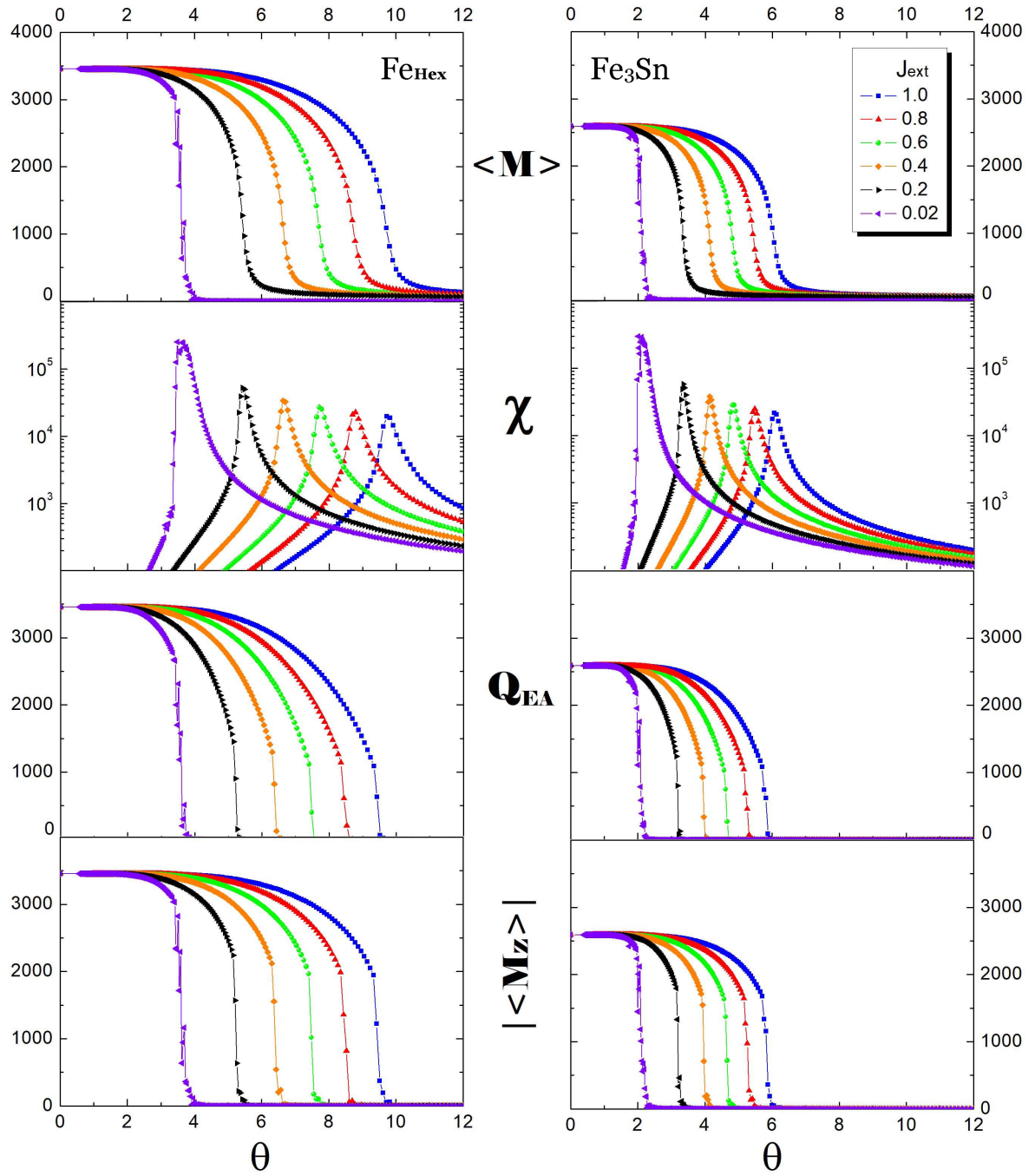


Figura 6-3.: Comportamiento magnético del FeHex (izquierda) y Fe_3Sn (derecha) en función de la temperatura adimensional θ para $J_{ext} > 0$.
 (a) Magnetización media, (b) Susceptibilidad, (c) Factor de Edward-Anderson, (d) Valor absoluto de la media de la magnetización en la componente z .

La susceptibilidad magnética χ cuantifica la facilidad con la que se puede imanar una muestra en función del campo externo aplicado H para una temperatura en particular. A su vez, χ depende de las fluctuaciones en la magnetización según ec. (2-16), indicándonos que es máxima cuando las fluctuaciones en M son máximas y esto se da cuando ocurre una transición de fases. Podemos ver en la figura 6-3.b que para todos los valores de J_{ext} (a bajas y altas temperaturas) $\chi \rightarrow 0$; a bajas temperaturas se alcanza la saturación y no habría más fluctuaciones (todos los espines están paralelos), en el caso de altas temperaturas, $M \rightarrow 0$ (espines aleatorios), ocasionando que tanto $\langle M^2 \rangle$ como $\langle M \rangle^2$ tiendan a cero. Por otro lado, a altas temperaturas, cuando las muestras están en estado paramagnético, encontramos que son más susceptibles a ser magnetizadas cuando J_{ext} es mayor, como era de esperarse, ya que cuando el acople entre los espines de átomos extraplanares es fuerte, se puede vencer más fácilmente la energía térmica cuando disminuye la temperatura. Por otro lado, a bajas temperaturas, cuando las muestras están en estado ferromagnético, encontramos que χ es mayor cuando J_{ext} es menor. Esto se debe a que la magnetización resultante de cada plano pone poca *resistencia* a orientarse paralelamente (por el pobre acople). Adicionalmente, vemos que θ_c aumenta su valor a medida que lo hace J_{ext} , su relación se detallará en la sección 6.3.3. Por último, tanto el factor de Edward-Anderson Q_{EA} como $|\langle M_z \rangle|$ (que se muestran en las figuras 6-3.c y 6-3.d respectivamente) nos permiten determinar si se presentan transiciones de fase en la muestra con cambios abruptos. Vemos de estas figuras que θ_c aumenta cuando J_{ext} lo hace, para ambas muestras.

Ahora, se analizará cómo se comportan la energía interna media $\langle E \rangle$ y la capacidad calorífica C_p (figuras 6-4.a y 6-4.b respectivamente) en función de la temperatura θ para los mismos valores de J_{ext} usados en las propiedades magnéticas anteriormente estudiadas. Hablemos primero del comportamiento de $\langle E \rangle$. Podemos observar que la transición de fases se presenta como un cambio de curvatura para $\langle E \rangle$ y que la temperatura crítica correspondiente aumenta a medida que lo hace J_{ext} debido a que las interacciones entre los espines atómicos son más fuertes, por lo cual se necesitaría mayor temperatura (y, por tanto, mayor energía térmica) para predominar sobre este acople y así alcanzar el estado paramagnético. También podemos observar de la figura 6-4.a que la energía fundamental media $\langle E_0 \rangle$ aumenta (en valor absoluto) cuando lo hace J_{ext} y su relación se detallará en la sección 6.3.4.. Si comparamos las muestras Fe_{Hex} y Fe_3Sn , notamos que el Fe_{Hex} posee valores mayores (en valor absoluto) de $\langle E \rangle$ para un determinado θ y J_{ext} , ya que posee mayor número de enlaces entre átomos de Fe (magnéticos) en comparación al Fe_3Sn .

La capacidad calorífica depende de las fluctuaciones en la energía según la ec. (2-14), al igual que la susceptibilidad χ lo hace con la magnetización. De esta manera, tanto C_p

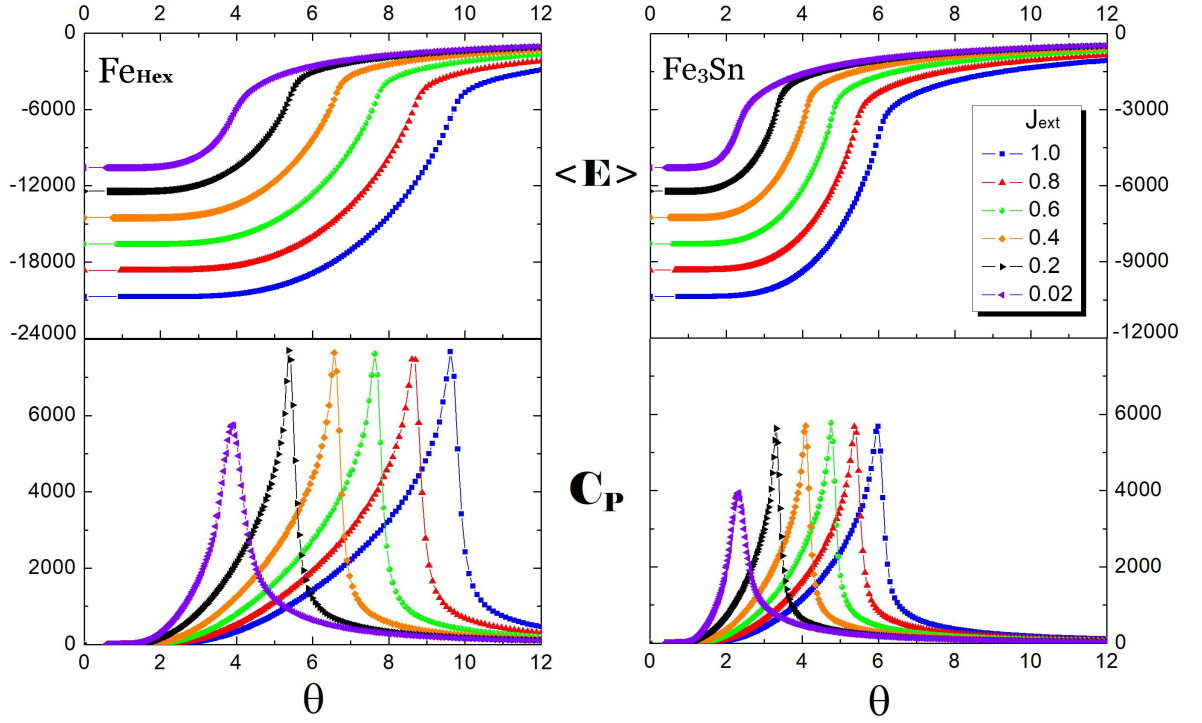


Figura 6-4.: Comportamiento energético del FeHex (izquierda) y Fe_3Sn (derecha) en función de la temperatura adimensional θ para $J_{ext} > 0$.
(a) Energía interna media, (b) Capacidad calorífica.

como χ alcanzan el valor máximo cuando hay transición de fase en el sistema (cuando $\theta = \theta_c$), mostrándose como picos bien definidos y como cambios de curvatura para $\langle E \rangle$ y $\langle M \rangle$. A altas temperaturas, $C_p \rightarrow 0$, ya que la energía interna del sistema (generada por la interacción entre espines) se ve opacada por la energía térmica y por tanto, los términos $\langle E^2 \rangle$ y $\langle E \rangle^2$ tenderán a cero. Por otro lado, a bajas temperaturas no existirán fluctuaciones en la energía (se alcanza el estado fundamental) y nuevamente $C_p \rightarrow 0$. Los valores máximos que alcanza C_p para los distintos J_{ext} son los mismos (a excepción de $J_{ext} = 0,02$) pero el ancho de la curva a media altura Γ aumenta cuando J_{ext} lo hace. De esta manera, la cantidad de energía en forma de calor que requieren las muestras para que ocurra en ellas una transición de fases (área bajo la curva) es proporcional a J_{ext} . En el caso de $J_{ext} = 0,02$ se observa que tanto su máximo como su ancho de línea a media altura son menores en comparación a los que se trató anteriormente. De esta manera, a una muestra con pobre acople entre espines de átomos extraplanares se le puede promover la transición de fase fácilmente.

6.3.2. Propiedades termodinámicas del Fe_{Hex} y Fe_3Sn con interacción extraplanar antiferromagnética ($J_{ext} < 0$)

Una interacción extraplanar antiferromagnética ($J_{ext} < 0$) implica el acoplamiento con el fin de direccionar los espines en sentido opuesto, de tal manera que si un átomo σ_1 del plano P_1 apunta en la dirección *up*, su átomo extraplanar enlazado σ_2 del plano adyacente P_2 apuntará en la dirección *down* (opuesta). Estos átomos σ_1 y σ_2 deben poseer el mismo momento magnético, que básicamente corresponde a ser el mismo elemento. Tal como se describe en la sección 2.2.3 y según se muestra en la figura 2-3, debe existir una cancelación completa de momentos entre planos de tal manera que la magnetización neta sea cero. Con el objetivo de analizar qué sucedería con las muestras Fe_{Hex} y Fe_3Sn con acople extraplanar antiferromagnético, se hicieron los respectivos barridos MonteCarlo con J_{ext} desde $-1,0$ hasta $-0,1$ (en pasos de $0,1$), además del valor $-0,02$; todos con $J_{int} = 1$ constante. La figura 6-5 muestra el comportamiento de $\langle M \rangle$, χ , Q_{EA} y $|\langle M_z \rangle|$ en función de θ respectivamente, para algunos valores de $J_{ext} < 0$ y para ambas muestras.

Como se puede observar de la figura 6-5.a, la magnetización tiene un comportamiento diferente al mostrado en el caso $J_{ext} > 0$. La primera diferencia es la tendencia de la función en sus extremos; por ejemplo, para bajas temperaturas ($\theta \rightarrow 0$), $\langle M \rangle \rightarrow 0$ para el caso antiferromagnético y $\langle M \rangle \rightarrow M_S$ en el caso ferromagnético. El hecho que $\langle M \rangle \rightarrow 0$ cuando $\theta \rightarrow 0$ nos indica que existe una cancelación completa de espines a lo largo de toda la red, mostrándonos el fuerte acople entre espines de átomos extraplanares para apuntar en sentidos opuestos, como si fuesen dos redes interpenetradas con la misma magnetización media pero apuntando en sentidos opuestos. Por otro, a altas temperaturas se muestra una tendencia a una magnetización resultante distinta de cero (pequeña en comparación a la saturación en el caso ferromagnético), lo que nos indica que se forman pequeños aglomerados en la muestra con espines en dirección paralela. Por otro lado, el valor al que tiende $\langle M \rangle$ a altas temperaturas no es el máximo, si no que éste depende del J_{ext} en particular. A modo de ejemplo, independiente de la muestra que analicemos, para los valores $J_{ext} = \{-0,02, -0,2, -0,4\}$, el máximo de $\langle M \rangle$ se obtiene en $\theta = \theta_c$, mientras que para valores $J_{ext} = \{-0,6, -0,8, -1,0\}$, el máximo se obtiene a altas temperaturas. Comparando ahora ambas muestras, se observa que el Fe_{Hex} posee una mayor θ_c y un valor máximo de $\langle M \rangle$ mayor (pico de la curva) en comparación al Fe_3Sn para todo J_{ext} a considerar, además que los valores a los que tiende a altas temperaturas, también lo son.

Por otro lado, vemos que $\chi \rightarrow 0$ cuando $\theta \rightarrow 0$; debido a que no hay magnetización neta a estas temperaturas y los términos $\langle M^2 \rangle$ y $\langle M \rangle^2$ tienden a cero. Por otra parte, se ob-

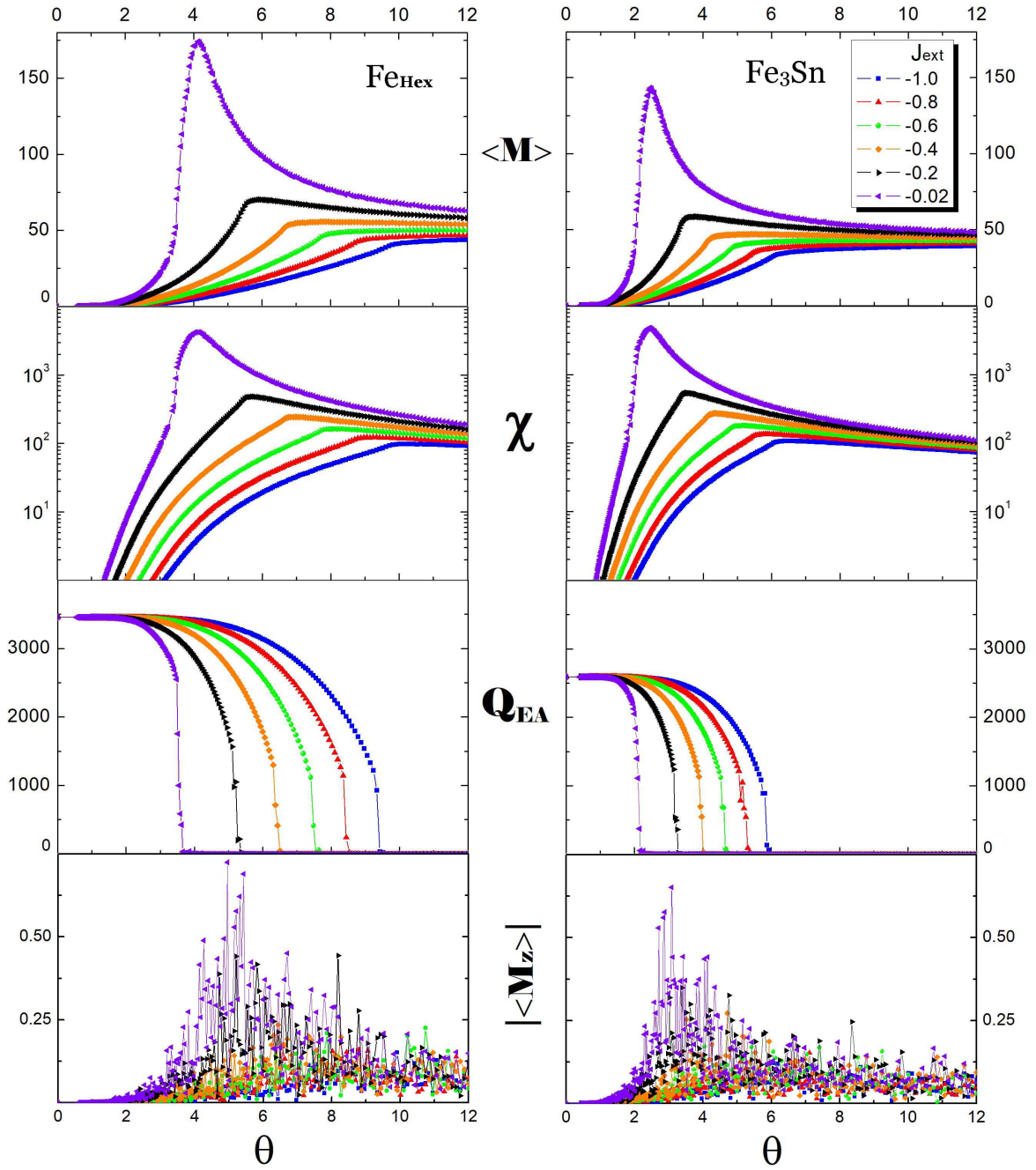


Figura 6-5.: Comportamiento magnético del FeHex (izquierda) y Fe_3Sn (derecha) en función de la temperatura adimensional θ para $J_{ext} < 0$.

(a) Magnetización media, (b) Susceptibilidad, (c) Factor de Edward-Anderson, (d) Valor absoluto de la media de la magnetización en la componente z .

serva una caída en la susceptibilidad a partir de $\theta > \theta_c$, de tal forma que $\chi \rightarrow 0$ a altas temperaturas; ya que $\langle M \rangle$ habrá alcanzado un valor constante y por tanto, no habría fluctuaciones en ella. Como podemos ver, a altas y bajas temperaturas ambas muestras son más susceptibles a ser magnetizadas cuando la magnitud de J_{ext} es pequeña. Adicionalmente, podemos observar que a medida que aumenta el valor absoluto de J_{ext} , la temperatura crítica de las muestras aumenta debido a que se necesita mayor temperatura para que el acoplamiento entre planos (mediante la energía de intercambio) se vea opacada por los términos entrópicos. Por otro lado, si comparamos los máximos obtenidos de χ para los caso $J_{ext} > 0$ y $J_{ext} < 0$ (figuras 6-3.b y 6-5.b respectivamente), notamos que los valores máximos de χ en el primer caso son al rededor de tres ordenes de magnitud mayores en comparación al segundo caso. Esto sucede por la disposición de orientar los espines en dirección paralela.

Como puede observarse de las figuras 6-3.c y 6-5.c, Q_{EA} tiene un comportamiento similar para los casos $J_{ext} > 0$ y $J_{ext} < 0$ debido a que en ambos casos los espines tienden a orientarse en direcciones preferenciales; por ejemplo, a bajas temperaturas, los espines del primer sistema tienden a orientarse paralelamente, mientras que los del segundo sistema tienden a orientarse antiparalelamente, mostrándose una correlación temporal. Por otra parte, el comportamiento de $|\langle M_z \rangle|$ es bastante fluctuante y con valores tendientes a cero, tal como se ve en la figura 6-5.d. Estas fluctuaciones se deben a que cada espin, aunque tiene una dirección preferencial (antiparalela), es susceptible a cambiar su orientación debido a la interacción con sus primeros vecinos. A bajas temperaturas, estas fluctuaciones se anulan completamente, mostrándonos que el sistema alcanza la estabilidad y que la dirección preferencial de cada espin no se verá afectada por los demás, pero a altas temperaturas aún se mantienen leves perturbaciones debido a que se alcanza un valor constante en $\langle M \rangle$.

Para las propiedades termodinámicas energéticas como $\langle E \rangle$ y C_p (ver figuras 6-6.a y 6-6.b), su comportamiento es el mismo que en el caso $J_{ext} > 0$, tal como se muestra en las figuras 6-4.a y 6-4.b respectivamente, para ambas muestras; ya que si $J_{ext} < 0$, el acople de espines atómicos extraplanares será antiferromagnético y los términos $\sigma_i \sigma_j = -1$ de la segunda sumatoria en la ec. (2-6), siendo finalmente positivo el segundo término de esta ecuación. Este fenómeno se puede vislumbrar como una simetría entre los sistemas ferro y antiferromagnéticos.

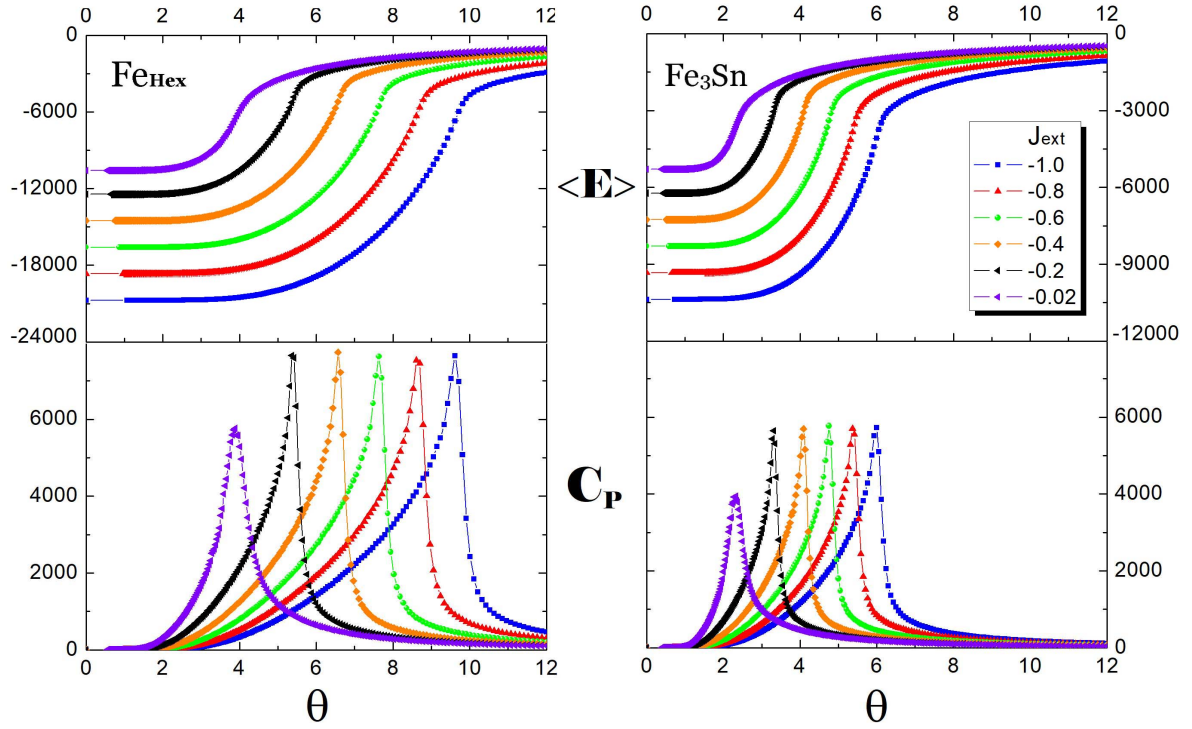


Figura 6-6.: Comportamiento energético del Fe_{Hex} (izquierda) y Fe_3Sn (derecha) en función de la temperatura adimensional θ para $J_{ext} < 0$.
(a) Energía interna media, (b) Capacidad calorífica.

6.3.3. Temperaturas críticas θ_c en función de J_{ext} para el Fe_3Sn y el Fe_{Hex}

En esta sección se discutirá cualitativamente sobre el cambio de la temperatura crítica θ_c como función de la energía de intercambio extraplano J_{ext} con $J_{int} = 1,0$ constante, partiendo de conocer los máximos en la susceptibilidad magnética χ y la capacidad calorífica C_p , los cuales representan cambios de fase debido a fluctuaciones en la magnetización y energía interna respectivamente. Las figuras 6-7.a y 6-7.b nos muestran el comportamiento de $\theta_c(\chi)$ y $\theta_c(C_p)$ en función de J_{ext} para el Fe_{Hex} y el Fe_3Sn . Vemos de las figuras que las temperaturas críticas son mayores para el Fe_{Hex} para todo J_{ext} (tal como se encontró en las secciones anteriores), indicándonos que éste necesita una temperatura más alta (mayor energía térmica) para hacer la transición de fase de ferro a paramagnético, en comparación con el Fe_3Sn . Adicionalmente, la tasa de cambio de θ_c (en valor absoluto) también es mayor para el Fe_{Hex} . Esto sucede por que el número de espines atómicos en la muestra Fe_{Hex} que están acoplados paralelamente (a temperatura $\theta = \theta_c$ y con J_{ext} fijo) es mayor que en la muestra Fe_3Sn , tal como se esperaba, ya que la concentración de átomos magnéticos en el Fe_{Hex} es mayor.

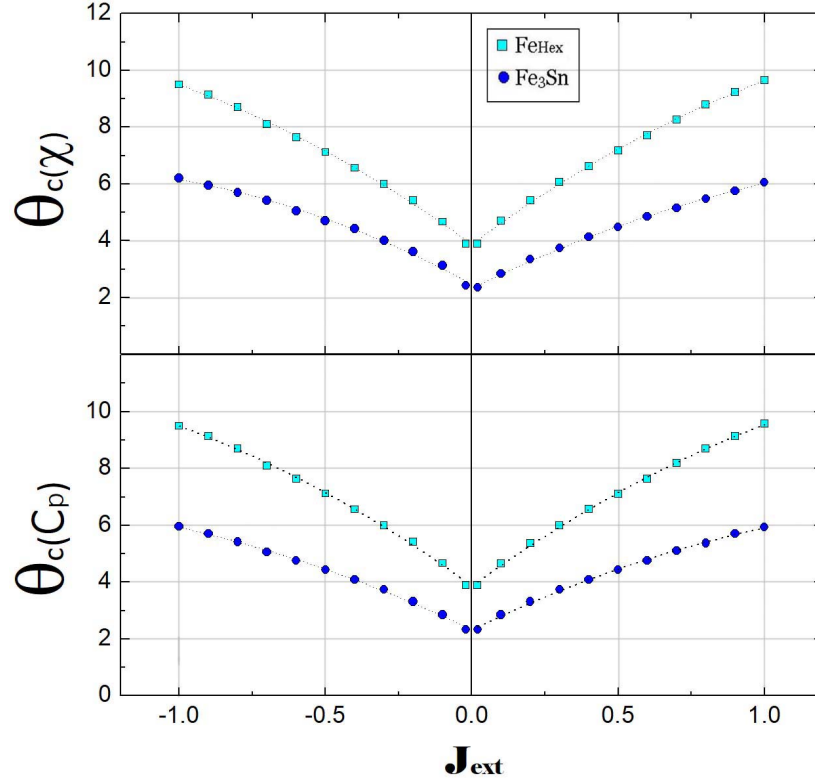


Figura 6-7.: Temperatura crítica en función de J_{ext} para el Fe_{Hex} y el Fe_3Sn .
(a) A partir de χ_m , (b) A partir de C_p .

6.3.4. Energía fundamental media $\langle \varepsilon_0 \rangle$ en función de J_{ext} para el Fe_{Hex} y Fe_3Sn

La energía de intercambio extraplanar produce acoplamiento entre los espines desapareados de átomos extraplanares para que adopten una orientación paralela cuando $J_{ext} > 0$ ó antiparalela cuando $J_{ext} < 0$. Así, para una región macroscópica, habrá una energía interna neta producto de la suma entre todas las interacciones. La energía fundamental media por átomo magnético $\langle \varepsilon_0 \rangle$ (a temperatura $\theta = 0$) para un sistema de N_{mag} átomos magnéticos está dada por la ec. (2-21). En el caso del Fe_{Hex} , donde todos los átomos en la muestra son de Fe, $N_{mag} = 2L^3 = 3456$; mientras que para el Fe_3Sn se tienen 2592. Las expresiones que resultan para ambas muestras con $J_{int} = 1$ fijo, son:

$$\text{Fe}_{Hex} : \quad \langle \varepsilon_0 \rangle = -3(1 + |J_{ext}|) \quad (6-2)$$

$$\text{Fe}_3\text{Sn} : \quad \langle \varepsilon_0 \rangle = -2(1 + |J_{ext}|) \quad (6-3)$$

Podemos observar que la relación de $\langle \varepsilon_0 \rangle$ para ambas muestras es de $3/2$, lo que nos indica que la tasa de cambio de $\langle \varepsilon_0 \rangle$ en función de J_{ext} es mayor (en valor absoluto)

para el Fe_{Hex} . Este comportamiento se da debido a que en el Fe_3Sn , 8 de los 12 primeros vecinos (para cualquier átomo de Fe) son de Fe. La figura 6-8 muestra el comportamiento de $\langle \varepsilon_0 \rangle$ en función de J_{ext} para ambas muestras, donde los puntos son obtenidos de los resultados en la simulación (usando el método MonteCarlo) y las líneas; tanto las de trazos como las continuas, corresponden a las representaciones de las funciones mostradas en las ec. (6-2) y (6-3) respectivamente, que fueron calculadas teóricamente.

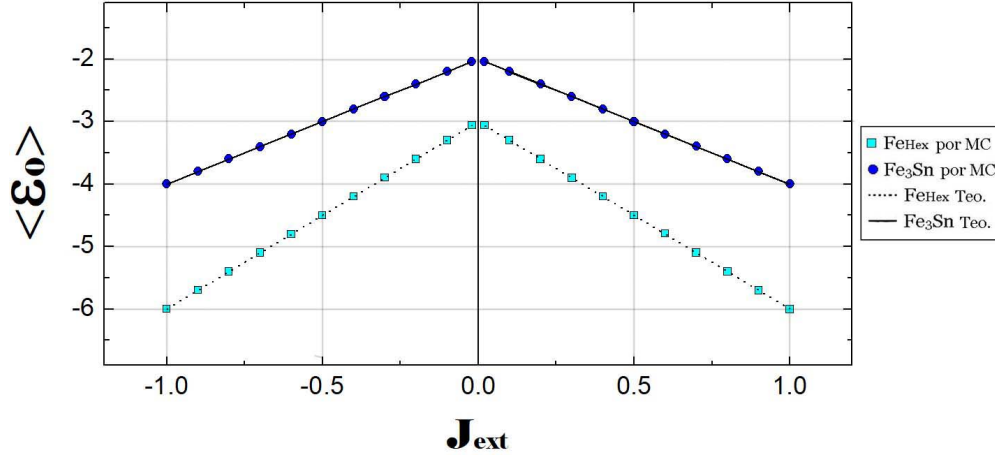


Figura 6-8.: Energía fundamental media por átomo magnético en función de J_{ext} para el Fe_{Hex} y Fe_3Sn .

Podemos notar que los resultados de $\langle \varepsilon_0 \rangle$ obtenidos en la simulación se ajustan relativamente bien con las funciones lineales teóricas. Por otro lado, los valores de $\langle \varepsilon_0 \rangle$ son mayores (en valor absoluto) para el Fe_{Hex} que para el Fe_3Sn para cada valor de J_{ext} debido a que posee mayor número de enlaces Fe-Fe. Para estas muestras que tienen estructura hexagonal D_{019} , la energía interna mínima obtenible por átomo de Fe es -6 para el Fe_{Hex} y -4 para el Fe_3Sn , cuando $|J_{ext}| = 1$, mientras que los valores máximos obtenibles son -3 y -2 respectivamente, cuando $|J_{ext}| = 0$, cuyos valores son calculados a partir de las ecuaciones teóricas (ya que en este trabajo no se evaluó $J_{ext} = 0$).

6.3.5. Propiedades termodinámicas del Fe_3Sn para distintos valores de probabilidad de migración P_m con J_{ext} fijo

Al final de la sección 6.1, se explicó que la probabilidad de migración P_m indica la probabilidad con la que un átomo en particular puede cambiar su posición con otro de la red escogido aleatoriamente, según el método MonteCarlo empleado en el código utilizado. Este efecto de migración o intercambio de posiciones entre átomos genera desorden en la red, causando cambios en el comportamiento de las propiedades magnéticas y termodinámicas de la muestra. Se midió dichas propiedades al Fe_3Sn en función de la

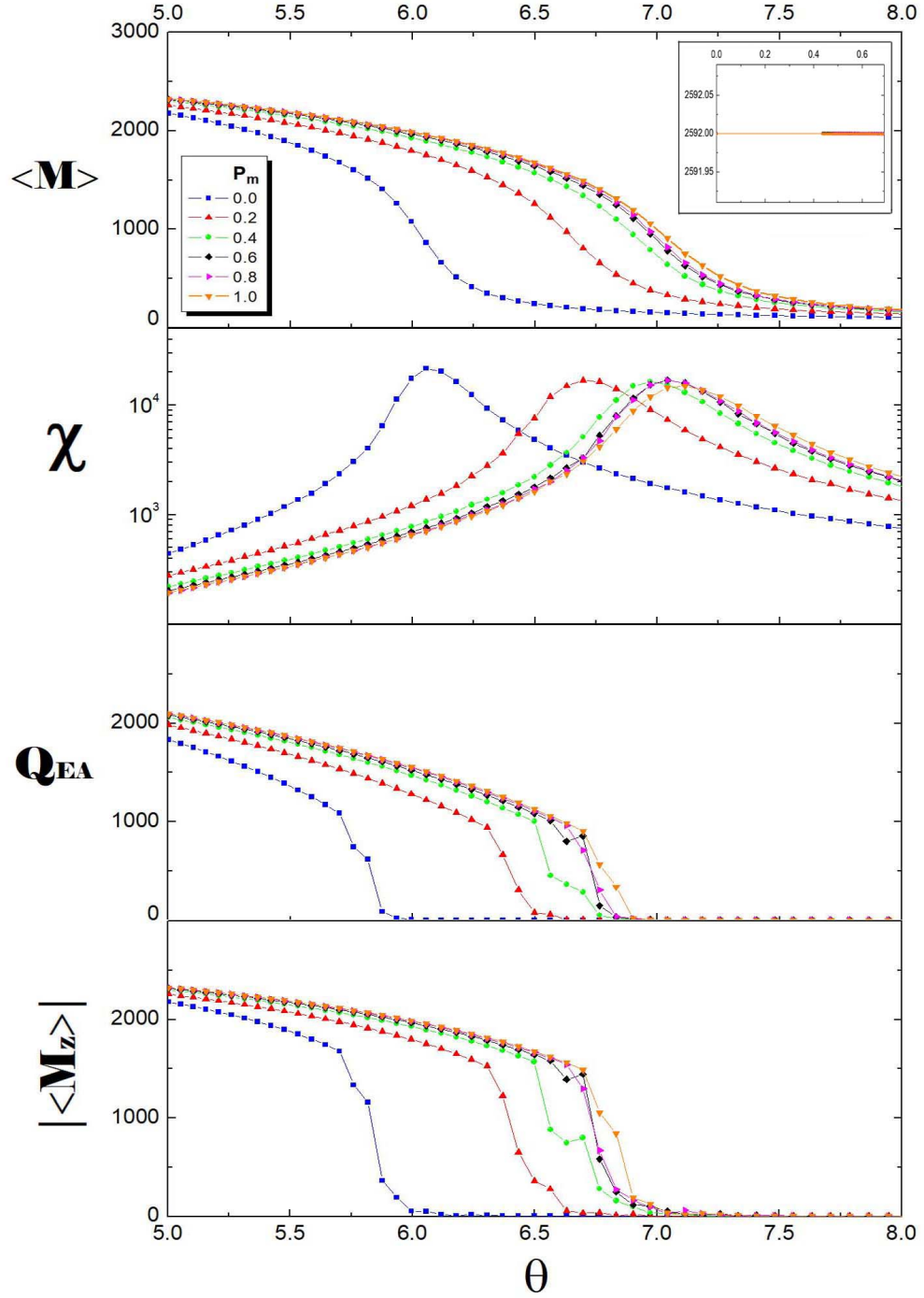


Figura 6-9.: Comportamiento magnético del Fe_3Sn en función de la temperatura adimensional θ para algunos valores de P_m con $J_{\text{ext}} = J_{\text{int}} = 1$ constantes. (a) Magnetización media, (b) Susceptibilidad, (c) Factor de Edward-Anderson, (d) Valor absoluto de la media de la magnetización en la componente z .

probabilidad de migración P_m con valores desde 0 hasta 1.0 en pasos de 0.05, además del valor 0.01 para conocer el efecto de una mínima migración; con $J_{int} = J_{ext} = 1,0$, para un total de 22 valores de P_m . No se realizó este proceso al Fe_{Hex} por que el cambio de posiciones de los átomos no causa cambios en las propiedades; ya que todos son átomos de Fe . La figura 6-9 muestra el comportamiento de $\langle M \rangle$, χ , Q_{EA} y $|\langle M_z \rangle|$ en función de θ para algunos valores de P_m .

Se observa de la figura 6-9.a que el efecto de P_m sobre $\langle M \rangle$ es cambiar su temperatura crítica θ_c de tal forma que ésta aumenta cuando lo hace P_m , manteniéndose igual su $\langle M_S \rangle$, ya que el desorden en el sistema no cambia la cantidad de átomos magnéticos en la muestra. Este comportamiento se nota también en χ , Q_{EA} y $|\langle M_z \rangle|$ en sus respectivas figuras. Por otro lado, un efecto adicional sobre χ es modificar levemente su valor máximo (vease el pico de las curvas en la figura 6-9.b), además de aumentar el ancho de la curva a media altura Γ cuando J_{ext} aumenta. Como se discutió antes, Q_{EA} y $|\langle M_z \rangle|$ nos ayudan a identificar los cambios de fase a partir de cambios abruptos en su comportamiento.

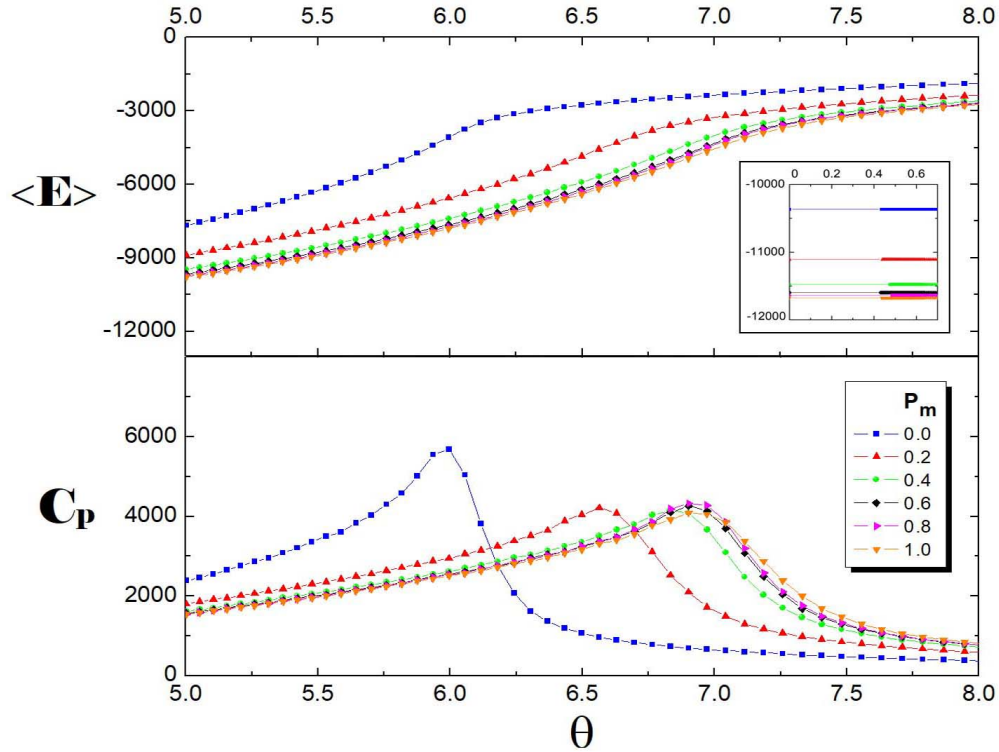


Figura 6-10.: Comportamiento energético del Fe_3Sn en función de θ para algunos valores P_m con $J_{int} = J_{ext} = 1$. (a) Energía interna media, (b) Capacidad calorífica.

En la figura 6-10.a y 6-10.b se muestra el comportamiento de las propiedades termodinámicas energéticas $\langle E \rangle$ y C_p respectivamente, en función de θ , con los mismos valores de P_m usados en el análisis de las propiedades magnéticas. Vemos de la figura 6-10.a que al aumentar P_m , aumenta el valor absoluto de $\langle E_0 \rangle$, indicándonos que en estado ferromagnético, al alcanzarse la saturación, el sistema puede almacenar más energía (en comparación a la muestra en estado ordenado). Se encontró además que al desordenar la muestra, muchos de los átomos de Fe (magnéticos) cambian sus lugares con los de Sn (diluidores), haciendo que aumente el número de enlaces Fe-Fe (tanto intra como extraplanares); sabiendo que los que determinan el comportamiento de $\langle E \rangle$ son el número de enlaces Fe-Fe, entonces es de esperarse que $\langle E_0 \rangle$ aumente cuando lo hace P_m . Por otro lado, se puede observar de la figura 6-10.b que los valores máximos de C_p disminuyen y los anchos de línea a media altura Γ aumentan cuando P_m aumenta. Por tanto, el calor necesario para promover la transición de fase de estado ferromagnético a paramagnético (área bajo la curva) es proporcional a la P_m debido al aumento del número de enlaces entre espines de átomos magnéticos.

La figura 6-11 muestra el comportamiento de $\langle \varepsilon_0 \rangle$ en función de P_m . Como se observa, existe un comportamiento exponencial decreciente. La función de mejor ajuste es:

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \langle \varepsilon_0 \rangle_{(P_m=0)} + A \left(1 - e^{-\left(\frac{P_m}{\tau}\right)} \right) \quad (6-4)$$

donde $\langle \varepsilon_0 \rangle_{(P_m=0)} = -4,00 \pm 0,01$, $A = -0,52 \pm 0,01$ y $\tau = 0,31 \pm 0,01$. Esta función de ajuste coincide en los extremos cuando la muestra está en perfecto orden ($P_m = 0$) y en máximo desorden ($P_m = 1$). Se obtuvo además una correlación de $R^2 = 0,99857$. Vemos que, a medida que aumenta P_m , $\langle \varepsilon_0 \rangle$ disminuye exponencialmente, obteniéndose un máximo de $-4,00$ para $P_m = 0$ y un mínimo de $-4,5$ para $P_m = 1,0$.

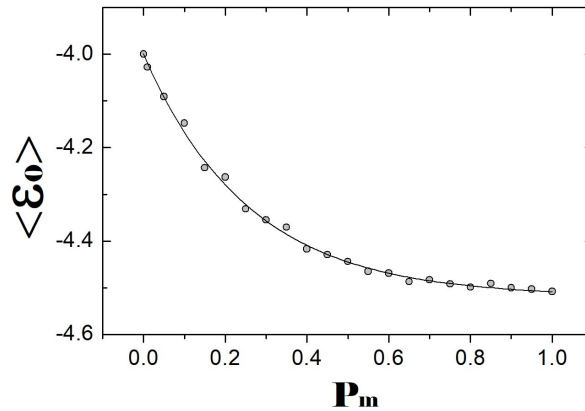


Figura 6-11.: Energía fundamental media por átomo magnético en función de la probabilidad de migración P_m para el Fe_3Sn .

Como se mencionó anteriormente, la disminución de $\langle \varepsilon_0 \rangle$ (o aumento de su valor absoluto) al desordenar la muestra se presenta por que aumenta la probabilidad de que todo átomo de Fe tenga más vecinos magnéticos, de tal forma que el número de enlaces Fe-Fe aumenta.

6.3.6. Temperatura crítica θ_c para el Fe_3Sn en función de P_m

Como se vió en la sección anterior, a medida que P_m aumenta, θ_c también lo hace. Cabe recordar que las mediciones para este caso se hicieron con $J_{ext} = J_{int} = 1,0$ constantes. La figura 6-12 muestra la relación existente entre $\theta_c(\chi)$ y $\theta_c(C_p)$ con P_m , considerando estos dos parámetros como los respresentativos para el análisis de cambio de fase a partir de fluctuaciones en la magnetización y energía, respectivamente, donde se tomó el valor de θ en sus puntos máximos.

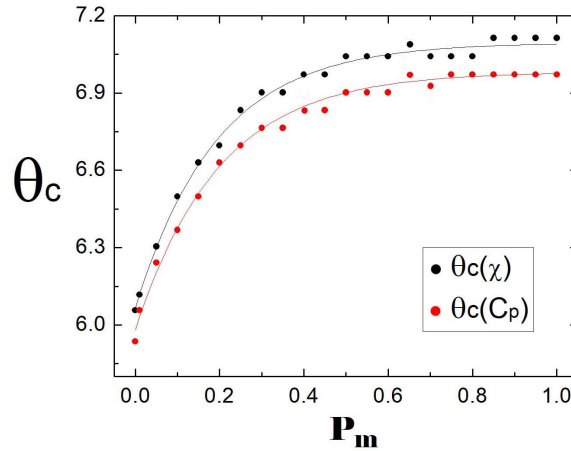


Figura 6-12.: Temperatura crítica θ_c en función de P_m para el Fe_3Sn analizada mediante la susceptibilidad magnética (χ) y la capacidad calorífica (C_p) con $J_{ext} = J_{int} = 1,0$ fijos.

Como se observa en esta figura, para cada valor de P_m , $\theta_c(\chi) > \theta_c(C_p)$, mostrándonos que las intensas fluctuaciones se presentan primero en la magnetización que en la energía interna. Podemos observar que para pequeños valores de P_m , la tasa de cambio en θ_c es grande, indicándonos que al realizarse algunas permutaciones atómicas en la muestra, los átomos de Fe tienden a intercambiar sus posiciones con los de Sn, aumentandose así rápidamente la energía interna del sistema. Pero cuando P_m se acerca a 1, θ_c se estabiliza debido a que en estas circunstancias el número de enlaces Fe-Fe en la muestra ha llegado a su máximo y por tanto no aumentaría más la energía interna.

7. Conclusiones

7.1. Parte experimental

- Se prepararon dos muestras magnéticas mezclando polvos de hierro y estaño con determinadas concentraciones y se les denominó 75/25 y 60/40, de las cuales se obtuvieron las fases Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 con porcentajes de pureza del 62.2 % y 78.1 %, respectivamente.
- A una temperatura de 805°C (a la cual se mantuvo el horno durante 48 horas), es más probable obtener la fase Fe_3Sn_2 que la fase Fe_3Sn cuando se mezcla alrededor de 70 at. % Fe con 30 at. % de Sn. Es por esto que la fase Fe_3Sn_2 se obtuvo en las dos muestras que se prepararon.
- Ambas muestras resultaron ser magnéticamente blandas. La muestra 75/25 presentó mayor M_S y M_R que la muestra 60/40, y presentó además menor H_C .
- Se encontró que la relación M_R/M_S tiene el mismo valor para ambas muestras posiblemente por que el tamaño de partícula y de cristalito eran los mismos para las fases Fe_3Sn y Fe_3Sn_2 en las muestras 75/25 y 60/40 respectivamente.

7.2. Simulación computacional

- Se construyó una muestra virtual con estructura hexagonal $D0_{19}$ para simular computacionalmente el comportamiento de las propiedades termodinámicas del Fe_3Sn , identificando además sus primeros vecinos.
- Se encontró que la magnetización de saturación media $\langle M_S \rangle$ depende exclusivamente del número de átomos magnéticos en la muestra.
- La energía fundamental media por átomo magnético $\langle \varepsilon_0 \rangle$ depende linealmente de la energía de intercambio entre átomos extraplanares J_{ext} y a su vez mantiene una relación exponencial con la probabilidad de migración P_m en la muestra.
- La temperatura crítica θ_c aumenta cuando $|J_{ext}|$ aumenta.

- De la misma manera, θ_c aumenta cuando P_m aumenta por que se necesitaría mayor temperatura para promover la transición de fase del estado ferromagnético al estado paramagnético.
- De ser posible producir una muestra experimental con estructura $D0_{19}$ con sólo átomos de hierro (como lo es el Fe_{Hex}), ésta presentaría mejores propiedades magnéticas y termodinámicas que el Fe_3Sn por que poseería una mayor cantidad de átomos magnéticos.

Perspectivas

Con el objetivo de obtener mejores propiedades magnéticas en las muestras experimentales y un mayor porcentaje de pureza de las fases, se podría realizar los siguientes procedimientos:

1. Tamizar previamente los polvos precursores con el mismo tamiz para que tengan el mismo tamaño de partícula y así se logre una mezcla más homogénea.
2. Someter cada muestra a una temperatura distinta (donde las fases a generarse sean estables) y con mayor tiempo de exposición.
3. Estudiar la incidencia del tamaño de las partículas en sus propiedades magnéticas.

En cuanto a las perspectivas que se tienen en la simulación computacional, se podría implementar los siguientes procedimientos para ampliar y complementar este trabajo.

1. Plantear una función para la distribución de probabilidades de vecindarios como función de la probabilidad de migración.
2. Simular las propiedades termodinámicas de la muestra Fe_3Sn usando el modelo de Heisenberg (3-dim).
3. Simular las propiedades termodinámicas de la muestra Fe_3Sn_2 a partir de la reproducción de su estructura atómica.

A. Anexo: Cálculo de distancias interatómicas para el Fe_3Sn

La estructura de este sistema es hexagonal $D0_{19}$, cuyas aristas miden a y su eje mide c . Para un átomo de Fe de un plano en particular hay 6 primeros vecinos distanciados una cantidad a (primeros vecinos intraplanares); además de 3 arriba y 3 abajo (primeros vecinos extraplanares) para un total de 12. Estos vecinos extraplanares se encuentran a una altura $\pm c/2$ y a una distancia d , tal como se muestra en la figura A-1.

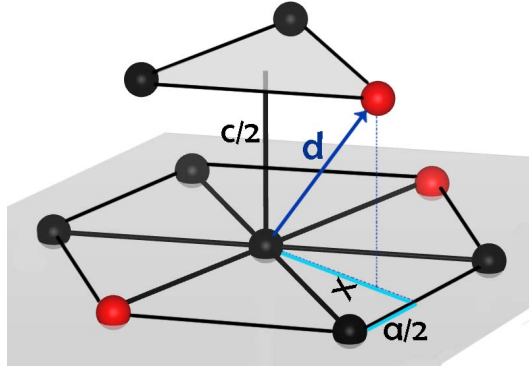


Figura A-1.: Esquema de la estructura hexagonal $D0_{19}$ para el cálculo de distancias interatómicas.

x es la distancia del átomo central a una de las aristas (tomado perpendicularmente) y su valor se obtiene usando el teorema de pitágoras:

$$x = \sqrt{(a)^2 - \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a \quad (\text{A-1})$$

La proyección de la posición de los átomos extraplanares coincide con el punto medio del segmento x , de tal manera que, usando nuevamente el teorema se obtiene una distancia:

$$d = \sqrt{\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{x}{2}\right)^2} = \left[\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{A-2})$$

Bibliografía

- [1] Gerrit L Verschuur. *Hidden attraction: the history and mystery of magnetism*. Oxford University Press on Demand, 1996.
- [2] HAM Snelders. Oersted's discovery of electromagnetism. *Romanticism and the Sciences*, pages 228–40, 1990.
- [3] Plascencia. China: desarrollo regional desigual y regionalismo económico en el siglo xxi. *Líder: revista labor interdisciplinaria de desarrollo regional*, (19):71–90, 2011.
- [4] Brian C Sales. Ferromagnetism of fe_3sn and alloys. *Scientific reports*, 4:7024, 2014.
- [5] Julia M Yeomans. *Statistical mechanics of phase transitions*. Clarendon Press, 1992.
- [6] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [7] Charles Kittel. *Introduction to solid state physics*. 1953.
- [8] Barry M McCoy and Tai Tsun Wu. *The two-dimensional Ising model*. Courier Corporation, 2014.
- [9] David Chandler. Introduction to modern statistical mechanics. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*, page 288, 1987.
- [10] Soshin Chikazumi and Chad D Graham. *Physics of Ferromagnetism 2e*, volume 94. Oxford University Press on Demand, 2009.
- [11] Frederick Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press, 2009.
- [12] N Metropolis. Monte carlo method. *From Cardinals to Chaos: Reflection on the Life and Legacy of Stanislaw Ulam*, page 125, 1989.

- [13] Joao Antonio Plascak. Tópicos especiales en mecánica estadística: Transiciones de fase, método montecarlo. 1997.
- [14] Georg Trumphy, Erik Both, C Djega-Mariadassou, and P Lecocq. Mössbauer-effect studies of iron-tin alloys. *Physical Review B*, 2(9):3477, 1970.
- [15] Hubertus Giefers and Malcolm Nicol. High pressure x-ray diffraction study of all fe-sn intermetallic compounds and one fe-sn solid solution. *Journal of alloys and compounds*, 422(1-2):132–144, 2006.
- [16] A. Germán Pérez. Difracción de rayos x y el método de rietveld. 2011.
- [17] Allen C Larson. General structure analysis system. 2004.
- [18] Leopold May. *An introduction to Mössbauer spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [19] Simon Foner. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 30(7):548–557, 1959.
- [20] Hisao Yamamoto. Mössbauer effect measurement of intermetallic compounds in iron-tin system: fe_5sn_3 and $fesn$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 21(6):1058–1062, 1966.
- [21] G Le Caër, B Malaman, and B Roques. Mossbauer effect study of fe_3sn_2 . *Journal of Physics F: Metal Physics*, 8(2):323, 1978.
- [22] C Djega-Mariadassou, P Lecocq, G Trumphy, J Träff, and P Østergaard. Mössbauer study on $fesn$ and fe_3sn . *Il Nuovo Cimento B (1965-1970)*, 46(1):35–45, 1966.
- [23] LH Bennett, CH Page, and LJ Swartzendruber. Comments on units in magnetism. *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards*, 83(1):9–12, 1978.
- [24] WR Aguirre-Contreras, Ligia E Zamora, G Pérez Alcázar, JA Plascak, and J Restrepo. Monte carlo study of the change of critical temperature in a diluted ising model due to configuration disorder. *Physics Letters A*, 360(3):411–414, 2007.