## Biblioteca Digital F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR FACULTAD DE CIEN<u>CIAS EXACTAS Y NATURALES UBA</u>

## Tesis de Posgrado

# Estudio de la cinética de oxidación del Sn en aleaciones Sn-M (M=Se, S), por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X

Duhalde, Stella

1992

#### Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

#### Cita tipo APA:

Duhalde, Stella. (1992). Estudio de la cinética de oxidación del Sn en aleaciones Sn-M (M=Se, S), por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\_2488\_Duhalde.pdf

#### Cita tipo Chicago:

Duhalde, Stella. "Estudio de la cinética de oxidación del Sn en aleaciones Sn-M (M=Se, S), por espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1992. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\_2488\_Duhalde.pdf

## **EXACTAS** Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA** Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

## UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Física.

"Estudio de la Cinética de Oxidación del Sn en aleaciones Sn-M (M = Se, S) por Espectroscopía Mössbauer y Difracción de Rayos X"

por Stella Duhalde

<u>Director de Tesis</u> :	Dr. Hugo Sirkin
Lugar de Trabajo:	Departamento de Física.
	Facultad de Ingeniería.
	Universidad de Buenos Aires.

Tesis para optar al título de Doctor en Ciencias Físicas

Mayo 1992

10315. 2488 472

a vos papá que en este momento te siento tan presente

a los que llenan mi corazón con tanto amor todos los días:

Juan, Fer, Marcelo y Mary

### Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar a mis padres que supieron entender lo importante que para mí significó la realización de esta Tesis, y especialmente a mis hijos que practicamente crecieron durante el mismo período.

A Hugo Sirkin que además de dirigir esta Tesis me brindó su amistad y el aliento inapreciable en los momentos en los que se duda en seguir adelante.

A Bibiana Arcondo a quien considero sin exagerar la mejor compañera de trabajo que una puede encontrar, por el profesionalismo, la calidez y el afecto que entrega.

A Manuel Iribarne, Silvia Balart y Fanny Diment del Grupo de Difusión de la CNEA por el apoyo recibido en infraestructura y las charlas de orientación indispensable para la culminación de este trabajo.

A Julio Papagia, sin duda el que mejor sabe trabajar el cuarzo en Buenos Aires, que dedicó un montón de tiempo y dedicación en la fabricación de las ampollas.

A Celia Saragovi, Felisa Labenski y Angel Carnero, actuales compañeros de trabajo en el Laboratorio Mössbauer de la CNEA, quienes me alentaron muchísimo a pesar de todo el trabajo pendiente que teníamos.

A todos mis compañeros de la División Física del Sólido, que me dieron su apoyo y las facilidades para la edición de esta Tesis.

A Miriam Dal Molín que me ayudó en la edición de la Tesis, trabajo no poco fácil utilizando un procesador como el latex.

Y finalmente a Marcelo, por su compañerismo, su comprensión y el amor que nos entrega a mí y a los nenes todos los días.

# Indice

- Introducción	1		
- Capítulo 1. Espectroscopía Mössbauer			
Introducción.	4		
1-1 Un poco de Historia.	4		
1-2 Principios.	6		
1-3 Metodología.	12		
1-3 Interacciones Hiperfinas.	16		
1-3-1 Corrimiento Isomérico.	18		
1-3-2 Desdoblamiento Cuadrupolar.	24		
1-3-3 Interaccion Dipolar Magnética.	28		
1-3-4 Interacciones hiperfinas combinadas.	32		
Referencias	<b>3</b> 5		

### - Capítulo 2. Sistema Sn-Se.

Introducción.	37
2-1 Diagrama de fases y estructura cristalina.	37
2-2 Preparación de los compuestos intermetálicos y de la aleación eutéctica.	41
2-3 Resultados experimentales obtenidos por E.M. y por D.R.X.	43
2-4 Cinética de oxidación.	49
2-4-1 Resultados de la Serie I.	49
2-4-2 Resultados de la Serie II.	55
2-4-3 Discusión de los Resultados.	57
Referencias.	59

- Capítulo 3. Sistema Sn-S.	
Introducción.	61
3-1 Diagrama de fases y estructura cristalina.	61
3-2 Resultados Experimentales.	65
3-2-1 Síntesis de los compuestos de base.	65
3-2-2 Resultados experimentales obtenidos por E.M. y D.R.X	66
3-3 Cinética de oxidación.	69
3-4 Discusión de Resultados	75
Referencias.	78

- Capítulo 4. Modelo de Difusión.	
Introducción.	79
4-1 El Proceso de Difusión.	79
4-1-1 Las ecuaciones de la difusión.	79
4-1-2 El coeficiente de difusión D.	82
4-2 Resultados Experimentales.	83
4-2-1 Descripción del método experimental.	83
4-2-2 Determinación experimental del coeficiente D.	85
4-3 Conclusiones.	90
Referencias.	90

### - Conclusiones Finales. 91

### - Apéndice

Aproximación por la función error para el SnSe <sub>2</sub> . Serie I.	<u>9</u> .4
Aproximación por la función error para el SnSe <sub>2</sub> . Serie II.	96
Aproximación por la función error para el SnSe2. Serie III.	<b>9</b> .8
Cálculo de la dependencia del coeficiente D con la temperatura.	10 <del>0</del>

### Introducción

La espectrocopía Moössbauer es una de las técnicas experimentales más efectivas para la investigación de propiedades microscópicas en sólidos. La presición en la determinación de energías la hace sumamente adecuada para determinar el estado de valencia y la simetría del sitio donde está ubicado el núcleo resonante. Además el estudio de la dependencia de los parámetros hiperfinos con la temperatura permite obtener información sobre las propiedades dinámicas de la red cristalina a la que pertenece. En particular si se utiliza el Fe como isótopo Mössbauer esta técnica es sumamente adecuada para estudiar el comportamiento magnético de la muestra.

Tiene la ventaja de que no necesita de un equipamiento complejo y caro comparado con la precisión en la información que provée, además de la amplitud del campo de su aplicación y la posibilidad de una transferencia tecnológica más o menos directa.

Esta Tesis está dedicada al estudio del mecanismo de oxidación del Sn cuando se encuentra en compuestos intermetálicos del tipo Sn-M, con M =Se, S también llamados calcogenidos. Algunos de los compuestos que forma

con estos elementos del grupo VI son compuestos laminares con propiedades ópticas y electrónicas anisotrópicas de gran interés tanto para la investigación básica como para su utilización tecnológica.

Al ser el Sn un isótopo Mössbauer, esta espectroscopía es básica para el estudio de las transformaciones estructurales y electrónicas que sufre el material durante un proceso de oxidación. Fundamentalmente en este trabajo se utilizaron la difracción de Rayos X y la espectroscopía Mössbauer como técnicas complementarias para el estudio de la cinética de oxidación.

En el primer capítulo se hace una compacta descripción de la técnica Mössbauer, de los parámetros hiperfinos que se obtienen, de la instrumentación necesaria y del tratamiento de los espectros.

El segundo capítulo está dedicado al estudio del sistema Sn-Se. En él se describen, a partir del diagrama de fases, las características estructurales de los compuestos que forma, el método de sintesis de dichos compuestos y su caracterización. Se muestran los resultados obtenidos para las muestras con diferentes tratamientos térmicos y se introduce el modelo propuesto para la interpretación del mecanismo de oxidación.

A partir de los resultados obtenidos en el sistema Sn-Se, se extendió el método de análisis al sistema Sn-S. El capítulo tres muestra los resultados obtenidos para este último sistema corroborando el modelo propuesto en el capítulo anterior. Este modelo propone la difusión del oxígeno por canales

formados entre planos de calcogenidos ligados por fuerzas de Van der Waals, cuando el compuesto es del tipo  $SnM_2$ , oxidando al átomo de Sn in situ sin la formación de una fase segregada de óxido de Sn.

En el capítulo cuatro se describe brevemente la teoría de difusión y el significado de los parámetros que se obtienen. Además se presenta un método para la determinación del coeficiente de difusión D del oxígeno y de la energía de activación a partir de mediciones Mössbauer. Se calculan estas magnitudes para la oxidación del Sn en el compuesto SnSe<sub>2</sub> cerrando la descripción fenomenológica dada en los capítulos dos y tres. Finalmente se dan las conclusiones generales obtenidas.

### Capítulo 1. Espectroscopía Mössbauer

### Introducción

En este capítulo se describirán brevemente los conceptos fundamentales en los cuales se basa la espectroscopía Mössbauer, la información que proveen los parámetros obtenidos y la disposición experimental del equipamiento requerido por esta técnica en una experiencia por transmisión.

### 1-1. Un poco de Historia

"Chance, skill and ingenuity are ingredients of great discoveries". Asi comienza el Dr. U.Gonser su charla en la Escuela sobre Aplicaciones de la Resonancia Gama Nuclear en Trieste en 1986 [1]. Tal vez la mejor manera de entender esta técnica es describiendo como R. Mössbauer llego a darse cuenta de que lo que estaba observando en sus experimentos con <sup>191</sup>Ir no era un error de funcionamiento de su contador gama sino un efecto real con una justificación teórica rigurosa. Esto le posibilitó, luego de tres años, ganar el Premio Nobel por este descubrimiento que además fue este primer publicación. Cuando en un átomo se produce una transición nuclear de energía  $E_0$  la energía de la radiación gama emitida  $E_{\gamma}$  no coincide con el valor  $E_0$  debido al retroceso del núcleo emisor. Por la ley de conservación de la energía tendremos que

$$E_0 = R + E_\gamma \tag{1}$$

(Fig. 1a) y por lo tanto si deseamos obtener una absorción resonante se deben ensanchar las lineas de emisión y absorción de modo tal que en la zona donde se superponen (Fig. 1b), la probabilidad de resonancia no sea nula. Este ensanchamiento se puede conseguir por ejemplo, aumentando la temperatura, lo cual compensa la pérdida de energía por el retroceso de los núcleos a través del efecto Doppler. Por lo tanto, R. Mössbauer en su trabajo de Tesis esperaba encontrar que la absorción resonante aumentara con la temperatura. Sin embargo, observó un aumento en la absorción al disminuir la temperatura. A través de un cuidadoso análisis dedujo los principios de este efecto.



Fig.1 : Relación entre las Energías involucradas en un proceso de emisión.

El descubrimiento de R. Mössbauer fundamentalmente consistió en darse cuenta que existía una probabilidad no nula de eventos sin retroceso en los procesos de emisión y absorción gama.

#### 1-2. Principios

Cuando no existe pérdida de energía en una transición desde un estado excitado al fundamental el rayo gama tiene toda la energía de la transición nuclear, y si en su camino se encuentra con un isótopo que posee la misma transición nuclear habrá una cierta probabilidad de que la excitación se produzca.

Si no hay intercambio de energía con el medio durante la transición, la línea será extremadamente angosta. Utilizando el principio de incerteza de Heisenberg el ancho de la linea, o sea la dispersión en energía, para un nivel excitado de vida media  $\tau$  será

$$\Delta E = \Gamma = \frac{h}{\tau} \tag{2}$$

La vida media del estado excitado de los isotopos Mössbauer disponibles varía desde  $10^{-11}$  segundos (<sup>187</sup>Re) hasta un minuto (<sup>109</sup>Ag),por lo cual el ancho de linea natural cubre un rango desde  $10^{-4}$  hasta  $10^{-17}$  eV. El cociente entre el ancho natural de la línea y la energía de la radiación gama ( $\Gamma/E_0 = 3.10^{-13}$ ) nos da una idea de la precisión del método.

La distribución en energía de un proceso de transición nuclear sin retroceso esta gobernada por la relación de Breit-Wigner [2], siendo la forma de la linea una Lorentziana cuya sección eficaz total esta dada por

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\Gamma^2}{\Gamma^2 + 4(E - E_0)^4} \tag{3}$$

siendo

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_g + 1} \frac{1}{\alpha_t + 1}$$
(4)

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del foton gama,  $I_e \in I_g$  son los espines nucleares del estado excitado y del fundamental y  $\alpha_t$  es el coeficiente de conversión interna.

La probabilidad de que se produzca el efecto Mössbauer depende de que en el proceso de emisión o absorción se creen o aniquilen fonones. La fracción de eventos sin retroceso donde no hay intercambio de energía con el medio esta dado por

$$f = exp[- \langle x^2 \rangle_{\gamma} / \lambda^2] = exp[- \langle x^2 \rangle_{\gamma} E_{\gamma}^2 / (\hbar c)^2]$$
(5)

donde  $\langle x^2 \rangle_{\gamma}$  es la amplitud de vibración cuadrática media del núcleo resonante en la dirección del vector de onda del fotón y  $\lambda$ , es su longitud de onda [3,4].

Si utilizamos el modelo de Debye para un sólido, se puede deducir una expresión muy útil de la fracción f de eventos sin retroceso en función de la

temperatura del mismo [5]. En ese caso se obtiene

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

Si tomamos el límite para temperaturas mucho menores o mucho mayores que la temperatura de Debye ( $\theta_D$ ) se obtienen expresiones que simplifican su análisis.

Si  $T \ll \theta_D$  $f_{D(BT)}(T) = exp\left\{\frac{-R}{K_B\theta_D}\left[\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\theta_D^2}T^2\right]\right\}$ (7)

y si  $T > \theta_D/2$ 

$$f_{D(AT)}(T) = exp\left\{-\frac{6R}{K_B\theta_D}\frac{T}{\theta_D}\right\}$$
(8)

Se puede observar a partir de estas últimas relaciones que la fracción f aumenta si disminuimos la energía de los fotones gama y la temperatura del sólido. Por otro lado, si consideramos un material con una temperatura de Debye grande, o sea una red con uniones fuertes, también aumenta la probabilidad de procesos de absorción y emisión sin retroceso. Estos parámetros junto con la vida media del nivel excitado (o sea el ancho de línea) limitan el número de isótopos en los cuales el efecto Mössbauer puede ser observado(Fig.2).

IA																			Ā	Ш
Η	ΠΑ												I	DA	IVA	V		⊿ <u></u>	ΆH	le
Li	Be													3	С	N	0	)   F	. I	le
Na	Mq	ΠB	₽B	¥B	VIB		вг	VI	I	ſ	IE	3 1	B	AL	Si	Ρ	S	S C	. [	١r
ka	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mr	F	ı Ca		Vi	Ci	J Z	n (	àa	6a	As	S	e B	rk	r
RЬ	Sr	Y	Zr	Nb	Mc	F	: Ri	J R	hF	પ્ર	Ag	3 (	4 ]	n	Śn	Sł	Ta	: I	X	R
<u>Cs</u>	Bə	La	Hf	Ta	W	Re	2 05	3 Ir	۰P	¥	Aı	) H	9	ΓL	РЬ	Bi	P	o A		<u>}n</u>
Fr	Ra	Ac										-	5	1		-			1	1
للمشيلة	L:		' (	e	<u>r  </u>	Nd	Pm	Sm	Ľυ	6	d	10	신	<u>,   }</u>	10   [	<u>'</u> ר'	Im	IP	ω	
			Г	h	2a	U	Np	Pu	Am	C	m	Bk	Cf	E	s F	m	Md	No	Lω	)

Fig. 2 : Isótopos Mössbauer

El análisis de la dependencia de la fracción f, también llamado factor de Lamb-Mössbauer, con los parámetros antes mencionados permite obtener información sobre los modos de vibración del atomo resonante y su dependencia con la temperatura, presión, dirección, tipo de red cristalina y anisotropía de la misma.

La forma e intensidad de la línea en un espectro Mössbauer depende de propiedades nucleares (sección eficaz para la absorción gama, energía de la radiación, espín del estado fundamental y del excitado, coeficiente de conversión interna), características de la fuente elegida (fracción  $f_s$ , ancho del nivel excitado  $\Gamma_s$ ) y del absorbente ( $f_a$  y  $\Gamma_a$ ). Margulies and Ehrman [9]

obtuvieron resultados útiles en el tratamiento matemático de este problema suponiendo que la fuente y el absorbente tenían el mismo ancho de linea  $(\Gamma = \Gamma_s = \Gamma_a)$ 

$$T(\epsilon) = e^{-\mu_{a}t_{a}} \{ (1 - f_{s}) \int_{0}^{\infty} \rho(x) e^{-\mu_{s}x} dx$$

$$+ \frac{f_{s}\Gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} exp[-f_{a}n_{a}a_{a}\sigma_{a}t_{a} \frac{(\Gamma/2)^{2}}{(E - E_{\gamma})^{2} + (\Gamma/2)^{2}}]$$

$$X \int_{0}^{\infty} \frac{\rho(x)}{(E - E_{\gamma} + \epsilon)^{2} + (\Gamma/2)^{2}}$$

$$X \quad exp[-(f_{s}n_{s}a_{s}\sigma_{o} \frac{(\Gamma/2)^{2}}{(E - E_{\gamma} + \epsilon)^{2} + (\Gamma/2)^{2}} + \mu_{s})x] \quad dx \quad dE$$
(9)

donde  $\epsilon$  es la diferencia entre el valor del máximo de la distribución de la fuente y el valor del máximo de la distribución del absorbente,  $n_s$  y  $n_a$  son los números de átomos del elemento Mössbauer por cm<sup>3</sup> en la fuente y absorbente,  $a_s$  y  $a_a$  son las abundancias relativas del isótopo resonante,  $\mu_s$  y  $\mu_a$  son los coeficientes de absorción másicos evaluados para la energia  $E_{\Gamma}$ ,  $t_a$ el espesor del absorbente, x es la distancia a la que se encuentra el átomo que esta emitiendo desde la superficie de la fuente y  $\rho$  (x) es la distribución de los isótopos que estan emitiendo a lo largo de la dirección perpendicular a la superficie de la fuente. El primer término de la ecuación (9) es la transmisión de la radiación no resonante y el segundo término tiene en cuenta la absorción resonante en el absorbente. Margulies et al.[9], resolvieron esta ecuación para ciertos casos simplificados. Utilizando la aproximación de

absorbente delgado ( $t_a$  tendiendeo a cero), obtienen

$$I(\epsilon) = \frac{\Gamma_r}{2\pi} x \frac{1}{(\epsilon - E_{\gamma})^2}$$
(10)

En esta aproximación la forma de la línea transmitida es otra lorentziana cuyo ancho  $\Gamma_r$  es la suma de los anchos de las lineas de emisión y absorción ( $\Gamma_r = 2 \Gamma$ ).

La condición de normalización es

$$\int_{o}^{\infty} I(\epsilon) d\epsilon = 1 \tag{11}$$

Si consideramos que tenemos un absorbente donde el isótopo esta distribuido uniformemente y que el espesor de la fuente cumple con la condición  $t_a \ll 1$  se obtiene la siguiente expresión para el ancho de la línea observada en función del espesor del absorbente

$$\Gamma_{abs} = 2\Gamma_0 [1 + 0.1306t_a + 0.00365t_a^2 - \dots]$$
(12)

El área e intensidad de la linea en estas mismas condiciones esta dado por

$$I(v=0) = f_f(1 - exp(-t_a/2)J_0(\frac{1}{2}it_a)]$$
(13)

$$A(t_a) = \frac{\pi}{2} f_f \Gamma_0 t_a exp(-t_a/2) [J_0(\frac{1}{2}it_a) + J_1(\frac{1}{2}it_a)]$$
(14)

 $J_0$ ,  $J_1$ , son las funciones de Bessel de 1<sup>a</sup> y 2<sup>a</sup> especie respectivamente.

Si  $t_a \ll 1$  la expresión para el área se puede escribir como

$$A(t_a) \quad \alpha \quad f_f t_a = f_f n_a f_a \tag{15}$$

Estas expresiones permiten determinar experimentalmente algunos de estos valores. En absorbentes donde el isótopo Mössbauer tiene diferentes configuraciones o se encuentra en distintas fases, si se grafican las áreas del espectro que corresponde a cada uno de los entornos del isótopo, en función de la temperatura se pueden conocer los valores relativos de los valores de la fracción f para cada configuración o fase.

#### 1-3. Metodología

#### Disposición experimental

Para producir el efecto Mössbauer se necesita variar levemente la energía de la radiación gama de tal forma que se cumpla la condición de absorción resonante  $\delta E_{\Gamma} = E_{\Gamma} v/c$ , donde v es la velocidad relativa entre fuente y absorbente. Contrariamente a lo requerido en los experimentos de fluorescencia nuclear, donde se necesitan grandes velocidades Doppler para compensar las perdidas de energía por retroceso, con una velocidad relativa pequeña entre fuente y absorbente se obtiene la condición de absorción resonante sin retroceso.

En la mayoría de los casos se imprime movimiento a la fuente a través de un dispositivo electromecánico controlado y ajustado electrónicamente. La máxima velocidad relativa que permite el estudio de los parametros Mössbauer es del orden de 10mm/s, que corresponde a una variación en energías del orden de  $4.6 \times 10^{-7}$ eV. El ancho natural  $\Gamma$  de la línea de 23.88Kev del <sup>119</sup>Sn es de  $0.28 \times 10^{-7}$ eV, lo que equivale en velocidades a 0.6mm/s. Este debe ser el límite de precisión en que se ajusta la velocidad del dispositivo para evitar ensanchamiento de las líneas por efectos electromecánicos. En nuestro caso la fuente se mueve ciclicamente entre una velocidad máxima y una mínima, con aceleración constante.

Para detectar la radiación gama se puede utilizar contadores de centelleo, contadores proporcionales, detectores de estado sólido, etc.. En nuestro laboratorio contamos con un contador proporcional gaseoso. Los pulsos producidos por el contador pasan por un preamplificador ubicado muy cerca del contador y luego son amplificados. Posteriormente son analizados por un analizador de canal único que selecciona los pulsos provenientes de la radiación gama de 14.4 Kev, en caso de utilizar una fuente de Fe, o de la radiación gama de 23.88 Kev del Sn. Externamente se determina el ancho de la ventana de acuerdo al experimento que se está por realizar. Los pulsos así seleccionados son almacenados en un analizador multicanal, donde cada canal corresponde a una velocidad relativa específica. Esto se logra haciendo una calibración cuidadosa utilizando datos obtenidos de una experiencia con un material cuyos parámetros son bien conocidos. En general se utiliza el espectro del Fe  $\alpha$  a temperatura ambiente.

En la Figura 3 se puede observar un esquema típico para un experimento Mössbauer por transmisión



Fig.3 : Representación esquemática de un espectrometro Mössbauer en un experimento por transmisión.

Existe excelente bibliografía sobre la instrumentación utilizada por esta técnica y los nuevos desarrollos que constantemente aparecen publicados [6,7,8].

#### Fuentes y Absorbentes

Dado que el efecto Mössbauer es un efecto de absorción resonante, la información que se obtiene a partir de un experimento refleja las propiedades de emisores o fuentes y absorbentes. En la mayoría de los casos el material que se desea investigar se lo utiliza como absorbente, por lo cual la fuente debe cumplir con especiales condiciones para ser usada en estas experiencias. Por ejemplo, se prefieren isótopos que tengan un solo modo de decaimiento y simultáneamente un estado excitado muy poblado. En general se utilizan matrices metálicas en las cuales el predecesor o el isótopo excitado es difundido o implantado. Las ventajas de utilizar estas matrices metálicas es que se pueden elegir redes cúbicas (fcc o bcc) no magnéticas, con una alta simetría de coordinación donde el espectro de emisión consiste en una sola línea suficientemente angosta. Además las redes metálicas tienen un factor de Lamb-Mössbauer relativamente alto, y los procesos de relajación son extremadamente rápidos comparados con el valor de la vida media de los estados excitados. Por otro lado se puede conseguir una distribución uniforme de los isótopos en la red a traves de tratamientos térmicos y la influencia de los defectos creados por la implantación o por efecto de la radiación se entiende mucho más que en los aisladores o semiconductores.

La preparación de absorbentes adecuados para su estudio por esta técnica es de fundametal importancia para la obtención de datos que permitan un análisis cualitativo y cuantitativo de sus propiedades. Por lo antes mencionado en otro item la aproximación de absorbente delgado permite utilizar relaciones matemáticas sencillas donde se pueden reemplazar valores de parámetros determinados experimentalmente. Long et al [10] explican un método para calcular la cantidad de material necesario para optimizar la calidad del espectro en función de los coeficientes másicos de absorción de cada uno de los elementos presentes en la muestra que se desea estudiar,

$$t = \frac{2}{\sum_{i} f_{i} \mu_{e,i}} \tag{16}$$

en el caso de que todos los elementos sean livianos, y

$$t = \frac{1}{\sum_{i} f_{i} \mu_{e,i}} \tag{17}$$

si elementos presentes estan pesados, lo cual implica una fuerte componente de flujo no resonante y radiación de fondo que dificultan el tratamiento posterior de los datos.

### 1-3. Interacciones Hiperfinas

La importancia de esta técnica reside fundamentalmente en la resolución con que se pueden medir las interacciones hiperfinas debido a que como ya fue mencionado la relación entre el ancho de la línea producto de algun tipo de interacción y la energía de la radiación proveniente de la desexcitación es del orden de  $10^{-13}$ .

Normalmente el entorno electromagnético de un núcleo esta determinado, por lo menos parcialmente, por los electrones del mismo átomo, por lo tanto los efectos del entorno electromagnético son considerados efectos hiperfinos. Podemos separar en tres tipos los principales mecanismos de acoplamiento hiperfinos que consisten en la interacción del momento nuclear con el campo electromagnético creado por las cargas que lo rodean:

- a) Interacción monopolar eléctrica (Corrimiento Isomérico).
- b) Interacción cuadrupolar eléctrica (Desdoblamiento Cuadrupolar).
- c) Interacción dipolar magnética (Desdoblamiento Magnético).

Si consideramos la interacción electrostática entre una distribución de carga nuclear  $\rho_N(\mathbf{r})$  y un potencial  $V(\mathbf{r})$  creado por las cargas elctrónicas que la rodean, la energía de la interacción estará expresada por

$$U = \int \rho_N(r) V(r) d^3 r \tag{18}$$

Desarrollando en serie en torno del orígen, se obtiene

$$U = V(0) \int \rho_N d^3r + \vec{\nabla} V(0) \int \vec{r} \rho_n(\vec{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial_{xi} \partial_{xy}} \int x_i x_j \rho_N(\vec{r}) d^3r + \dots$$
(19)

El primer término no contiene ninguna información sobre las interacciones hiperfinas ya que es independiente del estado energético nuclear. El segundo término, que es la interacción entre el momento dipolar nuclear y el campo Coulombiano, es cero porque el núcleo no tiene momento dipolar. El tercer término se puede reescribir como suma de dos contribuciones

$$U_{3} = \frac{1}{6} \nabla^{2} V(0) \int r^{2} \rho_{N}(\vec{r}) d^{3}r$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{i,j}\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j}\int (x_i x_j - \frac{r^2}{3}\delta_{ij})\rho_N(\vec{r})d^3r \qquad (20)$$

La primer contribución es la interacción monopolar nuclear con el campo Coulombiano y la segunda corresponde a la interacción cuadrupolar electrostática.

#### 1-3-1. Corrimiento Isomérico

Si en la ecuación (20) reemplazamos  $\nabla^2 V(0) = 4\pi \rho_{el}(0)$  el primer término resulta

$$H_{IS} = \frac{2\pi}{3} \rho_{el}(0) \int r^2 \rho_N(\vec{r}) d^3 r$$
  
=  $\frac{2\pi}{3} Z e^2 \rho_{el}(0) < r^2 >_N$  (21)

siendo  $\rho_{el}(0)$  la densidad de carga electrónica dentro del volúmen nuclear y  $< r^2 >_N$  el radio cuadrático medio de la distribución de carga nuclear.

Debido a que el volúmen nuclear es diferente para el estado fundamental que para el estado excitado, los niveles nucleares son modificados en cantidades también diferentes. Además la energía de la transición también está modificada por la densidad de electrones en el núcleo. Por lo tanto el efecto neto de esta interacción es el cambio en la energía de la radiación gama emitida debido a corrimientos desiguales en los niveles nucleares. Como efectos similares ocurren en el absorbente la diferencia neta de energía entre las transiciones ocurridas en la fuente y el absorbente estará dada por

$$\Delta_{IS} = \frac{2\pi}{3} Z e^2 [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_0] [\rho_A(0) - \rho_f(0)]$$
(22)

En esta expresión, llamada Corrimiento Isomérico o Corrimiento Químico (I.S), se puede ver que si consideramos al núcleo como una carga puntual, entonces  $\langle r^2 \rangle$  será cero y por lo tanto este corrimiento no será observado. Por otro lado, también será cero si  $\rho_A(0)$  y  $\rho_f(0)$ , o sea si el núcleo emisor y el que absorbe se encuentran en entornos químicos idénticos. Este corrimiento en unidades de velocidad se expresa como

$$\delta_{IS} = \Delta_{IS} \frac{c}{E_{\gamma}} \tag{23}$$



Figura 4:Espectro Mössbauer en presencia de interaccion electrostatica monopolar.

La Figura 4 muestra la modificación en los niveles nucleares y un espectro Mōssbauer tipo en presencia de esta interacción solamente.

El I.S. provee información sobre la distribución de electrones en los distintos orbitales de la fuente y absorbente, o sea sobre la naturaleza de las uniones químicas involucradas. Los electrones s (l=0) son los únicos que tienen probabilidad distinta de cero en el origen. Sin embargo los otros electrones influyen indirectamente en el valor del I.S. a través del tipo de ligadura, que se establece a efectos de recubrimiento, etc.

Para realizar interpretaciones cuantitativas de los valores medidos del I.S. se necesita conocer con bastante exactitud el valor de  $\Delta R/R$  asociado con la transición Mössbauer. El valor calculado por Lees and Flinn para el <sup>119</sup>Sn es 1.18 x 10<sup>-4</sup> [11] que concuerda perfectamente con el que reporta Ruby et al [12]. Para este mismo isótopo Lee et al [11] obtienen una relación sorprendentemente general entre el I.S., relativo al estaniato de bario a temperatura ambiente, y el número efectivo de electrones s y p:

$$IS = -0.38 + 3.01n_{s} - 0.20n_{s}^{2} - 0.17n_{s}n_{p}$$
<sup>(24)</sup>

Las líneas continuas de la Figura 5 representan los valores del I.S calculados a partir de la ecuación anterior para diferentes numeros de electrones 5s y 5p. Las lineas de puntos representan los valores del I.S. predichos para el ión de Sn  $(n_s + n_p = 2)$ , para el Sn neutro  $(n_s + n_p = 4)$  y para el  $Sn^{IV}$  $(n_p = 3n_s)$ . Los resultados medidos para una gran variedad de compuestos de Sn concuerdan muy bien con estas predicciones.



Figura 5:Corrimiento Isomérico en función del número de electrones 5s y 5p.O

Se puede observar que el efecto de los electrones 5p es bastante pequeña, por lo cual en general se asume que la contribución de los electrones 5d es despreciable.

Otro resultado útil obtenido por Gordy [13] para los compuestos donde el Sn actúa con valencia IV, relaciona el I.S. con la electronegatividad

$$\delta_{I.S.} = 1.92 - 0.795 \Delta \chi_P - 0.1775 (\Delta \chi_P)^2 \tag{25}$$

donde se utilizó el valor 1.9 como la electronegatividad del  $\operatorname{Sn}^{IV}$  (Pauling).

El acuerdo entre los valores obtenidos experimentalmente y las predicciones realizadas utilizando la expresión anterior se pueden observar en la Figura 6.



Figura 6: I.S. en función del valor promedio de la electronegatividad de Pauling de los átomos ligados al  $Sn^{IV}$ .

Distintas relaciones han sido establecidas entre el I.S. y propiedades que dependen de la estructura electrónica. Una descripción mas completa puede encontrarse en [14]. La dependencia del I.S. con parámetros como temperatura y presión también permite obtener información útil. Al variar la temperatura se produce un cambio en los valores medidos debido a tres diferentes efectos: Corrimiento Doppler de Segundo Orden (SDS), cambio en el volúmen por átomo debido a la expansión térmica y cambio en la población de los niveles excitados.

El SDS [15], puede ser estimado a partir de la relación

$$SDS(T) = (3kT/2Mc)[1 + \frac{1}{20}(\Theta/T)^2]$$
 (26)

Para un material con una temperatura de Debye baja, o sea donde la corrección cuántica para baja T puede ser despreciada, el cambio debido a este efecto entre los valores del I.S. medidos a temperatura ambiente y a temperatura de Nitrógeno líquido es de 0.076 mm/s. El efecto debido al cambio de volúmen debido a expansión térmica es similar al efecto debido a un cambio en la presión. Este efecto suele ser bastante chico. Si el volúmen por atomo disminuye, esto no conduce necesariamente a un aumento en la densidad de electrones en el núcleo, ya que se puede producir un cambio en el caracter de la ligadura de tipo s a tipo p. Desde casi el descubrimiento del E.M. se estudio la dependencia del I.S. con la presión y los resultados al principio condujeron a contradicciones con respecto al signo del cambio del radio nuclear  $\Delta$  R/R. Al reducir la distancia interatómica se favorecen los estados tipo 5P con respecto a los 5S y ésto redunda en una disminución neta de la densidad de carga en el núcleo. El caso del  $Mg_2$ Sn es particularmente interesante. A medida que se aumenta la presión el I.S. se torna mas negativo, lo cual indica que la densidad de carga en el núcleo se incrementa. Pero alrededor de los 70 kbar el efecto invierte el signo, lo cual indica una transición al estado metálico [16].

#### 1-3-2. Desdoblamiento Cuadrupolar

Si tomamos el segundo término de la ecuación (20) vemos que podemos reescribirlo como el producto

$$H_Q = -\frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} (\nabla E)_{ij},$$
 (27)

donde

$$Q_{ij} = \int_{\tau_n} \rho_n(\vec{r}_n) (3x_{ni}x_{nj} - \delta_{ij}r_n^2) d\tau_n$$
(28)

у

$$(\nabla E)_{ij} = -\int_{\tau_e} \rho_e(\vec{r}_e) \frac{\partial}{\partial x_{ei}} \frac{\partial}{\partial x_{ej}} (\frac{1}{r_e}) d\tau_e$$
  
$$= -\int_{\tau_e} \frac{\rho_e(\vec{r}_e)}{r_e^5} (3x_{ei}x_{ej} - \delta_{ij}r_e^2) d\tau_e \qquad (29)$$

Los tensores de segundo rango  $Q y \bigtriangledown E$  son simétricos y de traza nula. Las ecuaciones anteriores muestran que  $\bigtriangledown E$  es el tensor "gradiente de campo eléctrico" en el núcleo (EFG) y Q definido en (28) es el tensor "momento cuadrupolar nuclear". Utilizando el teorema de Wigner-Eckart  $Q_{ij}$  puede ser escrito en términos del espin nuclear  $\vec{I}$ . Si ademas reemplazamos el EFG en el orígen por  $V_{ij} = - (\nabla E)_{ij}$ , el Hamiltoniano correspondiente a la interacción cuadrupolar electrostática resulta

$$H_Q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i,j} V_{ij} \langle \frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \vec{I}^2 \delta_{ij} \rangle_N$$
(30)

donde eQ es el momento cuadrupolar e I el espín nuclear. Si definimos un sistema de ejes principales en los cuales  $V_{ij} = 0$  para  $x_i \neq x_j$  la expresión (30) se transforma en

$$H_{Q} = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i} V_{ii} \langle 3\hat{I}_{x_{i}}^{2} - \hat{I}^{2} \rangle$$

$$= \frac{e_{2}qQ}{6I(2I-1)} [3I_{z}^{2} - I^{2} + \frac{\eta}{2}(I_{+}^{2} + I_{-}^{2})]$$
(31)

donde V<sub>zz</sub> = eq,  $I_{+/-} = I_x + /-iI_y$ , y  $\eta$ , el parámetro de asimetría, está dado por

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \tag{32}$$

con  $|V_{zz}| \gg |V_{yy}| \gg |V_{xx}|$ , lo cual implica  $0 \ll \eta \ll 1$ . Por lo tanto si la distribución de carga tiene simetría axial alrededor del eje  $z, \eta$  será cero. Más aún, si se tiene una distribución de cargas con simetría cúbica, todas las componentes del gradiente de campo serán iguales a cero y no habrá desdoblamiento en el espectro Mössbauer de absorción.

El momento cuadrupolar nuclear esta relacionado con el momento cuadrupo-

lar intrínseco  $Q_0$ , por la relación

$$Q = \frac{I(2I-1)}{(I+1)(2I+3)}Q_0$$
(33)

 $Q_0$  mide la desviación de la distribución de carga nuclear de la simetría esférica. De la ecuación anterior se observa que Q = 0, para  $I \ll \frac{1}{2}$  independientemente del valor de  $Q_0$ . Es por eso que para el nivel fundamental del núcleo de <sup>119</sup>Sn, Q=0.



Fig. 7 : a) Desdoblamiento del nivel 3/2 del <sup>57</sup>Fe en presencia de interacción cuadrupolar electrostática. b) Espectro Mössbauer correspondiente a la situación descripta en a.

Debido a que el EFG es un tensor de traza nula, la interacción cuadrupolar remueve la degeneración del nivel nuclear sin cambiar la energía del centroide de la distribución de niveles.

La Figura 7 muestra un espectro típico cuando existe este tipo de interacción y la estructura nuclear que le da orígen.

Se puede decir que al EFG contribuyen tres términos,  $q_{ii}^{red}$ ,  $q_{ii}^{el}$  y  $q_{ii}^{cond.}$ . La primera contribución proviene de la asimetría en la distribución de las cargas de la red suponiéndolas cargas puntuales distribuídas en las proximidades del núcleo resonante ( $q^{red}$ ).

La segunda contribución proviene de la asimetría de la distribución de carga de los propios electrones del átomo  $(q^{el})$ . Este término es el más importante por la dependencia en  $\langle r^{-3} \rangle$ , salvo cuando el ión tiene una simetría intrínseca alta, por ejemplo  $Fe^{3+}(d^5)$  en estado S. Los orbitales del carozo, inicialmente simétricos, se distorsionan debido a ese gradiente de campo externo, siendo la distorsión proporcional a él. Para tener en cuenta este efecto, se introduce un factor de antiapantallamiento  $(\gamma_{\infty})$  en la contribución de la red y un factor de apantallamiento R en la contribución de los electrones de valencia.

En las redes metálicas las funciones de onda de los electrones de conducción sufren oscilaciones cuando están en la proximidad de los núcleos y ésto produce un gradiente de campo eléctrico en el núcleo. La magnitud de este efecto depende de la fracción de caracter p o d de la función de onda. Esta contribución depende en algunos sistemas fuertemente de la temperatura.

La expresión de  $q_{ii}$  queda

$$q_{ii} = (1 - \gamma_{\infty})q_{ii}^{red} + (1 - R)q_{ii}^{el} + (1 - \gamma)q_{ii}^{cond.}$$
(34)

Si  $\eta = 0$  la matriz del Hamiltoniano cuadrupolar es diagonal y sus autovalores se pueden escribir

$$E_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} (3m_I^2 - I(I+1))$$
(35)

Se puede observar a partir de la ecuación anterior que cada nivel nuclear se desdobla en niveles doblemente degenerados  $(\pm m_I)$ .

Cuando el tensor EFG no es axial, o sea  $\eta \neq 0$ , la matriz de interacción contiene elementos no diagonales. Sólo en el caso de I=3/2, e I=2, esta matriz se puede diagonalizar analíticamente. Para I=3/2 los autovalores son

$$E_{Q_{V_2}} = \pm \frac{e^2 q_{zz} Q_{3/2}}{4} (1 + \eta^2/3)^{1/2}$$
(36)

### 1-3-3. Interacción Dipolar Magnética

Cuando un nucleo con espín distinto de cero interactúa con un campo magnético  $\vec{H}$ , la degeneración de los niveles se remueve totalmente debido al efecto Zeeman nuclear, dado por

$$H_m = -g_n \beta_n \vec{I}. \vec{H}_{ef} \tag{37}$$

donde  $\beta_n$  es el magnetón nuclear de Bohr,  $\mu$  es el momento magnético nuclear, g es el factor giromagnético del núcleo de espín I y  $\vec{H}_{ef}$  el campo efectivo en el sitio del núcleo.

Los autovalores serán:

$$E_m = -(\mu H m_I)/I = -g\beta_N H m_I \tag{38}$$

donde  $m_I$  es el número cuántico magnético que representa las componentes según z de I ( $M_I = I \dots - I$ ). El nivel se desdobla en 2I + 1 subniveles igualmente espaciados y no degenerados y las transiciones son las permitidas por las reglas de selección  $\Delta_m = 0 \pm 1$ .

Las intensidades relativas de las líneas de un espectro hiperfino esta dado por el producto de tres factores: la probabilidad de ocurrencia del efecto Mössbauer, de la cual ya hablamos antes, la probabilidad de que ocurra la transición nuclear entre los subniveles involucrados y la dependencia angular entre la dirección en la cual se emite la radiación con respecto a los ejes principales del cristal.

La probabilidad de transición entre 2 niveles de espín nuclear  $I_1$  e  $I_2$  y subestados de  $I_z$ ,  $m_1$  y  $m_2$  respectivamente, es proporcional al cuadrado del coeficiente de Clebsch-Gordon apropiado

Intensidad 
$$\propto < I_2, m_2, I, m/I_1, m_1 >^2$$
 (39)

donde I es el espín nuclear, m el número cuántico magnético,  $I_1$  el estado
fundamental,  $I_2$  el estado excitado e I el campo de radiación que acopla I con  $I_2$  tal que

$$|I_1 - I_2| \le I \le |I_2 + I_2|$$

$$|m_1 - m_2| \le m \le |m_1 + m_2|$$
(40)

La dependencia angular de la intensidad de las lineas es de fundamental importancia si se trabaja con monocristales ya que se obtiene información sobre la orientación del campo hiperfino con respecto a los ejes cristalinos principales. Las expresiones matemáticas que se utilizan dependen del tipo de transición considerada y la evaluación se realiza a través del tensor intensidad. Existe bastante literatura, especialmente para el caso particular de transiciones dipolares [8].

La Figura 8 muestra el desdoblamiento de los niveles y el espectro Mössbauer resultante para el caso particular del <sup>57</sup>Fe. Seis son las transiciones permitidas entre el estado excitado y el fundamental. Si numeramos las lineas resonantes como 1,2,3... de izquierda a derecha, y utilizando la aproximación de absorbente delgado, sus intensidades relativas serán:

$$I_{1}: I_{2}: I_{3}: I_{4}: I_{5}: I_{6} = \frac{3}{2}(1 + \cos^{2}\theta): (2\sin^{2}\theta: \frac{1}{2}(1 + \cos^{2}\theta): (41)$$
$$2\sin_{2}\theta: \frac{3}{2}(1 + \cos^{2}\theta).$$

En esta ecuación  $\theta$  es el ángulo entre la dirección del rayo gama y el campo magnético en el núcleo. Si se tiene una muestra policristalina y se

promedia el ángulo  $\theta$  entre todas las direcciones posibles se obtiene  $I_1 : I_2 : I_3 = 3 : 2 : 1$ . Efectos de textura o de anisotropía en la fracción f (Efecto Goldanskii-Karyagin) modifican esta relación de intensidades. Tambien es posible reducir y hasta anular la intensidad de las líneas del medio alineando el campo magnético con la dirección de la radiación gama. En la práctica se deben hacer correcciones a esta relación de intensidades fundamentalmente debidas al espesor finito de los absorbentes[9].



Fig. 8 : Transiciones entre niveles de energía del <sup>57</sup>Fe por efecto de la interacción magnética.

## 1-3-4. Interacciones hiperfinas combinadas

Cuando tenemos simultáneamente los tres tipos de interacciones hiperfinas presentes, el Hamiltoniano general se escribe

$$H_{ef} = \delta_0 + \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3\hat{I}_3^2 - I(II+1) + \eta (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right] -g_I \beta_N H \left[ \hat{I}_z \cos\theta + (\hat{I}_x \cos\varphi + \hat{I}_y \sin\varphi) \sin\theta \right]$$
(42)

donde  $\theta$ ,  $\varphi$  son los ángulos de Euler que definen la orientación del campo magné- tico H en el sistema de ejes principales del tensor del EFG.

Cuando la interacción cuadrupolar es pequeña comparada con la magnética, se la puede tratar como una perturbación y en este caso los autovalores serán

$$E_{I,z} = -\beta_N g_I H m_I + \frac{e^2 q_{zz} Q}{8I(I-1)} \left[ 3m_I^2 - I(I+1) \right] \left[ 3\cos^2\theta - 1 + \eta \sin^2\theta \cos 2\varphi \right] (43)$$

Si  $\eta = 0$  y el ángulo entre el eje principal de la interacción cuadrupolar (V<sub>zz</sub>) y el eje magnético es  $\beta$ , los autovalores de la ecuación (43) serán

$$E = -\beta_N g_I H m_I + (-1)^{|m_I| + 1/2} \frac{e^2 q_{zz} Q}{8} (3\cos^2 \beta - 1)$$
(44)

La Figura 9a ilustra esta interacción combinada donde la interacción cuadrupolar se considera como una perturbación frente a la interacción magnética. Como la interacción cuadrupolar afecta en la misma forma los estados  $|+m_I > \text{como los } |-m_I > \text{la magnitud del campo magnético efectivo se}$ puede obtener experimentalmente midiendo la separación en energía de las líneas 1 y 6 sin tener conocimiento del valor del desdoblamiento cuadrupolar.

Por el contrario si la interacción magnética es una perturbación de la interacción cuadrupolar se puede obtener información sobre el signo del EFG. Si  $\theta = 0$ , el nivel excitado se desdobla en dos y el fundamental en cuatro estados puros  $|I_z >$ . Y por lo tanto el espectro resultante es el que se observa en la figura 9b.



Figura 9 : Espectros Mössbauer típicos en presencia de las tres interacciones descriptas en el texto. a) la interacciones magnética es mucho mayor que la cuadrupolar. b) la interacción cuadrupolar es mucho mayor que la magnética.

La Tabla 1 muestra un esquema resumido de los niveles nucleares, las transiciones, el tipo de espectro que se observa y los parámetros físicos que

lo determinan.



## Referencias

[1] Proceedings of the School on Applications of the Nuclear Gamma Resonance Spectroscopy, Trieste, 1986, World Scientific, ed. N. Eissa and G. Denardo.

[2] H.Kappler, A.Trautwein, A.Mayer, and H.Vogel, Nuclear Instr. Methods, 53 (1967) 157.

[3] F.Frauenfelder, The Mössbauer Effect, W.A.Benjamin Inc., New York, 1962.

[4] V.I.Goldanskii and R.Herber (Eds.), Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, Academic, New York, 1968.

[5] R.Nussbaum, Mössbauer Effect Methodology, vol.2, Plenum, New York, (1966)3.

[6] N.N.Greenwood, T.C.Gibb "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall, 1971 London.

[7] J.M.Friedt, J.Danon "Modern Physics in Chemistry Vol II, Cap.2, ed.E.Fluck, V.I.Goldanskii. Academic Press 1979.

[8] J.K.Srivastava, S.C.Bhargava, P.K.Iyengar y B.H.Thosar "Advances in Mössbauer Spectroscopy, editada por los mismos, Elsevier Scientific Publishing Company, 1, 1983.

[9] S.Margulies and J.Ehrman, Nuclear Instr. Methods, 12(1961) 131.

[10] G.J.Long, T.E.Cranshaw, G.Longworth. Mössbauer Effect Review Data

- Index (ed. J.Stevens) 6, 42 (1983).
- [11] J.Lees, P.Flinn, J.Chem.Phys., 48(1968)882.
- [12] S.Ruby, G.Kalvius, G.Beard, R.Snyder, Phys.Rew., 159(1967)239.
- [13] W.Gordy, Disc. Faraday Soc., 19(1955)14.
- [14] G.Shenoy and F.Wagner, Mössbauer Isomer Shift, (1978) Elsevier North-Holland, Netherlands.
- [15] A.Maradudin, P.Flinn, S.Ruby, Phys.Rew., 126(1962)9.
- [16] H.Moller, Z.Phys., 212(1968)107.

# Capítulo 2. Sistema Sn-Se

### Introducción

En este capítulo describiremos este sistema comenzando por el diagrama de fases, los compuestos intermetálicos que forma y las propiedades estructurales y electrónicas de los mismos. Luego se presentarán los resultados obtenidos por difracción de RX y por espectroscopía Mössbauer en muestras de diferentes composiciones (SnSe, SnSe<sub>2</sub>, Sn-Se eutéctico y Sn puro) con y sin tratamientos térmicos.

En la discusión de los resultados se introducirán los conceptos fundamentales en los que se basa el modelo que proponemos para explicar el mecanismo responsable de la oxidación del Sn en este sistema.

## 1. Diagrama de fases y estructuras cristalinas

Como se puede observar en la Figura 1 este sistema del grupo II-VI presenta la formación de dos compuestos intermetálicos, el SnSe y el  $SnSe_2$  y un eutéctico formado por estos dos compuestos [1].



Fig.1: Diagrama de equilibrio del sistema Sn-Se

El compuesto SnSe cristaliza en una estructura tetragonal a la cual se le ha asignado como grupo espacial más probable el  $D_{2h}^{16}$  [2]. En esta estructura tipo ClNa distorsionada, todos los átomos de Sn están en sitios equivalentes rodeados por seis átomos de Se y cada Se rodeado a su vez por seis átomos de Sn (Fig. 2). En la Tabla 1 se encuentran sintetizados los parámetros cristalinos más relevantes reportados.



Fig.2: Estructura cristalina del SnSe.

El semiconductor  $\text{SnSe}_2$  es isomorfo con el compuesto  $\text{CdI}_2$   $(\text{C}_{3v}^3)$  [3]. Esencialmente esta estructura puede ser descripta por planos de átomos calcogenidos en una red hexagonal compacta (HCP) intercalados por planos de átomos metálicos (Sn) en una red hexagonal simple. En la dirección del eje c la secuencia es Se.Se.Sn.Se.Se.Sn., etc.. Las ligaduras Sn-Se en los planos

39

paralelos al plano *ab* de la celda unitaria son covalentes y mucho más fuertes que las ligaduras Se-Se entre planos adyacentes de calcogenidos. Estas ligaduras débiles del tipo van der Waals producen planos de clivaje en la dirección (001), por lo cual este compuesto presenta una fuerte anisotropía en sus propiedades ópticas y eléctricas [4]. En la Figura 3 se puede observar que ésta es una estructura bastante abierta, sobre todo teniendo en cuenta que la distancia entre planos consecutivos de Se es el doble que la distancia entre planos de Se y Sn. Los parámetros de esta estructura están sintetizados en la Tabla 1.



Fig.3: Estructura cristalina del SnSe<sub>2</sub>.

Tabla 1 : Parámetros cristalinos

Compuesto	Composición	a	Ь	с	Prototipo
	(%at. Se)	(nm)	(nm)	(nm)	
SnSe SnSe <sub>2</sub>	50 66.67	0.44 <b>3</b> 6 0.3811	0.4162	1.149 0.6137	GeS CdI₂

## 2. Preparación de los compuestos intermetálicos y de la aleación eutéctica

Los compuestos SnSe y SnSe<sub>2</sub> y la composición eutéctica fueron preparados mezclando las cantidades estequiométricas correspondientes en cada caso de los elementos Sn y Se extra puros (5N) y colocándolos en ampollas de cuarzo de 13mm de diámetro. Dentro de las mismas se colocaron tubos de cuarzo sellados en la base de 10mm de diámetro para disminuir todo lo posible el volumen libre y evitar que la composición se corra por condensación de material en las paredes (Fig.4).



Fig.4: Ampolla de cuarzo

Previamente a sellar las ampollas estas fueron evacuadas ( $4x10^{-5}$  Torr) y se realizaron varios lavados con Argón. Por último se sellaron dejándolas con una subpresión de Argón de 400mm. Las ampollas se colocaron en un horno con regulador de temperatura. Debido a que los dos materiales puros funden a muy bajas temperaturas comparadas con la temperatura de fusión de los dos compuestos y la del eutéctico la reacción se realizó en dos etapas. La Tabla 2 resume los tiempos y temperaturas de las dos etapas empleadas en la preparación de cada composición.

Tabla 2 : Tiempos y temperaturas utilizados en la preparación de la aleación eutéctica y de los compuestos SnSe y  $SnSe_2$ .

Composición	lera. etapa	2da. etapa		
SnSe	t(hs) = 10 $T(^{\circ}C) = 400$	t(hs) = 20 T(°C) = 950		
Sn-Se eutéctico	t(hs) = 10 $T(^{\circ}C) = 400$	t(hs) = 45 T(°C) = 750		
Sn Se <sub>2</sub>	t(hs) = 10 $T(^{\circ}C) = 400$	t(hs) = 40 T(°C) = 750		

Las ampollas fueron dejadas dentro del horno luego de terminada la preparación para evitar enfriamientos bruscos. La apariencia del material preparado fue en todos los casos de aspecto homogéneo y brillante y no se encontraron depósitos en las paredes. Para asegurar la estequiometría y verificar que no se habían segregado otras fases, las distintas composiciones fueron analizadas por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer dando como resultado materiales monofásicos y con la estequiometría correcta.

## 3. Resultados experimentales obtenidos 'por E.M y DRX

Todas las muestras fueron caracterizadas por difracción de RX, utilizando un equipo marca Siemens existente en el Laboratorio. Este equipo consta de un generador de alta tensión conectado a un goniómetro  $\theta - 2\theta$  en el modo de reflexión y utilizando un anodo de Cu. Tambien permite la obtención de películas obtenidas por el método de Guinier. En nuestro caso se utilizaron para algunas muestras los dos métodos para comparar resultados y asegurar la confiabilidad del goniómetro que había sido donado recientemente por el Instituto Max Plank de Alemania.

Los espaciados calculados a partir de los diagramas experimentales coincidieron dentro del error de una décima de grado en  $2\theta$  con los reportados en [4]. El diagrama correspondiente a la fase eutéctica consistió en la superposición de los espectros correspondientes a los intermetálicos SnSe y SnSe<sub>2</sub>. La Figura 5 muestra los espectros de RX obtenidos para las dos composiciones.



Fig.5: Diagramas de RX. a)SnSe, b)SnSe<sub>2</sub>

44

.1

Para la preparación de los absorbentes utilizados en los estudios por E.M. se mezclaron cuidadosamente cantidades adecuadas de cada composición molidas finamente en un mortero de agata con grafito molido para evitar efectos de textura. En este tipo de muestras especialmente, el molido y la compactación de las mismas en el portamuestras produce fácilmente orientación preferencial, por lo tanto es conveniente descartar este efecto que impide obtener información confiable de los espectros mezclando el polvo con otro material de grano mayor para asegurar la orientación al azar de los finos granos de muestra.

Los espectros Mössbauer en el modo de transmisión fueron obtenidos utilizando una fuente de  $SnBaO_3$  a temperatura ambiente. La velocidad Doppler máxima imprimida a la fuente fue de 6mm/seg. Los datos obtenidos fueron procesados utilizando el programa Mancfit en una IBM 370 perteneciente a la Facultad de Ingeniería. Cada una de las experiencias Mössbauer realizadas en estas muestras duró aproximadamente entre 36 y 48 horas para conseguir espectros con la suficiente estadística como para obtener buenos ajustes.

En la Tabla 3 se listan los parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste por cuadrados mínimos de los datos experimentales.

Tabla 3: Parámetros Mössbauer obtenidos para las tres composiciones de base. I.S.:Corrimiento Isomérico en mm/seg. relativo al BaSnO<sub>3</sub> a temp. ambiente. Q.S.:Desdoblamiento Cuadrupolar en mm/seg..Γ:Ancho de la línea. A1/A2:Relación entre las intensidades de las dos líneas del doblete. Los errores son menores a 0.02mm/seg..

	Sn	IV		SnII					
	I.S.	Γ	I.S.	<b>Q</b> .S.	$\Gamma_1$	Γ2	A1/A2		
SnSe	-	-	3.33	0.76	1.00	0.81	0.94		
Sn-Se (eutéctico)	1.25	0.91	3.35	0.76	1.00	0.76	0.88		
SnSe <sub>2</sub>	1.26	0.92							

El espectro del SnSe<sub>2</sub> (Fig. 6b) fue ajustado considerando un pico simple. El valor obtenido para el I.S. y la ausencia de un desdoblamiento cuadrupolar resuelto indica que el Sn de valencia IV posee coordinación octaédrica con seis primeros vecinos Se y donde las ligaduras son del tipo  $sp^3d^2$ . El valor del I.S. depende del número de ocupación de los diferentes orbitales en cada ligadura. Los parámetros obtenidos coinciden con los reportados en [5] y [6].

El Sn presente en el compuesto SnSe posee un I.S. alto característico del Sn de valencia II con los orbitales 5s casi completamente poblados y con una alta densidad de electrones con simetría esférica en el núcleo. El desdoblamiento cuadrupolar de aproximadamente 0.8mm/seg. se puede relacionar con una simetría cristalina reducida donde los ángulos sustentados por las tres ligaduras mas cortas Se-Sn-Se son de 89° dos de ellas y la tercera de 96° [7]. La característica que presenta este compuesto es la asimetría en la intensidad de las dos líneas del espectro (Fig. 6a). Existen fundamentalmente dos causas que contribuyen a este efecto, a) orientación preferencial (textura) y b) anisotropía de la fracción f. Las características fenomenológicas del efecto de textura es que es independiente de la temperatura y se anula cuando se consigue una orientación al azar de los granos de la muestra. Esto puede lograrse, mezclando la muestra pulverizada cuidadosamente con otro material como grafito, azúcar o nitruro de boro o algún solvente que solidifique en una matriz amorfa. La anisotropía en la fracción f, conocida como efecto Goldanskii-Karyagin [8] se caracteriza fenomenológicamente en cambio, por su dependencia con la temperatura y su independencia del grado de subdivisión o disolución de la muestra. Utilizando el formalismo de Goldanskii y Makarov [9] se puede definir el parámetro

$$N = (2\pi/\lambda)^2 [\langle x^2 \rangle - \langle x^2 \rangle]$$
(1)

que esta relacionado con la asimetría en la intensidad del doblete. Si el gradiente de campo eléctrico tiene simetría axial como en este caso, la asimetría depende solamente de la diferencia en la amplitud de vibración y su expresión



Fig.6: Espectros Mössbauer a T.A. a)SnSe, b)SnSe<sub>2</sub>, c)Sn-Se (eutéctico).

$$A = \frac{M_{\pi}}{M_{\sigma}} = \int_{0}^{\pi} [exp(-N\cos^{2}\theta)](1 + \cos^{2}\theta)sin\theta d\theta \qquad (2)$$
$$\int_{0}^{\pi} [exp(-N\cos^{2}\theta)](\frac{5}{3} - \cos^{2}\theta)sin\theta d\theta$$

donde  $\theta$  es el ángulo con respecto al eje axial,  $M_{\pi}$  y  $M_{\sigma}$  representan las intensidades de las transiciones  $\Delta m = 1 \left(\frac{1}{2} - > \frac{3}{2}\right)$  y  $\Delta m = 0 \left(\frac{1}{2} - > \frac{1}{2}\right)$  en el absorbente respectivamente.

El espectro Mössbauer de la aleación eutéctica consiste en la superposición de los espectros característicos de los compuestos SnSe y SnSe<sub>2</sub> (Fig. 6c).

### 4. Cinética de oxidación

La cinética de oxidación del Sn fue estudiada en muestras de las tres composiciones mencionadas mantenidas al aire a temperatura ambiente (Serie I) y en muestras tratadas térmicamente (Serie II).

#### 4-1. Resultados de la Serie I

Muestras en polvo de SnSe,  $SnSe_2$  y Sn puro, mantenidas al ambiente, fueron caracterizadas por difracción de R.X. y E.M. Las únicas muestras que presentaron el crecimiento de una fase de óxido de Sn fueron las muestras de SnSe<sub>2</sub> (Fig.7).



Fig.7: Espectros Mössbauer a T.A. de una muestra de SnSe<sub>2</sub> mantenida al ambiente durante a)40, b)110, c)135, d)300 y e)500 días.

Para poder calcular la concentración de cada fase presente, a partir del área de cada subespectro, se deben conocer los factores f del Sn en cada una de estas fases ya que

$$A \propto \Gamma f_s f_a n' \tag{3}$$

donde n'es la concentración del isótopo Mössbauer en cada fase.

Utilizando la expresión siguiente, explicada en el capítulo anterior a partir del modelo de Debye,

$$lnA = -\frac{6E_R}{K_B \Theta_M^2} T + Cte.$$
<sup>(4)</sup>

y graficando el logaritmo de las áreas de cada subespectro en función de la temperatura del absorbente se obtuvieron los valores de las temperaturas de Debye efectivas o temperaturas Mössbauer  $\Theta_M$  y de los factores f para cada fase. En la Tabla 4 se comparan estos valores con los medidos por otros autores.

**Tabla 4** : Factores de Lamb-Mössbauer y  $\Theta_M$ . Los errores estan entre parentesis. (o): Otros autores.

	f	Θ <sub>M</sub> (K)	<i>f</i> (o)	Θ <sub>M</sub> (o) (K)
SnSe <sub>2</sub>	0.12(5%)	156(7)		145 [5], 185 [6]
SnO <sub>2</sub>	0.52(5%)	284(11)	0.47 [10]	

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos del seguimiento en el tiempo de los cambios producidos en dichas muestras.

	-	SnSe	2		$SnO_2$		Oxidos M	lixtos	
Tiempo (días)		IS (mm/s)	С %	IS (mm/s)	QS (mm/s)	C %	IS (mm/s)	C %	RX
20	1)	1.34(2)	90	0.02(2)	0.63(7)	10	-		SnSe <sub>2</sub>
	2)	1.35(2)	89	0.04(2)	0.62(7)	7	1.15(3)	4	
40	1)	1.34(2)	85	0.04(2)	0.57(7)	15	-		SnSe <sub>2</sub>
	2)	1.35(2)	75	0.07(2)	0.57(4)	11	1.14(2)	14	
110	1)	1.32(4)	78	0.02(4)	0.58(7)	22	-		SnSe <sub>2</sub>
	2)	1.35(2)́	56	0.01(2)	0.58(5)	29	1.15(2)	15	
135	1)	1.31(2)	53	0.01(2)	0.53(2)	47	-		SnSe <sub>2</sub>
	<b>2</b> )́	1.35(2)	49	0.01(2)	0.52(5)	32	1.16(2)	19	-
200	1)	1.30(2)	45	0.01(2)	0.51(2)	55	-		SnSe <sub>2</sub> +
200	2)	1.35(2)	50	0.01(2)	0.52(2)	36	1.15(2)	14	T de Se
300	1)	1 30(9)	49	0.01(2)	0 54(4)	58	-		SnSeo +
	2)	1.35(2)	48	0.01(2)	0.54(2)	37	1.15(2)	15	T de Se

Tabla 5 : Parámetros Mössbauer de una muestra de  $SnSe_2$  mantenida en condiciones ambientales; IS corrimiento isomérico relativo al  $BaSnO_3$ ; QS desdoblamiento cuadrupolar; 1) ajuste sin considerar O.M.; 2) ajuste considerando O.M.; C: concentración relativa de cada fase; RX: fases indexadas por rayos X;

La existencia de estos óxidos mixtos que mejoraron la calidad de los ajustes en todos los casos, será discutida en la próxima sección.

En la Figura 8 se muestran las dos opciones consideradas para la muestra mantenida al ambiente durante 300 días.

Por lo tanto los resultados hasta aquí obtenidos, a partir de los estudios realizados por D.R.X. y E.M., pueden resumirse en los siguientes puntos: - Las únicas muestran donde se encontró una reacción entre el Sn y el oxígeno ambiental fueron aquellas que contenían SnSe<sub>2</sub>. Por lo tanto la oxidación encontrada en las muestras cuya composición de partida correspondía a la del eutéctico se debió a la oxidación del SnIV presente en el compuesto SnSe<sub>2</sub>. Las muestras de Sn puro y las de SnSe mantenidas en las mismas condiciones ambientales que las anteriores no presentaron indicios de la formación de óxido de Sn.

- La estequiometría del óxido formado correspondió a la del SnO<sub>2</sub>.

- La cantidad relativa de óxido en las muestras de SnSe saturó en el tiempo (Fig.10).

- Los espectros de R.X. aún en las muestras más oxidadas no mostraron ninguna línea característica del compuesto  $SnO_2$ . Este hecho es similar al reportado por Chakurov et al. [12], quién en la síntesís mecanoquímica del compuesto SnSe a partir de los elementos puros encontró por E.M. la formación de una fase de  $SnO_2$  que no pudo detectarse por D.R.X.. Sin embargo



Fig.8: Espectros Mössbauer a T.A. de una muestra de SnSe<sub>2</sub> mantenida al ambiente durante 300 días. El ajuste fue realizado en a) sin considerar la presencia de O.M. ( $\chi^2$ =246) y b) considerando O.M. ( $\chi^2$ =137).

las cantidades relativas de óxido tanto en este trabajo como en [12] fueron lo suficientemente adecuadas para ser detectadas.

#### 4-2. Resultados de la Serie II

Muestras de  $SnSe_2$  fueron colocadas en varias navecillas de alúmina y calen-

tadas en un horno regulado, a diferentes temperaturas.

En la Tabla 6 se resumen las condiciones de los tratamientos térmicos, los resultados de los ajustes de los espectros Mössbauer obtenidos y las fases indexadas por DRX (Fig. 9).

Para los tratamientos térmicos realizados en estas muestras no se encontró una saturación en la cantidad de óxido formado.

**Tabla 6** : Parámetros Mössbauer de una muestra de SnSe<sub>2</sub> tratada térmicamente; IS corrimiento isomérico relativo al BaSnO<sub>3</sub>; QS desdoblamiento cuadrupolar; 1) ajuste sin considerar O.M.; 2) ajuste considerando O.M.; C: concentración relativa de cada fase; RX: fases indexadas por rayos X;

	-	SnSe	2		$SnO_2$		Óxidos N	lixtos	
Temperatura °C		IS (mm/s)	C %	IS (mm/s)	QS (mm/s)	C %	IS (mm/s)	C %	RX
180	1) 2)	1.30(2) 1.35(2)	87	0.02(2) 0.04(2)	0.58 0.57(5)	13	- 1.15(3)		SnSe <sub>2</sub>
210	1) 2)	1.29(2) 1.35(2)	60	0.04(2) 0.02(2)	0.51(7) 0.50(4)	40	- 1.14(2)		SnSe <sub>2</sub>
220	1) 2)	1.28(4) 1.35(2)	67	0.02(4) 0.02(2)	0.50(5) 0.50(5)	33	- 1.15(2)		SnSe <sub>2</sub>
250	1) 2)	1.29(2) 1.35(2)	71	0.02(2) 0.01(2)	0.51(2) 0.50(5)	29	- 1.16(2)		SnSe <sub>2</sub>
300	1) 2)	1.30(2) 1.35(2)	72	0.02(2) 0.01(2)	0.54 (2) 0.53(2)	28	- 1.15(2)		SnSe <sub>2</sub>



Fig.9: Espectros Mössbauer a T.A.

#### 4-3. Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos muestran claramente que sólo en el compuesto laminar  $SnSe_2$  se detecta por E.M. asociaciones del tipo  $SnO_2$ . Sin embargo los diagramas de RX no presentan las líneas características de este compuesto. Debido a que las cantidades relativas de estas asociaciones son suficientes como para ser detectadas por esta última técnica, la ausencia de las reflexiones correspondientes al SnO<sub>2</sub>, descartan la posibilidad de que exista como una fase segregada. Por lo tanto se asume que en las muestras existe una distribución de estas asociaciones con el orden químico correspondiente al SnO<sub>2</sub> pero sin orden estructural de largo alcance. Este comportamiento puede explicarse a partir de las características particulares que presenta la estructura cristalina tipo "layer" del SnSe2. Como ya describieramos antes, esta estructura bastante abierta con ligaduras van der Waals entre planos adyacentes de Se facilita la difusión del oxígeno ambiental hacia el interior. A través de estos "canales" el oxígeno puede penetrar mas profundamente en la estructura reaccionando con los átomos interiores de Sn. A medida que el oxígeno va reemplazando gradualmente a los átomos de Se, el Sn va tomando distintas configuraciones. Este hecho es el que explicaría la necesidad de tener en cuenta la formación de óxidos mixtos. Observando la Tabla 5 los ajustes mejoraron notablemente considerando la existencia de una línea con un I.S. de aproximadamente 1.15 mm/seg. que corresponde a un valor intermedio

entre los corrimientos isoméricos del  $SnO_2$  y el  $SnSe_2$ . Los anchos de estas líneas resultaron ser lo suficientemente grandes como para pensar que el Sn tomaba diferentes configuraciones de acuerdo con la estequiometría del óxido formado. En realidad se debería pensar en una distribución de líneas mas delgadas alrededor de este valor del I.S. en lugar de una sola componente ancha, pero los programas de ajuste disponibles implementados no permiten



Fig.10: Cantidades relativas de  $SnSe_2$  y de  $SnO_2$  en muestras de  $SnSe_2$  en función del tiempo en que fue expuesta al aire.

A medida que el reemplazo químico de Se por oxígeno se va incrementando la difusión a través de estos canales hacia el interior se dificulta limitando la cantidad relativa de asociaciones  $SnO_2$  a los valores de saturación (Fig. 10). Se puede pensar que los átomos de Se reemplazados bloquearían los canales de penetración para el oxígeno. El diagrama de RX de la muestra mantenida durante 300 días mostró, aunque con poca intensidad, la presencia de los dos picos característicos más intensos del Se puro. En la Figura 11 se realiza una representación esquemática del mecanismo de penetración de los oxígenos.



Fig. 11: Representación esquemática de la difusión del oxígeno a través de los canales formados estre planos adyacentes de atomos de Se.

### Referencias

[1] R.Sharma and Y.Chang, Bull. of Alloy Phase Diag., 7 (1986) 68.

- [2] A.Okazaki and I.Ueda, J. Phys. Soc. Jpn., 11 (1956) 470.
- [3] G.Busch, C.Frölich and F.Hulliger, Helv. Phys. Acta, 34 (1961) 359.
- [4] B.Evans and R.Hazelwood, Brit. J. Appl. Phys., 2 (1969) 1507.
- [5] S.Taneja, A.Dwight, L.Gilbert, W.Harper, C.Kimball and C.Wood, Phys.
- and Chem. of Solids, 13 (1972) 153.
- [6] R.Herber, Journal de Physique Colloques, 40 (1979) C2-386.
- [7] H.Stöckler and H.Sano, The J. of Chem. Phys., 50 (1969) 3813.
- [8] V.Goldanskii, G.Gorodinskii, S.Karyagin, E.Makarov, I.Suzdalev and V.Kharpov,
- Doklady Akad. Nauk. SSSR, 147 (1962) 127.
- [9] V.Goldanskii, E.Makarov and V.Kharpov, Phys. Letters, 3 (1963) 344.
- [10] V.Varnek and P.Chernyshev, Neorg. Mat., 18 (1982) 835.

# Capítulo 3. Sistema Sn-S

## Introducción

A partir de los resultados obtenidos para el sistema Sn-Se, resultó interesante realizar estudios equivalentes en el sistema Sn-S, ya que presenta un diagrama de fases similar y compuestos intermetálicos isomorfos con los estudiados en el capítulo anterior. Tanto el Se como el S son elementos del grupo VI junto con el O y el Te llamados también elementos calcogenidos. Sin embargo, el diagrama de fases del sistema Sn-Te presenta algunas diferencias con los anteriores, como la ausencia de un compuesto del tipo SnTe<sub>2</sub>.

Nuestra intención fue repetir en este sistema los mismos procesos realizados sobre las muestras de Sn-Se para determinar si el mecanismo de oxidación del Sn estaba regido fundamentalmente por efectos estructurales y de que forma la estructura electrónica podía influenciar este fenómeno.

### 1. Diagrama de fases y estructuras cristalinas

El diagrama de fases del sistema Sn-S, aunque muy similar al del sistema Sn-Se, presenta la formación de tres compuestos intermetálicos : SnS,  $Sn_2S_3$ 

y  $SnS_2$ . En la Figura 1 se puede observar el diagrama de equilibrio publicado por R.Sharma et al [1].



Fig.1: Diagrama de equilibrio del sistema Sn-S.

62

No nos detendremos en la descripción de la estructura cristalina de los compuestos SnS y SnS<sub>2</sub> ya que son isomorfos con el SnSe y el SnSe<sub>2</sub> respectivamente y fueron descriptos en el capítulo anterior. La existencia del compuesto  $Sn_2S_3$  fue puesta en duda durante un tiempo, ya que G.Batenev et al [2] y Melekh et al [3], en sus estudios por E.M. concluyeron que sólo se formaban los compuestos SnS y SnS2. Sin embargo Moh et al [4] en un exhaustivo estudio sobre este sistema por varias técnicas demostró que los tres intermetálicos nombrados eran las únicas tres fases estables. La duda sobre la existencia del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> provino de que el espectro Mössbauer de este compuesto consiste solamente en la superposición de las lineas correspondientes al SnS y al SnS<sub>2</sub>. A partir del significado de los parámetros Mössbauer explicados en el capítulo 1, este resultado se puede explicar si tenemos en cuenta que el Sn en este compuesto se encuentra en dos sitios no equivalentes. Podemos reescribir la formula como Sn<sup>II</sup>Sn<sup>IV</sup>S<sub>3</sub>. Por lo tanto si los entornos químicos y estructurales de los dos sitios son muy similares a los del  $Sn^{II}S$  y  $Sn^{IV}S_2$ respectivamente, es natural esperar que el espectro Mössbauer presente solamente estas dos lineas. La Figura 2 muestra la estructura cristalina de este



Fig.2: Estructura Cristalina del Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

En la Tabla 1 resumimos los parámetros cristalinos y las estructuras de los compuestos estudiados.

m 1 1		-		DI			1.
'l'ah	2		•	Paramet	TOS	crista	Inos
Tan	i ci		•	1 al al line	100	CIIGOG	nnoo

Compuesto	Composición (%at. S)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Prototipo	
SnS	50	0.4436	0.4162	1.149	GeS	
$SnS_2$	66.67	0.3811		0.6137	CdI <sub>2</sub>	
$Sn_2S_3$	60	0.886	1.402	0.375	NH4CdCl3	

64

### 2. Resultados Experimentales

#### 2-1. Síntesis de los compuestos de base

Los compuestos SnS y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fueron preparados mezclando cantidades estequiométricas de ambos elementos (5N) y sintetizados en tubos de cuarzo sellados. La metodología utilizada fue la misma que se empleó para la síntesis de los compuestos SnSe y SnSe2. Sin embargo, debido a la alta presión de vapor del S, fue imposible sintetizar el compuesto SnS2 directamente a partir de los elementos, ya que los tubos de cuarzo explotaban a partir de los 700°C. Luego de numerosos intentos se consiguió sintetizar este compuesto utilizando como precursores al Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y al S puro, pero con suficiente exceso de este último elemento como para evitar totalmente la presencia del compuesto precursor. El azufre en exceso, luego de la síntesis, quedó separado en una capa delgada que cubría la parte superior de la muestra. En total se utilizó un 80% at. de azufre. La Tabla 2 resume las condiciones mas importantes para la síntesis de los tres compuestos. Se puede observar en dicha Tabla que la primera etapa de la síntesis de este compuesto llevó 350 horas a una temperatura relativamente baja, para asegurar que el azufre líquido reaccionara con la fase sólida de  $Sn_2S_3$ . Los controles por RX y por EM aseguraron la estequiometría de los compuestos sintetizados.
Tabla 2 : Condiciones utilizadas en la preparación de los compuestos SnS, SnS<sub>2</sub> y Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

Composición	Precursores	lera. etapa	2da. etapa
SnS	Sn+S	t(hs) = 8 T(°C) = 350	t(hs) = 10 $T(^{\circ}C) = 950$
Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sn+S	t(hs) = 20 T(°C) = 450	t(hs) = 10 $T(^{\circ}C) = 920$
SnS <sub>2</sub>	Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> +S	t(hs) = 350 T(°C) = <b>400</b>	t(hs) = 8 T(°C) = 880

# 2-2. Resultados experimentales obtenidos por E.M y DRX

De igual modo que para el sistema Sn-Se todos los compuestos fueron caracterizados por E.M. y DRX. Como ya mencionáramos, el espectro Mōssbauer correspondiente al  $Sn_2S_3$  consistió en la superposición de los espectros del SnS y del  $SnS_2$  (Figura 3). Los parámetros Mōssbauer de la Tabla 3 ,obtenidos para los tres compuestos, coinciden dentro del error con los publicados en [5] y [6].

En la Figura 4 se pueden observar los diagramas de RX correspondientes a los tres compuestos y la indexación de los planos cristalinos. En todos los casos los espaciados calculados estan de acuerdo con los publicados por Moh et al [4].



Fig.4: Diagramas de RX. a)SnS, b)SnS, c)Sn S<sub>2</sub>.



Fig.3: Espectro Mössbauer del  $Sn_2S_3$  a Temp. ambiente.

Tabla 3 : Parámetros Mössbauer obtenidos para las tres composiciones de base. I.S.:Corrimiento Isomérico en mm/seg. relativo al BaSnO<sub>3</sub> a temp. ambiente. Q.S.:Desdoblamiento Cuadrupolar en mm/seg..Γ:Ancho de la línea. A1/A2:Relación entre las intensidades de las dos líneas del doblete. Los errores son menores a 0.02mm/seg..

	SnIV					SnII			
	I.S.	<b>Q</b> .S.	Γ	I.S.	<b>Q</b> .S.	$\Gamma_1$	$\Gamma_2$	A1/A2	
SnS	-	-		3.24	0.89	1.00	0.81	0.94	
$Sn_2S_3$	1.06	0.33	0.88	3.32	0.92	1.00	0.76	0.88	
SnS <sub>2</sub>	1.05	0.35	0.92						

## 3. Cinética de oxidación

Muestras de las tres composiciones antes mencionadas fueron calentadas en un horno de temperatura regulada durante 18 horas a las siguientes temperaturas: 160, 195, 217, 250 y 265°C. En cada caso, partes de cada muestra se utilizaron para la preparación de los absorbentes Mössbauer y para el análisis por DRX. Las Figuras 5, 6 y 7 muestran la evolución de los espectros Mössbauer correspondientes a muestras de SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y SnS<sub>2</sub> respectivamente tratadas térmicamente.

Para realizar el cálculo posterior de la concentración de cada fase se midieron los factores f, a partir de la dependencia del área de los espectros Mössbauer con la temperatura del absorbente. En la Tabla 4 se pueden ob-



Fig.5: Espectros Mössbauer de muestras de SnS calentadas a distintas temperaturas .



Fig.6: Espectros Mössbauer de muestras de  $Sn_2S_3$  calentadas a diferentes temperaturas.



Fig.7: Espectros Mössbauer de muestras de  $SnS_2$  calentadas a distintas temperaturas.

servar los valores obtenidos de los factores f y las temperaturas Mössbauer efectivas para cada entorno químico del Sn.

Tabla 4: Factor de Lamb-Mössbauer a 298°C y "temperatura efectiva Mössbauer".

	Sn <sup>11</sup>	Sn <sup>IV</sup>	SnO <sub>2</sub>	
f(mm/s)	$0.18 \pm 0.03$	0.35 ± 0.03	$0.66 \pm 0.03$	
<i>θ<sub>M</sub></i> (K)	177 ± 5	225 ± 5	360 ± 5	

Tabla 5 : Parámetros Mössbauer y fases indexadas por DRX en muestras de  $Sn_2S_3$  calentadas a diferentes temperaturas. QS e IS estan dados en mm/s. (1) se refiere al  $Sn^{IV}$ , (2) al  $Sn^{II}$  y (3) al  $SnO_2$ . T= trazas. Las abundancias estan dadas en valores relativos porcentuales.

T(°C)	as	160	195	217	250	265
	cast					
QS <sub>1</sub>	0.33	0.36	0.34	0.30	0.30	
IS <sub>1</sub>	1.06	1.06	1.07	1.07	1.08	0.98
QS <sub>2</sub>	0.91	0.92	0.92	0.92	0.92	0.92
IS <sub>2</sub>	3.32	3.33	3.34	3.33	3.33	3.31
QS <sub>3</sub>		0.67	0.62	0.78	0.57	0.57
IS <sub>3</sub>		0.11	0.10	0.10	0.01	0.01
Ab.Rel. <sup>1</sup>		42	42	39	23	6
Ab.Rel. <sup>2</sup>		55	55	55	43	16
Ab.Rel. <sup>3</sup>		3	3	6	34	78
DRX	$Sn_2S_3$	$Sn_2S_3$	$Sn_2S_3$	$Sn_2S_3$	$Sn_2S_3$	SnO <sub>2</sub>
Fases	$+T SnS_2$	$+T SnS_2$	$+T SnS_2$		$+T SnO_2$	+T SnS
index.						

Los errores para el IS y el QS son de +0.03 mm/s y para las abundancias relativas del 2% aproximadamente.

**Tabla 6:** Parametros Mössbauer y fases indexadas por DRX en muestras de SnS calentadas a diferentes temperaturas. QS e IS estan dados en mm/s. (1) se refiere al  $\operatorname{Sn}^{IV}$ , (2) al  $\operatorname{Sn}^{II}$  y (3) al  $\operatorname{SnO}_2$ . T= trazas. Las abundancias estan dadas en valores relativos porcentuales.

T(°C)	as	160	195	217	250	265
	cast					
QS <sub>1</sub>	0.89	0.89	0.91	0.91	0.91	0.90
IS <sub>1</sub>	3.24	3.27	3.26	3.26	3.26	3.27
QS <sub>2</sub>		0.35	0.30	0.30	0.34	0.30
IS <sub>2</sub>		1.08	1.09	1.07	1.03	1.03
$QS_3$	-	0.90	0.78	0.80	0.71	0.60
IS3		0.22	0.19	0.15	0.10	0.01
Rel.Ab. <sup>1</sup>	100	95	95	95	94	82
Rel.Ab. <sup>2</sup>		2	2	2	2	8
Rel.Ab. <sup>3</sup>		3	3	3	4	10
XRD						
Phases	SnS	SnS	SnS	SnS	SnS	SnS
index.						$+T SnS_2$

Tabla7 : Parámetros Mössbauer y fases indexadas por DRX en muestras de  $SnS_2$  calentadas a diferentes temperaturas. QS e IS estan dados en mm/s. (1) se refiere sl  $Sn^{IV}$ , (2) al  $Sn^{II}$  y (3) al  $SnO_2$ . T= trazas. Las abundancias estan dadas en valores relativos porcentuales.

T(°C)	as	195	217	250
	cast			
QS <sub>1</sub>	0.35	0.30	0.30	0.23
IS <sub>1</sub>	1.05	1.03	1.03	1.01
QS <sub>2</sub>		0.70	0.68	0.80
IS <sub>2</sub>		3.45	3.46	3.35
QS <sub>3</sub>		0.66	0.66	0.58
IS <sub>3</sub>		0.08	0.08	0.00
Rel.Ab. <sup>1</sup>	100	90	88	31
Rel.Ab. <sup>2</sup>		6	5	3
Rel.Ab. <sup>3</sup>		4	7	66
XRD	SnS <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub>	SnS <sub>2</sub>	$SnS_2$
Phases				$+ SnO_2$
index.				

#### 4. Discusión de Resultados

Si observamos los resultados presentados en la Tablas 5, 6 y 7 podemos ver que en las muestras de SnS<sub>2</sub> el incremento de la fase oxidada es considerablemente mayor que para los otros compuestos. Sin embargo, y en concordancia con lo que encontramos para el SnSe<sub>2</sub>, los espectros de RX correspondientes a las muestras calentadas hasta 217°C, no mostraron las lineas características del SnO<sub>2</sub>, ni de ninguna otra fase oxidada. En la muestra de SnS<sub>2</sub> calentada hasta 250°C, solo se pudieron observar las tres reflexiones mas intensas del dióxido de estaño, pero no como lineas bien definidas sino como tres halos muy anchos de aproximadamente 3% de intensidad. Si ademas tenemos en cuenta que el ancho de la linea Mõssbauer correspondiente al  $SnO_2$ , fue de 1.3mm/s, esto sugeriría que los entornos del Sn en la fase oxidada son levemente diferentes.

De igual forma que lo observado para el  $SnSe_2$ , aquí nuevamente no se encuentra una fase oxidada segregada, sino una distribución de asociaciones  $SnO_2$  en las muestras. En las muestras más oxidadas se observó pequeños desplazamientos en las posiciones de las líneas de los espectros de R<sub>X</sub> correspondientes al  $SnS_2$ , lo cual indica alguna distorsión de la estructura cristalina de este compuesto debida al ingreso de oxígeno en las muestras.

En el compuesto  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  se observó una disminución de la cantidad de  $\text{Sn}^{II}$  y  $\text{Sn}^{IV}$  como resultado del incremento de las asociaciones  $\text{SnO}_2$ . Pero el cociente  $\text{Sn}^{IV}/\text{Sn}^{II}$  también disminuyó a medida que la temperatura del tratamiento térmico fue incrementada.

Si comparamos en la Figura 8 las abundancias relativas de estas asociaciones formadas en muestras de cada una de las composiciones estudiadas con iguales tratamientos térmicos, a partir de los 217°C, el aumento de la fase oxidada es considerable y claramente favorable para las muestras de SnS<sub>2</sub>. En ellas la ley de crecimiento de las asociaciones versus temperatura es aproximadamente parabólica.

Por lo tanto podemos aplicar a este sistema el mismo modelo propuesto para el sistema Sn-Se, donde la estructura laminar favorecería la difusión del



oxígeno por los planos entre calcogenidos.

Fig.8: Concentraciones Relativas de  $Sn^{II}$ ,  $Sn^{IV}$  y  $SnO_2$  en función de la temperatura del tratamiento térmico realizado sobre las muestras de las tres composiciones estudiadas.

# Referencias

- [1] R.Sharma and Y.Chang, Bull. of Alloy Phase Diag., 7 (1986) 269.
- [2] G.Bartenev, A.Tsysanov, S.Dembovskii and V.Mikhailov, Neorg.Mater.,
- 7 (1971) 1442.
- [3] B.Melekh, P.Seregin and V.Shipatov, Neorg. Mater., 6 (1970) 1530.
- [4] G.Moh, N. Jb. Miner. Abh., 11 (1969) 227.
- [5] H.Stökler and H.Sano, J. of Chem. Phys., 50 (1969) 381.
- [6] V.Fano and I.Ortalli, J. of Chem. Phys., 61 (1974) 5017.

# Capítulo 4. Modelo de Difusión

#### Introducción

En la primera parte de este capítulo describiremos brevemente el proceso de difusión, las hipótesis básicas de su formulación matemática y el significado de los coeficientes de difusión. La segunda parte estará dedicada a la descripción del método experimental utilizado para la determinación del coeficiente de difusión del oxígeno en las estructuras estudiadas, a la presentación de los resultados obtenidos y a la comparación con los valores calculados por otros métodos. Por último discutiremos el modelo propuesto en los capítulos anteriores para explicar el proceso de oxidación en estos compuestos a la luz de los resultados obtenidos utilizando el método de difusión.

## 1. El Proceso de Difusión

#### 1.1 Las ecuaciones de la difusión

La difusión o transferencia es uno de los procesos primordiales en los cuerpos sólidos. La difusión desempeña un papel rector en fenómenos que determinan la estructura y propiedades de la materia como asi tambien en los estudios referidos a los defectos de la red.

Las ecuaciones básicas de la difusión fueron escritas en 1855 por Fick [1]. La idea principal de Fick consistió en que el "movimiento difusivo", considerado como penetración de la sustancia disuelta en el disolvente, es totalmente análogo al proceso de conducción del calor y por ende podrían utilizarse las mismas ecuaciones empleadas por Fourier, simplemente sustituyendo las palabras "cantidad de calor" por "cantidad de sustancia disuelta" y "temperatura" por "concentración de la solución".

De acuerdo con esta analogía, si suponemos que la difusión ocurre sólo en la dirección x, y que la concentración de soluto c es independiente de y y de z, podemos decir que la cantidad de soluto que pasa durante el intervalo dt a través de la superficie S, es igual a

$$dq = -DS \frac{\partial c}{\partial x} dt, \qquad (1)$$

donde el coeficiente de difusión D depende de la naturaleza del disolvente y del soluto. Definiendo la densidad de flujo de la sustancia j = dq/Sdt se obtiene la primera ecuación de Fick

$$j_x = -D(\partial c/\partial x). \tag{2}$$

o en general, considerando la difusión en todas direcciones

$$j = -D\nabla c \tag{3}$$

La segunda ecuación de Fick describe la variación de concentración de la sustancia que difunde en el espacio y en el tiempo. Esta ecuación se deduce directamente del balance de masa durante la difusión, resultando, para el caso particular en el cual el coeficiente D no depende de las coordenadas,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c, \qquad (4)$$

y si D depende de las coordenadas

$$\frac{\partial c}{\partial t} = div(D\nabla c) \tag{5}$$

La segunda ecuación de difusión representa una ecuación diferencial en derivadas parciales, y para resolverla, hay que formular las condiciones iniciales y de frontera que debe satisfacer la concentración de la sustancia que difunde.

Para el caso particular en el cual D no depende de las coordenadas y donde la muestra es semilimitada ( $-\infty < x < 0$ ) con una concentración inicial c<sub>0</sub>, la solución para la segunda ecuación de Fick es,

$$c(x,t) = \frac{c_0}{2} (1 - erf \frac{x}{2\sqrt{Dt}}).$$
 (6)

En la Figura 1 pueden observarse curvas de concentración parametrizadas por el tiempo de difusión t.



Fig.1: Curvas de concentración-distancia para una fuente extensa. Los números en las curvas son valores de  $(Dt/h^2)^{1/2}$ 

#### 1-2. El Coeficiente de Difusión D

En la determinación experimental del coeficiente de difusión, se analiza como regla general, la variación de la concentración de la sustancia difundente con la profundidad de la penetración y el tiempo, c(x,t), o la variación de la cantidad de sustancia en la muestra de espesor l con el tiempo q(l,t). La distancia media que recorre la particula difundente en el tiempo t es una magnitud del orden de  $\sqrt[2]{Dt}$ . Si, por ejemplo, D es aprox.  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s, la partícula recorre en 24hs.  $3\mu$ . Al bajar la temperatura disminuyen los valores de los coeficientes de difusión y por ende los caminos recorridos por la partícula difundente ya que D depende de la temperatura a través de la ley de Arrhenius,

$$D = D_0 exp(-E/RT) \tag{7}$$

donde  $D_0$  es el factor preexponencial, E es la energía de activación de la difusión y R es la constante de los gases. Ambas magnitudes,  $D_0$  y E, no dependen de la temperatura y la magnitud de la energía de activación varía entre límites muy amplios.

#### 2. Resultados Experimentales

#### 2-1. Descripción del método experimental

En la determinación experimental del coeficiente de difusión, se analiza como ya mencionáramos, la variación de la concentración del material difundente en función de la profundidad de la penetración y el tiempo. Entre los métodos directos que permiten obtener curvas de concentración, los más extendidos son aquellos en los que se utilizan radiotrazadores. En este caso, el método de retirada de capas es uno de los más exactos, pero tiene el inconveniente de que se destruye la muestra y además es bastante trabajoso. Basándonos en la idea general de este método se colocaron tres muestras cilíndricas idénticas de SnSe<sub>2</sub> de 13mm de diámetro en tres portamuestras de Cu que las contuvieran exactamente y de las dimensiones externas requeridas por el micrótomo del Grupo de Difusión de la CNEA. Las muestras fueron pegadas al Cu con Loctite 326, que soporta aproximadamente 150°C, para evitar que el paso de la cuchilla pudiera despegarlas y alterar la planicidad necesaria para este experimento. El micrótomo permite retirar capas desde un micrón de espesor asegurando entre pasada y pasada el paralelismo entre capas. Luego de retirada la primera capa, utilizada luego como patrón sin oxidar, las muestras adheridas cada una a los soportes de Cu fueron colocadas en un horno de temperatura controlada. En la siguiente tabla se especificacn las temperaturas y tiempos de recocido de cada serie

	t(hs)	T(K)
Serie I	6	443
Serie II	18	393
Serie III	2	343

Luego de este tratamiento fueron colocadas en el micrótomo procediendo a decapar cada una de dichas muestras. El material recogido luego de cada pasada fue cuidadosamente pesado en una balanza Mettler que nos permite determinar hasta la diez milésima de gramo. El espesor promedio de las capas retiradas para cada una de las tres probetas tratadas térmicamente fue de 20 micrones.

#### 2-2. Determinación experimental del coeficiente D

Con el material de cada una de las capas se prepararon absorbentes Mössbauer. A partir de las áreas de los espectros obtenidos, correspondientes a cada una de las fases presentes y de los factores f se calculó la concentración de oxígeno presente en cada capita de material. Por lo tanto se pudo graficar concentración de sustancia difundente contenida en un determinado espesor de muestra en función de la profundidad y del tiempo. La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos del ajuste de cada espectro. Las Figuras 2, 3 y 4 muestran la evolución de los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente para cada una de las series.

En el apéndice 1 se transcriben los cálculos realizados para el ajuste de las curvas de concentración de oxígeno, del cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión, su dependencia con la temperatura y la energía de activación de este proceso.

Por lo tanto, utilizando esos resultados podemos escribir,

$$D(m^2/s) = 8.2910^{-5} exp \frac{-26.77 kJ/mol}{RT}$$
(8)

donde R es la constante universal de los gases ó,

$$D(m^2/s) = 8.2910^{-5} exp \frac{-0.34 eV}{kT}$$
(9)

donde k es la constante de Boltzmann.

	T	SnSe <sub>2</sub>		SnO <sub>2</sub>			
X	I.S.	Γ	C	I.S.	Q.S.	$\Gamma_2$	C
(μ)	(mm/s)	(mm/s)	(%)	(mm/s)	(mm/s)	(mm/s)	(%)
Serie I							
20	1.25	0.86	4	0.01	0.54	0.94	96
40	1.23	1.06	10	0.01	0.52	0.95	90
50	1.27	1.20	10	0.01	0.52	0.99	82
70	1.25	0.99	28	0.01	0.52	1.00	72
90	1.27	0.98	40	0.01	0.53	0.99	60
110	1.30	1.00	45	0.02	0.52	0.95	55
130	1.32	0.92	50	0.02	0.54	0.93	50
Serie II							
20	1.30	0.95	58	0.05	0.50	0.99	42
40	1.30	0.95	60	0.05	0.50	0.99	40
50	1.30	0.95	62	0.05	0.48	0.99	38
70	1.28	0.90	66	0.07	0.48	0.98	34
90	1.34	0.95	69	0.07	0.52	1.04	31
110	1.33	0.92	73	0.07	0.54	1.00	27
130	1.33	0.91	75	0.06	0.53	1.00	25
Serie III							
20	1.32	0.92	75	0.05	0.54	1.00	25
35	1.33	0.90	82	0.05	0.52	0.99	18
45	1.34	0.90	86	0.07	0.54	1.00	14
55	1.35	0.88	89	0.07	0.55	1.02	11
80	1.35	0.90	96	0.06	0.54	1.06	4

Tabla 1 : Parámetros Mõssbauer a temperatura ambiente.



Fig.2: Espectros Mössbauer obtenidos a T. ambiente correspondientes a la



Fig.3: Espectros Mössbauer obtenidos a T. ambiente correspondientes a la



Fig.4: Espectros Mőssbauer obtenidos a T. ambiente correspondientes a la

Serie III

**%** 

## 3. Conclusiones

Los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos publicados para la difusión de oxígeno en otras aleaciones [2,3], lo cual permitiría utilizar el método descripto como alternativa a los tradicionales.

Los resultados aquí expuestos no pretenden dar un valor preciso de la energía de activación y del coeficiente  $D_0$ , ya que sólo se calcularon tres puntos de D en función de la temperatura, ni éste era el objetivo de la Tesis. Sin embargo el hecho de obtener resultados bastante razonables y órdenes de magnitud comparables con los publicados para procesos similares [4], permite describir el fenómeno de oxidación en este tipo de aleaciones con un modelo donde el oxígeno ambiental difunde por los canales formados entre los planos de calcogénidos, permitiéndo la reacción química con el Sn en el interior de la aleación.

## Referencias

- [1] A. Fick, Ann. Phys. Lpz. 170 (1855) 59.
- [2] Diffusion and Defect Data. Solid State Data, V47 (1986) 89.
- [3] Diffusion and Defect Data. Solid State Data, V37 (1984) 135.
- [4] G.Salomonsen, N.Norman, O.Lonsjo and T.Finstad, J.Phys. Condens.Matter,
- 1 (1989) 7843.

# **Conclusiones** Finales

Hemos encontrado que para el sistema Sn-Se las únicas muestran donde se encontró una reacción entre el Sn y el oxígeno ambiental fueron aquellas que contenían SnSe2, donde la cantidad relativa de óxido en estas muestras saturó en el tiempo. Las muestras de Sn puro y las de SnSe mantenidas en las mismas condiciones ambientales que las anteriores no presentaron indicios de la formación de SnO<sub>2</sub>. Los espectros de R.X. aún en las muestras más oxidadas no mostraron ninguna línea característica del compuesto SnO2, a pesar de que las cantidades relativas de óxido fueron lo suficientemente adecuadas para ser detectadas. Por lo tanto se asume que en las muestras del compuesto SnSe<sub>2</sub> existe una distribución de estas asociaciones con el orden químico correspondiente al SnO<sub>2</sub> pero sin orden estructural de largo alcance. Explicamos este comportamiento a partir de las características particulares que presenta la estructura cristalina tipo "layer" del SnSe2. La difusión del oxígeno ambiental hacia el interior de la estructura se produce a través de "canales" formados entre planos adyacentes de calcogenidos, donde el oxígeno puede penetrar mas profundamente en la estructura reaccionando con

los átomos interiores de Sn. A medida que el oxígeno va reemplazando gradualmente a los átomos de Se, el Sn va tomando distintas configuraciones. El reemplazo químico de Se por oxígeno va limitando la cantidad relativa de asociaciones  $SnO_2$  a los valores de saturación.

Para el sistema Sn-S tambien encontramos que en las muestras de SnS<sub>2</sub> el incremento de la fase oxidada es considerablemente mayor que para los otros compuestos. Sin embargo, y en concordancia con lo que encontramos para el SnSe<sub>2</sub>, los espectros de RX correspondientes a las muestras calentadas hasta 217°C, no mostraron las lineas características del SnO<sub>2</sub>, ni de ninguna otra fase oxidada. De igual forma que lo observado para el SnSe<sub>2</sub>, aquí nuevamente no se encuentra una fase oxidada segregada, sino una distribución de asociaciones SnO<sub>2</sub> en las muestras. En el compuesto Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se observó una disminución de la cantidad de Sn<sup>II</sup> y Sn<sup>IV</sup> como resultado del incremento de las asociaciones SnO<sub>2</sub>. Pero el cociente Sn<sup>IV</sup>/Sn<sup>II</sup> también disminuyó a medida que la temperatura del tratamiento térmico fue incrementada. Por lo tanto podemos aplicar a este sistema el mismo modelo propuesto para el sistema Sn-Se, donde la estructura laminar favorecería la difusión del oxígeno por los planos entre calcogenidos.

Hemos podido disenar un metodo para medir el coeficiente de difusión del oxígeno en estos compuestos a partir de mediciones Mössbauer, obteniendo valores que se encuentran dentro de los rangos publicados para la difusión de oxígeno en otras aleaciones. Esto permitiría utilizar el método descripto como alternativa a los tradicionales. Por lo tanto, hemos descripto el fenómeno de oxidación en este tipo de aleaciones laminares con un modelo donde el oxígeno ambiental difunde por los canales formados entre los planos de calcogénidos, permitiéndo la reacción química con el Sn en el interior de la aleación.























slope(x,y) = -0.322

intercept(x,y) = -0.187