

Espectroscopia de defectos mediante el modelo de atrapamiento simple de la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$.

López Morales Araceli⁽¹⁾, Cabral Prieto Agustín⁽²⁾ y García Santibáñez S. Federico⁽¹⁾.

¹ Laboratorio de Física Avanzada, Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma del Estado de México. El Cerillo Piedras Blancas, Toluca, Estado de México.

² Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), Ocoyoacac, Estado de México, México.

Resumen

En este trabajo se analiza cuantitativamente los resultados de aniquilación del positrón en la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ mediante el modelo de atrapamiento simple. De este análisis se derivan: una razón de atrapamiento del positrón en los defectos (K), la concentración de defectos (C_d) y la densidad electrónica asociada al defecto (n_d); los dos primeros parámetros (K , C_d) aumentan y n_d disminuye al aumentar la temperatura de la aleación. De este análisis también se infiere que el defecto consiste de una multivacancia de entre 15 y 20 monovacancias.

Introducción

La investigación de aleaciones base Fe es importante debido a su amplia aplicación en la industria. Sin embargo, algunas aleaciones al ser sometidas a distintos tratamientos sus propiedades cambian, en algunos casos mejorándolas y en otros empeorándolas. Por ejemplo, las propiedades mecánicas de la aleación magnética suave $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ son afectadas considerablemente al presentarse una transformación de fase del estado amorfo al cristalino [1]. Fundamentalmente un aumento de microdureza o fragilización ocurre debido a la precipitación de fases cristalinas tales como $\alpha\text{-Fe}_3\text{Si}$, Fe_3B , Fe_2B y $\alpha\text{-Fe-Si}$ [2,3].

Por otro lado, la presencia de defectos en metales y aleaciones también determina fuertemente las propiedades eléctricas, magnéticas y mecánicas [4,5]. Para estudiar estos defectos, hay pocas técnicas experimentales sensibles a escala atómica, y una de estas técnicas es la aniquilación del positrón. Uno de los primeros investigadores que utilizó esta técnica fue West [6].

La técnica experimental de aniquilación del positrón ha sido desde entonces ampliamente empleada para estudios de

defectos en metales [7,8], debido a que existe una gran diferencia entre los distintos tipos de defectos y las razones de atrapamiento de los positrones en estos defectos (K) y sus tiempos de aniquilación (τ). Es decir, el potencial que experimenta el positrón en estos defectos (monovacancias, multivacancias, etc.) es más débil que en un material libre de defectos. Como resultado, un estado localizado del positrón en el defecto puede tener eigenvalores de energía más bajos que en el estado no localizado sobre la red (material libre de defectos). La transición del estado no localizado a uno localizado es comúnmente denominado atrapamiento del positrón. Además de los defectos tipo vacancias (con volúmenes cerrados) otros defectos son capaces de atrapar positrones incluyendo los defectos de volumen abierto tales como dislocaciones. Para defectos poco profundos se puede producir (shallow traps) el escape del positrón y éste se aniquilaría dentro de la red cristalina sin defectos.

Un modelo sencillo que puede ser usado para obtener información cuantitativa del tipo de defectos en un metal es el modelo de atrapamiento simple [9,10,11]. En este modelo se supone que los positrones inicialmente se aniquilan en todo el

material libre de defectos (bulk) con una razón de aniquilación de

$$\lambda_B = \tau_B^{-1} \quad (1)$$

Por otro lado, los positrones también pueden ser atrapados en algún tipo de defecto con una razón de atrapamiento K , independiente del tiempo y una razón de aniquilación de λ_d donde

$$\lambda_d = \tau_2^{-1} \quad (2)$$

y τ_2 representa el valor experimental del tiempo de aniquilación del positrón en el defecto. La probabilidad de que el positrón se encuentre en el bulk (n_b) en un tiempo dado se puede describir mediante la ecuación diferencial, suponiendo un solo tipo de defecto

$$\frac{dn_b}{dt} = -\lambda_b n_b - K n_b \quad (3)$$

donde $-\lambda_b n_b$ representa la desaparición del positrón en el bulk con una razón de aniquilación λ_b y $-K n_b$ representa el proceso de atrapamiento del positrón en el defecto con una razón de atrapamiento K .

Adicionalmente, la probabilidad de encontrar al positrón en el defecto se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dn_d}{dt} = -\lambda_d n_d + K n_b \quad (4)$$

donde $K n_b$ representa el número de positrones que son atrapados en el defecto y $-\lambda_d n_d$ representa el número de positrones que se aniquilan dentro del defecto.

Considerando las siguientes condiciones de frontera

$$n_b(0) = 1, n_d(0) = 0, \quad (5)$$

la solución de estas ecuaciones son,

$$n_b(t) = \exp[-(\lambda_b + K)t] \quad (6)$$

$$n_d(t) = \frac{K}{\lambda_b + K - \lambda_d} \left(\exp[-\lambda_d t] - \exp[-(\lambda_b + K)t] \right)$$

La probabilidad total de que el positrón se encuentre a un tiempo t es

$$n(t) = n_b(t) + n_d(t) \quad (7)$$

De acuerdo a este modelo de atrapamiento simple [9,10], la razón de aniquilación del positrón en el bulk pero en presencia de defectos esta dado por

$$\lambda_b = I_1 \tau_1^{-1} + I_2 \tau_2^{-1} \quad (8)$$

donde τ_1 representa el valor experimental del tiempo mas corto de aniquilación del positrón en el bulk. I_1 e I_2 son las intensidades relativas correspondientes a τ_1 y τ_2 . Otras relaciones que surgen de este modelo son las siguientes [12]:

$$\tau_m = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2 \quad (9)$$

donde τ_m es el tiempo medio de aniquilación del positrón en el bulk en presencia de defectos, y

$$\tau_1^* = \frac{1}{\lambda_b + K} \quad (10)$$

es el primer tiempo esperado de aniquilación del positrón en presencia de defectos. La intensidades relativas esperadas I_1 e I_2 son:

$$I_1^* = \frac{\tau_b - \tau_d}{\tau_b(1 + \tau_d K) - \tau_b} \quad I_2^* = \frac{\tau_b \tau_d K}{\tau_b(1 + \tau_d K) - \tau_b}$$

de donde

$$K = \frac{\tau_m - \tau_b}{\tau_b(\tau_d - \tau_m)} \quad (11)$$

y K es proporcional a la concentración de defectos C_d

$$K = \mu C_d \quad (12)$$

donde μ es la razón de atrapamiento específica o coeficiente de atrapamiento, la cual se puede obtener mediante la siguiente relación

$$\mu = N v \quad (13)$$

siendo N la densidad atómica y v la razón de captura volumétrica.

Por otro lado, la densidad electrónica asociada al defecto puede ser calculada mediante la formula dada por Brandt. et al

[13] la cual permite conocer algo de la naturaleza del defecto mismo.

$$n_d = \frac{(\lambda_d - 2)}{134} \quad (14)$$

Desarrollo experimental.

La aleación $Fe_{78}Si_9B_{13}$ consiste de una lámina de 2 x 2 cm. de ancho y largo y 25 μm de espesor, dividida en seis partes iguales de 0.66 x 1 cm. Para el estudio realizado se consideraron los tratamientos térmicos de 296 a 722 K en atmósfera inerte, a una presión de 4×10^{-6} Torr. La fuente de positrones consiste de una solución acuosa de $^{22}NaCl$ que se deposita sobre una de las láminas y se evapora hasta alcanzar una actividad de 15 μCi . Esta lámina es ensandwichada con las otras cinco láminas, las cuales se envuelven en aluminio y se colocan dentro de un tubo al vacío. Para la obtención de los espectros de la aniquilación del positrón se utilizó un sistema de coincidencias gamma rápida-rápida y el análisis numérico se realizó empleando el programa positronfit [14].

Resultados y discusión

Los espectros de los tiempos de vida de aniquilación del positrón (AP) de la aleación $Fe_{78}Si_9B_{13}$, se analizaron usando tres exponenciales de decaimiento. La tercera componente τ_3 en cada espectro tiene un intensidad pequeña ($\sim 3\%$) por lo que se considera que el positrón se aniquiló en la superficie de la muestra.

Para el análisis de defectos consideraremos solo dos componentes de aniquilación (τ_1, τ_2). Para este propósito se renormalizan las dos primeras intensidades, es decir, $I_1 + I_2 = 1$ y entonces para I_1^* e I_2^* se obtiene

$$I_1^* = \frac{I_1}{I_1 + I_2} \quad I_2^* = \frac{I_2}{I_1 + I_2} \quad (15)$$

El asterisco significa que son intensidades renormalizadas. Estos datos se muestran en la Tabla 1, así como sus respectivos

tiempos de aniquilación experimentales y parámetros derivados.

De la Tabla 1 se observa que λ_b disminuye y τ_m aumenta conforme la temperatura de la aleación se incrementa. Esto es indicativo de que el tamaño del defecto se incrementa conforme aumenta la temperatura de la aleación. Esto también se infiere del incremento de $\tau_d(T)$, ver Tabla1, esto es, a mayor tiempo de τ_d le corresponde un mayor tamaño al defecto.

Tabla1

T(K)	τ_1 (ps) $I_1^*(\%)$	τ_d (ps) $I_2^*(\%)$	τ_m (ps)	λ_b (ns^{-1})
296	148 0.902	335 0.098	167	6.370
353	149 0.904	358 0.096	170	6.317
407	149 0.907	367 0.093	169	6.350
448	149 0.908	350 0.092	167	6.357
501	149 0.852	452 0.148	194	6.039
524	150 0.849	468 0.150	198	5.985
550	148 0.843	456 0.157	196	6.051
572	148 0.845	465 0.155	197	6.046
603	146 0.842	452 0.158	194	6.129
627	149 0.850	463 0.150	197	6.010
656	148 0.841	465 0.159	198	6.027
663	146 0.849	457 0.151	193	6.129
722	145 0.842	458 0.158	194	6.157

De acuerdo a la literatura [15] a un tiempo de $\tau_d = 335$ ps le corresponde un defecto consistente de un agregado de 10 monovacancias; para $\tau_d = 458$ ps se tendrá un agregado de aproximadamente de entre 15 - 20 monovacancias [15].

A partir de la ecuación (11) se puede estimar la razón de atrapamiento en el

defecto (K), la cual aumenta con la temperatura, ver Tabla 2. Esto significa que el número de positrones atrapados en las multivacancias aumenta conforme la temperatura de la aleación se incrementa.

Tabla 2

T (K)	$K \times 10^9$ (seg ⁻¹)	C_d ($\times 10^{-6}$)	$n_d \times 10^{-3}$ (u.a.)
296	0.368	1.104	7.346
353	0.375	1.126	5.889
407	0.372	1.117	5.438
448	0.353	1.059	6.425
501	0.664	1.991	1.600
524	0.681	2.043	1.016
550	0.718	2.155	1.428
572	0.714	2.143	1.121
603	0.735	2.205	1.576
627	0.680	2.041	1.161
656	0.733	2.199	1.125
663	0.703	2.109	1.372
722	0.741	2.223	1.517

Esto también se infiere del incremento en I_2 , ver Tabla 1.

De acuerdo con Eldrup [9] y Wen Deng et al [10] el modelo de atrapamiento simple puede ser consistente con los resultados experimentales si la igualdad siguiente se cumple:

$$\tau_1^{\text{exp}} = \tau_1^{\bullet} = \frac{1}{\lambda_b + K} \quad (16)$$

Al aplicar este criterio nuestros datos son consistentes con el modelo de atrapamiento simple, ecuación (3 y 4). Esto es, se cumple la igualdad (16).

En cambio, J. Cizek et al [11] considera la constante λ_B referida al material libre de defectos en lugar de λ_b en la ecuación (16). Para ello consideraremos la $\lambda_B = 1/\tau_B$ del Fe puro [16], donde

$$\tau_B = 110 \text{ ps},$$

tal que

$$\tau_1^{\text{exp}} = \tau_1^{\bullet} = \frac{1}{\lambda_B + K} \quad (17)$$

Al hacer esta nueva consideración nuestros resultados no son consistentes con el modelo de atrapamiento simple ya que

$$\tau_1^{\text{exp}} \neq \tau_1^{\bullet} \quad (18)$$

esto es, no se cumple la igualdad (17). Esta discrepancia en los criterios de validez del modelo, hace que se siga discutiendo la validez de dicho modelo.

Por otra parte, la concentración de defectos se puede obtener de la ecuación (12)

$$C_d = \frac{K}{\mu} = \frac{K}{Nv} \quad (19)$$

donde en una primera aproximación

$$\mu = 3.3 \times 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad (20)$$

con

$$N = 0.602 \times 10^{24} \left(\frac{d}{A} \right) \text{ cm}^{-3} \quad (21)$$

y $d = 7.29 \text{ g/cm}^3$ es la densidad de la aleación y $A = 47.996$ uma, es la masa pesada de la aleación, considerando su composición química ($\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$).

$$v = 4\pi r_s D_+ \quad (22)$$

donde r_s es el radio de Wigner – Seitz y D_+ es el coeficiente de difusión de los positrones en la aleación. El radio r_s puede estimarse a partir de [17]

$$r_s = 1.389 \left(\frac{A}{N_{\text{val}} d} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

donde A y d ya fueron definidos y $N_{\text{val}} = 2.31$ es el número de valencia pesada de la aleación. Al estimar μ supusimos que el coeficiente de difusión de los positrones en la aleación $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ es igual a la de hierro puro [4], esto es, $D_+ = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$. La estimación de la concentración de defectos (C_d) esta dada en la Tabla 2 y se observa que C_d aumenta conforme aumenta la temperatura.

Finalmente la densidad de electrones asociada al defecto (multivacancias) se puede obtener de la fórmula dada por

Brandt et al [13], ecuación (14), en donde esta densidad disminuye al aumentar la temperatura lo cual es concordante con los tiempos de aniquilación en el defecto ya que estos tienden a aumentar, ver Tabla 2 y Figura 1.

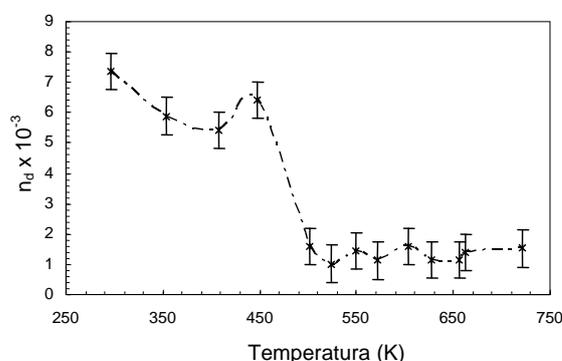


Figura 1 La densidad de electrones asociada al defecto de la aleación $Fe_{78}Si_9B_{13}$

Conclusiones

En este trabajo se ha realizado una caracterización preliminar del tipo de defectos que presenta la aleación $Fe_{78}Si_9B_{13}$ al someterla a un tratamiento térmico mediante el proceso de aniquilación del positrón. La discrepancia existente al aplicar dos criterios de validez del modelo de atrapamiento simple sugiere la posible existencia de más de un tipo de defecto en esta aleación o que el modelo no deba aplicarse al caso, lo cual será estudiado en el futuro. Por otra parte, es necesario conocer el valor real de D_+ para la aleación $Fe_{78}Si_9B_{13}$. El valor $D_+ = 0.01 \text{ cm}^2/\text{s}$ debido a Hierro puro, puede ofrecernos una aproximación al valor real de la concentración C_d . Finalmente, otro de los parámetros importantes de esta aleación que deben conocerse es el tiempo de aniquilación de los positrones en la aleación libre de defectos, un parámetro que actualmente no se tiene.

Referencias

[1] Cabral Prieto, A., García Santibàñes, F., Lòpez, A., Lòpez-Castañares, R. y Olea Cardoso, O., 2005, Vickers Microhardness and Hyperfine Magnetic Field Variations of

Heat Treated Amorphous $Fe_{78}Si_9B_{13}$ Alloy Ribbons, *Hyperfine Interactions* 161, 69-81,
 [2] Ramanan, V.R. V. y Fish, G.E., 1982, Crystallization Kinetics in Fe-B-Si metallic glasses, *J. Appl. Phys.* 53, 2273
 [3] Bang, J.Y., Lee, R.Y., 1991, Crystallization of the metallic glass $Fe_{78}Si_9B_{13}$, *J. Mater. Sc.* 26, 4961.
 [4] Paulin, R., Ripon, R. y Brandt, W., 1974, Diffusion Constant and Surface States of Positrons in Metals, *Applied. Physics* 4, 343-347
 [5] Hautojarvy, P., Heinio, J., Manninen, M. y Nieminen, R., 1977, *Philosophical Magazine*, Vol. 35, No. 4, 937-981.
 [6] West, R.N., 1973, *Adv. Phys.* 22, 263.
 [7] Hautojarvy, P., 1979, *Positrons in Solids*, Topics in Current Physics No 12, Springer, Berlin.
 [8] Eldrup, M. y Jensen, K. O., 1987, Positron Trapping Rates into Cavities in Al, *Phys. Stat. Sol.* 102, 145-152.
 [9] Eldrup, M., 1986, Application of the positron annihilation technique in studies of defects in solids, *Defects in Solids* editado por A.V. Chadwick, M. Trenzi, 145-178.
 [10] Deng, Wen, Xiong, L.Y., Lung, C. W., Wang, S.H. y Guo, J.T., 1995, Effects of Nb and Mg on Microdefects in NiAl Alloys, *Materials Science Forum*, Vols. 175-178, 339-342
 [11] Cizek, J., Procházka, I., Kocik, J., y Keilová, E., 2000, Positron Lifetime Study of Reactor Pressure Vessel Steels, *Phys. Stat. sol.*, 178, 651.
 [12] Abdel-Hady, E.E, 2003, Application of the Positron Lifetime Spectroscopy to the Study of Microstructural Defects in Steel, *Egypt. J. Sol.*, Vol. 26, No. 2, 165
 [13] Brandt, W. y Reinheimer, J. 1970, *Phys. Rev. B* 2, 3104.
 [14] Brant, W., 1967, in *Positron Annihilation*, Academic Press, New York, 155.
 [15] Puska, M.J., y Nieminen, R. M. 1983, Defect spectroscopy with positrons: a general calculational method, *J. Phys. F: Met. Phys.* 13, 333-346.
 [16] Hautojarvy, P., Pollonen, L., Vehanen, A., Yli-Kaupilla, J., 1983, *J. Nucl. Mater.* 114, 250.
 [17] Brandt, W., 1974, *Positron Dynamics in Solids*, *Applied Physics*, 5, 1-23