

Un método sin contacto para el estudio mecánico estructural de materiales: Espectroscopía Brillouin

R. J. JIMÉNEZ RIOBÓO, M. GARCÍA HERNÁNDEZ, C. PRIETO, A. DE BERNABÉ
 Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, C.S.I.C. 28049 Cantoblanco. Madrid

La espectroscopía Brillouin (BS) es una técnica experimental no destructiva y sin contacto que permite el estudio mecánico estructural de un amplio abanico de materiales tanto de interés básico como funcionales. Se hace una breve introducción a esta técnica experimental y se presentan varios ejemplos de su aplicación a distinto tipo de materiales.

Palabras clave: Espectroscopía Brillouin, propiedades mecánicas, propiedades estructurales, constantes elásticas, transiciones de fase, transiciones vítreas, ondas de superficie, magnones.

A contactless method for the mechanical-structural study of materials: Brillouin Spectroscopy

Brillouin spectroscopy (BS) is a non destructive and contactless experimental technique which allows the mechanical-structural study of a wide range of functional materials as well as of basic interest. We give a brief introduction in this experimental technique and present several examples of its application on different kind of materials.

Key words: Brillouin Spectroscopy, mechanical properties, structural properties, elastic constants, phase transitions, glass transitions, surface waves, magnons.

1. INTRODUCCION

La espectroscopía Brillouin (BS) es una técnica experimental no destructiva y sin contacto que permite el estudio mecánico estructural de un amplio abanico de materiales tanto de interés básico como funcionales. La variedad de materiales susceptibles de ser estudiados por esta técnica se resume en la Tabla 1. Una comparación con otras técnicas espectroscópicas se muestra en la Figura 1.

TABLA I

	Cristalinos	Isótopos
Transparentes	sí	sí
Opacos	sí	sí

La espectroscopía Brillouin se basa en la dispersión inelástica de la luz por medio de ondas sónicas excitadas térmicamente a frecuencias hipersónicas (0.01GHz-1000GHz) (1,2). Este efecto fue previsto teóricamente primero por L. Brillouin en 1922 y paralelamente por L. I. Mandelshtam en 1926. La primera vez que se corroboró experimentalmente fue en 1930 por E. Gross (1,2).

El proceso de dispersión inelástica de la luz se puede explicar de un modo semiclásico por medio de las leyes de conservación del momento y la energía:

$$\begin{aligned} \hbar \omega_s &= \hbar \omega_i \pm \hbar \Omega \\ \hbar \mathbf{k}_s &= \hbar \mathbf{k}_i \pm \hbar \mathbf{q} \end{aligned}$$

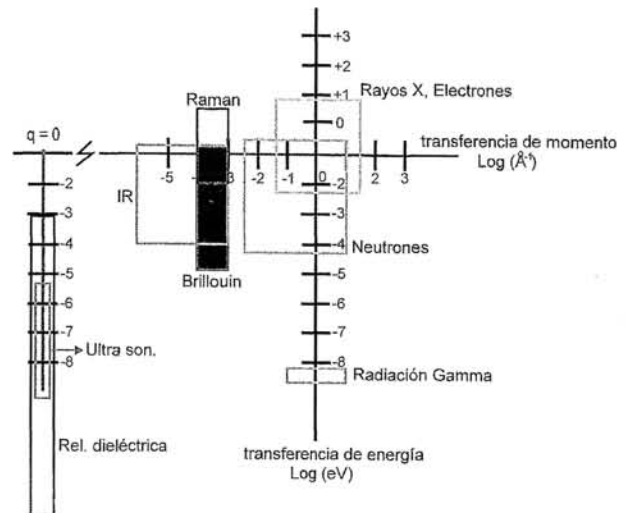


Fig. 1. Esquema comparativo de la transferencia de momento y de energía entre diferentes tipos de espectroscopías. En gris se resalta el rango que ocupa la espectroscopía Brillouin.

$\omega_s / 2\pi$, $\omega_i / 2\pi$ y $\Omega / 2\pi$ son, respectivamente, las frecuencias de la luz dispersada, incidente y de la onda sónica involucrada en el proceso de dispersión. Así mismo \mathbf{k}_s y \mathbf{k}_i son los vectores de onda de la luz dispersada e incidente en la muestra y \mathbf{q} el vector de onda de la onda acústica involucrada en el proceso de dispersión. En el proceso de dispersión los fonones con energía $\hbar \Omega$ se crean (Stokes, Ω^-) o se destruyen (Antistokes, Ω^+). En un sólido y para un vector de onda determinado \mathbf{q} , se encuentran,

generalmente, tres modos acústicos ortogonalmente polarizados de frecuencias diferentes $\Omega(p, q)$ ($p = 1, 2, 3$). Un típico espectro Brillouin se muestra en la Figura 2.

La información que se puede extraer de tal espectro es la siguiente (3,4):

i.) Posición de la línea: Se obtiene la velocidad de propagación de la onda sónica (fonón) $v = \Omega/q$. La relación entre la velocidad de propagación de la onda acústica y el módulo elástico correspondiente es: $c = \rho v^2$ (ρ es la densidad del material).

ii.) Anchura de línea: (Γ) Se obtiene información de la atenuación temporal del modo acústico y es inversamente proporcional al tiempo de vida medio de los fonones involucrados en el proceso de dispersión. En líquidos Γ da información acerca de la viscosidad cinemática longitudinal y de magnitudes termodinámicas como c_p/c_v o la conductividad térmica. Se puede relacionar con la atenuación espacial típica de la técnica de ultrasonidos por medio de la velocidad de propagación de la onda sonora: $\alpha = \Gamma/v$.

iii.) Modo central: Adicionalmente a la línea central (Rayleigh) debida a procesos de dispersión elástica se puede encontrar un modo no desplazado en frecuencia relacionado fundamentalmente con relajaciones (del orden de GHz) de grados de libertad internos de las moléculas que conforman el material.

En el caso de un material isotrópico, las relaciones entre las constantes elásticas (notación de Voigt) y las magnitudes habituales en el estudio de propiedades mecánicas de materiales son [5]:

Módulo Bulk adiabático β_s ó $\kappa = c_{11} - (4/3)c_{44}$

Compresibilidad adiabática $K_s = (\beta_s)^{-1}$ ó κ^{-1}

Módulo transversal $\mu = c_{44}$

Constantes elásticas de Lamé $\mu = c_{44}$ y $\lambda = c_{11} - 2c_{44}$

Módulo de Young $E = 9\kappa\mu / (6\kappa + 2\mu)$; $E = c_{44}(3c_{11} - 4c_{44}) / (c_{11} - c_{44})$

Relación de Poisson $\nu = (3\kappa - 2\mu) / (6\kappa + 2\mu)$; $\nu = (c_{11} - 2c_{44}) / (2c_{11} - 2c_{44})$

2. TECNICA EXPERIMENTAL

Para la realización experimental de la espectroscopía Brillouin se han de tener en cuenta dos aspectos bien separados. Por un lado está la geometría de dispersión que se utiliza en el experimento y por otro el filtro óptico necesario para poder resolver las contribuciones debidas al proceso de dispersión inelástica de la luz incidente (la frecuencia de la luz dispersada es un factor $6 \cdot 10^5$ menor que la de la luz incidente).

i.) La elección de la geometría de dispersión determina el vector de onda fonónico involucrado en el proceso de dispersión (4). Ésta es una diferencia fundamental con la técnica de ultrasonidos. En los experimentos con ultrasonidos la magnitud predeterminada por el experimentador es la frecuencia del transductor a la que se realiza el experimento. En la espectroscopía Brillouin la magnitud predeterminada es el valor absoluto y la dirección del vector de onda sónico.

El vector de onda fonónico se puede calcular conociendo la longitud de onda de la luz incidente (λ_0) y el ángulo entre \mathbf{k}_i y \mathbf{k}_s (θ) en la muestra:

$$q = 2k_i \text{Sen}(\theta/2) = (4\pi n / \lambda_0) \text{Sen}(\theta/2)$$

n es el índice de refracción de la muestra.

En el caso de materiales opacos, el vector de onda fonónico (en retrodispersión y localizado en la superficie del material) toma la forma (6):

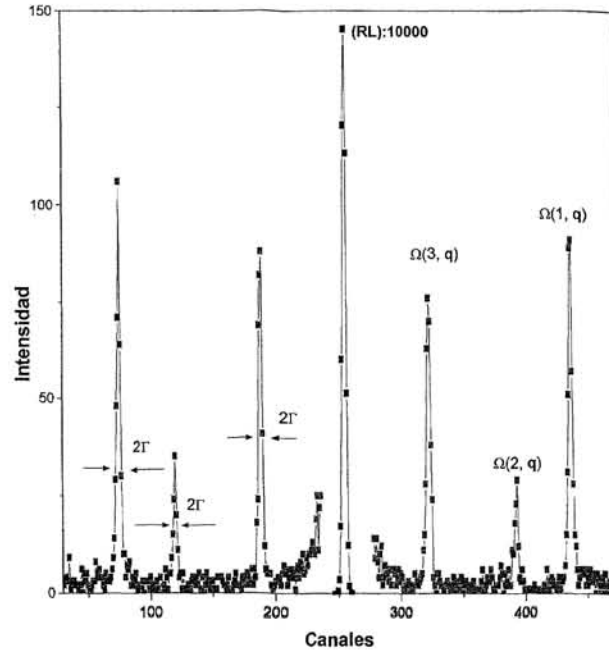


Fig. 2. Espectro Brillouin típico en un sólido cristalino. Se observan las dos ramas transversales a frecuencias $\Omega(3, q)$, $\Omega(2, q)$ y la rama longitudinal a la frecuencia $\Omega(1, q)$. Las anchuras de las líneas están relacionadas con la atenuación hipersónica (2Γ). La línea Rayleigh ha sido reducida en un factor 10000 por claridad.

$$q = 2k_i \text{Sen}\theta_i = (4\pi / \lambda_0) \text{Sen}\theta_i$$

donde θ_i es el ángulo que forma el haz incidente con la normal a la superficie de la muestra.

ii.) Para poder resolver tales cambios en la frecuencia de la luz es necesario contar con un filtro óptico adecuado. Éste es el conocido como Fabry-Perot (FP) y se basa en el principio de interferencia constructiva entre dos caras planoparalelas. Los espectrómetros Brillouin se basan en este interferómetro. Recientemente se ha producido un gran avance en esta técnica experimental gracias al desarrollo por Sandercock (7) de la espectroscopía Brillouin multipaso de alta prestación tanto con un solo FP como con 2 FP en tándem. El principio de este espectrómetro se muestra esquemáticamente en la Figura 3.

3. APLICACIONES

La espectroscopía Brillouin se ha aplicado, y se sigue aplicando, al estudio de una gran variedad de materiales tanto con aplicaciones tecnológicas como con relevancia en la física fundamental. Se pueden destacar los estudios llevados a cabo en materiales poliméricos, cristales líquidos, parafinas, materiales cerámicos, tanto en pastilla como en lámina, silicatos obtenidos por procedimiento sol-gel, ormosiles y ormocerres, óxidos láminas delgadas metálicas y de aleaciones metálicas (4, 6, 8, 9, 10). Se pueden estudiar muy distintos problemas dentro de la ciencia de materiales relacionados con las propiedades mecánicas y estructurales de los mismos. Como ejemplo se pueden citar el estudio de transiciones de fase estructurales, transiciones vítreas, efectos de presión, de campo eléctrico y magnético, o de composición en las propiedades mecánicas. En el caso de materiales metálicos y con propiedades magnéticas este estudio se amplía, por ejemplo, a la influencia de la

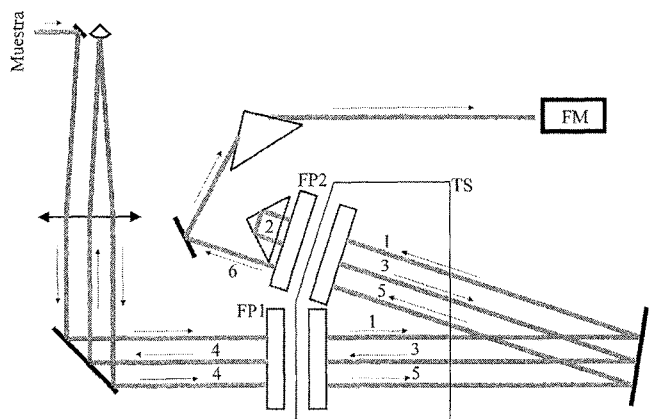


Fig. 3. Principio básico del espectrómetro Brillouin de 6 pasos en tándem. FM: fotomultiplicador. FP: Fabry-Perot. TS: soporte para translación.

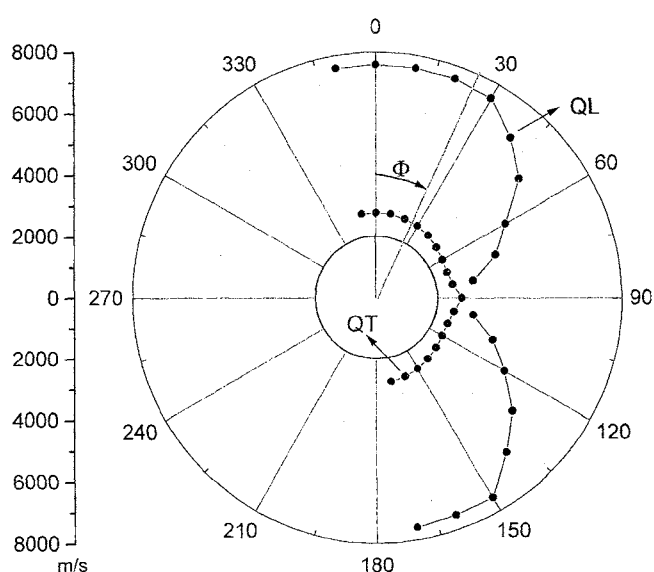


Fig. 4. Diagrama polar de la velocidad de propagación del sonido en CuGeO_3 . El plano de simetría corresponde al plano (b,c) cristalográfico. QT y QL representan las ramas cuasitransversal y cuasilongitudinal respectivamente. Φ es el ángulo medido a partir del eje c.

apilación de distintos metales en superredes o al estudio de las ondas de espín (magnones).

Debido al tamaño del volumen de dispersión típico utilizado en la espectroscopía Brillouin ($< 10^{-7} \text{ cm}^{-3}$), esta técnica resulta muy adecuada para el estudio puntual de tensiones mecánicas y de variaciones de las propiedades elásticas. Así mismo permite el estudio de materiales en forma de lámina fina (espesor mínimo $\approx 1 \mu\text{m}$).

Para ilustrar la variedad de aplicaciones de esta técnica experimental se presentan datos experimentales obtenidos tanto en nuestro laboratorio como en colaboración con el grupo de espectroscopía Brillouin de la Universidad del Sarre.

La Figura 4 muestra un diagrama polar de la velocidad de propagación del sonido en un cristal de CuGeO_3 ; se obtienen simultáneamente tanto la rama cuasilongitudinal como la cuasitransversal pudiendo determinar en una sola medida las constantes elásticas relevantes de ese plano de simetría. En el

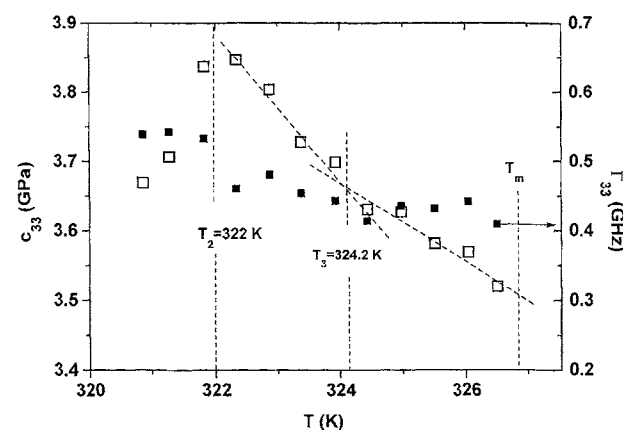
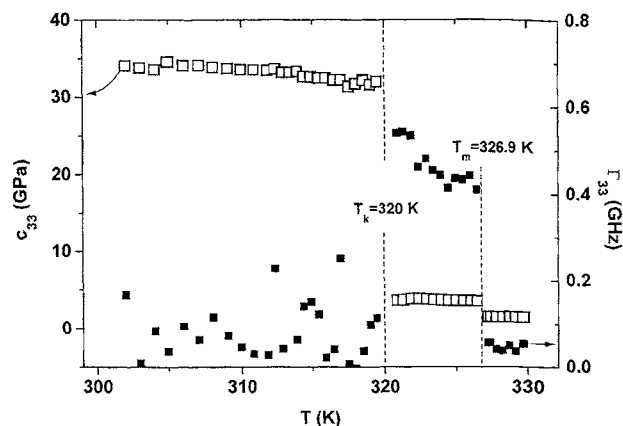


Fig. 5. Variación con la temperatura de la constante elástica longitudinal c_{33} (y correspondiente Γ) en $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$. a) Representación de todo el rango de temperaturas estudiado. Se ven las transiciones de la fase cristalina a la rotacional y la transición al fundido. b) Ampliación del rango de temperaturas 320 K $< T < 327$ K. Se observan dos transiciones. Una con influencia de acoplo rotacional-translacional (T_2) y la segunda de el paso de simetría ortorrómbica a rombohédrica (T_3) [11].

caso del CuGeO_3 los valores obtenidos son: $c_{22} = 8.26 \text{ GPa}$; $c_{33} = 63.47 \text{ GPa}$; $c_{44} = 7.93 \text{ GPa}$; $C_{23} = 5.25 \text{ GPa}$.

En las Figuras 5a y 5b se muestran las distintas transiciones de fase entre la temperatura a la cual se tiene la fase cristalina de baja temperatura ($T < T_k$) y la temperatura de fundido (T_m), en el caso de una lámina monocristalina ($\approx 10 \mu\text{m}$) del n-alcano $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$. Entre estas dos transiciones se presentan otras también de tipo estructural (T_2 y T_3 , Fig. 5b) pero entre las fases rotacionales de este n-alcano (11). Como sustancias modelo para los polímeros, el estudio de las propiedades elásticas y su modificación según la estructura presente a cada temperatura de los n-alcanos tiene una importancia fundamental para el conocimiento de los mecanismos inter e intra moleculares que dirigen las propiedades mecánicas en polímeros.

La existencia de una transición vítrea intrínseca en el caso del polímero PVAC ha sido puesta de manifiesto por medio de la espectroscopía Brillouin (Fig. 6) (12). Este hecho es de crucial importancia en el esclarecimiento de la naturaleza de esta transición. Los datos experimentales indican que la transición vítrea no corresponde a un cruce de escalas temporales entre las relajaciones del material y el tiempo del experimentador.

La sensibilidad de esta técnica a modificaciones estructurales

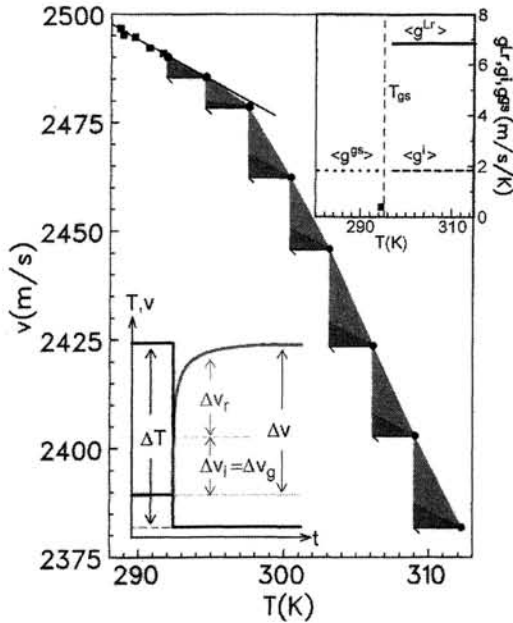


Fig. 6. Transición vítrea en PVAC obtenida por el método de resolución temporal [13]. En el recuadro interior se presentan los valores de los gradientes obtenidos con el valor instantáneo del gradiente de la velocidad del sonido $\langle g^I \rangle$, el valor relajado $\langle g^L \rangle$ y el valor en la fase vítrea $\langle g^S \rangle$.

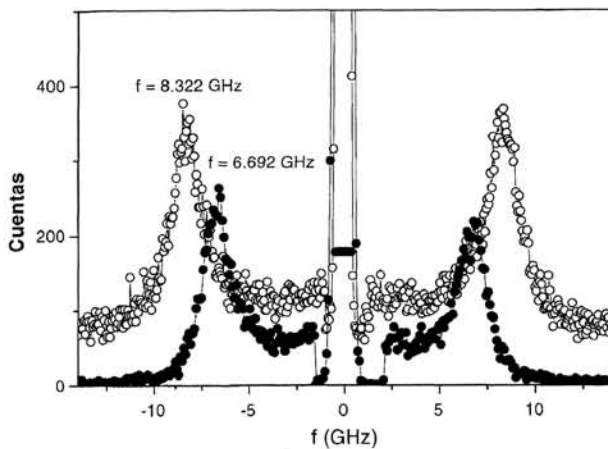


Fig. 7. Influencia de la porosidad en la frecuencia Brillouin en dos muestras de sílice vítrea fabricadas por técnicas sol-gel. La muestra de mayor porosidad muestra una frecuencia más baja lo que implica una mucho menor constante elástica.

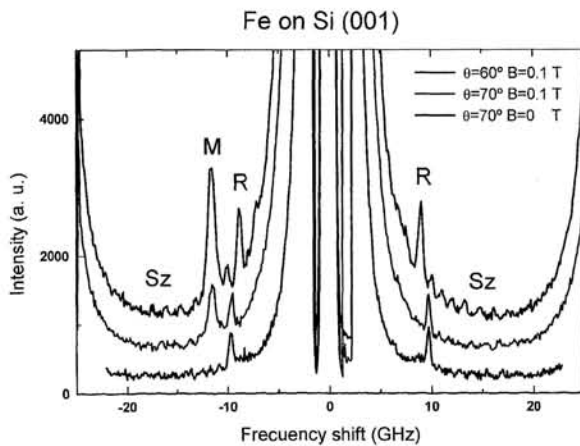


Fig. 8. Espectro Brillouin de Fe sobre Si (001). Se observan los modos de superficie Rayleigh (R) y Sezawa (Sz). Aplicando el campo magnético se observan los modos debidos a los magnones.

les se corrobora en la Figura 7, que muestra la diferencia en velocidad de propagación del sonido en dos muestras de silicato (de porosidad diferente) fabricadas por el procedimiento sol-gel. El material más poroso muestra un valor de la frecuencia Brillouin más bajo. Esta información es muy importante si se quieren mejorar las propiedades mecánicas durante el proceso de fabricación del material.

Por último la Figura 8 presenta un espectro Brillouin de una muestra de hierro sobre silicio (001). Aparte de los picos debidos a las ondas de superficie (Rayleigh y Sezawa), esperados en un medio opaco, la aplicación de un campo magnético permite la detección de magnones en este tipo de material. Las ondas de superficie dan información acerca de las constantes elásticas en el material en estudio y la influencia de substratos o apilamiento de capas en el caso de superredes (13). El estudio de los magnones da información sobre los ordenamientos magnéticos en estos materiales.

4. CONCLUSIONES

La espectroscopía Brillouin se presenta como una técnica experimental para el estudio de propiedades mecánicas estructurales en muy diverso tipo de materiales. Su carácter no destructivo y sin contacto físico con la muestra en estudio, la posibilidad de medir en láminas de pequeño grosor ($\geq 1 \mu\text{m}$) así como el pequeño volumen de dispersión que utiliza, la hace muy versátil y con una gran proyección dentro de la ciencia de materiales. La posibilidad de combinar diferentes entornos (temperatura, campos eléctrico y magnético, presión) incrementa el espectro de posibilidades de esta técnica para su aplicación en el campo de la ciencia de materiales. ♦

REFERENCIAS

1. I. L. Fabelinskii and I. L. Chisty, «New methods and advances of high resolution spectroscopy», Sov. Phys.-Usp, 19, 597-617 (1976)
2. J. M. Vaughan, «The Fabry-Perot interferometer», Adam Hilger, Bristol and Philadelphia (1989)
3. B. J. Berne, R. Pecora, «Dynamic light scattering», John Wiley & Sons, New York (1976)
4. J. K. Krüger, «Brillouin spectroscopy and its application to Polymers», pp. 429-534 in «Optical techniques to characterize polymer systems», editor H. Bässler, Elsevier, Amsterdam (1989)
5. H. B. Callen, «Termodinámica», Editorial AC, Madrid (1981) bajo licencia de John Wiley & Sons, New York
6. P. Mutti, C. E. Bottani, G. Ghisloti, M. Beghi, G. A. D. Briggs, J. R. Sandercock, «Surface Brillouin scattering- Extending surface wave measurements to 20GHz», Advances in Acoustic Microscopy, Vol I, 249-300, editor A. Briggs, Plenum Press, New York (1995)
7. J. R. Sandercock, «Trends in Brillouin Scattering», in Topics in Applied Physics 51, 173-206, Springer, Berlin (1982)
8. M. García-Hernández, R. J. Jiménez-Riobóo, C. Prieto, J. J. Fuentes-Gallego, E. Blanco and M. Ramírez-del-Solar, «Brillouin spectroscopy on dried sonogels», Appl. Phys. Lett 69, 3827-3829, (1996)
9. G. W. Farnell, «Properties of elastic surface waves», Physical Acoustics, Vol. VI, 109-166, (1970)
10. G. W. Farnell, E. L. Adler, «Elastic wave propagation in thin layers», Physical Acoustics, Vol. IX, 35-127, (1972)
11. J. K. Krüger, R. Jiménez, K.-P. Bohn, C. Fischer, «Phase transition behavior of n-Alkanes on Nanostructured PTFE: Brillouin spectroscopic and calorimetric investigations on Pentacosane», Enviado a Phys. Rev. B
12. J. K. Krüger, K.-P. Bohn, R. Jiménez, J. Schreiber, «On the existence of an intrinsic glass transition in a fragile liquid: polyvinylacetate», Colloid Polym. Sci. 274, 490-495, (1996)
13. A. de Bernabé, R. J. Jiménez-Riobóo, M. García Hernández, C. Prieto, «Elastic behavior of Si/Ge superlattices determined by Brillouin light scattering», Enviado a Thin Solid Films.