
TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE LA TÉCNICA BARRIDOS
DE EFECTO MÖSSBAUER: APLICACIÓN AL
ESTUDIO DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS.

Gustavo A. Pasquevich

27 de marzo de 2008



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TESIS DOCTORAL

DESARROLLO DE LA TÉCNICA BARRIDOS
DE EFECTO MÖSSBAUER: APLICACIÓN AL
ESTUDIO DE PROPIEDADES
ESTRUCTURALES Y MAGNÉTICAS.

Gustavo A. Pasquevich

27 de marzo de 2008

Director: Francisco H. Sánchez

Codirectora: Marcela B. Fernández van Raap

AGRADECIMIENTOS

Aquí me encuentro enfrentado con mi yo más interior buscando cómo sacar todo lo guardado. Porque he sido (y soy) una persona muy reservada y no he aprendido (aún) lo importante que es expresar en el momento la gratitud ante un gesto, una ayuda o un aliento.

Al estar, en este momento atosigado con la escritura de la tesis, se borronea el pasado soy consiente sin embargo que *mucha* gente ha contribuido en este trabajo, de diferentes maneras, cada cual a su manera.

Hay una persona sin embargo que merece más que un agradecimiento, yo diría un reconocimiento. Agradecimiento suena seco y vacío para este caso, es quien me acompañó a lo largo de *todo* el trabajo en estos cinco años. Discutiendo cada asunto, compartiendo cada detalle. Y ahora hace un paso al costado, este trabajo también es tuyo (al menos así lo siento yo). Gracias Pedro.

A mis directores Quique y Marcela quienes me acompañaron guiaron en esto cinco años. A Quique por ceder el tema tan interesante que me (nos) tocó investigar para que quede titulado en este documento bajo mi nombre. A ambos por el empeño puesto en mi crecimiento profesional (*ICAME*), y por enseñarme (inconscientemente) a dirigir y formar.

Nolo, Alejandro, la gente de electrónica. Por los dolores de cabezas y todos esos viernes hasta tarde en el el laboratorio.

Alberto Lencina por el tiempo (si hay algo que le robé fue tiempo) y el entusiasmo.

Para realizar esta tesis pedí prestado equipo a varias personas. Jose Luis Alessandrini (gaussimetro), a mi Viejo casi el laboratorio entero, en particular el multicanal (el trakor) , Toto (varios amplificadores), debe haber más gente (y más equipo) que ahora no me viene a la mente. Muchas gracias a todos. También debo agradecer a Juan Simonetti por los porta bobinas de madera, Santia por un sin fin de soldaduras. Alejandro por el amplificador de corriente.

En mi breve estadía en Brasil, fui muy bien recibido. Debo agradecer a Enrique Saitovitch por la hospitalidad y hacer tan amena la estadía. En particular debo agradece a Elisa Baggio Saitovitch por haber facilitado el sputtering para fabricar el film de Fe, muestra fundamental en le proceso de esta tesis. También debo mencionar y agradecer el tiempo dedicado por

Armando Takeushi.

Acá en La Plata, a todos los amigos y compañeros.

A mi familia, mis viejos, mis hermanas. Por nunca haber faltado, pilares fundamentales de este proceso.

A Caro por la paciencia (en estos cinco años, y los que vendrán...), las sonrisas, los abrazos.

A Mateo por el último empujón.

Lunes 24 de marzo de 2008

ÍNDICE GENERAL

1.. <i>Introducción</i>	1
1.1. Por qué Barridos de Efecto Mössbauer	2
1.2. Esbozo de la tesis	5
2.. <i>Efecto Mössbauer</i>	7
2.1. El efecto Mössbauer	7
2.1.1. Breve introducción histórica	7
2.1.2. La espectroscopía de ^{57}Fe	8
2.1.3. Emisión gamma y absorción resonante.	9
2.1.4. Emisión y Absorción libre de retroceso	10
2.1.5. Modulación Doppler y forma de línea espectral	12
2.2. Interacciones hiperfinas	14
2.2.1. Corrimiento isomérico	15
2.2.2. Interacción Cuadrupolar	16
2.2.3. Interacción Magnética	17
2.2.4. Interacción Combinada	17
2.2.5. Campos Hiperfinos	17
2.3. Espectro Mössbauer	18
2.3.1. Absorbente delgado	20
2.3.2. Absorbente grueso	20
3.. <i>Experimental</i>	23
3.1. El espectrómetro	23
3.2. Detalle del equipo experimental	26
3.3. Velocidad Constante	27
3.3.1. El equipo MVC1	29
3.3.2. El equipo programable, MVCP	30
3.3.3. Calibración del equipo	33
4.. <i>Integral de Transmisión</i>	34
4.1. Precisión necesaria	35
4.2. El espacio ϵ	36
4.3. Límite de absorbente delgado	37

4.4.	Solución Bessel	38
4.5.	Propuesta para resolver la integral de transmisión	38
4.5.1.	Colas de la integral	39
4.5.2.	La zona central	40
4.6.	La integral completa	43
5..	<i>Barridos Térmicos Mössbauer</i>	45
5.1.	Barridos Térmicos Mössbauer y cinéticas: experimental	46
5.1.1.	Horno y Porta Muestras	47
5.2.	FeSn ₂ , un sitio cristalino	50
5.3.	Sistema Amorfo	54
5.3.1.	Cinta amorfa Fe _{73.5} Si _{13.5} Nb ₆ Cu ₁ B ₉	54
5.3.2.	Modelo de ajuste	55
5.3.3.	Estimación del espesor efectivo de las cintas	57
5.3.4.	Experimento	57
5.3.5.	Análisis de los BTM	59
5.3.6.	Breve Conclusión	62
5.4.	Dos sitios magnéticos, Fe ₃ Si	62
5.4.1.	El compuesto Fe ₃ Si y preparación de la muestra	62
5.4.2.	Detalle Experimental	63
5.4.3.	Espectros en temperatura	64
5.4.4.	BTM sobre Fe ₃ Si	66
5.4.5.	Análisis y resultado	66
5.4.6.	Breve Conclusión	67
5.5.	Cristalización del compuesto Fe _{73.5} Si _{13.5} Nb ₆ Cu ₁ B ₉	68
5.5.1.	Cinética de cristalización y BTM	68
5.5.2.	Cinética de cristalización y Barridos isotérmicos Mössbauer	70
5.5.3.	Breve Conclusión	75
5.6.	Discusión sobre los Barridos Térmicos Mössbauer	75
6..	<i>Barridos Magnéticos Mössbauer</i>	78
6.1.	Introducción	78
6.1.1.	Comparación BMM y medidas M vs H	79
6.2.	Dispositivo experimental para los BMM	81
6.2.1.	Cuidados experimentales. Vibraciones	83
6.2.2.	Generación de Campos Magnéticos	84
6.3.	Metodología en el análisis de los resultados	84
6.4.	Primeros experimentos, Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	88
6.4.1.	Nanoperm Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃	88
6.4.2.	Espectro del Fe ₉₀ Zr ₇ B ₃ y modelo de ajuste	89

6.4.3.	Barridos sobre $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$	89
6.5.	BMM sobre α -Fe grueso y delgado	92
6.5.1.	Fe delgado, campos bajos	92
6.5.2.	α -Fe $12\mu\text{m}$ campos bajos	95
6.5.3.	α -Fe delgado y grueso ante campos grandes	96
6.6.	Efectos debido a la polarización en absorbentes gruesos	98
6.7.	Análisis de los Barridos Considerando efectos de polarización	102
6.7.1.	Transmisión de radiación no polarizada	102
6.7.2.	Forma espectral considerando los efectos de polarización	105
6.7.3.	Simetrías en las distribuciones de momentos magnéticos	106
6.7.4.	Dependencia Angular de la distribución de momentos en la lámina de $13\mu\text{m}$ de α -Fe en función del campo magnético aplicado	107
6.8.	Discusión sobre los Barridos Magnéticos Mössbauer	110
7..	<i>Seguimiento inteligente de línea</i>	113
7.1.	Introducción	113
7.2.	Seguimiento de línea	114
7.3.	Prueba experimental	115
7.4.	Conclusiones	117
8..	<i>Conclusiones</i>	118
	 <i>Apéndice</i>	120
A..	<i>Identidades Matemáticas</i>	121
A.1.	Convolución de dos Lorentzianas	121
A.2.	Probabilidad de transmisión en absorbentes gruesos	121
A.3.	Sobre las Voigtianas y los espectros Mössbauer	121
A.3.1.	Aproximación numérica de la Voigtiana	123
B..	<i>Adquisición y análisis espectral o de los Barridos</i>	124
B.1.	Sobre los tiempos requeridos	124
B.2.	Análisis de datos	125
B.2.1.	Ajustes Múltiples	125
C..	<i>Probabilidades de Transición</i>	127
C.1.	Probabilidad de transición en un sistema solidario con el núcleo	128
D..	<i>Trabajos donde se utilizan Barridos térmicos Mössbauer</i>	133

1. INTRODUCCIÓN

Caminante, son tus huellas
el camino y nada más;
Caminante, no hay camino,
se hace camino al andar.
Al andar se hace el camino,
y al volver la vista atrás
se ve la senda que nunca
se ha de volver a pisar.
Caminante no hay camino
sino estelas en la mar.

Antonio Machado

La espectroscopía de Efecto Mössbauer es una técnica que está llegando al medio siglo de implementaciones ininterrumpidas. En estos 50 años, la base teórica fue ampliamente corroborada y su desarrollo experimental mejorado y ampliado. Al día de la fecha, no es fácil encontrar trabajos donde el espectro y el modelo teórico propuesto difieran en más que sutilezas. Desde sus inicios esta técnica ha sido utilizada como herramienta de investigación en una gran variedad de disciplinas, por ejemplo, física nuclear, física del estado sólido y química. Existe también un sin fin de aplicaciones en campos como la geología, biología, medicina e industria. Hay más de 50000 publicaciones [1] entre artículos y libros donde se utiliza el efecto Mössbauer.

La aplicación usual del efecto Mössbauer es su espectroscopía. Ésta consiste en la medida de la absorción por efecto Mössbauer de radiación gamma en función de la energía de la misma. La representación mas común del resultado es una grafica de la transmisión a través de la muestra estudiada (absorbente) en función de la energía de los gamma (o la velocidad relativa entre fuente y absorbente). Presenta patrones de líneas de absorción determinados por el tipo de entorno en el cual se encuentran los núcleos sonda¹.

Una aplicación menos usual es el registro de la absorción Mössbauer a una energía determinada en función de la temperatura de la muestra. Esta técnica es denominada Barridos de efecto Mössbauer y es usualmente empleada en la determinación de temperaturas de orden [2, 3, 4]. El trabajo realizado por C.L. Chien [5] en el año 1978, es un bello ejemplo donde puede apreciarse el

¹ Núcleos capaces de absorber la radiación por efecto Mössbauer



Fig. 1.1: Superficie de absorción Mössbauer. $Espectro(E, T)$ representa la intensidad transmitida en función de la energía (E) del gamma incidente y la temperatura de la muestra (T).

uso de esta metodología para obtener una exhaustiva caracterización de las temperaturas de orden y de cristalización del $Fe_{80}B_{20}$.

En esta tesis se desarrolla la técnica Barridos de efecto Mössbauer a velocidades determinadas, como herramienta complementaria de la espectroscopía de efecto Mössbauer en el estudio y caracterización de materiales. Se analizan y proponen formalismos de análisis de los resultados obtenidos y se estipulan recaudos y metodologías experimentales. En particular se aplica la técnica a la determinación de dependencias térmicas de parámetros hiperfinos, metodología denominada Barridos Térmicos Mössbauer (cap-5), y al estudio de cinéticas de transformación. Se analiza también la aplicación de la técnica al caso de estudios de histéresis magnética, en particular buscando analizar el movimiento de los momentos magnéticos ante un campo alterno aplicado (cap-6).

1.1. Por qué Barridos de Efecto Mössbauer

Un estudio de la dependencia en temperatura de la magnetización de un compuesto, puede realizarse tomando una serie de espectros Mössbauer (EM) a diferentes temperaturas. Mientras más espectros se toman mejor es la estimación de la dependencia del campo hiperfino con la temperatura. En el mejor de los casos se podría llegar a obtener un continuo de espectros como el que se esquematiza en la Figura 1.1. Pero los tiempos típicos de adquisición de los EM idealizan esta opción. El tiempo necesario para tomar un EM depende del caso, generalmente requiere entre un día y una semana.

Entonces surge la pregunta sobre qué se obtiene si en vez de barrer en velocidad a diferentes temperaturas, se realizan experimentos barriendo la temperatura a diferentes velocidades constantes. Este dilema se nos presenta

en el 2000, y lo enfrentamos utilizando el antiferromagneto FeSn_2 (sec-5.2,[6]). En estos experimentos, se tiene información en un cuasicontinuo de temperaturas (el continuo experimental no existe). Se observan mínimos de absorción de anchos variables dependiendo de la energía del barrido y de la posición en temperatura donde aparecen los mismo. Estos mínimos indican la presencia de las líneas de absorción espectral, si éstas tienen una dependencia lenta con la temperatura se manifestarán en un rango amplio de temperaturas, dando lugar a un pico de absorción ancho. Por lo contrario si la dependencia de la línea espectral en temperatura es rápida, en el barrido se observará en un rango corto de temperaturas. Estos patrones corresponden a trazas de la superficie presentada en la figura 1.1 a energías fijas.

Por lo tanto, otra manera de obtener una densidad de información como la presentada en la Figura 1.1 es realizar una gran cantidad de estos experimentos a diferentes energías (velocidades). Esta metodología es tan inviable como la de realizar una infinidad de EM. Asumiendo que los tiempos necesarios para realizar un EM o un barrido en temperatura son similares, y que ambos pueden ser modelados por una misma expresión, $\text{espectro}(T,v)$, nos preguntamos si es lo mismo (si se obtiene la misma información) realizar N espectros Mössbauer a diferentes temperaturas que realizar la misma cantidad de barridos a diferentes velocidades. Es ésta una pregunta demasiado general, cuya respuesta depende del caso. Entre otras de la información a estimar y de la complejidad del espectro. Si se quiere averiguar la temperatura de orden de un compuesto, basta con un solo barrido (bien elegido). Mientras que por EM, son necesario mínimo dos espectros uno por encima y otro por debajo de la T de orden. Así mismo la precisión de este último experimento no va a ser tan buena como la del barrido. Por otro lado si se quiere conocer la posición del centroide de un espectro (corrimiento isomérico) a una temperatura dada, está claro que con un solo EM el problema está resuelto, mientras que serían varios los barridos necesarios para obtener la misma información. El planteo anterior nos lleva al hecho de que en algunos casos, ambas metodologías en conjunto (barridos como EM) pueden optimizar considerablemente los tiempos mínimos necesarios para obtener los parámetros deseados.

Volviendo a la pregunta, qué información se obtiene de un barrido y de un espectro, volvemos a contestar: depende de la situación. El conocimiento previo sobre el sistema afecta a la respuesta a esta pregunta. Si se dispone de un conocimiento previo completo de las dependencias térmicas de los parámetros hiperfinos (caso ideal que solo es factible al nivel de esta discusión) excepto el valor del campo hiperfino, esto es, se conoce la dependencia del corrimiento isomérico, relación de líneas, anchos de las mismas, factor de Mössbauer-Lamb con la temperatura, y lo único que no se conoce es la

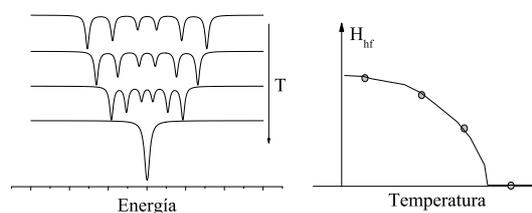


Fig. 1.2: Esquema de los EM de un compuesto magnético a diferentes temperaturas. Los espectros están ordenados en temperatura, correspondiendo el espectro superior a la temperatura más baja y el inferior a la más alta. La muestra en estado magnético se caracteriza por tener seis líneas de absorción. El último espectro esquematiza el caso por encima de la temperatura de orden. A la derecha se representan los valores de los campos hiperfinos obtenidos de los EM.

dependencia del campo hiperfino con la misma, en este caso los barridos son más eficientes para la determinación de esta cantidad. Con un par de barridos y a partir del conocimiento que se tiene sobre el sistema estudiado es posible conocer la posición de las líneas en todo el rango de temperaturas, i.e es posible conocer el campo hiperfino en todo el rango de temperaturas. Esta discusión es interesante ya que muestra que los barridos en temperatura son determinaciones que amplían el rango de tiempos a los cuales está restringida la espectroscopía Mössbauer. Es decir, los barridos permiten el estudio de fenómenos que ocurren en tiempos menores al tiempo de adquisición típico de un espectro Mössbauer convencional.

Existen casos donde la aplicación de la espectroscopía Mössbauer no es posible, debido al hecho de que la forma espectral varía durante el tiempo de adquisición, por ejemplo cinéticas de transformación de fase, sistemas metaestables, cristalización de amorfos, etc. En estos casos los barridos a energías fijas son una opción para ampliar la zona de aplicabilidad del muestreo Mössbauer, obviamente el éxito de los mismos queda condicionado a un conocimiento previo de la dependencia de algunos parámetros con la temperatura. En el caso de no conocerse estas relaciones, los mismos barridos servirán para contrastar los posibles modelos propuestos para esas variaciones.

La discusión anterior que se dio sobre un ejemplo de aplicabilidad de los barridos térmicos Mössbauer, es extendible a cualquiera de los otros tipos de barridos y aplicaciones y es la tesis que se desea probar en este trabajo. Del discurso a la práctica hay un gran trecho, la factibilidad de los experimentos propuestos está condicionada tanto a nivel experimental como a nivel teórico. Los equipos utilizados en la espectroscopía Mössbauer están orientados al barrido en velocidades, por lo tanto es apresurado asumir que la respuesta

en calidad y eficiencia del equipo será comparable cuando se utilice de una manera no convencional. A nivel formalismo el modelo teórico propuesto para la absorción, se pone a prueba y se contrasta con la realidad desde otra perspectiva, nuevamente es apresurado asumir que el formalismo que es aplicable para el análisis espectral es aplicable en forma directa al análisis de los barridos. Estos dos aspectos a considerar son los analizados y estudiados en este trabajo, cuando se hace mención al análisis de la factibilidad de la implementación de los barridos de efecto Mössbauer.

1.2. Esbozo de la tesis

El presente trabajo se divide en 8 capítulos. En el capítulo 2 se desarrolla la teoría del efecto Mössbauer, orientando la discusión hacia un formalismo que permita el análisis de los barridos.

En los capítulos 5 y 6 se presentan experimentos de barridos térmicos Mössbauer (BTM) y barridos magnéticos Mössbauer (BMM) respectivamente. Los equipos utilizados para la generación de movimiento a velocidad constante (tanto para los BTM como para los BMM) fueron desarrollados durante la implementación de los barridos por personal del laboratorio de Electrónica, constituyen parte de la tesis de Maestría de Alejandro Veiga [7] y la totalidad de su tesis Doctoral²[8]. Una descripción detallada del funcionamiento de los equipos desarrollados se presenta en el capítulo 3, en el mismo capítulo puede encontrarse una descripción del funcionamiento del espectrómetro Mössbauer convencional y un detalle de los equipos utilizados.

La obtención de la función de absorción a partir de los BTM (capítulo 5) se realiza utilizando una estrategia de ajuste. Es la misma metodología propuesta en el primer trabajo realizado previo al inicio de esta tesis [6] donde se obtiene la dependencia del campo hiperfino con la temperatura para el caso del FeSn_2 . Se presentan experimentos orientados a obtener la dependencia térmica del campo hiperfino en sistemas amorfos (cintas de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$) y en sistemas con más de un sitio estructural (Fe_3Si). En el mismo capítulo se discute y presenta la metodología utilizada para realizar los BTM. Al final del capítulo se presenta un estudio sobre la cinética de cristalización del $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ a partir de barridos térmicos e isotérmicos Mössbauer.

Los BMM se desarrollan en el capítulo 6. El estudio está orientado a la obtención de la respuesta de la magnetización local ante un campo magnético aplicado. El desarrollo en este capítulo está planteado en forma cronológica donde se presentan primero resultados obtenidos sobre el sistema nanocrista-

² De pronta defensa.

lino $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$, se plantea una incongruencia entre la respuesta esperada y la encontrada. Buscando comprender el origen de la discrepancia se realiza un estudio de la forma de los BMM en láminas de α -Fe de espesores diferentes. Se encuentra que los resultados están vinculados a efectos en conjunto del espesor finito del absorbente y del proceso de polarización del haz de radiación a medida que éste penetra el absorbente. Finalmente se presentan resultados indicando la manera de obtener la orientación media de los momentos magnéticos en función del campo aplicado a partir de los BMM.

En el capítulo 7 se presenta una aplicación que proviene del generador de onda programable, descrito en el capítulo 3. Surge como una complejización natural de los barridos, mediante este dispositivo se puede ir variando la energía mientras que se varía la temperatura (o el campo, etc.). Nuevamente, el éxito de los experimentos anteriores avalan esta metodología. En particular se discute la posibilidad de seguir inteligentemente líneas de absorción. Se presentan algunos resultados experimentales que ilustran la potencialidad de esta metodología.

2. EFECTO MÖSSBAUER

Today, I shall speak on the discovery of the M-effect, i.e., on very old material. You will therefore forgive me that I shall use for brevity reasons the word "M-effect" instead of my preferred old notation "recoilless nuclear resonance absorption of radiation".

R. L. Mössbauer, 2000 [9]

Vamos a dedicar este capítulo al formalismo matemático y fundamentos físicos detrás del efecto Mössbauer.

2.1. *El efecto Mössbauer*

2.1.1. *Breve introducción histórica*

Fue durante su tesis Doctoral que Rudolf Mössbauer descubrió lo que hoy se conoce como efecto Mössbauer. En 1958 publica en *Z. Physik* [10] el trabajo por el cual fue galardonado con el premio Nobel en 1961. Este efecto trata sobre la absorción resonante nuclear de radiación gamma cuando el proceso ocurre libre de retroceso.

El proceso de absorción resonante, implica el proceso de emisión de radiación en una desexcitación y un pos proceso de absorción de esa emisión por otro átomo en el proceso inverso de excitación. A nivel atómico (luz visible) este proceso era conocido desde mediados del siglo XVIII. Cuando se tiene conocimiento de la radiación nuclear y de la similitud del proceso de absorción y emisión con el caso atómico, se empezó a buscar el proceso de absorción resonante nuclear. Esta búsqueda no fue tan sencilla, a diferencia del primer caso en el proceso nuclear la energía cinética entregada al núcleo tanto en la absorción como la emisión es mucho mayor que el ancho natural de la energía de la radiación. Esta cualidad eliminaba la posibilidad de observar absorción nuclear resonante, al menos con la misma facilidad que para el caso atómico. Para tener una idea de los órdenes de magnitud, la energía de los fotones gamma involucrados en reordenamientos nucleares van de los

10^3 a 10^8 eV, las energías de retroceso de los núcleos van de 10^{-3} a 10^2 eV, mientras que los anchos naturales suelen encontrarse entre 10^{-8} y 10^{-4} eV.

La primer evidencia experimental del proceso de emisión y absorción resonante nuclear recién aparece en 1951 por P.B. Moon [11]. Quien utiliza el efecto Doppler para compensar las energías de retroceso de los núcleos y consigue exitosamente observar la absorción resonante nuclear. Este trabajo es fundamental en lo que respecta a la espectroscopía de efecto Mössbauer (EEM). Debido a que introdujo a R. Mössbauer a estudiar el efecto de absorción resonante, e introduce el efecto Doppler como modulador de la energía gamma, metodología que es aún hoy utilizada para la EEM.

Motivado por este trabajo Rudolf Mössbauer decide estudiar la absorción resonante de la radiación de 129keV del ^{191}Ir . A diferencia de la mayoría de los experimentos anteriores, en su caso tanto la fuente como el absorbente se encontraban en estado sólido. En un estudio preliminar, sin movimiento relativo entre fuente y absorbente, observa un aumento de la absorción resonante al disminuir la temperatura del absorbente. La teoría indicaba lo contrario, basándose en que el proceso de absorción resonante ocurría por el ensanchamiento energético de las líneas de emisión y absorción generado por la agitación térmica. Por lo tanto una disminución de la temperatura, debía disminuir los procesos resonantes.

Este efecto llamó su atención, tanto que realizó otros experimentos que corroboraron ese comportamiento. Se replanteó los aspectos teóricos y fue así que explicó los efectos observados asociados a emisión y absorción resonante libre de retroceso, proceso que ocurre en sólidos cuando la energía de retroceso es absorbida por el sólido como un todo. Este efecto es más probable mientras más baja es la temperatura.

2.1.2. La espectroscopía de ^{57}Fe

En la actualidad se ha observado el efecto Mössbauer en más de 100 isótopos, pero sólo 2 de ellos entre una decena son los más utilizados como herramienta espectroscópica, el ^{57}Fe y el ^{119}Sn . En este trabajo la técnica de Barridos Mössbauer, fue estudiada utilizando el primero de ellos, pero los resultados obtenidos son ampliables a todas las otras sondas. A pesar de esto, hay ciertas particularidades que hacen a la espectroscopía Mössbauer de cada fuente, por ejemplo ordenes de magnitud, número de líneas asociados a los diferentes tipos de líneas así como recaudos experimentales. Por lo tanto para lograr un análisis más profundo en lo que resta de esta sección los planteos se harán para el caso particular del ^{57}Fe .

En la figura 2.1 se presenta el diagrama de niveles nucleares asociado al decaimiento nuclear del ^{57}Co en ^{57}Fe . Tanto la transiciones de 136.5keV

como la de 14.4keV sirve para observar el efecto Mössbauer. Sin embargo la segunda tiene un factor de Mössbauer-Lamb (ec. 2.6) mayor (por tener menor energía) y por lo tanto el efecto Mössbauer es más fácil de observar.

2.1.3. Emisión gamma y absorción resonante.

El proceso de absorción nuclear de radiación gamma en forma resonante ocurre cuando el núcleo absorbe al fotón pasando del estado fundamental a un estado excitado. Si la radiación es emitida por un isótopo inestable, entonces la única manera de lograr absorción resonante es utilizar la misma transición para crear y absorber el fotón. O sea, un núcleo en un estado excitado decae emitiendo un gamma que es absorbido en forma resonante por un mismo nucleido.

Un núcleo al decaer por emisión gamma de un estado isomérico excitado al estado fundamental emite un gamma con una energía igual a la diferencia energética entre ambos niveles, E_0 . La incerteza en la energía del nivel excitado (asociada a la vida media del estado nuclear) implica una distribución de probabilidades en la energía del fotón emitido. Si la diferencia en energía entre los dos niveles isoméricos es E_0 y la vida media del nivel excitado es $T_{1/2}$, la distribución energética de la radiación emitida al desexcitarse tiene la forma,

$$I(E) = I_0 \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.1)$$

donde Γ se relaciona con la vida media por $\Gamma = \frac{\hbar \ln 2}{T_{1/2}}$ y resulta el ancho de $I(E)$ a mitad de altura. I_0 resulta el área de la distribución, y puede ser interpretado como la intensidad de la radiación (Fig-2.2). Por ejemplo, la transición de 14.4keV del ^{57}Fe tiene una vida media de 97.8ns, que implica un ancho espectral de $4.66 \times 10^{-9} eV$.

El proceso de absorción está dado por la sección eficaz de absorción resonante, $\sigma(E)$. Ésta mide la probabilidad de que el proceso de absorción ocurra. Asumamos un haz de fotones de energías entre E y $E + dE$, definido por una intensidad I de N fotones por unidad de área y tiempo. Si se bombardea un núcleo, en condiciones de absorber en forma resonante a los mismos, el número de fotones absorbidos (por ese núcleo) por unidad de tiempo está dado

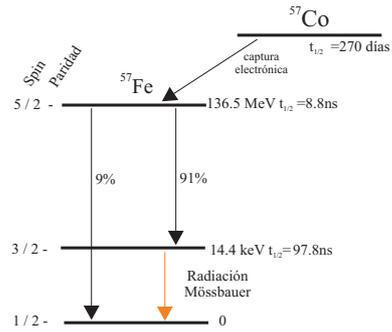


Fig. 2.1: Esquema del decaimiento radioactivo del isótopo ^{57}Co al ^{57}Fe .

por $n_{abs} = \sigma(E)I^1$.

La sección eficaz de absorción resonante de fotones tiene la siguiente expresión,

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{\Gamma^2}{4} \frac{1}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.2)$$

donde Γ tiene el mismo valor que en el proceso de emisión. σ_0 es la máxima sección eficaz definida por,

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \frac{2I_e + 1}{2I_f + 1} \frac{1}{\alpha + 1} \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación involucrada, I_e e I_f son los espines nucleares del estado excitado y fundamental respectivamente, y α es el coeficiente de conversión interna.

Para el ^{57}Fe y la radiación de 14.4keV, σ_0 es $2.57 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ [12].

A pesar de que el formalismo teórico es aplicable al proceso entre dos núcleos conviene recordar que para poder observar este efecto, trabajaremos con un gran número de ellos. Tanto en la fuente radiactiva así como en el absorbente el número de núcleos involucrados es del orden de $10^{-3}N_A$, donde N_A es el número de avogadro. Por lo tanto medimos una señal de carácter estadístico representativa de la distribución en energía intrínseca del núcleo.

Una deducción de las identidades precedentes puede encontrarse en la mayoría de los libros de Física Nuclear, un análisis detallado puede encontrarse en [13, pag 235-244].

2.1.4. Emisión y Absorción libre de retroceso

En el caso de sistemas gaseosos, la conservación de la energía y del impulso lineal, implican que ambas distribuciones energéticas, la de emisión y la de absorción, no están centradas en la misma energía. El núcleo se lleva energía en el retroceso, tanto cuando emite como cuando absorbe. La energía cinética que se lleva el núcleo en el retroceso es,

$$E_R = \frac{P^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.4)$$

¹ Un experimento más cercano a la realidad sería bombardear una muestra delgada con una densidad de n' núcleos (en condiciones de absorber resonantemente) por unidad de área, entonces la tasa de fotones absorbidos en forma resonante estaría dada por, $n_{abs} = \sigma(E)n'AI$, donde A es el área de la muestra.

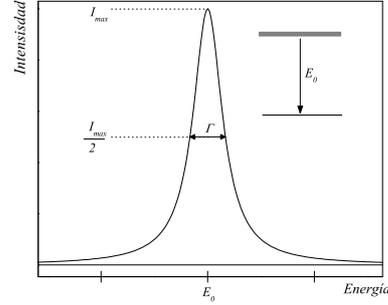


Fig. 2.2: Distribución energética de la emisión gamma.

donde M es la masa del núcleo y E_γ la energía del fotón gamma. La conservación de la energía impone en la emisión que $E_\gamma = E_0 - E_R$, mientras que en el proceso de absorción resonante el fotón incidente debe tener una energía que alcance para excitar al núcleo y lo haga retroceder, $E_\gamma = E_0 + E_R$. La separación entre ambas distribuciones, $2E_R$, es mucho mayor que el ancho (Γ) de las mismas, entonces no hay solapamiento entre ambas distribuciones (si los núcleos están en reposo relativo). En la emisión de 14.4keV al desexcitarse el ^{57}Fe , la energía de retroceso es del orden de $2 \times 10^{-3} \text{eV}$, seis ordenes de magnitud más grande que el ancho intrínseco de las distribuciones.

Los átomos en el gas se encuentran en continuo movimiento, por lo tanto la energía de los fotones emitidos se encuentra ensanchada por efecto Doppler, i.e. aquellos fotones que salen en la dirección en que se mueve el núcleo tienen mayor energía que los que salen en sentido contrario. Lo mismo ocurre con las energías necesarias para ser absorbidos. Se puede demostrar que el ensanchamiento térmico se relaciona con la energía cinética media de los átomos ($\overline{E_K}$) por [14, pag. 4],

$$\overline{E_D} = E_\gamma \sqrt{\frac{2\overline{E_K}}{Mc^2}} \quad (2.5)$$

Estos ensanchamientos son del orden de las energías de retroceso, dando lugar a una mínima probabilidad de observar los efectos de absorción resonante. Para el caso de la radiación de 14.4keV del ^{57}Fe se estima un ensanchamiento de $E_D \sim 10^{-2} \text{eV}$ a temperatura ambiente.

En un sólido la situación es diferente, si la energía de retroceso E_R es mayor que la energía de enlace del átomo en la red cristalina, este es expulsado del sitio en la red y los argumentos anteriores siguen siendo validos. Pero si la energía de retroceso del átomo libre es menor a la de enlace, quien absorbe el impulso es el sólido. Puede hacerlo excitando modos vibracionales (creación de fonones), las energías involucradas en la creación de fonones son del orden de 10^{-2}eV por lo que tampoco permite el solapamiento de ambas distribuciones.

Sin embargo en este caso también existe la posibilidad de que el proceso de emisión (o absorción) se realice sin excitar la red (proceso conocido como de cero fonón). En este caso el impulso es absorbido por el sólido como un todo. La energía involucrada en el retroceso resulta de la misma expresión para el caso libre (ec. 2.4) pero donde M ahora es la masa del sólido. Resulta una energía de retroceso del orden o menor² a 10^{-18}eV . En este caso las dos distribuciones se solapan completamente aumentando significativamente la

² Depende del tamaño de las partículas

probabilidad de absorción resonante. Este proceso es conocido como emisión (o absorción) libre de retroceso y fue el descubrimiento de Mössbauer. La probabilidad de que el mismo ocurra, i.e probabilidad de emitir (o absorber) sin excitar la red (proceso de cero fonón), se la denomina factor de Mössbauer-Lamb (f) y esta dada por,

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle_T} = e^{-\frac{E_\gamma^2 \langle x^2 \rangle_T}{(hc)^2}} \quad (2.6)$$

donde $\langle x^2 \rangle_T$ es el desplazamiento medio cuadrático del átomo emisor (o receptor) en la dirección del gamma.

2.1.5. Modulación Doppler y forma de línea espectral

Es interesante hacer notar que todos los cambios energéticos planteados en la sección precedente no pueden ser observados mediante los sistemas de detección gamma usuales. El más eficiente de los detectores actuales: el detector semiconductor de Germanio, tiene una resolución (FWHM) de 200eV a 10keV³(1.4%). En este trabajo, utilizamos un contador proporcional, que posee una resolución de 1keV a 14keV (7%). Por lo tanto todos los gammas, ya sean emitidos por un núcleo libre o por un sólido, sin excitar la red o excitándola caen en el mismo fotopico de 14.4keV.

Sin embargo la intensidad de la radiación Mössbauer, o si se quiere la intensidad del fotopico, depende de cuan solapadas están ambas distribuciones de emisión y absorción libre de retroceso. Diferentes grados de solapamiento se consiguen modulando la energía de la radiación gamma mediante efecto Doppler, i.e moviendo fuente y absorbente relativamente.

Si la fuente radiactiva en reposo emite gammas de energía E_0 , al moverla con una velocidad v la energía de la radiación emitida se ve modificada por efecto Doppler,

$$E_\gamma = E_0 \left(1 \pm \frac{v}{c} \right) \quad (2.7)$$

el signo positivo corresponde a fotones que salen en la dirección de movimiento, mientras que el negativo a los que salen en contra del mismo.

Asumamos el siguiente experimento (Fig-2.3), un haz de fotones de intensidad I_0 (gammas por unidad de tiempo y área) incide sobre un absorbente con n núcleos (sondas) por unidad de volumen. Asumiremos por ahora que el absorbente de espesor Δx es tan delgado que el fotón sólo puede interactuar con un núcleo sonda al atravesar el absorbente.⁴ La fuente emite radiación de

³ de "Germanium Detectors" en <http://www.canberra.com>

⁴ No existe tal espesor, siempre existe una probabilidad de que halla dos núcleos sonda uno detrás de otro. $t_A = n f_A \sigma_0 \Delta x$ es el valor medio de de núcleos a los cuales el fotón

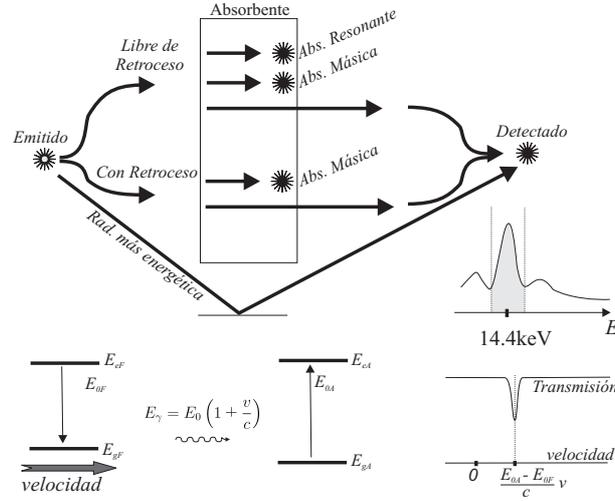


Fig. 2.3: Arriba) Diagrama con los posibles caminos que puede seguir la radiación que luego es detectada dejando en el detector energía cercana del orden de los 14.4keV. Abajo) Esquema indicando los niveles excitado y fundamental en la fuente y en el absorbente; la energía del gamma cuando la fuente se mueve hacia el absorbente con una velocidad v ; y la intensidad transmitida en función de la velocidad.

energía E_{0F} cuando se encuentra en reposo, proveniente de una desexcitación nuclear. Los núcleos en el absorbente (también en reposo) se encuentran en el estado fundamental y necesitan una energía E_{0A} para ser excitados. E_{0F} y E_{0A} difieren como mucho en unos pocos anchos de línea natural.

El sistema de detección se ajusta de manera que cuente solo aquellos fotones que contribuyen al fotopico, es decir fotones de $14.4 \pm 1\text{keV}$. En la figura 2.3 se representan los diferentes caminos que puede seguir un fotón para ser detectado con esa energía. Solo uno de los factores que afectan a las diferentes contribuciones depende de la velocidad relativa fuente-absorbente, y es el vinculado al solapamiento entre las distribuciones de energía,

$$P_{AR}(v) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_F \frac{\Gamma}{2\pi}}{(E_{0F} + E_0 \frac{v}{c} - E)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \times \frac{n\sigma_0 f_A \Delta x (\frac{\Gamma}{2})^2}{(E_{0A} - E)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} dE \quad (2.8)$$

mide la probabilidad de absorción resonante cuando la fuente se mueve hacia el absorbente con una velocidad v . En la expresión, f_F y f_A indican los factores de Mössbauer-Lamb de la fuente y el absorbente respectivamente. La convolución de dos lorentzianas resulta en una lorentziana (ap. A.1) de

puede excitar en forma resonante al atravesar el absorbente. Por lo tanto es espesor efectivo del absorbente tiene que ser mucho menor que 1 para cumplir con la condición mencionada. Para el Fe natural espesores mucho menores a $2.3\mu\text{m}$ cumplen el requisito.

ancho igual al doble que el de las distribuciones primarias. La probabilidad de absorción queda entonces [15].

$$P_{\text{AR}}(v) = \frac{n\sigma_0 f_F f_A \Delta x \Gamma^2}{(E_{0F} - E_{0A} + E_0 \frac{v}{c})^2 + \Gamma^2} \quad (2.9)$$

La intensidad transmitida en función de la velocidad resulta,

$$I(v) = I_0 e^{-\mu \Delta x} \left[1 - \frac{n\sigma_0 f_F f_A \Delta x \Gamma^2}{(E_{0F} - E_{0A} + E_0 \frac{v}{c})^2 + \Gamma^2} \right] + I_1 \quad (2.10)$$

Cada uno de los términos y factores se puede vincular con uno de los *caminos* representados en la figura que debe seguir la radiación para ser detectada. I_0 es la radiación que tiene origen en la transición nuclear pertinente a esta discusión, y que llega al detector atravesando el absorbente. $e^{-\mu \Delta x}$ da cuenta de la absorción másica de esta radiación en el absorbente. I_1 es la radiación detectada que no está tenida en cuenta en el primer término. Sus fuentes principales son el fondo Compton de radiaciones de mayor energía, y fotones emitidos en la transición en cuestión (la de 14.4keV), pero que llegan al detector por un camino alternativo sin atravesar el absorbente, por ejemplo huecos en el absorbente.

Como los espectros se miden en función de la velocidad de la fuente se utiliza la medida de la velocidad como medida energética. La conversión de unidades está dada por la ecuación 2.7,

$$\begin{array}{ccc} v & \longleftrightarrow & \frac{v}{c} E_\gamma \\ 1\text{mm/s} & = & 4.8 \times 10^{-8} \text{eV} \end{array}$$

La segunda identidad es válida para el caso de la radiación de 14.4keV del ^{57}Fe . En realidad la unidad *mm/s* corresponde a una diferencia de energía, por lo tanto es preciso identificar con respecto a que se mide. Si se da el valor absoluto de la velocidad de la fuente respecto al absorbente se debe especificar el entorno de los núcleos emisores en la fuente. En nuestro caso se trató siempre de Co en una matriz de Rhodio. Sin embargo se usa referenciar generalmente las energías absolutas al valor del corrimiento isomérico del α -Fe. En este trabajo todas las velocidades son absolutas por lo tanto definen diferencias de energías respecto a la transición de 14.4keV de isótopos ^{57}Fe sustituyendo átomos de Rh en una matriz del mismo.

2.2. Interacciones hiperfinas

Las interacciones hiperfinas ponen de manifiesto la interacción de campos externos con el núcleo. Estos campos, ya sean eléctricos o magnéticos,

modifican los niveles energéticos nucleares, y en algunos casos rompen la degeneración de los mismos.

La precisión en energía de la espectroscopía Mössbauer hace posible resolver esos corrimientos o desdoblamientos

2.2.1. Corrimiento isomérico

La interacción coulombiana entre el núcleo y la carga electrónica en el sitio nuclear cambia la energía de los niveles nucleares [12, pag.34],

$$\delta E = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 |\Psi(0)|^2 R^2 \quad (2.11)$$

Z es el número atómico, e la carga del protón, $|\Psi(0)|^2$ es la densidad electrónica en el núcleo, y R el radio nuclear. Este corrimiento es diferente en los distintos niveles nucleares ($\delta E_e \neq \delta E_g$), debido a que el radio nuclear en el estado excitado es diferente (menor para el ^{57}Fe) del radio nuclear en el estado fundamental.

Diferentes entornos de los átomos emisores y receptores pueden reflejarse en un cambio de la densidad electrónica en el sitio nuclear $|\Psi(0)|$. La diferencia entre la energía de transición en el absorbente y fuente se conoce como corrimiento isomérico,

$$\delta = -\frac{2\pi}{5} Z e^2 (R_e^2 - R_g^2) [|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_f(0)|^2] \quad (2.12)$$

donde R_e y R_g son los radios nucleares del nivel excitado y fundamental⁵. Mientras que $\Psi_a(0)$ y $\Psi_f(0)$ son las densidades electrónicas en el núcleo del absorbente y del emisor (fuente) respectivamente.

En el caso del ^{57}Fe , se observan corrimientos isoméricos entre -1mm/s y 3mm/s [16, pag 19].

El corrimiento isomérico medido tiene un corrimiento que, depende de la temperatura del absorbente, de carácter relativista. La agitación térmica modifica la energía de los gammas a través de el efecto Doppler,

$$\Delta E = E_0 \frac{1 - \frac{v \cos \theta}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.13)$$

donde θ es el ángulo entre la dirección de movimiento del núcleo emisor (o receptor) respecto al laboratorio y la dirección en que fue emitido el gamma.

⁵ El subíndice g viene de *ground* en inglés. Aquí se utiliza esta letra para diferenciar del subíndice indicador de *fente*.

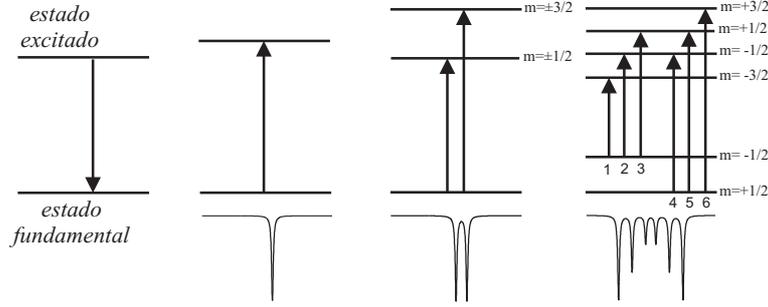


Fig. 2.4: Esquema de los niveles excitado y fundamental de la transición de 14.4keV en el ^{57}Fe ante una interacción b) monopolar eléctrica, c) cuadrupolar eléctrica y c) dipolar magnética.

A primer orden el término lineal en v promedia a cero en el lapso de la transición nuclear [14, pág. 50], y sólo queda el término cuadrático, el cual no promedia a cero. Con la temperatura se refleja en un aumento del corrimiento isomérico,

$$\Delta E = -E_\gamma \frac{\langle v^2 \rangle}{c^2} \quad (2.14)$$

2.2.2. Interacción Cuadrupolar

El gradiente de campo eléctrico (GCE) en el sitio nuclear afecta los estados energéticos a través de la interacción cuadrupolar. Para el caso particular de estados con espín $3/2$ y $1/2$ los niveles energéticos se ven desdoblados según la siguiente expresión [12, pag. 40],

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \quad (2.15)$$

donde Q es el momento cuadrupolar del núcleo, $eq = V_{zz} = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ es la máxima componente del GCE y η es el parámetro de asimetría definido por,

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.16)$$

El eje z de cuantificación se eligió en la dirección donde el tensor gradiente de campo eléctrico (V_{ij}) es máximo, y los dos ejes de manera que $|V_{yy}| \leq |V_{xx}| \leq |V_{zz}|$. Los niveles nucleares se ven afectados por esta interacción como muestra la figura 2.4-c. El nivel excitado se desdobra en dos subestados, se desplazan en un sentido los estados $\pm 3/2$ y en el sentido contrario los $\pm 1/2$.

El espectro Mössbauer asociado sólo a una interacción cuadrupolar resulta en dos líneas de absorción centradas respecto al corrimiento isomérico y separadas en $\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$.

2.2.3. Interacción Magnética

La interacción de un campo magnético con el momento magnético nuclear está dada por,

$$\mathbf{H}_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.17)$$

El operador momento magnético nuclear se relaciona con el operador espín nuclear por $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$, donde γ es el factor giromagnético nuclear. Eligiendo el eje de cuantificación (eje z) en la dirección del campo magnético aplicado, \mathbf{H}_M resulta diagonal en la base $|j, m\rangle$ formada por los autoestados de \mathbf{I}^2 y \mathbf{I}_z . La energía asociada a estos autoestados se ve modificada en,

$$E_{mag} = -\frac{m\mu B}{I} \quad (2.18)$$

donde $\mu = \hbar\gamma I$, se conoce como momento magnético nuclear y es la máxima componente de μ_z .

Los momentos magnéticos nucleares de los estados $I = 1/2$ y $I = 3/2$ del ^{57}Fe son $0.090604(9)\mu_N$ y $-0.15531(4)\mu_N$ respectivamente [17, pag. 44]. Esto genera un desdoblamiento como el mostrado en la figura 2.4.

2.2.4. Interacción Combinada

Puede ocurrir que ambas interacciones estén presentes, la cuadrupolar eléctrica y la dipolar magnética. Cuando la interacción cuadrupolar es pequeña comparada con la magnética, $e^2qQ < \mu B$ vale un análisis perturbativo [14, pág. 63], del que se desprenden los siguientes corrimientos para las seis líneas magnéticas,

$$\Delta E_Q = (-1)^{|m_I|+\frac{1}{2}} \frac{e^2qQ}{4} \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \quad (2.19)$$

donde θ es el ángulo entre el campo magnético y el la dirección de máximo gradiente de campo eléctrico. e^2qQ ya fue definido en la sección 2.2.2. Esta interacción genera un corrimiento iguales en todas las líneas pero de sentidos opuestos, en las líneas 1 y 6 hacia un lado y en las restantes hacia el otro.

2.2.5. Campos Hiperfinos

El campo en el sitio nuclear puede ser externo o propio del material. $\vec{B} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{int}$. Este último es generado por las cargas circundantes al núcleo y pueden tener varios orígenes. Las contribuciones más importantes a este campo se detallan a continuación [12, pag. 44]

Término Dipolar. Interacción dipolar entre el espín de los electrones y el momento magnético nuclear [17, pag. 126],

$$\vec{B}_D = -2\mu_B \frac{3(\vec{S} \cdot \vec{r})\vec{r} - \vec{S}r^2}{r^5} \quad (2.20)$$

donde \vec{S} y \vec{r} son el espín y la posición (respecto al núcleo) del electrón respectivamente. A este termino sólo contribuyen los electrones con un momento orbital $l \neq 0$.

Término Orbital. Campo debido al momento orbital de los electrones,

$$\vec{B}_L = -2\mu_B \frac{1}{\langle r^3 \rangle_L} \vec{L} \quad (2.21)$$

aquí r es el radio orbital y L el momento orbital.

Término de Contacto de Fermi. La polarización descompensada de los electrones s en el núcleo resulta en el campo magnético,

$$B_F = \frac{16\pi}{3} \mu_B \langle |\uparrow \psi(0)|^2 - |\downarrow \psi(0)|^2 \rangle \quad (2.22)$$

La mayor contribución a este termino proviene de las diferentes densidades electrónicas polarizadas \uparrow y \downarrow de las capas interiores $1s$, $2s$ y $3s$. La densidad de estos electrones en el sitio nuclear esta vinculada a las capas externas por las interacciones de intercambio. Una capa externa polarizada \uparrow induce, en la región nuclear, una polarización de los electrones s internos en el mismo sentido. A partir de la definición del momento magnético atómico, $\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S}$, se deduce que el termino de contacto de Fermi esta orientado antiparalelo $\vec{\mu}$.

Esta cualidad puede observarse en los espectros Mössbauer de sistemas ferromagnéticos con campos aplicados. Despreciando los términos dipolar y orbital, el campo neto en el núcleo es la suma vectorial del campo externo y el de contacto, $\vec{B}_{eff} = \vec{B}_{ap} + \vec{B}_F$. La orientación paralela de los momentos magnéticos con el campo externo, impone un antiparalelismo entre \vec{B}_F y \vec{B}_{ap} . Por lo tanto al aplicar el campo magnético externo, se observa una disminución del campo efectivo que actúa sobre el núcleo.

2.3. Espectro Mössbauer

El espectro Mössbauer consiste en un conjunto de líneas de absorción asociadas a las interacciones originadas en los diferentes entornos de la sonda en la muestra. Aún en el caso del mismo entorno para todas las sondas es posible que haya más de una línea, por ejemplo 6 líneas para una interacción

magnética. Pero además la sonda puede (y suele) localizarse en diferentes sitios resultando cada uno en un subconjunto de líneas.

El análisis espectral suele hacerse mediante un ajuste de cuadrados mínimos de una función de absorción con el modelo propuesto. A continuación describiremos un modelo matemático de la función espectral. En lo sucesivo discutiremos espectros representados como intensidad transmitida en función de la velocidad.

Nuevamente, traduciendo el esquema de caminos de probabilidades presentado en la figura 2.3 a su expresión matemática obtenemos para la transmisión en función de la velocidad,

$$I(v) = I_0 \left[(1 - f_F) + f_F \int_0^\infty P_e(E; v) P_a(E) dE \right] + I_1 \quad (2.23)$$

donde $P_e(E, v)$ es la probabilidad de que la fuente emita el fotón con energía E cuando se está moviendo respecto al absorbente con una velocidad v . $P_a(E)$ es la probabilidad de que el fotón (de energía E) atraviese el absorbente *sin ser absorbido* en forma resonante. Definimos la función de la velocidad *efecto*,

$$\text{ef}(v) = 1 - \int_0^\infty P_e(E; v) P_a(E) dE \quad (2.24)$$

es la fracción de fotones que habiendo sido emitidos libre de retroceso es absorbida en forma resonante. Contiene toda la parte vinculada a las posiciones de las líneas de absorción y amplitudes relativas. Es a fin de cuentas la cantidad relevante del espectro. $\text{ef}(v) = 0$ indica zonas de velocidad donde no hay absorción resonante (fondo), mientras que un sistema que no deja pasar ningún fotón emitido libre de retroceso (absorbente muy grueso) tendría un efecto unitario.

La intensidad transmitida puede reescribirse en función del efecto como,

$$I(v) = I_0 [1 - f_F \text{ef}(v)] + I_1 \quad (2.25)$$

A altas velocidades donde no hay absorción resonante el efecto es nulo y la cantidad $I_0 + I_1$ resulta el fondo espectral.

Midiendo la diferencia en transmisión entre el fondo y el espectro, relativa al valor del fondo se estima una cantidad proporcional al efecto al cual denominaremos efecto espectral,

$$\text{ef}_{\text{obs}}(v) = \frac{\text{fondo} - I(v)}{\text{fondo}} = \frac{I_0 f_F \text{ef}(v)}{I_0 + I_1} = \frac{f_F \text{ef}(v)}{1 + R} \quad (2.26)$$

La imposibilidad de conocer a priori la relación $R = \frac{I_1}{I_0}$ es uno de los obstáculos más importantes en el camino de cuantificar el efecto a partir de la señal espectral.

2.3.1. Absorbente delgado

Cuando el absorbente es delgado la forma espectral puede interpretarse como suma de lorentzianas de ancho 2Γ . El efecto en este caso puede aproximarse por,

$$\text{ef}(v) = n\sigma_0\Delta x \sum_i \alpha_i f_{A,i} \sum_j^{\beta_j} \frac{q_j \Gamma^2}{\Gamma^2 + (\Delta E_{i,j} - E_0 \frac{v}{c})^2} \quad (2.27)$$

donde el índice i suma sobre todas las diferentes iteraciones (sitios, fases, etc) presentes en el absorbente, α_i es la fracción de sondas vinculada a cada una de estas interacciones ($\sum \alpha_i = 1$). β_j indica el número de transiciones asociadas a la interacción, y q_j la probabilidad relativa de cada una de estas transiciones, $\sum q_j = 1$. $\Delta E_{i,j}$ indica la diferencia entre la energía de excitación de la j -ésima transición de la i -ésima interacción y la energía de la transición en la fuente (E_{0F}). Por último, $E_0 \frac{v}{c}$ es la modulación Doppler.

A esta expresión se la conoce como aproximación de absorbente delgado (AAD). No tiene en cuenta posibles superposiciones de las secciones eficaces. Por lo que es válida para espesores efectivos (t_A) pequeños. Vertès et al. indican que para $t_A = 0.1$ existe un 5% de diferencia entre la forma de línea real y la dada por la ecuación anterior. Sin embargo, la forma de línea espectral mantiene un aspecto lorentziano para espesores mayores [15], permitiendo un ensanchamiento empírico de las líneas dependiente del espesor,

$$\Gamma_{esp} \cong \Gamma + \Gamma(1 + 0.25t_A) \quad (2.28)$$

Rancourt [18] encuentra una expresión polinómica de orden 7 para Γ_{esp} en función de t_A , válida hasta $t_A < 10$ con una diferencia media entre espectro y ajuste menor al 1%.

La expresión integral para el absorbente grueso (eq-2.29) no tiene la facilidad analítica y de cálculo que tiene la AAD, es por eso que frecuentemente se utiliza la suma de lorentzianas en el análisis de espectros Mössbauer. Cabe resaltar que los parámetros más afectados por utilizar la AAD son el área y el ancho de línea, no así la posición de la misma, por lo tanto para la determinación de corrimientos isoméricos, campos hiperfinos, etc el uso de la AAD no es tan relevante.

2.3.2. Absorbente grueso

El espesor de la muestra solo afecta a la probabilidad de absorción en la ecuación 2.8. Un fotón de una energía E tendrá una probabilidad por unidad de longitud $\lambda = n\sigma(E)f_A$ de ser absorbido resonantemente. A partir de esta

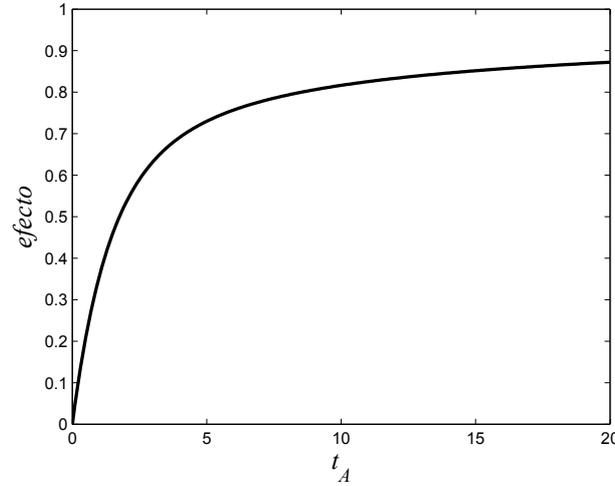


Fig. 2.5: Efecto sobre el máximo de una línea espectral según la expresión (2.30)

cantidad se deduce [19, pag-20] que la probabilidad de atravesar el absorbente de espesor Δx sin ser absorbido resulta $e^{-\lambda\Delta x}$. Reemplazando esta cantidad en la parte correspondiente a la probabilidad de *no absorción* de la expresión 2.24, obtenemos la siguiente expresión para el efecto,

$$\text{ef}(v) = 1 - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f_F \frac{\Gamma}{2\pi}}{(E_{0F} + E_0 \frac{v}{c} - E)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} \exp\left(\frac{-n\sigma_0 f_A \Delta x (\frac{\Gamma}{2})^2}{(E_{0A} - E)^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2}\right) dE \quad (2.29)$$

La forma espectral, un fondo con una línea de absorción se consigue como se indicó en la ecuación 2.25. Un desarrollo del exponencial a primer orden resulta en la aproximación de absorbente delgado discutida en la sección anterior.

En el capítulo 4 se desarrolla una metodología para resolver numéricamente la integral anterior. Existe sin embargo una solución en función de funciones Bessels para el efecto máximo en función del espesor efectivo t_A [15, 12],

$$\text{ef}(v = v_{max}) = 1 - e^{-\frac{t_A}{2}} J_0\left(\frac{t_A}{2}\right) \quad (2.30)$$

Corresponde al caso de un absorbente de espesor t_A con una sola línea de absorción midiéndose exactamente sobre el máximo de absorción. J_0 es la función Bessel modificada de orden 0⁶.

En la figura 2.5 se muestra el efecto en le pico de absorción (en el caso

⁶ La notación más usual para las funciones de Bessel modificadas es la de I_ν . Aquí para no confundir con la la intensidad I_0 preferimos cambiar la notación

de una sola línea de absorción (2.29)(2.30)) en función del espesor efectivo t_A . La no linealidad propia del carácter exponencial de la probabilidad de transmisión se conoce como efecto de saturación debido al espesor. Para absorbentes delgados el efecto aumenta en forma proporcional al número de sondas en la muestra y por lo tanto proporcional al espesor. A espesores mayores la probabilidad de transmisión tiende a cero, y por lo tanto el efecto tiende que tender a uno.

Formalismo

Extendiendo la expresión anterior (ec. 2.29) a más de una interacción y aplicando el cambio de variables, $\varepsilon = \frac{E-E_{0F}(1+\frac{v}{c})}{\Gamma/2}$, la expresión se puede reescribir como,

$$\text{ef}(v) = 1 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} e^{-n\sigma_0 \Delta x F(\varepsilon; v)} d\varepsilon \quad (2.31)$$

con $F(\varepsilon; v)$ definida por,

$$F(\varepsilon; v) = \sum_i \alpha_i f_{A,i} \sum_j^{\beta(i)} \frac{q_j \frac{\Gamma}{2}}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\varepsilon - \Delta E_{i,j} + E_{\gamma} \frac{v}{c}\right)} \quad (2.32)$$

donde α_i , β_i , q_j , etc. ya fueron introducidos al armar la ecuación 2.27.

3. EXPERIMENTAL

During a fifth run, with a double thickness of lead round the counter, a vacuum failure before full speed had been reached caused the rotor to strike the wall of the vacuum chamber, with catastrophic results to both.

P.B. Moon, 1951

En este capítulo presentamos los equipos utilizados. Comenzando por una breve descripción del funcionamiento del espectrómetro Mössbauer, profundizando particularmente en los módulos de velocidad constante indispensables para este trabajo. Al final se discuten los esquemas experimentales para realizar Barridos térmicos y Magnéticos Mössbauer.

3.1. *El espectrómetro*

El espectrómetro Mössbauer puede dividirse en dos ramas, adquisición y control de velocidad. Ambas convergen a un multiescalímetro cuyo avance de canal está sincronizado con la onda de velocidad. Existen sin embargo diferentes variantes para los componentes que hacen al equipo, por ejemplo el detector puede ser un cristal de centelleo o un detector gaseoso proporcional, el transductor de velocidad suele tratarse de un sistema inductivo pero también existen los que hacen uso de propiedades piezoeléctricas. El barrido en velocidades puede hacerse a tramos de aceleración constante (onda triangular o diente de sierra) o armónicamente (onda senoide). Por lo tanto aquí solo describiremos los componentes según fueron utilizados para este trabajo de tesis, agregando en aquellos casos pertinentes las posibles variantes.

En la figura 3.1 se esquematiza el espectrómetro Mössbauer. Se trata de un espectrómetro de transmisión, debido a que se analiza la radiación que atraviesa la muestra¹. Vamos a describir cualitativamente la función de cada

¹ Es posible estudiar el espectro Mössbauer analizando la radiación emitida por el absorbente al desexcitarse (gammas, Rx o electrones). El espectrómetro en este caso utiliza casi los mismos componentes que el de transmisión. La mayor diferencia se encuentra en el detector (optimizado para la detección de la radiación correspondiente), y la muestra la

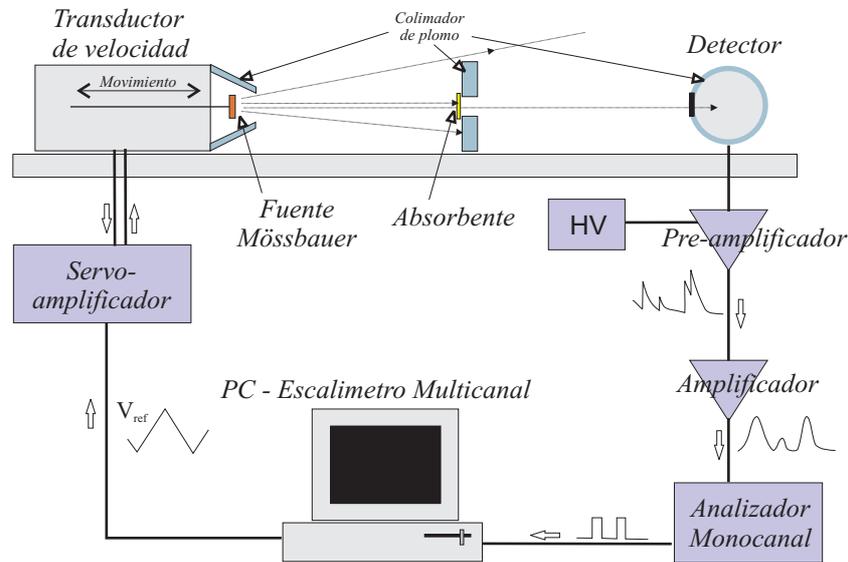


Fig. 3.1: Esquema del espectrómetro Mössbauer de transmisión.

uno de los módulos representados en la figura, los detalles técnicos de los mismos los daremos en la sección siguiente.

La fuente radioactiva (F), ^{57}Co embebido en una matriz de Rodio, emite al decaer a ^{57}Fe radiación de diferente origen y energía. Los fotones de 14.4keV son los de interés en la presente técnica espectroscópica. La energía de estos gammas es modulada por el transductor de velocidad (TRV) mediante efecto Doppler. Este dispositivo mueve la F guiado por el servo-amplificador (SA) de manera que la velocidad de la misma sea proporcional a la señal de referencia entregada por un generador de ondas integrado al escalímetro multicanal (EMC).

En la rama de detección, tenemos al detector (DET) preamplificador (PRE), amplificador (AMP) y analizador monocanal (AMC). A la salida de esta rama se tienen pulsos lógicos indicadores de fotones Mössbauer detectados.

En el contador proporcional el rayo gamma es detectado mediante la ionización del gas. Ésta se produce por efecto fotoeléctrico, que produce un fotoelectron primario seguido de una cascada de electrones Auger y fotones por fluorescencia. Los electrones primarios son acelerados en por una diferencia de potencial y adquieren antes de llegar al ánodo una energía suficiente como para generar ionizaciones secundarias. La sección eficaz de absorción determina la eficiencia para detectar radiación de una dada energía. Esta es

cual no tiene restricción en el espesor.

máxima para energías justo encima del borde de absorción. Los gases mas utilizados (para la detección de los 14.4keV) son Kr cuyo borde K esta a 14.3259 KeV y Xe 34.5614 KeV. La avalancha provee una amplificación de la carga inicial producida, denominada ganancia del gas, y hace que el pulso pueda ser observado. El gas se mezcla con un porcentaje bajo de CO₂ (gas de quenching) generalmente 3 % para frenar la avalancha y mantener la misma en la zona lineal. El detector utilizado presenta geometría cilíndrica, con un filamento central sometido a un potencial positivo respecto de la carcasa.

El PRE tiene dos funciones. Adapta las impedancias entre el detector y el amplificador. Además convierte el pulso de corriente en un pulso de tensión de crecimiento rápido (100ns) y decaimiento lento (50 μ s), manteniendo la altura del pulso proporcional a la energía del fotón incidente.

El amplificador convierte los pulsos rápidos del PRE en pulsos con forma pseudo gaussiana, cuya altura se mantiene proporcional a la altura de los pulsos de entrada, de esta manera la proporción entre altura de pulsos y energía de los fotones está asegurada. La forma y duración (3-12 μ s) de estos pulsos están vinculados a una minimización conjunta de la relación señal a ruido y el apilamiento.

La salida del amplificador está compuesta entonces de un tren asincrónico de pulsos de diferentes alturas, asociadas a las diferentes energías de los fotones incidentes. Un análisis con un multicanal u observando con atención los pulsos en el osciloscopio, permiten distinguir los pulsos de 14.4 keV de los demás.

El analizador monocanal devuelve un pulso lógico cada vez que a la entrada encuentra un pulso cuya altura (energía del fotón) se encuentra entre dos valores seleccionados. Estos valores se ajustan de manera que sólo sean seleccionados los pulsos 14.4keV.

Los pulsos lógicos son entregados al escalímetro multicanal (EMC, figura 3.2) el cual los cuenta y los va acumulando en un número N de memorias² (de ahora en más, canales). En cada canal cuenta durante un tiempo preestablecido³ t_C , y al llegar al último canal vuelve a comenzar. El barrido de canales resulta cíclico y de periodo $T = N \times t_C$. En sincronía con este barrido se genera una onda de referencia para el servo-amplificador que controla la velocidad de la F. De está manera cada canal se corresponde con una velocidad dada.

Usualmente los espectros Mössbauer se toman utilizando ondas triangulares o sinusoidales. Para lograr la sincronía hay diferentes metodologías, la

² La mayoría de los espectrómetros trabajan con un número de canales entre 512 y 8192.

³ Este tiempo es conocido en terminología internacional por "dwell time", *tiempo de espera*

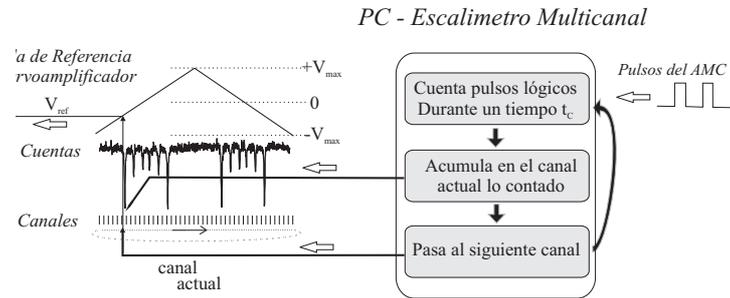


Fig. 3.2: Diagrama de funcionamiento del escalimetro multicanal Nucleus MCS-II

más utilizada es aquella en la cual la onda de velocidad y el avance de canal se controlan externamente por un modulo electrónico separado. En nuestro caso el mismo EMC (placa Nucleus MCS-II) genera una onda triangular en sincronía con el barrido de canales (ver esquema en la figura 3.2). La respuesta mecánica del transductor de velocidad impone un cierto rango de frecuencias (10-20 Hz) donde el SA es eficiente en el control del movimiento de la F. El tipo de onda triangular o senoide implica un doble barrido de velocidades, uno incrementando la misma el otro disminuyéndola. Es esta la razón por la cual la mayoría de los espectrómetros devuelven como resultado dos espectros con simetría de reflexión respecto al canal central. Un tratamiento posterior de los datos usualmente llamado *doblado* se utiliza para obtener un único espectro de mayor estadística. El mismo consiste en sumar el número de cuentas en canales simétricos respecto al canal central.

3.2. Detalle del equipo experimental

Fuente Radioactiva: Las fuentes utilizadas fueron todas de ^{57}Co en Rodio. Las actividades de las mismas han ido variando de 2mCi a 50mCi, producto del decaimiento propio de la actividad y la reposición de fuentes a lo largo del trabajo de tesis (5 años).

Detector: Se utilizaron dos detectores, inicialmente uno de Xe y luego uno de Kr. El cambio se debió a fallas en el primero.

LND 4546 Xe (CO₂) 800 Torr

LND 454105 Kr (CO₂) 800 Torr

Preamplificador: Ortec 142PC, 25ns de tiempo de crecimiento de pulsos.

Amplificador: Amplificador Espectroscopico Ortec 572A. Shaping times (tiempo en que tarda en alcanzar el máximo del pulsos) entre 0.5 y 10 μs .

Analizador Monocanal: Analizador Monocanal ORTEC 420A.

Escalímetro Multicanal: Placa Nucleus MCS-II. Dwell time (T_C) de $2\mu\text{s}$ a días. Memorias desde 256 hasta 8192 canales.

Servo-amplificador: Servo-amplificador MR 350 de la compañía CMTE. Este servo es similar al actualmente ofrecido por wissel MR-260A. Control de ganancia, ancho de banda, y loops de realimentación por señal (velocidad) e integral de la señal (desplazamiento).

Tiene una entrada para la referencia. Un potenciómetro para modificar la amplitud de la misma, desde 0 hasta 10 veces la misma. Dos salidas BNC de control: una con la onda de referencia y la otra con una señal proporcional al error, diferencia entre la referencia y la señal de la bobina sensora (pick-up).

Transductor de velocidad: Transductor electromagnético MA250. Basado en el principio de dos altavoces mecánicamente acoplados, utiliza dos bobinas una motora (driving coil) y otra sensora (pickup coil). Tiene una frecuencia de resonancia de aproximadamente 25Hz. La sensibilidad de la bobina sensora es de 30 mV por mm/s. Mientras que en funcionamiento estable por cada Volt en la bobina de manejo se espera una velocidad de 30 mm/s.

3.3. Velocidad Constante

Existen en la literatura una gran variedad de transductores de velocidad para experimentos de velocidad constante. Los primeros espectros Mössbauer se tomaron utilizando sistemas mecánicos de rotación para modular la energía de la fuente, y eran de por sí, transductores de velocidad constante. En esa época se desarrollaron sistemas que ahora llaman la atención, por ejemplo transductor de velocidad hidráulico presentado por Kocher en 1965 [20]. Sin embargo la mayoría de estos transductores así como su proliferación quedó estancada una vez que fue propuesto el transductor electromecánico de uso actual. El éxito del mismo, actualmente se torna evidente, teniendo en cuenta que es uno de los pocos sistemas accesibles comercialmente siendo el sistema utilizado en la mayoría de los laboratorios de espectroscopia Mössbauer del mundo.

Un analizador de efecto Mössbauer a velocidad constante utilizando los transductores de velocidad actuales necesita una onda de referencia como la esbozada en la figura 3.3. Esta tiene una zona constante, asociada a la

velocidad de interés V_1 y una zona de signo contrario vinculada a la vuelta⁴ la cual asumiremos (en esta etapa de la discusión) a velocidad constante V_2 . El tiempo T_1 en el que se mueve a la velocidad deseada, y el tiempo de retorno T_2 , están relacionados con las velocidades por la condición de desplazamiento nulo: $V_1T_1 + V_2T_2 = 0$. Como solo interesa el intervalo de tiempo con velocidad V_1 la eficiencia de equipo es como máximo $\eta = \frac{T_1}{T_1+T_2}$. En sincronía con la primera onda debe generarse una señal lógica que indique cuando el sistema se mueve a la velocidad requerida (tercer tren de ondas de la figura 3.3). Esta señal es utilizada, en una compuerta lógica para filtrar el tren de pulsos del analizador monocanal, de manera que solo pasen los pulsos generados mientras que la fuente se mueve a la velocidad deseada. En lo sucesivo denominaremos a esta señal, *onda Gate*, debido a que debe ser utilizada en conjunto con una compuerta lógica, en inglés *logic gate*. Denominaremos V_{si} al valor de la señal Gate que permite medir (velocidad deseada) y V_{no} el valor de la señal Gate que inhibe el conteo (velocidad aún no establecida).

A pesar de la realimentación la respuesta mecánica del sistema al cambio abrupto en la señal de referencia se manifiesta en un transitorio durante el cual $V \neq V_1$ (ver oscilación atenuada en la curva correspondiente a la velocidad real en fig, 3.3). La señal Gate debe ser más selectiva, permitiendo medir en un tiempo menor al estipulado por la onda de referencia (T_1). De aquí que la eficiencia real es por lo general menor que la estipulada anteriormente.

Los experimentos planteados involucran el relevamiento de cambios en la tasa de conteo frente al barrido de otro parámetro. Esto puede ser medido mediante un contador que trabaje ciclicamente. En cada ciclo cuenta pulsos lógicos (con el gate en V_{si}) durante un tiempo preestablecido (entre segundos y minutos). Luego baja a memoria el sumando, y vuelve a comenzar desde cero. Un programa va guardando los contajes obtenidos en un archivo, registrando entonces el contaje en función del tiempo.

Al variar la velocidad del experimento hay varias estrategias a seguir, en-

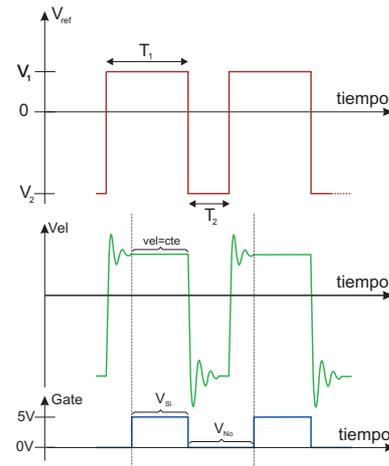


Fig. 3.3: Esquema de trenes de onda en un experimento a velocidad constante. Roja: onda de referencia. Verde: velocidad real (señal de respuesta del TRV). Azul: Señal indicadora de movimiento a velocidad constante.

⁴ La fuente tiene que volver a una posición inicial para recomenzar

tre ellas se destacan dos, mantener la amplitud de desplazamiento constante, lo que implica mantener el área $V_1T_1 = -V_2T_2 = cte$ o mantener constante la frecuencia $T_1 + T_2 = cte$ [21]. Los equipos utilizados en este trabajo utilizaron la segunda opción.

El trabajo de tesis presente se realizó en paralelo con el desarrollo electrónico asociados a la generación del movimiento constante y la adquisición de pulsos, trabajo a cargo de los Ingenieros Alejandro Veiga y Nolberto Martinez [7, 8, 22, 23]. El desarrollo de los dispositivos fue continuo, pero puede separarse en dos etapas asociadas a dos equipos de arquitecturas diferentes. MVC1 utilizado primordialmente en el estudio de barridos térmicos y cinéticas entre 1999 y 2004. MVCP que contiene al anterior, pero permite otro tipo de experimentos, como el seguimiento inteligente de líneas, utilizado a partir del 2005. Cabe aclarar que ambos trabajos, esta tesis y el desarrollo electrónico de los Ingenieros, se realizaron en un ámbito de continua discusión, a lo largo de todos estos años. De esta forma, los experimentos fueron diseñados optimizando al máximo las prestaciones de los equipos, mientras que estos se fueron perfeccionados continuamente según las necesidades experimentales.

3.3.1. El equipo MVC1

El primer equipo utilizado en esta tesis está dividido en dos módulos. En un modulo NIM se incorporan un generador de onda con la onda de referencia, el servo-amplificador y un control inteligente generador de la onda Gate. El sistema contador se encuentra montado en una placa ISA para trabajar en una PC⁵.

Un microcontrolador programado para entregar una forma de onda trapezoidal es utilizado junto con un convertidor D/A y un amplificador operacional para generar la onda de referencia. La misma tiene un período total de 600ms, de los cuales 400ms corresponden a la zona de velocidad constante (V_1), y el resto (200ms) corresponde a la vuelta. El equipo así planteado tiene una eficiencia temporal máxima de 66%. La vuelta se hace en tres pasos: desaceleración constante de (V_1 a V_2), vuelta a velocidad constante (V_2) y por último una aceleración constante hasta alcanzar V_1 . Esta onda de referencia no tiene cambios tan abruptos como los esquematizados en la figura 3.3 y tiene por consiguiente un transitorio menor.

La señal Gate se genera en el mismo dispositivo, como función de la diferencia entre la referencia y la velocidad real (recordar que este modulo contiene al un servo amplificador). Cuando esta es menor que un dado valor⁶, la salida Gate devuelve una señal de 5V indicando que la velocidad es

⁵ Computadora Personal

⁶ $\frac{V_{real} - V_{medido}}{V_{real}} < 1\%$

la pretendida (denominaremos a esta señal V_{si}). Cuando la velocidad no es la pretendida (es decir V_1) la señal Gate es de 0V (V_{no}). Los componentes electrónicos fueron elegidos y ajustados optimizando la respuesta del transductor de velocidad disponible (CMTE-MA250 ver sec. 3.2).

El modulo en sí tiene las salida y entrada para manejo del transductor de velocidad. Cuenta con una salida BNC con la onda de referencia, salidas de monitoreo, y otra salida BNC con la onda Gate. Cuenta también con un potenciómetro externo para elegir la amplitud de la onda de referencia, es decir la velocidad. Un esquema de este modulo aparece en la figura 5.2 donde se muestra el arreglo experimental utilizado para los barridos térmicos Mössbauer (BTM).

El modulo contador se encuentra diseñado sobre una placa ISA para trabajar junto a una PC. Tiene dos entradas, una para los pulsos lógicos del AMC y la otra para la entrada de la señal Gate, proveniente del modulo NIM recién descrito. Utiliza el microprocesador 8051 de Intel, el cual contiene 2 *timer/counters* de 16 bit. Uno de ellos lo utiliza para contar los pulsos provenientes del AMC, mientras que el otro lo utiliza para contar el tiempo real del experimento. Cada un segundo de este tiempo, el conteo acumulado es bajado al bus de datos de la PC y el contador se vuelve a cero. La señal Gate es utilizada para filtrar las cuentas provenientes del AMC, solo son contados los pulsos que ocurren con el gate en V_{si} . Los pulsos que incrementan el *timer* también son filtrados por la misma señal. De esta manera el sistema mide el tiempo-vivo de adquisición.

En este equipo la selección de velocidad es manual entre 0 y 10mm/s.

Algunos esquemas de los componentes electrónicos y detalles técnicos puede encontrarse en la referencia [22] y un desarrollo más detallado en la tesis de maestría de Alejandro Veiga [7].

3.3.2. El equipo programable, MVCP

El MVCP está orientado a un experimento automatizado. Se trata de un generador de onda de referencia de velocidad junto con un contador, ambos programables. Es importante mencionar que todo experimento realizado con el dispositivo MVC1 puede ser desarrollado con éste, convirtiendo al primero en un dispositivo obsoleto (si se tiene acceso al que estamos describiendo). Sin embargo gran parte de la motivación y fundamento para desarrollar este nuevo equipo fue la apertura a las nuevas aplicaciones que generó el trabajo realizado con el anterior. Por lo tanto no debemos quitarle mérito, teniendo en cuenta que el conocimiento adquirido durante el desarrollo del MVC1 contribuyó de manera significativa en el diseño del nuevo equipo.

La onda de referencia es la que se muestra en la segunda columna de

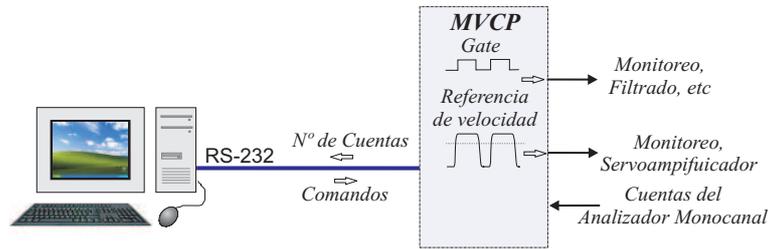


Fig. 3.4: Esquema del equipo MVCP especificando entradas y salidas del mismo.

la figura 3.5. La misma se diseñó de manera que tuviera una aceleración de derivada continua, o sea una fuerza aplicada de las mismas características. La amplitud de la onda (parámetro c , ver más adelante) así como la frecuencia (parámetro F) pueden ser definidos y modificados por el usuario mediante una PC a través de una interfase RS232.

La onda Gate es también generada por el equipo. En este caso⁷ el ancho del Gate (que define la eficiencia) debe ser estipulado por el usuario. Esta variable también es definida a través de la interfase RS232. El equipo se complementa con un contador cuyo tiempo de conteo es elegido de la misma manera.

Un conjunto de comandos en código ASCII son utilizados para interactuar a través de la interfase RS232 con el módulo MVCP. Por ejemplo, un resumen de los comandos disponibles puede obtenerse enviando el carácter `h` al módulo. Este entonces devuelve por la misma interfase un conjunto de *strings* que indican los comandos disponibles:

```

HELP
-----
r: Reset
0: Stop
1: Start single mode
2: Start repeat mode
c: Set channel [0000h-0FFFh] and start
-----
N: Set N [0000h-FFFFh] (2.5ms x N = counting time)
G: Set GATE [00h-FFh] (00h: no gate, FFh: max. gate)
F: Set FREQ [00h-FFh] ( )
P: Print FLASH content
R: Restore from FLASH
W: Write to FLASH
B/b: Set/Reset micro-sweep
-----
OK

```

Para conocer el contaje a una dada velocidad, debe elegirse la misma

⁷ En el equipo MVC1 el Gate es generado por el mismo módulo según la diferencia entre la velocidad deseada y la velocidad real.

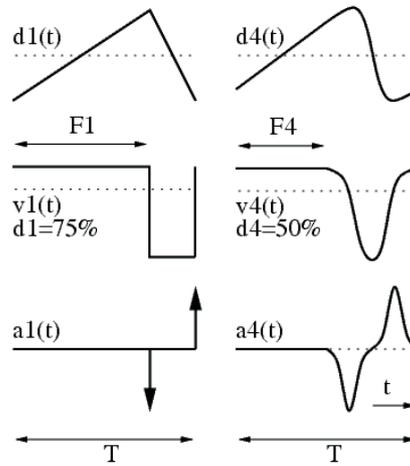


Fig. 3.5: Representación de la forma de onda básica (a) de velocidad constante y la optimizada (b) para reducir el ancho de banda espectral. Se representan, posición, velocidad y aceleración.

mediante el comando *c* (Amplitud de referencia de velocidad constante, entre $-V_{max}$ y V_{max} con una granularidad de 4096 canales), definirse el tiempo vivo de medida utilizando el comando *N* (tiempos entre 2.5ms y 2.7min) y ordenar que comience el conteo de pulsos lógicos mediante el comando *1*. Transcurrido el tiempo-vivo estipulado, el dispositivo devuelve a través de la interfase el número total de eventos contabilizados.

Junto con un lenguaje de programación con acceso a las interfases RS232, es posible programar al equipo para que mida según un itinerario predefinido. Por ejemplo, se puede relevar un espectro midiendo 2 minutos por canal e incrementando la velocidad de a 16 canales⁸. Más interesante es la posibilidad de relevar zonas espectrales, pesadas con diferentes tiempos de medidas según la magnitud de los efectos a observar.

Sin embargo la mayor aplicabilidad se encuentra en la posibilidad de implementar sistemas inteligentes de medida, desarrollaremos algunas ideas en el capítulo 7.

En la figura 3.6 se comparan dos espectros, uno tomado con el espectrómetro convencional de onda triangular (figura 3.1) y el otro con el generador de onda programable. Para realizar la comparación sólo se hizo el cambio del es-

⁸ Datos elegidos para que coincidan con un espectro de 8 horas-vivo en 256 canales. Cabe mencionar que para tomar un espectro con canales equiespaciados es más eficiente el espectrómetro convencional mencionado al principio del capítulo. Además la rama de detección tiene que tener una estabilidad considerable de manera que no haya derivas significativas durante el periodo de medida.

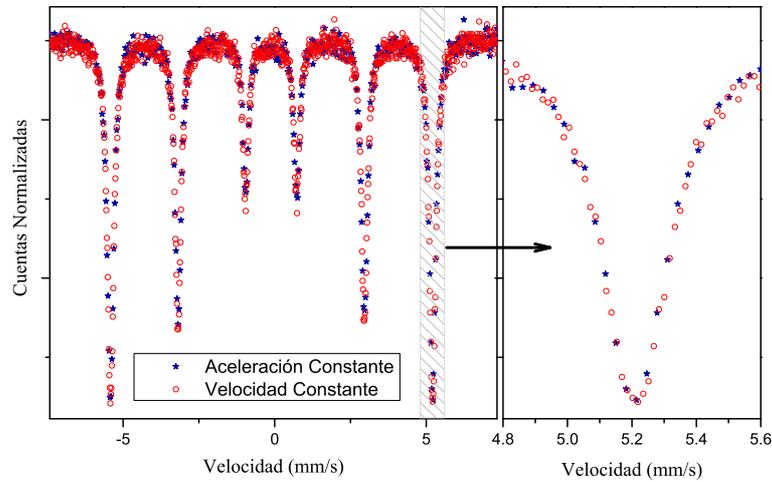


Fig. 3.6: Comparación entre dos espectros de calibración tomados con el equipo convencional y el equipo MVCP. Las dos medidas se realizaron una después de la otra más cambiando únicamente el escalímetro multicanal por el módulo MVCP.

calímetro multicanal por el MVCP. La semejanza de ambos espectros implica que ambos equipos tienen una precisión en velocidad equivalente (al menos hasta los 6mm/s).

Datos más específicos y detallados sobre el equipo pueden encontrarse en el artículo [23] y una discusión más profunda en la tesis Doctoral de Alejandro Veiga [8].

3.3.3. Calibración del equipo

La calibración del equipo, ya sea el MVC1 o el MVCP se realiza de la misma manera que en un equipo convencional. Utilizando una muestra patrón. Por lo general una lámina de α -Fe de $12\mu\text{m}$ de espesor. En la figura 3.6 se muestra un espectro de calibración, aunque generalmente debido a la selectividad en velocidad las calibraciones se hacen con menos canales, concentrando los mismos en las zonas de líneas e absorción. En ocasiones, si se conoce el espectro Mössbauer de la muestra en estudio, se utiliza esta misma para calibrar; especialmente si se quiere mantener la geometría del experimento.

4. RESOLUCIÓN NUMÉRICA DE LA INTEGRAL DE TRANSMISIÓN

Los físicos son matemáticos con sentimientos.

Francisco Nicolás, 2006

En la siguiente sección se estudia la manera de calcular la integral de transmisión (IT) Mössbauer (sec-2.3.2). Los análisis de los barridos térmicos y magnéticos de efecto Mössbauer mostraron la necesidad de tener en cuenta el espesor de la muestra. Es entonces necesario lidiar con la integral de transmisión (IT). En este trabajo se optó por un método de cuadraturas directo para calcular la misma. Esta metodología tiene la ventaja de poder ser aplicable a cualquier forma espectral, dándole generalidad a la técnica. Además es posible acotar el error cometido, cualidad que permite asegurar la precisión del cálculo.

La forma funcional del espectro Mössbauer (o de la transmisión en función de la velocidad) para el caso de un absorbente grueso lo presentamos en la sección 2.3.2. La IT aparece ahí como,

$$\mathfrak{I}_{IT}(v) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon \quad (4.1)$$

donde $F(\varepsilon; v)$ esta definida en (2.32), aquí abreviamos $n\sigma_0\Delta x$ en t_A . En este capítulo estudiamos como resolver la integral para una función de absorción $F(\varepsilon; v)$ cualquiera.

En la literatura hay una gran variedad de métodos propuestos para tratar la IT. La mayoría de estos son presentados y analizados para el caso de una sola línea de absorción [24, 25, 26]. Sin embargo la ampliación al caso de n líneas no parece ser trivial¹. Los métodos que involucran transformada de Fourier [18, 27, 28] están orientados al análisis espectral. Es decir necesitan del espectro completo para funcionar. No se hizo un estudio exhaustivo de estas metodologías, pero no parecen contener la versatilidad requerida en el presente trabajo.

¹ Esta apreciación no ha sido estudiada con profundidad por el quien escribe.

En lo que sigue de la sección se presenta la resolución de la integral de transmisión de la manera mas directa, esto es, mediante cuadraturas. Estudiando la forma y propiedades del integrando para poder optimizar el tiempo de cálculo.

4.1. Precisión necesaria

Hace unos años, digamos a mitad de Doctorado, en un dialogo con Alejandro Veiga aprendí o comprendí un concepto que se ve no tenía incorporado. Ante la consulta de Alejandro por la precisión que queríamos para uno de los equipos que se estaba armando contestamos²: *la mejor posible*. Sonrisa de por medio, en una respuesta cargada de ironías nos hizo entender que eso no era posible, que el diseño del *aparato* esta condicionado a los requerimientos del mismo; que siempre existe algo más preciso pero alcanzarlo involucra cambios de diseño, tecnología, enfoque, etc.. Finalmente luego de estudiar el caso le pasamos el dato de la precisión deseada.

Aquí tenemos que calcular en forma numérica una integral, la estrategia y el tiempo de cálculo son dependientes de la precisión necesaria. La pregunta que corresponde es ¿cuál es esa precisión?

En nuestro caso el cálculo de la IT aparece como necesaria para contrastar un modelo con un conjunto de datos experimentales (espectro, barrido, etc.). Para poder discernir si el modelo coincide o no con el conjunto de datos experimentales, lo mínimo que hay que pedirle al cálculo es que su error sea menor que el experimental. Pensemos en un espectro definido por $N(v)$ cuentas, entonces asumiendo que el numero de cuantas sigue una distribución de Poisson la desviación estándar de la medida es \sqrt{N} . El modelo matemático lo expresamos en una función de la forma indicada en (2.25) y (2.31),

$$I(v) = I_0 [(1 - f_F) + f_F \mathfrak{J}_{IT}(v)] + I_1 \quad (4.2)$$

el error en el cálculo numérico ΔI tiene que cumplir³,

$$\Delta I < \sqrt{N} \quad (4.3)$$

de esta manera aseguramos que cuando la curva ajustada o modelada se separa de la curva experimental una cantidad mayor a la barra de error no es debido a la falta de convergencia en la resolución numérica de la integral, sino

² PMZ y yo

³ En este capítulo vamos a hacer la siguiente elección para la nomenclatura, la letra N la asociamos al experimento y el valor numérico de la función de ajuste la designamos por la letra I .

al modelo propuesto. Se pueden elegir criterios más ajustados de la forma $\Delta I < \alpha\sqrt{N}$, con $\alpha < 1$. El propuesto en (4.3) es el más rápido en tiempo de cálculo.

El error absoluto en el cálculo de la integral,

$$e_A = \mathfrak{I}_{IT}(v) - AN \left[\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} e^{-t_A F(\varepsilon; v)} \right] \quad (4.4)$$

(AN hace alusión a aprox. numérica) se refleja en el espectro calculado por $\Delta I = I_0 f_F e_A$. El criterio planteado en (4.3) impone una cota para el error absoluto en el cálculo de la integral,

$$e_A = \frac{\Delta I}{f_F I_0} < \frac{\alpha\sqrt{N}}{f_F I_0} = \frac{\alpha\sqrt{N}(1 + R)}{f_F I_\infty} \quad (4.5)$$

donde $R = \frac{I_1}{I_0}$ y $I_\infty = I_0 + I_1$ es el fondo. En lo que respecta a ajustes de espectros el tema está terminado: el valor de N lo conocemos (lo medimos), f_F e I_0 , en el caso de no conocerlos son parámetros de ajuste, por lo tanto en cada una de las iteraciones deben tener un valor asignado. Concluimos que en cada iteración sabremos con que precisión tenemos que calcular IT para que se cumpla el requisito planteado en (4.3)⁴. Para un espectro con 1 millón de cuentas, $R=1$ y $f_F = 0.78$ es necesario que el error absoluto en el cálculo de la IT sea menor a 2×10^{-3} .

4.2. El espacio ε

Encaminados hacia la resolución de la IT (4.1) conviene analizar algunas características de la misma así como su integrando.

- a) $F(\varepsilon; v)$ es una suma (o distribución) de lorentzianas cuyas alturas suman a 1.
- b) El ancho de estas lorentzianas es el natural. En el espacio ε resultan la unidad ($\Gamma_\varepsilon = 1$).
- c) Una línea que en el dominio de velocidad esta a una distancia Δv de donde estamos calculando la IT, en el dominio ε se encuentra a una distancia $\frac{2}{\Gamma} \Delta v$ del origen. Si Δv esta en mm/s la línea aparece a $21.05 \Delta v$ del origen.

⁴ En (4.3) $\alpha = 1$.

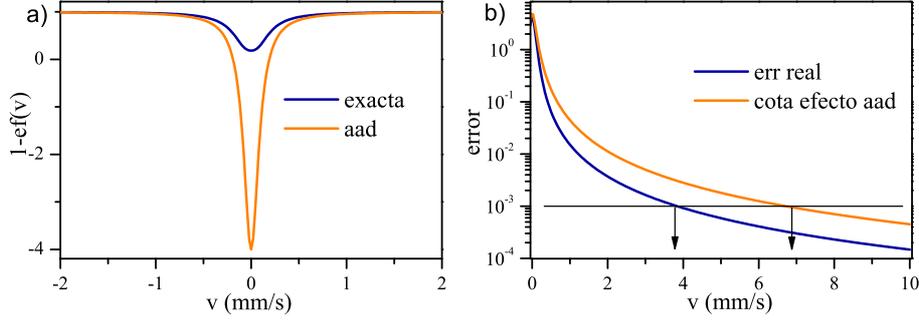


Fig. 4.1: a) Comparación de la forma de una línea de espesor efectivo ($t_A = 10$) calculada exacta ($e_A < 10^{-6}$) y utilizando la aproximación de absorbente delgado. b) Error real de la aproximación, calculado a partir de la diferencia y cota estimada a partir del efecto. Las flechas indican a partir de que velocidad la aproximación difiere del valor exacto en menos de un milésimo.

4.3. Límite de absorbente delgado

Esta es la aproximación más sencilla, casi exacta para espesores delgados. Se encuentra aproximando a primer orden el exponencial en (4.1). La convolución de la lorentziana de emisión con $F(\varepsilon; v)$ resulta en una suma de lorentzianas en v de ancho igual al doble del natural (sec-2.3.1,A.1). Tiene la ventaja que es accesible a partir de funciones elementales, y por lo tanto el cálculo es rápido. El error involucrado en la aproximación está dado por,

$$e_A = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t_A F(\varepsilon; v)} - 1 + t_A F(\varepsilon; v)}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon < \frac{t_A}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{F(\varepsilon; v)}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon \quad (4.6)$$

en la desigualdad se aplica el hecho de que $e^{-tF(\varepsilon, v)} - 1$ es negativo para todo ε . Es una cota claramente sobreestimada, pero es una cota sencilla de calcular, y tiene de interesante que coincide con el efecto obtenido aplicando la aproximación de absorbente delgado (2.27). Esta aproximación aun puede usarse en el caso de absorbentes gruesos en zonas donde el efecto es pequeño. Por ejemplo, en la figura 4.1 se discute este aspecto para el caso particular de un singlete cuyo espesor efectivo es 10. La parte *a* de la figura muestra la línea real y la aproximación a primer orden (AAD). A pesar de que la diferencia es importante en la zona de absorción a velocidades mayores la aproximación cada vez se parece más a la expresión exacta. Según la diferencia entre la expresión exacta y la aproximación (curva azul en la parte *b* de la figura) si se pretende cometer un error menor a 10^{-3} entonces el uso de AAD esta justificado recién por encima de 4mm/s . Sin embargo el valor exacto no lo solemos conocer (es lo que queremos calcular), por lo tanto nos tenemos que contentar con nuestra primer cota (curva amarilla en la figura *b*) que nos

asegura esa precisión recién por encima de $7mm/s$.

4.4. Solución Bessel

Es bien conocida la expresión para el máximo efecto de una sola línea de absorción en función de funciones de Bessel [15, 12],

$$\mathfrak{J}_{IT}(v=0) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1+\varepsilon^2} e^{-t_A \frac{1}{1+\varepsilon^2}} d\varepsilon = e^{-\frac{t_A}{2}} J_0 \left(\frac{t_A}{2} \right) \quad (4.7)$$

Corresponde al caso de un absorbente de espesor t con una sola línea de absorción midiéndose exactamente sobre el máximo de absorción⁵. J_0 es la función Bessel modificada de orden 0⁶.

Por completitud vamos a agregar la expresión para el área de la línea espectral en este caso[12, 29],

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1 - e^{-\frac{t_A}{1+(1+\frac{2}{\Gamma}v)^2}}}{1+\varepsilon^2} e^{-t_A \frac{1}{1+\varepsilon^2}} d\varepsilon dv = \Gamma \pi \left(\frac{t_A}{2} e^{-\frac{t_A}{2}} \left[J_0 \left(\frac{t_A}{2} \right) + J_1 \left(\frac{t_A}{2} \right) \right] \right) \quad (4.8)$$

4.5. Propuesta para resolver la integral de transmisión

En la figura 4.2 se muestra el integrando de la IT para un caso particular, dos líneas de absorción de igual intensidad en 0 y $0.5mm/s$ cuando se esta midiendo en $v=0$ (curva azul). En verde se muestra la lorentziana $\frac{1}{1+\varepsilon^2}$, que representa una zona de velocidad donde no hay absorción resonante (fondo). El área bajo la curva de ambas representa $1 - ef$. La curva verde tiene un efecto nulo (pues es el fondo) mientras que la azul uno intermedio, y es el que queremos conocer. Las líneas de absorción se observan en $\varepsilon=0$ y 10.5 ⁷.

Para calcular el área bajo la curva conviene dividir en tres zonas, dos asociadas a las colas de la lorentziana (izquierda y derecha) y la restante la zona central que contienen las líneas de absorción. La elección del lugar donde hacer el corte, i.e la separación en zonas, no es sencilla y contribuye significativamente al tiempo de cálculo.

⁵ El efecto va a estar dado por $1 - e^{-\frac{t}{2}} J_0 \left(\frac{t}{2} \right)$

⁶ La notación más usual para las funciones de Bessel modificadas es la de I_ν . Aquí para no confundir con la la intensidad I_0 preferimos cambiar la notación

⁷ Recordar lo estipulado en el punto c) de la sec-4.2

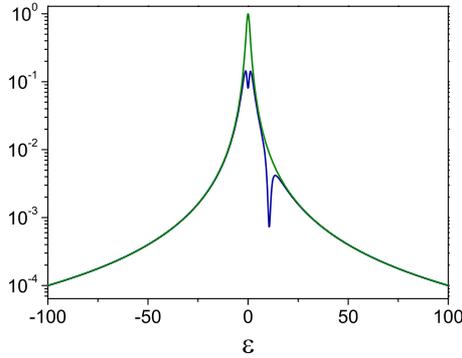


Fig. 4.2: El integrando $\frac{e^{-tF(\varepsilon)}}{1+\varepsilon^2}$ en función de ε . En azul F corresponde a dos líneas de absorción en 0 y 0.5mm/s. La velocidad es 0mm/s y $t_A = 5$. En verde la misma función para una velocidad grande donde se mide fondo.

4.5.1. Colas de la integral

Hay un aspecto importante que aparece ni bien dividimos en zonas y que es la cantidad de error que le podemos asignar a cada zona. En una sección previa (4.1) definimos el error que podemos cometer en el cálculo de la integral, ahora podemos elegir desde asignarle todo el error a la zona central y resolver exactas las colas, hasta asignarles todo el error a las colas y resolver sin error la zona central (partición infinita). Está libertad de elección la vamos a discutir más adelante, por ahora nos vamos a concentrar en las colas de la integral. Asumiremos para eso que se quiere cometer en ambas un error e_c .

La primera opción es elegir la zona central en un intervalo $[-L, L]$ lo suficientemente grande de manera que el hecho de no considerar las colas no implique un error mayor al estipulado, e_c . El error que se comete por no contar las colas puede acotarse por⁸,

$$e = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{-L} \frac{e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \int_L^{\infty} \frac{e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon < \frac{2}{\pi} \int_L^{\infty} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} = 1 - \frac{1}{\pi} \arctan(L) \quad (4.9)$$

Para conseguir un error absoluto en la integral menor que 10^{-4} el límite L debe ser del orden de 6400. O sea, queda una zona central de 12800 (desde $-L$ hasta L). Para darnos una idea del tamaño, traducido al dominio de velocidades resulta ~ 1200 mm/s. Designaremos en lo sucesivo al límite así elegido *Cota A*.

Más preciso es aproximar el área bajo de las colas por el área bajo la lorentziana. El error en el cálculo de las colas ahora será por exceso y no por

⁸ El error aquí se da como *aprox-exacto*.

defecto, como en el caso anterior⁹,

$$e = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{-L} \frac{1 - e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon + \frac{1}{\pi} \int_L^{\infty} \frac{1 - e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon \quad (4.10)$$

Para acotar el error conviene aprovechar el carácter decreciente de $F(\varepsilon)$ para valores altos de ε . Eligiendo un L en la zona donde la función de probabilidad de absorción es monótona decreciente¹⁰ se puede acotar los valores de las integrales del error por:

$$e = \frac{1}{\pi} \int_L^{\infty} \frac{1 - e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon < (1 - e^{-t_A F(L; v)}) \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\pi} \arctan(L) \right) \quad (4.11)$$

Para un error e_c asociado a la cola, el límite de la zona central se *despeja* de la expresión anterior, designaremos a esta manera de elegir las zonas, *Cota B*.

Despejar L de la expresión anterior no es sencillo¹¹, pero lleva mucho menos tiempo de maquina que el ganado reduciendo la zona central. Para calcular la IT en el caso de una línea de absorción ($\delta = -2mm/s$, $\Gamma = 0.095mm/s$, $t_A = 10$, $v = 0mm/s$), y que el error en las colas sea menor a 10^{-4} se necesitan límites a izquierda y derecha de -72 y 17 (unidades ε) respectivamente (notar el carácter asimétrico de la zona central). Comparando con el caso anterior (Cota A) se observa una disminución de dos ordenes de magnitud en el tamaño de la zona central, esto implica una reducción del tiempo de cálculo en el mismo factor.

4.5.2. La zona central

En la zona central debemos utilizar un método numérico de integración. Hemos decidido entonces comenzar con las cuadraturas de Newton-Cotes (NC), que abarcan los métodos clásicos más conocidos, como la regla del trapecio, o la regla de Simpson. Se basan en aproximar la función a integrar por polinomios utilizando intervalos equiespaciados. Mientras más puntos se utilizan para aproximar el polinomio mejor es la aproximación de la función [30]. Un solo punto corresponde a una recta constante, dos a una recta oblicua, tres a una parábola, etc. Denominaremos a los diferentes métodos por el

⁹ El error aquí se da como *exacto-aprox.*

¹⁰ La función de absorción comienza a ser decreciente a partir de la última línea de absorción.

¹¹ En nuestro caso hemos utilizado un método iterativo que comienza a dos unidades ε de la línea más alejada, y luego va avanzando de a dos unidades hasta que se cumple la relación (4.11). Por lo general antes de los 10 pasos (20 unidades ε) satisface la desigualdad.

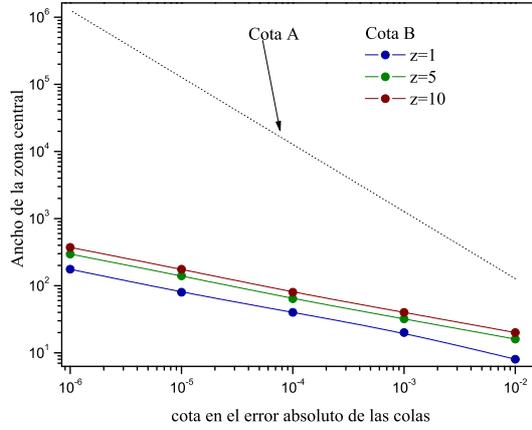


Fig. 4.3: Anchos de las zonas centrales (en el dominio de integración) para conseguir los errores deseados, según el criterio utilizado. La Cota A por su definición es indiferente del modelo. Mientras que la cota B depende del mismo, pero siendo sus valores considerablemente más chicos.

grado del polinomio utilizado para calcular el área: cuadratura de NC de grado n ¹².

El error en la aproximación puede acotarse conociendo un maximal para las derivadas de orden superior del integrando[30]. Esta cota resulta proporcional a una potencia del paso de la partición. Mientras más pequeña la partición más exacta la aproximación[31]¹³,

$$E < k_n h^{n+3} f_M^{(n+2)} \quad (4.12)$$

donde $f_M^{(n+2)}$ es el máximo valor de la derivada de orden $n+2$ en el intervalo de integración, $h = \frac{L}{n}$ y k_n es un coeficiente que depende del orden n utilizado. La manera de reducir el error es aumentar el orden de la aproximación, o si se quiere utilizar la misma aproximación, dividir el dominio de integración en subintervalos y en cada uno aplicar el método. Este último caso es el más utilizado y sencillo de implementar. Si el dominio de integración de ancho L se divide en M/n subintervalos y en cada uno de ellos se aplica el método NC de orden n , el error en la aproximación puede acotarse por,

$$E < k_n \frac{L^{n+3}}{n M^{n+2}} f_M^{(n+2)} \quad (4.13)$$

¹² Mediante esta definición la aproximación de grado n resulta ser una cuadratura con un grado de precisión n . El grado de precisión de una cuadratura se mide por el polinomio de mayor grado para el cual la cuadratura siempre es exacta[30].

¹³ Formula valida para n par y ≥ 2 .

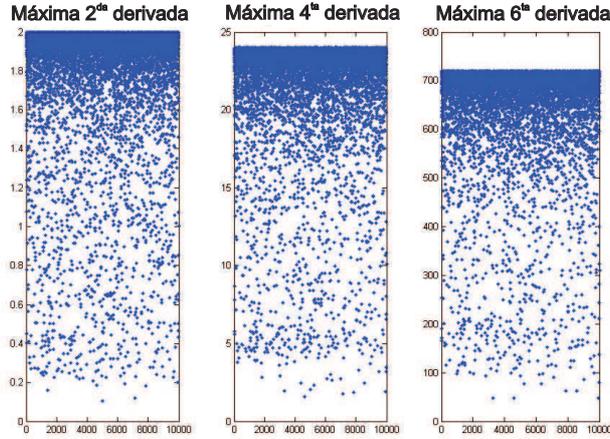


Fig. 4.4: Máximas derivadas encontradas para diferentes configuraciones espectrales. Muestreo realizado sobre 10000 eventos correspondientes a tres líneas espectrales, dos de ellas con centros elegidos al azar entre -1 y 1. La tercera con centros entre -2 y 2. El espesor efectivo elegido entre 0 y 10.

el número de puntos M , necesarios para asegurar un error menor que E es,

$$M = \left(\frac{k_n f_M^{(n+2)} L^{n+3}}{En} \right)^{\frac{1}{n+2}} \quad (4.14)$$

Cuando no se tiene conocimiento de la función que se quiere integrar es usual utilizar un método adaptativo [30]. Una metodología recursiva en la cual se va aumentando el tamaño de la partición hasta que la diferencia entre dos iteraciones es menor que una tolerancia predefinida. Se toma como error del calculo el valor de la tolerancia. Esta metodología suele ser efectiva aunque tiene la contra de que la tolerancia no es exactamente el error, y en ocasiones terminan de iterar antes de converger. Por otro lado, el tiempo propio del proceso iterativo también es importante.

Aquí se optó por estudiar el integrando de manera de encontrar cotas en las derivadas y así elegir a través de (4.14) la partición para la integración. Se hizo un estudio estadístico sobre las derivadas de $f(\varepsilon) = \frac{e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1+\varepsilon^2}$ para diferentes $F(\varepsilon; v)$. El análisis se hizo en forma numérica. En la figura 4.4 se muestran algunos de los muestreos, donde se ve claramente que las derivadas de la función no superan un dado valor el cual fue expuesto en la tabla 4.1.

Es interesante hacer notar que los máximos encontrados coinciden con los de la lorentziana, $\frac{1}{1+\varepsilon^2}$. Este aspecto es de por si interesante, de poder probarse, el método que proponemos utilizar cobraría una legitimidad importante y el estudio estadístico ya no sería necesario. Queda abierta la prueba de tal

n	$\alpha = n + 2$	$\left(\frac{d^\alpha f}{d\varepsilon^\alpha}\right) \forall \varepsilon$
1	2	2
2	3	24
4	6	720
6	8	40320
8	10	3628800
10	12	479002000

Tab. 4.1: Valor máximo de las derivadas de orden α de las funciones $\frac{e^{-t_A F(\varepsilon; v)}}{1+\varepsilon^2}$ obtenidas a partir de un muestreo aleatorio de funciones de absorción, $F(\varepsilon; v)$. La tercer columna coincide con la máxima derivada la función $\frac{1}{1+\varepsilon^2}$.

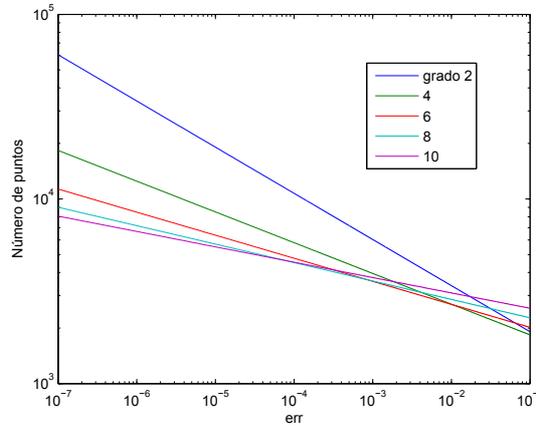


Fig. 4.5: Número de puntos suficientes para asegurar que la aproximación de orden n (2,4,6,8 y10) tenga un error menor al deseado (absisa). Los cálculos corresponden a un dominio de ancho $L=500$

propiedad,

$$\text{Max} \left\{ \frac{d^\alpha}{d\varepsilon^\alpha} \frac{e^{-tF(\varepsilon)}}{1 + \varepsilon^2} \right\} \leq \text{Max} \left\{ \frac{d^\alpha}{d\varepsilon^\alpha} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} \right\} \quad (4.15)$$

A partir de (4.14) y la tabla 4.1, es posible determinar el tamaño de la partición, para que el error de la cuadratura no supere el valor deseado. En la figura 4.5 se observa el número de divisiones M en función del máximo error permisible para diferentes grados de aproximación. Se estudio hasta el caso $n = 10$.

4.6. La integral completa

Para una dado error permisible en el cálculo de la IT (4.5), debemos dividirlo en las colas y la zona central. Este aspecto no ha sido del todo

estudiado, por lo general hemos asignado $1/4$ del error a cada cola y $1/2$ error a la zona central. Es conveniente, para reducir el tiempo de maquina, utilizar la cota B (4.11) para elegir los límites de integración. Por último, la zona central puede resolverse por alguno de los métodos propuestos en la sección anterior. El NC-10 parece el más eficiente, aunque en la aproximación polinómica contiene coeficientes altos y de signos alternados, este aspecto puede introducir errores de redondeo los cuales no fueron estudiados. Para asegurar estar fuera de ese alcance preferimos usar el método de orden 6, el cual tiene todos los términos positivos.

Los ajustes de espectros y barridos de absorbentes gruesos y las simulaciones presentadas en este trabajo fueron realizados en diferentes etapas del desarrollo presentado con anterioridad. Por lo tanto hay una variedad de métodos acompañando los mismos.

5. BARRIDOS TÉRMICOS MÖSSBAUER

Ya hemos mencionados que los barridos de efecto Mössbauer han sido utilizados generalmente para la determinación de temperaturas de orden. El primer trabajo donde se encuentra esta metodología es de Preston, Hanna y Heberle de 1962 [2]. Donde aplican un barrido de efecto Mössbauer para determinar la temperatura de Curie del α -Fe. Seguido de este, Gonser, Meechan, Muir y Wiedersich [3] utilizan una metodología similar para medir la temperatura de Neel del Fe fcc. El nombre “*Thermal Scan*”, aparece por primera vez en un trabajo posterior (1965) de Howard, Dunlap y Dash[4].

La metodología utilizada por Preston es la más parecida a la utilizada en esta presentación. Provisto de un espectrómetro Mössbauer, en el cual la fuente se mueve a velocidad constante y utilizando el brazo de un torno, sintoniza la energía de la radiación para lograr absorción resonante justo por encima de la temperatura de Curie del Fe. El movimiento de la fuente se mantiene periódicamente constante con una velocidad aproximada de +1mm/s y -1mm/s (onda cuadrada de velocidad) mientras que la temperatura se disminuye lentamente. Un relevamiento del contaje en función de la temperatura muestra un aumento en la transmisión al bajar la temperatura por debajo de 770°C indicando la presencia de la temperatura de orden (fig-5.1).

En realidad el primer trabajo donde se realiza un Barrido térmico de efecto Mössbauer es justamente *el primer trabajo que trata sobre efecto Mössbauer*. Fue R. L. Mössbauer cuando descubrió el efecto que lleva su nombre [10]. Pero este es un caso anecdótico, dado la condiciones en las cuales se realizó (aún no se conocía el efecto!).

Desde entonces y hasta el día de la fecha son pocos los trabajos en los cuales se utiliza la técnica. Al menos en comparación con el número de trabajos totales sobre el efecto Mössbauer (más de 50000 [1]). El apéndice D contiene una recopilación de estos trabajos. La misma fue armada por quien escribe a lo largo de estos últimos años, no es completa pero es representativa del escaso trabajo previo realizado con barridos en temperatura del Efecto Mössbauer e indica el orden de magnitud en el número de estos trabajos. Un total de 21 trabajos fueron encontrados.

La mayoría de ellos utilizan los barridos para determinar temperaturas de orden, para los cual la técnica es realmente eficiente, como puede apreciarse en

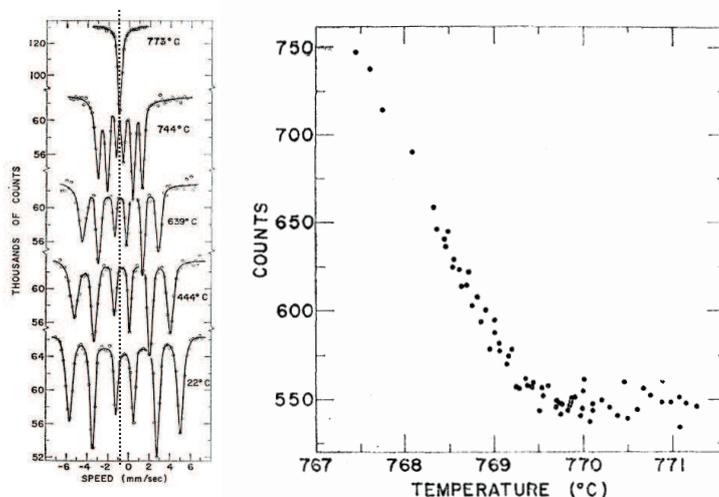


Fig. 5.1: Barrido térmico realizado por Preston et.al. [2] para determinar la temperatura de Curie del α -Fe. A la izquierda espectros Mössbauer en temperatura indicando la posición en velocidad del Barrido, a la derecha el Barrido en temperatura donde se aprecia la disminución de la absorción al aumentar la temperatura debido a la superposición de todas las energías de absorción coincidiendo con la energía de los gammas. (figuras tomadas de [2])

el trabajo de Chien de 1978 [5]. Donde utilizando esta metodología encuentra y analiza las diferentes temperaturas de orden y cristalización del amorfo $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, en un trabajo que se destaca por la belleza de sus resultados¹.

En la búsqueda bibliográfica, no hemos encontrado aún trabajos donde analicen barridos realizados a velocidades que no coincidan con la del centroide².

5.1. Barridos Térmicos Mössbauer y cinéticas: experimental

En la figura 5.2 se representa el típico arreglo experimental utilizado para realizar los Barridos de efecto Mössbauer (BTM). Los BTM se realizaron en la primer etapa de la tesis, por lo tanto la mayoría de ellos fueron realizados con el primer equipo de velocidad constante (MVC-1, ver sec. 3.3.1) y este aspecto se tuvo en consideración en la figura. Cabe recalcar que el mismo

¹ Este es uno de los trabajos que (allá por la década del 90) incentivó y motivó a mi director de tesis (FHS) a armar un espectrómetro con la facilidad de medir a velocidades fijas.

² Toda afirmación tiene su excepción. Marcolin-1979 (ver apéndice D) estudia una cinética de disociación eligiendo una velocidad coincidente con una de las líneas de absorción del producto de la transformación. Propuesta similar a la planteada en la sección 5.5.2

experimento puede ser realizado con ventajas con el segundo dispositivo.

El modulo NIM del equipo MVC-1, encargado de mover la fuente a velocidad constante, se ajusta en la velocidad deseada (luego de una calibración, sec-3.3.3). La otra parte del equipo, acoplada a una computadora³ mediante una interfase ISA, cuenta los pulsos del Analizador Monocanal cada un segundo de tiempo *vivo*⁴, y mide la temperatura de la muestra en ese intervalo. La PC, mediante un programa cíclico, va registrando en un archivo el tiempo real, la temperatura y la tasa de conteo.

Los BTM se realizaron aumentando lentamente la temperatura (o disminuyéndola) mientras la PC adquiría. Entonces se registra la tasa de conteo en función de la temperatura de la muestra. Es decir, la dependencia con la temperatura de la transmisión de la radiación gamma de 14.4keV a través de la muestra.

Otra metodología, utilizada para el estudio de cinéticas de transformación, corresponde a aplicar un escalón de temperatura y observar la dependencia temporal de la transmisión (Barridos Isotérmicos Mössbauer, BITM).

5.1.1. Horno y Porta Muestras

El horno utilizado, *Austin Science VF-1000* modificado⁵, consiste de un calefactor eléctrico dentro de un recipiente cilíndrico de cierre hermético para calentar o tratar térmicamente la muestra en vacío dinámico. La muestra se coloca en el centro del mismo distribuida en una superficie circular de 2.5cm de diámetro. Encima y debajo de la muestra a unos 5cm se encuentran las tapas del cilindro, ambas de acero inoxidable, pero provistas en el centro de una ventana de Berilio de manera de minimizar la absorción de la radiación. Una termocupla tipo K llega hasta la posición de la muestra y se encuentra en contacto con el porta muestra (de acero).

La muestra se coloca en el horno utilizando (según el caso) un porta muestra como los representados en la figura 5.3. En el caso de muestras en polvo se utiliza el porta muestra presentado en la parte *a* de la figura. La muestra se dispersa entre las tapas de Berilio, y luego es presionada entre ambas láminas utilizando un mecanismo de ajuste por tornillos.

Para conseguir una distribución uniforme de muestra por lo general seguimos la siguiente metodología. En un recipiente cilíndrico de diámetro exterior

³ Se utilizó un procesador Pentium I

⁴ 1 segundo de tiempo neto mientras la fuente se mueve a la velocidad requerida, es decir con el Gate en V_{si} . Si la eficiencia (pág. 28) es de un 50% esto corresponde entonces a un tiempo real de medida de 1.5s.

⁵ Diferente tipo de material aislante y la posición de la termocupla es solidaria al portamuestra

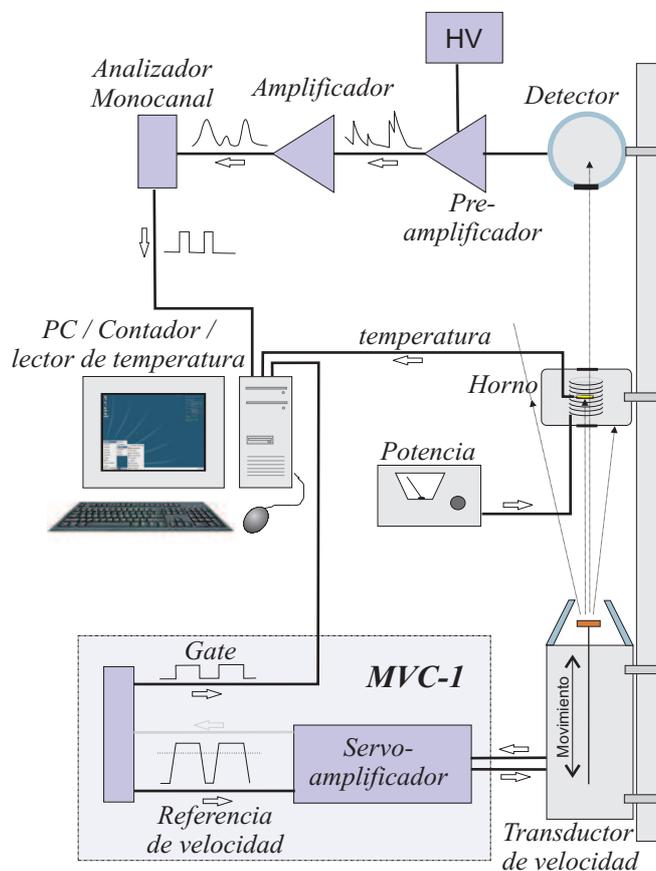


Fig. 5.2: Esquema del arreglo experimental utilizado para realizar Barridos Térmicos de efecto Mössbauer. En este diagrama se hace uso del primer equipo de velocidad constante (MVC1, sec. 3.3.1), el cual incluía el servo-amplificador. En la PC se encuentra la otra parte del equipo: el contador y el lector de temperatura.

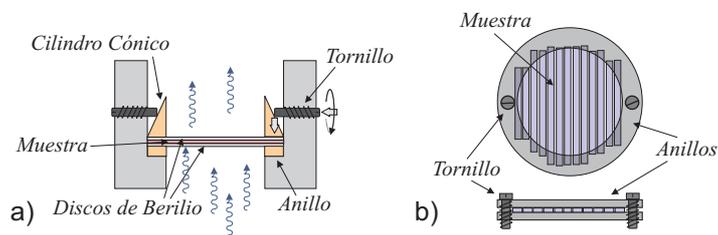


Fig. 5.3: Porta muestras utilizados en el horno VF-1000 de Austin Science. a) Para muestras en polvo. La muestra se presiona entre dos láminas de Berilio. b) Para muestras en cinta (Melt Spinning). Las cintas se presionan entre dos anillos.

ligeramente menor que el interior del portamuestra ($<2.5\text{cm}$), se introduce la muestra (generalmente entre 50 y 300 mg) y alcohol etílico. Se tapa el recipiente con el porta muestra y una de las láminas de Berilio, se agita con vehemencia al mismo y luego en una maniobra rápida se lo coloca boca abajo, es decir el porta muestra y la tapa de berilio quedan en la parte inferior. Entonces debido a la presión atmosférica, el alcohol (con la muestra en suspensión) se mantiene dentro del recipiente a pesar de estar este dado vuelta. La muestra precipita en un lapso de tiempo que varía entre segundos y minutos dependiendo del tamaño de las partículas. Una vez precipitada, el alcohol se deja escurrir abriendo un pequeño orificio en la base del recipiente⁶, que iguala las presiones interior y exterior. La cantidad de alcohol utilizada debe ser suficiente como para asegurar el proceso descrito, por lo general con 7 cm^3 fue suficiente.

El recipiente cilíndrico se retira una vez escurrido el alcohol. En ocasiones, si el alcohol escurre demasiado rápido suelen observarse surcos que denotan la evacuación de éste. En esos casos el procedimiento se repite. Pero generalmente el resultado es una distribución uniforme de la muestra en la sección circular definida por el radio interior del recipiente cilíndrico. Esta área se tiene en cuenta al principio cuando hay que estimar la cantidad de muestra necesaria⁷.

El segundo porta muestra esquematizado en la figura 5.3-b se utilizó para muestras tipo láminas o cintas. Las cintas son pegadas sobre uno de los anillos utilizando grasa de vacío, luego se presiona con el siguiente anillo y ambos tornillos para evitar un desprendimiento al aumentar la temperatura. El esquema particular de la figura hace alusión a las cintas mencionadas en la sección 5.3.1. Estas son cintas preparadas por Melt Spinning, de 1 a 2 mm de ancho y 20 μm de espesor.

Impurezas de Fe en el Berilio

Se encontró que el Berilio es muy propenso a contaminarse con Fe. Este es un problema de importancia en lo que respecta a la espectroscopía Mössbauer. Hemos encontrado Fe en las tapas de berilio del horno, en los portamuestras y en las tapas de alguno de los Detectores. En todos los casos se a observado un doblete de $D = 0.51_2\text{mm/s}$, $\delta = 0.12_1\text{mm/s}$ respecto al α -

⁶ En realidad el orificio conviene hacerlo antes del batido y mantenerlo tapado hasta a que la muestra termine de precipitar.

⁷ En la espectroscopía Mössbauer el efecto así como el tiempo necesario para resolver a este último del ruido estadístico depende del espesor de la muestra. Existe un espesor óptimo para el cual el tiempo necesario es mínimo. Generalmente se busca que la muestra tenga un espesor cercano al mismo[12, pag. 119-122]

Fe y un ensanchamiento $\Gamma = 0.512 \text{ mm/s}$. Valores en coincidencia con estudios reportados sobre impurezas de Fe en Be [32].

5.2. FeSn_2 , un sitio cristalino

Los experimentos planteados en las siguientes secciones están basados en un trabajo realizado con anterioridad [6]. El mismo trata sobre la aplicación de la técnica de barridos de efecto Mössbauer a la determinación de la dependencia del campo hiperfino con la temperatura. Este trabajo lo realizamos Pedro Mendoza Zélis y quien les escribe bajo la dirección de Francisco Sánchez cuando aún éramos alumnos de la carrera de Licenciatura y resultado ser parte de los trabajos de diploma de ambos [33, 34].

El trabajo realizado durante ese periodo fue el que motivó esta tesis, sobre las aplicaciones no convencionales de los barridos Mössbauer. Una descripción del trabajo mencionado resulta pertinente y favorece la comprensión de los experimentos subsiguientes.

El FeSn_2 a temperatura ambiente es un material antiferromagnético, con un sólo sitio estructural para el Fe que por su simetría tiene gradiente de campo eléctrico nulo. El espectro Mössbauer resulta en un sextete magnético. En la figura 5.4-*a* se muestran espectros a diferentes temperaturas entre ambiente y por encima de la temperatura de Néel, $T_N = 380 \text{ K}$. Las líneas verticales indican las velocidades a las cuales se realizaron los BTM, mostrados en la parte *b* y *c* de la figura.

En el BTM realizado a $v_d = 0.33 \text{ mm/s}$ se aprecia la utilidad de los barridos aplicados a la determinación de temperaturas de orden, como ya mencionamos, aplicación usual de estos experimentos. Los barridos restantes, muestran la variación de la transmisión con la temperatura debido a la variación de las energías de las líneas con la temperatura. Cada mínimo observado en cada BTM puede interpretarse como la presencia del máximo de absorción de una de las líneas a la correspondiente temperatura y velocidad. Por ejemplo, el primer mínimo que muestra el BTM realizado a $v_d = 1.33 \text{ mm/s}$ debe interpretarse como la coincidencia en la posición (en velocidad) de la quinta línea de absorción con la velocidad v_d a una temperatura cercana a 320 K , como puede verificarse observando el espectro tomado 321 K .

La idea, la misma que origina este trabajo de tesis, es ver el aporte que pueden efectuar los BTM a la determinación de la dependencia de parámetros hiperfinos con la temperatura (en este caso el campo hiperfino). La información de esta dependencia se encuentra en los barridos, como ya mencionamos cada mínimo denota la presencia de una de las líneas de absorción a una temperatura y a una velocidad dada. De las diferentes metodologías posibles

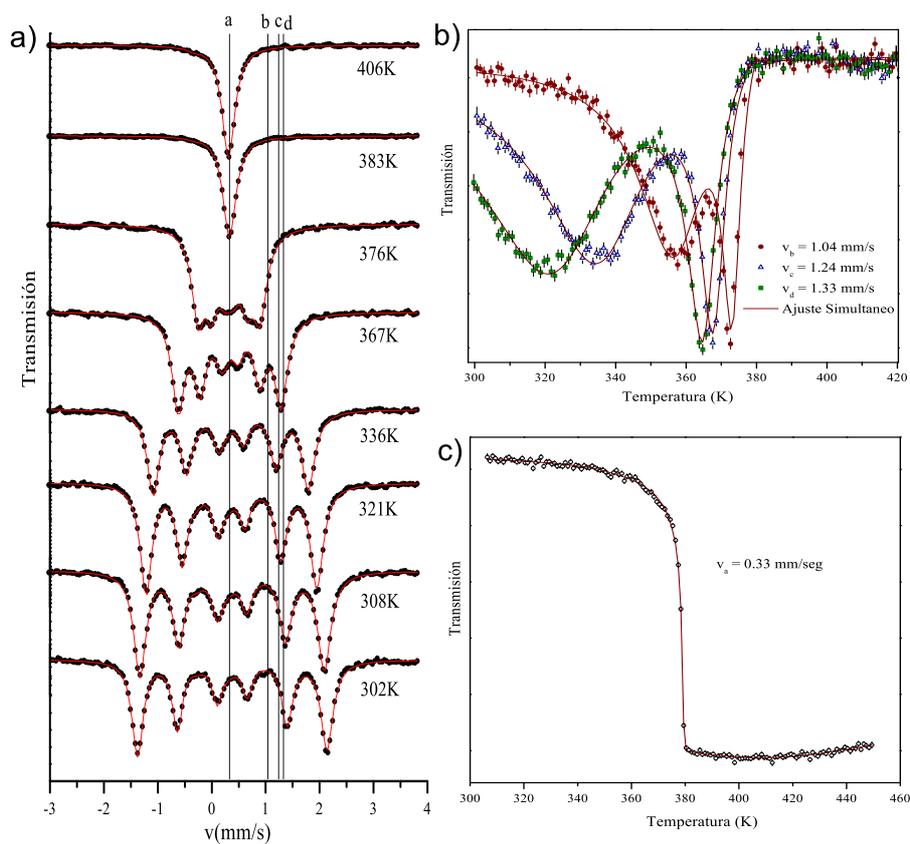


Fig. 5.4: Espectros Mössbauer del FeSn₂ tomados a temperaturas por encima y debajo de la temperatura de Néel. Las velocidades de los barridos $v_a = 0.33$ mm/s, $v_b = 1.04$ mm/s, $v_c = 1.24$ mm/s y $v_d = 1.33$ mm/s están indicadas en con líneas verticales. b) Barridos a las respectivas velocidades y resultado del ajuste múltiple. c) Barrido sobre la velocidad central y resultado del ajuste múltiple.

aquí elegimos la de proponer una dependencia funcional para la absorción Mössbauer, con la velocidad relativa fuente-absorbente y la temperatura. La dependencia con la velocidad es la misma utilizada para describir los espectros (sec-3.1), para extender la función de absorción al dominio de temperaturas hay que proponer dependencias funcionales entre los parámetros que definen al espectro y la temperatura.

A nivel espectroscópico hay dos parámetros que varían con la temperatura: el corrimiento isomérico y el campo hiperfino. Para el primero se propuso una dependencia lineal con la temperatura, $\delta(T) = \delta_{RT} + \delta_{DSO}(T - T_{RT})$, donde la pendiente se tomó igual al corrimiento Doppler de segundo orden (-7×10^{-4} mm/s/K). Para el campo hiperfino se utilizó una función empírica propuesta para ajustar la magnetización de *whiskers* de Fe[35, pag-58] en todo el rango de temperaturas desde 0K hasta T_C ,

$$B(t) = B_0 \frac{\left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta}{1 - \beta \left(\frac{T}{T_N}\right) + A \left(\frac{T}{T_N}\right)^{\frac{3}{2}} - C \left(\frac{T}{T_N}\right)^{\frac{7}{2}}} \quad (5.1)$$

donde $t = \frac{T}{T_N}$ y A , C y β son parámetros del modelo.

Uno de los puntos más interesantes que surgió de esta serie de experimentos (en parte es la razón por la cual lo estamos citando aquí) es la de los efectos de saturación (ver sección 2.3.2). La disminución abrupta observada en las áreas espectrales (fig. 5.5) proviene de estos efectos. Al converger las seis líneas de absorción en una sola, la opacidad del absorbente a la energía resonante resulta mayor que la de cada una de las líneas cuando estaban resueltas, pero menor que la suma de las opacidades individuales de las mismas. Es decir el área espectral desdoblada resulta mayor que el área del espectro no desdoblado, es un efecto propio del espesor, conocido como saturación. De la figura de las áreas (fig. 5.5) se deduce que los efectos de espesor son importantes. Para tenerlos en cuenta es necesario utilizar la expresión integral. Aparece un nuevo parámetro cuya dependencia térmica debe tenerse en cuenta que es el espesor efectivo, $t_A(T) = t_{A,RT} + t_{A,1}(T - T_{RT})$. El subíndice RT indica temperatura ambiente⁸. De no conocerse los mismos entran como parámetros de ajuste. .

Notar que se utilizó una dependencia térmica continua para espesor efectivo con la temperatura, es la expresión integral y los efectos de saturación los que van a dar el cambio abrupto en el área espectral a la temperatura de orden. Esta variación abrupta existe aún cuando el espesor efectivo fuera independiente de la temperatura. La dependencia lineal es la que contempla

⁸ Del inglés "Room Temperature"

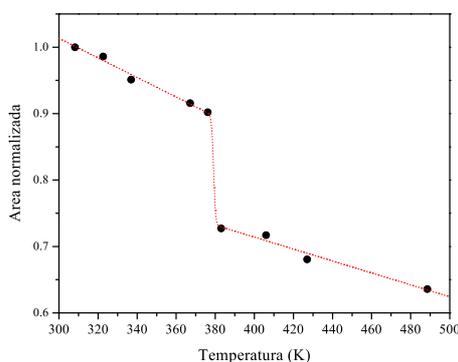


Fig. 5.5: Áreas de los espectros Mössbauer del FeSn_2 . La disminución abrupta en la misma se debe al aumento del espesor efectivo de absorción cuando todas las transiciones absorben a la misma energía, y al carácter no lineal de la absorción con el espesor. (Efectos de Saturación, ver sec. 2.3.2)

el cambio del factor de Mössbauer-Lamb con la temperatura. La presencia de este efecto se desprende de la pendiente a ambos lados de la temperatura de orden en el área espectral. La diferencia en la pendiente por encima y debajo de la temperatura de Néel puede estar relacionada también con los efectos de saturación: al encontrarse más saturado por encima de la temperatura el área espectral es menos sensible a cambios en el espesor efectivo. El hecho de que los tres barridos hayan podido ser ajustados simultáneamente, con una única dependencia para el espesor efectivo (ver párrafos siguientes) corrobora esta hipótesis.

Los cuatro barridos se ajustaron simultáneamente, utilizando la metodología descrita en el apéndice B.2.1. En la figura 5.4-*b* y *c* las líneas continuas son el resultado del ajuste. A partir de los parámetros A , C , β , y T_N se obtuvo la dependencia del campo hiperfino con la temperatura, que mejor describe el comportamiento de los BTM. En la figura 5.6 se compara este resultado con los valores de campo hiperfino obtenido de los espectros (puntos negros por encima de 300K), donde puede observarse una coincidencia aceptable. Cabe mencionar que el valor de β así hallado no representa el exponente crítico. En efecto, este parámetro así como los restantes se utilizaron para ajustar los barridos en todo el rango de temperaturas desde 300 hasta 380K.

Para evitar todo tipo de confusión respecto al objetivo de la experiencia me gustaría centrar la atención del lector en el conjunto de espectros Mössbauer, figura 5.4-*a*. Se observan 7 espectros en un rango de 80K a partir de los cuales se puede obtener una muy buena representación de la dependencia del campo hiperfino con la temperatura. Por lo tanto el interés real de la experiencia no es (no era) *determinar la dependencia del campo hiperfino para este caso* sino comprobar la factibilidad de realizarlo a partir de los barridos.

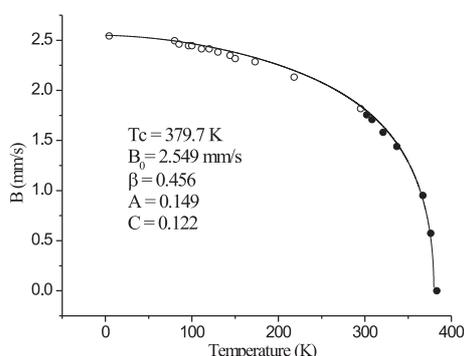


Fig. 5.6: Dependencia del campo hiperfino del FeSn_2 obtenida a partir de los BTM (línea llena). Los puntos negros corresponden a los valores obtenidos de los espectros Mössbauer de la figura 5.4, y pertenecen al rango de temperatura en el cuales e realizaron los BTM. Los puntos blancos fueron extraídos de [36] corresponden a la zona de bajas temperaturas.

5.3. Sistema Amorfo

Un sistema más complejo en lo que respecta al campo hiperfino es un sistema amorfo. De por si ya no se puede hablar de un campo hiperfino sino de una distribución de campos, asociados a los diferentes entornos observados por la sonda. Por lo tanto la descripción del espectro mediante un modelo es un poco más complicada.

El espectro Mössbauer de un amorfo resulta entonces menos definido (figura 5.7), y los modelos de ajuste no son triviales. Al sistema ya no lo define un campo hiperfino y un corrimiento, sino distribuciones de interacciones hiperfinas. Como en el caso anterior el modelo correcto, y las dependencias de sus parámetros con la temperatura puede ser validada utilizando los Barridos térmicos.

5.3.1. Cinta amorfa $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$

En esta parte del trabajo utilizamos cintas amorfas de composición $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$. Se trata de cintas de $20\mu\text{m}$ de espesor y de 1 a 2mm de ancho. Las mismas fueron preparadas⁹ mediante la metodología de enfriado ultrarápido conocida como *Melt Spinning*. El proceso consiste de varios pasos, los elementos son fundidos repetidamente en un horno de arco hasta lograr un sistema policristalino homogéneo. Luego mediante un horno de inducción la pastilla resultante es calentada por encima de su punto de fusión en un

⁹ Estas muestras fueron preparadas por P. Mendoza Zélis durante su primer estadía en el Centro de Ciencias de Materiales de Madrid y en el marco de su trabajo de Doctorado [37].

crisol de cuarzo con un pequeño orificio. Aplicando en forma continua una sobrepresión de Argón, la aleación en estado líquido es eyectada a través del orificio sobre un cilindro de cobre masivo que está girando a una dada velocidad. En contacto con la rueda la aleación sufre un enfriado ultra-rápido, despidiendo una cinta sólida y de estructura amorfa en la dirección tangente al giro de la rueda. Un desarrollo más completo sobre la técnica de fabricación *Melt Spinning*, así como los detalles de fabricación de estas muestra en particular pueden encontrarse en la tesis Doctoral de Pedro Mendoza Zélis [37].

En la sección 5.5.2 se describen las importantes propiedades magnéticas del sistema nanoestructurado, que se obtienen mediante tratamientos térmicos controlados de estas cintas. En la misma sección se estudia la cinética de cristalización.

5.3.2. Modelo de ajuste

Los espectros Mössbauer de sistemas amorfos no son sencillos de ajustar. La sondas en la muestra tienen diferentes entornos que pueden ser decriptos por alguna distribución, por lo que el espectro Mössbauer debe ser interpretado como una superposición de subespectros asociados a la misma. En este trabajo se hace uso de perfiles Voigtianos para ajustar las líneas de absorción (ver apéndice A.3). Los espectros de las cintas amorfas tomados a temperaturas entre ambiente y cercanas a la de orden pudieron ser ajustados utilizando esta metodología. Sin embargo no alcanzó con una única distribución para lograr un buen ajuste. Fue necesario agregar una distribución más al modelo para obtener ajustes como el presentados en la figura 5.7, en la cual también se presentan las distribuciones de campos hiperfinos y corrimientos isoméricos asociadas al ajuste.

La necesidad de una contribución de campos menores en la distribución de campos, haciendo asimétrica a la misma es la razón por la cual es necesario utilizar dos distribuciones normales para poder modelar este sistema. Esta forma de la distribución de campos hiperfinos: *asimétricas con una máxima probabilidad alrededor de 3.5mm/s y una pequeña cola para campos menores*; ha sido observada en muestras similares por otros autores [38]. En estos trabajos se adjudica los campos bajos a sondas que se encuentran en la proximidad de Nb o Cu.

Los espectros se ajustaron utilizando la expresión integral (ec. 2.29), de manera de tener en cuenta efectos de saturación debido al espesor de la muestra. Esta condición es imprescindible para el análisis de los barridos, como se mencionó en la página 52.

La función de absorción espectral fue modelada con dos distribuciones

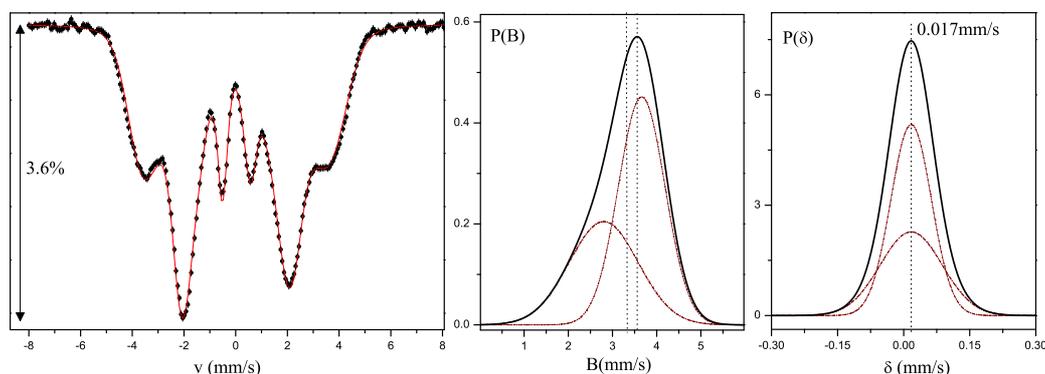


Fig. 5.7: (Izquierda) Espectro a temperatura ambiente de las cintas amorfas $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{-Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ tomado antes de realizar los barridos. La curva llena muestra el resultado del ajuste utilizando el modelo de dos distribuciones Gaussianas de campos hiperfinos. Los gráficos a la derecha del espectro muestran las distribuciones de campo hiperfino (centro) y corrimiento isomérico (derecha) obtenidas del ajuste. En ambos casos se incluyen las contribuciones de las dos distribuciones gaussianas. Las líneas verticales en la distribución de campos hiperfinos indican el campo medio (3.32mm/s) y el campo más probable (3.55mm/s). En la distribución de corrimientos isoméricos ambos valores coinciden en 0.017mm/s . Los corrimientos isoméricos están dados respecto al Fe en Rh.

Normales de campos hiperfinos. Se permitió una correlación lineal entre el corrimiento isomérico y el campo, pero se exigió un valor único de corrimiento isomérico más probable para ambas distribuciones¹⁰.

El ajuste mejoró significativamente si se permite aumentar el ancho de las lorentzianas, alcanzando valores 0.1mm/s por encima del natural. Esta libertad permite ensanchar todas las líneas por igual, característica que no ocurre ante una distribución gaussiana de Campos hiperfinos. Una justificación para este ensanchamiento puede ser la interacción cuadrupolar. Para un mismo campo hiperfino, puede haber perturbaciones de diferente valor y signo contribuyendo a un ensanchamiento de las líneas. En este caso el ensanchamiento es del mismo valor en todas las líneas. Lamentablemente el formalismo presentado para atacar el problema mediante distribuciones gaussianas (ver sec A.3, haciendo uso de la aproximación de Puerta-Martín) admite como mucho una correlación lineal entre campo hiperfino y la perturbación cuadrupolar, funcionalidad que no es aplicable al caso del amorfo. Siguiendo la línea de esta discusión, permitir ensanchar Γ_a en $\Delta\Gamma$, es como asignarle a cada campo hiperfino una distribución lorentziana de perturbaciones cuadrupolares de valor medio nulo y ancho $\Delta\Gamma$.

¹⁰ Está exigencia centra la distribución de corrimientos isoméricos de ambas distribuciones en un mismo valor, obteniéndose una distribución neta simétrica (ver Fig 5.7)

	TIPO	Temperatura (K)	Rampa (K/min)	Vel (mm/s)
1	EM	300	-	-
2	EM	673	-	-
4	E γ	673	-	-
5	cal MVC	300	-	-
6	EM	300	-	-
7	BTM	300 \rightarrow 673	1.82	0
8	BTM	673 \rightarrow 300	-1.71	0
9	EM	533	-	-
10	BTM	300 \rightarrow 673	1.88	-1.36
11	BTM	673 \rightarrow 300	-1.77	-1.36
12	EM	428	-	-
13	BTM	300 \rightarrow 673	1.84	-2.08
14	BTM	673 \rightarrow 300	-1.77	-2.08
15	EM	300	-	-

Tab. 5.1: Secuencia de los experimentos realizados sobre las cintas amorfas, para obtener un conjunto de Barridos coherentes entre si. EM: Espectro Mössbauer; E γ : Espectro gamma; BTM: Barrido Térmico Mössbauer; Cal MVC: calibración del equipo MVC. Los diferentes experimentos se realizaron en el orden presentado sin modificar la geometría experimental.

5.3.3. Estimación del espesor efectivo de las cintas

Midiendo áreas y pesando se estimó el espesor Mössbauer efectivo de las cintas amorfas. Como resultado parcial se encontró una densidad de $12 \pm 1.6 \text{ mg/cm}^2$. A partir de este resultado, utilizando los valores conocidos de la sección eficaz de absorción resonante, la abundancia natural de ^{57}Fe en Fe y los pesos específicos de los diferentes elementos que componen las cintas se obtiene un espesor efectivo $t_A = n\sigma_0\Delta x f = 6 \pm 0.8 f$.

5.3.4. Experimento

Se realizaron tres barridos Mössbauer, con el fin de obtener la dependencia del campo hiperfino con la temperatura en un análisis posterior. Estos barridos fueron acompañados por una serie de experimentos (espectros convencionales) de control (figura 5.9).

Las cintas amorfas se colocaron sobre un porta muestra cilíndrico especialmente diseñado para la ocasión. El mismo consiste en dos anillos de cobre entre los cuales se colocan las cintas una al lado de la otra intentando minimizar el espacio libre entre las mismas pero evitando la superposición de las mismas (fig. 5.3). Todos los experimentos detallados en la tabla 5.1 se realizaron en las mismas condiciones, con la muestra dentro del horno Mössbauer a 10^{-4} mbar .

Antes de realizar los BTM las cintas fueron tratadas térmicamente a 673K durante unas 10 horas, para relajar tensiones internas provenientes

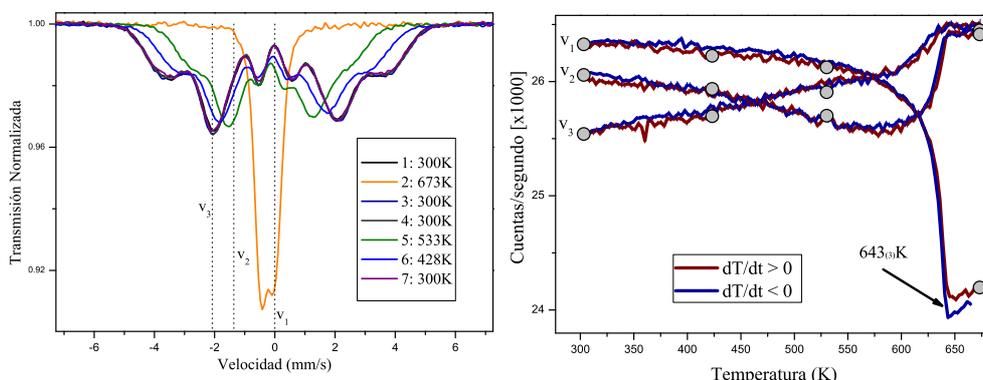


Fig. 5.8: a) Tanda de espectros Mössbauer de las cintas amorfas $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ medidos para control de los BTM en las mismas condiciones experimentales. Las líneas verticales indican las velocidades de los BTM realizados. b) Barridos térmicos Mössbauer realizados sobre las cintas, calentando y enfriando. Los puntos discretos son obtenidos de los Espectros Mössbauer a las respectivas velocidades y temperaturas.

del proceso de fabricación (*Melt Spinning*)¹¹ De no ser así la muestra puede relajar durante los barridos, siendo incompatible un análisis de todos los barridos con una misma función de absorción¹². Este comportamiento fue verificado en experimento preliminares.

En la figura 5.9-*b* se presentan los BTM con los puntos obtenidos de los espectros de control. Los tres barridos fueron normalizados, exigiendo que su conteo a temperatura ambiente coincidiera con el valor indicado por los espectros en las respectivas velocidades y a esa temperatura¹³. El primer comentario es sobre la repetitividad del experimento y los recaudos tomados al respecto. El solapamiento entre los BTM realizados calentando y enfriando indica la reversibilidad del proceso estudiado. Este aspecto es de interés cuando se realizan los BTM en momentos diferentes (como lo es este caso). Es decir, primero se realiza un barrido, luego el otro y así sucesivamente. Con el equipo MVCP se pueden realizar los tres barridos al mismo tiempo y puede aplicarse esta metodología en procesos no reversibles. Otro aspecto importante es el de los puntos de control a 428K y 533K los cuales coinciden bien con los BTM mostrando el acuerdo entre los tres barridos y los

¹¹ El proceso de relajación de tensiones en este tipo de muestras fue estudiado por Emilia Illekova [39], entre otros efectos observa un aumento en la temperatura de Curie del amorfo de 25°C, tan sólo este efecto alcanza para cambiar considerablemente el conteo a lo largo de los BTM.

¹² En estos casos debe utilizarse una función de absorción dependiente del tiempo. El análisis se torna mucho más complejo.

¹³ Esta asignación está validada por los puntos de control, los cuales indican que barridos y espectros fueron tomados en condiciones compatibles.

espectros, y validando la normalización de los mismos. Sin esta validación un análisis en conjunto de los BTM contiene mayor incertidumbre¹⁴.

5.3.5. Análisis de los BTM

Las curvas observadas, como en el caso del FeSn_2 (sec-5.2), muestran el pasaje de las diferentes líneas de absorción al variar la temperatura. Aunque en el presente caso el resultado no es tan marcado como en el anterior (FeSn_2) pueden señalarse algunas características cualitativas de los mismos.

Los tres barridos muestran la variación de la absorción Mössbauer con la temperatura. El primero, realizado en el centro del espectro (0mm/s), muestra un aumento de la absorción a medida que la temperatura se acerca a la de orden, como se espera. El quiebre en el comportamiento indica la transición de orden, estimada del barrido en $643(3)K$. La disminución de la absorción Mössbauer por encima de la T_C se debe principalmente a la variación del corrimiento isomérico con la temperatura debido al corrimiento Doppler de Segundo Orden. Del espectro tomado a $673K$ se deduce que la posición del barrido en cuestión (0mm/s) a esa temperatura está registrando el flanco derecho del doblete paramagnético. Un aumento de la temperatura implica un desplazamiento del centroide hacia la izquierda y una subsecuente disminución de la absorción. Cabe aclarar que también contribuye a esta disminución la dependencia decreciente con T del factor de Mössbauer-Lamb.

El BTM en v_2 (-1.36mm/s) muestra un mínimo cerca de $573K$ asociado al pasaje de la segunda línea de absorción. Mientras que una vez alcanzada la temperatura de Curie y haber colapsado la función de absorción en dos líneas paramagnéticas, se registra una absorción independiente¹⁵ de T y cercana a la que se debe registrar en el fondo¹⁶. Este comportamiento ($T > T_C$) también lo presenta el último BTM realizado en v_3 , aunque con una absorción aun mas pequeña. La disminución en la transmisión de la absorción por encima de T_C registrada en v_3 respecto a v_2 esta de acuerdo con lo esperado teniendo en cuenta la distancia de estas energías a la zona de mayor absorción Mössbauer. En el BTM a v_3 no se llegan a resolver las líneas 1 y 2. La disminución en absorción al ir pasando el flanco izquierdo de la línea 2 se ve compensando con

¹⁴ Con el MVCP que permite medir en varias velocidades secuencialmente se podrían hacer los tres barridos al mismo tiempo, y este aspecto ya no sería necesario.

¹⁵ Esta independencia es válida dentro del error de los datos. La dependencia matemática que modela al sistema predice un leve aumento de la transmisión con el aumento de la temperatura.

¹⁶ Como ya hemos mencionado esta metodología no permite registrar dos velocidades al mismo tiempo. Utilizando el equipo programable (MVCP) esta incertidumbre sería eliminada.

	Parámetros												
	δ		z		B						σ		
	δ_{RT}	δ_1	z_{RT}	z_1	$B_{RT,1}$	$B_{RT,2}$	A	C	β	T_C	σ_{RT}	α_1	α_2
A	×	✓	✓	✓	×	×	✓	✓	✓	✓	×	= 0	×
B	×	✓	✓	✓	×	×	✓	✓	✓	✓	×	= 1	×
C	×	✓	✓	✓	×	×	✓	✓	✓	✓	×	$\alpha_1 = \alpha_2$	✓
D	×	✓	✓	✓	×	×	✓	✓	✓	✓	×	✓	✓

Tab. 5.2: Parámetros más relevantes utilizados en los ajustes de los BTM. ✓, indica que parámetro era libre de variar. × indica que se mantiene fijo en un valor preestablecido. Los cuatro modelos propuestos difieren en la dependencia del σ de cada distribución con la temperatura.

un aumento en la absorción debido a que simultáneamente se va solapando con la 1 lo cual produce un aumento en la absorción.

Ajuste de los BTM

Los BTM se ajustaron utilizando un modelo espectral como el planteado en la sección 5.3.2, i.e una distribución de campos hiperfinos definida por dos gaussianas, y correlaciones lineales entre isoméricos y campos. Utilizando la expresión integral para tener en cuenta los efectos de espesor grueso.

Además del modelo espectral se especifican dependencias en temperatura para poder complementar el modelo del sistema. Se propusieron las siguientes dependencias,

$$\delta(T) = \delta_{RT} + \delta_1(T - T_{RT}) \quad (5.2)$$

$$t_A(T) = T_{A,RT} e^{-T_{A,1}(T - T_{RT})} \quad (5.3)$$

$$B_i(T) = B_{0,i} \frac{\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta}{1 - \beta \frac{T}{T_C} + A \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}} - C \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{5}{2}}} \quad (5.4)$$

$$\sigma_i(T) = \sigma_{RT,i} \left(\frac{B_i(T)}{B_{RT,i}}\right)^{\alpha_i} \quad (5.5)$$

Donde δ es el corrimiento isomérico; t_A , es el espesor efectivo; B_i , es el campo medio hiperfino asociado a cada una de las dos distribuciones ($i = 1, 2$); σ_i es la desviación estándar asociada a las distribuciones. Todos los demás parámetros son independientes de la temperatura.

Los ajustes se realizaron sobre las tres curvas al mismo tiempo (ajustes múltiples). Se estudiaron cuatro funcionalidades diferentes para la variación del ancho de la distribución (σ_i) con la temperatura. Todas descritas por la ecuación 5.5. En la tabla 5.2 se representan las metodologías utilizadas y en

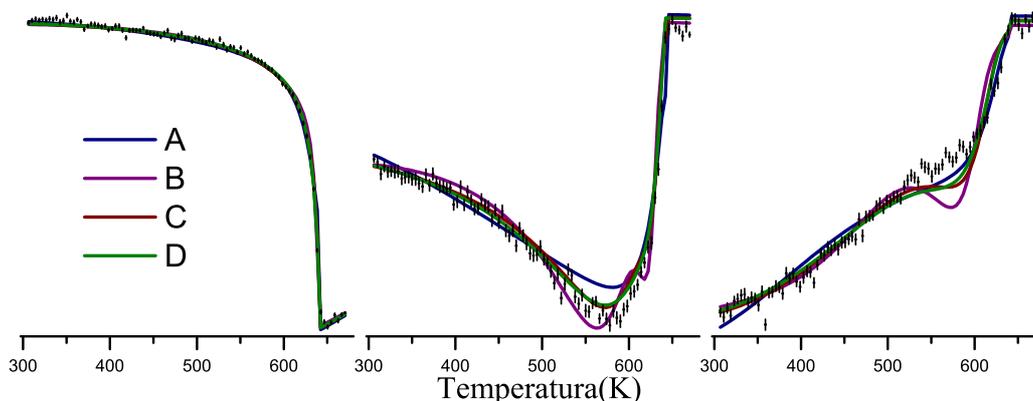


Fig. 5.9: Ajuste de los BTM, mediante diferentes modelos.

la figura 5.9 los datos ajustados.¹⁷

Se observa una importante discrepancia en los ajustes a $T > 525K$ (en particular en el BTM a v_3). Esta diferencia entre modelo y experimento es de esperar: el modelo propuesto no puede explicar el comportamiento cercano a temperaturas cercanas y menores a T_C , debido a que el campo hiperfino se hace del orden o menor que las interacciones cuadrupolares y por lo tanto la aproximación perturbativa para las energía de los niveles ya no es válida.

Para temperaturas menores ($T < 550K$) se observa una mejora en los ajustes si se permite disminuir los anchos de las distribuciones (σ) cuando disminuyen los campos. Esta es una condición trivial si se asume que el campo hiperfino es proporcional a la magnetización de saturación, y que la distribución de B_{hf} viene de una distribución en las proporciones.

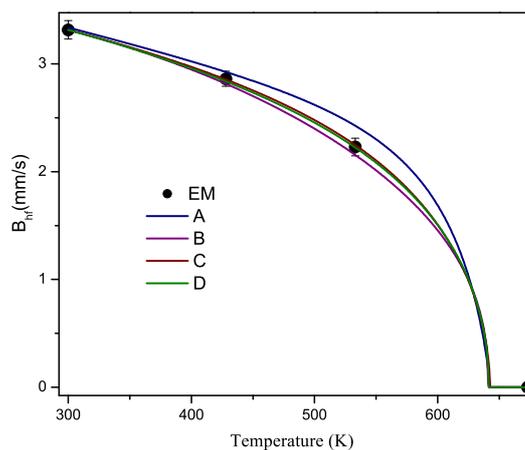


Fig. 5.10: Dependencia del campo hiperfino medio con la temperatura obtenida de los ajustes múltiples a los BTM. Comparación con el resultado obtenido de los espectros.

¹⁷ Cabe aclarar que mediante la metodología propuesta se podría haber refinado el análisis ajustando en conjunto los barridos y los espectros.

5.3.6. Breve Conclusión

De tres BTM estratégicamente elegidos fue posible obtener la dependencia del campo hiperfino medio con la temperatura, para el amorfo $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{-Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$. Además de los diferentes modelos de ajuste propuestos aquel que mejor ajustó los barridos fue el que mejor reprodujo la dependencia en T del campo hiperfino. El hecho de que el ajuste no sea bueno en la zona de altas temperaturas donde el modelo no es correcto, apoya la teoría de que los BTM sirven para contrastar modelos.

5.4. Dos sitios magnéticos, Fe_3Si

Como generalización de la propuesta de trabajo iniciada en el FeSn_2 , se busca ampliar la complejidad a la de dos sitios magnéticos. Para estudiar este caso se eligió el compuesto Fe_3Si , el cual tiene dos sitios para el Fe y ambos sin gradiente de campo eléctrico. Este es un caso interesante dado que ambos sitios tienen campos hiperfinos diferentes. Los resultados de esta sección se pueden encontrar también en [40].

5.4.1. El compuesto Fe_3Si y preparación de la muestra

El Fe_3Si tiene una estructura cristalina D0_3 . Esta estructura esta dada por cuatro subredes intercaladas, el Fe ocupa tres de esas redes mientras que el Si la restante. Dos de las subredes del Fe son equivalentes, aquí la llamaremos la subred A , contiene por lo tanto el 66.7% de los Fe. La subred restante a la cual denominamos D contiene el 33.3% restante de los Fe.

Ambos sitios carecen de GCE debido a la simetría cubica de los mismos. Por lo que el espectro resulta en dos sextetes simétricos, de fracciones relativas 2:1. Los Fe en la subred D tienen 8 primeros vecinos Fe mientras que los de la subred A tienen 4 Fe y 4 Si. Resulta entonces mayor el campo hiperfino de los Fe en el sitio D que en el A .

Preparación de la muestra

La muestra Mössbauer utilizada se fabricó a partir de cintas preparadas por Melt Speening de Fe_3Si . Éstas fueron preparadas por PMZ al igual que las mencionadas en la sección 5.3.1. Se trataba de cintas de aproximadamente 1 mm de ancho, y $20\mu\text{m}$ de espesor. En la preparación de estas cintas se utilizaron constituyentes de pureza 99.99%.

Para asegurar la uniformidad del absorbente en espesor, se prefirió utilizarlo en forma de polvo. Para eso las cintas fueron molidas en un molino

vibratorio (acero inoxidable) durante 1min a una baja frecuencia (17Hz) con una relación de peso bola-muestra de 7:1.

Fueron necesarios 100mg del polvo para asegurar una distribución uniforme sobre una lámina de Be como se especifico en la sec-5.1.1, resultando en un espesor efectivo de $t_A = (13.72 \pm 0.25)f_A$.

5.4.2. Detalle Experimental

La temperatura de Curie del Fe_3Si ronda los 850K, por lo que este experimento involucra temperaturas mucho más altas que las utilizadas en los casos anteriores (FeSn_2 y Cintas amorfas). Es esta la razón por la que durante esta tanda de experimentos diera con uno de los mayores problemas experimentales que afectan a los BTM. Se trata de la deriva térmica de la electrónica pero principalmente del Detector Proporcional. Debido a la importancia de los efectos observados sobre los BTM en las próximas dos secciones discutiremos este aspecto.

Un tratamiento térmico por encima de 874K se realizó para ordenar la estructura. Dos espectros Mössbauer tomados antes y después del tratamiento muestran un angostamiento de las líneas de absorción de un 50%.

Deriva en temperatura de la ganancia del Detector

Se observó un incremento de la ganancia del detector al aumentar la temperatura del mismo. Esto es, la carga generada en el detector, al absorber un fotón de energía E_γ es mayor cuanto mayor es la temperatura del mismo. El efecto fue observado midiendo espectros gamma mientras la temperatura del detector se variaba entre 25 y 30°C. Encontramos un incremento en la posición del fotopico de 0.9%/°C y en la altura de 0.5%/°C. Estos valores corresponden al detector LND-4546 (sec-3.2) alimentado con 2000V. El corrimiento en posición está relacionado con la ganancia del detector mientras que la altura con la eficiencia del mismo.

Los barridos o efectos Mössbauer se ven afectados por este cambio en la ganancia cuando el detector cambia su temperatura en unos pocos grados ($\sim 5^\circ\text{C}$). Debido a la cercanía entre el detector y el horno Mössbauer, cuando se trabaja a altas temperaturas es posible que la temperatura del Detector varíe. Hemos observado variaciones importantes, de hasta 15°C ¹⁸ cuando el horno se lleva por encima de 600°C y la separación detector-horno no es mayor que 2cm.

Refrigerando el detector (corriente de aire) y colocando un aislador térmico entre el horno y el detector, se consiguió reducir el incremento de tempe-

¹⁸ En realidad se trata de la temperatura en la carcasa externa del detector.

Sitio	Campo (T)	δ (mm/s)	fracción
D	31.34 ₃	0.077 ₃	33.6 ₉
A	20.09 ₂	0.252 ₂	63 ₁
NE	25.0 ₃	0.18 ₄	3.3 ₈

Tab. 5.3: Campos Hiperfinos y corrimientos isoméricos (respecto al α -Fe a RT) y fracciones relativas del Fe₃Si a temperatura ambiente. Datos para los sitios *A* y *D* y el sitio no estequiométrico. Datos obtenidos de un ajuste utilizando la aproximación de absorbente delgado.

ratura a tan solo 3°C. Sin embargo los efectos sobre el conteo siguen siendo apreciables.

El cambio en la ganancia se ve correlacionado con un cambio del conteo a velocidades donde se mide radiación de fondo. Interpretamos que parte del cambio observado se debe a un cambio en la tasa media de pulsos seleccionados por el AMC. Este efecto fue observado encontrándose variaciones de hasta 0.4% de efecto por cada °C.

En lo que respecta a la espectroscopía convencional, con espectrómetros como el descrito en la sección 3.2 este aspecto del detector no es de importancia relevante. Los cambios en la temperatura ambiente son lentos siendo despreciables durante los periodos de barrido de canales ($\sim 50ms$). Por lo tanto en la medida de un espectro el cambio en la ganancia del detector se promedia por igual en todos los canales (velocidades) no afectando a la forma del espectro. Esto no sería así si el espectro se tomara en una sola pasada de tiempos por canal largos. Seguramente entre el tiempo transcurrido entre el primer canal y el último sería del orden del día y cualquier cambio o deriva por temperatura, se vería en la forma espectral.

5.4.3. Espectros en temperatura

En la figura 5.11 se muestran una serie de espectros Mössbauer tomados a diferentes temperaturas desde ambiente hasta por encima de T_C . El espectro Mössbauer a temperatura ambiente fue ajustado con dos interacciones magnéticas asociadas a los sitios *A* y *D* ya mencionados. Una pequeña contribución de una tercera interacción magnética (líneas 1 y 6 en $\pm 4mm/s$) tuvo que ser incluida. A esta contribución la hemos asociado a una composición no estequiométrica del compuesto (*NE*), indicando un exceso de Fe. Los campos hiperfinos, corrimiento isomérico y las áreas relativas se muestran en la tabla 5.3. Los valores para los sitios *A* y *D* coinciden con los reportados por otros autores [41, 42], mientras que el sitio *NE* tiene un campo hiperfino y un corrimiento isomérico intermedio a los de los sitios *A* y *D*.

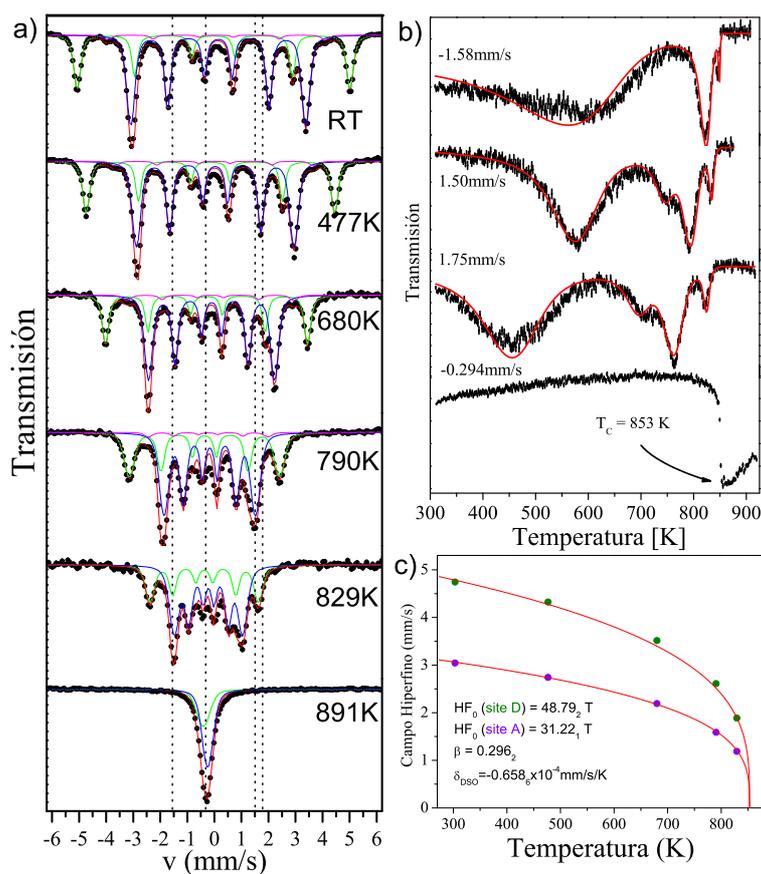


Fig. 5.11: a) Espectros Mössbauer del Fe₃Si a diferentes temperaturas. Las líneas verticales indican las velocidades a las cuales se realizaron los BTM, de izquierda a derecha -1.58 , -0.29 , 1.50 y -1.75 mm/s. b) BTM sobre el Fe₃Si a las velocidades indicadas. La curva llena corresponde al ajuste múltiple. c) Dependencia del campo hiperfino con la temperatura obtenida de los BTM (curva llena) y obtenida de los espectros en temperatura.

El modelo de ajuste se utilizó para ajustar todos los espectros magnéticos, con excepción del sitio *NE* que tuvo que ser eliminado en el espectro a 829K debido a que no se resuelve del sitio *D*. Por encima de T_c se ajustó los espectros con dos líneas de absorción, una para cada uno de los sitios *A* y *D*.

La discrepancia observada en el centro de los espectros se debe a la presencia de una señal espúrea debido a impurezas de Fe en las tapas de Be (ver la sección 5.1.1 en la página 49). Por esta razón el BTM sobre el centroide de los espectros (0.29mm/s) no fue tenido en cuenta en el análisis.

5.4.4. BTM sobre Fe_3Si

Las velocidades a las cuales se realizaron los BTM se indican en la misma figura de los espectros. El BTM tomado a la velocidad del centroide es fundamental en lo que respecta a la determinación de la temperatura de orden, como ya mencionamos en los dos experimentos anteriores. Las otras velocidades se eligieron de manera que en todo el rango de temperatura la presencia de alguna de las líneas de absorción se manifestará en alguno de los barridos.

Los tres barridos se tomaron teniendo en cuenta los recaudos experimentales mencionados en la sec-5.4.2. La restante pero importante variación de la ganancia del detector con la temperatura, (0.3% por grado del detector) tuvo que ser eliminada en un pos análisis. Para eso se tomó la precaución de medir antes y después del barrido el conteo a una velocidad de fondo, y relevar la temperatura del detector durante el barrido. Asumiendo una variación lineal entre el fondo y la temperatura se normalizó el conteo de cada uno de los barridos de manera de llevarlos a lo que contaría el detector a RT.

Los barridos ya normalizados pueden observarse en la figura 5.11-*b*, junto con los ajustes múltiples discutidos a continuación.

5.4.5. Análisis y resultado

Para analizar los BTM se siguió la misma metodología propuesta en los dos trabajos anteriores. En este caso el espectro queda definido por 6 parámetros hiperfinos, el campo hiperfino para cada uno de los tres sitios $B_{hf,i}$, y el corrimiento isomérico de cada uno de los sitios, $\delta_{hf,i}$. Además están las fracciones relativas, y los ensanchamientos. Como parámetros de índole macroscópicos está el espesor efectivo y su dependencia con la temperatura, y la relación $R = I_1/I_0$. A diferencia de los otros barridos en este caso la relación R y el fondo tuvieron que dejarse como parámetros independientes para cada uno de los BTM. Para reducir el número de variables se condicionó a todos los campos a tener una dependencia más sencilla que la planteada en los casos anteriores (ec. 5.1), se utilizó la expresión conocida para la dependencia

de la magnetización con la temperatura en la zona de T_C .

$$B_i(T) = B_{hf} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta \quad (5.6)$$

vale entonces la aclaración de que el valor de β obtenido del ajuste no es el del exponente crítico, dado que se ajusta la expresión a aquella que mejor describe el comportamiento de los barridos en *todo* el rango de temperaturas desde RT hasta 850K.

El BTM a 0.29mm/s tuvo que ser excluido del ajuste múltiple debido a la señal espúrea de las tapas de Berilio. Sin embargo la temperatura de orden $T_C = 853\text{K}$ obtenida de este último no fue un parámetro de ajuste. Como en los dos casos anteriores, algunos de los parámetros son conocidos a partir del espectro a RT. En particular los campos hiperfinos, por lo tanto la dependencia en temperatura queda definida sólo por el parámetro β .

En las figura 5.11-*b* y *c* se muestra el resultado del mejor ajuste conseguido.

Observar que la dependencia del campo hiperfino con la temperatura es comparable a la obtenida midiendo los espectros Mössbauer, mientras que el ajuste de los barridos es mucho más impreciso. Podemos entender esta discrepancia en el hecho de que la posición de las líneas a cada temperatura no se ve afectada por los cambios de ganancia, mientras que los parámetros vinculados a la profundidad (fondo, relación I_1/I_0 , espesor efectivo) si lo están. Son por lo tanto éstos los parámetros más afectados por esa variación.

5.4.6. Breve Conclusión

Los experimentos realizados sobre el Fe_3Si difieren un poco de la metodología planteada al principio de este capítulo, principalmente por los cuidados extra debido al cambio de la ganancia del detector, y el manejo de datos subyacente. A pesar de las dificultades mencionadas, la dependencia en temperatura de los campos hiperfinos obtenidos de los BTM muestra un muy buen acuerdo con la obtenida de los espectros Mössbauer.

Cambios en la ganancia del sistema de detección no afectan a la forma del espectro Mössbauer¹⁹. Para el caso de los barridos hemos visto que esto no es así. Para realizar un buen análisis de los barridos es recomendable asegurar una ganancia independiente del parámetro barrido (en este caso la temperatura). Pero de no ser posible, y de ser el barrido la única opción viable, corrigiendo adecuadamente la señal, es posible obtener dependencias comparables con las de los experimentos convencionales/estáticos.

¹⁹ El área y el efecto si se ven afectados por la ganancia.

Cabe aclarar que la corrección aplicada en estos experimentos es fácil de implementar y mejorar utilizando el modulo programable (sec-3.3.2). En estos experimentos se corrigió la deriva del fondo con la temperatura a partir de dos medidas del contaje a dos temperaturas diferentes del detector. Mediante un relevamiento de la temperatura del detector a lo largo del experimento y una interpolación lineal se corrigió el valor del fondo. Haciendo uso del equipo programable es posible asignar una fracción del tiempo de barrido al relevamiento del fondo. De esta manera se aumenta el muestreo del fondo (se puede hacer uniforme en tiempo) y se prescinde del relevamiento en temperatura del detector.

5.5. Cristalización del compuesto $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_6Cu_1B_9$

En esta sección se hace un estudio sobre cinética de cristalización del compuesto $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_6Cu_1B_9$. Es un estudio exhaustivo donde se comparan resultados obtenidos mediante BTM y barridos isotérmicos Mössbauer (BITM) con resultados espectroscópicos .

Mediante la cristalización controlada de las cintas amorfas se obtiene un sistema con propiedades magnéticas ultrablandas conocido como FINEMET [43]. El mismo consiste en nanocristales de $Fe_{1-x}Si_x$ (x aprox. 0.18 - 0.22) con estructura DO3 embebidos en una matriz amorfa residual.

La preparación de las cintas amorfas de $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_6Cu_1B_9$ ya fue descrita en la sección 5.3.1.

5.5.1. Cinética de cristalización y BTM

En la figura 5.12-*a* se muestran espectros Mössbauer tomados a diferentes temperaturas desde RT hasta temperaturas por encima de la de cristalización. En la misma se pueden distinguir la fase amorfa en estado ferromagnético (azul), en su estado paramagnético (rojo) y a altas temperaturas la zona parcialmente cristalizada (verde), la cual se reconoce por la aparición de una fase magnética (nanocristales de composiciones cercanas a Fe_3Si).

En las figuras 5.12-*b*, *c* y *d* se muestran tres BTM realizados a la velocidad señalada con una recta (-0.3mm/s) en la figura de los espectros. El primero corresponde a un calentamiento (2K/min) realizado sobre las cintas as-cast desde RT hasta 873K. Se observan las mismas regiones y a las mismas temperaturas que en el caso de los espectros. En efecto, en azul se observa el aumento en la absorción producto del colapso magnético, encontrándose una temperatura de orden para la fase amorfa inicial de 624K. En la zona roja se observa la disminución en la absorción producto de la reducción del factor de Mössbauer-Lamb (en la fase amorfa paramagnética) con la temperatura.

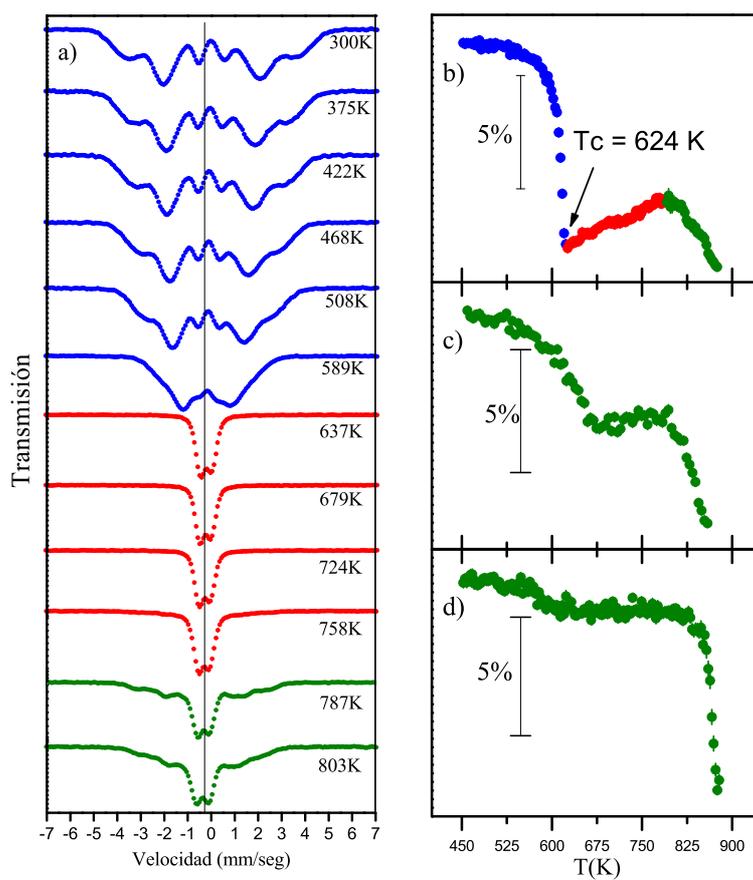


Fig. 5.12: Espectro medidos a las temperaturas indicadas. Los espectros fueron tomados secuencialmente de menor a mayor temperatura. Los colores indican, azul: la zona amorfa magnética. Rojo la zona paramagnética y verde zona de cristalización.

En la zona verde la pendiente se debe a una competencia entre una disminución de la absorción debido al factor de Mössbauer-Lamb y crecimiento de cristales y a un aumento debido a la disminución del campo hiperfinos de los nanocristales y el aumento del número de éstos con comportamiento superparamagnético.

Los BTM de las figuras *c* y *d* muestran dos enfriamientos (2K/min) desde 873K hasta RT. El primero (*c*) es un barrido realizado justo después del barrido anterior. Al disminuir la temperatura se ve un aumento propio de la transición para - ferro de los nanocristales. Luego a 673K se puede observar la temperatura de Curie del amorfo remanente. El segundo barrido muestra el enfriamiento de la muestra con un mayor grado de nanocrystalización después de ser tratada térmicamente a 873K. Encontrándose la mayoría de los nanocristales en régimen superparamagnético o en estado paramagnético. Esta temperatura es próxima a la máxima temperatura de trabajo del horno. En el barrido se puede observar la transición para - ferro mejor definida, denotando un aumento considerable de la fracción nanocrystalina, y a temperaturas más bajas (aprox. 573K) se puede observar la temperatura de Curie del amorfo residual.

Es interesante notar la gran cantidad de información relativa a las transformaciones tanto estructurales como magnéticas que podría obtenerse a partir de unos pocos BTM adecuadamente combinados con algunos espectros. (recordar que el tiempo necesario para tomar un BTM es del orden del que se necesita para tomar un espectro).

5.5.2. Cinética de cristalización y Barridos isotérmicos Mössbauer

Se estudió también la cinética de cristalización a tratamientos isotérmicos. Se hicieron dos estudio a 763K y 805K. El primero es una temperatura a la cual la velocidad de cristalización es lenta, lo suficiente como para poder aplicar la espectroscopía Mössbauer en su análisis. La segunda temperatura es 50 grados más alta, tiene una velocidad de transformación más grande. Un barrido isotérmico Mössbauer a esa temperatura, a 0.33mkm/s (velocidad coincidente con la posición de máxima absorción de la fase amorfa a esa temperatura) muestra una disminución de la absorción a medida que transcurre el tiempo, producto de la cristalización. Se observa que en aproximadamente 6 horas el amorfo llega a la concentración de equilibrio. Para tener una mejor posición temporal el análisis de esta cinética conviene hacerlo a partir de los BITM.

Cinética a partir de espectros Mössbauer cada 2 horas

Se eligió una temperatura (763K) a la cual la velocidad del proceso de transformación permitiera aplicar la espectroscopía Mössbauer convencional al análisis de la misma.

El escalímetro multicanal Nucleus MCS-II cuenta con un lenguaje básico de programación que permite guardar cada un tiempo determinado el espectro en archivos diferentes. Esta metodología permite observar el espectro acumulado en sus diferentes etapas. La resta de dos espectros archivados en instante diferentes (t_1 y t_2), se corresponde justamente al espectro que se hubiese medido entre esos dos instantes.

El experimento consistió en levantar abruptamente la temperatura del horno (donde se encuentra la muestra), y una vez alcanzada la temperatura de tratamiento (aprox. 25min después) comenzar la adquisición espectral, archivando secuencialmente el espectro cada dos horas en archivos diferentes.

En la figura 5.13 se muestran todos los espectros así adquiridos. Puede apreciarse que las dos horas como muestreo espectral están bien elegidas, la cinética llega a resolverse y los espectros tiene una estadística considerable. Un análisis espectral, realizado sobre las últimas 8 horas de la cinética (fig-5.14), revela que los espectros (al menos esas últimas horas) pueden ser modelados con tres interacciones. Una definida por una distribución de desdoblamientos cuadrupolares (curva verde en la figura), la cual asociamos a la fase amorfa. Otra por una pequeña distribución de sitios magnéticos cristalinos (curva roja), con patrón espectral basado en el que se espera para una composición D03 de $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{22.5}$ [44], asociada a los nanocristales. La tercera, una ancha distribución de sitios magnéticos (azul), asociada a cristales pequeños o embriones. Todos los espectros fueron ajustados con el mismo modelo obtenido de las últimas horas, manteniendo todos los parámetros hiperfinos fijos, siendo sólo las fracciones relativas los parámetros de ajuste. Algunos ajuste parciales correspondiente a amplios rangos temporales pueden observarse en la figura 5.14. En la figura 5.15 se muestran las fracciones relativas obtenidas de los ajustes sobre todos los espectros recopilados (presentados en fig.-5.13).

Se observa la disminución de la fase amorfa alcanzando su concentración de equilibrio unas 30 horas después del comienzo de la cristalización. Sin embargo el proceso continua en la etapa de crecimiento, este aspecto puede apreciarse notando el aumento de la fase cristalina a expensas de la disminución de la fracción de embriones. Desde la hora 80 hasta la hora 110 no se ven cambios apreciables y se puede decir que el sistema llega a la concentración de equilibrio.

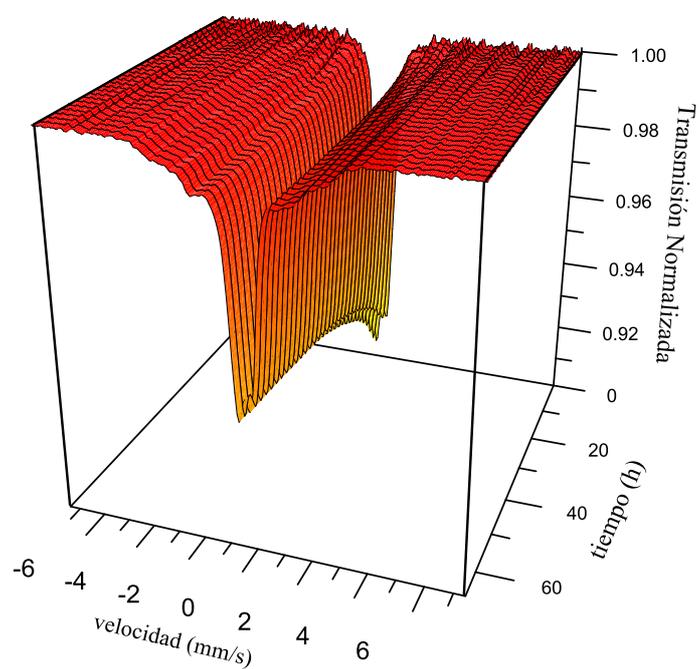


Fig. 5.13: Espectros Mössbauer del $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ tomados durante el proceso de cristalización a 763K. Puede apreciarse al inicio, solo la interacción cuadrupolar del estado amorfo paramagnético. Sobre el final de la cristalización se aprecia el amorfo residual montado sobre una distribución de sitios magnéticos asociados a los nanocristales.

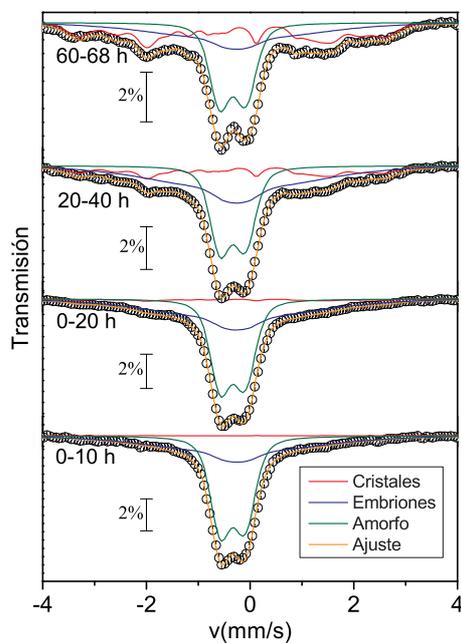


Fig. 5.14: Modelo propuesto de ajuste para los espectros parciales durante la cristalización.

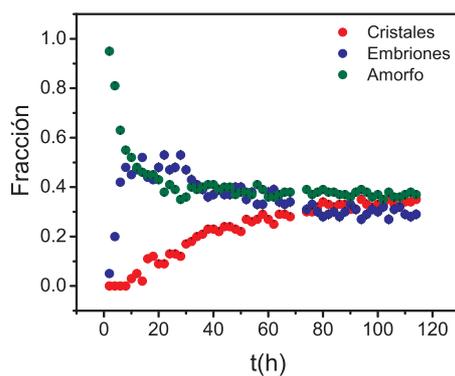


Fig. 5.15: Fracciones de las contribuciones del amorfo (verde) nanocristales (rojo) y embriones (azul) durante el proceso de cristalización de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ a 763K.

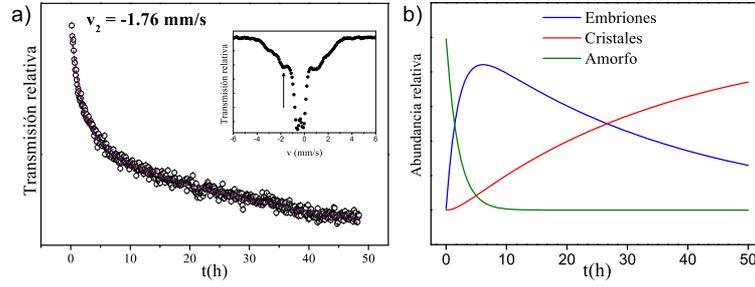


Fig. 5.16: a) Barrido isotérmico de efecto Mössbauer sobre el $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ a 805K. la velocidad del barrido esta indicada en la figura y señalada en el inset de la misma. La curva llena es el ajuste propuesto en el texto. b) Resultado de las fracciones de las fases amorfo, cristal y embriones obtenidos del BITM

Cinética a partir de de un barrido isotérmico

La cinética de transformación a 805K es más rápida y la metodología anterior no es aplicable. Se eligió utilizando el espectro Mössbauer a esa temperatura, una posición en velocidad a la cual la fracción amorfa fuera despreciable. En el inset de la figura 5.16-a se señala la posición en velocidad del barrido (-1.76mm/s) y en la misma figura se muestra el resultado del barrido (mostrado exactamente a partir de que comienza la cinética). La absorción aumenta al transcurrir el tiempo, denotando el crecimiento de los cristales.

Para analizar el resultado experimental, fundamentado en los resultados obtenidos analizando la cinética lenta, se propone un modelo de decaimiento exponencial para la fase amorfa, definido por un tiempo de vida media dada y un decaimiento del mismo tipo para la fracción de embriones pero con otra constante temporal (modelo para filaciones radiactivas [45, pág. 233]),

$$\begin{aligned} n_{am} &= n_0 e^{-\lambda_{am} t} \\ n_{emb} &= \frac{\lambda_{am} n_0}{\lambda_{emb} - \lambda_{am}} (e^{-\lambda_{am} t} - e^{-\lambda_{emb} t}) \\ n_{cris} &= 1 - n_{am} - n_{emb} \end{aligned}$$

Al barrido solo contribuyen los embriones y los nanocristales. Cada uno contribuye con un peso diferente, definido por la magnitud de la contribución espectral en $v = -1.76\text{mm/s}$ respecto al área del subespectro. Asumiendo que esta cantidad (la cual denominaremos α) no cambia con el tiempo ²⁰ la

²⁰ Esto es válido si solo cambia la fracción relativa y los parámetros hiperfinos se mantienen constantes. Tomamos como aval de esta hipótesis los resultados obtenidos para la cinética lenta.

absorción puede ser modelada por,

$$a(t) = 1 - \alpha_1 n_{am} - \alpha_2 n_{emb}$$

la curva llena de la figura 5.16-*a* corresponde al ajuste del BITM con la expresión anterior mientras que la dependencia temporal de las fracciones puede observarse en la figura 5.16-*b*.

Notar que el modelo de ajuste impone que la fracción de amorfo tiende a cero en el equilibrio. Por lo tanto las fracciones obtenidas esta referidas a la fracción de amorfo en el equilibrio.

El resultado es similar y coherente con el observado en la cinética lenta a 763K. Se deduce un tiempo de aproximadamente 6 horas hasta que el amorfo llega a su estado de equilibrio, luego los embriones comienzan a segregarse y convertirse en cristales.

5.5.3. Breve Conclusión

Se encontró que los barridos Térmicos e isotérmicos contribuyen significativamente al análisis de cinéticas de cristalización. Además de que fue posible analizar una transformación que por espectroscopía Mössbauer no se hubiese podido resolver temporalmente.

5.6. Discusión sobre los Barridos Térmicos Mössbauer

En este capítulo se estudiaron diferentes aspectos de los barridos Térmicos Mössbauer. Los tres primeros experimentos estuvieron orientados a la obtención de dependencias en temperatura de los diferentes parámetros hiperfinos a partir de los barridos térmicos Mössbauer. Mientras que el último (presentado en la sección anterior) estuvo orientado al análisis de cinéticas de transformación, mediante barridos térmicos y isotérmicos.

En la determinación de dependencias en temperatura la premisa fue utilizar la misma función de absorción que se utiliza para el análisis espectral para analizar los barridos térmicos Mössbauer (BTM). En líneas generales siempre fue posible este análisis.

Para utilizar una función de absorción dependiente únicamente de la velocidad de la fuente y la temperatura de la muestra $F(v, T)$, fue necesario realizar los barridos en las mismas condiciones iniciales de la muestra. Como estos experimentos se realizaron con el primer equipo MVC1, convenía realizar los barridos de a uno. En este sentido los barridos Térmicos solo fueron aplicados sobre sistemas reversibles, de manera que cada vez que se empezaba un nuevo barrido el sistema estaba nuevamente en la misma condición

inicial. Los barridos deben ser normalizados de manera que los efectos observados en los mismos sea equivalentes al de una sola función de absorción. Para verificar el éxito de los barridos se definieron los puntos de control, los cuales se obtuvieron de espectros tomados a temperaturas determinadas, la coincidencia en absorción determinada de los espectros y los BTM sirvieron certificación de la reversibilidad requerida.

A partir de modelos fundamentados o empíricos para la dependencia de los diferentes parámetros con la temperatura, por ejemplo del factor de Mössbauer-Lamb, del campo magnético hiperfino, del corrimiento isomérico, etc,... condicionando los mismos a los valores iniciales a conocidos ($T = RT$), fue posible extraer dependencias de los parámetros con la temperatura. En particular se encontró un buen acuerdo para el caso de los campos magnéticos hiperfinos, entre la dependencia obtenida de los barridos y la de los espectros en temperatura.

Un número pequeño de barridos fue necesario por determinación. Cuatro en el caso del $FeSn_2$, 3 en el caso del amorfo $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_6Cu_1B_9$, 4 para el Fe_3Si . Como ya hemos mencionado los tiempos necesario por barrido son del orden de los necesarios por espectro. El numero de espectros en los mismos casos, fue 7, 4, 6 respectivamente, lo que implica en principio un tiempo menor para la determinación utilizando los BTM.

Las velocidades de los barridos se eligieron de manera que a toda temperatura, alguno de los barridos estuviera revelando la presencia de alguna línea de absorción.

Para poder elegir la posición de los barridos, se utilizó el conocimiento obtenido de los espectros en temperatura. Además, para armar la función de absorción se utilizó por lo general el espectro a RT. Es decir, los modelos propuestos para las dependencias de los parámetros con la temperatura fueron sesgados por el conocimiento previo de los espectros en temperatura.

Se observó que en las zonas donde el modelo espectral no era valido los BTM reflejaron claramente esta discrepancia, como es el caso del $Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb_6Cu_1B_9$ a altas temperaturas donde la aproximación perturbativa de la interacción cuadrupolar ya no es válida (pág.-61).

Concluimos por lo tanto que la implementación de los BTM en conjunto con los espectros Mössbauer enriquece fuertemente el contraste de modelos con el experimento, en particular las dependencias en temperatura. En el caso de realizarse una serie de espectros en temperatura, un pequeño conjunto de BTM a velocidades bien seleccionadas enriquece de manera importante a los resultados obtenidos. En estos casos los modelos deben ser contrastados en conjunto con los espectros y los BTM.

En aquellos casos donde los tiempos característicos de la muestra (relajación, envejecimiento, transformación química, etc,...) de medidas no permitan

la aplicación de la espectroscopía convencional en forma directa, los BTM son una posible solución a la determinación de dependencias en temperatura de parámetros hiperfinos.

Este aspecto también se observó en el análisis de la cinética de cristalización del $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ (sec-5.5.2), donde se obtuvieron resultados equivalentes a velocidad de transformación considerablemente diferentes, tomando una serie de espectros Mössbauer o realizando un barrido isotérmico Mössbauer.

6. BARRIDOS MAGNÉTICOS MÖSSBAUER

6.1. Introducción

Los barridos magnéticos de efecto Mössbauer (BMM) consisten en relevar la transmisión mientras que la velocidad relativa entre fuente y absorbente se mantiene constante (es decir, a una energía Doppler constante) en función de un campo magnético aplicado.

En materiales ferromagnéticos (FM) blandos (o al menos no-duros), el efecto de un campo de inducción aplicado moderado ($B \leq 0.1$ Tesla) se refleja principalmente en la variación de las probabilidades de absorción y no en un cambio apreciable en la energía de la línea (posición de las líneas en el espectro). Por ejemplo, un campo externo H de 80kA/m basta para asegurar la saturación magnética del Fe metálico¹. Este campo es solo un 0.3% del campo hiperfino del Fe. Por lo tanto, produce un corrimiento en la posición de la línea de absorción de sólo 0.016mm/s², y se refleja en un cambio relativo del efecto de tan solo 2.5%³. Por otro lado si el campo se aplica perpendicular a la dirección de los gammas, y es capaz de ordenar una distribución aleatoria de espines, se estima un cambio del 25% (sin tener en cuenta efectos de espesor) en la profundidad de la línea. Podemos afirmar que en este caso el cambio observado en un BMM sobre una de las líneas de absorción se debe exclusivamente a variaciones de la probabilidad de absorción resonante a través de la correspondiente transición nuclear.

La variación en la profundidad de las líneas deviene de un cambio en la orientación de los momentos magnéticos nucleares al aplicar el campo externo. Como mencionamos en la sección 2.2.5 el momento magnético nuclear y el momento atómico tienen la misma dirección (son paralelos o antiparale-

¹ Un tratamiento térmico (elimina defectos) y/o mecánico (induce defectos) cambiando considerablemente la dureza del Fe. El valor propuesto en el texto es aquel necesario para saturar todos los momentos en un monocristal de Fe a los largo de su eje duro [46, pág. 206].

² Corrimiento calculado en las líneas externas, teniendo en cuenta que se encuentran en 5.312mm/s. En las líneas internas el corrimiento es menor.

³ Si se supone un línea lorentziana de 0.19mm/s de ancho. Para anchos de líneas mayores el cambio es aún menor.

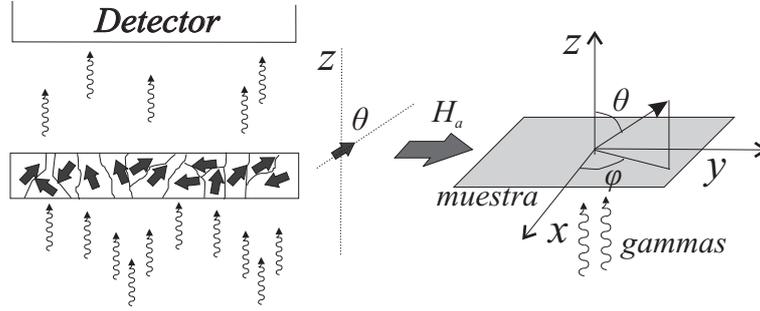


Fig. 6.1: Esquema de la distribución de dominios en el absorbente, y su consecuente distribución en ángulos θ

los). En cada dominio de magnetización los momentos atómicos mantienen un paralelismo debido a la interacción de intercambio, generando una magnetización neta igual a la de saturación. Entonces en un material FM la profundidad de las líneas de absorción Mössbauer depende de la distribución de dominios.

6.1.1. Comparación BMM y medidas M vs H

En lo que sigue asumiremos que nos encontramos en el límite de absorbente delgado, es decir $t_A \ll 1$ y que la radiación incidente no está polarizada⁴. Si los momentos en la muestra se encuentran todos orientados en una dirección θ respecto a la dirección del gamma, las intensidades de las líneas de absorción tienen la siguiente dependencia con θ (apéndice-C),

$$\begin{aligned} p_1(\theta) = p_6(\theta) &= \frac{3}{16}(1 + \cos^2 \theta) \\ p_2(\theta) = p_5(\theta) &= \frac{1}{4} \sin^2 \theta \\ p_3(\theta) = p_4(\theta) &= \frac{1}{16}(1 + \cos^2 \theta) \end{aligned}$$

La distribución de dominios en la muestra determina una distribución de orientaciones de momentos magnéticos, $\rho(\theta)$, normalizada según,

$$\int \rho(\theta) \sin \theta d\theta = 1$$

⁴ Como veremos más adelante, o en el apéndice C éste es un aspecto importante en lo que respecta a las probabilidades de transición. Las fuentes de Co en Rodio aseguran un estado paramagnético y sin interacción cuadrupolar para los núcleos de la fuente. La radiación es por lo tanto isotropa y uniformemente polarizada. No pasa lo mismo con fuentes magnetizadas.

$\rho(\theta)\text{sen}(\theta)d\theta$ es proporcional al número de momentos magnéticos con una orientación entre θ y $\theta + d\theta$. En este caso la absorción cada línea esta dada por el promedio de las dependencias angulares pesadas con la función $\rho(\theta)$,

$$q_i = \int p_i(\theta)\rho(\theta)\text{sen}(\theta)d\theta = \begin{cases} \frac{3}{16}(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) & i = 1,6 \\ \frac{1}{4}\langle \text{sen}^2 \theta \rangle & i = 2,5 \\ \frac{1}{16}(1 + \langle \cos^2 \theta \rangle) & i = 3,4 \end{cases} \quad (6.1)$$

donde $\langle \dots \rangle$ indica promedio en la muestra. Por lo tanto midiendo la intensidad de la línea se tiene información en media de la distribución. Como $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1 - \langle \text{sen}^2 \theta \rangle$ todas las líneas encierran la misma información.

La distribución de momentos magnéticos dependerá del campo aplicado, $\rho(\theta; H)$. De la variación de las líneas de absorción con el campo es posible conocer la dependencia de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ con el mismo. Conviene utilizar dos líneas (cuando es posible) para eliminar parámetros no relevantes como la relación I_1/I_0 , el espesor efectivo, o el factor de Mössbauer-Lamb de la fuente. Puede deducirse de las expresiones (2.26) y (2.27) que

$$\frac{\text{ef}_{\text{obs}}(v_i)}{\text{ef}_{\text{obs}}(v_j)} = \frac{\text{ef}(v_i)}{\text{ef}(v_j)} = \frac{q_i}{q_j} \quad (6.2)$$

la segunda igualdad vale si las líneas están bien resueltas.

Por otro lado en el caso de una medida de magnetización M vs. H , se mide $\langle \text{sen} \theta \text{sen} \phi \rangle$. En efecto, la magnetización de la muestra esta dada por la suma vectorial de momentos magnéticos por unidad de volumen,

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{\mu}}{V}$$

Cuando todos los momentos magnéticos se encuentran orientados en una misma dirección, se dice que el sistema esta magnéticamente saturado, y se denomina al valor de magnetización obtenido, *Magnetización de saturación*, $M_S = M = \frac{\sum \mu}{V}$. Las medidas magnéticas miden una proyección de la magnetización en alguna dirección, por lo general la del campo aplicado. Supondremos que es así, entonces,

$$M(H) = \frac{\sum \vec{\mu}_i \cdot \vec{h}}{V} = \frac{\mu N}{V} \frac{\sum \text{sen} \theta_i \text{sen} \phi_i}{N}$$

donde N es el numero de momentos en la muestra y \vec{h} es un vector unitario en la dirección del campo aplicado. Identificando $\frac{\mu N}{V}$ con la magnetización de saturación, M_S se infiere,

$$\frac{M(H)}{M_S} = \frac{\sum \text{sen} \theta_i \text{sen} \phi_i}{N} = \langle \text{sen} \theta \text{sen} \phi \rangle \quad (6.3)$$

Notamos que los BMM aportan información complementaria a las medidas magnéticas (en lo que respecta a la dirección y dispersión de la magnetización).

6.2. Dispositivo experimental para los BMM

Para realizar los barridos magnéticos Mössbauer se aprovechó gran parte del equipo disponible del laboratorio. En particular el escalímetro multicanal(EMC). En la figura 6.2 se muestra un esquema del arreglo experimental. Se hace uso de la sincronización, garantizada por el EMC, para conseguir una correlación biunívoca entre canal y campo aplicado.

Antes de seguir ahondando en la metodología utilizada, hagamos un breve comentario respecto a como puede hacerse un barrido magnético. Es posible realizar un barrido magnético aplicando la metodología propuesta para los BTM. Nos referimos a ir variando lentamente la amplitud del campo aplicado e ir relevando la transmisión en función del tiempo. Sin embargo esta metodología lleva consigo todos los cuidados experimentales mencionados en la sección 5.4.2 en la página 63. Nos referimos a los cambios en la ganancia de la rama de detección. Estos cambios son lentos y difícil de controlar.

El uso del EMC permite prescindir de estos cuidados, integrando estas variaciones por igual en todos los canales, aún para a frecuencias bajas del orden del mHz. Por otro lado deja abierta la posibilidad de realizar estudios en frecuencia, ésta fue la verdadera razón que motivó este arreglo experimental. El EMC disponible en el laboratorio (Nucleus MCS-II) puede alcanzar hasta 2kHz (sec-3.2), cuando se utiliza en el modo 256 canales y con un tiempo por canal de $2\mu\text{s}$.

Continuamos con la descripción del arreglo presentado en la figura 6.2. A diferencia del arreglo experimental del espectrómetro, aquí la referencia del EMC se utiliza para guiar al campo aplicado. La tensión de referencia es transformada en una corriente mediante un amplificador operacional debidamente realimentado. El amplificador y el par de bobinas de Helmholtz se diseñaron para ser utilizados sobre el material Nanoperm (sec.-6.4), en ese sentido se buscó que alcanzara 8kA/m con la máxima señal de referencia entregada por el multiescalímetro (2.5V). Más adelante se especifican los sistemas generadores de campo utilizados, bobina de Helmholtz y electroimán de núcleo cortado.

Entonces, el conjunto EMC y amplificador de corriente aseguran una relación biunívoca entre canal y corriente aplicada, que implica el mismo tipo de relación entre campo aplicado y canal. Mientras que el sistema esta adquiriendo la fuente se mueve a una velocidad constante coincidente con

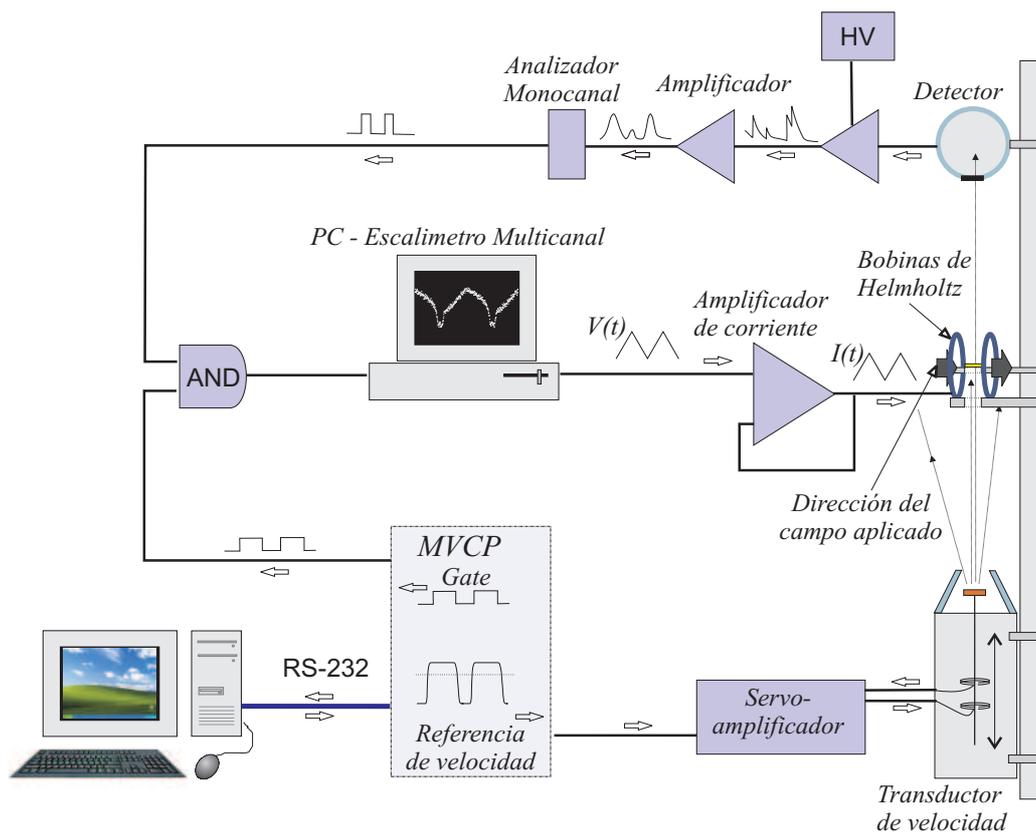


Fig. 6.2: Esquema experimental utilizado para realizar los BMM. El campo se sincroniza con el barrido de canales utilizando el escalímetro multicanal *NUCLEUS-MCSII*. La onda triangular de tensión sincronizada con el barrido de canales es convertida en una onda de corriente en las bobinas. La fuente se mueve a velocidad constante utilizando el generador de onda programable MVCP (sec-3.3.2), el servoamplificador y el transductor de velocidad son los especificados en la sección 3.2. Los pulsos a la entrada del escalímetro son filtrados con el módulo AND dejando pasar solo aquellos que ocurren mientras que la onda Gate se encuentra en V_{si} .

una de las líneas de absorción. A cada canal le corresponde la intensidad transmitida a campos diferentes.

Para asegurar que la medida corresponde a la velocidad seleccionada, debe ser eliminado del conteo los pulsos medidos mientras que la fuente esta volviendo o aún no terminó de estabilizar su velocidad, periodo indicado por la señal Gate en V_{no} (sec-3.3). Un compuerta lógica (Modulo AND en la figura) a la entrada del EMC filtra los pulsos del AMC dejando pasar solo aquellos que ocurrieron con un Gate en V_{si} .

La diferencia en la frecuencia de ambos procesos, barrido de canales y movimiento de la fuente, así como la independencia entre ambos, asegura que a los efectos prácticos el tiempo neto de inhibición de conteo por canal es el mismo. Esto es válido luego de transcurrido un número mínimo de ciclos, menor al necesario para tomar un BMM.

6.2.1. Cuidados experimentales. Vibraciones

Esta técnica es más propensa a las vibraciones, si no fuera así esta sección seguro no existiría. Sin embargo hemos tenido que lidiar varias batallas contra las mismas. En base a la experiencia ganada durante una larga serie de intentos fallidos buscando realizar los BMM, dejamos aquí un informe sobre las causas, características y modo de eliminación de las vibraciones en los BMM.

Podemos clasificarlas en dos, las sincronizadas con los barridos y las que no lo están. Las primeras son intrínsecas de los BMM y son las que describiremos aquí. Sincronizadas con el barrido significa que el patrón de velocidades es periódico y de mismo periodo que el barrido. Por lo tanto, suelen reflejarse en el la forma del barrido, si no es por los efectos importantes que suelen observarse y la asimetría no esperada (ver pág. 86) pueden ser tomados como parte de la señal.

Estas vibraciones pueden deberse a la respuesta elástica del portamuestra ante la fuerza magnética que aparece sobre la muestra. Así como a deformaciones en la misma muestra por la misma causa.

Los siguientes síntomas son evidencia de este tipo de vibraciones.

- Un ensanchamiento de las líneas espectrales en un espectro tomado con campo oscilando a la frecuencia del barrido respecto a uno sin campo.
- Falta de simetría traslacional entre el primer semiciclo y el segundo semiciclo del BMM⁵(ver pág. 86).

⁵ Esto es válido para BMM tomados con ondas triangulares o sinusoides.

- Una disminución en la amplitud de absorción del BMM al disminuir la frecuencia del mismo.
- Un cambio importante en la forma (no en la amplitud) del barrido al aumentar (o disminuir) la posición en velocidad del BMM en medio ancho de línea. Es decir pasar de un BMM sobre una línea a uno sobre un flanco de la misma.

Los modos que encontramos para eliminar las vibraciones del portamuestra consistieron en aumentar la masa del soporte del mismo. En lo que respecta a la muestra, la situación es un poco más complicada, las láminas utilizadas fueron envueltas en papel-film auto adherente con el objeto de aumentarles la masa y volverlas más rígidas. La envoltura fue presionada entre dos láminas acrílicas de 0.7mm de espesor.

Mediante esta metodología se estudiaron respuestas magnéticas sin detectar vibraciones hasta 200Hz⁶.

Sin embargo, si el estudio en frecuencia no es de interés, es recomendable trabajar a bajas frecuencias donde las vibraciones son poco probables. Muchos de los resultados presentados a continuación fueron realizados a frecuencias menores al Hz, e igualmente se tomaron los recaudos recién mencionados para asegurar la ausencia de las mismas.

6.2.2. Generación de Campos Magnéticos

Se utilizaron dos dispositivos para la generación de campos magnéticos, un par de bobinas de Helmholtz y un electroimán de núcleo semicerrado. Con las primeras se alcanzó campos de hasta 6.4kA/m a 100Hz. Con el electroimán se alcanzaron campos de hasta 80kA/m a 1Hz.

6.3. Metodología en el análisis de los resultados

En la figura 6.3-*a* se muestra el resultado de un barrido Mössbauer. La discusión siguiente aplica al caso de campos perpendiculares a la dirección del gamma, todos los experimentos que hemos realizado se han hecho en esa geometría. En la figura puede verse la transmisión medida en función de la corriente (campo) aplicada a la bobinas.

Si se le presentara el resultado de la figura 6.3 a un *mössbauerista* y no se le aclarará que se trata de un BMM, esgrimiría rápidamente que lo que

⁶ Aproximadamente 200Hz es la frecuencia máxima que alcanzamos con la potencia máxima del amplificador de corriente teniendo en cuenta la impedancia de las bobinas, para mantener un amplitud máxima del orden de 4kA/m.

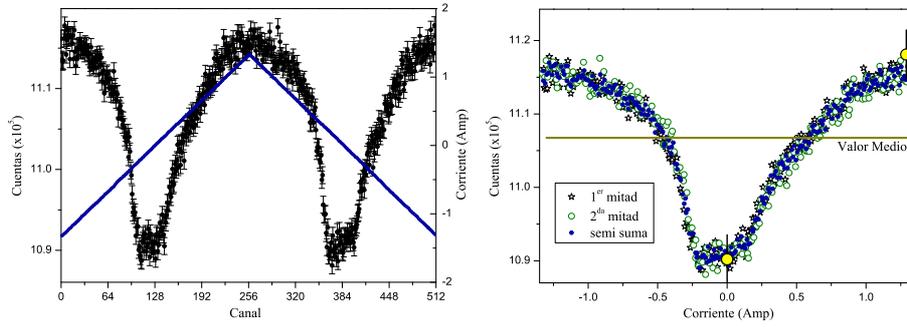


Fig. 6.3: a) Resultado de una medida de BMM mediante una onda triangular de corriente. El experimento corresponde a la línea 6 de de la fase α -Fe en el Nanoperm. En azul la corriente en cada canal (onda triangular de 0.1Hz). b) Superposición de las dos ramas del barrido y la semisuma de las mismas. La recta amarilla corresponde al valor medio del barrido y los puntos en 0 y H_{max} corresponden a valores medidos en la misma configuración pero con campo apagado y campo máximo y continuo.

está viendo no es un espectro Mössbauer, que los mismos presentan simetría de reflexión respecto al canal central⁷, mientras que el de la figura presenta una simetría de traslación.

Hay dos aspectos que contribuyen a esa simetría. El primero se relaciona con la respuesta de la muestra ante un campo aplicado. Por lo general tienen una respuesta similar dependiente de la historia pero independiente del sentido. Esta cualidad suele apreciarse en los conocidos ciclos de histéresis, la rama de $-H_{max} \rightarrow H_{max}$ coincide con la rama superior $H_{max} \rightarrow -H_{max}$ si se invierte el signo de H y M . Es de esperar en estos casos que la distribución de orientaciones de los momentos magnéticos (asociada a la distribución de dominios) al ir de H_{max} a H sea simétrica (respecto a un plano perpendicular a la dirección del campo aplicado) a la que se obtiene al ir de $-H_{max}$ a $-H$.

El segundo aspecto tiene que ver con las probabilidades de transición. Éstas dependen de la distribución respecto a la dirección del gamma⁸. Se deduce que será la misma tanto cuando se llegó a H desde $-H_{max}$ como cuando se llega a $-H$ desde H_{max} . Es decir, los BMM tiene dos veces la misma información. En la figura 6.3 el primer cuarto de barrido corresponde a la desmagnetización de la muestra por acción de disminuir el campo aplicado en la dirección $-\tilde{h}$ (por tomar una dirección), el segundo cuarto corresponde la magnetización por aplicación de un campo en la misma dirección ($-\tilde{h}$). En los dos siguientes cuartos el proceso se repite pero en dirección opuesta, la señal del BMM, así como en los ciclos de histéresis vuelve a ser la misma.

Si se grafica la transmisión vs. el campo aplicado, se infiere analizando

⁷ Siempre que la onda de velocidad sea simétrica.

⁸ Para radiación incidente no polarizada

la figura 6.3 que ambas ramas no coincidirán, invirtiendo el signo del campo aplicado del segundo semiciclo ambas ramas coinciden en un gráfico 6.3-*b* donde la primer mitad ($-H_{max} \rightarrow 0$) corresponde a el proceso de desmagnetización, y la segunda mitad al de magnetización. La falla de esta coincidencia sirve como alerta de alguna falla experimental (por ejemplo vibraciones).

Cuando la coincidencia es buena, puede aplicarse la suma de ambas ramas para obtener un BMM de mayor estadística⁹.

Resta todavía un paso de fundamental importancia. Del BMM, así como se muestra en la figura 6.3-*b*, pueden cuantificarse algunas cantidades, por ejemplo, hasta $-0.25A$ la absorción aumenta, y a partir de $0.12A$ comienza a disminuir abruptamente. Pero no podemos cuantificar la magnitud del aumento. Es decir, podemos especificar que aumentó (o disminuyó) tantas cuentas. Pero no podemos especificar cual es el cambio en el efecto, o no podemos compararlo con otra variación a otra velocidad. Para hacer cualquier tipo de especulación inicial respecto a la variación observada en el BMM es necesario tenerlo referenciado al conteaje en el fondo.

Existen diferentes maneras de lograr esto, aquí nombraremos las tres que nosotros tuvimos en cuenta,

Normalización temporal. Corresponde a dividir el barrido por el tiempo-vivo neto utilizado para tomarlo. El fondo corresponde entonces a la tasa de conteo a velocidades acorde al mismo (velocidades altas).

Comparación con espectro. Normalización del BMM haciendo coincidir el conteaje neto a un campo dado (campo nulo, campo máximo, ...) con el correspondiente observado a la misma velocidad en un espectro tomado bajo ese campo. El fondo resulta el del espectro.

Promedio en absorción. Midiendo la tasa media de conteaje a las velocidades de los barridos y velocidades del fondo (figura 6.4) mientras se aplica el mismo campo magnético variable en el tiempo que para los BMM, es posible normalizar los BMM, exigiendo que su valor medio coincida con los anteriores. De esta manera queda referenciado al fondo anteriormente medido.

En este trabajo se utilizó generalmente la tercer opción y algunas veces la segunda. La primera involucra un conteo del tiempo que por diferentes razones nunca se llevó a cabo. Sin embargo es sencilla de implementar.

La normalización de los barridos fue generalmente realizada utilizando la característica programable del control de velocidad. Daremos un ejemplo

⁹ Mismo argumento aplicado al sumar los dos espectros especulares obtenidos en la espectroscopía convencional.

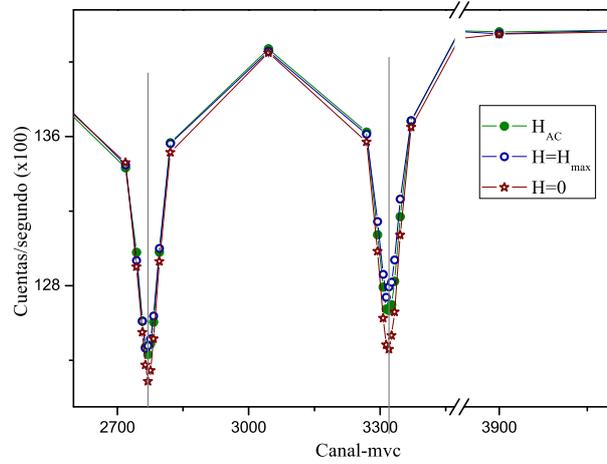


Fig. 6.4: Medidas tomadas para normalizar el BMM mostrado en la fig. 6.3. La curva verde (H_{AC}) es la curva de normalización medida mientras que el campo oscila como lo hizo en los BMM. Las curvas verde y rojas corresponden a las medidas de control tomadas sin y con campo. Con este experimento se normalizaron dos BMM uno medido en la línea 5 y el otro (discutido en el texto) sobre la línea 6. Las líneas verticales indican el canal del MVCP en el cual se realizó el BMM correspondiente. El mínimo número de puntos necesario para conseguir una normalización es uno por BMM y uno en el fondo. En este caso se tomaron algunos más para observar la forma de línea y verificar que el fondo era bien comportado.

para explicar la metodología utilizada. Supongamos que realizamos un BMM sobre la i -ésima línea de un sistema magnético, barriendo el campo entre $-H_{max}$ y H_{max} a una frecuencia $frec$. Se obtendrá un patrón como el indicado en la figura 6.3-a el cual se puede dividir en dos y trasladar para formar resultado como el de la figura siguiente (figura 6.3-b). La normalización se realiza midiendo alternadamente (por ejemplo un segundo por canal) a la velocidad de la i -ésima línea y del fondo, mientras que el campo magnético se cicla con la misma frecuencia $frec$ y amplitud H_{max} . Después de un número grande de ciclos de medida el conteo acumulado en los dos canales es representativo del conteo promedio en campo aplicado. La relación de estos conteos medios debe ser igual a la relación entre el valor medio del conteo del BMM (línea horizontal en la figura 6.3-b) y el fondo, que es nuestra incognita. Aplicando la misma rutina de ciclado de canales es posible medir conteos de control (respecto al fondo) a valores de campo estáticos, en la figura 6.3-b se muestran dos puntos de control tomados a campo nulo y campo máximo.

En la figura 6.4 se muestra el resultado de una experimento de normalización, en este caso se relevaron dos líneas (5 y 6) y más de un punto por línea. En la figura se muestran los conteos normalizados por fondo para campo

nulo, máximo y oscilante.

6.4. Primeros experimentos, $Fe_{90}Zr_7B_3$

Para probar la técnica se buscó un compuesto de espectro Mössbauer simple, y de propiedades magnéticas blandas. La primer condición esta impuesta por el análisis posterior, es recomendable prescindir de perturbaciones cuadrupolares y tener bien resueltas las diferentes contribuciones. El α -Fe cumple con estas condiciones, pero su respuesta magnética¹⁰ a pesar de ser baja significa un desarrollo experimental importante. La segunda condición está vinculada a la implementación experimental. Mientras más pequeños los campo necesarios mas sencilla y viable su implementación.

El compuesto nanocristalino Nanoperm ($Fe_{90}Zr_7B_3$) es magnéticamente super blando, su campo coercitivo es de tan solo $\sim 5.5A/m$ [47]. En toroides la saturación Magnética se alcanza aplicando $100A/m$ [47, fig. 5]. En láminas delgadas de $1.5cm \times 1.5cm$ se necesita un campo de $4kA/m$ ¹¹ para alcanzar la misma saturación. Su espectro Mössbauer resulta casi en un 80 % de α -Fe superpuesto sobre un espectro magnético muy distribuido (20 %), con campos de hasta $4.5mm/s$ que no alcanza las líneas externas del Fe.

Se seleccionó este sistema como sistema de prueba inicial para los BMM. Tiene además la ventaja de contar con dos fases, que a ciertas velocidades se encuentran resueltas. Es decir existen velocidades a las cuales la absorción se debe sólo a una de estas fases. Esta cualidad permite analizar la aplicabilidad de los BMM al análisis diferenciado de fases.

6.4.1. Nanoperm $Fe_{90}Zr_7B_3$

El sistema nanocristalino $Fe_{90}Zr_7B_3$, consta de nanoparticulas de α -Fe ($D \sim 15 - 20nm$) inmersas en una matriz amorfa ($Fe_{73}Zr_{19}B_8$ ¹²) magnética a RT.

El compuesto se fabrica por medio de la técnica de enfriado ultra rápido Melt speening (sec-5.3.1). La cintas resultan de estructura amorfa y paramagnéticas a RT. Mediante tratamientos térmico de segundos a 1 hora en el rango de temperaturas de 823 a 973K se consigue cristalizar parcialmente el amorfo obteniéndose nanocristales (NC) de aproximadamente 20nm dispersos en la matriz amorfa residual (AM).

¹⁰ Campo coercitivo del Fe $8kA/m$

¹¹ Calculado a partir de la inducción magnética en saturación del NP: $1.63T$ [47] y un factor desmagnetizante de 0.003.

¹² La composición del amorfo residual depende de la fracción del mismo. El valor dado en el texto corresponde a una fracción del 30 %.

Las propiedades magnéticas blandas se deben al promedio de las anisotropías cristalinas debido a la orientación aleatoria de las mismas dentro de los dominios magnéticos.

Las cintas utilizadas fueron provistas amablemente por el profesor Teruo Bitoh¹³. Estas son cintas de 1.5cm de ancho por 20 μ m de espesor. La cinta amorfa fue cortada formando un cuadrado de 1.5cm \times 1.5cm, luego tratada térmicamente¹⁴ durante 1 hora a 923K y 8 \times 10⁻⁷mbar¹⁵.

Las cintas tienen un espesor efectivo $t_A = 9.22(\alpha_{AM}f_{AM} + \alpha_{NC}f_{NC})$, donde α y f indican fracción relativa y factor de Mössbauer-Lamb, en el AM y en el NC respectivamente. Cuando la velocidad del barrido se localiza en las zonas donde solo contribuye la fase NC el espesor efectivo es del orden de $t_{NC} = 5.5f_{NC}$. El espesor efectivo se estimó a partir del peso por unidad de área de las cintas, y la composición nominal de las mismas.

6.4.2. Espectro del $Fe_{90}Zr_7B_3$ y modelo de ajuste

Los espectros Mössbauer del NP se ajustaron utilizando tres fases magnéticas. Dos de ellas son fácilmente identificables, la fase nanocristalina (NC) de α -Fe y la fase del amorfo residual (AM). Una tercer interacción magnética de campo un poco menor que el de la fase NC es asociado a sondas en la interfase entre el nanocristal y el amorfo (IF)[48, 49]. En la figura 6.5 se muestra el espectro a RT de la muestra descrita en la sección anterior. En la figura se muestra también el resultado del ajuste con las tres interacciones magnéticas. Utilizando la aproximación de absorbente delgado, las fracciones relativas son 60 % para la fase NC, 15 % para la IF y 25 % para la fase AM.

6.4.3. Barridos sobre $Fe_{90}Zr_7B_3$

Se eligieron tres velocidades para realizar los BMM, las mismas se indican en la parte superior del espectro Mössbauer en la figura 6.5. Dos de los BMM corresponden a líneas del NC, los BMM realizado a v_C y v_B registran la variación de las líneas 6 y 5 con el campo aplicado. El segundo de ellos tiene una leve contribución (5 %) de la sexta línea asociada a la fase AM. El barrido realizado a v_A se eligió de manera de que fuera representativo de la fase AM. De un análisis espectral se observa que a esa velocidad contribuye mayoritariamente la distribución de líneas 2 del AM.

¹³ Department of Machine Intelligence and Systems Engineering, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University.

¹⁴ Las cintas una vez tratadas y cristalizadas resultan de una fragilidad considerable. por eso conviene cortar las muestras antes de tratamiento térmico.

¹⁵ Esta muestra fue preparada en la cámara de sputtering del CBPF en Rio de Janeiro.

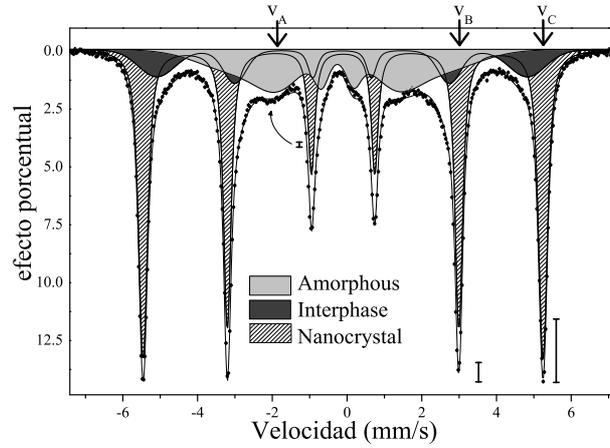


Fig. 6.5: Espectro del $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y modelo de ajuste con tres interacciones magnéticas, asociadas a la fase nanocristalina (60%), fase amorfa (25%) e interfase (15%). Las fracciones relativas corresponden a la aproximación de absorbente delgado. Las velocidades indicadas con flechas en la parte superior son las posiciones de los BMM discutidos en las siguientes secciones. Las barras indican el rango de variación de las líneas en los respectivos BMM.

Los barridos se realizaron con las bobinas de Helmholtz (sec-6.2.2) a frecuencias bajas 1mHz de manera de asegurar la ausencia de vibraciones (sec-6.2.1). El campo se aplicó siempre perpendicular al gamma para las tres velocidades, es decir paralelo al plano de la cinta.

En la figura 6.6 se muestran los tres barridos mencionados, en la misma grafica se muestran los puntos de control, mostrando que la información obtenida por los barridos es la misma que se hubiera obtenido mediante una serie muy grande de espectros Mössbauer.

Los barridos a v_A y v_C siguen cualitativamente la forma esperada según lo propuesto en (6.1). Los momentos para campos altos se orientan sobre el plano de la muestra haciendo tender $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ y por lo tanto disminuyendo la absorción de la línea 6 (como se observa en el BMM a v_C) y aumentando la absorción de la línea 2 y 5 (como indica el BMM a v_A). Pero no así la línea 5 del NC registrada en el BMM a v_B .

Obviamente no nos encontramos en el límite de absorbente delgado, estas cintas tienen un espesor efectivo $t_A = 9f_A$ (sec-6.4.1). Sin embargo, como mencionamos en la sección 2.3.1, la aproximación es utilizada para ajustar los espectros Mössbauer aún cuando los espesores no son los adecuados. Vamos a demostrar aquí que para analizar los BMM la AAD no sirve ni siquiera para hacer un análisis cualitativo.

La intensidad de las líneas de absorción para absorbentes delgados es proporcional a las probabilidades de transición nuclear. En una muestra con

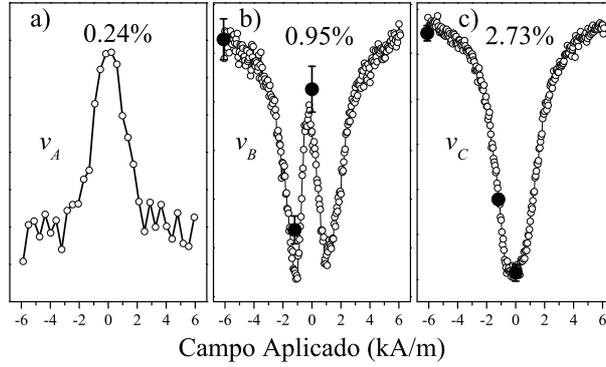


Fig. 6.6: BMM a las velocidades indicadas en la figura 6.5, v_A corresponde a la línea 2 del AM, v_B y v_C a las línea 5 y 6 del NC. Los puntos gruesos en los dos últimos barridos son puntos de control obtenidos de espectro Mössbauer medidos bajo campo estático aplicado (6, 1.1kA/m y sin campo), midiendo la absorción espectral relativa al fondo en las posiciones de velocidad v_B y v_C . En el caso del barrido v_A el efecto del BMM obtenido es mucho menor que el error en los puntos de control, por lo tanto no son representados en la gráfica. El Barrido en v_A fue promediado en canales para mejorar la estadística. Por eso aparenta un numero menor de canales utilizados.

una distribución de orientaciones las intensidades están dadas por las expresiones (6.1) dependientes de $\langle \cos^2 \theta \rangle$. Se observa en esas expresiones que una disminución en la absorción de la línea 6 (Δef_6) debe ir acompañada por un aumento de la línea 5, y ambas variaciones están relacionadas por $\Delta ef_5 = -\frac{4}{3} \Delta ef_6$. En el experimento observamos que ante la disminución monótona de la intensidad de la línea 6, la quinta línea no mantiene esa monotonía. Hasta campos del orden de 1kA/m su comportamiento es cualitativamente como el esperado, pero por encima de ese campo su absorción comienza a disminuir.

En una primer hipótesis se atribuyó el cambio de comportamiento a la contribución del AM en el BMM. A esa velocidad el amorfo contribuye casi exclusivamente con transiciones asociadas a sextas líneas (fig. 6.5). Es decir se comportan ante un campo aplicado en el sentido de disminuir su absorción. Pero según el efecto observado en la línea 6 (2.73 %) se espera una variación de 3.64 % en al línea 5 de la fase NC. El amorfo para poder contrarrestar esa cambio tendría que disminuir su absorción en una cantidad del orden a ese efecto. Cantidad que resulta mayor que su propia contribución espectral a esa velocidad ($\sim 1\%$). Por otro lado el BMM en $v = v_A$ muestra que el amorfo (línea 2) tiene una variación mucho más baja (0.24 %) que esa cantidad. Entonces queda descartado el AM como responsable de la variación en la línea 5 (al menos en la AAD)¹⁶.

¹⁶ Este problema fue planteado en una presentación oral en la reunión ICAME 2005

Ante el resultado inesperado se repitió el experimento teniendo mayor cuidado experimental y se observó el mismo resultado. Fueron los espectros Mössbauer tomados a campos estratégicamente elegidos (6kA/m y 1.1kA/m) los que definieron finalmente que el experimento estaba bien hecho (puntos de control en la figura 6.6).

Al igual que para los BTM la aproximación de absorbente delgado es desacertada para analizar los BMM. En las secciones siguientes discutiremos la necesidad de incorporar efectos de espesor y de polarización para dar cuenta de la forma observada en el BMM a v_C .

Sin embargo, antes de comenzar a estudiar el Fe y ampliar la teoría de los BMM incorporando los efectos mencionados, es importante resaltar de los experimentos anteriores el hecho de haber discriminado con éxito la respuesta magnética de la fase AM de la de la fase NC. Este aspecto es uno de los cuales hace atractiva esta metodología como técnica de caracterización y estudio magnético.

6.5. BMM sobre α -Fe grueso y delgado

Con el fin de dilucidar los orígenes de la forma observada en la línea 5 del $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y orientados a asociar esta forma con fenómenos relativos al espesor, se dejó de lado este compuesto y se concentraron los esfuerzos sobre muestras de α -Fe.

Se recurrió a muestras de α -Fe de espesores gruesos y delgados. Como absorbentes gruesos se utilizaron láminas de α -Fe de 12 y $13\mu\text{m}$ de espesor, típicas láminas de calibración Mössbauer. Para el absorbente delgado se utilizó un film hecho por sputtering en el CBPF de Rio de Janeiro. El espesor del mismo es del orden del μm .

Los correspondientes espesores efectivos son, $5.7f_A$ y $6.1f_A$ para los absorbentes de 12 y $13\mu\text{m}$. Mientras que para el film delgado se estimó un espesor efectivo menor que $0.47f_A$.

6.5.1. Fe delgado, campos bajos

En la figura 6.7-*b* se observan los BMM realizados sobre las líneas 4, 5 y 6 del film delgado de α -Fe. A primera vista no se observa discrepancia entre los BMM y la AAD como en el caso del $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$. Un análisis más detallado muestra que este caso puede ser estudiado mediante esta aproximación. En el

en Montpellier. No hubo respuesta ni sugerencia alguna a cual podía ser la causa de tal observación. Es muy probable que debido al tosco inglés del interlocutor pocos hayan entendido el problema que se planteaba, sin embargo queda en el aire la idea de que no es un efecto común para la comunidad Mössbauer.

límite de absorbente delgado las variaciones en los efectos están relacionadas por¹⁷,

$$\Delta ef_6 = -\frac{3}{4}\Delta ef_5 = 3\Delta ef_4 \quad (6.4)$$

Encontramos que la relación entre los efectos de las líneas a cualquier valor de campo aplicado satisface la expresión anterior. Está es una prueba suficiente para asegurar que nos encontramos dentro del rango de aplicabilidad de la AAD. En la figura 6.7-c se muestran las relaciones de líneas (6.2) donde se ve la proporción, independiente del campo aplicado, entre el efecto de la línea 6 y el de la línea 4. Esta es otra prueba de que la aproximación es aplicable. Notar sin embargo que la relación de línea no es exactamente 3, sino 2.7, esta diferencia se debe al espesor finito de la muestra aunque un ensanchamiento de las líneas con la velocidad (cosine smearing) contribuiría en el mismo sentido.

Las relaciones de líneas ef_5/ef_4 o ef_5/ef_6 muestran que el sistema no llega a saturar con el campo aplicado. Sin embargo se aplican los conceptos desarrollados en la sección 6.1.1 y se obtiene la dependencia de la dispersión angular θ con el campo aplicado,

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{4 - 3 ef_5/ef_6}{4 + 3 ef_5/ef_6} \quad (6.5)$$

Bajo ciertas condiciones de simetría de los momentos en la muestra, es posible interpretar a $\langle \cos^2 \theta \rangle$ como la dispersión de la componente z de los momentos magnéticos. En efecto, teniendo en cuenta la definición de ángulos de la figura 6.1, si la muestra mantiene una magnetización nula en la dirección del gamma, $\langle \cos \theta \rangle = 0$, es posible interpretar a $\langle \cos^2 \theta \rangle$ como la dispersión de la componente z de los momentos magnéticos. Una simetría respecto al plano de la muestra implica $\langle \cos \theta \rangle = 0$ ¹⁸, por lo tanto la dispersión de componentes fuera del plano (componentes z) está dada por,

$$\sigma_z^2 = \langle \cos^2 \theta \rangle - \langle \cos \theta \rangle^2 = \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (6.6)$$

No hay razón en principio para pensar que puede haber una asimetría en la dirección de ejes fáciles de la muestra en cuestión como para que no se cumpla que la magnetización neta en la dirección ortogonal a la muestra es nula. De no poder asegurarse esta simetría debe interpretarse al $\langle \cos^2 \theta \rangle$ como lo que es.

¹⁷ Estas identidades también son validas para el efecto observado (2.26).

¹⁸ Esta interpretación sólo es válida mientras que el campo se aplique paralelo a la muestra y la misma tenga una simetría en la distribución de ejes fáciles respecto al plano de la muestra, y originalmente no estuviera magnetizada.

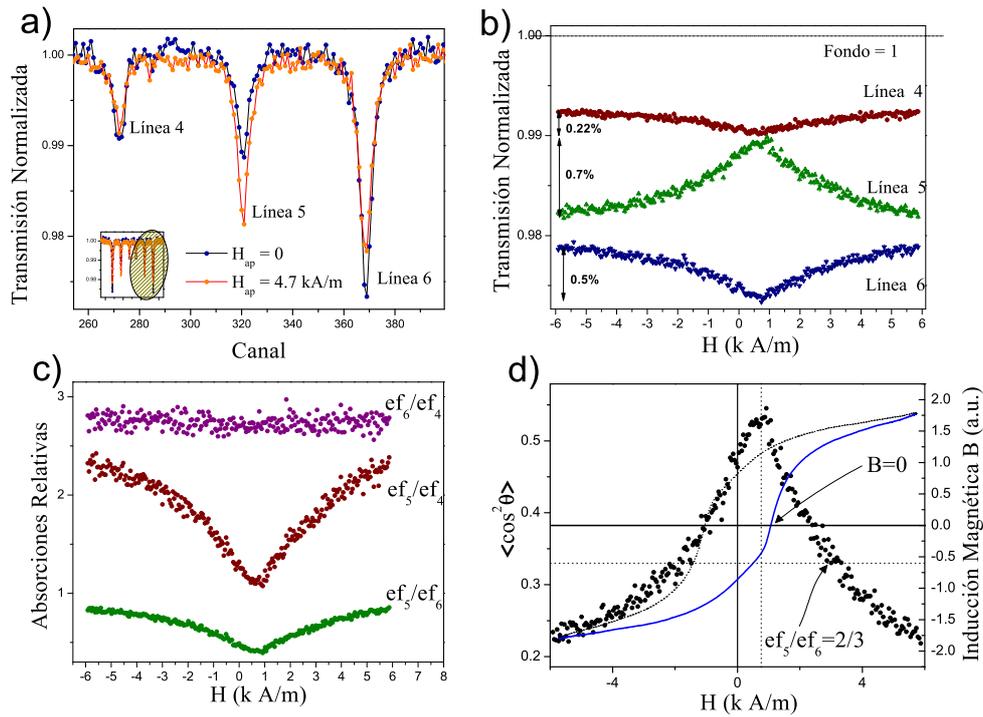


Fig. 6.7: a) Espectro Mössbauer del film delgado de α -Fe con y sin campo aplicado. b) BMM realizados sobre el film de α -Fe de espesor menor al micrón, los mismos se encuentran normalizados por fondo. c) Absorción relativas que pueden obtenerse de los BMM. d) Valor medio de $\cos^2 \theta$ (θ es el ángulo entre la dirección del gamma y la dirección del campo hiperfino) obtenido a partir de la relación de absorción entre las líneas 5 y 6. La curva azul corresponde a un ciclo de inducción tomado en condiciones similares a las de los barridos (ver nota al pie 19).

En la figura 6.7-d (puntos negros) se encuentran los datos procesados según la expresión (6.5) y un ciclo de inducción tomado sobre la misma muestra en condiciones similares¹⁹.

Al comparar ambas medidas magnéticas se desprenden algunas cualidades. El máximo de $\langle \cos^2 \theta \rangle$ es casi coincidente con el campo coercitivo donde $M=0$. En el proceso de llevar los momentos magnéticos desde $-\vec{H}$ a \vec{H} la máxima dispersión se alcanza justo antes de alcanzar el punto de magnetización nula ($H = H_c$). A partir de ahí la magnetización comienza a aumentar y los momentos se comienzan a inclinarse sobre el plano de la muestra disminuyendo su dispersión en z .

El hecho de que las medidas son complementarias queda de manifiesto al notar que entre ambas medidas es posible aseverar que la muestra nunca paso por un estado uniformemente distribuido. En efecto, una distribución uniforme de momentos magnéticos corresponde a $M = 0$ y un $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.33$. Claramente se observa en el resultado que la muestra pasa por el estado de magnetización nula antes de alcanzar el estado de $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0.33$ ²⁰.

La falta de saturación magnética y el hecho de carecer de una calibración para la inducción magnética impide avanzar en un análisis comparativo utilizando la expresión (6.3).

6.5.2. α -Fe 12 μ m campos bajos

En la figura 6.8 se muestran los BMM sobre la lámina de 12 μ m realizados mediante las bobinas de Helmholtz. No muestran el cambio de pendiente que se observa en el BMM sobre la quinta línea del NP, pero se observan algunas singularidades, que indican el hecho de que la AAD ya no es aplicable. Las variaciones relativas de las líneas no siguen las proporciones (6.4) validas en el límite de absorbente delgado. Además los mínimos de absorción en las líneas 4 y 6 ocurren a diferentes campos.

¹⁹ El ciclo de la figura se tomo integrando FEMs inducidas. Dos bobinas sensoras se utilizaron para tal experimento. Una chata y pequeña envolviendo la muestra (bobina primaria) en serie con una segunda más grande (secundaria) a un costado de las bobinas de Helmholtz donde el campo es menor. En ausencia de muestra, pero con la bobina primaria en posición, se ajusta orientación y posición de la secundaria de manera que la FEM neta inducida a sea nula. Al colocar la muestra solo se mide la FEM debido a la señal magnética, la propia del campo aplicado se anula con la señal en contrafase de la secundaria.

En un osciloscopio Digital, se almacenan 512 periodos repetitivos de la FEM vs tiempo. Luego integrando (numéricamente en un procesador) se obtiene el campo vs tiempo, y por lo tanto campo vs H. Al ser tomados los ciclos en el mismo dispositivo y muestra que los BMM la comparación es directa.

²⁰ En el límite de absorbente delgado este caso corresponde a una relación de líneas

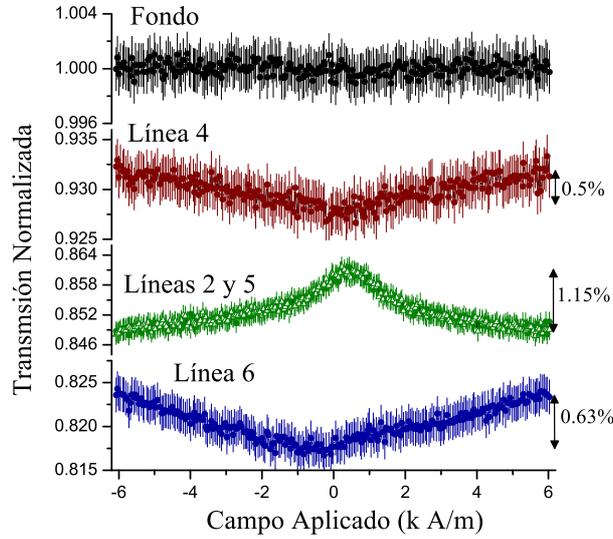


Fig. 6.8: BMM sobre láminas de α -Fe de 12μ de espesor.

Para una comparación equivalente entre los resultados del NP y los presentes es necesario aplicar campos más grandes. En efecto, sabemos de por sí que la respuesta del α -Fe ante un campo aplicado es más dura que la del NP (sistema diseñado para optimizar su respuesta magnética). Además de los mismos barridos puede deducirse que ante el mismo campo aplicado, la variación en el efecto (relativa al efecto $\frac{\Delta ef}{ef}$) es mucho más pequeña en este caso (3.5% en la línea 6) que en el del NP (21%) indicando esta dureza.

Antes de pasar a la sección siguiente señalamos dos aspectos de carácter experimental de los resultados presentados en la figura 6.8. El primero es el BMM realizado a velocidades donde no hay absorción resonante (fondo), aquí puede observarse la independencia de la transmisión por aplicación del campo. El segundo aspecto de relativa importancia es el BMM realizado sobre las línea 2 y 5 verificando que tienen la misma respuesta ante el campo aplicado.

6.5.3. α -Fe delgado y grueso ante campos grandes

El electroimán descrito en la sección 6.2.2 fue diseñado y fabricado para alcanzar campos de hasta 80kA/m buscando asegurar la saturación magnética del Fe. En la figura 6.9 se muestran los BMM obtenidos sobre la lámina delgada y la de 13μ m.

Conteniendo la tentación de ir directo a hablar sobre el resultado obser-

$$ef_5/ef_6 = \frac{2}{3}.$$

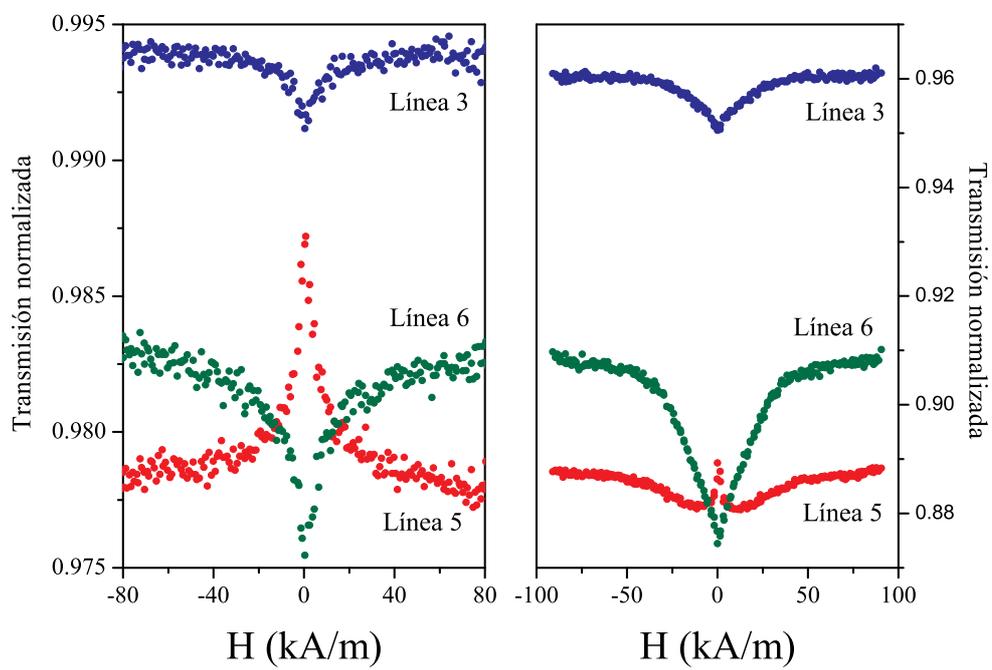


Fig. 6.9: a) BMM sobre las líneas 3, 5 y 6 del absorbente de α -Fe delgado ($< \mu\text{m}$) b) BMM sobre las mismas líneas pero sobre el absorbente grueso.

vado en la quinta línea del absorbente grueso, hagamos algunos comentarios generales sobre los BMM recién presentados. En este caso, a diferencia de los experimentos con las bobinas de Helmholtz, el campo aplicado alcanzó para conseguir una saturación magnética considerable.

En el barrido de la izquierda se observan comportamientos esperados según la dependencia angular de las probabilidades de absorción (6.1). Los barridos sobre el absorbente grueso, no satisfacen esas dependencias en particular se observa el mismo cambio de inflexión en la línea 5 que se observó en el correspondiente barrido sobre el $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ (fig. 6.6-b).

Con este par de experimentos queda probado que los efectos detectados son propios del espesor. Los mismos son observados en el NP debido al espesor de éste. Y que para estos ordenes de espesores estos efectos son de importancia considerable para la interpretación y análisis de los BMM.

6.6. Efectos debido a la polarización en absorbentes gruesos

Los efectos observados en la línea 5 pueden ser comprendidos teniendo en cuenta efectos de polarización de la radiación que se hacen presentes debido al espesor finito (no delgado) del absorbente²¹.

En el apéndice C se desarrollan las probabilidades de absorción teniendo en cuenta la polarización del fotón incidente. En esta sección haremos un análisis cualitativo de la situación. Para el caso particular de un sistema con una única interacción magnética sin perturbación cuadrupolar y un campo tal que las líneas no se superponen.

La radiación incidente en nuestro caso está no polarizada, esto significa que es igualmente probable encontrar el gamma con cualquiera de las polarizaciones posibles. Esta cualidad está garantizada por el estado paramagnético de los átomos emisores en la fuente, resultando en una emisión isótropa y no polarizada. Sin embargo el haz puede ir polarizándose a medida que penetra el absorbente.

Cuando el absorbente se encuentra uniformemente distribuido (\otimes), la relación en la probabilidad de transición de la seis líneas es 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3, La sección eficaz de absorción tiene que ser la misma que en el caso no desdoblado (σ_0) lo que impone que $\sum_{i=1}^6 q_i = 1$ donde q_i son las probabilidades de absorción relativas. Los q_i resultan

$$q_1 = q_6 = \frac{1}{4} \quad q_2 = q_5 = \frac{1}{6} \quad q_3 = q_4 = \frac{1}{12} \quad (6.7)$$

²¹ La orientación hacia el lado de la polarización fue sugerida por Göstar Klingelhöfer durante su breve estadía en La Plata vinculada a la 90^a reunión de la Asociación Física Argentina. En una visita al laboratorio se le mostraron los resultados del NP y comentó haber visto efectos muy interesantes cuando se consideraba la polarización.

Un fotón que incide con una energía coincidente con la de la línea i -ésima tiene una probabilidad $\sigma_0 n q_i$ de ser absorbido, por lo tanto el efecto espectral de esa línea es (sec. 4.4, ap. A.2),

$$\text{ef}_{i,\infty} = 1 - J_0\left(\frac{1}{2}q_i t_A\right) e^{-\frac{1}{2}q_i t_A} \quad (6.8)$$

donde J_0 es la función de Bessel modificada de orden 0 (ver sec.4.4).

Si el absorbente está magnetizado en la dirección ortogonal al gamma ($\theta = \frac{\pi}{2}$) [50], entonces la relación en las probabilidades de absorción nuclear resonante está dada por, 3 : 4 : 1 : 1 : 4 : 3. Pero resulta en este caso que la radiación es absorbida dependiendo de la polarización con la que incide. Las líneas 2 y 5 absorben gammas que inciden con un polarización lineal perpendicular (\perp) al campo hiperfino, mientras que las otras líneas absorben gammas con una polarización lineal paralela (\parallel) a la dirección del campo.

Para un absorbente delgado (o un único núcleo) que se encuentra en estado degenerado (una sola línea de absorción) la sección eficaz de absorción es σ_0 . Si imaginamos a este caso con el eje de cuantificación orientado perpendicular a la dirección del gamma²², la mitad de la radiación (\perp) puede ser absorbida a través de las transiciones 2 y 5, pero su sección eficaz tiene que seguir siendo σ_0 ya que los núcleos en el absorbente están en estado degenerados. Lo mismo ocurre para la otra mitad del haz. Entonces en este caso se debe cumplir que $q_2 + q_5 = 1$ y $q_1 + q_2 + q_3 + q_4 = 1$ ²³. Bajo estas condiciones los q_i resultan,

$$q_1 = q_6 = \frac{3}{8} \quad q_2 = q_5 = \frac{1}{2} \quad q_3 = q_4 = \frac{1}{8} \quad (6.9)$$

Nuevamente para un fotón gamma que incide con una energía coincidente con la de la i -ésima línea, la probabilidad de absorción por unidad de longitud está dada por $\sigma_0 n q_i$ y el efecto espectral por,

$$\text{ef}_{i,\theta=\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{2} \left(1 - J_0\left(\frac{1}{2}q_i t_A\right) e^{-\frac{1}{2}q_i t_A} \right) \quad (6.10)$$

El factor $\frac{1}{2}$ es de sumo interés para explicar el comportamiento observado en la línea 5. Indica que cada transición puede absorber resonantemente sólo la mitad de la radiación. Por lo tanto en el límite de absorbente muy grueso

²² El resultado en el estado degenerado es independiente de la dirección del eje de cuantificación (simetría esférica). Pero para darle un significado físico a la propuesta podemos pensarla como el límite de apagar lentamente un campo hiperfino que se encuentra orientado perpendicular a la dirección del gamma.

²³ Desarrollo obtenido de Nussbaum y Housley [50]

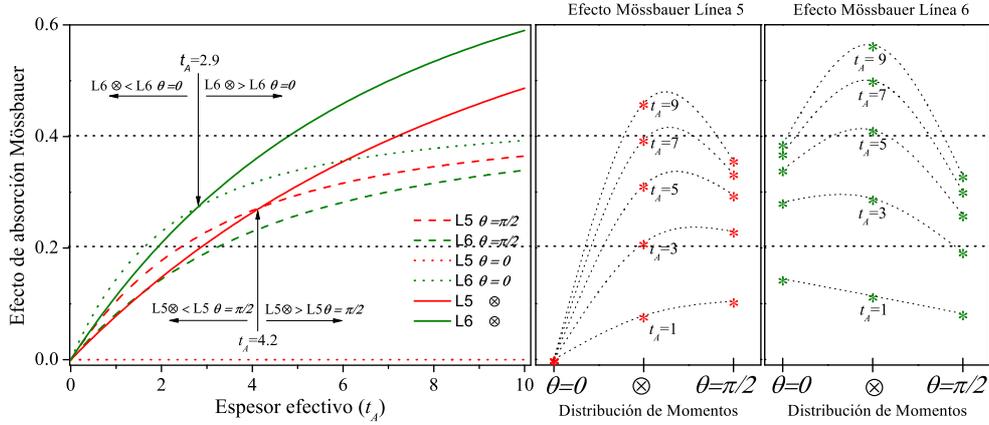


Fig. 6.10: a) Efectos Mössbauer para las líneas 5 y 6 para los tres casos particulares de distribución de momentos discutidos en el texto, distribución uniforme (\otimes), magnetización perpendicular a la dirección del gamma ($\theta = \pi/2$) y paralela a la misma ($\theta = 0$). b) y c) Efectos para las líneas 5 y 6 respectivamente en función de la distribución de momentos, en el orden $\theta = 0 \rightarrow \otimes \rightarrow \theta = \frac{\pi}{2}$.

($t_A \rightarrow \infty$) el efecto tiende a $1/2$ y no a la unidad como en el caso uniforme. En un caso toda la radiación es absorbida y en el otro sólo la mitad.

El resultado anterior es válido para una orientación cualquiera perpendicular al gamma, pero condicionado a que todos los momentos estén paralelos o antiparalelos.

Ahora si el absorbente está completamente polarizado en la dirección del gamma ($\theta = 0$) [29], las únicas líneas que absorben son la 1, 3, 4 y 6. La 2 y la 5 tienen probabilidad nula de ser absorbida con lo cual el absorbente es transparente a esas energías. La relación en las probabilidades de absorción es $3 : 0 : 1 : 1 : 0 : 3$, pero ahora las líneas 1 y 4 absorben gammas con polarización circular a izquierda mientras que las líneas 3 y 6 a derecha. Siguiendo el mismo razonamiento que para el caso anterior, las probabilidades relativas de absorción resultan,

$$q_1 = q_6 = \frac{3}{4} \quad q_2 = q_5 = 0 \quad q_3 = q_4 = \frac{1}{4} \quad (6.11)$$

El efecto espectral para cada línea resulta,

$$\text{ef}_{i,\theta=0} = \frac{1}{2} \left(1 - J_0\left(\frac{1}{2}q_i t_A\right) e^{-\frac{1}{2}q_i t_A} \right) \quad (6.12)$$

Este resultado anterior es válido tanto para momentos antiparalelos al gamma ($\theta = 0$), como paralelos al mismo ($\theta = \pi$) o una distribución cualquiera de esas dos configuraciones.

En la figura 6.10 se grafican las expresiones anteriores en función del espesor efectivo (t_A) y las tres configuraciones de momentos propuestas. Vamos a interpretar el experimento que nosotros realizamos a partir de la grafica. En nuestro caso aplicamos un campo perpendicular a la dirección del gamma hasta alcanzar un estado de saturación magnética considerable. Podemos asumir que salimos de una distribución de momentos cercana a la uniforme (\otimes), y que por aplicación del campo vamos deformando la distribución de momentos con continuidad hasta alcanzar una donde todos los momentos se encuentran paralelos entre si y perpendiculares al gamma ($\theta = \frac{\pi}{2}$).

En las figuras b) y c) se representa la misma información pero representada como en función de la distribución, asumiendo que la misma cambia desde $\theta = 0$ pasando por \otimes y llegando a $\theta = \frac{\pi}{2}$. Las regiones intermedias se interpolaron con polinomios de grado 2 y carecen de significado físico, pero su comportamiento sirve para entablar la discusión.

Se observa que para absorbentes delgados el proceso $0 \rightarrow \otimes \rightarrow \frac{\pi}{2}$ conlleva un aumento del efecto de la línea 5 y una disminución de la línea 6. Como se espera a partir de la distribución angular de las probabilidades de transición. Pero para absorbentes más gruesos los efectos de absorción en ambas líneas cambian ese comportamiento. Las diferencias respecto a lo esperado según las probabilidades de absorción aparecen en la línea 5 en la zona $\otimes \rightarrow \frac{\pi}{2}$, y en la línea 6 en la zona $0 \rightarrow \otimes$.

Estos dos efectos tienen el mismo origen, aparecen a medida que la distribución de momentos se aleja de la zona uniforme (donde absorbe por igual todas las polarizaciones) y se acerca a una distribución más definida donde la absorción es dependiente de la polarización incidente absorbiendo por lo tanto la mitad de la radiación.

El efecto observado en la quinta línea de la fase NC del $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y luego observado en la misma línea en el absorbente grueso de $\alpha\text{-Fe}$ está vinculado a estos procesos. Recordar que los espesores efectivos estimados para la fase NC del $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ y para el Fe grueso (pág. 89 y 92) son $5.5f_{\text{NC}}$ y $6.1f_{\text{A}}$ respectivamente. Se desprende de estos valores y la figura 6.10 que la línea 5 ya tiene un espesor suficientemente grande como para que su comportamiento este afectado por la polarización. Con la línea 6 debe pasar lo mismo pero en una zona que no hemos estudiado experimentalmente, recordar que el campo aplicado en nuestro caso es perpendicular al gamma. Si se hicieran BMM aplicando campos paralelos al gamma²⁴ se verían efectos de polarización en la línea 6.

²⁴ Para conseguir campos internos del mismo orden pero en la dirección perpendicular a las muestras (esto es, paralelo al gamma) necesitamos aplicar campos aproximadamente 20 veces más grande.

En la figura se dan los límites de espesor a partir de los cuales las líneas 5 y 6 se están fuertemente afectadas por los efectos de polarización y la AAD deja claramente de ser aplicable aún para hacer análisis cualitativos.

6.7. Análisis de los Barridos Considerando efectos de polarización

Como verificamos en las últimas secciones para poder comprender y analizar así como cuantificar los BMM es necesario contemplar el proceso de polarización a medida que el haz de gammas penetra el absorbente. Para eso se eligió seguir las propuestas hechas por Hirvonen [51, 52] para considerar la polarización basadas en el trabajo de Daniels [53]. En el apéndice C hacemos un tratamiento sobre las probabilidades de transición considerando la polarización de la radiación. Aquí aplicaremos los resultados obtenidos al análisis de absorbentes gruesos, encontrando una ampliación de la información obtenida de los BMM comparado con el caso del absorbente delgado donde la absorción no depende de la polarización. Al final de la sección analizamos los BMM obtenidos sobre el absorbente de 13μ de α -Fe.

6.7.1. Transmisión de radiación no polarizada

La polarización de la radiación conviene representarla a partir de una matriz de densidad de estados, de manera de poder contemplar estados mezcla. El espacio de polarizaciones es un espacio de dimensión 2, pero independientemente de la base elegida para éste la matriz densidad asociada a un haz incidente no polarizado esta dada por,

$$\rho = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix} \quad (6.13)$$

La matriz de absorción depende de la base en la cual se describe la polarización, pero dejaremos estas representaciones para más adelante²⁵. Por lo pronto cada una de las 6 posibles transiciones son descritas por una matriz hermítica de absorción, la cual escribimos de la siguiente manera,

$$\sigma_i = \begin{pmatrix} a + b & c - id \\ c + id & a - b \end{pmatrix} \quad (6.14)$$

donde a , b , c , y d son reales y dependen del ángulo entre la dirección del gamma y el espín nuclear (Apéndice C). La probabilidad de absorción en un núcleo está dada por la traza del producto de ambas matrices $Tr\{\rho\sigma_i\}$.

²⁵ En el apéndice C pueden encontrarse algunas representaciones.

En un absorbente delgado de espesor Δx con n núcleos por unidad de volumen la intensidad absorbida resulta $\alpha Tr\{\rho\sigma_i\}$, donde $\alpha = n\sigma_0\Delta x n f_A$. En la expresión anterior hemos asumido que todos los núcleos tienen la misma orientación respecto al gamma, es decir todos tienen la misma matriz de absorción, σ_i . De no ser así hay que pesar σ_i con la función de distribución de orientaciones correspondiente. En ambos casos (con o sin distribución) se obtienen los mismos resultados presentados al inicio de este capítulo 6.1.1. La probabilidad de transmisión es entonces $1 - \alpha Tr\{\rho\sigma_i\}$, mientras que el estado de polarización del haz transmitido ρ_t , está dado por la diferencia entre la densidad de estados incidente y absorbidos, $\rho_t = \rho(1 - \alpha\sigma_i)$.

Al igual que se planteó en el apéndice A.2, para el absorbente grueso puede dividirse al absorbente en N capas de espesor $\Delta x = \frac{L}{N}$. Sobre cada capa incide la radiación que salió de la capa anterior, por lo tanto la densidad de estados al atravesar el absorbente se puede escribir como,

$$\rho_{out} = \rho(1 - \alpha\sigma_i)(1 - \alpha\sigma_i)\cdots = \rho(1 - \alpha\sigma_i)^N$$

considerando el límite de N grandes y aplicando la traza, obtenemos la probabilidad de transmisión,

$$p = Tr\{\rho e^{-t_A\sigma_i}\} \quad (6.15)$$

donde t_A es el espesor efectivo.

Las matrices σ_i son por definición hermíticas, por lo tanto es posible encontrar un cambio de base que las diagonalice. Como ρ en nuestro caso tiene la misma expresión en cualquier base (por ser proporcional a la identidad²⁶) el cambio de base sólo afecta a σ_i , transformando la misma en una matriz diagonal formada por los autovalores de la misma. Utilizando la propiedad de exponenciación de matrices diagonales,

$$\exp(\text{diag}\{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n\}) = \text{diag}\{\exp(\tau_1), \exp(\tau_2), \dots, \exp(\tau_n)\} \quad (6.16)$$

la aplicación de las trazas es directa y se obtienen dos exponenciales para la probabilidad de transmisión²⁷,

$$p = \frac{1}{2}e^{-t_A(a+a')} + \frac{1}{2}e^{-t_A(a-a')} \quad (6.17)$$

donde $a' = \sqrt{b^2 + c^2 + d^2}$.

²⁶ Como mencionamos anteriormente, el haz no polarizado tiene la misma representación en cualquier base ortogonal.

²⁷ Los autovalores de la matriz (6.14) son $a + \sqrt{b^2 + c^2 + d^2}$ y $a - \sqrt{b^2 + c^2 + d^2}$.

línea	a	b	c	d	a'
1	$\frac{3}{16}(1 + u_x^2)$	$-\frac{3}{8}u_x$	$-\frac{3}{16}(u_z^2 - u_y^2)$	$\frac{3}{8}u_yu_z$	$\frac{3}{16}(1 + u_x^2)$
2	$\frac{1}{4}(1 - u_x^2)$	0	$\frac{1}{4}(u_z^2 - u_y^2)$	$-\frac{1}{2}u_yu_z$	$\frac{1}{4}(1 - u_x^2)$
3	$\frac{1}{16}(1 + u_x^2)$	$\frac{1}{8}u_x$	$-\frac{1}{16}(u_z^2 - u_y^2)$	$\frac{1}{8}u_yu_z$	$\frac{1}{16}(1 + u_x^2)$
4	$\frac{1}{16}(1 + u_x^2)$	$-\frac{1}{8}u_x$	$-\frac{1}{16}(u_z^2 - u_y^2)$	$\frac{1}{8}u_yu_z$	$\frac{1}{16}(1 + u_x^2)$
5	$\frac{1}{4}(1 - u_x^2)$	0	$\frac{1}{4}(u_z^2 - u_y^2)$	$-\frac{1}{2}u_yu_z$	$\frac{1}{4}(1 - u_x^2)$
6	$\frac{3}{16}(1 + u_x^2)$	$\frac{3}{8}u_x$	$-\frac{3}{16}(u_z^2 - u_y^2)$	$\frac{3}{8}u_yu_z$	$\frac{3}{16}(1 + u_x^2)$

Tab. 6.1: Coeficientes de las matrices de absorción para las líneas de absorción cuando el campo hiperfino se encuentra orientado en la dirección del vector unitario (u_x, u_y, u_z) en el sistema de coordenadas definido en la figura 6.11.

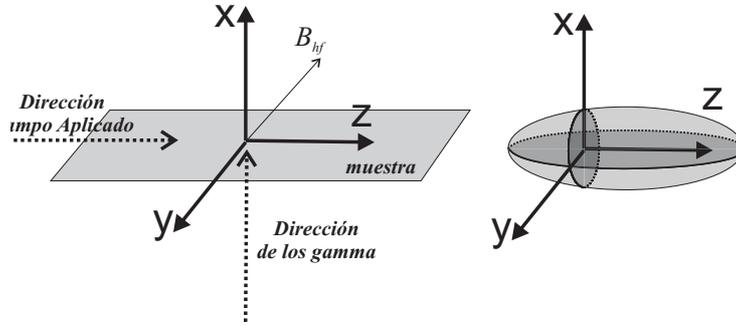


Fig. 6.11: Sistema de ejes cartesianos utilizado en las expresiones del texto. b) esquema de una distribución de momentos deformada por aplicación del campo.

En el apéndice C (o en los trabajos de Daniels y Hirvonen [53, 51]) se desarrollan las matrices de absorción para núcleos en una orientación dada. Se encuentran los coeficientes a , b , c y d de la matriz de absorción cuando los ejes de espín de los núcleos están orientados según el vector unitario (u_x, u_y, u_z) , en un sistema de ejes coordenados solidario a la muestra como el que se muestra en la figura 6.11. Estos coeficientes y el cálculo de a' se muestran en la tabla 6.1.

Observando a y a' se deduce que sólo sobrevive una de las exponenciales en (6.14). Esta conclusión solo es válida para muestras con una única orientación para todos los núcleos. En este caso la absorción además de ocurrir sólo para la mitad de la radiación, depende únicamente del cuadrado de la proyección de la dirección del gamma y en la dirección del espín nuclear, es decir u_x^2 , como era de esperar. En sistemas más generales, donde existen distribuciones de núcleos veremos que ambas conclusiones dejan de ser válidas.

En el caso de una distribución de momentos $\varrho(\theta, \phi)$ la situación es diferente. Volviendo sobre la idea de división en capas del absorbente, en cada

una de estas capas el fotón tiene una probabilidad de encontrar al núcleo en una dada orientación $(\theta, \phi) \equiv (u_x, u_y, u_z)$ definida por la función de distribución que corresponda. La absorción en la capa está asociada a una matriz de absorción media $\langle \sigma \rangle$ definida por,

$$\langle \sigma \rangle = \left\langle \begin{pmatrix} a+b & c+id \\ c-id & a-b \end{pmatrix} \right\rangle = \begin{pmatrix} \langle a \rangle + \langle b \rangle & \langle c \rangle + i\langle d \rangle \\ \langle c \rangle - i\langle d \rangle & \langle a \rangle - \langle b \rangle \end{pmatrix} \quad (6.18)$$

donde $\langle f \rangle$ significa $\int \rho(\theta, \phi) f(\theta, \phi) d\Omega$. Las matrices resultantes son hermiticas y vuelve a ser válido todo el desarrollo anterior remplazando a, b, c y d por $\langle a \rangle, \langle b \rangle, \langle c \rangle$ y $\langle d \rangle$.

En particular el término a' se reescribe en estos casos como

$$a' = \sqrt{\langle b \rangle^2 + \langle c \rangle^2 + \langle d \rangle^2}$$

Ahora a' no coincide necesariamente con el valor medio de la cuarta columna en la tabla 6.1. Por ejemplo para una distribución uniforme de direcciones, a' resulta nulo ya que $b = c = d = 0$. Mientras que el valor medio del a' expuesto en la tabla es diferente de 0. En estos casos ya no es valido afirmar que una de las dos exponenciales no contribuye. Además ahora reconocemos otras dependencias angulares (además de u_x^2) que contribuyen a la absorción, analizando la tabla 6.1 reconocemos cuatro cantidades independientes que definen al espectro,

$$\langle u_x^2 \rangle \quad \langle u_x \rangle \quad \langle u_z^2 \rangle - \langle u_y^2 \rangle \quad \langle u_z u_y \rangle \quad (6.19)$$

6.7.2. Forma espectral considerando los efectos de polarización

Para llegar al espectro Mössbauer tenemos que mencionar algunos aspectos que hemos omitido en la discusión. Cada σ_i va acompañada de su lorentziana de altura 1 centrada en la energía de absorción, $g_i(\varepsilon)$ ²⁸. La matriz de absorción queda definida por,

$$\sigma = \sum_{i=1}^6 g_i(\varepsilon) \sigma_i \quad (6.20)$$

El espectro puede representarse (utilizando el mismo formalismo propuesto en la sección 2.3.2) como,

$$\text{ef}(v) = 1 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Tr}\{\rho e^{-tA} \sum_{i=1}^6 g_i(\varepsilon) \sigma_i\}}{1 + \varepsilon^2} d\varepsilon \quad (6.21)$$

²⁸ $g_i(\varepsilon) = \frac{1}{1+(\varepsilon-\varepsilon_i)^2}$, con ε definido como en la sección 2.3.2.

Es interesante notar, que en el caso en que las matrices σ_i conmutan todas de a pares, es posible hallar una base común en la que se pueden escribir en su forma diagonal. Entonces, usando la propiedad mencionada en (6.16), se llega a la siguiente expresión:

$$\text{ef}(v) = 1 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} \left(\frac{1}{2} e^{-t_A \sum_{i=1}^6 g_i(\varepsilon)(a_i + a'_i)} + \frac{1}{2} e^{-t_A \sum_{i=1}^6 g_i(\varepsilon)(a_i - a'_i)} \right) d\varepsilon \quad (6.22)$$

En la sección siguiente, se comentarán casos de interés físico en los cuales las matrices σ_i conmutan.

Por otro lado, e independientemente de la conmutatividad de las matrices σ_i , si las lorentzianas de absorción no se solapan, en la zona de la i -ésima línea ε de cada línea se puede aproximar

$$e^{-\sum g_i(\varepsilon)\sigma_i} \simeq e^{-g_i(\varepsilon)\sigma_i}$$

y es posible tratar cada línea por separado. Como ya se mencionó es posible elegir la base de polarización adecuada de manera que la matriz σ_i sea diagonal. Teniendo en cuenta que la traza de una suma es la suma de las trazas y la expresión 6.17 el efecto espectral resulta,

$$\text{ef}_i(v) = 1 - \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{1 + \varepsilon^2} \left(\frac{1}{2} e^{-t_A g_i(\varepsilon)(a_i + a'_i)} + \frac{1}{2} e^{-t_A g_i(\varepsilon)(a_i - a'_i)} \right) d\varepsilon \quad (6.23)$$

En este caso vale aproximar la absorción máxima de cada línea mediante la solución analítica (sec.4.4). Entonces en cada línea se observa un efecto máximo ef_i dado por²⁹,

$$\text{ef}_i = 1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{t_A}{2}(a_i + a'_i)} J_0 \left(\frac{t_A}{2}(a_i + a'_i) \right) - \frac{1}{2} e^{-\frac{t_A}{2}(a_i - a'_i)} J_0 \left(\frac{t_A}{2}(a_i - a'_i) \right) \quad (6.24)$$

6.7.3. Simetrías en las distribuciones de momentos magnéticos

Encontramos entonces que la absorción de cada línea queda definida por dos parámetros por línea a_i y a'_i , los cuales dependen de 4 cantidades (6.25) vinculadas a las orientaciones medias de los espines nucleares en la muestra,

$$\langle u_x^2 \rangle \quad \langle u_x \rangle \quad \langle u_z^2 \rangle - \langle u_y^2 \rangle \quad \langle u_z u_y \rangle \quad (6.25)$$

Suponiendo que estas son todas las incógnitas se necesitan como mínimo³⁰ 4 ecuaciones para poder obtener estos valores. El efecto de cada línea es una

²⁹ Recordar, como se mencionó en la sección 4.4 que las funciones J_0 indican funciones de Bessel modificadas de orden 0.

³⁰ El carácter no lineal de las ecuación podría incrementar este número.

ecuación, pero solo 3 son independientes como se deduce de analizar los valores medios de los coeficientes a , b , c y d en la tabla. En un principio no es posible determinar todas estas cantidades de un solo espectro Mössbauer³¹.

Asumiendo algunas simetrías para la distribución de momentos en la muestra el problema se simplifica considerablemente. En la figura 6.11 se representa el sistema de ejes coordenados utilizado en esta discusión, explicitando la dirección del gamma y del campo aplicado (recordar que todo esto es por los barridos en campo). Es de esperar que la distribución de momentos sea simétrica respecto al plano de la muestra (yz), en este caso $\langle u_x \rangle = 0$. También se espera una simetría respecto al plano formado por la dirección del gamma y el campo aplicado (xz), resultando $\langle u_z u_y \rangle = 0$.

Quedan entonces sólo dos cantidades que definen a a y a' ,

$$\langle u_x^2 \rangle \quad \eta^2 = |\langle u_z^2 \rangle - \langle u_y^2 \rangle|$$

En la Tabla 6.2 se muestran los coeficientes a y a' para sistemas que satisfacen las simetrías mencionadas. La intensidad de absorción de cada línea puede calcularse a partir de las expresiones de la sección anterior utilizando estos coeficientes. El valor absoluto en $\eta^2 = |\langle u_z^2 \rangle - \langle u_y^2 \rangle|$ se ve reflejado en la imposibilidad de discernir entre $\langle u_z^2 \rangle$ y $\langle u_y^2 \rangle$. De ser posible conocer cual es mayor y cual menor entre estas dos cantidades, los tres valores pueden ser encontrados utilizando carácter unitario del vector,

$$\langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle = 1$$

Es interesante notar que bajo estas simetrías las matrices de absorción conmutan, y es válida la expresión (6.22) para la forma espectral.

6.7.4. Dependencia Angular de la distribución de momentos en la lámina de $13\mu\text{m}$ de $\alpha\text{-Fe}$ en función del campo magnético aplicado

El formalismo presentado en las secciones anteriores se aplicó al análisis de los BMM realizados sobre el $\alpha\text{-Fe}$ de $13\mu\text{m}$ (figura 6.9).

Los experimentos mencionados (sec-6.5.3) corresponden a tres BMM realizados sobre $\alpha\text{-Fe}$ de $13\mu\text{m}$ de espesor, sobre las líneas 3, 5 y 6. A cada campo aplicado h_j le corresponde una terna representativa del efecto medido en cada uno de los barridos $\{\text{ef}_{\text{med},4,j}, \text{ef}_{\text{med},5,j}, \text{ef}_{\text{med},6,j}\}$.

Teniendo en cuenta las expresiones (6.24) para el efecto, y la relación entre este último y el observado (2.26), obtenemos la siguiente expresión para el

³¹ Midiendo a diferentes ángulos de incidencia se aumenta el número de ecuaciones y la determinación sería posible.

línea	a	a'
1	$\frac{3}{16}(1 + \langle u_x^2 \rangle)$	$\frac{3}{16}\eta^2$
2	$\frac{1}{4}(1 - \langle u_x^2 \rangle)$	$\frac{1}{4}\eta^2$
3	$\frac{1}{16}(1 + \langle u_x^2 \rangle)$	$\frac{1}{16}\eta^2$
4	$\frac{1}{16}(1 + \langle u_x^2 \rangle)$	$\frac{1}{16}\eta^2$
5	$\frac{1}{4}(1 - \langle u_x^2 \rangle)$	$\frac{1}{4}\eta^2$
6	$\frac{3}{16}(1 + \langle u_x^2 \rangle)$	$\frac{1}{16}\eta^2$

Tab. 6.2: Coeficientes a y a' para determinar los autovalores de las matrices de absorción para el caso general de una muestra con orientaciones varias par los espines de los núcleos. η^2 se define como $|\langle u_z^2 \rangle - \langle u_y^2 \rangle|$.

efecto observado,

$$\text{ef}_{\text{obs},i}(\langle u_x^2 \rangle_j, \eta_j^2, t_A, \beta) = \beta \left[1 - \frac{1}{2} e^{-\frac{t_A}{2}(a_i(\langle u_x^2 \rangle_j) + a'_i(\eta_j^2))} J_0 \left(-\frac{t_A}{2}(a_i(\langle u_x^2 \rangle_j) + a'_i(\eta_j^2)) \right) - \frac{1}{2} e^{-\frac{t_A}{2}(a_i(\langle u_x^2 \rangle_j) - a'_i(\eta_j^2))} J_0 \left(-\frac{t_A}{2}(a_i(\langle u_x^2 \rangle_j) - a'_i(\eta_j^2)) \right) \right] \quad (6.26)$$

donde los índices j e i indican el campo aplicado y la línea respectivamente, $\beta = \frac{f_F}{1+R}$. a y a' se arman dependiendo de la línea a partir de la tabla 6.2.

Se decidió despejar de cada terna de ecuaciones $\text{ef}_{\text{med},i,j} = \text{ef}_{\text{obs},i}(h_j)$ los valores de $\langle u_x^2 \rangle_j$ y η_j^2 . El carácter estadístico del dato experimental, y el hecho de que tanto β como t_A son incógnitas se decidió optar por un método de minimización buscando el conjunto de valores

$$\langle u_x^2 \rangle_1, \langle u_x^2 \rangle_2, \dots, \langle u_x^2 \rangle_N, \eta_1^2, \eta_2^2, \dots, \eta_N^2, \beta, t_A$$

que minimizan la siguiente expresión,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^N [\text{ef}_{\text{med},i}(h_j) - \text{ef}_{\text{obs}}(\langle u_x^2 \rangle_j, \eta_j^2, t_A, R)]^2 \quad (6.27)$$

El cálculo anterior se realizó utilizando la rutina NMinimize del software Mathematica para buscar mínimos globales. En la figura 6.12 se compara el resultado de la minimización con los datos experimentales, mostrando un muy buen acuerdo entre ambos.

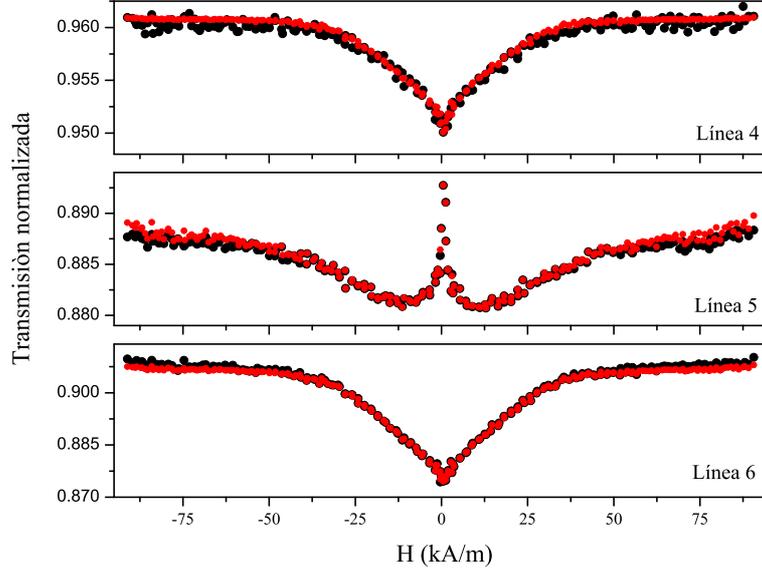


Fig. 6.12: Resultado del ajuste realizado sobre los BMM del α -Fe de 13μ utilizando la expresión (6.26)

Los valores encontrados para $t_A = 3.22$ y $\beta = 0.44$ son ambos razonables³².

En la figura 6.13 se muestran los valores de $\langle u_x^2 \rangle$ obtenidos en la minimización. Además se muestran los valores de $\langle u_y^2 \rangle$ y $\langle u_z^2 \rangle$. Estos valores fueron obtenidos de $\langle u_x^2 \rangle$ y $\eta^2 = |\langle u_z^2 \rangle - \langle u_y^2 \rangle|$ haciendo

$$\begin{aligned}\langle u_y^2 \rangle &= \frac{1 - \langle u_x^2 \rangle \mp \eta^2}{2} \\ \langle u_z^2 \rangle &= \frac{1 - \langle u_x^2 \rangle \pm \eta^2}{2}\end{aligned}$$

donde el primer signo se utiliza si $\langle u_z^2 \rangle > \langle u_y^2 \rangle$ y el otro en el caso contrario. En nuestro caso, para campos grandes (en la dirección z) es de esperar que $\langle u_z^2 \rangle > \langle u_y^2 \rangle$. El signo se eligió de manera de mantener una continuidad en el comportamiento. Recién a campos pequeños $\sim 1kA/m$ se tuvo que invertir el signo.

Los resultados son acorde a lo esperado, $\langle u_x^2 \rangle$ se reduce rápidamente a cero, más rápido que las otras dos cantidades. Indicando que por encima de $50kA/m$ los momentos se encuentran en el plano de la muestra ($\langle u_x^2 \rangle = 0$). $\langle u_z^2 \rangle$ tiende a 1 y $\langle u_y^2 \rangle$ a 0 reflejando el lento angostamiento de los momentos

³² El valor de beta, asumiendo un factor de Mössbauer-Lamb para la fuente de 0.78, resulta en un $R=0.77$. Mientras que del valor estimado de $t_A = 6.1f_A$ se encuentra un valor para el factor de Mössbauer-Lamb del Fe de 0.5. Un valor considerablemente bajo pero del orden del esperado 0.8.

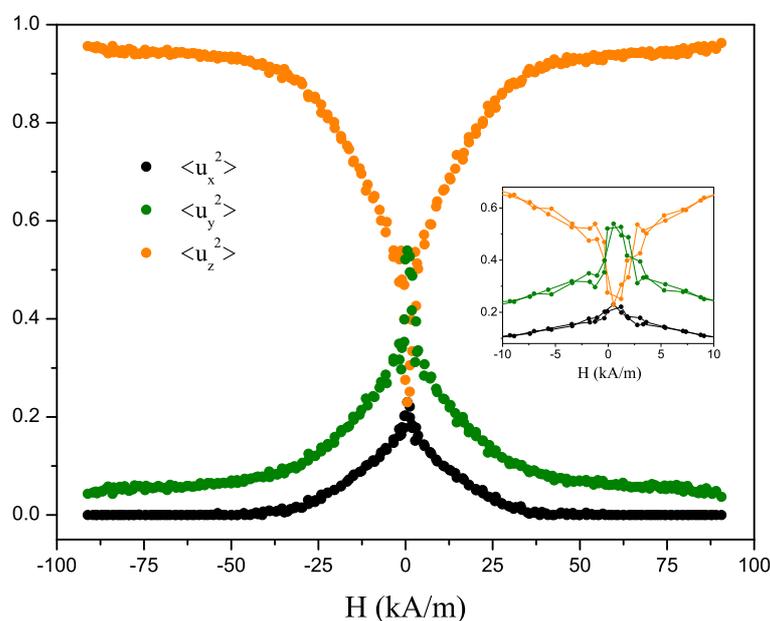


Fig. 6.13: Valores medios de $\langle u_x^2 \rangle$, $\langle u_y^2 \rangle$ y $\langle u_z^2 \rangle$ en función del campo aplicado. Los valores medios en y y en z se obtienen de $\langle u_x^2 \rangle$ y $\eta^2 = |\langle u_z^2 \rangle - \langle u_y^2 \rangle|$ como se indica en el texto. En el inset de la figura se muestra con más detalle la zona central.

en la dirección del eje z , a medida que se incrementa el campo aplicado. A campos bajos se encuentra una distribución de momentos con mayor peso sobre el plano de la muestra, y en particular en las direcciones $\pm y$.

6.8. Discusión sobre los Barridos Magnéticos Mössbauer

Encontramos que es posible realizar los barridos Magnéticos de efecto Mössbauer, utilizando casi el mismo equipo que el utilizado para la espectroscopía convencional. Se requiere solo la incorporación del modulo de velocidad constante.

En los experimentos realizados sobre el $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ se pudo resolver la respuesta magnética de dos fases diferentes, la del amorfo y la del nanocrystal (figura 6.6). El análisis de estos datos no fue realizado aún y queda como tarea a futuro³³. Sin embargo esos experimentos son una prueba fehaciente de la versatilidad de esta técnica para discriminar respuestas magnéticas de diferentes sitios o fases.

Se probó en el caso del absorbente de $\alpha\text{-Fe}$ delgado (6.5.1) que la técnica

³³ En el momento fue más importante la necesidad de comprender los efectos que estaban atrás de los patrones (en su momento extraños) observados en los barridos.

aún en el caso de una sola fase con un solo sitio estructural da información complementaria a la que se obtiene mediante los ciclos de histéresis.

Determinamos que generalmente para poder analizar los BMM es necesario tener en cuenta efectos de espesor y de polarización parcial de la radiación a medida que penetra la muestra. Encontramos que para espesores efectivos mayores a 2.9 la aproximación de absorbente delgado deja de ser aplicable aún para análisis cualitativos.

A expensas de un formalismo bastante más engorroso probamos que la polarización contribuye aumentando la cantidad de información que es posible obtener de un espectro Mössbauer, aún en el caso de radiación no polarizada. Dando cuenta no sólo de la proyección cuadrática media en la dirección del gamma sino de la distribución de las proyecciones cuadráticas medias en el plano ortogonal. Que bajo consideraciones de continuidad y en condiciones de altos campos es posible determinar las tres proyecciones medias $\langle u_x^2 \rangle$, $\langle u_y^2 \rangle$ y $\langle u_z^2 \rangle$ a lo largo de todo el barrido.

Se analizó con éxito la serie de barridos Magnéticos Mössbauer realizados sobre un la lámina de α -Fe de $13\mu\text{m}$. Pudiéndose despejar para cada valor de campo las proyecciones cuadráticas medias. A partir de las cuales pueden hacerse diferente tipo de interpretaciones. Por ejemplo, que la velocidad de saturación de las diferentes proyecciones es diferente. Pudiéndose verificar que a campos grandes³⁴ los momentos se encuentran completamente en el plano de la muestra y solo resta el movimiento de los mismos en la dirección del campo aplicado.

Podemos afirmar que los BTM contribuyen al análisis de la respuesta magnética, en forma complementaria a los ciclos de histéresis. Además gracias a que el efecto Mössbauer es una técnica sensible al orden de corto alcance es posible resolver independientemente la respuesta magnética de sitios o fases diferentes (siempre y cuando estén resueltas en el espectro Mössbauer).

A bajas frecuencias, donde la respuesta magnética es independiente de la frecuencia, los resultados obtenidos a partir de los BTM pueden ser reproducidos tomado una gran serie de espectros Mössbauer. Tarea utópica a nuestro entender. Sin embargo la metodología propuesta aquí es aplicable al estudio en frecuencias, en este caso la espectroscopía convencional ya no es aplicable, siendo por lo tanto esta una metodología independiente.

En ambos casos, sin embargo la técnica carece de sentido sin un espectro que indique donde elegir las velocidades adecuadas para llevar a cabo los barridos. Al igual que lo discutido para los Barridos térmicos Mössbauer, creemos que esta es una técnica que amplía el rango de aplicabilidad de la

³⁴ Por lo pronto por encima de 40kA/m . Pero este valor no esta corregido por el efecto desmagnetizante y no era la idea hacerlo aquí.

espectroscopía Mössbauer.

7. SEGUIMIENTO INTELIGENTE DE LÍNEA

En el subte dejó pasar dos trenes y se metió en otro justo cuando cerraban las puertas. Sabía que, cualquier cosa que hiciera, Pavarotti no iba a perderlo de vista, que lo tendría siempre encima.

Oswaldo Soriano, El ojo de la Patria

7.1. *Introducción*

Henos aquí con una aplicación natural del control de velocidad constante programable MVCP. Como ya se mencionó en la sección 3.3.2 este equipo puede ser dirigido externamente a través de una interfase RS232. Entre los parámetros posible de especificar, dos son de interés en este capítulo, la velocidad de movimiento y el tiempo de conteo.

Mediante un equipo con estas prestaciones los experimento presentados en el capítulo sobre barrido térmicos Mössbauer, se podrían realizar en un solo barrido. Mientras se incrementa lentamente la temperatura se le exige al equipo ir saltando de a una en las velocidades donde se desea realizar los barridos. Y cada un cierto número de pasos hacer una medida del fondo (velocidades grandes) para verificar el valor constante del mismo o en su defecto poder utilizarlo en una pos normalización.

Otra aplicación es la de un experimento donde la velocidad sigue cierta ley con el aumento de la temperatura. En el año 2004 colaboré en el estudio de la cinética de cristalización de cintas amorfas de $MM_{2.5}Fe_{79}B_{18.5}$ (MM: Mischmetal)[54]. Las mismas tienen una primer cristalización en α -Fe cerca de los 800K. Para verificar que así era diagramamos una tabla que indicaba la posición en velocidad de la sexta línea del $FeSn_2$ en función de la temperatura. Luego mientras aumentábamos lentamente la temperatura a 5 K/min, íbamos variando manualmente la velocidad de la fuente, utilizando el potenciómetro que amplifica la onda de referencia de velocidad, intentando seguir lo mejor posible la dependencia tabulada. En la figura 7.1 se muestra el resultado de este barrido, donde puede apreciarse a 800°C el comienzo de la primer cristalización.

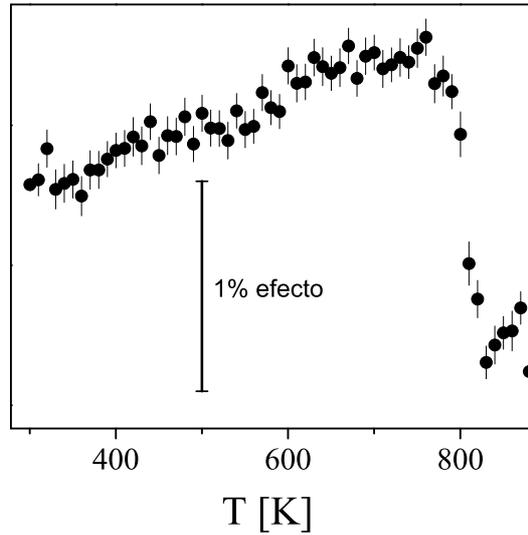


Fig. 7.1: Barrido térmico Mössbauer realizado sobre cintas de $MM_{2.5}Fe_{79}B_{18.5}$ (MM: Mischmetal) variando la velocidad de la fuente a medida que aumenta la temperatura, de manera que esta coincida con la posición de la sexta línea de absorción del α -Fe. El aumento abrupto de la absorción a 800K indica el comienzo de la primer cristalización.

Con estos dos ejemplos intentamos manifestar la importancia de un control programable. En este capítulo presentamos una aplicación de carácter programable que trata sobre el seguimiento inteligente de una línea de absorción.

7.2. Seguimiento de línea

El problema presentado aquí es el de medir en una zona de velocidades, la cual denotaremos por región de interés (RDI), en donde se encuentra una línea de absorción. Se desea que el sistema sea capaz de reposicionar la región de interés a medida que transcurre el tiempo.

Por lo tanto la PC sigue un conjunto de procesos en un ciclo cerrado como el indicado en la figura 7.2. Se comienza con una RDI dada, definida de manera que contenga a la línea espectral. La RDI esta definida por el conjunto de velocidades (canales) donde debe medir, así como el tiempo por canal que debe utilizar. Las regiones más sencillas son las uniformemente distribuidas. Pero una vez incursionado el tema comienzan a presentarse otras opciones, por ejemplo distribuciones lorentzianas. Para esta discusión supondremos una RDI con N canales uniformemente distribuidos en un rango de velocidades Δv dado.

El proceso siguiente después de guardar la medida consiste en estimar de

los datos medidos la posición de la línea, y todos los parámetros que fueran necesario, para el siguiente paso que es el de estimar donde va a estar la línea para relocalizar la RDI y volver a empezar. La estimación de la siguiente posición involucra otro inmenso abismo de posibilidades. Al tener todos los pasos anteriores guardados es posible utilizar la historia (derivada) para definir esa posición, o si se tiene algún tipo de información de la muestra estudiada es posible plasmarla en el algoritmo que estima la nueva posición. Tampoco es parte de este trabajo discutir cual es la mejor opción, y es la opinión de quien escribe, que la misma queda condicionada al las particularidades de cada experimento.

Al final, si la línea fue seguida con éxito (o no) se tiene un conjunto de medidas a diferentes velocidades e instantes, que representan la función espectral.

7.3. Prueba experimental

Se eligió el FeSn_2 para probar el funcionamiento del seguimiento de línea, nuevamente al igual que en la sección 5.2, por tratarse de un sistema con sólo un sitio estructural para el Fe sin perturbación cuadrupolar. También por tener una temperatura de orden baja.

Se decidió seguir la sexta línea espectral hasta alcanzar la temperatura de orden. El experimento que presento aquí se realizó poco antes de un cambio de fuente, la misma se encontraba con una muy baja actividad $\sim 2\text{mCi}$ detectándose del orden de 850c/s con el absorbente colocado. El efecto observado en la sexta línea del FeSn_2 era de un 2.6%. Estas condiciones de baja estadística obligaron a buscar una optimización del diseño de la RDI. Se encontró que bastaban dos puntos para seguir una línea, posicionados respecto al centro de la línea de absorción a 0.3 del ancho de línea. El experimento se realizó elevando la temperatura a 0.0035K/s .

La RDI se armó como se especifico recién, utilizando 20 segundos de medida por punto. De los dos puntos obtenidos se despejaba el centro de una lorentziana de ancho conocido (igual al de las líneas espectrales) y con un fondo fijo. Por lo tanto, dos parámetros libres. La RDI siguiente se centraba en el

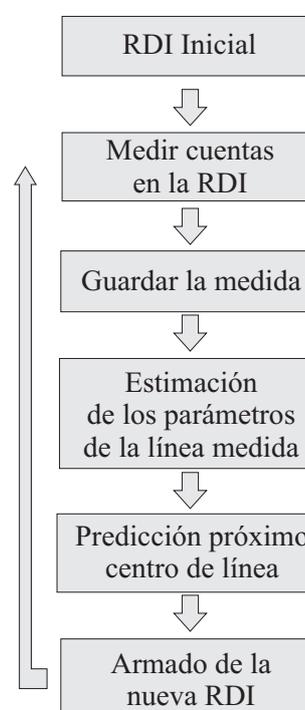


Fig. 7.2: Diagrama de Flujo del bucle cerrado en un experimento de seguimiento de línea.

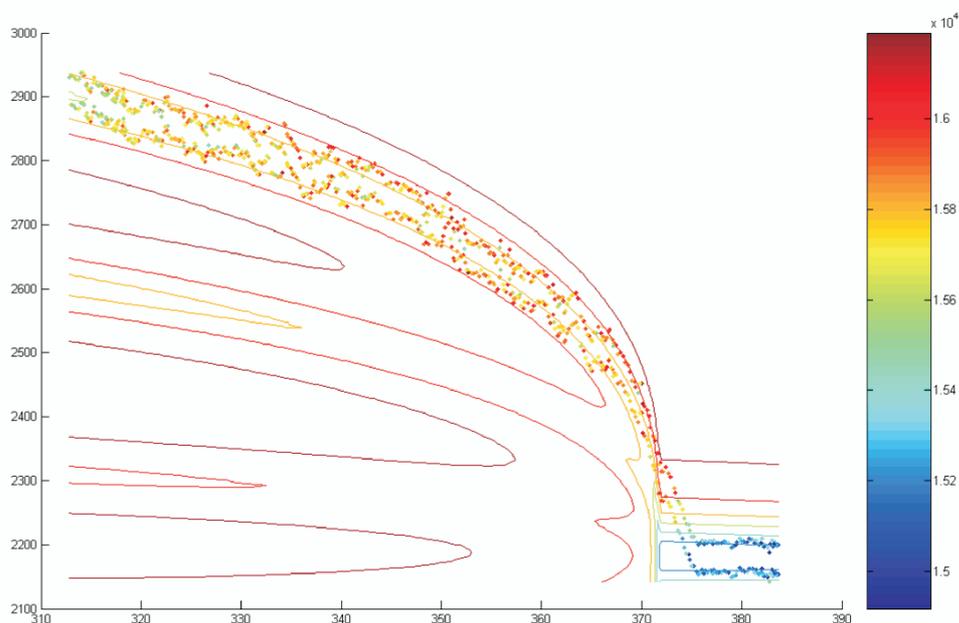


Fig. 7.3: Experimento siguiendo la sexta línea del FeSn_2 a medida que aumenta la temperatura. RDI de 2 puntos. Las curvas de nivel corresponden a un ajuste de la función de absorción realizado sobre el conjunto total de datos al finalizar el barrido en temperatura.

centro calculado.

En la figura 7.3 se muestra el resultado del seguimiento de línea con un RDI de dos puntos. El experimento fue exitoso, se observa un buen seguimiento hasta poco antes del colapso magnético de las seis líneas. En esa zona la velocidad de movimiento de la línea fue suficientemente grande como para que el algoritmo propuesto no pudiera seguir exactamente la línea, aunque siguió la pendiente hasta alcanzar el pico paramagnético.

A pesar de haberse perdido sobre el final, el muestreo fue igualmente realizado y a pesar de tener una baja estadística es posible ajustar una función espectral al conjunto total de datos. Las curvas de nivel muestran el resultado del ajuste, donde se utilizó una expresión empírica para la dependencia del campo hiperfino con la temperatura campo hiperfino (5.1).

El desarrollo de estas pruebas puede encontrarse en el trabajo mandado a publicar [55].

7.4. Conclusiones

Hemos implementado con éxito el seguimiento de una línea. Esta implementación permite ser utilizada en casos donde no se conozca el comportamiento de la muestra al aumentar la temperatura, y que los cambios sean demasiado rápidos como para un análisis por espectroscopía Mössbauer.

8. CONCLUSIONES

La fina seda se rompe;
la muerte que allí venía:
-Vamos, el enamorado,
que la hora ya está cumplida.

Romance, anónimo

En este trabajo, el que se intento plasmar en la hojas precedentes, hemos estudiado el rango de aplicaciones de la técnica vinculada a mantener la velocidad constante en un experimento de transmisión Mössbauer. Dos tipos de técnicas fueron las más desarrolladas: los barridos térmicos Mössbauer y los barridos Magnéticos Mössbauer. La primera ya conocida y utilizada en otras ocasiones para determinar temperaturas de orden, fue desarrollada aquí como una técnica para ampliar los rangos temporales de los experimentos Mössbauer en temperatura. La segunda es una técnica orientada al estudio de respuestas magnéticas utilizando la dependencia de las probabilidades de absorción con el ángulo que define el gamma y el espín nuclear. Esta otra metodología no hemos encontrado que haya sido utilizada con anterioridad. Hemos verificado que es posible extraer dependencias de los parámetros hiperfinos con la temperatura a partir de un conjunto de barridos térmicos Mössbauer. Extendiendo la función de absorción espectral al espacio de temperaturas mediante la aplicación de diferentes modelos para las dependencias de los parámetros que definen al espectro con la temperatura. Y utilizando una estrategia de ajuste múltiple para determinar los valores de estos parámetros (Capítulo 6).

Los estudios sobre cinéticas de cristalización no fueron muchos (sec-5.5) pero demostraron que amplian considerablemente la información obtenida mediante la espectroscopía convencional. En particular se estudió la cinética de cristalización de las cintas amorfas de $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{Nb}_6\text{Cu}_1\text{B}_9$ a una temperatura donde la velocidad de transformación es demasiado alta como para poder ser analizada mediante la espectroscopía convencional.

Se propuso como un experimento original la medida de la absorción Mössbauer en función de un campo aplicado, con el objeto de determinar de estas medidas la dependencia de la distribución en orientaciones de los momentos magnéticos con el campo aplicado. Denominamos a está técnica, barri-

dos magnéticos de efecto Mössbauer (BMM). En primera instancia se comprobó la factibilidad experimental de los BMM especificando los diferentes cuidados experimentales.

Tomando Ciclos de histéresis en la misma condiciones que los BMM se demostró que la información obtenida es en efecto complementaria a la de los ciclos B vs. H (sec-6.5.1). En los primeros experimentos realizados sobre el sistema nanocristalino $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_7\text{B}_3$ se determinaron respuestas magnéticas de dos fases diferentes mostrando aquí una de las características más importantes de esta técnica, la de poder resolver diferentes sitios o fases estructurales (sec- 6.4.3).

Se encontró y verificó la necesidad de considerar efectos debido a la polarización parcial de los gammas, que se hacen presentes en absorbentes no delgados (sec-6.5.3). Efectos que se aprecian considerablemente en los BMM, aún cuando la radiación incidente no esta polarizada. A pesar que tener en cuenta estos efectos incrementa la complejidad de las expresiones de análisis hemos encontrado que la cantidad de información que puede obtenerse se ve enriquecida (sec- 6.7.3). Como resultado final, fue posible obtener de BMM realizados sobre una lámina de α -Fe de $13\mu\text{m}$, la dependencia de las proyecciones cuadráticas medias de la distribución de momentos magnéticos con el campo magnético aplicado. Es interesante resaltar que se obtuvieron las tres proyecciones.

Finalmente, hemos verificado la factibilidad de realizar seguimientos inteligentes de líneas. Este aspecto resulta también importante cuando las transformaciones son demasiado rápidas, como para se estudiadas con la espectroscopia Mössbauer. En este caso es posible seguir la/s línea/s. Para tener una estimación de la dependencia de los parámetros hiperfinos por ejemplo con la temperatura antes de que la muestra cambie su estado.

Concluimos que los Barridos Mössbauer, ya sean térmicos, isotérmicos, magnéticos, a velocidades fijas o alternadas y prgramadas contribuyen ampliando considerablemente el espectro de posibilidades que permite la espectroscopía clásica. Dejando en claro que no se trata de una técnica independiente sino complementaria.

APÉNDICE

A. IDENTIDADES MATEMÁTICAS

A.1. Convolución de dos Lorentzianas

La convolución entre dos lorentzianas normalizadas por área, de anchos Γ_1 y Γ_2 respectivamente, resulta en una Lorentziana también normalizada pero de un ancho igual a $\Gamma_1 + \Gamma_2$.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_1}{2\pi} \frac{1}{(\frac{\Gamma_1}{2})^2 + \varepsilon^2} \frac{\Gamma_2}{2\pi} \frac{1}{(\frac{\Gamma_2}{2})^2 + (\varepsilon - \varepsilon_c)^2} d\varepsilon = \frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2\pi} \frac{1}{(\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2})^2 + \varepsilon_c^2} \quad (\text{A.1})$$

A.2. Probabilidad de transmisión en absorbentes gruesos

Si μ es la probabilidad por unidad de longitud de que el fotón sea absorbido, y el absorbente es suficientemente delgado, entonces $\mu\Delta x$ es la probabilidad de ser absorbido en un longitud Δx . La probabilidad de atravesar un absorbente de longitud L sin ser absorbido (probabilidad de transmisión), puede ser calculada dividiendo al absorbente en N secciones de longitud $\Delta x = \frac{L}{N}$,

$$p = \left(1 - \mu \frac{L}{N}\right)^N$$

tomando el limite de infinitas divisiones, la aproximación de absorbente delgado cada vez es más exacta, y la expresión se simplifica,

$$p = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \mu \frac{L}{N}\right)^N = e^{-\mu L}$$

A.3. Sobre las Voigtianas y los espectros Mössbauer

Se conoce como Voigtiana a la convolución de una Gaussiana con una Lorentziana.

$$V(d, p) = \frac{p}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{p^2 + (d+t)^2} dt = \frac{p}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{p^2 + (d-t)^2} dt \quad (\text{A.2})$$

En la espectroscopía Mössbauer las Voigtianas aparecen cuando se quieren modelar sistemas sujetos a distribuciones de parámetros hiperfinos (distribuciones Normales). Generalmente en sistemas donde la sonda queda en una variedad de entornos sutilmente diferentes que se traducen en parámetros hiperfinos similares.

En este trabajo se utilizó la siguiente expresión para ajustar (o simular) las líneas distribuidas de los espectros,

$$V(v; \alpha_0, \sigma; x_0, x_1, \Gamma, \beta) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\frac{(\alpha-\alpha_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{\Gamma^2}{4} \frac{d\alpha}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (v - x_0 - x_1(\alpha - \alpha_0) - \beta\alpha)^2} \quad (\text{A.3})$$

donde α es el parámetro distribuido, α_0 y σ son el valor más probable y la desviación estándar de la distribución Gaussiana. v es la velocidad o energía de la radiación incidente, x_0 es el corrimiento isomérico o centroide del subespectro más probable (es decir con $\alpha = \alpha_0$), Γ es el ancho natural de las lorentzianas, x_1 es la correlación entre los centroides de los subespectros y α . El término $\beta\alpha$ desplaza el centro de la voigtiana respecto al corrimiento isomérico (x_0) y modifica el factor de escala entre posición de la línea y el parámetro distribuido. De esta manera para el caso de una interacción magnética distribuida, las líneas interiores tienen una distribución menor que las exteriores.

La distribución Gaussiana se encuentra normalizada por área, acorde a una distribución de probabilidades. Mientras que la lorentziana se normaliza por altura, manteniendo la definición de sección eficaz de absorción resonante (sec-2.1.4).

En la figura A.1 se muestran algunas voigtianas calculadas con la expresión anterior con diferentes σ . En particular para $\sigma = 0$ la voigtiana resulta una Lorentziana de altura uno.

Mediante sumas de estas expresiones, eligiendo adecuadamente los parámetros es posible modelar distribuciones de subespectros. Por ejemplo un espectro de asociado a una distribución Gaussiana de campos hiperfinos,

$$P(B) = \frac{e^{-\frac{(B-B_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \quad (\text{A.4})$$

con correlaciones lineales entre la perturbación cuadrupolar y el corrimiento

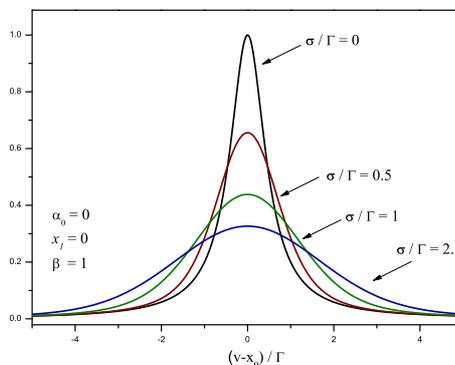


Fig. A.1: Voigtianas con diferentes relación σ/Γ .

isomérico con el campo hiperfino,

$$\delta = \delta_0 + \delta_1(B - B_0) \quad (\text{A.5})$$

$$D = D_0 + D_1(B - B_0) \quad (\text{A.6})$$

queda descrito por la siguiente función de absorción¹,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \sum_{i=1}^6 \frac{\Gamma^2}{4} \frac{P(B)dB}{\left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2 + (v - \delta_0 - (\delta_1 + D_1)(B - B_0) - \lambda_i D_0 - \beta_i B)^2} \quad (\text{A.7})$$

donde λ_i vale 1 para las líneas 1,3,4 y 6, y vale -1 para las líneas 2 y 5. Mientras que β_i , si el campo se expresa en mm/s vale, respectivamente para cada una de las líneas, -1, -0.579, -0.1581, 0.1581, 0.579 y 1.

A.3.1. Aproximación numérica de la Voigtiana

El carácter integral de las Voigtianas no facilita el análisis espectral, mucho menos si el espectro se va a estudiar teniendo en cuenta la integral de transmisión (capítulo 4). En este trabajo se utilizó una aproximación analítica para las Voigtianas (eq. A.3) propuesta por Puerta y Martín [56],

$$V(d, p) \simeq \sum_{j=1}^4 \frac{\gamma_j(p - \alpha_j) + \delta_j(d - \beta_j)}{(p - \alpha_j)^2 + (d - \beta_j)^2} \quad (\text{A.8})$$

cuyos parámetros se dan en la siguiente tabla:

j	α	β	γ	δ
1	-1.215	1.2359	-0.3085	0.0210
2	-1.3509	0.3786	0.5906	-1.1858
3	-1.215	-1.2359	-0.3085	-0.0210
4	-1.3509	-0.3786	0.5906	1.1858

¹ Ejemplo valido para sondas de ⁵⁷Fe.

B. ADQUISICIÓN Y ANÁLISIS ESPECTRAL O DE LOS BARRIDOS

B.1. Sobre los tiempos requeridos

El tiempo necesario para tomar un espectro o un barrido esta definido por la tasa de conteo (cuentas por segundo) y el efecto que se desea observar. Por lo general se detiene la adquisición cuando la dispersión en el conteo permite distinguir la absorción del fondo.

$$\frac{1}{\sqrt{N}} < \alpha ef$$

donde $\frac{1}{\sqrt{N}}$ es la dispersión relativa en el contaje, α es un factor que relaciona la dispersión relativa y el efecto medido, ef .

Considerando una tasa de conteo r , el tiempo necesario para cumplir la condición anterior resulta,

$$t > \frac{1}{(\alpha ef)^2 r} \quad (\text{B.1})$$

Una lámina de α -Fe de $12\mu\text{m}$ de espesor suele tener un efecto espectral entre 0.12 y 0.18¹. Asumiendo un efecto de 0.12, una tasa de 10000c/s y un factor α de 0.01, encontramos que se necesita adquirir durante 70 segundos para asegurar la estadística requerida. Si se va a tomar un espectro de 256 canales con esa estadística por canal son necesarias aproximadamente 5 horas de medida.

El tiempo por punto del Barrido Térmico o Magnético esta dado por la misma formula (B.2), incrementado por la eficiencia temporal del equipo (η , onda Gate).

$$t > \frac{\eta}{(\alpha ef)^2 r} \quad (\text{B.2})$$

¹ Depende entre otras cosas de la relación radiación de fondo a la radiación Mössbauer, $R = \frac{I_1}{I_0}$

B.2. Análisis de datos

La mayoría ($\sim 95\%$) de los ajustes se realizaron utilizando el paquete interactivo de ajuste no lineal *mfit-4.2*[57], el cual corre bajo el entorno Matlab. Éste, al igual que la mayoría utiliza el método de Levenberg-Marquardt para el proceso, pero provee al usuario la posibilidad de definir una función de ajuste utilizando el código matlab. Esta particularidad hace del paquete una herramienta interesante para iniciarse en análisis no convencionales.

Caben mencionar algunas de las aplicaciones no convencionales a las cuales se accedió utilizando esta herramienta.

- Implementación de la integral de transmisión Mössbauer. Integrales numéricas en la función de ajuste (cap-5,4).
- Distribución de interacciones cuadrupolares en amorfos magnéticos.(sec-5.3.2)[37, sec-4.2]
- Función de ajuste dependiente de la resolución de ecuaciones diferenciales. [37, cap-5]
- Ajustes múltiples (sec-siguiente)

B.2.1. Ajustes Múltiples

Un ajuste a múltiples de un conjunto de datos (x_i, w_i, y_i) , donde y es el dato dependiente y x y w son los dependientes, se realiza minimizando [58, Multidimensional fits cap.15],

$$\chi^2 = \sum_{i,j} \left(\frac{y_{i,j} - f(x_i, w_j; p)}{\sigma_{i,j}} \right)^2 \quad (\text{B.3})$$

que es una ampliación de la expresión bien conocida para el χ^2 al caso de dos dimensiones.

No todas las rutinas y programas de ajuste tienen implementada la posibilidad de extender la dimensión de los datos a ajustar. La versión de *mfit* utilizada aquí es uno de estos casos.

Cuando se trata de ajustar en forma múltiple varias tandas de datos de la forma $(x_i, y_i)_j$, estando cada una de las tandas caracterizada por un valor diferente de la variable restante w_j , es posible a partir de un reordenamiento de los datos y una modificación de la función de ajuste, implementar este tipo de ajuste en programas orientados a ajustes bidimensionales. Explicaremos la metodología utilizada con un ejemplo, supongamos que queremos ajustar una función $y = f(v, T)$ a dos conjuntos de datos obtenidos en $v = v_1$ y

$v = v_2$ respectivamente. Ambos experimentos se realizaron variando T entre T_0 y T_1 . Entonces se adhiere a las variables T del segundo conjunto de datos una cantidad $T_M > T_1$. Ahora los datos puestos uno detrás de otro forman un arreglo (x, y) . Luego la función de ajuste debe modificarse,

$$f(T) = \begin{cases} f(v_1, T) & \text{si } T < T_M \\ f(v_2, T - T_M) & \text{si } T > T_M \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

C. PROBABILIDADES DE TRANSICIÓN

La transición de 14.4keV entre el estado fundamental $I = \frac{1}{2}$ y excitado $I = \frac{3}{2}$ del ^{57}Fe es casi exclusivamente tipo dipolar magnética, M1. Por lo que la emisión o absorción gamma esta vinculada a interacción entre el dipolo magnético nuclear y el potencial vector electromagnético.

Para este tipo de interacción hay solo seis transiciones posibles entre el estado fundamental y el excitado, y son las que cumplen $\Delta M = \pm 1, 0$. Las probabilidades de transición están dadas por el elemento de matriz[59, pag. 170],

$$\langle n_f, 3/2, M_f | V | n_i, 1/2, M_i \rangle = \left(\begin{array}{ccc} \frac{3}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ M_f & m & -M_i \end{array} \right)^2 |\langle n_f 3/2 | Q_1 | n_i 1/2 \rangle|^2 \quad (\text{C.1})$$

La distribución angular de la probabilidad de transición sin tener en cuenta la polarización de la radiación, es decir para absorbentes delgados y radiación incidente no polarizada puede encontrarse en la mayoría de los libros Mössbauer [12, 17],

$$\begin{aligned} p_1(\theta) = p_6(\theta) &= \frac{3}{16}(1 + \cos^2 \theta) \\ p_2(\theta) = p_5(\theta) &= \frac{1}{4} \sin^2 \theta \\ p_3(\theta) = p_4(\theta) &= \frac{1}{16}(1 + \cos^2 \theta) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

donde θ es el ángulo entre la dirección del gamma y el eje de cuantificación.

Sin embargo, cuando los absorbentes son gruesos, es necesario tener en cuenta la polarización de la radiación incidente, para poder explicar correctamente la absorción de la misma ya que la radiación va cambiando su estado de polarización al propagarse dentro del medio. Por lo tanto, en la sección siguiente nos dedicaremos a describir la absorción por absorbentes gruesos, teniendo en cuenta el estado de polarización de la radiación incidente.

C.1. Probabilidad de transición en un sistema solidario con el núcleo.

Seguiremos en lo que sigue los pasos y notación propuesto en los libros de Beretstetskii-Lifshitz [59, Cap. 5] y Landau-Lifshitz (notación en general) [60]. Así como los trabajos de Daniels [53] y Hirvonen [51, 52].

Conviene describir la polarización en la base de polarización circular. Estos estados son autoestados del momento angular de spin, y están vinculados a la helicidad¹ (λ) del fotón.

$$\tilde{e}^+ = -\frac{i}{\sqrt{2}} (\tilde{e}^\xi + i\tilde{e}^\eta) \quad (\text{C.3})$$

$$\tilde{e}^- = \frac{i}{\sqrt{2}} (\tilde{e}^\xi - i\tilde{e}^\eta) \quad (\text{C.4})$$

donde e^ξ y e^η son dos versores en direcciones ortogonales a la dirección de impulso lineal del fotón. Definidos de manera que e^ξ queda en el plano que contiene a al campo hiperfino (o eje de cuantificación) y a la dirección del fotón incidente. Mientras que e^η esté en la dirección ortogonal, y ambos cumplen con que $e^\xi \times e^\eta = \tilde{n}$, siendo \tilde{n} la dirección del fotón.

La amplitud de probabilidad de que ocurra la transición $|1/2 M_f\rangle$ al $|3/2 M_e\rangle$ por absorción de un fotón que incide en la dirección \tilde{n} (que define un ángulo θ con el eje de cuantificación) y con una polarización λ (+1 o -1) está dada por el elemento de matriz²,

$$\langle M_e | V | M_f; \tilde{n}\lambda \rangle \propto (-1)^{\frac{1}{2}-M_f+m} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & 1 & \frac{3}{2} \\ -M_f & -m & M_e \end{pmatrix} D_{-\lambda m}^1(\tilde{n})\lambda \quad (\text{C.5})$$

donde V es el operador interacción entre el campo electromagnético y la distribución de carga y corriente nuclear, el arreglo de 6 elementos son los símbolos 3j de Wigner [17], y $D_{\lambda m}^j(\tilde{n})$ es una matriz de rotación relacionada con las de rotación finita alrededor de los ángulos de Euler, definida exactamente como se indica en [59, pág.63], la misma depende de \tilde{n} el versor en la dirección de incidencia del gamma.

En la tabla C.1 se las amplitudes de las probabilidades de transición recién mencionadas. El factor de proporcionalidad se eligió de manera que $\sum_{\lambda, M_e, M_f} |\langle M_e | V | M_f; \tilde{n}\lambda \rangle|^2 = 2$, de esta manera la sección eficaz queda bien determinada.

¹ Un fotón con espín en la dirección del movimiento tiene helicidad positiva ($\lambda = 1$), mientras que con el espín en contra del movimiento helicidad negativa ($\lambda = -1$)

² A esta expresión llegamos a partir de la probabilidad de emisión según Beretstetskii y Lifshitz [59, pág. 174] agregando un λ para tener en cuenta que la interacción es magnética y no eléctrica y cambiando \tilde{n} por $-\tilde{n}$ para tener en cuenta la absorción.

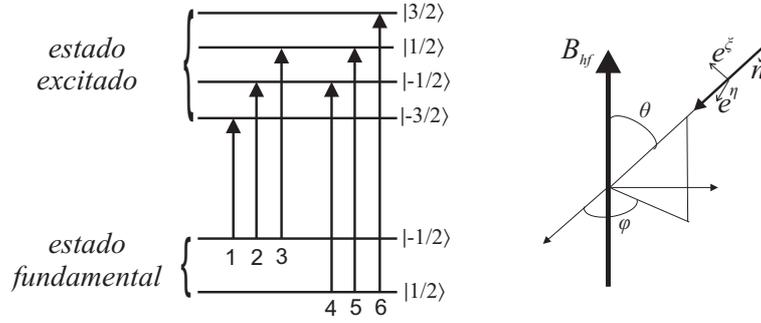


Fig. C.1: a) Transiciones permitidas según la regla de selección y nomenclatura para las transiciones, 1 la de menor energía (cuando está desdoblado) y 6 la de mayor energía. b) Definición del ángulo θ utilizado en el texto.

línea	$\langle M_e V M_f; \tilde{n}\lambda = 1 \rangle$	$\langle M_e V M_f; \tilde{n}\lambda = -1 \rangle$
1	$-\frac{1}{4}\sqrt{3}e^{-i\varphi}(\cos(\theta) + 1)$	$\frac{1}{4}\sqrt{3}e^{-i\varphi}(1 - \cos(\theta))$
2	$\frac{\sin(\theta)}{2}$	$\frac{\sin(\theta)}{2}$
3	$-\frac{1}{4}e^{i\varphi}(1 - \cos(\theta))$	$\frac{1}{4}e^{i\varphi}(\cos(\theta) + 1)$
4	$-\frac{1}{4}e^{-i\varphi}(\cos(\theta) + 1)$	$\frac{1}{4}e^{-i\varphi}(1 - \cos(\theta))$
5	$\frac{\sin(\theta)}{2}$	$\frac{\sin(\theta)}{2}$
6	$-\frac{1}{4}\sqrt{3}e^{i\varphi}(1 - \cos(\theta))$	$\frac{1}{4}\sqrt{3}e^{i\varphi}(\cos(\theta) + 1)$

Tab. C.1: Amplitud de probabilidad $\langle M_e | V | M_f; \tilde{n}\lambda \rangle$ (C.5) para las 6 transición permitidas.

línea	$p_{\lambda=1}$	$p_{\lambda=-1}$	$\frac{1}{2}(p_{\lambda=1} + p_{\lambda=-1})$
1	$\frac{3}{16}(\cos(\theta) + 1)^2$	$\frac{3}{16}(1 - \cos(\theta))^2$	$\frac{3}{16}(1 + \cos(\theta)^2)$
2	$\frac{\sin^2(\theta)}{4}$	$\frac{\sin^2(\theta)}{4}$	$\frac{\sin^2(\theta)}{4}$
3	$\frac{1}{16}(1 - \cos(\theta))^2$	$\frac{1}{16}(\cos(\theta) + 1)^2$	$\frac{1}{16}(1 + \cos(\theta)^2)$
4	$\frac{1}{16}(\cos(\theta) + 1)^2$	$\frac{1}{16}(1 - \cos(\theta))^2$	$\frac{1}{16}(1 + \cos(\theta)^2)$
5	$\frac{\sin^2(\theta)}{4}$	$\frac{\sin^2(\theta)}{4}$	$\frac{\sin^2(\theta)}{4}$
6	$\frac{3}{16}(1 - \cos(\theta))^2$	$\frac{3}{16}(\cos(\theta) + 1)^2$	$\frac{3}{16}(1 + \cos(\theta)^2)$

Tab. C.2: Expresión par las probabilidades de absorción por las diferentes transiciones posibles. $p_{\lambda=1}$ y $p_{\lambda=-1}$ probabilidad de absorber el fotón si incide con helicidad positiva o negativa respectivamente. La tercer columna corresponde a la probabilidad de absorción cuando el haz incidente está no polarizado.

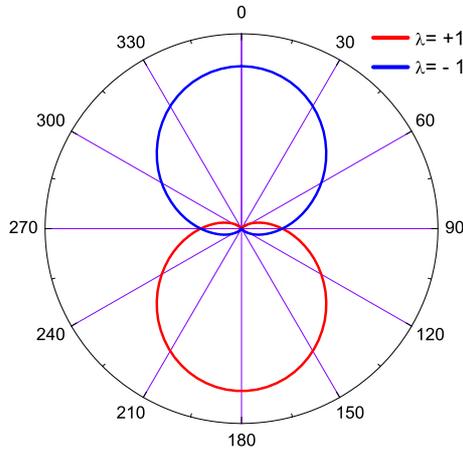


Fig. C.2: Distribución de la probabilidad de absorción de fotones de helicidad positiva (roja) y negativa (azul) a través de la transición $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{3}{2}$ (línea 6).

La probabilidad de transición correspondiente (p_{λ}) está dada por el cuadrado del modulo de la amplitud de probabilidad, en la tabla C.2 se dan las diferentes probabilidades según la dirección de incidencia y la polarización del gamma. La última columna corresponde a incidencia de gammas no polarizados donde se observa se reduce a las formulas ya mencionadas (C.2). Las distribuciones $p_{\lambda=1}$ y $p_{\lambda=-1}$ de la tabla están normalizadas de manera que cada una cumpla: $\sum_{i=1}^6 p_{\lambda,i} = 1$.

En la figura C.2 se representan estas probabilidades de absorción para el caso de la línea 6. La misma dice que un fotón que incide desde *arriba* ($\theta = 0$) sólo puede ser absorbido si su helicidad es negativa. Esto mismo puede deducirse a partir de la conservación del momento angular. En efecto para que se conserve esta cantidad el fotón tiene que contribuir (independientemente

de la dirección de incidencia) con una proyección del momento sobre el eje z igual a la unidad, $m = M_e - M_f = 1$. Por lo tanto, de aquellos fotones que inciden desde la dirección $\theta = 0$ sólo aquellos fotones que tienen un $m = 1$ pueden ser absorbidos. Recordando la definición de helicidad, estos son justamente los de helicidad negativa, por tener la proyección del espín en la dirección contraria a la de movimiento. De la misma manera puede deducirse que incidiendo desde *abajo*, sólo fotones con helicidad positiva pueden ser absorbidos.

Por lo general el haz incidente no está polarizado, es decir es igualmente probable encontrar un fotón con helicidad positiva que negativa. En principio, haciendo uso de la tercer columna de la tabla C.2 se tiene en cuenta este caso, pero para absorbentes gruesos, cuando estos presentan una distribución de momentos magnéticos, el haz se va polarizando y la tercer columna deja de ser aplicable. Conviene para poder tener en cuenta el proceso de polarización del haz, a medida que penetra en el absorbente, describir la radiación electromagnética en términos de la matriz densidad, óptima para el caso de mezclas estadísticas de estados, como lo es, en particular, la radiación no polarizada.

La matriz densidad del haz incidente en el espacio de estados de espín (helicidad) se escribe,

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix} \quad (\text{C.6})$$

donde ρ es la matriz densidad de estados en la base $\{|\lambda = 1\rangle, |\lambda = -1\rangle\}$. En esta formulación la probabilidad de transición puede escribirse según,

$$p = \text{Tr}\{\rho\sigma\} \quad (\text{C.7})$$

siendo σ es la matriz de absorción y la cual se construye a partir de las amplitudes de probabilidades según,

$$\sigma = \begin{pmatrix} \langle M_e|V|M_f; \check{n}, 1\rangle\langle M_e|V|M_f; \check{n}, 1\rangle^* & \langle M_e|V|M_f; \check{n}, 1\rangle\langle M_e|V|M_f; \check{n}, -1\rangle^* \\ \langle M_e|V|M_f; \check{n}, -1\rangle\langle M_e|V|M_f; \check{n}, 1\rangle^* & \langle M_e|V|M_f; \check{n}, -1\rangle\langle M_e|V|M_f; \check{n}, -1\rangle^* \end{pmatrix} \quad (\text{C.8})$$

Para las tres transiciones las matrices de absorción resultan,

$$\begin{aligned} \sigma_1 = 3\sigma_4 &= \begin{pmatrix} \frac{3}{16}(\cos(\theta) + 1)^2 & -\frac{3}{16}\sin^2(\theta) \\ -\frac{3}{16}\sin^2(\theta) & \frac{3}{16}(1 - \cos(\theta))^2 \end{pmatrix} \\ \sigma_1 = \sigma_2 &= \begin{pmatrix} \frac{\sin^2(\theta)}{4} & \frac{\sin^2(\theta)}{4} \\ \frac{\sin^2(\theta)}{4} & \frac{\sin^2(\theta)}{4} \end{pmatrix} \\ \sigma_6 = 3\sigma_3 &= \begin{pmatrix} \frac{3}{16}(1 - \cos(\theta))^2 & -\frac{1}{16}\sin^2(\theta) \\ -\frac{1}{16}\sin^2(\theta) & \frac{1}{16}(\cos(\theta) + 1)^2 \end{pmatrix} \end{aligned}$$

En el trabajo de Hirvonen [51] se encuentran los elementos de matriz para las seis transiciones, para el caso general en orientaciones del gamma y el eje del espín. Expresados respecto a un sistema de coordenadas fijo de laboratorio. Hemos corroborado que eligiendo las orientaciones del gamma y el espín de manera que coincidan con el esquema de la figura C.1 se obtienen las mismas matrices recién expresadas.

Sin embargo para analizar los experimentos conviene escribir las matrices en ese sistema, el de laboratorio. Para transformar las matrices anteriores al de laboratorio, hay que aplicar sucesivos cambios de base, llevando la polarización desde una representación de helicidades, armada a partir de una base de vectores reales ortogonales $\{\check{e}^{\xi}, \check{e}^{\eta}\}$ asociada al plano *gamma-eje de cuantificación*, a otra representación (si se quiere también de helicidades) vinculada a un sistema de ejes coordenados asociado a la muestra.

En la tabla 6.1 (en el capítulo sobre BMM) se presentan las matrices encontradas por Hirvonen en un sistema donde la muestra se encuentra sobre el plano yz , y el gama incide paralelo al eje x y la polarización está dada en la base de helicidades definidas a partir de los versores \check{i} y \check{k} en forma similar a la presentada en las expresiones (C.1).

D. TRABAJOS DONDE SE UTILIZAN BARRIDOS TÉRMICOS MÖSSBAUER

La tabla continuación tiene una serie de trabajos donde se utiliza los Barridos térmicos Mössbauer. El trabajo de recopilación se hizo principalmente utilizando palabras claves en los diferentes motores de búsqueda que ofrecen las revistas. Luego retrocediendo en el tiempo a partir de las referencias mencionadas en los trabajos encontrados. El análisis se hizo hasta el 2002.

	Autor	Referencia	año	velocidad	Nom.	citas
1	R. S. Preston, et.al.	Phys Rev. 128 , 2207	1962	$v \neq 0$	-	-
2	U. Gonser, et.al.	J. Appl. Phys. 34 , 2373	1963	$v = 0$	-	-
3	D. G. Howard, et.al.	Phys. Rev. Lett. 15 , 628	1965	n.e.	MTS	Pres62
4	B. D. Dunlap	Ph.D. thesis, Univ. of Wash.	1966	s.a.	s.a.	s.a.
5	B. D. Dunlap, et.al.	Phys. Rev. 155 , 460	1967	$v = 0$	MTS	How65
6	W. B. Holzapfel, et.al.	Phys. Rev. 184 , 323	1969	$v = 0$	MTS	Dun67, Hol69
7	W. B. Holzapfel, et.al.	Phys. Rev. 187 , 187	1969	$v = 0$	MTS	Dun67
8	G. A. Garcia, et.al.	J. Phys. Chem. Solids 37 , 211	1976	$v = 0$	MTS	How65
9	Marcolin, et.al.	Z Naturforsch 32c , 683	1977	s.a.	s.a.	s.a.
10	C. L. Chien	Phys. Rev. B 18 , 1003	1978	$v \neq 0$	FC	Hoe65
11	C. L. Chien, et.al.	Phys. Rev. B 20 , 283	1979	$v \neq 0$	MTS	Chien78
12	C. M. Liu, et.al.	J. App. Phys. 50 , 1751	1979	n.e.	MTS	Pres62, Gons63
13	Marcolin, et.al.	Eur. Jour. Biochem. 96 , 119	1979	$v \neq 0$	CVM	Mar77
14	H. G. Wagner, et.al.	JMMM 31 , 1343	1983	$v = 0$	MTS	Gons63
15	G. Nölle, et.al.	Nuc. Instr. Meth 207 , 459	1983	$v = 0$	-	Pres62, Gons63
17	Gang Xiao, et.al.	Phys. Rev. B 34 , 7573	1986	$v = 0$	MTS	-
18	X. S. Chang, et.al.	Phys. Rev. B 40 , 29	1989	$v \neq 0$	MTS	Dun67
19	A. Nakamura, et.al.	Nuc. Inst. Met. Phys. Res. B76 , 48	1993	$v = 0$	MTS	-
20	N. Lakshmi, et.al.	Phys. Rev. B47 , 14054	1993	n.e.	-	^a
21	Chul Sung Kim, et.al.	J. Appl. Phys. 79 , 5459	1996	$v = 0$	n.e	-
22	P. Mendoza Zélis, et.al.	Phys. Lett. A298 , 55	2002	$v \neq 0$	MTS	Gons63, Chien78, Wagn83

Tab. D.1: Trabajos donde se utiliza la técnica Barrio de efecto Mössbauer. No es una recopilación completa, pero ese representativa del total.

velocidad: Se indica si se utilizó una velocidad diferente de cero o no. **n.e.:** no especifica. **s.a.:** (sin acceso) no se tuvo acceso al documento. - : no menciona.

Nom.: Nomenclatura utilizada para denominar a la técnica. **MTS:**Mossbauer Thermal Scan, **FC:** Frequency Count, **CVM:**Constant Velocity Mode.

cita: referencia utilizada al especificar la técnica.

^a Lakshmi et.al cita al libro (s.a.):R.W.Grant, in Mössbauer Spectroscopy, edited by Gonser, Topics in Applied Physics Vol 5. (Springer-Verlag, Berlin, 1975)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J.G. Stevens, A.M. Khasanov, N.F. Hall, and I. Khasanova. The USA and International Mössbauer Community. *Hyp. Int.*, 153:159, 2004.
- [2] R.S. Preston, S.S. Hanna, and J. Heberle. Mössbauer Effect in Metallic Iron. *Phys. Rev.*, 128(5):2207–2218, Dec 1962.
- [3] U. Gonser, C.J. Meechan, C.J. Muir, and H. Wiedersich. Determination of Néel temperature in fcc Iron. *J. Appl. Phys.*, 34:2373, 1963.
- [4] D.G. Howard, B.D. Dunlap, and J.G. Dash. Internal Field of ^{57}Fe in NI in the region of the Curie Point. *Phys. Rev. Lett.*, 15:628, 1965.
- [5] C.L. Chien. Mössbauer study of a binary amorphous ferromagnet: $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$. *Phys. Rev. B*, 18:1003–1015, 1978.
- [6] P. Mendoza Zélis, G.A. Pasquevich, F.H. Sánchez, N. Martínez, and A. Veiga. A new application of Mössbauer effect thermal scans: determination of the magnetic hyperfine field temperature dependence. *Phys. Lett. A*, 298:55, 2002.
- [7] Alejandro L. Veiga. Sistemas jerárquicos de tiempo real para adquisición de datos y control. Master's thesis, Facultad de Ingeniería, UNLP, 1999.
- [8] A. Veiga. Avances en Espectroscopía Mössbauer: Nuevas Estrategias para Experimentos de Velocidad Programable.
- [9] R.L. Mössbauer. The discovery of the Mössbauer effect. *Hyp. Int.*, 126:1–12, 2000.
- [10] R.L. Mössbauer. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir^{191} . *Z. Physik*, 151:124, 1958.
- [11] P.B. Moon. Resonant Nuclear Scattering of Gamma-Rays: Theory and Preliminary Experiments. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 64(1):76–82, 1951.

-
- [12] A. Vértes, K. Burger, and L. Korecz. *Mössbauer Spectroscopy*. Studies in physical and theoretical chemistry. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979.
- [13] W.N. Cottingham and D.A. Greenwood. *An Introduction to Nuclear Physics*. Cambridge University Press, 2001.
- [14] N.N. Greenwood and T.C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman & Hall, 1971.
- [15] Margulies S. and Ehrman J.R. Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber. *Nuc. Inst. Meth.*, 12:131–137, 1961.
- [16] P. Gütlich, R. Link, and A. Trauwein. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. Springer-Verlag, 1978.
- [17] G. Shatz, A. Weidinger, and J.A. Gardner. *Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications*. Jhon Wilwy & Sons, Chichester, 2nd edition, 1996.
- [18] D.G. Rancourt. Accurate site populations from mössbauer spectroscopy. *Nuc. Instr. and Meth. B*, 44:199–210, 1989.
- [19] W.R. Leo. *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*. Springer-Verlag, New York, 2nd edition, 1994.
- [20] C.W. Kocher. Hydraulic Constant-Velocity Transducer for Mössbauer Effect Measurements. *Rev. Sci. Inst.*, 36(7):1018, 1965.
- [21] M. Seberíni. A constant velocity Mössbauer drive. *J. Phys. E: Sci. Inst.*, 21:641–647, 1988.
- [22] A. Veiga, N. Martínez, M. Mayosquy, E. Espinelli, P. Mendoza Zélis, G.A. Pasquevich, and F.H. Sánchez. A constant-velocity Mössbauer spectrometer with controlled temperature sweep. *Review of Scientific Instruments*, 73:3579, 2002.
- [23] A. Veiga, N. Martínez, P. Mendoza Zélis, G.A. Pasquevich, and F.H. Sánchez. Advances in constant-velocity Mössbauer instrumentation. *Hyp. Int.*, 167(1):905–909, 2006.
- [24] H. Flores Llamas. Chebyshev approximations for the transmission integral for one single line in Mössbauer spectroscopy. *Nuc. Inst. and Meth. B*, 94:485–492, 1994.

-
- [25] J. Kaltsies, H.A. Posch, and W. Vogel. Mössbauer effect observations with the 46.5keV line of ^{183}W in anhydrous lithium tungstate. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 5:2523, 1972.
- [26] J.G. Mullen, A. Djedid, G. Schupp, D. Cowan, Y. Cao, M.L. Crow, and W.B. Yelon. Fourier-transform method for accurate analysis of Mössbauer spectra. *Phys. Rev. B*, 37(7):3226, 1988.
- [27] W. Stieler, M. Hillberg, F.J. Litterst, Ch. Böttger, and Hesse J. Numerical evaluation of Mössbauer spectra from thick absorbers. *Nuc. Inst. and Meth. B*, pages 235–242, 1995.
- [28] P. Jerneberg. On the treatment of saturation effects in Mössbauer Spectroscopy and the evaluation of spectra. *Nuc. Inst. and Meth. B*, 4:412–420, 1984.
- [29] J.M. Williams and J.S. Brooks. The thickness dependence of Mössbauer absorption line areas in unpolarized and polarized absorbers. *Nuc. Inst. and Meth.*, 128:363–372, 1975.
- [30] J.H. Mathews and K.D. Fink. *Numerical Methods Using Matlab*. Prentice Hall, 1989.
- [31] E.W. Weisstein. Newton-Cotes Formulas. www.mathworld.wolfram.com.
- [32] C. Janot, P. Delcroix, and M. Piecuch. Properties of iron impurities in beryllium from Mössbauer studies. *Phys. Rev. B*, 10(7):2661–2668, Oct 1974.
- [33] P. Mendoza Zélis. Desarrollo de la técnica de barridos termicos mössbauer y aplicaciones al estudio del campo magnético hiperfino. Trabajo de diploma de la Licenciatura en Física, UNLP, Dic 2001.
- [34] G.A. Pasquevich. Estudio sobre la Técnica Transmisión Mössbauer a Velocidad Constante y Aplicaciones. Trabajo de diploma de la Licenciatura en Física, UNLP, Mar 2003.
- [35] Amikam Aharoni. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Clarendon Press, New York, 1998.
- [36] G. Le Caer, B. Malaman, G. Venturini, D. Fruchart, and B. Roques. A Mössbauer study of FeSn_2 . *J. Phys. F*.

-
- [37] P. Mendoza Zélis. *Propiedades Magnéticas de amorfos microestructurados con aplicaciones como sensores magnetoelásticos*. PhD thesis, U.N.L.P., 2007.
- [38] J.M. Borrego, C.F. Conde, A. Conde, V.A. Peña-Rodríguez, and Greneche J.M. Devitrification process of FeSiBCuNbX nanocrystalline alloys: Mössbauer study of the intergranular phase. *J. Phys.: Condens. Matter*, 12:8089–8100, 2000.
- [39] E. Illekova. Transformation kinetics of the Fe_{73.5}Si_{13.5}Nb₆Cu₁B₉ ribbons to the nanocrystalline state. *Mat. Scie. Eng.*, A205:166–179, 1996.
- [40] G.A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, M.B. Fernandez van Raap, and F.H. Sánchez. Hyperfine field temperature dependence of Fe₃Si from Mössbauer thermal scans. *Physica B: Condensed Matter*, 31:369–372, 2004.
- [41] M.B. Stearns. Internal-Field Variations with Temperature for the Two Sublattices of Ordered Fe₃Al and Fe₃Si. *Phys. Rev.*, 168:588, 1967.
- [42] Mou-Ching Lin, R.G. Barnes, and D.R. Torgeson. Mössbauer-effect study of ferromagnetic DO₃-structured iron-aluminum-silicon alloys. *Phys. Rev. B*, 24(7):3712, 1981.
- [43] Y. Yoshizawa, Oguma S., and K. Yamauchi. *J. Appl. Phys*, 64:6044, 1998.
- [44] A.F. Cabrera and F.H. Sánchez. Mössbauer study of ball-milled fe-ge alloys. *Phys. Rev. B*, 65(9):94202, 2002.
- [45] J. Franeau. *Física*, volume 2. Ediciones Urmo, Bilbao, 1966.
- [46] D. Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman & Hall, 1996.
- [47] A. Makino, T. Hatanai, Y. Naitoh, and T. Bitoh. Applications of Nanocrystalline Soft Magnetic Fe-M-B (M=Zr,Nb) Alloys “NANOPERM®”. *IEEE Trans. Mag.*, 33(5):3793, 1997.
- [48] S. Stankov, B. Sepiol, T. Kanüch, D. Scherjau, R. Würschum, and M. Miglierini. High temperature Mössbauer effect study of Fe₉₀Zr₇B₃ nanocrystalline alloy. *J. Phys: Condens. Matter*, 17:3183, 2005.

-
- [49] J.M. Grenèche and A. Ślowska Waniewska. Interface effects in $\text{Fe}_{89}\text{Zr}_7\text{B}_4$ nanocrystalline alloy followed by Mössbauer spectroscopy. *Mat. Sci. and Eng. A*, 226-228:526, 1997.
- [50] R.H. Nussbaum and R.M. Housley. Internal Conversion in ^{57}Fe from the Mössbauer Effect in Iron. *Nuc. Phys.*, 68:145–152, 1965.
- [51] M.T. Hirvonen. Theory of Polarimetric Resonance electron Mössbauer Spectroscopy. *Nuc. Inst. Meth.*, 165:67–82, 1979.
- [52] M.T. Hirvonen, T. Katila, K. Riski, and J. Tanttú. Transmission of polarized γ rays in a medium with anisotropic nuclear resonance absorption. *Phys. Rev. B*, 24(1):11, 1981.
- [53] J.M. Daniels. The interpretation of Mössbauer Spectra obtained with polarized gamma-rays and single crystal absorbers. *Nuc. Inst. and Meth.*, 128:483–493, 1975.
- [54] F.D. Saccone, C.E. Rodríguez Torres, G.A. Pasquevich, M.B. Fernández van Raap, and F.H. Sánchez. Crystallisation kinetics of B-rich Miscmetal-Fe-B nanocomposite ribbons. *Physica B: Condensed Matter*, 237, 2004.
- [55] A. Veiga, G.A. Pasquevich, P. Mendoza Zélis, F.H. Sánchez, M.B. Fernández van Raap, and N. Martínez. Experimental design and methodology for a new Mössbauer experiment: Absorption line tracking. Poster - ICAME 2007 - (Aceptado para su publicación), 14-19 Noviembre 2007.
- [56] J. Puerta and P. Martín. Three and Four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape. *Appl. Opt.*, 20(22):3923, 1981.
- [57] M. Zinkin, E. Farhi, and D. McMorro. Mfit 4.2.
- [58] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and P.F. Briann. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1992.
- [59] V.B. Berestetskii, E.M. Lifshitz, and L.P. Pitaevskii. *Quantum Electrodynamics*, volume 4 of *Course of Theoretical Physics*. Pergamonn Press, Oxford, 2nd edition, 1982.
- [60] L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Mecánica cuántica no-relativista*. Number 3 in Curso de Física Teórica. Editorial Reverté, Barcelona, 1972.