

Diseño y construcción de una cámara detectora de electrones de conversión interna para el estudio de superficies que contienen hierro

Trabajo de Grado

Yhefferson Gutiérrez Loaiza

ygutierr@eafit.edu.co

Escuela de Ciencias y Humanidades

Departamento de Ciencias Básicas

Maestría en Física Aplicada

Universidad EAFIT

Medellín, Colombia

2014

**Diseño y construcción de una cámara detectora de electrones de conversión
interna para el estudio de superficies que contienen hierro**

Trabajo de Grado para optar al título de Magister en Física Aplicada

Asesor: Álvaro Andrés Velásquez Torres

Ph.D. en Física

avelas26@eafit.edu.co

Maestría en Física Aplicada

Escuela de Ciencias y Humanidades

Departamento de Ciencias Básicas

Universidad EAFIT

Medellín, Colombia

2014

Tabla de Contenido

1	Planteamiento del problema	1
1.1	Resumen del trabajo	1
1.2	Objetivos	1
1.2.1	Objetivo general	1
1.2.2	Objetivos específicos	2
1.3	Justificación	3
2	Marco de referencia	5
2.1	Antecedentes	5
3	Espectroscopia Mössbauer	8
3.1	El efecto Mössbauer	8
3.2	Condiciones para la absorción resonante	10
3.3	Espectro Mössbauer	11
3.4	Interacciones Hiperfinas	12
3.4.1	Interacción Monopolar Eléctrica	12
3.4.2	Interacción Cuadrupolar Eléctrica	15
3.4.3	Interacción Magnética Hiperfina	17
3.5	Espectroscopia Mössbauer en el ^{57}Fe	18
4	Diseño y construcción de la cámara CEMS	25
4.1	Contador de Avalancha de Placas Paralelas	26
4.2	Diseño del la cámara CEMS	27
4.3	Gas de conteo	28

4.4	Componentes	29
4.4.1	Carcasa	30
4.4.2	Soportes Verticales	31
4.4.3	Electrodos	32
4.4.4	Flanche lateral	34
4.4.5	Otros componentes	35
4.5	Dispositivo final	35
5	Implementación de la técnica CEMS	38
5.1	Preamplificador-Amplificador	38
5.2	Inyección del gas de conteo	39
5.3	Espectrómetro CEMS	42
5.4	Experimento y Resultados	44
6	Conclusiones	51
6.1	Trabajo futuro	52
	Bibliografía	53
	Anexo A	55
	A Planos	xv

Lista de Figuras

3.1	Esquema de la emisión y absorción de rayos gamma, el núcleo emisor pasa de un estado excitado al estado base mientras el núcleo absorbente pasa del estado base a un estado excitado.	9
3.2	Corrimiento de los niveles de energía debido a la interacción monopolar eléctrica.	14
3.3	Desdoblamiento debido a la interacción cuadrupolar eléctrica, se remueve parcialmente la degeneración en los niveles de energía del estado excitado en dos subniveles dando lugar a 2 transiciones posibles.	21
3.4	Desdoblamiento debido a la Interacción Magnética Hiperfina, se remueve por completo la degeneración en los niveles de energía con 6 transiciones permitidas.	22
3.5	Esquema del decaimiento del ^{57}Co al ^{57}Fe por captura electrónica. . . .	23
3.6	Proceso de conversión interna en el ^{57}Fe	24
3.7	Esquema del espectrómetro Mössbauer en la modalidad de transmisión (TMS).	24
4.1	Esquema de una avalancha ideal en un contador proporcional.	27
4.2	Esquema del detector diseñado.	28
4.3	Espectro de absorción UV de la acetona.	29
4.4	Vista de la Brida Superior en la que se detalla: 1. Ventana para el ingreso los fotones γ al interior de la cámara, 2. Cavidad para el ajuste del Flanche lateral y 3. Agujeros para los tornillos de ensamble.	30

4.5	Vista de la Brida inferior en la que se detalla: 1. Cavidad para ajustar los soportes verticales, 2. Canal para el O-ring, 3. Entrada para el conector de alto voltaje y 4. Agujeros para los tornillos de ensamble.	31
4.6	Soporte vertical de teflón.	32
4.7	Vista del ánodo en la que se detallan: 1. Placa superior de acrílico, 2. Recubrimiento de grafito y 3. Cavidad para los soportes verticales. . . .	33
4.8	Vista del cátodo en la que se detallan: 1. Placa inferior de acrílico, 2. Portamuestras de cobre (cátodo) y 3. Cavidad para los soportes verticales. . . .	34
4.9	Flanche lateral de latón.	35
4.10	Otros componentes de la cámara: 1. Contacto de cobre para el ánodo, 2. Contacto de cobre para el cátodo y 3. Soporte diametral de cobre. . . .	36
4.11	Ensamble de la cámara CEMS.	37
5.1	Circuito preamplificador-amplificador en el que se detalla: 1. Circuito integrado A203, 2. Circuito integrado A206, 3. Circuito impreso para la conexión del preamplificador y el amplificador, 4. Conector que recibe la señal procedente de la cámara, 5. Blindaje externo, 6. Conector para el alto voltaje y 7. Conector de salida.	39
5.2	Circuito preamplificador-amplificador ensamblado al interior del contenedor metálico.	40
5.3	Montaje utilizado para realizar las pruebas de vacío: 1. Cámara CEMS, 2. Abrazaderas, 3. Medidor de vacío con rango de 100 HPa (Hecto Pascales), 4. Válvulas de vacío, 5. Bomba de vacío mecánica y 6. Sensor de vacío Pirani.	41
5.4	Montaje realizado para llevar a cabo el proceso de purga y llenado con el gas de conteo en el que se detallan: 1. Cámara CEMS, 2. Controlador del sensor Pirani, 3. Bomba de vacío mecánica, 4. Recipiente que contiene la acetona líquida, las mangueras metálicas para vacío $M1$ y $M2$, los sensores de presión $S1$ y $S2$ y las válvulas de vacío $V1$, $V1$ y $V3$	42
5.5	Recipiente de vidrio que almacena la acetona líquida.	43
5.6	Esquema de la técnica CEMS utilizando el contador de avalancha de placas paralelas diseñado.	44

5.7	Disposición de la magnetita sobre el cátodo de cobre.	45
5.8	Pulso de voltaje correspondiente a las descargas producidas por los electrones de conversión.	46
5.9	Espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una magnetita altamente oxidada con 4.7×10^5 cuentas aproximadamente.	47
5.10	Ajuste por mínimos cuadrados del espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una muestra de magnetita altamente oxidada. . .	48
5.11	Disposición de la lámina de acero al cromo como cátodo.	49
5.12	Espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una lámina de acero al cromo con 5.8×10^5 cuentas.	49
5.13	Ajuste por mínimos cuadrados del espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una lámina de acero al cromo. Los círculos llenos representan los datos experimentales, la línea continua representa el modelo de ajuste y los sextetos con cuadrados y triángulos representan los sitios cristalinos de ^{57}Fe con menor y mayor número de vecinos de Cr, respectivamente.	50

Lista de Tablas

4.1	Requerimientos de diseño iniciales.	25
5.1	Parametros de operación de la cámara para el estudio de una magnetita altamente oxidada.	46
5.2	Parámetros hiperfinos de los tres subespectros con los que fue ajustado el espectro de la magnetita altamente oxidada.	47
5.3	Parámetros hiperfinos de los dos sextetos con los que fue ajustado el espectro del acero al cromo.	48

Introducción

En los últimos años el estudio y diseño de nuevos materiales se ha convertido en un campo de gran interés para muchos investigadores, debido a sus potenciales aplicaciones industriales en áreas como la metalurgia, mineralogía, nanotecnología, biología entre muchas otras; y desde que Rudolf L. Mössbauer descubrió el fenómeno de absorción resonante de rayos gamma en el año 1958 para el isótopo ^{191}Ir , la espectroscopia Mössbauer surgió como una técnica que se ha convertido en una poderosa herramienta para llevar a cabo tales investigaciones, dada su capacidad de obtener información única acerca de las propiedades magnéticas, electrónicas, incluso estructurales de los materiales. La espectroscopia Mössbauer de transmisión (TMS) por sus siglas en inglés (Transmission Mössbauer Spectroscopy), se utiliza frecuentemente para obtener información de sólidos en volumen. Sin embargo se tienen muchas aplicaciones en las cuales las propiedades superficiales son de mayor interés como es el caso de los recubrimientos, estudios de corrosión y dispositivos basados en películas delgadas por citar solo algunos; es aquí donde la espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (CEMS: Conversion Electrons Mössbauer Spectroscopy), que ha sido desarrollada gracias a experimentos de retrodispersión en los que se pueden detectar los electrones de conversión emitidos por el átomo como consecuencia de la desexcitación nuclear posterior a la absorción resonante de rayos γ ; ha sido frecuentemente utilizada ya que provee información sobre las capas superficiales de materiales sólidos hasta profundidades de 200nm . La espectroscopia Mössbauer tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva, además de ser localmente selectiva y sensitiva, en el caso de la espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (CEMS) se puede discriminar la profundidad de la que se está obteniendo información, esta modalidad es llamada espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión de profundidad selectiva (DSCEMS), no obstante esta modalidad suele tener más restricciones y una eficiencia de detección de electrones pequeña, y suele ser destinada al estudio de superficies que tiene un alto contenido de isótopos Mössbauer. La otra modalidad CEMS es la espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión integral (ICEMS), la cual detecta todos los electrones sin discriminar la profundidad de la que provienen (por consiguiente la energía) y por este motivo es utilizada con más frecuencia ya que posee menos requerimientos de trabajo y una mayor eficiencia en la detección de electrones, esto hace que la técnica ICEMS sea muy adecuada para

el estudio de superficies de materiales cuyo contenido de isótopos Mössbauer es apenas el natural.

En este trabajo se presenta la implementación de la técnica ICEMS para isótopos Mössbauer de ^{57}Fe por medio del desarrollo de una cámara detectora de electrones de conversión interna, se abordarán las generalidades de los fenómenos físicos que rigen su funcionamiento así como los diferentes requerimientos que permitirán seleccionar el tipo de detector a construir y los materiales adecuados para su elaboración; finalmente se mostrará el dispositivo diseñado y los resultados obtenidos al aplicar la técnica en la caracterización de superficies que contienen el isótopo ^{57}Fe .

Capítulo 1

Planteamiento del problema

1.1 Resumen del trabajo

Se pretende diseñar y construir una cámara para realizar espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión interna (CEMS). La cámara CEMS será utilizada en el análisis de las propiedades magnéticas y estructurales de superficies que contienen hierro y que cuentan con múltiples aplicaciones en áreas como el magnetismo, la instrumentación electrónica y la ingeniería de materiales. Con el proyecto no solo se pretende ampliar la infraestructura del Laboratorio de Instrumentación y Espectroscopia de la Universidad EAFIT en lo que concierne a la técnica de espectroscopia Mössbauer, la cual está siendo utilizada en nuestro laboratorio en la modalidad de transmisión para caracterizar materiales magnéticos, sino formar a un estudiante de maestría en temas de instrumentación y espectroscopia, de tal forma que en un corto plazo el estudiante pueda hacer aportes significativos en el trabajo experimental en temas relacionados con la caracterización de materiales con aplicación tecnológica e industrial.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo general

Diseñar y Construir una cámara detectora de electrones de conversión interna para el estudio de superficies que contienen hierro mediante la técnica CEMS.

1.2.2 Objetivos específicos

- Realizar una revisión bibliográfica sobre sistemas de detección de electrones, enfatizando la búsqueda en cámaras detectoras de electrones de conversión interna.
- Diseñar y construir la cámara de electrones de conversión interna.
- Realizar pruebas de vacío y hermeticidad de la cámara.
- Implementar el sistema de amplificación de los pulsos entregados por la cámara.
- Acoplar la cámara al sistema de amplificación de pulsos y al Analizador Multicanal del espectrómetro Mössbauer.
- Realizar pruebas de adquisición de espectros Mössbauer de electrones de conversión interna con muestras de prueba y realizar depuraciones del sistema.

1.3 Justificación

El estudio de las propiedades superficiales de materiales es un tema que ocupa la atención de muchos investigadores en la actualidad. Esto se debe a que cuando los materiales presentan dimensiones muy pequeñas, en algunos casos del orden de las decenas de nanómetros, las propiedades de superficie predominan sobre las propiedades en volumen y las magnitudes físicas que se miden pueden presentar comportamientos muy diferentes a las observadas en volumen, esto se debe a que los átomos que componen la superficie de materiales con mayor superficie que volumen tienen un número menor de vecinos con quien interactuar en comparación con átomos situados en muestras de espesor mayor.

En el caso particular de las propiedades magnéticas, la menor cantidad de interacciones interatómicas conduce a efectos de anisotropía en la magnetización de las muestras, en donde los ejes fáciles de magnetización de estas pueden orientarse de manera diferente a los de muestras con mayor relación volumen/superficie. Igualmente las propiedades químicas de la fase (o fases) que se componen la superficie de una muestra pueden ser muy diferentes a las propiedades de las capas más internas en virtud de los efectos atmosféricos o de la preferencia de ciertas especies atómicas a migrar hacia la superficie bien sea por su tamaño iónico, electronegatividad, estructura orbital, entre otras.

Para el Grupo de Electromagnetismo Aplicado de la Universidad EAFIT es prioritario poner en marcha el desarrollo de infraestructura que permita analizar las propiedades magnéticas y estructurales de materiales nanoestructurados, en donde el tipo de material que compone la superficie de las partículas o películas delgadas juega un papel predominante en la respuesta de estos sistemas a estímulos magnéticos, eléctricos, ópticos, mecánicos, entre otros.

Por esta razón surge la propuesta de implementar la técnica de Espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (CEMS) la cual, complementada con otras técnicas como Espectroscopia Mossbauer de Transmisión (disponible en EAFIT e implementada en proyectos anteriores), Microscopia electrónica de Barrido con análisis elemental (SEM + EDS), magnetometría de muestra vibrante (VSM) y difracción de rayos X, nos permitirá realizar una completa caracterización de los productos y ampliará nuestra capacidad de cooperación con otros grupos de investigación del país que trabajan en temas de investigación similares. Por otro lado, este proyecto presenta un escenario propicio para la

formación de un estudiante de posgrado en temas de instrumentación para el análisis de materiales.

Capítulo 2

Marco de referencia

2.1 Antecedentes

Los detectores usados normalmente en CEMS consisten en cámaras que según el contador se dividen principalmente en dos tipos: contadores gaseosos y multiplicadores de electrones, de los cuales se han diseñado muchas clases de detectores para diferentes propósitos, ICEMS y DSCEMS a bajas y altas temperaturas.

Contadores gaseosos

En estos contadores la muestra hace las veces de cátodo y el ánodo puede ser un filamento o una placa conductora según el tipo de contador, el cual está sometido a un alto potencial, del orden de los $1000V$, situados al interior de la cámara que requiere de un vacío medio-alto. Los electrones emitidos por la muestra no alcanzan a generar una señal medible, por lo cual se debe recurrir a un sistema de multiplicación de electrones que genere una señal apreciable por los instrumentos de medida, este sistema consiste de un gas llamado gas de conteo, que puede ser ionizado por los electrones de conversión y que opera en la región proporcional, en general estos contadores pueden ser de dos tipos: contador proporcional de filamento o contador de avalancha de placas paralelas (PPAC).

Los contadores gaseosos funcionan en la región proporcional, en la cual la multiplicación de electrones es proporcional al voltaje aplicado en el ánodo, hacia el cual son acelerados

los electrones de conversión emitidos por la muestra. TERRELL y SPIJKERMAN (1968) lograron desarrollar un contador proporcional simple y eficiente para CEMS [1] a partir del cual se han desarrollado muchos contadores de este tipo con características más específicas [2, 3]. Los contadores proporcionales de filamento utilizan como gas multiplicador He o Ar y dada la interacción que los electrones pueden tener con el ánodo y los iones gaseosos con el cátodo pueden emitirse rayos ultravioleta que pueden ionizar el gas multiplicador e introducir ruido en la medida, por esta razón se suele introducir en el detector un gas que absorba dicha radiación, llamado gas de apagado o de *quenching* que suelen ser CH_4 o CO . Así estos detectores deben trabajar con una mezcla gaseosa de gas multiplicador y gas de apagado que por lo general puede ser $He+(10\%)CH_4$ ó $Ar+(10\%)CH_4$. Los contadores proporcionales de filamento no tienen requerimientos de voltaje y vacío muy exigentes, y se ha mostrado más eficiencia en contadores que utilizan un único filamento como ánodo que en aquellos que utilizan un sistema multifilamento [4, 5], también se han desarrollado cámaras duales para CEMS y XMS (X-ray Mössbauer Spectroscopy) Kastner y Kamzin [6–8]; en las cuales, además de los electrones de conversión se aprovechan los rayos X retro-dispersados.

Por otro lado se tienen los contadores de avalancha de placas paralelas PPAC en los cuales una placa de grafito funciona como ánodo, varios sistemas de este tipo se han desarrollado para CEMS [9–11]. En estos contadores se suele usar como gas de conteo un gas orgánico poliatómico, siendo el vapor de acetona muy utilizado [12]. los contadores de avalancha de placas paralelas no requieren de un vacío y un voltaje muy exigente y tienen la ventaja de no requerir de un gas de apagado.

Multiplicadores de electrones

Estos contadores consisten en los dispositivos multiplicadores de electrones *channeltron* y *channelplate* [13], estos multiplicadores poseen una arquitectura helicoidal con una entrada cónica, los electrones de conversión son acelerados por el cono hacia el interior de la hélice, donde se dispone de un potencial que aumenta progresivamente de forma escalada de manera que cuando un electrón de conversión hace contacto con la superficie de la hélice arranca un electrón de dicha superficie y ambos son acelerados en el interior por el potencial escalado, chocando nuevamente con la superficie de la hélice arrancando más electrones, de manera que al avanzar al interior de la hélice se van colectando

cada vez más y más electrones. Sawicky y colaboradores [14] desarrollaron un detector utilizando un multiplicador de electrones, estos detectores son utilizados típicamente a bajas temperaturas entre $4K$ y $300K$ [15], son bastante costosos y dada la movilidad que deben tener los electrones requieren de alto y muy alto vacío.

Capítulo 3

Espectroscopia Mössbauer

3.1 El efecto Mössbauer

Descubierto en 1958 por el Físico alemán Rudolf Ludwig Mössbauer, mientras desarrollaba sus estudios doctorales sobre absorción nuclear resonante de rayos γ en núcleos de ^{191}Ir , consiste en el fenómeno de absorción/emisión nuclear resonante de rayos gamma por parte de ciertos isótopos llamados isótopos Mössbauer; en este proceso, como se esquematiza en la Figura 3.1, el núcleo de uno de estos isótopos en estado excitado con energía E_e puede realizar una transición al estado base de energía E_b , emitiendo un fotón γ con la energía de transición $E_0 = E_e - E_b$, el cual puede ser absorbido por el núcleo de otro isótopo de la misma clase que el isótopo emisor, pero en estado base E_b , y así pasar al estado excitado E_e , la transición subsecuente al estado base puede tener lugar emitiendo un fotón γ o un electrón de conversión interna. El tiempo de vida medio del isótopo en el estado excitado, τ , es finito y debido al principio de incertidumbre de Heisenberg no se tiene certeza absoluta del tiempo en el que el núcleo permanece en un determinado nivel de energía o del nivel de energía del núcleo en cierto instante; esto genera un ensanchamiento en el espectro de energía de transición del núcleo E_0 de manera que se deben tratar los niveles de energía del núcleo excitado como una distribución y no como valores de energía discreta (estados monoenergéticos). La distribución de energías de las líneas de emisión y absorción de fotones por los núcleos emisores y absorbentes, respectivamente, se describe como una función lorentziana de

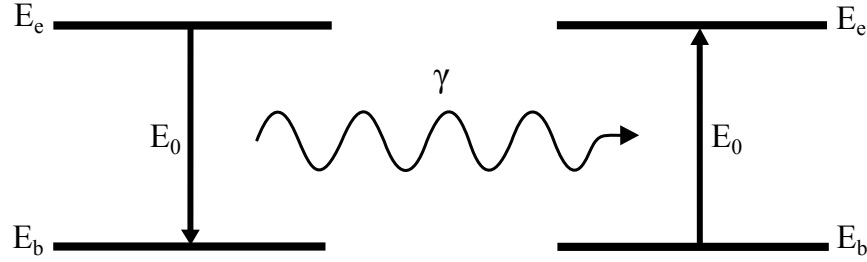


Figura 3.1: Esquema de la emisión y absorción de rayos gamma, el núcleo emisor pasa de un estado excitado al estado base mientras el núcleo absorbente pasa del estado base a un estado excitado.

la forma:

$$L(E) = H \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2 \frac{1}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}, \quad (3.1)$$

donde H es la altura máxima de la función lorentziana, es decir en $E = E_0$, E_0 es la diferencia media entre las energías del estado excitado y el estado base, mientras que Γ es el ancho a la mitad de la campana lorentziana, conocido como ancho de línea natural y cumple con el principio de incertidumbre de Heisenberg:

$$\Gamma \tau \approx \hbar. \quad (3.2)$$

De (3.2) se puede observar que para el estado base con $\tau = \infty$ se obtiene que $\Gamma = 0$, mientras que para el estado excitado con un tiempo de vida medio finito se tiene una incertidumbre en la energía en un rango de 10^{-12} a 10^{-5} eV. Una transición de energía cuya distribución está dada por (3.1) se conoce como una transición isomérica, y es posible si no se tienen pérdidas de energía, no obstante, cuando el núcleo realiza una transición el momento lineal del fotón γ emitido hace que el núcleo sufra un retroceso y parte de la energía de la transición se convierte en energía cinética de retroceso del núcleo Mössbauer, haciendo que la energía del fotón emitido sea $E_\gamma = E_0 - E_R$, donde E_R es la energía que se pierde en el retroceso del núcleo y es llamada energía de retroceso. Para realizar el cálculo de E_R consideremos en primer lugar un isótopo aislado en estado excitado, cuyo núcleo tiene una masa m , cuando el núcleo realiza una transición al estado base emite un fotón γ con un momento lineal $p_\gamma = E_\gamma/c$ y ya que

el momento lineal debe conservarse, la transición transfiere una energía E_R al núcleo, que le imparte una cantidad de movimiento dada por $p_N^2 = 2mE_R$. Debido a que E_R es pequeña comparada con E_0 se puede asumir $E_\gamma = E_0 - E_R \approx E_0$ y de la conservación del momento lineal $p_\gamma = p_N$ se obtiene:

$$E_R = \frac{E_0^2}{2mc^2}. \quad (3.3)$$

Tras esta transición la energía del fotón γ emitido es menor que la energía de transición E_0 , por lo tanto la distribución de energía para los fotones emitidos, llamada línea de emisión, estará centrada en $E_0 - E_R$, por otro lado un núcleo en estado base puede absorber un fotón γ que le suministre la energía E_0 y así pasar a un estado excitado, sin embargo en este proceso el núcleo también sufre un retroceso, de manera que la distribución de energía de los fotones que pueden ser absorbidos, llamada línea de absorción, estará centrada en $E_0 + E_R$, así, las líneas de emisión y absorción estarán separadas por $2E_R$. Para que la absorción resonante tenga lugar, las líneas de emisión y absorción deben superponerse lo suficiente para que el proceso tenga una adecuada probabilidad de ocurrencia, esto se garantiza si la separación entre las líneas no excede el valor 2Γ .

3.2 Condiciones para la absorción resonante

Previo al descubrimiento del efecto Mössbauer, se realizaron trabajos para mejorar la absorción resonante de rayos γ mediante la búsqueda de la superposición de entre las líneas de emisión y absorción [16,17] al realizar estudios en gases se evidencia que el movimiento de los átomos introduce un corrimiento en las líneas, llamado corrimiento Doppler, haciendo que la energía del fotón γ esté ahora dada por:

$$E_\gamma = (E_0 - E_R) \left(\frac{u}{c} \cos(\theta) \right), \quad (3.4)$$

donde u es la rapidez del átomo y θ el ángulo entre las direcciones de u y el fotón γ . No obstante, así la superposición ocurra, el movimiento aleatorio de los átomos o moléculas en un gas hace que no se pueda utilizar para la implementación de técnicas espectroscópicas que requieran altas resoluciones de energía. Posteriormente Rudolf Mössbauer encontró la forma de anular el efecto del retroceso, así como los efectos térmicos, al descubrir la emisión y absorción de rayos γ de isótopos que están en el

interior de un sólido, es decir que hacen parte de una red cristalina o sólido amorfo. Para un sólido se tiene que la energía de retroceso es menor que la energía de ligadura del isótopo con los átomos vecinos y que esta también es menor que la energía necesaria para excitar las vibraciones de la red, las cuales están cuantizadas y son conocidas como fonones, de manera que la energía de retroceso no es transferida a la red y tampoco al núcleo del isótopo que no puede ser arrancado de la misma, sino que es transferida al sólido completo como un cuerpo rígido, si la masa del sólido es M y retomamos (3.3) con $m = M$ la energía de retroceso E_R se vuelve lo suficientemente pequeña para ser despreciada, por lo tanto el efecto Mössbauer es un proceso cero fonón y un fenómeno libre de retroceso. La probabilidad de que el efecto Mössbauer ocurra, es decir la fracción de todos los rayos γ que son emitidos o absorbidos sin pérdidas por retroceso, es llamada fracción Mössbauer, comúnmente conocida como el factor f , su teoría ha sido desarrollada por varios autores [18–20], y de forma general está dado por:

$$f = \exp(-k^2 \langle x^2 \rangle_T), \quad (3.5)$$

donde k es el número de onda del fotón γ y $\langle x^2 \rangle_T$ es la amplitud vibracional cuadrática media del isótopo en la dirección de la radiación.

3.3 Espectro Mössbauer

Para la obtención de un espectro Mössbauer se dispone de una fuente de isótopos Mössbauer en estado excitado, la cual está anclada a una matriz sólida para evitar el retroceso durante la emisión de fotones γ , un absorbente que contiene isótopos Mössbauer de la misma clase que los isótopos de la fuente pero en estado base, y un detector que detecta la radiación que sale de la muestra. Sin embargo no existe un detector que pueda medir totalmente la curva de resonancia del absorbente debido a la alta resolución de energía que se requiere, en su lugar se utilizan los mismos isótopos Mössbauer (específicamente sus núcleos) para tal medida. Si tanto la fuente como el absorbente están en reposo, sus respectivas líneas de emisión y absorción tendrán una máxima superposición y el detector observará una determinada intensidad, sin embargo la tasa de conteo de los eventos de absorción resonante es muy baja, para resolver esto, se le aplica un movimiento a la fuente con una rapidez u relativa al absorbente, que introduce un cambio en la energía de la línea de emisión debido al corrimiento Doppler

dado por (3.4); una modificación sistemática en la energía de la línea de emisión permite realizar un barrido sobre las características de absorción del absorbente con la resolución requerida, obteniendo un pico experimental de ancho $W = \Gamma/2$. La tasa de conteo como una función de la velocidad Doppler aplicada a la fuente da lugar al espectro Mössbauer.

3.4 Interacciones Hiperfinas

Ya se han descrito las características de la transición del núcleo de un isótopo Mössbauer y la energía del fotón emitido tras la misma, no obstante dicha energía se ve afectada por interacciones entre el núcleo y los electrones, estas interacciones se conocen como interacciones hiperfinas, las principales interacciones hiperfinas son: la interacción monopolar eléctrica, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción magnética hiperfina. Estas interacciones pueden ser detectadas y cuantificadas por la espectroscopia Mössbauer, esta capacidad es lo que hace que espectroscopia Mössbauer sea de gran utilidad en numerosas aplicaciones.

3.4.1 Interacción Monopolar Eléctrica

Es una interacción de tipo Coulomb entre la carga nuclear considerada como una carga distribuida uniformemente en un volumen finito y la distribución de cargas electrónicas que pueden penetrar en el núcleo, siendo los electrones de los orbitales s los que se consideran en esta interacción dada su probabilidad de presencia al interior del núcleo; debido a esta interacción los niveles de energía del núcleo sufren un corrimiento que en general es diferente para el núcleo en estado excitado y el núcleo en estado base, que a su vez produce un cambio en la energía del fotón γ emitido. La interacción de Coulomb completa entre la distribución de carga nuclear $e\rho_N(\mathbf{r}_N)$ y la distribución de carga electrónica $-e\rho_e(\mathbf{r}_e)$ está dada por:

$$U = e^2 \int \int \frac{\rho_N(r_N)\rho_e(r_e)}{|\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_N|} dV_e dV_N, \quad (3.6)$$

donde $\mathbf{r}_e$ y $\mathbf{r}_N$ son vectores de posición de los electrones y el núcleo respectivamente, y dV_e y dV_N son respectivamente los elementos de volumen que contienen los puntos determinados por $\mathbf{r}_e$ y $\mathbf{r}_N$. La ecuación (3.6) puede reescribirse usando la expansión

multipolar:

$$\frac{1}{|r_e - r_N|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{2\pi}{2l+1} \left(\frac{r_e^l}{r_N^{l+1}} \right) Y_{lm}^*(\theta_N, \phi_N) Y_{lm}(\theta_e, \phi_e), \quad (3.7)$$

donde Y_{lm} son los armónicos esféricos normalizados. Combinando (3.6) y (3.7) se puede obtener la energía de la interacción de Coulomb como una suma de términos de orden multipolar l , el término $l = 0$ es la interacción monopolar eléctrica y el término $l = 2$ da cuenta de la interacción cuadrupolar eléctrica; además los términos con $l > 2$ pares son despreciables mientras los términos con l impar desaparecen por simetría. Para $l = 0$ el término de la interacción es:

$$U_0 = -e^2 \int \int \frac{\rho_e(r_e) \rho_N(r_N)}{r_N} dV_e dV_N, \quad (3.8)$$

En general el volumen finito del núcleo es diferente en el estado excitado y el estado base y entre los isótopos de la fuente y del absorbente, por lo tanto U_0 es diferente para el estado excitado y base de la fuente $U_{0,f}^e$ y $U_{0,f}^b$ respectivamente y para el estado excitado y base del absorbente $U_{0,a}^e$ y $U_{0,a}^b$; así podemos expresar la energía del fotón γ como:

$$E_\gamma^f = E_e^f - E_b^f + (U_{0,f}^e - U_{0,f}^b), \quad (3.9)$$

y para la energía del fotón γ que puede ser absorbido por el absorbente se tiene que:

$$E_\gamma^a = E_e^a - E_b^a + (U_{0,a}^e - U_{0,a}^b), \quad (3.10)$$

en estas ecuaciones los índices e y b denotan el estado excitado y base respectivamente, mientras que f y a hacen referencia a la ubicación de los isótopos, fuente y absorbente respectivamente, como se muestra en la Figura 3.2. Si la energía de la transición en ausencia de interacciones hiperfinas es:

$$E_e^f - E_b^f = E_e^a - E_b^a = E_0, \quad (3.11)$$

la diferencia de energía dada por:

$$\Delta E_I = E_\gamma^a - E_\gamma^f = (U_{0,a}^e - U_{0,a}^b) - (U_{0,f}^e - U_{0,f}^b), \quad (3.12)$$

es la pérdida o exceso de energía del fotón emitido que debe compensarse para maximizar la absorción resonante, en el espectro Mössbauer este requerimiento de energía

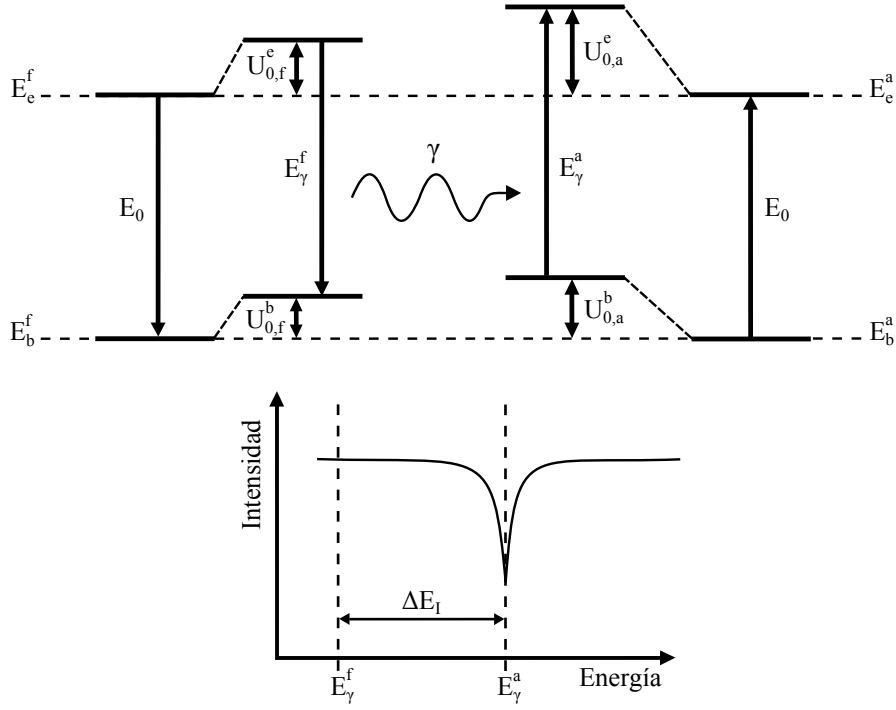


Figura 3.2: Corrimiento de los niveles de energía debido a la interacción monopolar eléctrica.

aparece como un corrimiento en la línea del espectro, llamado corrimiento isomérico. En este punto se hacen algunas consideraciones, en primer lugar se asume que la densidad de carga electrónica es la misma en el estado excitado y el estado base, también puede considerarse que para un nivel de energía nuclear determinado la densidad de carga en el núcleo es la misma en la fuente y el absorbente, finalmente se asume que la carga nuclear tiene una distribución esférica uniforme; con estas consideraciones en mente al reemplazar (3.8) en (3.12) se obtiene:

$$\Delta E_I = -4\pi e^2 \int_0^\infty \Delta \rho_N(r_N) I(r_N) dr_N, \quad (3.13)$$

donde $\Delta \rho_N(r_N)$ es la diferencia en la densidad de carga nuclear entre el estado excitado y el estado base, además:

$$I(r_N) = \int_0^{r_N} \Delta \rho_e(r_e) \left(\frac{1}{r_N} - \frac{1}{r_e} \right) r_e^2 dr_e. \quad (3.14)$$

Aquí $\Delta \rho_e(r_e)$ es la diferencia en las densidades de carga electrónica entre el absorbente y la fuente. Por otro lado se tiene que para átomos ligeros, con $Z \ll 137$, los efectos

relativistas son despreciables y sólo los electrones del orbital s con una distribución esférica uniforme, tienen una probabilidad no despreciable de encontrarse al interior del núcleo. Por otro lado, si el tamaño del núcleo es pequeño, se puede considerar que la densidad de carga electrónica es constante sobre el volumen del núcleo y así:

$$\rho_e(r_e) = \rho_e(0) = |\psi_s(0)|^2, \quad (3.15)$$

donde $|\psi_s(0)|^2$ es la probabilidad de encontrar electrones s en la posición del núcleo, por lo tanto:

$$I(r_N) = -\frac{1}{6}r_N^2\Delta|\psi_s(0)|^2, \quad (3.16)$$

reemplazando este resultado en (2.13) se obtiene:

$$\Delta E_I = \frac{2\pi e^2}{3}\Delta|\psi_s(0)|^2 \int_0^\infty \Delta\rho_N(r_N)r_N^2 dr_N = \frac{2\pi Ze^2}{3}\Delta|\psi_s(0)|^2\Delta\langle r_N^2\rangle, \quad (3.17)$$

donde $\langle r_N^2\rangle$ es la media del cuadrado del radio nuclear (más precisamente del radio de la carga nuclear), dado por:

$$\langle r_N^2\rangle = \frac{1}{Z} \int r_N^2 \rho_N(r_N) dV_N, \quad (3.18)$$

si el núcleo se asume con una distribución de carga esférica uniforme de radio R , se tiene que:

$$\rho_N(r_N^2) = \frac{3Z}{4\pi R^3}, \quad (3.19)$$

y así, reemplazando (3.19) en (3.17) el corrimiento isomérico queda expresado por:

$$\Delta E_I = \frac{2\pi Ze^2}{5}\Delta|\psi_s(0)|^2\Delta R^2. \quad (3.20)$$

3.4.2 Interacción Cuadrupolar Eléctrica

Un núcleo con spin nuclear mayor a $1/2$ (como es el caso de un núcleo en estado excitado) tiene una distribución de carga asimétrica, la deformación de la distribución da lugar a un momento cuadrupolar nuclear Q que depende del eje de cuantización del spin nuclear, en forma de operador está dado por:

$$Q_{i,j} = \frac{3Q}{2I(2I-1)} \left[I_i I_j + I_j I_i - \frac{2}{3} I^2 \delta_{ij} \right], \quad (3.21)$$

donde $\mathbf{I}$ es el operador de spin nuclear y δ_{ij} es el delta de Kronecker. La interacción cuadrupolar eléctrica se genera cuando el momento cuadrupolar nuclear Q interactúa

con la distribución de carga electrónica que lo rodea, más específicamente los gradientes de campo eléctrico generados por las distribuciones de carga electrónica de los átomos más cercanos al núcleo en cuestión; este gradiente de campo eléctrico es un tensor dado por el producto diádico $\nabla \otimes E = -\nabla \otimes \nabla V$, donde su V_{ij} elemento está dado por:

$$V_{ij} = \frac{\delta x_i \delta x_j^2 V}{\delta}, \quad (3.22)$$

con $x_j, x_j = x, y, z$ y V es el potencial electrostático, este tensor se puede diagonalizar escogiendo un sistema adecuado de ejes principales de tal manera que el eje z esté en la dirección de la máxima componente del gradiente de campo eléctrico. Así el Hamiltoniano que describe la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico se puede expresar como:

$$H_Q = \frac{e}{6} \sum_{i,j} V_{ij} Q_{ij}. \quad (3.23)$$

El potencial electrostático se puede expandir en una serie con centro en el núcleo [21], y de esta forma se obtiene:

$$H_Q = \frac{e}{6} \sum_i V_{ii} Q_{ii} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx} I_x^2 + V_{yy} I_y^2 + V_{zz} I_z^2], \quad (3.24)$$

introduciendo el parámetro de asimetría η dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}, \quad (3.25)$$

se obtiene:

$$H_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3m_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} ((I_x + jI_y)^2 + I_x - jI_y)^2 \right], \quad (3.26)$$

con $j^2 = -1$ y donde I y m_z son los números cuánticos de spin nuclear y su componente z respectivamente. Esta interacción produce un desdoblamiento en los niveles de energía nuclear de los núcleos excitados ΔE_Q , en el caso del ^{57}Fe , para el estado excitado con spin $I = 3/2$ se produce un desdoblamiento en dos subniveles como se muestra en la Figura 3.3, uno para $m_z = \pm 3/2$ y otro para $m_z = \pm 1/2$; mientras que en el estado base al no haber momento cuadrupolar nuclear no se rompe la degeneración. La interacción cuadrupolar eléctrica da idea de la simetría de los ligandos del átomo Mössbauer, en otras palabras, la simetría que este posee con sus primeros vecinos; además, ya que

ahora se tienen dos niveles de energía diferenciados en el estado excitado de núcleo, se tendrán dos posibles transiciones al estado base y por consiguiente dos líneas de emisión; de manera que si la interacción cuadrupolar está presente, se podrá observar como un par de picos o doblete en el espectro Mössbauer.

3.4.3 Interacción Magnética Hiperfina

Ocurre entre el momento magnético del núcleo y cualquier campo magnético circundante, y es el resultado de la interacción entre el momento magnético del núcleo de un isótopo Mössbauer y un campo magnético de origen intrínseco o extrínseco a dicho núcleo. Esta interacción entre el momento magnético del núcleo $\boldsymbol{\mu}$ y una inducción de campo magnético $\mathbf{B}$ presente en el mismo, está dada por:

$$H_m = \boldsymbol{\mu}\mathbf{B} = -g_I\mu_N I_z B, \quad (3.27)$$

donde $\mu_N = e\hbar/2m_p$ es el magnetón nuclear y $g_I = \mu/\mu_N I$ es el factor giromagnético nuclear del núcleo con spin I . La interacción magnética hiperfina desdobra tanto el nivel excitado como el nivel fundamental, removiendo por completo la degeneración del nivel de energía de spin I en $2I+1$ estados, en el caso del ^{57}Fe la perturbación debida a esta interacción la podemos encontrar como sigue. Para el estado base con spin nuclear $I = 1/2$ y $m_i, m_j = -1/2, 1/2$ se obtiene:

$$\left\langle \frac{1}{2}, m_i | H_m | \frac{1}{2}, m_j \right\rangle = -g_{1/2}\mu_N B \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \end{pmatrix},$$

y para el estado excitado con spin nuclear $I = 3/2$ y $m_i, m_j = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2$:

$$\left\langle \frac{3}{2}, m_i | H_m | \frac{3}{2}, m_j \right\rangle = -g_{3/2}\mu_N B \begin{pmatrix} -\frac{3}{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{3}{2} \end{pmatrix}.$$

Así, el nivel de energía del estado base se desdobra en dos subniveles, mientras que el nivel de energía del primer estado excitado se desdobra en cuatro subniveles como se muestra en la Figura 3.4; siguiendo la regla de selección $\Delta m_z = 0, \pm 1$ sólo son permitidas 6 transiciones entre el estado excitado y el estado base, las cuales se pueden observar como un conjunto de 6 picos o sexteto en el espectro Mössbauer. La interacción magnética hiperfina es especialmente importante en el estudio de compuestos que contengan hierro, ya que estos frecuentemente son ferromagnéticos o antiferromagnéticos lo que resulta en la presencia de fuertes campos magnéticos internos. Los parámetros que proveen las tres interacciones hiperfinas pueden ser usados para reconocer la presencia de un compuesto particular en la muestra, en el caso de que un compuesto tenga varios tipos de lugares ocupados por átomos Mössbauer, ya que cada lugar tiene un ambiente único y por lo tanto su propio conjunto de picos, en otras palabras, su propio espectro Mössbauer; y dado que la interacción magnética hiperfina remueve toda la degeneración de los estados de energía nucleares, la presencia de las otras dos interacciones sólo generan desplazamientos en las posiciones de los picos obtenidos en el espectro.

3.5 Espectroscopia Mössbauer en el ^{57}Fe

El efecto Mössbauer ha sido observado en más de cuarenta elementos químicos, sin embargo el hierro ha sido el elemento que más ha llamado el interés de los investigadores debido a sus numerosas aplicaciones en la ciencia y la industria. Los isótopos adecuados para la espectroscopia Mössbauer son aquellos cuyos estados excitados tienen un tiempo medio de vida τ entre $10^{-6}s$ y $10^{-11}s$, y una energía de transición entre $5keV$ y $180keV$; tiempos vida del estado excitado más grandes o más pequeños causarán un estrechamiento o un ensanchamiento en las líneas de emisión y absorción, siguiendo el principio de incertidumbre de Heisenberg (3.2), así no se tendrá una superposición efectiva entre las líneas, para el estrechamiento, mientras que el ensanchamiento oculta los cambios de energía debidos a las interacciones hiperfinas. Por otro lado, si la energía de los fotones γ es menor a $5keV$ estos serán mayormente absorbidos por el material de la fuente y el absorbente, y si es mayor a $180keV$ la energía de retroceso se incrementa considerablemente disminuyendo la probabilidad de absorción resonante.

El isótopo del hierro utilizado en la espectroscopia Mössbauer es el ^{57}Fe cuya abundancia en la naturaleza es de aproximadamente 2.12%, por lo tanto la fuente de rayos γ

debe contener ^{57}Fe en estado excitado. Con este fin se utiliza el isótopo ^{57}Co , el cual puede ser generado en un ciclotrón y difundido en una matriz de un metal noble como el Rodio, para dar lugar una fuente de ^{57}Co con un tiempo de vida medio de 270 días. El ^{57}Co decae por captura electrónica (CE), de un electrón de la capa K , en este proceso, esquematizado en la Figura 3.5, el núcleo de ^{57}Co atrapa un electrón de la capa K , este electrón interactúa con un protón del núcleo y a la emisión de un neutrino, así se reduce el número de protones de 27 a 26 y se origina el isótopo ^{57}Fe en un estado excitado de $136,4\text{keV}$ con spin nuclear $5/2$, luego de 10^{-9}s este estado excitado decae con una probabilidad del 85% al primer estado excitado de 14.4keV de spin nuclear $3/2$ y que tiene un tiempo de vida medio de $97.7 \times 10^{-9}\text{s}$, y con una probabilidad del 15% directamente al estado base de spin nuclear $1/2$. tanto el tiempo de vida medio como la energía del primer estado excitado de 14.4keV son muy apropiados para la espectroscopia Mössbauer del ^{57}Fe . Retomando (3.2) con $\tau = 97.7 \times 10^{-9}\text{s}$ para el ^{57}Fe el ancho natural de línea es $\Gamma = 4.67 \times 10^{-9}\text{eV}$, y la resolución definida como el cociente entre el ancho de línea natural de una transición y la energía del fotón γ capaz de generar la dicha transición es:

$$\frac{\Gamma}{E_\gamma} = 0.32 \times 10^{-12}, \quad (3.28)$$

donde $E_\gamma = 14.4\text{keV}$ es la energía del fotón γ emitido tras la transición del primer estado excitado al estado base. En el absorbente los isótopos de ^{57}Fe en estado base pueden absorber estos fotones y pasar al primer estado excitado, para subsecuentemente decaer de nuevo al estado base; en este proceso de relajación se puede emitir un fotón γ dando lugar a la fluorescencia de rayos γ de 14.4keV , o emitir un electrón de conversión interna de la capa K cuya energía es de 7.3keV , dada por la energía de la transición menos la energía de ligadura del electrón al núcleo. La probabilidad de que cada uno de estos eventos ocurra viene dada por el coeficiente de conversión $\alpha = N_e/N_\gamma$ donde N_e y N_γ son el número de electrones y número de fotones emitidos respectivamente, para el ^{57}Fe este coeficiente es $\alpha = 8.21$, de tal forma que la probabilidad de emisión de un electrón de conversión es del 80%. Cuando se emite un electrón de conversión, proceso que se esquematiza en la Figura 3.6, se genera un hueco en la capa K que produce una ionización interna del átomo; para pasar a un estado más estable el hueco en la capa K es llenado por un electrón de la capa L seguido por la emisión de un electrón Auger de 5.6keV o de un fotón X de 6.4keV , con probabilidades de emisión del 53% y 27% respectivamente, así el número de electrones emitidos es el 133% de

los fotones *gamma* absorbidos. Existen dos modalidades para realizar espectroscopia Mössbauer, la primera de ellas, y la más común es la del modo de transmisión (TMS), en la cual se coloca la muestra (absorbente) entre la fuente radiactiva y el detector de radiación como se esquematiza en la Figura 3.7. Al detector llegan los rayos gamma no absorbidos por la muestra y como resultado de la absorción resonante de la muestra a ciertas velocidades del transductor se obtienen líneas espectrales orientadas hacia la zona baja de la línea base del espectro, esto es, en el sentido decreciente de las cuentas. La modalidad de transmisión tiene gran utilidad cuando se quiere hacer un análisis de las propiedades magnéticas y estructurales en el volumen de la muestra y no precisamente en las capas superficiales de esta, sin embargo como se introdujo anteriormente estudiar las propiedades superficiales de la muestra es el objetivo de este trabajo y para ello se utiliza una geometría de reflexión en la cual se detecta la radiación retrodispersada por la muestra. En esta modalidad se pueden detectar los rayos γ (SGMS), los rayos X (XMS) y los electrones de conversión interna (CEMS) siendo esta última la más desarrollada dada la alta probabilidad de emisión de electrones de conversión 80%. El proceso de detección de electrones de conversión interna es eficiente hasta profundidades de $200nm$, no obstante, si se desea obtener información desde profundidades mayores de la muestra (entre 0.4 y $4\mu m$) es más recomendable detectar los rayos X procedentes de la relajación subsecuente a la conversión interna, esto se debe a que los rayos X tienen una mayor profundidad de penetración que los electrones de conversión o los electrones Auger y por ende logran avanzar distancias mayores sin ser atenuados apreciablemente por la muestra [22]. No obstante para el interés que motivó este trabajo la técnica CEMS es la más adecuada y como se presentó previamente los detectores gaseosos, en particular los detectores de avalancha de placas paralelas (PPAC) son una solución económica y efectiva para implementar la técnica CEMS.

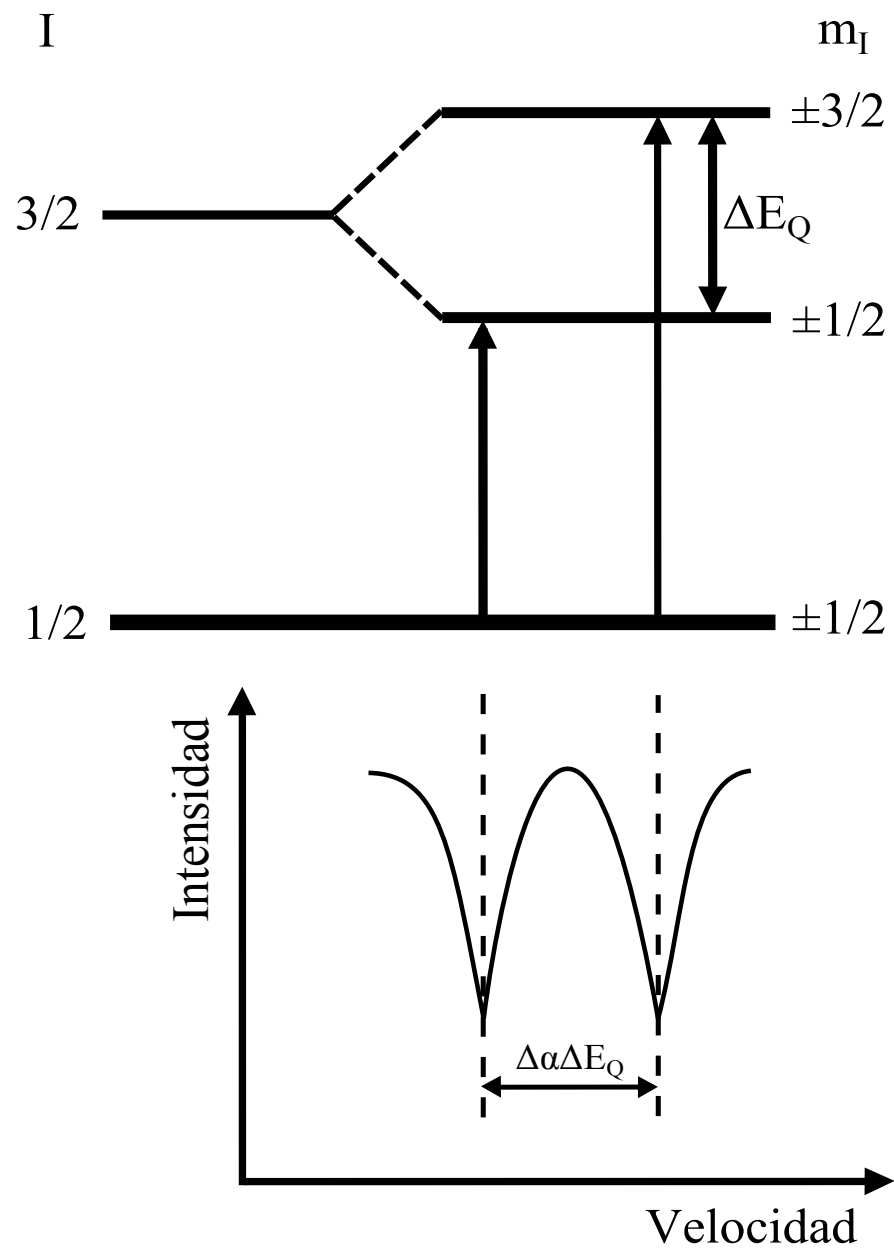


Figura 3.3: Desdoblamiento debido a la interacción cuadrupolar eléctrica, se remueve parcialmente la degeneración en los niveles de energía del estado excitado en dos subniveles dando lugar a 2 transiciones posibles.

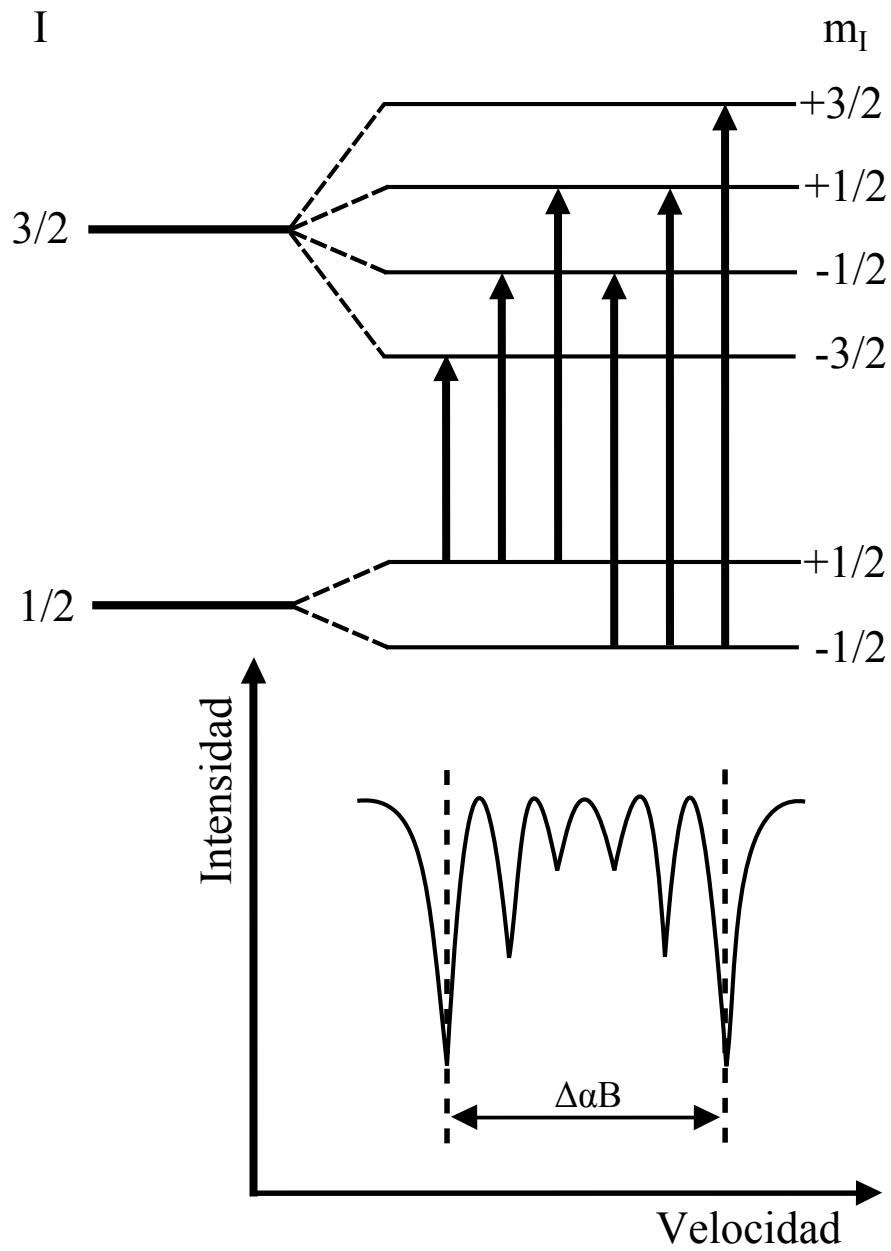


Figura 3.4: Desdoblamiento debido a la Interacción Magnética Hiperfina, se remueve por completo la degeneración en los niveles de energía con 6 transiciones permitidas.

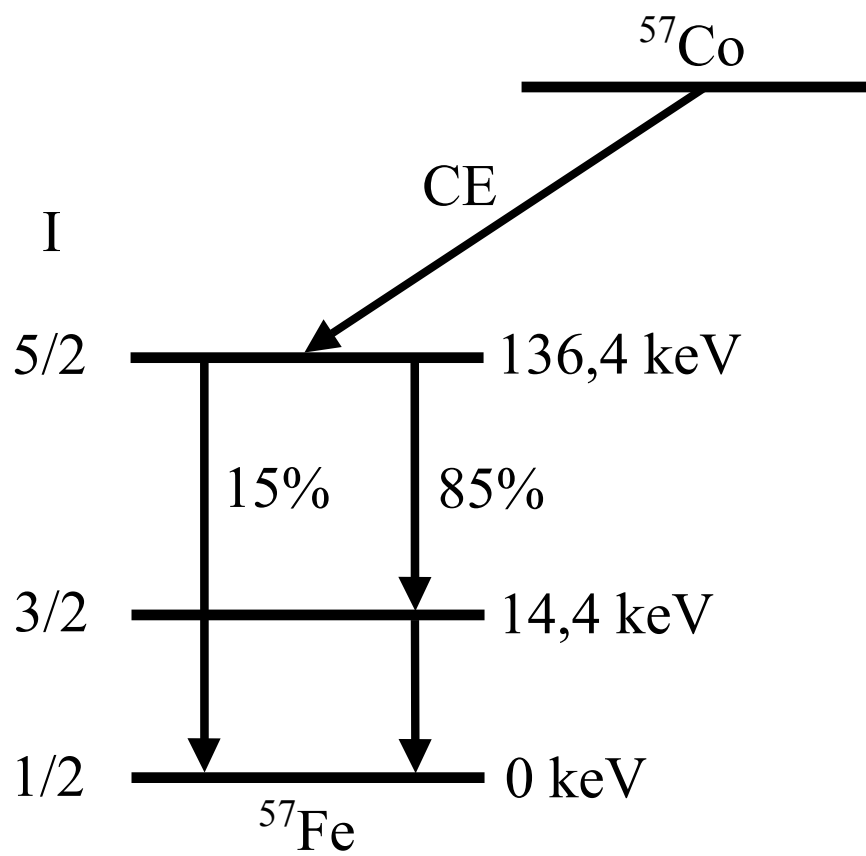


Figura 3.5: Esquema del decaimiento del ^{57}Co al ^{57}Fe por captura electrónica.

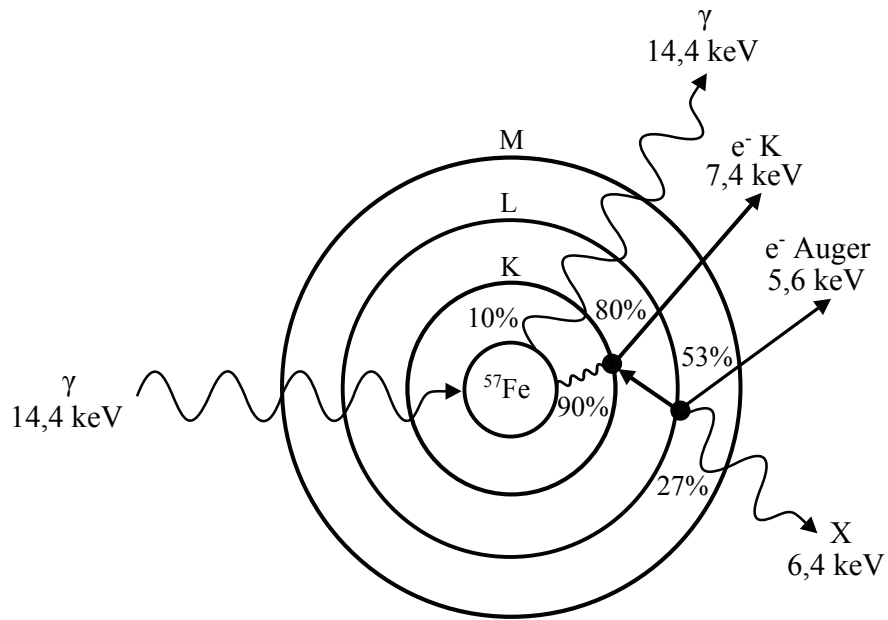


Figura 3.6: Proceso de conversión interna en el ^{57}Fe .

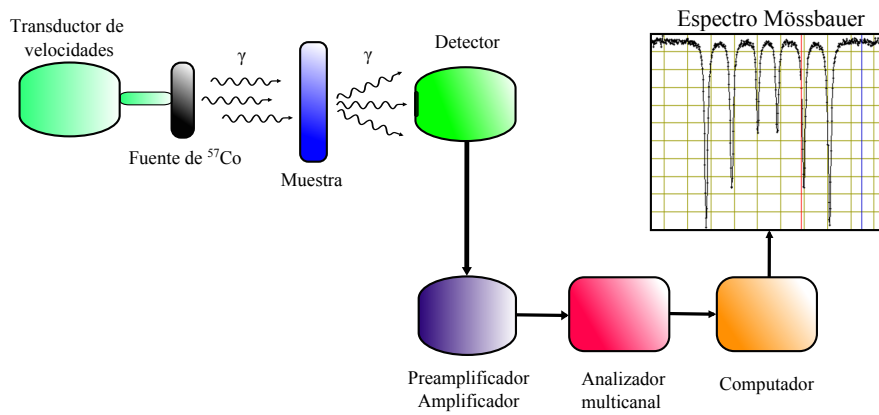


Figura 3.7: Esquema del espectrómetro Mössbauer en la modalidad de transmisión (TMS).

Capítulo 4

Diseño y construcción de la cámara CEMS

Para determinar el tipo de detector a construir se tuvieron en cuenta algunos parámetros de diseño y funcionamiento, los cuales se detallan en la Tabla 4.1, asignándoles un nivel de relevancia de 1 a 5 según nuestros requerimientos y la finalidad del dispositivo. Después de realizar una amplia revisión bibliográfica acerca de los diferentes tipos de detectores que se han desarrollado para espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión interna (CEMS), logramos identificar el tipo de detector que mejor se ajusta a nuestros requerimientos de diseño; este detector es el contador de avalancha de placas paralelas (PPAC), el cual hace parte de los contadores proporcionales.

Parámetro	Requerimiento	Relevancia
Tamaño	Que no exceda los $16cm^2$	5
Peso	Que no exceda los $3kg$	4
Costo	Bajo costo	5
Temperatura de trabajo	Temperatura ambiente	5
Voltaje de trabajo	Alrededor de $800V$	4
Presión de trabajo	Alrededor de $100HPa$	5

Tabla 4.1: Requerimientos de diseño iniciales.

4.1 Contador de Avalancha de Placas Paralelas

Este contador consiste en un recinto sellado al interior del cual se dispone un arreglo de dos electrodos planos separados por una distancia d entre los $1mm$ y $2mm$, a un potencial de alrededor de $600V$; sobre el cátodo se ubica la muestra que se quiere analizar y los electrones emitidos por los isótopos en la muestra tras la conversión interna son acelerados hacia el ánodo por el campo eléctrico entre los electrodos. Para amplificar la señal el recinto es llenado con un gas que puede ser ionizado por los electrones de conversión y de esta manera generar una avalancha que es colectada en el ánodo; así, el sistema actúa como un contador de carga gaseoso. Este contador hace parte de los contadores proporcionales que operan en la región de proporcionalidad estricta, en la que la cantidad de carga generada es proporcional a la cantidad de radiación o partículas primarias (en nuestro caso los electrones de conversión interna). En el proceso de amplificación los electrones de conversión emitidos por la muestra son acelerados hacia el ánodo por el potencial entre los electrodos, y en su camino pueden interactuar con las moléculas de gas y ionizarlas, dando lugar a nuevos electrones libres. Tanto los electrones primarios e_p^- como aquellos generados en la interacción son acelerados por el campo eléctrico y pueden generar más pares ión-electrón produciendo una avalancha como se muestra en la Figura 4.1. Este proceso es una avalancha de Townsend [23, 24], donde el incremento en la tasa de electrones es proporcional a los electrones primarios como ya se dijo previamente y viene dada por:

$$\frac{dN}{dz} = N_p \alpha, \quad (4.1)$$

siendo z el eje sobre el cual se define la distancia perpendicular entre las placas, N es el número de electrones y N_p el número de electrones primarios. Ya que en nuestro sistema todos los electrones primarios son emitidos por la muestra situada en el cátodo, se puede resolver (4.1) utilizando las condiciones iniciales $z = 0$ y $N = N_p$ obteniendo:

$$N = N_p \exp \alpha z, \quad (4.2)$$

donde α es el primer coeficiente de Townsend y depende de la presión, el campo eléctrico y el tipo de gas, sin embargo el cálculo de α no es sencillo y requiere de procedimientos experimentales adicionales que escapan al alcance del presente trabajo.

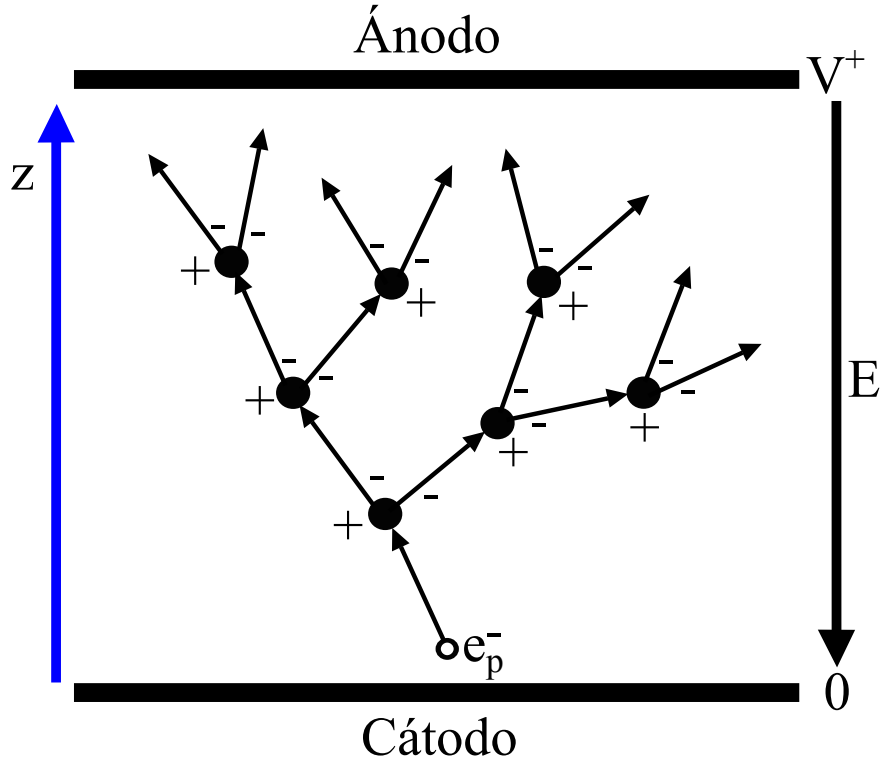


Figura 4.1: Esquema de una avalancha ideal en un contador proporcional.

4.2 Diseño del la cámara CEMS

Una vez definido el tipo de detector se planteó el diseño del dispositivo teniendo en cuenta algunas referencias bibliográficas [25, 26], dicho diseño se esquematiza en la Figura 4.2 y consiste en una cámara cuya estructura debe ser de un material conductor con una ventana por la cual entrará la radiación proveniente de la fuente, dicha ventana debe tener un membrana que haga las veces de obstáculo para los rayos X de la radiación, ya que estos pueden introducir ruido en la medida; al interior de la cámara se disponen un par de placas de material dieléctrico soportadas por columnas también de material dieléctrico, sobre dichas placas se establecen el ánodo y el cátodo del sistema formando una especie de capacitor, la muestra se localiza sobre la placa inferior formando parte del cátodo que está aterrizado junto con la estructura de la cámara, y sobre la placa superior se puede realizar un recubrimiento conductor (por ejemplo con aerosol de grafito) para formar el ánodo que estará conectado a un alto potencial y a la instrumentación que constituye el sistema de lectura y visualización.

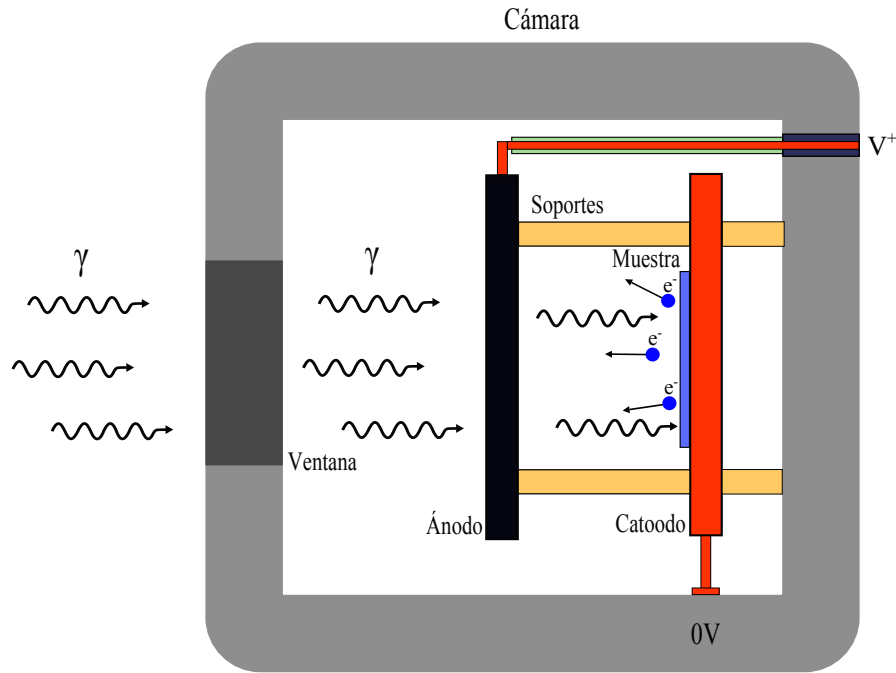


Figura 4.2: Esquema del detector diseñado.

4.3 Gas de conteo

El gas de conteo es el medio a través del cual se multiplican los electrones de conversión, muchos tipos de gas pueden ser utilizados para tal propósito desde especies monoatómicas como el He y el Ar hasta especies moleculares como el CH_4 . Si bien los gases monoatómicos son fáciles de manipular y eficientes a la hora de multiplicar carga, presentan una gran desventaja ya que tras el proceso de ionización los gases nobles sólo pueden desexcitarse emitiendo fotones UV que pueden ocasionar efecto fotoeléctrico en el gas y de esta manera generar avalanchas secundarias que introducirán ruido en la señal colectada en el ánodo. Una forma de resolver este problema es utilizar una mezcla gaseosa de la especie monoatómica y una especie poliatómica orgánica, la labor de esta última es absorber los fotones UV sin que haya ionización, esto es posible gracias a la posibilidad que tienen los gases moleculares de tener estados excitados no radiativos (rotacionales y vibracionales), y así evitar las avalanchas que estos pueden producir. Los gases que cumplen esta función se conocen como gases de apagado o de *quenching* y suelen tener porcentajes en la mezcla de hasta el 15%. Una solución más simple es uti-

lizar un gas de conteo que en sí mismo sirva como gas de apagado como es el caso de la acetona C_3H_6O , la cual tiene una energía de ionización de aproximadamente $9.7eV$ [27] y puede absorber los fotones UV ver Figura 4.3, y aunque es un compuesto agresivo puede ser manipulado en el laboratorio tomando algunas medidas de seguridad.

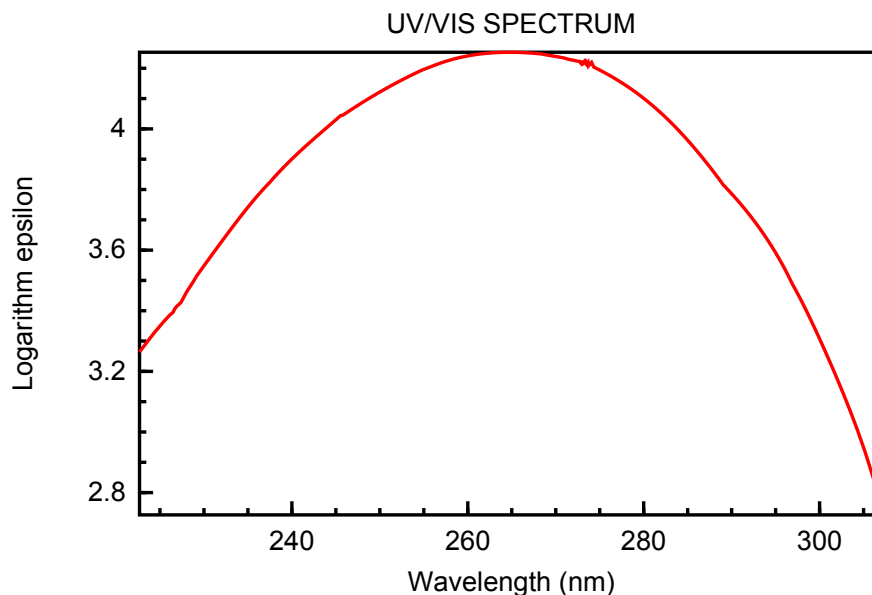


Figura 4.3: Espectro de absorción UV de la acetona.

4.4 Componentes

A continuación se presentan de forma más detallada los componentes diseñados para la fabricación de la cámara, utilizando el software de diseño asistido por computador Solid-Works [28]. Para los detalles dimensionales ver los planos específicos que se encuentran en el anexo A.

4.4.1 Carcasa

El material de la carcasa no debe contener hierro ya que los rayos γ provenientes de la fuente pueden interactuar con los isótopos de ^{57}Fe que naturalmente se encuentren en

el material introduciendo errores en la medida, y en general no debe ser un material magnético pues este daría lugar a la presencia de un campo magnético externo sobre la muestra provocando alteraciones en la interacción magnética hiperfina. Por tales motivos y teniendo en mente los requerimientos de la Tabla 4.1, el material escogido para elaborar la cámara fue el Aluminio. Las características de la carcasa se muestran

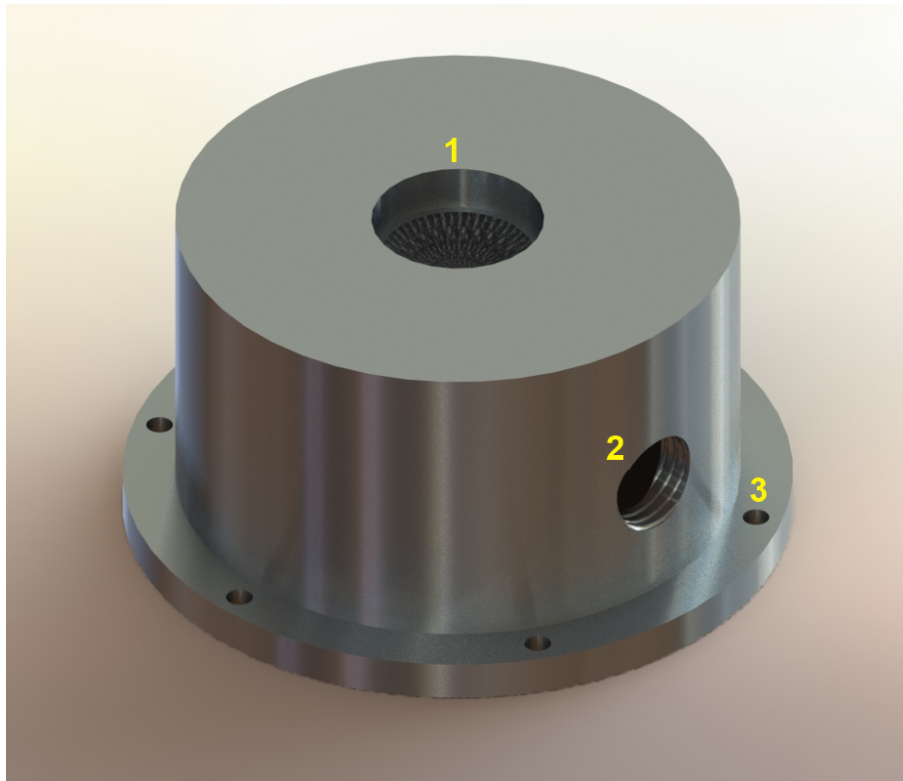


Figura 4.4: Vista de la Brida Superior en la que se detalla: 1. Ventana para el ingreso los fotones γ al interior de la cámara, 2. Cavidad para el ajuste del Flanche lateral y 3. Agujeros para los tornillos de ensamble.

en las Figuras 4.4 y 4.5, la cual está conformada por dos piezas que llamaremos Brida superior y Brida inferior que se ensamblan por medio de un O-ring y 6 tornillos; la Brida superior posee una abertura o ventana que sirve de entrada para la radiación γ y una salida lateral para llevar a cabo el proceso de vacío y llenado con el gas de conteo; mientras que la brida inferior posee 3 cavidades para los soportes de los electrodos, el canal para el O-ring y la entrada para el conector de alto voltaje, cuya parte externa está aterrizada y hace contacto directo con la carcasa.

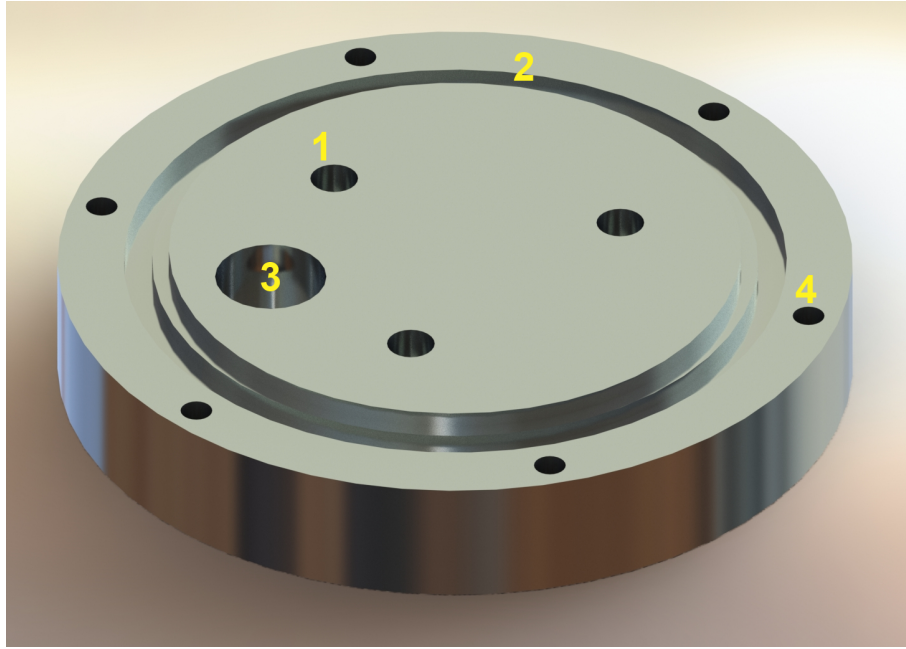


Figura 4.5: Vista de la Brida inferior en la que se detalla: 1. Cavidad para ajustar los soportes verticales, 2. Canal para el O-ring, 3. Entrada para el conector de alto voltaje y 4. Agujeros para los tornillos de ensamble.

4.4.2 Soportes Verticales

Para sostener la estructura de electrodos al interior de la cámara se diseñó una configuración de 3 soportes verticales, los cuales deben ser de un material dieléctrico ya que al hacer contacto con ambos electrodos no pueden ser conductores y además deben ser transparentes a la radiación γ ; por otro lado, ya que estamos trabajando con acetona deben ser de un material con una buena resistencia química, por lo cual se escogió el teflón para su fabricación. Estos soportes ver Figura 4.6 consisten en pequeñas columnas que se atornillan en la base interna de la Brida inferior, mientras que en la parte superior de dichas columnas se dispone el arreglo de electrodos ajustado mediante tuercas del mismo material de las columnas.

4.4.3 Electrodos

Para los electrodos se diseñó un sistema de placas de acrílico sobre las cuales se disponen el ánodo y el cátodo propiamente dichos. En primer lugar el ánodo no puede ser

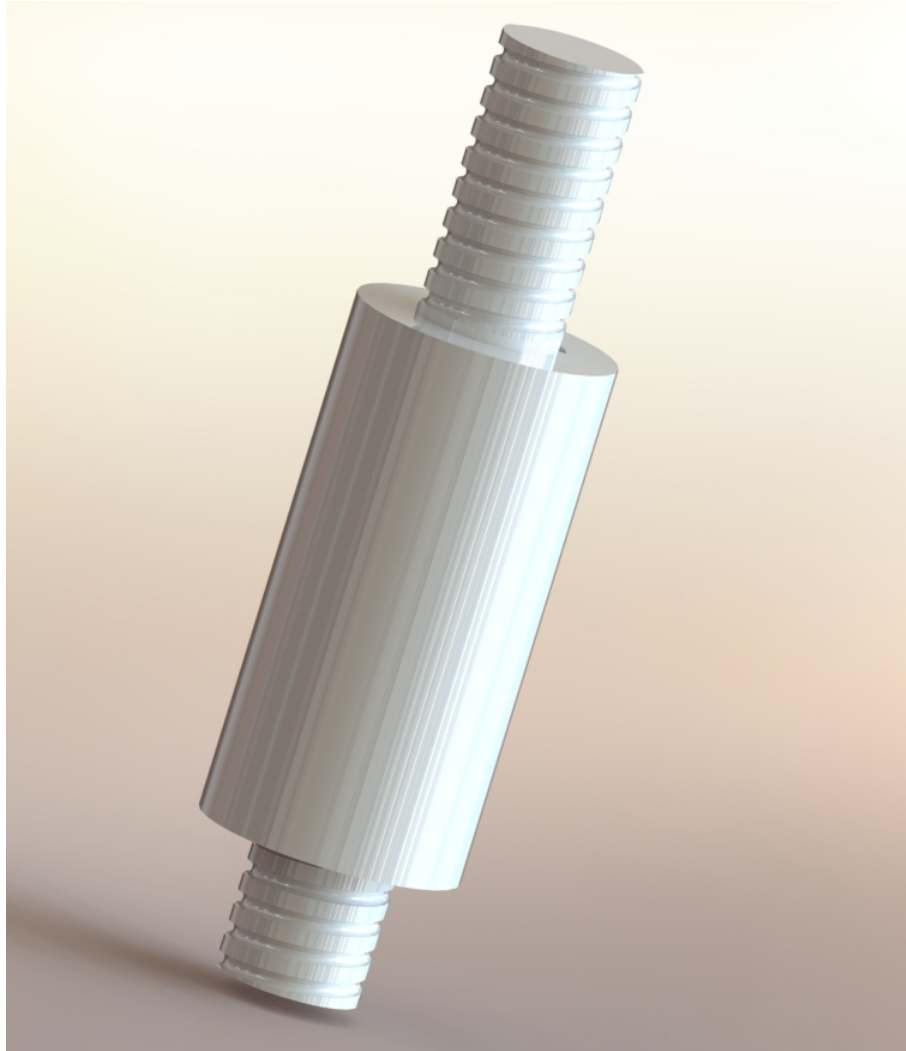


Figura 4.6: Soporte vertical de teflón.

directamente conductor ya que en ese caso, cuando la carga es colectada se distribuiría uniformemente sobre la superficie del ánodo generando una caída en su potencial y por ende en el campo eléctrico, lo que a su vez afectaría el proceso de multiplicación de carga a través del gas de conteo; además, la intensidad de los fotones γ incidentes puede ser atenuada dado el coeficiente de atenuación lineal que tienen los metales y también se incrementaría la probabilidad de introducir ruido en la medida por efectos no deseados como efecto fotoeléctrico y efecto Compton en el ánodo. Debido a esto es mucho mejor utilizar un ánodo con propiedades conductoras y con elementos de bajo número atómico, para reducir la probabilidad de interacción entre los átomos del ánodo

con los fotones γ incidentes sobre la cámara, para ello se realizó un recubrimiento con aerosol de grafito sobre el área central de la placa superior de acrílico obteniéndose una superficie de grafito como se muestra en la Figura 4.7 con una resistencia entre el centro del ánodo y el terminal de alto voltaje de alrededor de $2k\Omega$, la cual hace contacto con el conector de alto voltaje a través de unos contactos de cobre. Por otro lado el

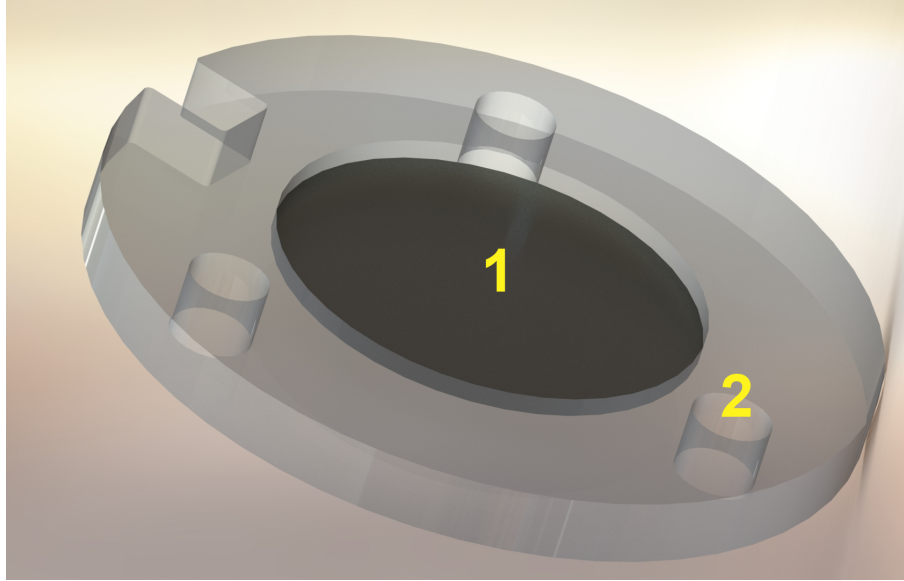


Figura 4.7: Vista del ánodo en la que se detallan: 1. Placa superior de acrílico, 2. Recubrimiento de grafito y 3. Cavity para los soportes verticales.

cátodo tiene que ser un buen conductor ya que la muestra es colocada sobre el mismo y se debe permitir el flujo de electrones del cátodo hacia la muestra para neutralizarla luego de ser ionizada tras el proceso de conversión interna y Auger, por consiguiente se utilizó un cátodo de cobre, el cual está ajustado sobre la placa de acrílico inferior como se muestra en la Figura 4.8 este a su vez es puesto en contacto con la estructura de la cámara para mantener siempre la misma referencia eléctrica en todo el circuito. El tamaño de los electrodos no tiene mayor restricción así que se diseñaron teniendo en cuenta el tamaño de las muestras a ser estudiadas, estimado en alrededor de $2cm$, dado el tamaño de la fuente y por consiguiente el de la ventana dispuesta en la brida superior.

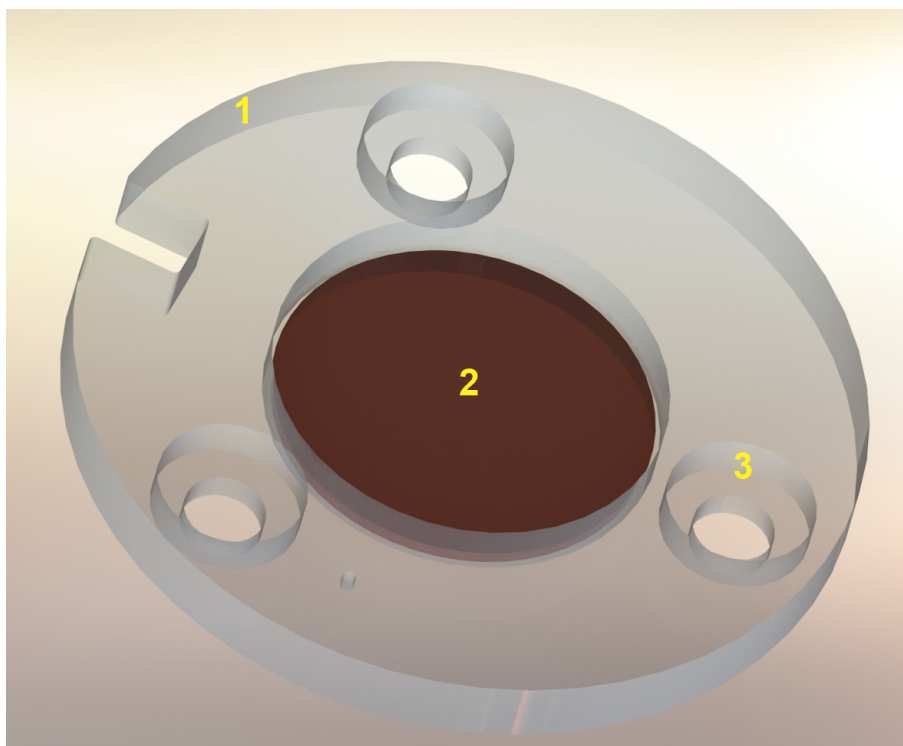


Figura 4.8: Vista del cátodo en la que se detallan: 1. Placa inferior de acrílico, 2. Portamuestras de cobre (cátodo) y 3. Cavidad para los soportes verticales.

4.4.4 Flanche lateral

Para realizar el vacío de la cámara y posterior llenado con el gas de contero se diseñó un flanche, ver Figura 4.9, con la norma ISO-DN16KF [29], ya que esta es la norma que siguen los acoples de la instrumentación de vacío que se utilizó. El material que se escogió para este componente fue el latón ya que en un principio pensamos que al hacerlo de aluminio podría sufrir un mayor desgaste mecánico con las abrazaderas de acero, no obstante luego se notó que el esfuerzo mecánico en el acople no es muy significativo de manera que puede hacerse de aluminio sin mayor inconveniente. El flanche es atornillado a la salida lateral de la brida superior de la cámara y se añadió una resina epóxica alrededor de la unión para evitar posibles fugas.

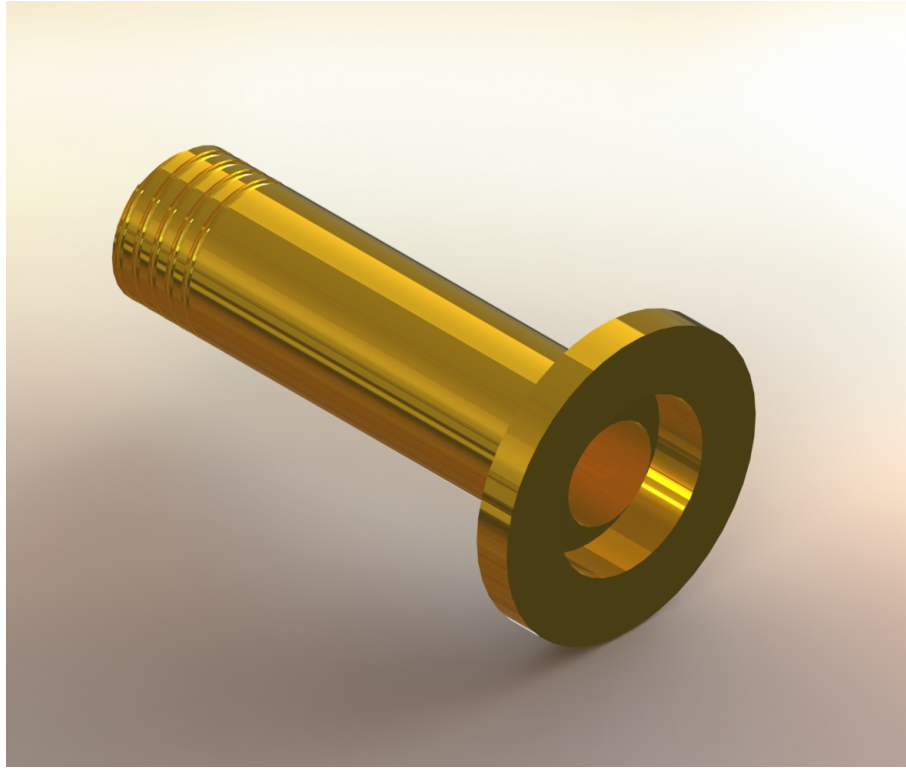


Figura 4.9: Flanche lateral de latón.

4.4.5 Otros componentes

Como se mencionó previamente se emplearon unos contactos de cobre que permiten llevar la diferencia de potencial a los electrodos y se diseñó un acople de cobre que hace las veces de soporte diametral, para ajustar el cátodo a la placa inferior de acrílico. estas piezas se muestran en la Figura 4.10. Finalmente, para la ventana se empleó una membrana de polímero aluminizado adosada a la Brida superior mediante resina epóxica, su función es permitir el paso de los fotones γ al interior de la cámara y a la vez atenuar los fotones X provenientes de la fuente que no son de utilidad para la absorción resonante y pueden introducir ruido al ionizar el gas de conteo.

4.5 Dispositivo final

Una vez elaborados todos los componentes se realizó el ensamble del dispositivo utilizando un O-ring de vitón entre las bridas, ya que este material presenta una mayor

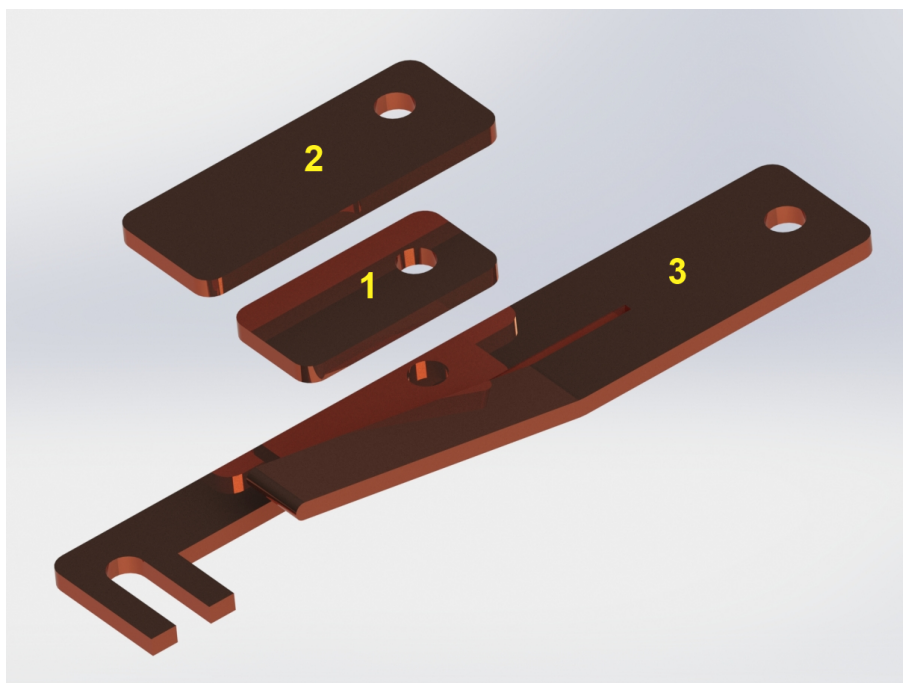


Figura 4.10: Otros componentes de la cámara: 1. Contacto de cobre para el ánodo, 2. Contacto de cobre para el cátodo y 3. Soporte diametral de cobre.

resistencia a los fluidos agresivos que los elastómeros y cauchos comunes [30], en la Figura ?? se puede ver el detector ensamblado y listo para implementar la técnica CEMS en el laboratorio.

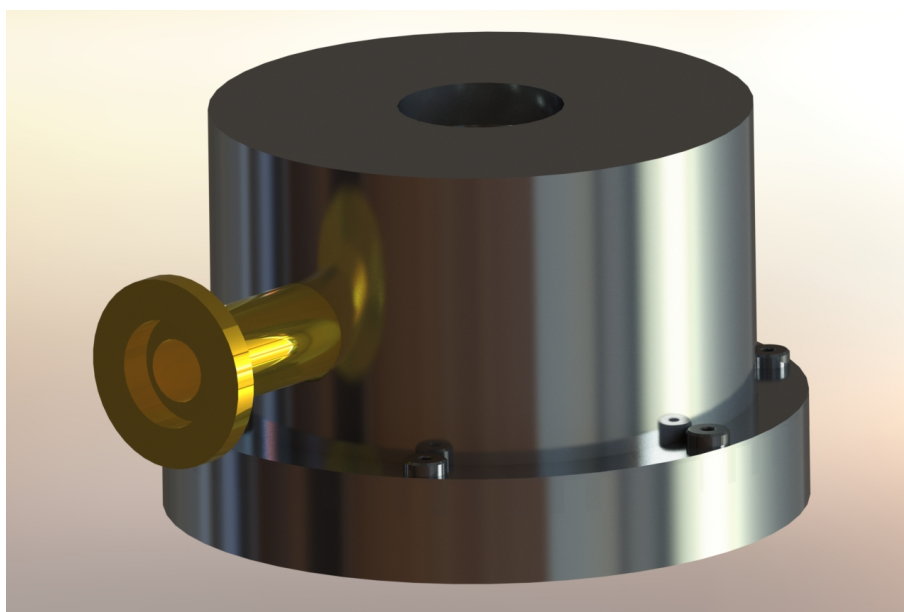


Figura 4.11: Ensamble de la cámara CEMS.

Capítulo 5

Implementación de la técnica CEMS

5.1 Preamplificador-Amplificador

Debido a que la carga colectada en el ánodo sigue siendo muy pequeña, aún después de la multiplicación debida a la ionización del gas de conteo, es necesario amplificar la señal obtenida en la cámara, para ello se implementó un sistema preamplificador-amplificador [31] utilizando los circuitos integrados A203 y A206 de AMPTEK [32]. El A203 es un preamplificador sensible a la carga que colecta los electrones capturados por el ánodo y convierte las descargas en un pulsos de voltaje con forma de picos a través de un circuito capacitivo. Con el fin de reducir el contenido armónico de la señal, este integrado también posee un etapa de conformación de pulsos, la cual suaviza los picos y les da un perfil Gaussiano que mejora la eficiencia de su propagación a través de los cables coaxiales que llevan la señal a analizador multicanal. No obstante hasta este punto solo se ha integrado la carga capturada en el ánodo y se ha dado un perfil adecuado a su pulso de voltaje correspondiente, estos pulsos son muy pequeños, del orden de los mV , y por esta razón se emplea el A206, un amplificador lineal que amplifica los pulsos por un factor de 10 para obtener niveles de señal apropiados para el analizador multicanal. El sistema preamplificador-amplificador se dispone conectando en cascada los circuitos integrados sobre una circuito impreso provisto también por AMPTEK [?] como se muestra en la Figura 5.1, además se diseñó un contenedor de

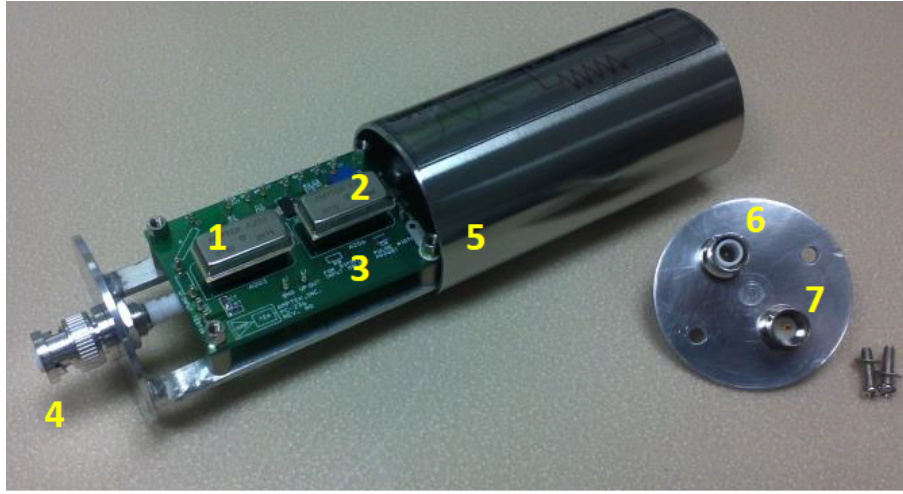


Figura 5.1: Circuito preamplificador-amplificador en el que se detalla: 1. Circuito integrado A203, 2. Circuito integrado A206, 3. Circuito impreso para la conexión del preamplificador y el amplificador, 4. Conector que recibe la señal procedente de la cámara, 5. Blindaje externo, 6. Conector para el alto voltaje y 7. Conector de salida.

acero inoxidable para blindar el sistema preamplificador-amplificador frente a campos electromagnéticos externos. Ver Figura 5.2.

5.2 Inyección del gas de conteo

Para ajustar el punto de trabajo de la cámara, esta debe ser llenada con el gas de conteo, por lo tanto se debe realizar un proceso de vacío a la cámara para extraer las moléculas de aire atmosférico y posteriormente llenarla con el gas de conteo hasta la presión de operación. En primer lugar para garantizar la hermeticidad de la cámara, se realizaron varias pruebas de vacío. Para ello se utilizó el montaje que se muestra en la Figura 5.3 donde se trabajó con una instrumentación de vacío provista por Pfeiffer [33] y un sensor de presión Pirani. Se conectó la cámara a la bomba de vacío mecánica con capacidad de $1mTorr$ por aproximadamente 20 minutos logrando alcanzar valores de presión de $20mTorr$ en las primeras pruebas, y en pruebas posteriores se obtuvo un vacío de $15mTorr$. Una vez verificada la hermeticidad de la cámara, procedimos a inyectar el gas multiplicador o gas de conteo a la cámara, para llevar a cabo este proceso se utilizó el montaje que se muestra en la Figura 5.4, que consiste en: una



Figura 5.2: Circuito preamplificador-amplificador ensamblado al interior del contenedor metálico.

bomba de vacío mecánica, tres flanches en T, tres válvulas de vacío, y dos mangueras metálicas. Además se utilizaron dos sensores para monitorear la presión al interior del sistema durante el proceso. Este sistema puede describirse de la siguiente forma: la manguera *M1* conecta el sistema a la bomba de vacío a través de la válvula *V3* mientras la manguera *M2* conecta el sistema con el recipiente que contiene acetona líquida ver Figura 5.5 por medio de la válvula *V2*, la válvula *V1* conecta la cámara con el resto del montaje; el sensor *S2* es un sensor digital Pirani que medirá la presión de todo el sistema en el proceso de vacío y el sensor *S1* es un sensor analógico que está destinado a monitorear la presión al interior de la cámara después del proceso de llenado de la cámara con el gas de conteo.

En primer lugar se cierra *V1* y se abren *V2* y *V3*, se enciende la bomba de vacío para eliminar el aire al interior del recipiente que contiene la acetona hasta que esta empieza a evaporar, luego se cierra *V2* para mantener el vacío en esta sección, posteriormente se abre *V1* y se le realiza el proceso de vacío a la cámara que toma aproximadamente 20 minutos, alcanzando un vacío de $1.8mTorr$; inmediatamente se cierra *V3* y se abre *V2* para permitir el paso del vapor de acetona hacia la cámara, finalmente se cierran *V2* y *V1* y de esta manera ya se tiene el gas de conteo al interior de la cámara. No obstante, como el vacío alcanzado es un vacío medio, aún queda una cantidad



Figura 5.3: Montaje utilizado para realizar las pruebas de vacío: 1. Cámara CEMS, 2. Abrazaderas, 3. Medidor de vacío con rango de 100 HPa (Hecto Pascuales), 4. Válvulas de vacío, 5. Bomba de vacío mecánica y 6. Sensor de vacío Pirani.

considerable de aire residual al interior de la cámara, para resolver esto, se realiza de forma repetida el proceso de vacío e inyección de vapor de acetona a la cámara de 4 a 5 veces, con el fin, de que al llevar acabo este proceso varias veces, se le realice una purga al sistema cada vez, y así garantizar que el aire residual sea más bajo. Al realizar la purga final con V_2 y V_1 cerradas se abre V_3 y se abre V_1 cuidadosamente para extraer un poco del gas de conteo y obtener la presión de trabajo al interior de la cámara, la cual fijamos en 150HPa siguiendo la literatura, una vez alcanzada esta presión, la cual podemos medir por medio de S_1 , se cierra V_1 y se apaga la bomba de vacío. Ahora se puede desconectar la sección de la cámara sellada por V_1 y con el sensor S_1 acoplado para monitorear la presión al interior de la misma y verificar que se mantenga en el punto de operación. En estas condiciones la cámara se encuentra lista para realizar las pruebas de adquisición de espectros CEMS. Se dejó la cámara con el gas de conteo por varias semanas para evaluar la estabilidad de la presión al interior de la misma, mostrando ser muy estable, ya que la cámara puede estar varias semanas con la presión

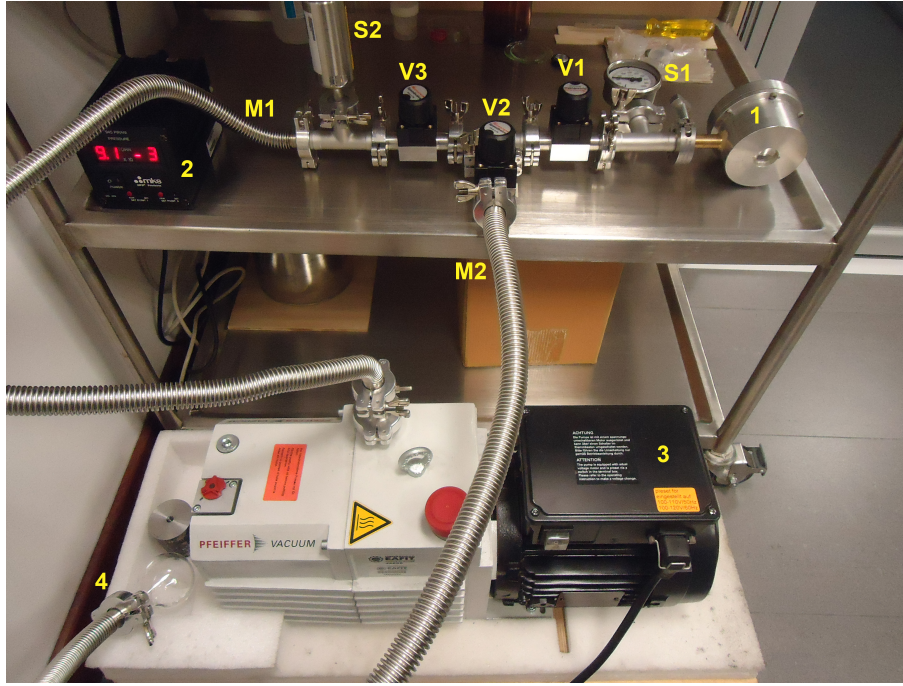


Figura 5.4: Montaje realizado para llevar a cabo el proceso de purga y llenado con el gas de conteo en el que se detallan: 1. Cámara CEMS, 2. Controlador del sensor Pirani, 3. Bomba de vacío mecánica, 4. Recipiente que contiene la acetona líquida, las mangueras metálicas para vacío $M1$ y $M2$, los sensores de presión $S1$ y $S2$ y las válvulas de vacío $V1$, $V2$ y $V3$.

de operación.

5.3 Espectrómetro CEMS

Para realizar el experimento, el cual se esquematiza en la Figura 5.6, se cuenta con una fuente radiactiva de ^{57}Co en una matriz de Rodio que proporcionará la radiación γ y que está atornillada al eje de oscilación del transductor de velocidades electromecánico desarrollado en la Universidad EAFIT [34]. El transductor mueve la fuente siguiendo el modo de aceleración constante, para lo cual su circuito de actuación y control impone una señal de velocidad triangular que se toma en la bobina de sensado de velocidad del mismo, este transductor genera el cambio Doppler en la energía de los fotones de 14.4keV emitidos por la fuente de ^{57}Co necesario para que estos puedan entrar en



Figura 5.5: Recipiente de vidrio que almacena la acetona líquida.

resonancia con los estados nucleares de los átomos de ^{57}Fe presentes en la muestra, que como ya se mencionó mejora la tasa de conteo de los eventos resonantes, la ventana de la cámara CEMS fue alineada con la ventana de salida de la fuente radiactiva y se ajustó la separación entre ambas en 1cm aproximadamente para prevenir la saturación de la cámara. Las descargas son colectadas por el preamplificador-amplificador que luego envía los pulsos al analizador multicanal desarrollado en la Universidad EAFIT [35], el cual tiene integrado un sistema de análisis de pulsos, este cuenta con un discriminador superior e inferior en la entrada de la señal que nos permite seleccionar los pulsos que son de nuestro interés (los debidos a los electrones de conversión interna) y así eliminar aquellos debidos al ruido electrónico y otros eventos, en el analizador multicanal se lleva a cabo el conteo de los pulsos donde la posición de memoria de cada pulso es proporcional a su amplitud y son almacenados como datos. Estos datos son llamados desde un computador por medio de un programa implementado en LabVIEW [36], que a su vez tiene una interfaz gráfica en la cual se puede visualizar el espectro.

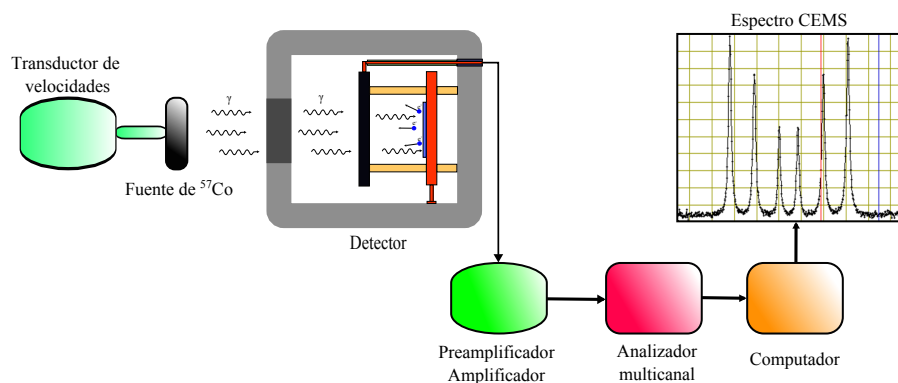


Figura 5.6: Esquema de la técnica CEMS utilizando el contador de avalancha de placas paralelas diseñado.

5.4 Experimento y Resultados

En primer lugar se utilizó como absorbente una muestra de magnetita sintetizada en el laboratorio de instrumentación y espectroscopia de la Universidad EAFIT mediante el procedimiento de coprecipitación química, la cual estuvo almacenada en un desecador por alrededor de 3 años, por lo que a pesar del sellado, esta magnetita ya se encontraba altamente oxidada. Esta es una muestra granular o en polvo que se dispuso sobre el cátodo de cobre mediante unas gotas de acetona para fijarla al mismo, como se muestra en la Figura 5.7. Los parámetros de operación utilizados en el experimento se muestran en la Tabla 5.1, se incrementó el alto voltaje en pasos finos de 100V en 100V hasta llegar a 700V. Allí observamos en el osciloscopio de almacenamiento digital pulsos CEMS con perfil gaussiano y con amplitudes ligeramente inferiores a 0.8V como se muestra en la Figura 5.8, lo cual nos permitió ajustar los límites del discriminador en 0.8V (límite superior) y 0.25V (límite inferior), ya que los pulsos que representan los eventos correspondientes los electrones de conversión interna son esperados en este rango de voltajes. El analizador multicanal del espectrómetro Mössbauer fue operado en el modo de 512 canales de velocidad y las velocidades del transductor fueron ajustadas para variar en el rango entre -12.5mm/s y 12.5mm/s en el modo de aceleración constante. El montaje se dejó funcionando por aproximadamente 40 horas hasta alcanzar alrededor de 4.7×10^5 cuentas, con una tasa de conteo de 200 cuentas por minuto aproximadamente, obteniéndose el espectro que se muestra en la Figura 5.9. Para analizar este espectro y



Figura 5.7: Disposición de la magnetita sobre el cátodo de cobre.

poder determinar los parámetros hiperfinos de la muestra se ajustó el espectro utilizando el software de distribución libre MOSF, el cual fue desarrollado por Vandenbergue y colaboradores [37]. El espectro Mössbauer a temperatura ambiente de la magnetita muestra dos sitios cristalinos, uno tetraédrico (sitios A) ocupado por iones Fe^{3+} y otro octaédrico (sitios B) ocupado por iones Fe^{3+} y iones Fe^{2+} en iguales proporciones (si es una magnetita estequiométrica) por lo que se puede hablar de una ocupación en este sitio de iones $\text{Fe}^{2.5+}$, esto da lugar a dos entornos químicos y cristalinos diferentes, por consiguiente se procedió a ajustar el espectro con 2 sextetos, además de un doblete que se podría atribuir a la presencia de goethita ($\alpha - \text{FeOOH}$) superparamagnética, la cual puede aparecer como impureza en las magnetitas obtenidas por el método de coprecipitación. Los parámetros hiperfinos obtenidos para cada subespectro se muestran en la Tabla 5.2. Donde Bhf es el campo magnético hiperfino, QS es el corrimiento debido a la interacción cuadrupolar, IS es el corrimiento isomérico referido al $\alpha\text{-Fe}$ y W es la anchura de línea. Finalmente en la Figura 5.10 se presenta el espectro de electrones

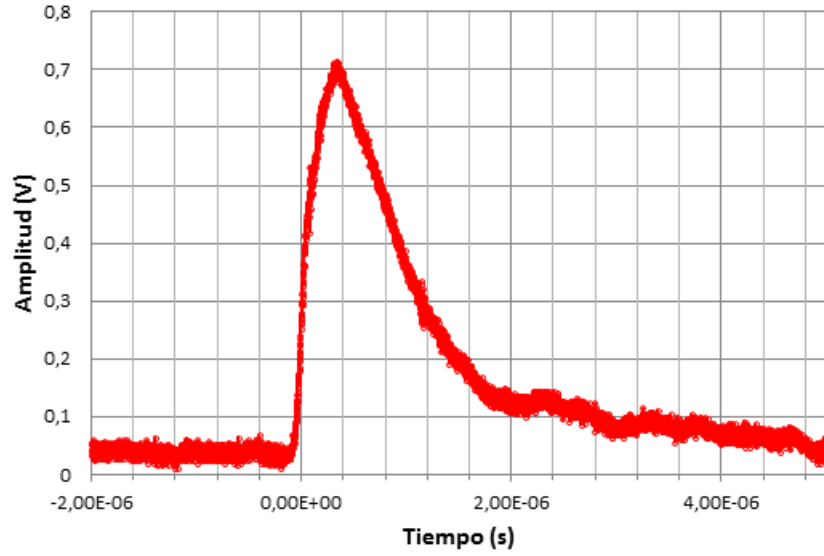


Figura 5.8: Pulso de voltaje correspondiente a las descargas producidas por los electrones de conversión.

Parámetro	Valor
Temperatura	24°C
Voltaje entre los electrodos	700V
Presión	150HPa

Tabla 5.1: Parametros de operación de la cámara para el estudio de una magnetita altamente oxidada.

de conversión interna ajustado con los dos sextetos y un doblete, la bondad del ajuste o parámetro χ^2 para este espectro fue de 375 y el espectro permitió calcular un porcentaje de absorción del 3.8%. Posteriormente se realizó el estudio de una lámina de acero al cromo, en este caso la muestra hace las veces de cátodo, ajustada al soporte de acrílico utilizando el soporte diametral de cobre como se muestra en la Figura 5.11. Para el experimento se utilizaron los parámetros de la Tabla 5.1, de igual manera el espectrómetro Mössbauer fue operado en el modo de 512 canales de velocidad y las velocidades del transductor fueron ajustadas para variar en el rango entre -12.5mm/s y 12.5mm/s en el modo de aceleración constante. El montaje se dejó operando hasta alcanzar 5.8×10^5 cuentas obteniéndose el espectro que se muestra en la Figura 5.12.

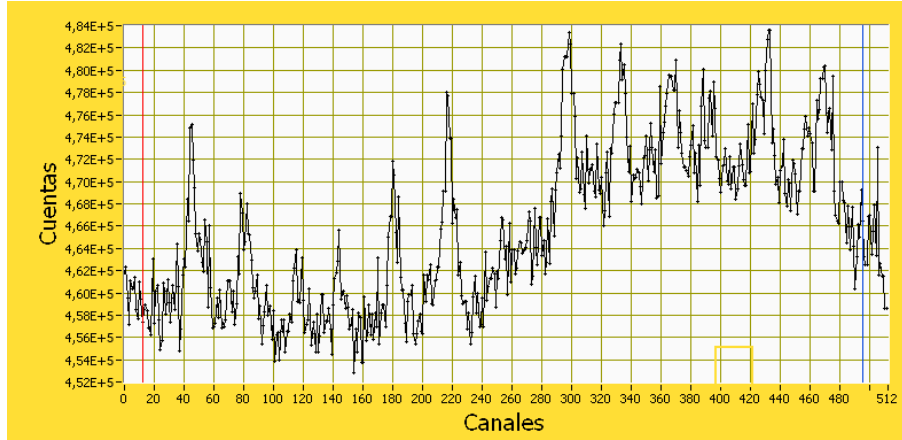


Figura 5.9: Espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una magnetita altamente oxidada con 4.7×10^5 cuentas aproximadamente.

Subespectro	$Bhf \pm 0.2T$	$QS \pm 0.02mm/s$	$IS \pm 0.02mm/s$	$W \pm 0.02mm/s$
Tetraédrico	49.0	0.00	0.33	0.54
Octaédrico	45.9	0.00	0.63	0.59
Doblete		1.00	0.50	0.69

Tabla 5.2: Parámetros hiperfinos de los tres subespectros con los que fue ajustado el espectro de la magnetita altamente oxidada.

Apoyados en la literatura consultada sobre aceros al cromo [38], el espectro fue ajustado con dos sextetos atribuidos a fases ferríticas o ferrítico-martensíticas del acero, con dos ambientes cristalinos diferentes del hierro según el número de primeros y segundos vecinos de Cr que posea cada núcleo resonante de ^{57}Fe en la muestra. Los parámetros hiperfinos de los dos sextetos se presentan en la Tabla 5.3. La Figura 5.13 presenta el espectro de electrones de conversión interna ajustado con los dos sextetos, en este caso el parámetro χ^2 para el espectro fue de 1169, el cual es un valor razonablemente satisfactorio para la estadística de conteo del espectro doblado, la cual supera el millón de cuentas, con un porcentaje de absorción de aproximadamente 3.5%. Los resultados anteriores muestran que la cámara CEMS puede ser utilizada de manera satisfactoria para obtener espectros Mössbauer de superficies que contienen hierro como elemento principal o que lo contienen como elemento sonda para analizar cómo influyen sobre este elemento los átomos situados en las primeras esferas de coordinación.

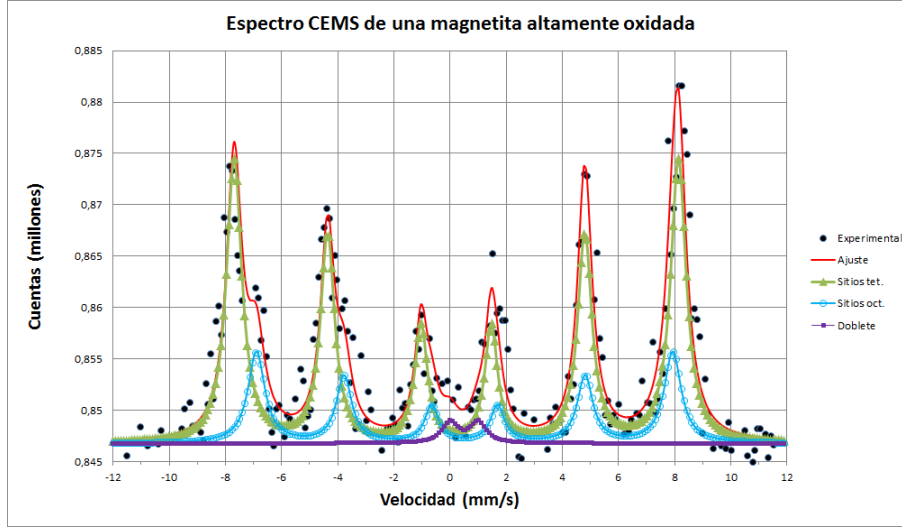


Figura 5.10: Ajuste por mínimos cuadrados del espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una muestra de magnetita altamente oxidada.

Sexteto	$B_{hf} \pm 0.2T$	$QS \pm 0.02mm/s$	$IS \pm 0.02mm/s$	$W \pm 0.02mm/s$
1	31.8	-0.00	0.00	0.65
2	28.0	0.00	-0.02	0.57

Tabla 5.3: Parámetros hiperfinos de los dos sextetos con los que fue ajustado el espectro del acero al cromo.



Figura 5.11: Disposición de la lámina de acero al cromo como cátodo.

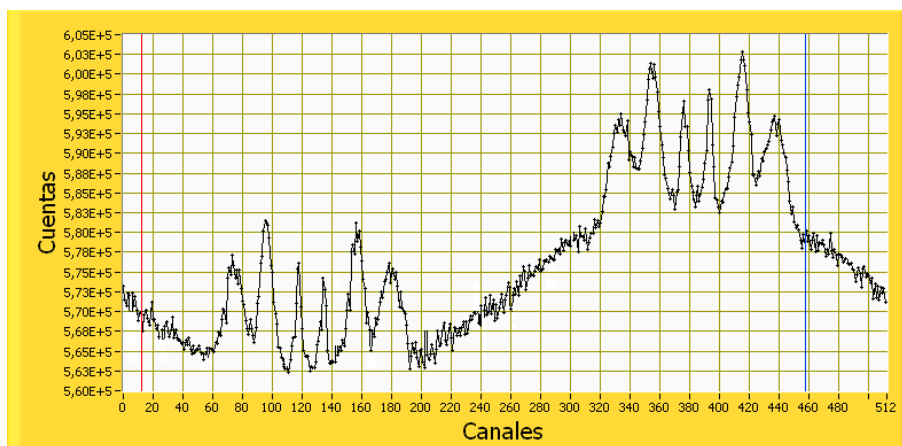


Figura 5.12: Espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una lámina de acero al cromo con 5.8×10^5 cuentas.

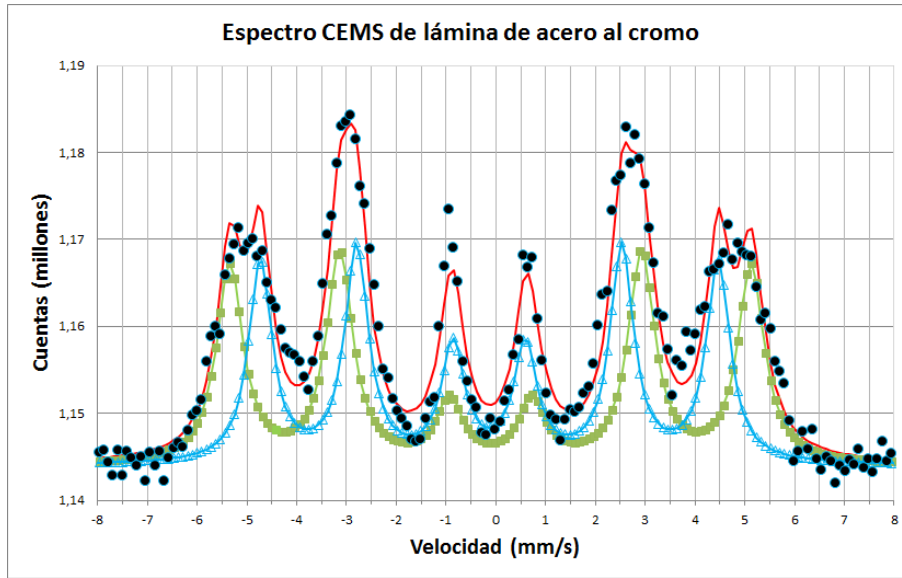


Figura 5.13: Ajuste por mínimos cuadrados del espectro Mössbauer de electrones de conversión interna de una lámina de acero al cromo. Los círculos llenos representan los datos experimentales, la línea continua representa el modelo de ajuste y los sextetos con cuadrados y triángulos representan los sitios cristalinos de ^{57}Fe con menor y mayor número de vecinos de Cr, respectivamente.

Capítulo 6

Conclusiones

- Se diseñó y construyó una cámara detectora de electrones de conversión interna del tipo contador de placas paralelas, para la caracterización de propiedades magnéticas y estructurales de superficies que contienen hierro por espectroscopia Mössbauer.
- A partir de datos publicados en la literatura y de la manipulación directa de la cámara, se establecieron valores convenientes para la presión del gas de conteo y el alto voltaje aplicado al sistema de electrodos, para obtener espectros Mössbauer de conversión interna.
- Se pudo validar la cámara a partir de la adquisición de espectros Mössbauer de conversión interna de una muestra de Magnetita depositada en forma de polvo sobre el portamuestras y de una lámina de Acero al Cromo. En ambos casos se lograron obtener espectros con calidad satisfactoria en términos de la absorción y el reconocimiento de las fases presentes en las muestras.
- La cámara ha sido construida con herramientas de fácil acceso en los laboratorios locales dedicados al análisis de materiales, lo que facilita su reproducción y adecuación para el análisis de superficies de materiales que contienen hierro, ya sean monocapa, multicapa, o en forma granular.
- El proyecto hace un aporte significativo al fortalecimiento de la instrumentación Mössbauer en el medio local y permite estimular el uso de la espectroscopia Mössbauer en el estudio de las propiedades magnéticas y estructurales de mate-

riales que contienen hierro y que cuentan con múltiples aplicaciones en el ámbito científico e industrial.

6.1 Trabajo futuro

- Tomar espectros durante periodos prolongados de tiempo para evaluar la estabilidad de las tasas de conteo y la estabilidad de la señal procedente de los electrones de conversión interna.
- Evaluar el desempeño de la cámara al variar parámetros de operación tales como la presión del gas de conteo y el alto voltaje, para tratar de incrementar las tasas de conteo de eventos CEMS.
- Examinar el efecto del gas de conteo sobre los accesorios para el posicionamiento de los electrodos y para el sellamiento hermético de la cámara, con el fin de evidenciar si estos presentan algún tipo de ataque químico significativo durante periodos de uso prolongado de la cámara.
- Probar gases de conteo diferentes al vapor de acetona, lo mismo que gases de apagado, para evaluar si estos ofrecen ventajas tales como el mejoramiento de las tasas de conteo, incremento de la relación señal ruido y estabilidad del sistema durante intervalos de tiempo prolongados.
- Tomar espectros CEMS de diferentes tipos de muestras, ya sea en forma granular o de película delgada, en monocapas y multicapas, para examinar el reconocimiento de fases en distintas profundidades de la muestra.

Bibliografia

- [1] J. J. Spijkerman J. H. Terrell. *Applied Physics Letters*, 13(1):11–13, 1968.
- [2] J. J. Spijkerman K. R. Swanson. Analysis of thin surface layers by fe57 Mössbauer backscattering spectrometry. *Journal of Applied Physics*, 41(7):3155–3158, 1970.
- [3] B. Keisch. A detector for efficient backscatter Mössbauer effect spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods*, 104(1):237 – 240, 1972.
- [4] W. Meisel P. Gütlich D. Hanzel, P. Griesbach. Optimization of a conversion electron Mössbauer spectroscopy gas flow He/CH4 proportional counter. *Hyperfine Interactions*, 71(1-4):1441–1444, 1992.
- [5] Y. Ujihira M. Inaba, K. Nomura. Sensitive area of a back-scater-type gas flow detector for conversion electron Mössbauer spectrometry. *Kluwer Academic Publishers*, 33:327–341, 2001.
- [6] G. Bayreuther A. Kastner, G. Lugert. Operation of a cryogenic conversion electron proportional counter for Mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 42(1-4):1145–1148, 1988.
- [7] V. P. Rusakov A. S. Kamzin. *Pribory I Tekhnika Eksperimenta*, page 56, 1988.
- [8] L. A. Grigor'ev A. S. Kamzin. *Pribory I Tekhnika Eksperimenta*, page 77, 1990.
- [9] M. Gracia J. R. Gancedo. CEMS in non conducting surfaces with a parallel plate avalanche counter. *Hyperfine Interactions*, 29(1-4):1097–1100, 1986.
- [10] G. Valconi L. Sbriz, M. Villagran. Determination of thin surface layers in-situ by the conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS), using a parallel plate

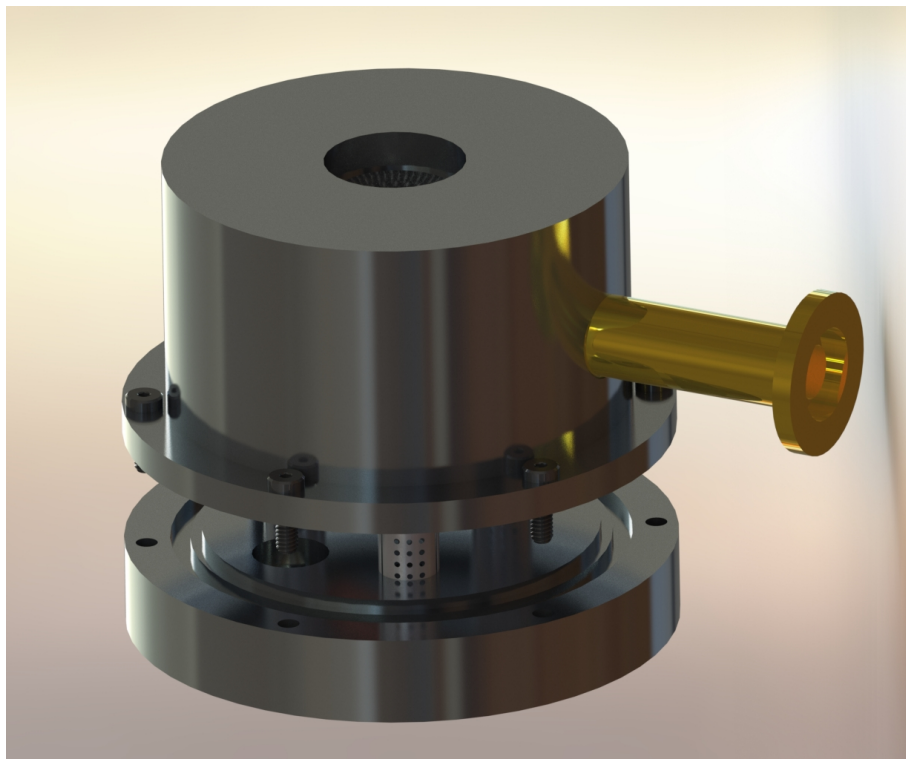
- avalanche counter (ppac). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 128(5):387–392, 1988.
- [11] G. Valconi L. Sbriz, M. Villagran. Performance of the parallel plate avalanche counter (PPAC) for improving the depth profile of conversion electron Mössbauer spectroscopy (CEMS). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 153(5):375–381, 1991.
- [12] G. Valconi L. Sbriz, M. Villagran. Conversion electron Mössbauer spectra of non-conducting samples. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 133(2):211–215, 1989.
- [13] G. M. Rothberg A. A. Manalio, K. Burin. More efficient channel electron multiplier by coating of the cone with a high secondary electron yield material. *Review of Scientific Instruments*, 52(10), 1981.
- [14] O. Gzowski J.A. Sawicki, T. Tyliczszak. Conversion electron Mössbauer spectroscopy with the use of channel electron multipliers operating at low temperatures. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 190(2):433 – 435, 1981.
- [15] J.A. Sawicki. Channel electron multiplier detector for conversion electron Mössbauer spectroscopy at temperatures between 4 and 300 K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 16(6):483 – 487, 1986.
- [16] P. B. Moon. The Hard Components of Scattered Gamma-Rays. *Proceedings of the Physical Society of London Section A*, 63(371):1189–1196, 1950.
- [17] K. G. Malmfors. *Arkiv Fysik*, 6:49, 1953.
- [18] R. L. Mössbauer. *Z Physik*, 151:124, 1958.
- [19] A. Sjolander K. S. Singwi. *Phys Rev*, 120:1093, 1960.
- [20] H. J. Lipkin. *Ann Phys*, 9:332, 1960.
- [21] A. Trautwein P. Gülich, R. Link. *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*. Springer, Berlin, 1 edition, 1978.

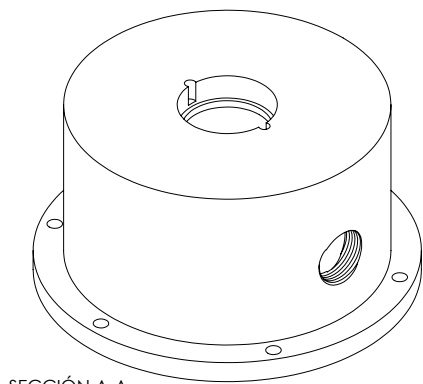
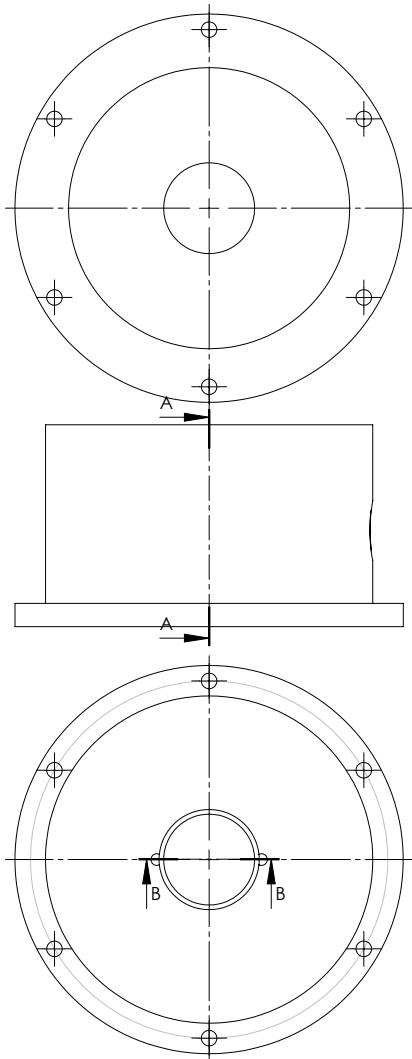
- [22] R.L. Collins C.M. Yagnik, R.A. Mazak. Back-scatter Mössbauer studies using conversion electrons-119sn. *Nuclear Instruments and Methods*, 114(1):1 – 4, 1974.
- [23] J. S. Townsend. *Electricity in Gases*. Clarendon Press, 1915.
- [24] L. B. Loeb. *Basic Processes of Gaseous Electronics*. Berkeley: University of California Press, 2 edition, 1961.
- [25] M. Gracia J. R. Gancedo. *Hyperfine Interactions*, 29:1097–1100, 1986.
- [26] F. Sendoya D. Hernández. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 16:78–82, 1996.
- [27] NIST. Acetone.
- [28] SolidWorks.
- [29] MDC Vacuum Limited. Iso kf flanges and fittings.
- [30] LORK INDUSTRIAS. Ficha técnica viton.
- [31] A. A. Velásquez M. Arroyave. *Hyperfine Interact*, 224:65–72, 2013.
- [32] AMPTEK INC. Charge sensitive preamplifier/shaping amplifier a203.
- [33] Pfeiffer Vacuum.
- [34] Design and construction of an electromechanical velocity modulator for mössbauer spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, 202:63–71, 2011.
- [35] J. M. Trujillo A. L. Morales J. E. Tobón L. Reyes A. A. Velásquez, J. R. Gancedo. *Hyperfine Interact*, 161:139–145, 205.
- [36] National Instruments. Software de desarrollo de sistemas ni labview.
- [37] P. M. A. de Bakker R. E. Vandenberghe, E. De Grave. On the methodology of the analysis of Mössbauer spectra. *Hyperfine Interactions*, 83:29–49, 1994.
- [38] A. Sztrajman R. Bianchi. Análisis Mössbauer de un acero martensítico-ferrítico 9% cr con distintos tiempos de revenido. *Asociación Argentina de Materiales*, 2008.

Anexo A

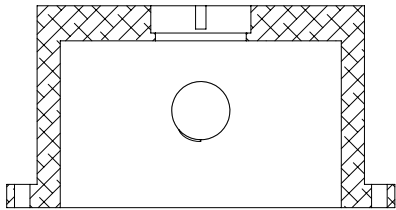
Planos

En este anexo se presentan los planos de los componentes diseñados para la construcción de la cámara CEMS.

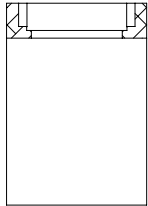




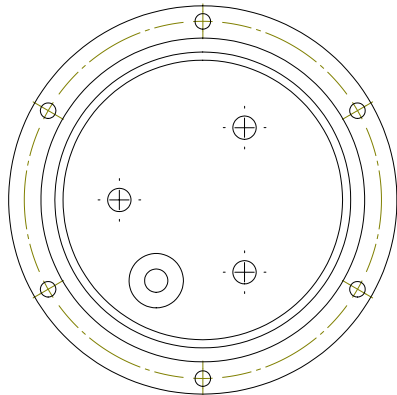
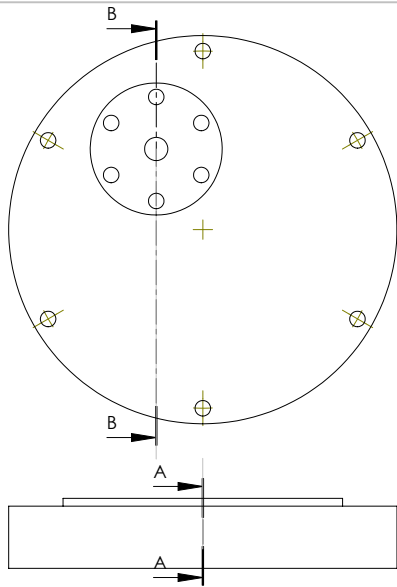
SECCIÓN A-A



SECCIÓN B-B



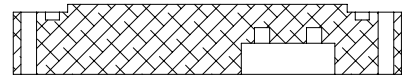
SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
NOMBRE		FIRMA		FECHA						TÍTULO:	
DIBUJ.											
VERIF.											
APROB.											
FABR.											
CALID.						MATERIAL:		N.º DE DIB.		A3	
								Brida superior 1			
						PESO:		ESCALA:1:1		HOJA 1 DE 1	



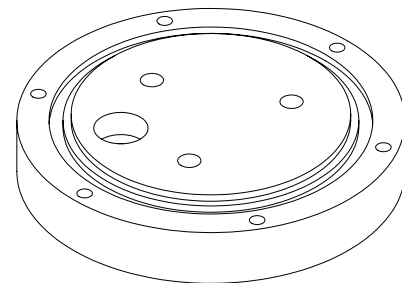
SECCIÓN B-B



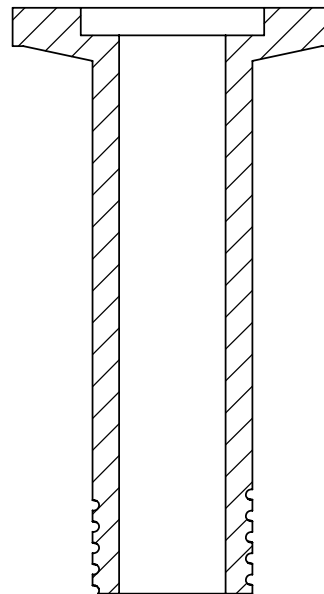
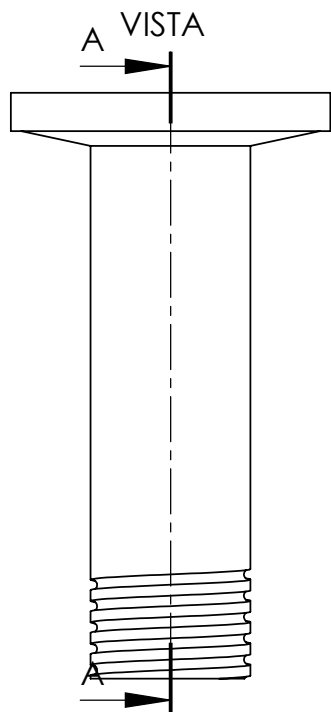
SECCIÓN A-A



6MM

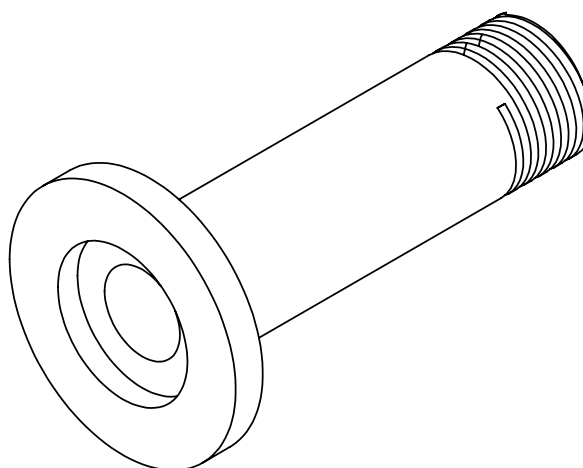
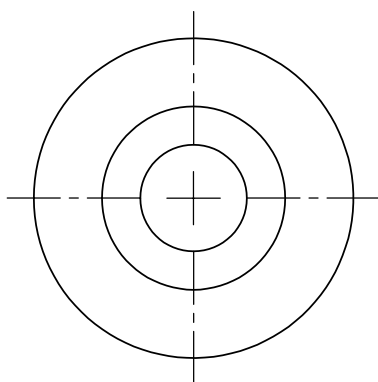


SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:	REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS	NO CAMBE LA ESCALA	REVISIÓN
DIBUJ.	NOMBRE	FIRMA	FECHA			TÍTULO:	
VERIF.							
APROB.							
FABR.							
CAUD.					MATERIAL:	N.º DE DIBUJO	
						Brida inferior	A3
					PESO:	ESCALA: 1:1	HOJA 1 DE 1



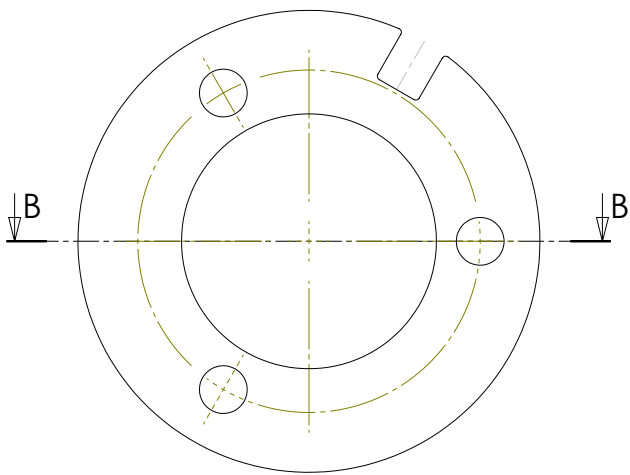
2MM
↔

SECCIÓN A-A

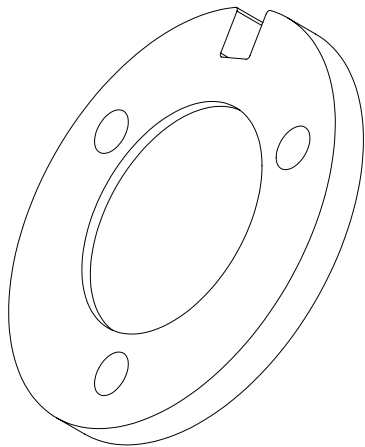


SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
NOMBRE		FIRMA		FECHA				TÍTULO:			
DIBUJ.											
VERIF.											
APROB.											
FABR.											
CALID.						MATERIAL:		N.º DE DIBUJO		Flanche	
										A4	
						PESO:		ESCALA:1.5:1		HOJA 1 DE 1	

SECCIÓN B-B



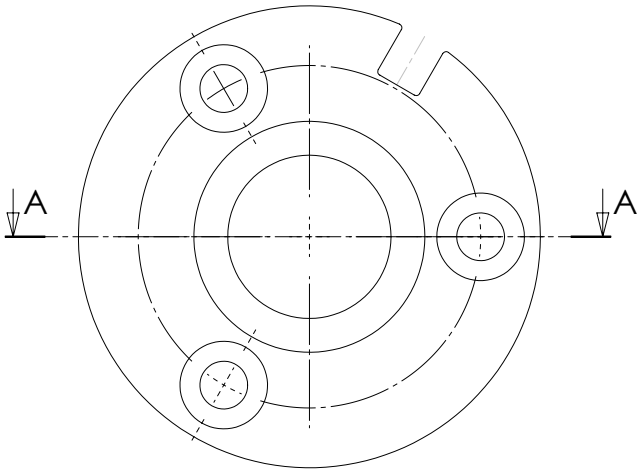
3MM



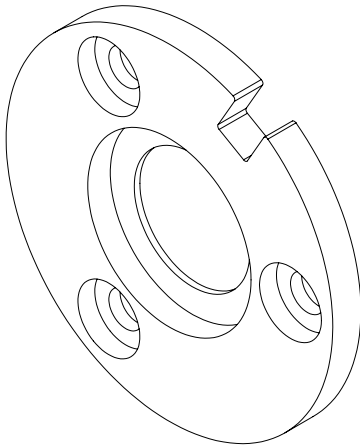
PROPRIETARY AND CONFIDENTIAL
THE INFORMATION CONTAINED IN THIS
DRAWING IS THE SOLE PROPERTY OF
<INSERT COMPANY NAME HERE>. ANY
REPRODUCTION IN PART OR AS A WHOLE
WITHOUT THE WRITTEN PERMISSION OF
<INSERT COMPANY NAME HERE> IS
PROHIBITED.

		UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:	NAME	DATE	
		DIMENSIONS ARE IN MM.	DRAWN		TITLE:
		TOLERANCES:	CHECKED		
		FRACTIONAL ±	ENG APPR.		
		ANGULAR: MACH ± BEND ±	MFG APPR.		
		TWO PLACE DECIMAL ±			
		THREE PLACE DECIMAL ±			
		INTERPRET GEOMETRIC TOLERANCING PER:	Q.A.		
		MATERIAL	COMMENTS:		
NEXT ASSY	USED ON	FINISH			SIZE DWG. NO. REV
APPLICATION		DO NOT SCALE DRAWING			Blaca superior
					SCALE: 2:1 WEIGHT: SHEET 1 OF 1

SECCIÓN A-A

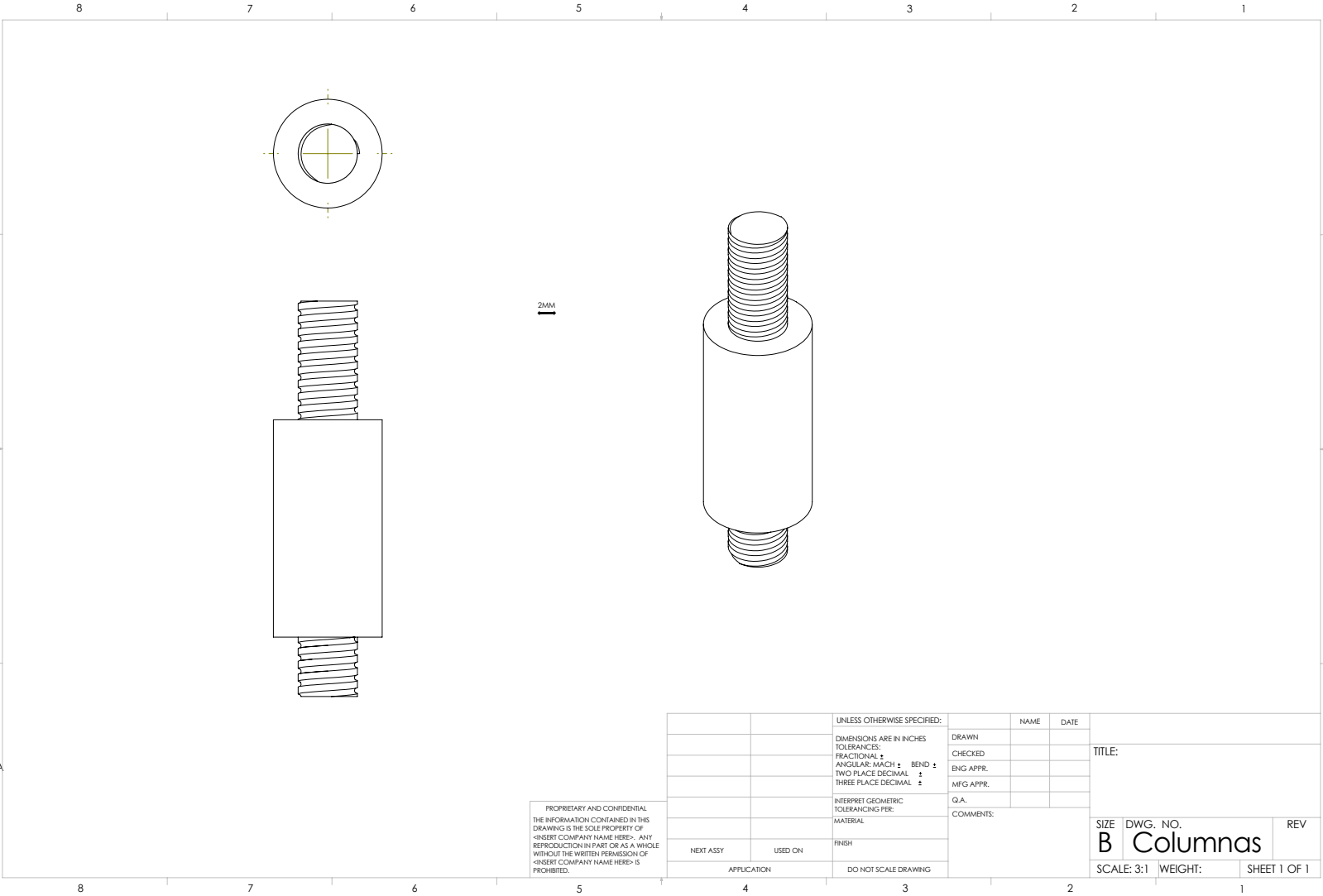


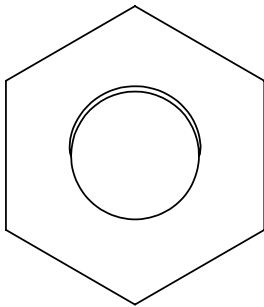
3MM



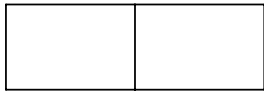
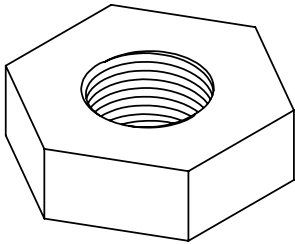
PROPRIETARY AND CONFIDENTIAL
THE INFORMATION CONTAINED HEREIN IS THE PROPERTY OF
Bplaca
REPRODUCTION IN PART OR AS A WHOLE
WITHOUT THE WRITTEN PERMISSION OF
Bplaca IS PROHIBITED.

		UNLESS OTHERWISE SPECIFIED:	NAME	DATE	TITLE:
		DIMENSIONS ARE IN MM. TOLERANCES: FRACTIONAL $\pm$ ANGULAR $\pm$ MACH $\pm$ BEND $\pm$ TWO PLACE DECIMAL $\pm$ THREE PLACE DECIMAL $\pm$	DRAWN		
		INTERPRET GEOMETRIC TOLERANCING PER:	CHECKED		
		MATERIAL	ENG APPR		
		FINISH	MFG APPR		SIZE DWG NON Bplaca inferior REV SCALE: <A> WEIGHT: <A> SHEET: <A> OF: <A>
		APPROVAL	QTR		
		DO NOT SCALE DRAWING	COMMENTS:		
NEXT ASSY	USED ON				

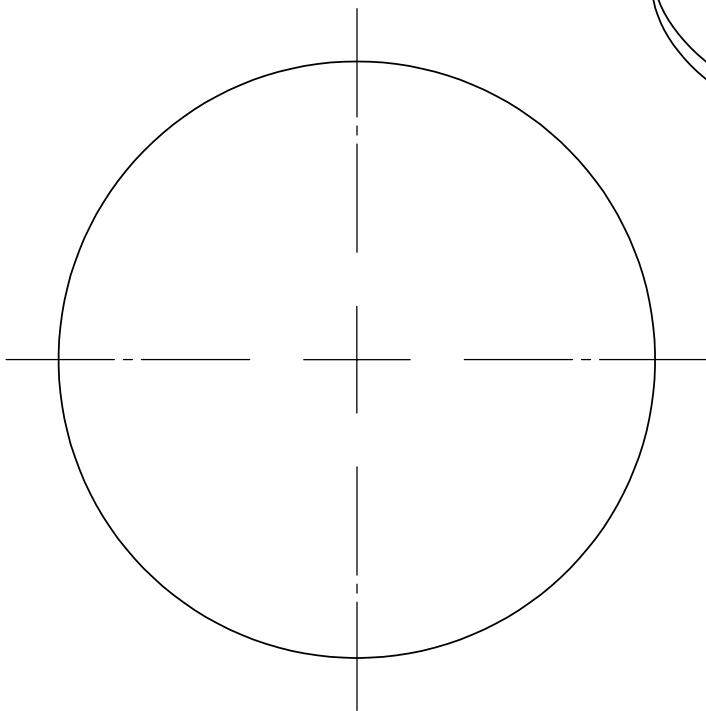
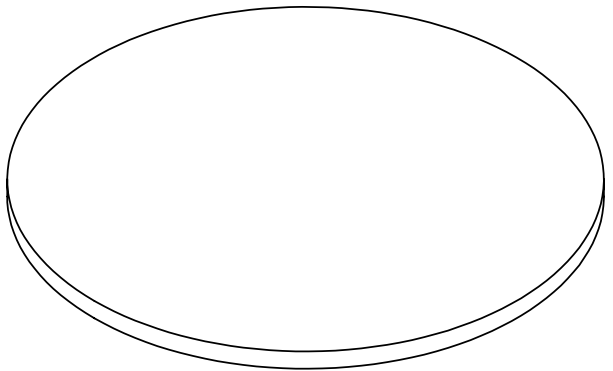
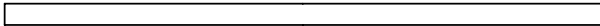




2MM

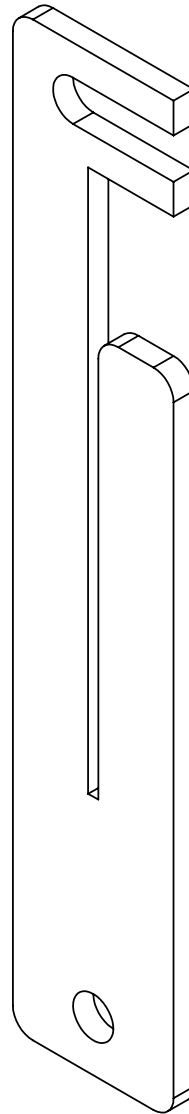
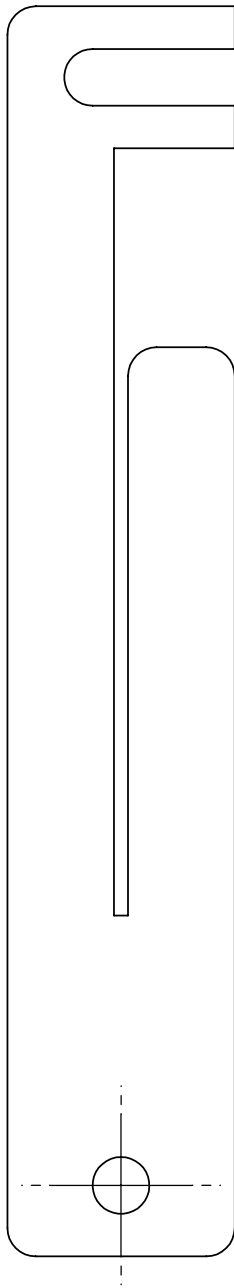


SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN		
	NOMBRE	FIRMA	FECHA				TÍTULO:					
DIBUJ.												
VERIF.												
APROB.												
FABR.												
CALID.				MATERIAL:			N.º DE DIBUJO		tuercas			A4
				PESO:			ESCALA:3:1		HOJA 1 DE 1			



2MM

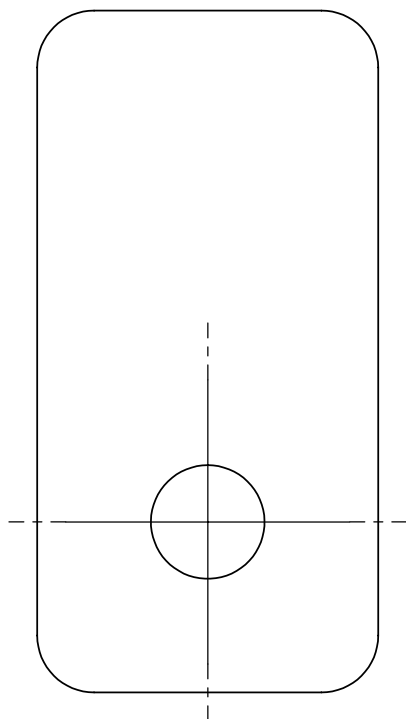
SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
	NOMBRE	FIRMA	FECHA					TÍTULO:			
DIBUJ.											
VERIF.											
APROB.											
FABR.											
CALID.				MATERIAL:			N.º DE DIBUJO		Portamuestras		A4
				PESO:			ESCALA:3:1		HOJA 1 DE 1		



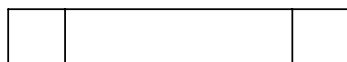
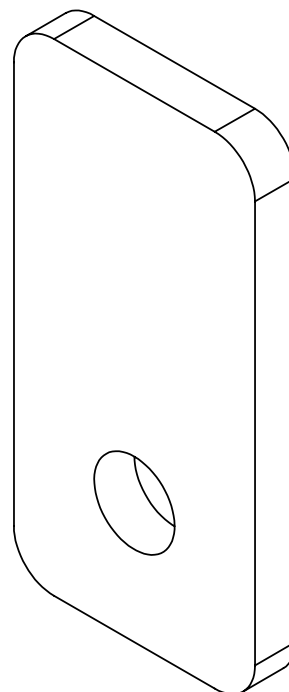
2MM



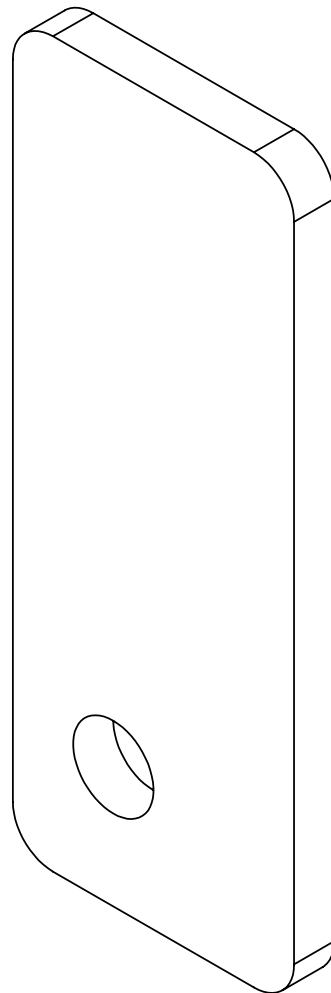
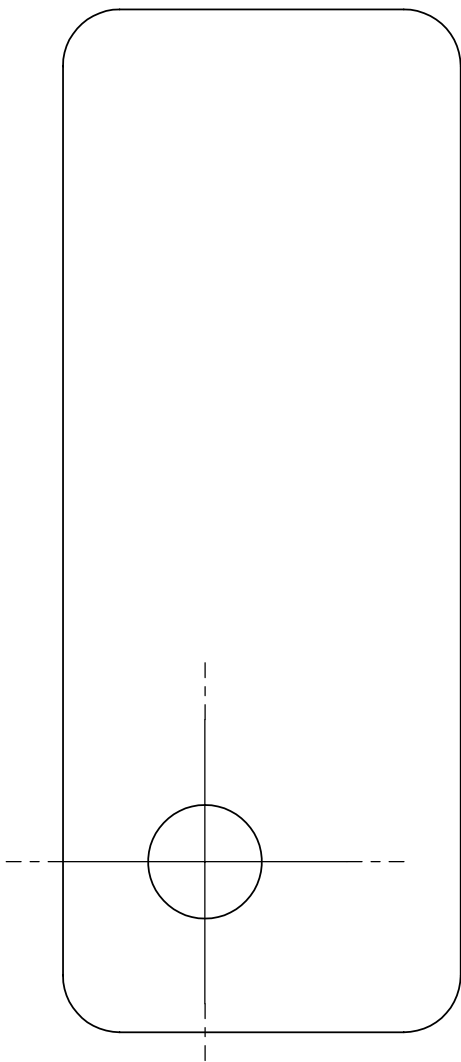
SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN			
NOMBRE		FIRMA		FECHA				TÍTULO:					
DIBUJ.													
VERIF.													
APROB.													
FABR.													
CALID.						MATERIAL:		N.º DE DIBUJO		soporte		A4	
PESO:				ESCALA:4:1				HOJA 1 DE 1					



1MM
↔



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
NOMBRE		FIRMA		FECHA				TÍTULO:			
DIBUJ.											
VERIF.											
APROB.											
FABR.											
CALID.						MATERIAL:		N.º DE DIBUJO		contacto electrodoA4	
						PESO:		ESCALA:8:1		HOJA 1 DE 1	



1MM
↔



SI NO SE INDICA LO CONTRARIO: LAS COTAS SE EXPRESAN EN MM ACABADO SUPERFICIAL: TOLERANCIAS: LINEAL: ANGULAR:				ACABADO:		REBARBAR Y ROMPER ARISTAS VIVAS		NO CAMBIE LA ESCALA		REVISIÓN	
NOMBRE		FIRMA		FECHA				TÍTULO:			
DIBUJ.											
VERIF.											
APROB.											
FABR.											
CALID.				MATERIAL:		N.º DE DIBUJO		contacto tierra			A4
				PESO:		ESCALA:8:1		HOJA 1 DE 1			