

3

1' espectrocòpia Mössbauer 1' espectròmetre Convencional

3.-L'Espectroscòpia Mössbauer, l'Espectròmetre Convencional 67

3.1.-L'espectroscòpia Mössbauer	68
3.1.1.-Conceptes bàsics.....	68
3.1.2.-L'efecte Mössbauer	68
3.1.3.-L'amplada natural de la transició	69
3.1.4.-Física nuclear del ^{57}Fe	70
3.1.5.-Observació de l'efecte	71
3.1.6.-Interpretació de l'espectre Mössbauer, els paràmetres hiperfins	72
3.1.6.1.-El desplaçament isomèric o <i>isomer shift</i>	73
3.1.6.2.-El trencament quadropolar o <i>quadropolar splitting</i> ...	74
3.1.6.3.-La interacció magnètica hiperfina	75
3.1.6.4.-El desplaçament quadropolar o <i>quadropolar shift</i>	78
3.1.7.- L'espectre registrat sota camp magnètic.....	78
3.1.7.1.-Ferromagnets.....	79
3.1.7.2.-Antiferromagnets	79
3.1.7.3.-Ferrimagnets.....	80
3.1.7.4.-Paramagnets	81
3.1.7.5.-Superparamagnets	82
3.1.8.-Altres dades que poden extreure's de l'espectre	83
3.2.-L'espectròmetre convencional.....	84
3.2.1.-L'esquema bàsic	84
3.2.2.-El transductor.....	85
3.2.3.-La unitat de control.....	86
3.2.4.-La font radioactiva	88
3.2.5.-La mostra.....	89
3.2.6.-El sistema de detecció, amplificació i detecció de senyal.....	89
3.2.7.-L'analitzador multicanal	90
3.2.8.-L'ús de criostats	91
Bibliografia del capítol 3.....	94

3.1. L'espectroscòpia Mössbauer

3.1.1. Conceptes bàsics

L'espectroscòpia Mössbauer és una tècnica que aprofita l'emissió i absorció ressonant de fotons de radiació γ (d'energies compreses entre 10 i 100 keV) per a caracteritzar materials. L'efecte ressonant està lligat a transicions nuclears d'un isòtop que, com veurem, ha d'acomplir tot un seguit de requisits. L'efecte s'anomena efecte Mössbauer i fou descobert l'any 1957 per Rudolf L. Mössbauer [1]. Les característiques de les transicions entre els estat fonamental i excitat del nucli estan relacionades amb les seves propietats magnètiques, químiques i estructurals de l'àtom al qual pertany i en general del material del qual forma part.

3.1.2. L'efecte Mössbauer

L'efecte Mössbauer, com tot fonament d'una espectroscòpia, consisteix en un fenomen d'emissió/absorció d'energia. En el cas de les transicions nuclears les energies involucrades són molt elevades ja que la interacció que manté units els constituents del nucli és molt forta. Aquest fet dificulta l'excitació de nuclis, la solució consisteix en emprar fonts radioactives que produeixin nuclis amb el mateix estat excitat que es pretén promoure en la mostra sota estudi. Malgrat tot, hi ha altres importants restriccions per aconseguir la producció de l'efecte Mössbauer [2-4]:

- i) Cal que la vida mitjana de l'estat excitat sigui molt curta (de l'ordre de 10^{-8} s). En cas contrari el material estudiat esdevindria un residu radiactiu. D'altra banda cal que l'isòtop que es descomposa produïnt el nucli en l'estat excitat tingui una vida mitjana raonable (d'ordre mensual o anual). Si aquesta vida fos massa curta la font radioactiva s'esgotaria immediatament.
- ii) Cal que els nuclis que es pretén excitar pertanyin a àtoms lligats a una xarxa cristal·lina (sòlid). En cas contrari, a causa de l'elevada energia de les transicions (i per tant de la radiació γ) es produeix un decalatge entre l'energia d'excitació i d'emissió (per desexcitació). Aquest decalatge és degut a que una part de l'energia es perd en forma de retrocés del nucli involucrat en el procés. El decalatge no permet la reexcitació de nous nuclis amb els fotons generats per desexcitació a causa de l'extrema estretor de la distribució d'energies de la transició (amplada natural). Aquesta estretor pot eixamplar-se per efecte Doppler fent

- vibrar el nucli (incrementant-ne la temperatura). Malgrat això quan l'eixamplament neutralitza el decalatge d'energies la quantitat de fluorescència ressonant disminueix dràsticament (es diu que la intensitat dels nivells de transició és molt petita).
- iii) En els materials sòlids, en alguns casos l'efecte ressonant no es produeix perquè part de l'energia de desexcitació dels nuclis pot ser absorbida pel sòlid en forma de vibracions de la xarxa cristal·lina (fonons). L'excitació fonònica serà més probable com major sigui l'energia de la transició. A major la temperatura de la mostra i menor la rigidesa del sòlid també serà més probable l'excitació fonònica. Només en el cas d'una transició zero-fonònica l'energia d'excitació i emissió de la radiació γ serà coincident.
 - iv) Finalment cal esmentar un darrer element restrictiu per a la obtenció de l'efecte ressonant. Quan s'ha aconseguit l'excitació del nucli, mitjançant radiació γ , el nucli excitat torna a l'estat fonamental emetent radiació γ que servirà per produir noves excitacions. Això no obstant, hi ha fenòmens de desexcitació paral·lels a l'emissió fotònica, per exemple l'excitació del nucli pot transferir-se als nivells electrònics de manera que un electró és expulsat de l'àtom. Així doncs caldrà que la desexcitació fotònica sigui el fenomen predominant.

3.1.3. L'amplada natural de la transició

L'energia de la transició nuclear útil per a l'espectroscòpia pren sempre valors d'entre 10 i 100 keV. Associada a la transició hi ha també "l'amplada" de la mateixa. El nivell de la transició no és discret si no que respon a una funció de distribució lorentziana, aquest fet és inherent al principi d'indeterminació de Heisenberg:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (\text{eq. 3.1})$$

essent ΔE la incertesa en energia, Δt l'interval de temps en què es manté l'estat excitat de la transició i $\hbar = h/2\pi$ on h és la constant de Planck ($6.62606872 \cdot 10^{-34}$ Js).

Es pot assimilar la incertesa en energia amb l'amplada a mitja alçada de la distribució d'energia de transició (Γ). Tenint en compte que Δt és de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-9} s per estats excitats, en resulta una amplada de línia ($\hbar/\Delta t$) de l'ordre de 10^{-7} - 10^{-9} eV, és a dir la distribució d'energies és extremadament estreta [2]. Si bé aquesta estretor és en part culpable de la dificultat d'obtenció de l'efecte Mössbauer (vegeu ii de l'apartat anterior), un cop superats els

entrebancs és més interessant una amplada mínima. La relació entre el valor de la transició (10-100 keV) i l'amplada de línia (10^{-7} - 10^{-9} eV) ens dóna una idea de la resolució teòrica de la tècnica, que és de l'ordre de 10^{-11} - 10^{-13} .

3.1.4. Física nuclear del ^{57}Fe

Donades les múltiples restriccions que s'han apuntat sobre el fenomen d'absorció ressonant de radiació γ en absència de retrocés' (o efecte Mössbauer) el que sorprèn és que finalment aquest fenomen sigui observable. Malgrat tot, l'efecte Mössbauer s'ha pogut detectar en 91 isòtops diferents d'un total de 45 elements. De tots ells però, l'isòtop idoni és el ^{57}Fe . El ^{57}Co és un isòtop pare de vida mitja raonable (270 dies) que en la seva descomposició radioactiva per captura electrònica produeix aproximadament en un 90% dels casos ^{57}Fe d'spin nuclear de $+3/2$, aquest estat excitat del ferro té una vida mitja de només 97.8 ns passant a l'estat fonamental d'spin $+1/2$ [2,5], (fig. 3.1). Així doncs, els requisits temporals per l'isòtop pare i per l'estat excitat s'acompleixen perfectament. D'altra banda l'energia de la transició és relativament petita (14.4 keV) comparada amb les energies de transició nuclear més comunes, de forma que s'afavoreix la no generació de fonons.

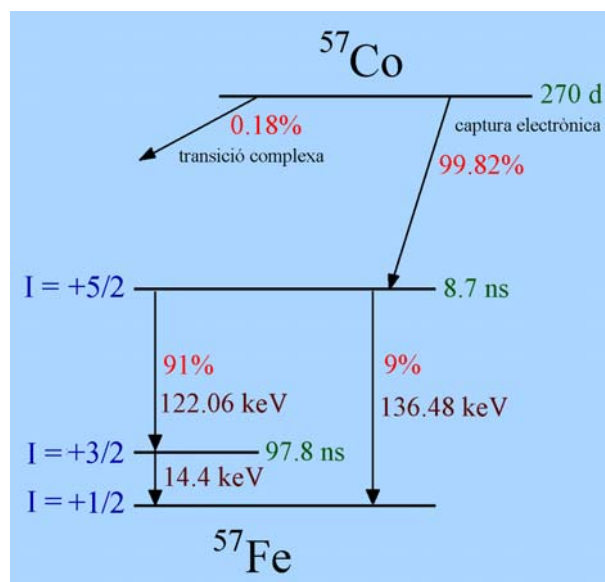


Fig. 3.1. La radiació γ de 14.4 keV és la que permet la observació de l'efecte Mössbauer en el ^{57}Fe , aquesta prové de la descomposició radioactiva del ^{57}Co .

L'amplada a mitja alçada de la distribució de l'energia de transició és extremadament petita ($9.3 \cdot 10^{-9}$ eV). Si afegim a totes les consideracions el fet que el Fe és un element força comú tant en els materials naturals com artificials (tot i que el ^{57}Fe no és un l'isòtop majoritari; la seva abundància natural és del 2.19%), queda palès que el ^{57}Fe és l'isòtop Mössbauer per

excel·lència, per aquesta raó l'explicació que ve a continuació sobre l'observació de l'efecte i els paràmetres hiperfins es centrarà en aquest isòtop.

3.1.5. Observació de l'efecte

Quan una font radioactiva de ^{57}Co emet fotons γ i aquests incideixen sobre una mostra (o absorbent) que conté Fe, una fracció de fotons són absorbits mitjançant els efectes Compton i fotoelèctric o bé travessen la mostra sense interaccionar-hi. La fracció restant és absorbida excitant el nucli de Fe de la mostra. La desexcitació posterior es pot produir per reemissió sense retrocés, transmissió de l'excitació als nivells electrònics, o bé per excitació fonònica. Els fotons γ reemesos sense retrocés també pateixen l'absorció normal tot i que una part d'ells contribuiran altre cop a excitar nous nuclis de Fe produint-se un efecte ressonant. La reemissió es produeix en totes les direccions i per tant la fracció de radiació mesurada pel detector presenta una intensitat inferior a la que es registraria si no hi hagués l'efecte ressonant (fig. 3.2). Aquesta absorció anòmala constitueix la detecció experimental de l'efecte Mössbauer i només es produeix si l'energia dels fotons γ emesos per la font radioactiva coincideix exactament amb l'energia d'alguna transició nuclear de tipus ($I=1/2 \rightarrow I=3/2$) dels nuclis de ferro de la mostra.

No només és possible visualitzar aquesta absorció anòmala si no també l'amplada natural de la transició (Γ). Per aconseguir-ho només cal desplaçar lleugerament i successiva l'energia dels fotons γ cap a valors superiors i inferiors respecte del valor de la transició nuclear [3,4]. D'aquesta manera en el rang d'energies investigat trobem el valor normal d'absorció (als extrems) i un pic negatiu central amb el mínim coincidint amb el valor de l'energia de la transició. L'alteració de l'energia dels fotons γ es pot aconseguir molt fàcilment fent vibrar la font radioactiva aprofitant l'efecte Doppler (fig. 3.3).

Així doncs, si els nivells nuclears estan degenerats, amb un rang de velocitats de només 0.5 mm/s, és a dir escombrant el rang d'energies de només $2.4 \cdot 10^{-11}$ keV al voltant del valor nominal de la transició (14.4 keV), és possible enregistrar un gràfic absorció/velocitat consistent en una lorentziana amb una amplada a mitja alçada de 2Γ (típicament uns 0.3 mm/s, que resulta de la convolució de l'amplada de la línia d'emissió i la d'absorció de la radiació γ). La possibilitat d'enregistrar gràfics d'absorció *versus* energia (o velocitat) permet l'accés al nivell de resolució de l'amplada natural de línia (és a dir de la transició). Els espectres Mössbauer com es veurà, es fonamenten en aquest tipus de gràfics.

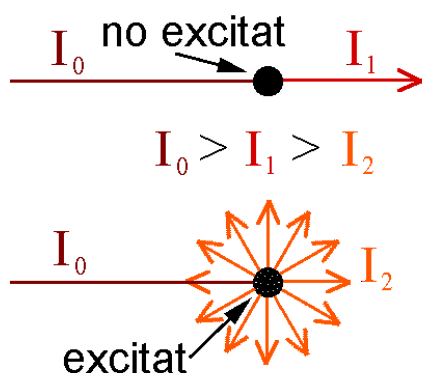


Fig. 3.2. L'efecte ressonant produeix la reemissió en totes direccions, aquest fet provoca la disminució d'intensitat en la direcció de mesura.

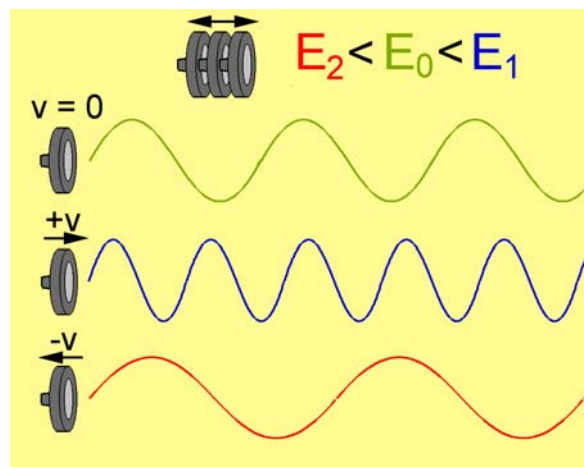


Fig. 3.3. L'efecte Doppler produeix l'augment / disminució de l'energia de la radiació emesa per la font.

3.1.6. Interpretació de l'espectre Mössbauer. Els paràmetres hiperfins

La detecció de l'efecte Mössbauer utilitzant una font de ^{57}Co permet la identificació d'àtoms de ferro en una mostra. Aquesta identificació però, no és la finalitat habitual de l'experiment Mössbauer. En general l'objectiu de l'experiment és detectar les posicions exactes de les transicions nuclears $I=(+3/2 \rightarrow +1/2)$ ja que aquestes posicions varien d'un compost a un altre. Per això l'espectre consisteix en un gràfic amb transmissió de radiació γ en ordenades i energia en abscesses. La variació energètica requerida, com ja s'ha dit, és mínima (de l'ordre de 10^{-7} eV com a màxim) i s'aconsegueix per vibració de la font radioactiva de manera que en general l'eix d'abscesses consisteix en una escala de velocitats en mm/s. La velocitat zero coincideix nominalment amb l'energia de 14.4 keV i cada mm/s correspon a un desplaçament energètic de $4.8 \cdot 10^{-8}$ eV.

Les interaccions electromagnètiques entre el nucli i els electrons que l'envolten tot i ésser molt més febles que la interacció que manté units els constituents nuclears, produeixen desplaçaments i/o desdoblaments dels nivells energètics nuclears. Aquests desplaçaments i desdoblaments constitueixen l'anomenada estructura hiperfina del nucli. Per a un nucli determinat, l'estructura hiperfina depèn de l'estructura electrònica que hi ha al seu voltant i per tant està lligada amb les propietats estructurals, químiques i magnètiques del material. L'estructura hiperfina serà l'objectiu de visualització de l'experiment Mössbauer, la utilitat de la tècnica no serà la identificació d'elements (per exemple el ferro) si no la caracterització de l'entorn cristal·logràfic, l'estat de càrrega, les propietats magnètiques i les diferents fases presents associades

als nuclis posseïdors de l'efecte d'absorció ressonant. L'estructura hiperfina queda reflectida a l'espectre a través dels paràmetres d'interaccions hiperfines de natura elèctrica i/o magnètica. Els valor d'aquests paràmetres hiperfins, així com la seva evolució segons la temperatura de la mostra i el camp magnètic extern seran l'eina bàsica per a la identificació i caracterització de les fases presents a la mostra.

3.1.6.1. El desplaçament isomèric o *isomer shift*.

La interacció electrostàtica entre el nucli i els electrons provoca desplaçaments energètics dels nivells nuclears, en el cas del ^{57}Fe són de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-7} eV (0.2-2 mm/s) i per tant detectables mitjançant l'espectroscòpia Mössbauer. L'expressió matemàtica que descriu aquest desplaçament (ΔE) depèn de la diferència entre el radi del nucli en l'estat fonamental, $R_{\text{fon.}}$ ($I=1/2$) i el de l'estat excitat, $R_{\text{exc.}}$ ($I=3/2$), així com de la densitat electrònica en el nucli atòmic, $\psi(0)$ (deguda als orbitals s)[6]:

$$\Delta E = k(R_{\text{exc.}}^2 - R_{\text{fon.}}^2)\psi^2(0) \quad (\text{eq. 3.2})$$

essent k una constant pròpia de cada nucli.

L'anomenat *isomer shift* és la diferència entre els desplaçaments energètics produïts a la font i a l'absorbent ($\delta = \Delta E_{\text{absor.}} - \Delta E_{\text{font.}}$). Per comparar desplaçaments isomèrics sense que depenguin de la natura de la font radioactiva el desplaçament isomèric es dona referit a un compost estàndard (generalment $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambient). ($\delta_{\text{Fe}} = \delta - \delta_{(\alpha\text{-Fe})}$). (fig. 3.4)

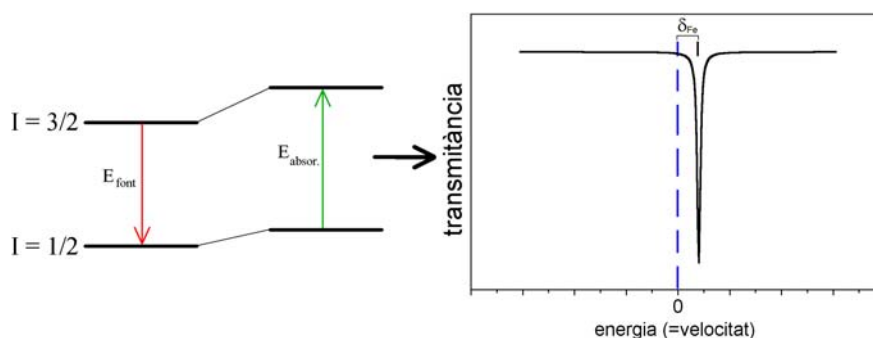


Fig. 3.4. La interacció electrostàtica entre el nucli i els electrons produeix el desplaçament dels nivells energètics nuclears, el desplaçament isomèric (δ_{Fe}) és el reflex d'aquesta alteració

En el cas del ^{57}Fe el nucli en estat excitat ($I=3/2$) és un 0.1% més petit que en l'estat fonamental ($I=1/2$), per aquesta raó a major densitat electrònica en el nucli ($\psi_{\text{absor.}}(0)$) menor serà el desplaçament isomèric.

Taula 3.1. Valors de desplaçament isomèric pels estats més comuns del Fe

Àtom/Ió	Configuració electrònica	Isomer shift (δ_{Fe}) en mm/s
Fe ⁰	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²	0
Fe ²⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶	0.75-1.5
Fe ³⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	0.1-0.5

La densitat electrònica en el nucli és aportada únicament pels orbitals esfèrics (de tipus s). En el cas de l'àtom de ferro, la densitat electrònica al nucli és major que en els seus ions més comuns (Fe³⁺, Fe²⁺) ja que en aquests l'orbital 4s es troba despoblat. D'altra banda, per bé que els orbitals d no aporten directament densitat electrònica al nucli, sí que produeixen un efecte d'apantallament sobre la densitat que aporta l'orbital 3s, per aquesta raó càrregues elèctriques creixents (que equivalen a despoblament dels nivells d i disminució d'apantallament) produeixen desplaçaments isomèrics menors.

En definitiva doncs, l'*isomer shift* és un paràmetre relacionat amb la densitat electrònica al nucli i per tant la seva variació està fonamentalment lligada a l'estat de càrrega del nucli. D'altra banda però, l'enllaç químic i l'entorn cristal·logràfic afecten també, tot i que en menor grau, la població dels orbitals electrònics i per tant també influenciaran en el valor final d'*isomer shift*.

3.1.6.2. El trencament quadrupolar o *quadrupolar splitting*

Un nucli d'spin $I > 1/2$ no té una distribució de càrrega completament esfèrica i això provoca un moment elèctric quadrupolar o d'ordre major. La consideració d'un entorn electrònic asimètric al voltant del nucli provoca un gradient de camp elèctric (EFG) al nucli. Pel cas del ferro, la interacció entre el moment quadrupolar i el tensor de gradient de camp elèctric dóna lloc al trencament parcial de la degeneració dels nivells nuclears de l'estat excitat ($I=3/2$) en dos subnivells. En el sistema de coordenades adient, el tensor de gradient elèctric pot descriure's mitjançant 3 eixos d'un el·lipsoide $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, per valorar amb un únic paràmetre la asimetria del tensor s'utilitza el paràmetre η , sempre comprès entre 0 i 1:

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (\text{eq. 3.3})$$

La diferència d'energia entre els dos subnivells ve donada per l'expressió [2]:

$$\Delta E = k \cdot V_{zz} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{eq. 3.4})$$

on k és una constant pròpia de cada nucli.

L'existència de dos subnivells en l'estat excitat donarà lloc a dues transicions possibles (fig. 3.5) i per tant, si el paràmetre d'asimetria i V_{zz} són prou importants, apareixeran dos pics a l'espectre Mössbauer. La diferència d'energia entre els dos pics (l'amplada del doblet) és l'anomenat *quadrupole splitting* (Δ), cal remarcar que l'espectre només proporciona el valor absolut de la diferència d'energia entre els dos subnivells però en cap cas indica quin dels dos ($m_I = \pm 1/2$ o $m_I = \pm 3/2$) té major energia.

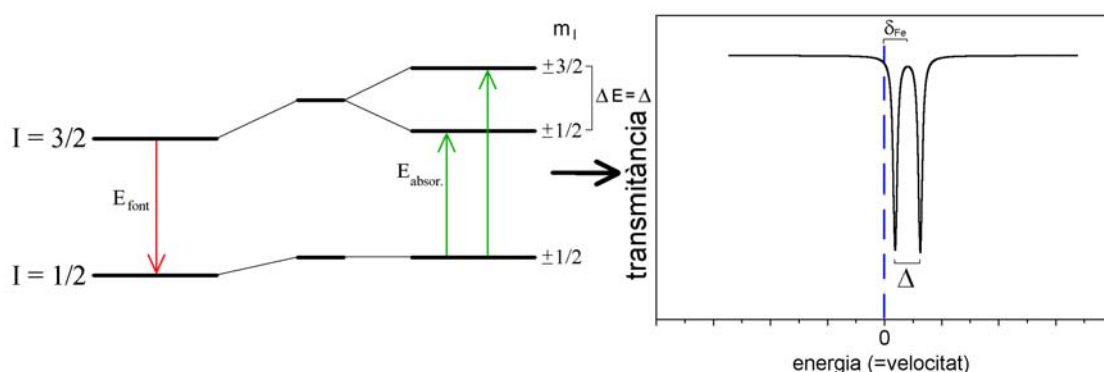


Fig. 3.5. Un entorn electrònic asimètric al voltant del nucli produeix el desdoblament parcial dels nivells energètics nuclears, si el desdoblament és prou important s'obtenen dos pics Mössbauer separats per l'anomenat trencament quadrupolar (Δ).

El tensor de gradient de camp elèctric conté dues contribucions, una prové dels electrons de valència, l'altra prové de la resta d'àtoms del cristall. Generalment la contribució de valència és la predominant, a no ser que l'ió es trobi en un estat de *low-spin*. Aquesta situació s'esdevé ocasionalment pel Fe^{3+} , els electrons dels nivells 3d queden situats als orbitals d_{yz} , d_{xz} i d_{zy} de manera que la contribució al gradient de camp elèctric és pràcticament zero, aleshores la única contribució prové del camp cristal·lí.

Així doncs, el trencament quadrupolar aporta informació sobre la configuració electrònica i la simetria de l'entorn cristal·logràfic de l'àtom sota estudi.

3.1.6.3. La interacció magnètica hiperfina

Un nucli d'spin $I > 0$ té moment magnètic μ . És a dir, tant en l'estat fonamental com excitat del ^{57}Fe , $\mu \neq 0$. La interacció d'aquests moments amb el camp magnètic creat pels electrons trenca totalment la degeneració dels nivells nuclears en els corresponents $2I+1$ subnivells, aquest efecte és coneix amb el nom d'efecte Zeeman (fig. 3.6). El desplaçament d'aquests subnivells ve donat per l'expressió [2].

$$E_m = -(\mu/I)m_I H_{\text{efe}} \quad (\text{eq. 3.5})$$

$$\text{on } \mu = g_I \mu_n I \text{ i } \mu_n = \frac{e\hbar}{2Mc},$$

g_I és el factor g o relació giromagnètica característica del nucli i del seu estat d'spin, μ_n el moment dipolar magnètic del nucli (magnetó nuclear), m_I el nombre quàntic magnètic i H_{efe} el camp magnètic d'origen electrònic a què està sotmès el nucli.

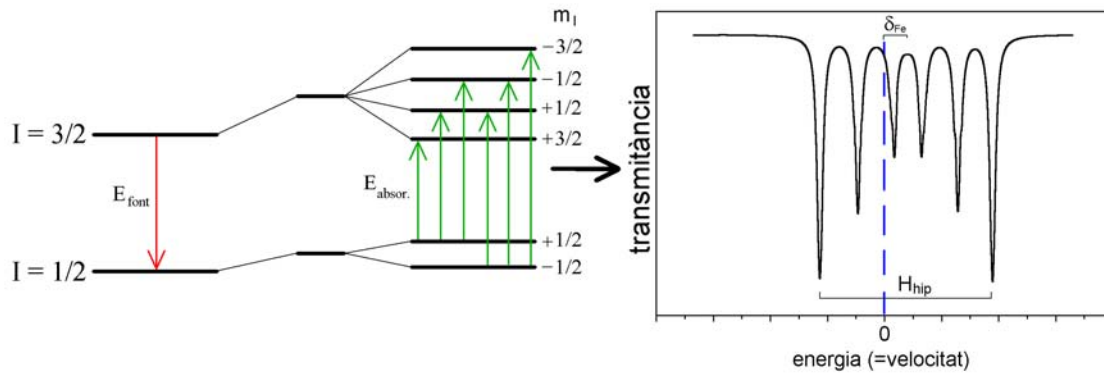


Fig. 3.6. La interacció entre el moment magnètic nuclear i el camp magnètic creat pels electrons o per un camp extern provoca el desdoblament complet dels nivells energètics nuclears, les transicions entre nivells permeses provoquen l'aparició d'un sextet en l'espectre Mössbauer l'amplada del qual és proporcional al camp magnètic hiperfí.

Les regles de selecció d'aquestes transicions dipolars magnètiques ($\Delta m_I = 0, \pm 1$) permeten només 6 transicions i en conseqüència l'espectre Mössbauer presentarà un sextet (fig. 3.6). L'amplada en energia entre les línies és proporcional al camp magnètic present al *site* de Fe, per aquesta raó materials per exemple de tipus ferromagnètic o antiferromagnètic no mostren sextet per sobre de les temperatures de Curie i Néel respectivament. Així doncs els estudis Mössbauer es realitzen en tot un rang de temperatures per a detectar aquestes temperatures de transició. De forma similar i aplicat a materials magnètics nanoparticulats l'espectroscòpia Mössbauer s'utilitza per detectar la temperatura de transició superparamagnètica. Les intensitats relatives de les transicions estan relacionades amb les poblacions dels nivells i segueixen la relació $3:x:1:x:3$ on x pot variar entre 0 i 4 [7]. Per una pols no texturada o per un monocristall desmagnetitzat les intensitats relatives segueixen la relació $3:2:1:1:2:3$ (fig. 3.7).

Si el monocristall està magnetitzat o bé la pols està texturada (al menys pel que fa a la orientació de la magnetització) la intensitat de les línies intermèdies (2 i 5) pren el valor:

$$x=4\sin^2\beta/(1+\cos^2\beta) \quad \text{eq. 3.6}$$

on β és l'angle definit per la direcció de la magnetització deguda al camp efectiu (H_{efe}) present al nucli i la direcció del feix de radiació γ [8].

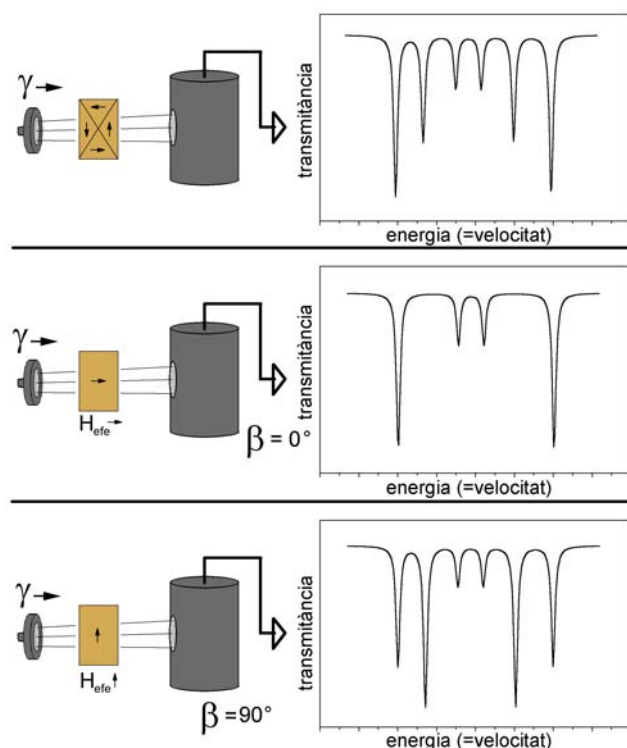


Fig. 3.7. La relació d'intensitats entre els diversos pics d'un sextet Mössbauer depèn de la orientació entre la magnetització i el feix γ . En absència de magnetització la relació és 3:2:1:1:2:3.

El camp efectiu té dues contribucions principals [8]: una és deguda als àtoms veïns a l'àtom posseïdor del nucli ressonant, tant els que també presenten l'efecte Mössbauer com els que no el presenten i s'agrupa sota el nom de camp intern (H_{int}), l'altra és deguda a l'estat electrònic del propi àtom posseïdor del nucli Mössbauer i s'anomena camp hiperfí (H_{hip}). El camp intern és format per diversos termes: el camp extern (H_{ext}), el camp desmagnetitzant i el camp de Lorentz, essent aquests dos darrers sense importància excepte en alguns casos particulars (per exemple per partícules no esfèriques o mostres laminars).

Així mateix, el camp hiperfí també és format per diversos termes consistents en els camps produïts per la interacció del moment magnètic nuclear amb els electrons de l'àtom

$$H_{\text{hip}} = H_{\text{D}} + H_{\text{L}} + H_{\text{S}} \quad (\text{eq. 3.7})$$

H_{D} és degut a la interacció amb el moment d'spin electrònic; H_{L} a la interacció amb el moment orbital electrònic; H_{S} a la interacció amb la densitat d'spin electrònic al nucli, aquest darrer terme també s'anomena terme de contacte de Fermi i generalment és el major contribuïdor al camp hiperfí. Els termes H_{D} i H_{L} provenen de l'existència d'electrons desaparellats ja que la presència de dos

electrons en un determinat orbital provoca una cancel·lació dels moments orbital i d'spin que creen cadascun dels dos electrons. L'existència d'electrons desaparellats és pròpia d'orbitals de tipus d i f. El terme de contacte de Fermi només hauria de provenir d'electrons desaparellats d'orbitals s (inexistents en els àtoms de ferro), actualment s'accepta que els electrons desaparellats d'orbitals d indueixen una polarització en els electrons d'orbitals s possibilitant l'aportació del terme de contacte de Fermi al camp hiperfi.

3.1.6.4. El desplaçament quadrupolar o *quadrupolar shift*.

Quan la interacció nuclear quadrupolar (responsable de la degeneració parcial dels nivells nuclears) i la interacció Zeeman (és a dir, la interacció magnètica) es presenten simultàniament la interacció resultant no té una solució general. Malgrat això, en el cas que la interacció quadrupolar sigui molt més feble que la interacció Zeeman, la quadrupolar es pot tractar com una pertorbació sobre la Zeeman [9]. L'espectre resultant consisteix en un sextet asimètric, en el qual s'ha produït un desplaçament relatiu (ΔE) de les línies externes (1,6) respecte de les internes (2,3,4,5).

$$\Delta E = e^2 q Q (3 \cos^2 \theta - 1) / 8 \quad (\text{eq. 3.8})$$

El desplaçament depèn de la magnitud de la interacció quadrupolar (Q) i de la orientació (θ) del camp magnètic respecte del gradient de camp elèctric (q).

3.1.7. L'espectre sota camp magnètic

Tal com ja s'ha apuntat a l'apartat 3.1.6.3. l'espectre Mössbauer és sensible a l'existència d'un camp magnètic al nucli essent aquest en bona part proporcional al moment magnètic degut a l'existència d'electrons desaparellats. També hem vist que l'existència d'un camp extern té conseqüències en el camp efectiu total mesurable a partir de l'espectre Mössbauer.

L'evolució dels espectres que s'obtenen per a un material a diversos valors de camp magnètic permet de caracteritzar les seves propietats magnètiques lligades a la organització dels moments magnètics associats a les posicions atòmiques o *sites* de ferro [7, 10,11].

3.1.7.1. Ferromagnets

Els materials ferromagnètics es caracteritzen per l'alineació cooperativa dels spins que poden assignar-se a cadascun dels àtoms amb electrons desaparellats. Aquesta alineació es produeix dins de determinades regions del material anomenades dominis. En absència de camp extern i d'energia tèrmica (a baixes temperatures) els spins es troben orientats segons les direccions de fàcil imantació i el camp efectiu és exactament el camp hiperfí. Quan s'augmenta la temperatura el sistema està sotmès a ones d'spin que provoquen que la direcció del camp hiperfí tingui un moviment de precessió al voltant de la direcció de fàcil imantació. La freqüència d'aquesta precessió és força major que la freqüència de Larmor (precessió del moment magnètic nuclear al voltant del camp magnètic hiperfí) de tal manera que el camp efectiu serà la component del camp hiperfí en la direcció de fàcil imantació.

Pel cas d'un material ferromagnètic desmagnetitzat les diverses orientacions de direcció de fàcil imantació estaran representades equitativament i la intensitat relativa de les 6 línies del sextet seguirà la relació 3:2:1:1:2:3. Si sobre aquest material hi apliquem un camp magnètic extern, els dominis amb direcció del moment magnètic (resultant de la suma de les contribucions de cada spin) propera a la orientació del camp extern creixeran a costa dels dominis menys ben orientats. Aquest fet té dues conseqüències a nivell de l'espectre que s'obté: la intensitat de les línies intermèdies (2,5) s'allunyarà de 2, assolint, quan s'arriba a la saturació el valor 0 si el camp extern és paral·lel a la direcció dels raigs γ o 4 si el camp extern és perpendicular a la direcció dels raigs γ . D'altra banda les línies tendiran a comprimir-se ja que el camp hiperfí i el camp extern tindran sentits contraris i per tant el camp efectiu disminuirà (fig. 3.8).

3.1.7.2. Antiferromagnets

Aquests materials estan caracteritzats per un ordenament antiparal·lel dels spins donant lloc a dues subxarxes magnètiques d'identíc moment magnètic total però de signe contrari confinades en regions del material denominades també dominis. A baixa temperatura, i de manera anàloga als ferromagnets, els spins es troben en direccions de fàcil imantació, l'espectre Mössbauer en aquestes condicions mostrarà un camp hiperfí proporcional a la magnetització de la subxarxa. Incrementant la temperatura s'indueixen també fluctuacions al voltant de la direcció de fàcil imantació registrant-se per tant un camp efectiu menor. Pel que fa a la intensitat relativa de les línies del sextet, en el cas d'una pols isòtropa retrobarem la relació 3:2:1:1:1:2:3, mentre que pel cas d'un monocristall la intensitat relativa de les línies intermèdies serà inferior a

2 si la direcció de fàcil imantació és propera a la direcció dels raigs γ o major de 2 si els γ són subperpendiculars a la direcció de fàcil imantació.

Si apliquem un camp magnètic extern sobre el material: per a camps febles el camp efectiu d'una subxarxa augmentarà i el de l'altra disminuirà, de tal manera que el sextet es desdoblarà en 2, ràpidament però per a un valor de camp determinat (*spin-flop field*) els spins d'ambdues subxarxes tendeixen a situar-se perpendicularment al camp aplicat, en aquestes condicions i depenent de la orientació del camp respecte de la direcció dels raigs γ obtindrem una relació d'intensitats variable entre les dues situacions límit: 3:4:1:1:4:3 (si els γ són paral·lels al camp extern, fig. 3.8.) o 3:0:1:1:0:3 (si els γ són perpendiculars al camp extern). Per a valors encara majors del camp extern els dos tipus d'spins van alineant-se amb la direcció del camp, essent la situació equivalent a la d'un paramagnet en la regió de saturació. Novament la intensitat relativa de les línies intermèdies haurà variat.

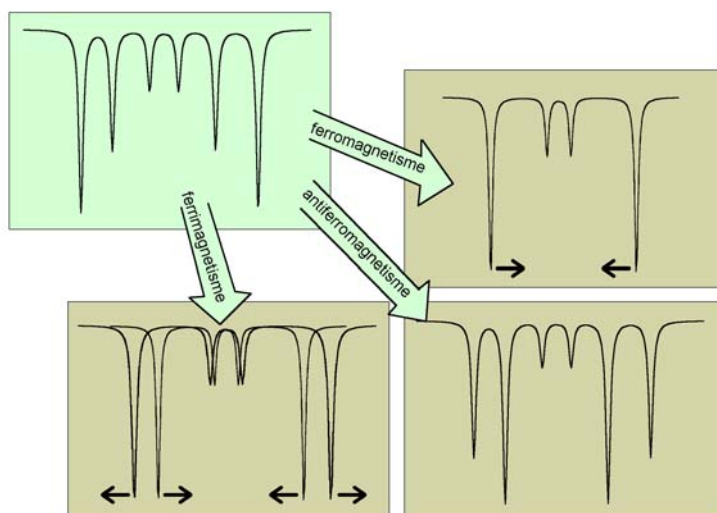


Fig. 3.8. L'aplicació d'un camp magnètic extern sobre la mostra permet distingir entre diversos comportaments magnètics. En aquests gràfics el feix γ és paral·lel al camp aplicat.

3.1.7.3. Ferrimagnets

Els materials ferrimagnètics contenen dues subxarxes d'spins però a diferència dels antiferromagnets aquestes dues xarxes no estan equilibrades en quan a la magnitud del moment magnètic que produeixen. L'espectre Mössbauer mostrarà dos sextets superposats amb un camp hiperfí lleugerament diferent (de vegades les diferències són tan petites que es registra un sol sextet). Quan s'aplica camp magnètic, una de les subxarxes d'spins tendirà a alinear-se paral·lelament a la direcció del camp aplicat quedant l'altre situada antiparal·lelament al camp. El resultat d'això serà que els

camp efectiu corresponents a cada subxarxa augmentaran les seves diferències. El sextet corresponent al *site* amb spin paral·lel al camp extern augmentarà el valor de camp efectiu (i per tant la separació entre les línies del sextet) mentre que pel *site* antiparal·lel es produirà la disminució del camp efectiu (compressió de les línies del sextet). Novament la intensitat relativa de les línies intermèdies variarà d'acord amb la orientació relativa dels moments magnètics amb el feix de raigs γ (fig.3.8).

De forma general pels casos de materials ferromagnètics, antiferromagnètics i ferrimagnètics, el camp efectiu de cada *site* serà la suma vectorial del camp extern (H_{apl}) més el camp hiperfí (H_{hip}).

$$H_{efe}^2 = H_{hip}^2 - H_{apl}^2 + 2H_{apl}H_{efe}\cos\beta \quad (\text{eq. 3.9})$$

on aquí l'angle β és el que formen el camp aplicat i el camp efectiu i coincidirà amb β de l'equació 3.6 quan s'aplica el camp paral·lelament al feix de radiació.

3.1.7.4. Paramagnets

El temps d'un esdeveniment Mössbauer és de l'ordre de 10^{-7} s (fig. 3.1), un ordre de magnitud més gran que el temps associat a la precessió del nucli en presència de camps de l'ordre de 30 T [12]. D'aquesta relació de temps se'n dedueix que la tècnica Mössbauer permet la observació dels camps hiperfins. Hi ha però alguns casos en que el camp hiperfí no és detectable. En un paramagnet no hi ha relació entre la orientació de cadascun dels moments magnètics produïts pels electrons desaparellats de cada àtom de ferro, és a dir no hi ha una organització en dominis. A més la orientació particular de cada spin varia al llarg del temps amb una determinada freqüència que depèn dels períodes de relaxació spin-xarxa i spin-spin. En general, aquesta freqüència és major que la freqüència de precessió (Larmor) del nucli $\nu = |\gamma/2\pi| \cdot H_{hip}$, essent $\gamma = (g\mu_N)/\hbar$, el camp efectiu serà el promig en el temps del camp hiperfí, és a dir el camp efectiu serà nul. En cas contrari (sistema paramagnètic de relaxació lenta) s'observarà un sextet de relació d'intensitats de línies 3:2:1:1:2:3. L'aplicació d'un camp magnètic tindrà pobres efectes de polarització i en la relació d'intensitats de línia. Només per a camps molt importants s'observaran variacions.

3.1.7.5. Superparamagnets

En materials amb ordenament magnètic i organització en dominis (ferromagnètics, antiferromagnètics i ferrimagnètics) existeix una mida de cristall crítica per sota de la qual ja no resulta energèticament avantatjós per al cristall l'organització en dominis i aquest es constitueix en un únic monodomini. La direcció de la magnetització del cristall monodomini depèn fonamentalment de l'anisotropia magnetocristal·lina i de l'anisotropia de forma del cristall. En qualsevol cas, sempre existeixen, com a mínim, dues orientacions de magnetització favorables, existint una barrera energètica (kV) entre ambdues. Així, en un cristall monodomini la magnetització fluctuarà entre les diverses orientacions favorables amb una determinada freqüència (w_R) que depèn del volum de la partícula (V), l'anisotropia magnètica (K) i de la temperatura [13] :

$$w_R = w_0 \exp\left(\frac{-KV}{kT}\right) \quad (\text{eq. 3.10})$$

on w_0 depèn feblement de la temperatura i es troba en el rang: 10^9 - 10^{12} s⁻¹ i k és la constant de Boltzman ($1.380 \cdot 10^{-23}$ J/K).

Augmentant la temperatura augmentarà la freqüència de fluctuació. Si la freqüència de fluctuació és molt inferior respecte de la freqüència de precessió del nucli (freqüència de Larmor) l'espectre Mössbauer que s'observarà serà un sextet similar al que s'obtindria per al material massís (*bulk*). Si, en canvi, la freqüència de fluctuació és superior a la de Larmor (això serà així a temperatures més elevades) el camp efectiu amitjanat en el temps és nul i s'observarà un espectre similar al d'un paramagnet (de relaxació ràpida). Finalment resta el cas en que la freqüència de fluctuació del moment magnètic és del mateix ordre de magnitud que la freqüència de Larmor, en aquest cas s'obtenen els anomenats espectres de relaxació: espectres complexos de línies d'absorció amples.

Donat que en general no tenim una mostra amb una mida de cristall discreta si no una distribució més o menys àmplia, en molts casos s'observa una superposició d'espectres amb la magnetització bloquejada (sextet) i espectres de fluctuació dinàmica de la magnetització (doblet o singlet). Es defineix en aquests casos la temperatura de bloqueig mitjana com aquella per la qual la proporció sextet:doblet(o singlet) és 1:1. Aquesta temperatura pot relacionar-se amb la mida mitjana dels cristalls de la mostra [14].

3.1.8. Altres dades que poden extreure's de l'espectre.

A part de les consideracions basades en els paràmetres hiperfins i la variació d'aquests quan la mostra està sotmesa a camp magnètic, hi ha altres característiques de l'espectre que permeten també obtenir informació sobre la mostra.

L'aparició de pics en si mateixa ja representa una eina per a la identificació del nucli Mössbauer, que com hem vist és paradigmàticament ^{57}Fe . D'altra banda, la forma dels pics d'absorció permet fer consideracions sobre la uniformitat dels *sites* de ferro, tant a nivell cristal·logràfic (desordre) com a nivell magnètic (*canting* de la magnetització).

Pel cas de superposició d'espectres, tant si és degut a l'existència de diversos entorns de ferro en una determinada fase com si és degut a la barreja de diverses fases, la relació d'àrees entre els diversos subespectres permet apuntar les proporcions relatives de cadascun d'ells.

El factor Lamb-Mössbauer (f) representa la fracció d'àtoms que efectuen la transició nuclear sense modificar el seu estat de vibració i està relacionat amb la rigidesa de l'enllaç amb el sòlid que el conté. Així doncs, l'evolució del factor Lamb-Mössbauer segons la temperatura de la mostra pot aportar important informació sobre la rigidesa de la xarxa en la qual es troba l'àtom posseïdor del nucli Mössbauer.

Finalment, en el context de partícules nanomètriques, la disminució dràstica del factor f en funció de la mida de les partícules pot estar relacionat amb la superació de la mida crítica per sota de la qual els fenòmens de retrocés no són menyspreables inhibint l'efecte ressonant [8].

3.2. L'espectròmetre convencional

3.2.1. L'esquema bàsic

Ja hem vist que l'espectre Mössbauer es representa com un gràfic d'energia en abscisses i intensitat de radiació transmesa en ordenades. Per obtenir aquest tipus d'espectre són imprescindibles una font radioactiva (natural o produïda per un sincrotró) i un sistema de detecció, situant l'absorbent o mostra entre ambdós components. El rang d'energies que s'investiga és extraordinàriament petit (10^{-9} - 10^{-7} eV), per aquesta raó la radiació utilitzada ha de ser necessàriament monocromàtica (γ de 14.4 keV pel cas del ^{57}Fe). Com ja s'ha explicat l'estret rang d'energies es cobreix modificant lleugerament la longitud d'ona de la radiació per efecte Doppler (posant la font de radiació en moviment).

En els primers espectròmetres [15] la font o bé l'absorbent es movia a una velocitat constant i es comptabilitzaven el nombre de comptes registrat durant un període constant de temps per a diversos valors de velocitat (fig. 3.9), utilitzant aquest disseny el sistema de detecció pot ser molt simple consistint bàsicament en un detector proporcional de gas i un amplificador.

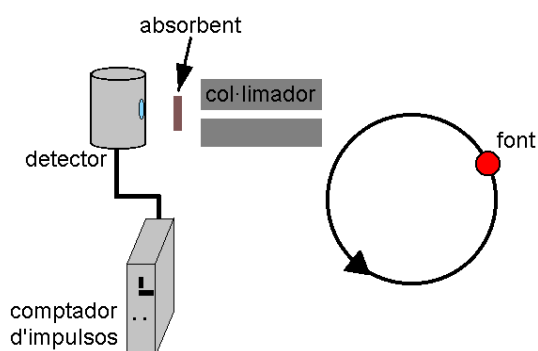


Fig. 3.9. En els primers espectròmetres la font es movia circularment a intervals regulars de diverses velocitats.

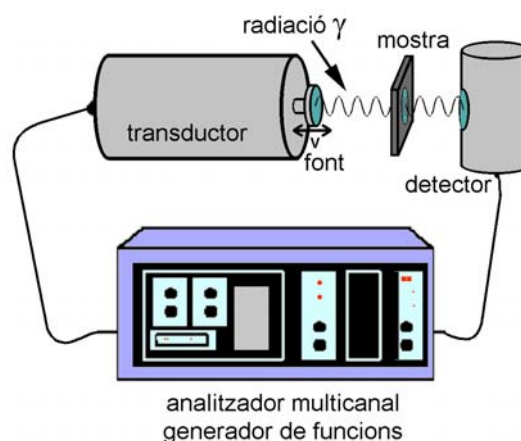


Fig. 3.10. Actualment els espectròmetres acostumen a constar d'un transductor el moviment del qual està sincronitzat amb un analitzador multicanal

En general però, s'utilitzen sistemes d'adquisició de comptes de tipus multicanal. La font no té un moviment a velocitat constant si no que està adossada a un transductor de tipus electromagnètic (similar a un altaveu) que la fa vibrar. En aquests sistemes a cada canal d'adquisició li correspon un valor de velocitat. Per aconseguir aquesta correspondència cal una

sincronització entre la velocitat de la font i la obertura i tancament dels canals d'adquisició. En alguns dissenys l'amplitud dels impulsos elèctrics creats pels fotons que arriben al detector és modulada en funció de la velocitat de la font de tal manera que el multicanal actua com analitzador, aquest sistema però requereix una important complexitat electrònica [16]. El disseny més utilitzat i el que podríem qualificar com a disseny convencional o estàndard és aquell en què el moviment de la font és una funció periòdica i els canals s'obren i tanquen de forma consecutiva, la velocitat d'avenç de canal és constant escombrant tot el rang de velocitats requerit. En aquests dissenys el període de la funció de moviment de la font determina l'inici de cada nou escombrat (fig. 3.10).

3.2.2. El transductor

En un espectròmetre convencional la vibració de la font radioactiva s'assoleix mitjançant un transductor electromagnètic consistent en dues bobines situades sota un camp magnètic produït per un imant permanent. Una de les bobines està connectada a la sortida d'un generador de funcions, aquest li subministra un voltatge variable de tal manera que la bobina es converteix en un electroimant que crea un camp magnètic variable [16,17]. L'electroimant es troba alternativament atret pels pols nord i sud de l'imat permanent. Aquesta atracció provoca el moviment del conjunt format per les dues bobines i la font radioactiva (fig. 3.11).

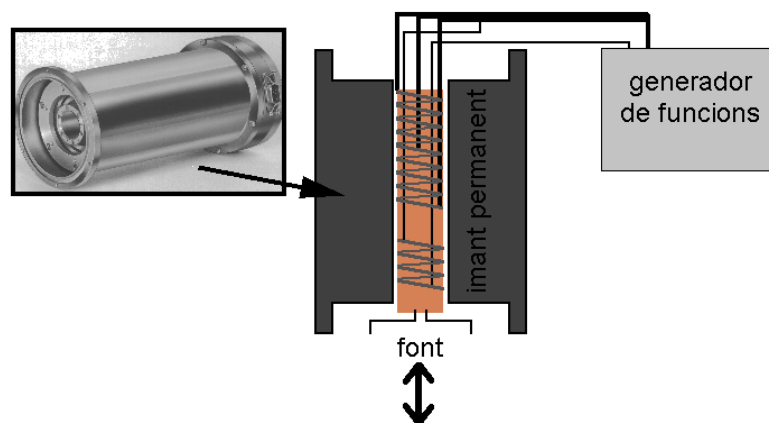


Fig. 3.11. El transductor és un dispositiu que genera moviment a partir de la interacció entre un electroimant i un imant permanent, com en un altaveu.

El moviment del conjunt és possible ja que està unit a les parts fixes del transductor mitjançant peces d'una certa elasticitat. Així doncs, hi ha una relació directa entre voltatge subministrat i velocitat del sistema. L'altra bobina actua com una sonda de velocitat, al moure's el camp magnètic hi

indueix un voltatge que és proporcional a la velocitat del conjunt bobines+font. La sonda de velocitat serveix per minimitzar la desviació existent entre la velocitat determinada pel generador de funcions i la velocitat real del transductor. Per a la correcta obtenció d'un espectre l'error associat a la velocitat del transductor no hauria de superar el 0.5%.

La freqüència de ressonància del sistema es troba al voltant dels 25 Hz. L'error en el moviment del transductor és mínim per freqüències properes a la de ressonància. Amb els espectròmetres convencionals s'acostuma a treballar en el rang 10-30 Hz, tot i que el sistema està preparat per treballar fins a 100Hz. El rang màxim de velocitats que s'ha de cobrir és d'uns 30 mm/s (± 15 mm/s) que equival a amplituds de moviment de 250 μm (a 30 Hz) o de 750 μm (a 10 Hz). Com veurem més endavant aquestes amplituds són prou importants com per a constituir un dels problemes associats a l'adquisició d'espectres: l'anomenat efecte geomètric.

3.2.3. La unitat de control

La unitat de control és l'element bàsic que sincronitza el moviment del transductor amb la obertura i tancament dels canals del sistema d'adquisició multicanal. Es tracta d'un dispositiu amb 3 sortides o *outputs*: una funció (sinusoidal o triangular) de voltatge i 2 sortides més amb polsos elèctrics (fig. 3.12).

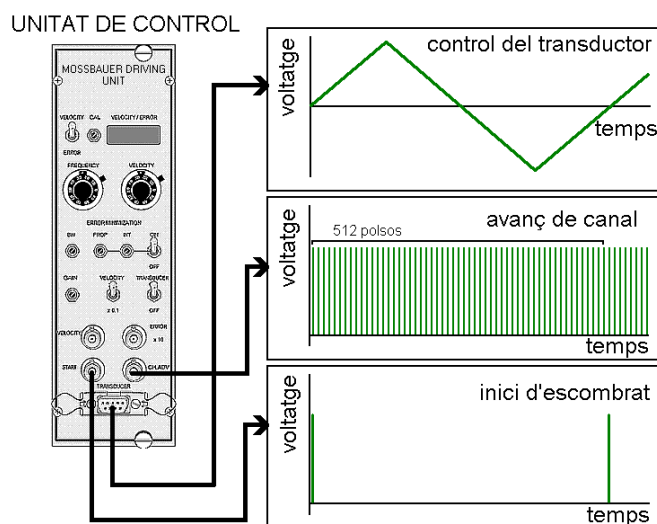


Fig. 3.12. La unitat de control consta de 3 sortides : el control del transductor (en general una funció triangular), els polsos d'avanç de canal i els polsos d'inici d'escombrat.

La funció, de freqüència i amplitud modulables, regeix el moviment del transductor. Per la seva banda els polsos controlen el funcionament del

multicanal: una de les sortides controla la obertura i tancament de canals consecutius (l'avanç de canal), mentre que l'altra indica en quin moment cal recomençar l'escombrat tancant el darrer canal i obrint de nou el primer. La freqüència d'aquests polsos està sincronitzada amb la freqüència de la ona de voltatge que fa moure el transductor, mentre que la freqüència de polsos d'avanç de canal és unes 512 vegades major ja que en general els multicanals consten de 512 canals. La funció de voltatge que s'utilitza acostuma a ser de tipus triangular, d'aquesta manera el moviment del transductor és a acceleració constant i per tant el pas de velocitat per a cada canal és el mateix.

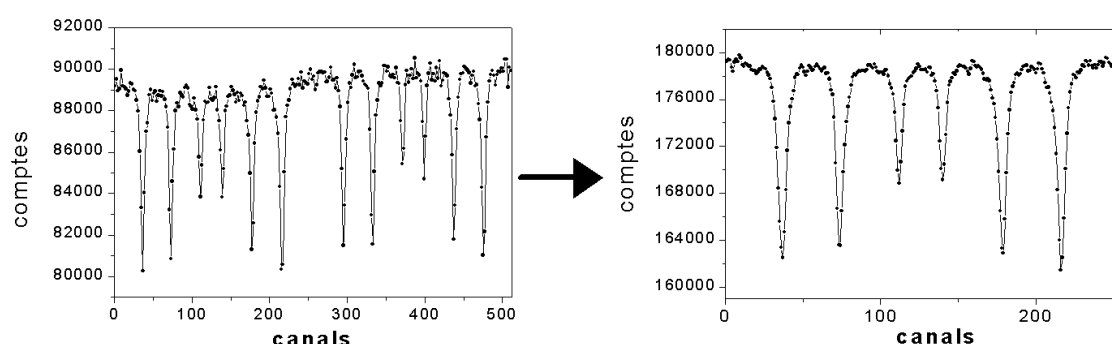


Fig. 3.13. L'espectre que s'obté és doble, aproximadament simètric respecte del canal central i en un fons sinusoidal. En general es plega (folding) i es presenta un únic espectre.

En el moviment d'anada i tornada que fa el transductor, per a cada període passa dues vegades pel mateix valor de velocitat. Això fa que l'espectre que es registri sigui doble i simètric respecte d'un punt (fig 3.13). En general, els dos espectres obtinguts es sumen per a augmentar l'estadística de comptatge, es parla de *folding* de l'espectre. El fet que els valors d'amplitud siguin importants provoca que la intensitat de radiació que rep el detector variï considerablement depenent de la distància a la font radioactiva (fig. 3.14). Aquest fet provoca que els dos espectres obtinguts es situïn sobre un fons de tipus sinusoidal, aquest fons sinusoidal constitueix l'efecte geomètric i és més important com menor és la distància font-detector. Si l'efecte geomètric és molt important el *folding* comporta un cert error i el fons no és horitzontal.

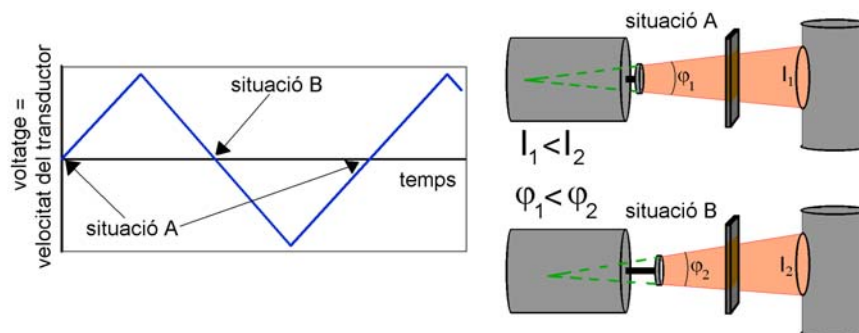


Fig. 3.14. El fons sinusoidal de l'espectre experimental és la variació d'intensitat de radiació captada pel detector dequda a l'amplitud del moviment del transductor.

3.2.4. La font radioactiva

Ja s'ha comentat que la gran majoria d'estudis Mössbauer centren l'atenció en la transició de 14.4 keV del ^{57}Fe . Per a produir radiació γ d'aquesta longitud d'ona s'aprofita el procés de captura electrònica del ^{57}Co (vegeu la secció 3.1.4). Per a produir ^{57}Co generalment es bombardegen nuclis de ^{56}Fe amb deuterons de 9.5 MeV produïnt-se l'isòtop desitjat i neutrons ($^{56}\text{Fe}(\text{d},\text{n})^{57}\text{Co}$) [18,19]. La mostra irradiada es dissol amb àcid clorhídric i nítric i se'n separa el ^{57}Co mitjançant alcohol isopropílic. Finalment el ^{57}Co s'obté per electrodiposició i es difon en una matriu generalment d'estructura cúbica i sense propietats magnètiques, la més utilitzada és la de rodi. L'absència d'interacció magnètica i l'entorn cúbic són requisits indispensables per a l'existència d'una única línia d'emissió. L'activitat radioactiva de les fonts utilitzades normalment varia entre 1 i 50 mCi (entre 37 i 1850 milions de desintegracions nuclears per segon), la semi-vida del ^{57}Co és de 270 dies de manera que una font pot utilitzar-se durant uns quants anys abans de quedar-se amb una activitat inferior a 1 mCi (fig. 3.15).

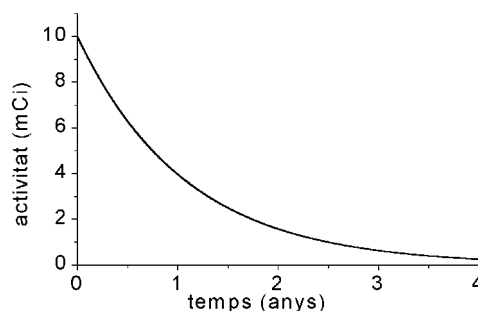


Fig. 3.15. Les fonts de ^{57}Co de 10 mCi tenen una vida útil d'uns 3 anys.

A part del ^{57}Fe , hi ha altres isòtops actius pel que fa a la detecció de l'efecte Mössbauer. Comparativament però, se'ls dedica molta menys atenció a causa de la seva menor idoneïtat de cara a aplicar-los en la tècnica espectroscòpica. De tots ells el més important és l' ^{119}Sn . Aquest isòtop té una abundància natural del 8.58%, la transició energètica que s'aprofita és de 23.9 keV. Les fonts de ^{119}Sn es preparen a partir d'un procés d'exposició prolongada de ^{118}Sn a un flux de neutrons[18]: $^{118}\text{Sn}(\text{n},\gamma)^{119}\text{Sn}$. L' ^{119}Sn produït té un spin nuclear de 11/2 i es desexcita amb una semivida de 250 dies a spin nuclear de 3/2. La transició final cap a l'estat $I=1/2$ és també la que s'aprofita en aquest cas per als estudis Mössbauer. En les fonts comercials l'isòtop radioactiu generalment es troba inclòs en una matriu de CaSnO_3 .

3.2.5. La mostra

En general, la mostra consisteix en una pols molt fina per tal que sigui ben homogènia. Malgrat això, en alguns casos aplicats a propietats magnètiques s'utilitzen monocristalls o làmines primes. Els requisits més importants que ha d'acomplir la mostra són: i) trobar-se en estat sòlid, estudis en líquids (per exemple ferrofluids) requereixen la prèvia congelació de la mostra; ii) tenir un contingut mínim de ferro i alhora no ésser massa gruixuda per tal que la radiació γ no sigui massa atenuada. El contingut òptim de ferro és d'uns 5 mg/cm², donat que en general el portamostres té una obertura d'entre 0.5 a 3 cm², les quantitats de ferro utilitzades varien entre 2.5 i 15 mg.

3.2.6. El sistema de detecció, amplificació i selecció de senyal

El tipus de detector que s'utilitza depèn de l'energia dels fotons que es volen detectar. En tots els casos però, es tracta d'un dispositiu que transforma l'energia dels fotons en polsos elèctrics. Pel cas de la radiació del ⁵⁷Fe (14.4 keV) així com per radiacions d'energia menor s'utilitza un detector proporcional de gas, mentre que per energies majors tals com els 23.9 keV de l'¹¹⁹Sn generalment s'empren detectors de centelleig de iodur de sodi.

Els detectors proporcionals de gas consisteixen en un tub que actua de càtode i un filament interior que fa d'ànode. Dins del tub hi ha generalment barreges de gasos nobles (principalment argó) amb una petita quantitat d'un gas orgànic. La radiació incident en el tub és capaç d'ionitzar parcialment el gas que conté [17,20]. Aplicant una determinada tensió (variable segons la grandària i la geometria del detector) que produeixi un camp elèctric que superi el llindar de 10⁶ V/m s'aconsegueix que els electrons alliberats per la radiació n'alliberin al seu torn a d'altres. El rang de tensions en el qual s'esdevé aquest fenomen s'anomena zona de proporcionalitat estricta (fig. 3.16). En aquesta zona la tensió aplicada fa que el nombre d'ions primaris alliberats per efecte de la radiació es multipliqui per un factor que pot arribar a ser de l'ordre de 10⁴. La presència del gas orgànic contribueix a reduir el recorregut lliure mig dels electrons fent-los anar més ràpidament cap a l'ànode. Una important limitació dels detectors proporcionals de gas és que no poden treballar a temperatures extremadament baixes ja que part del gas que contenen es condensaria de manera que el tub perdria la seva eficàcia per a la detecció de radiació.

Els detectors de centelleig es basen en l'emissió de llum que presenten alguns materials quan els seus constituents es desexciten després d'haver estat

esposats a radiació ionitzant [17,21]. La llum emesa es transforma posteriorment en un senyal elèctric mesurable. Així doncs, el detector de centelleig constarà d'una substància luminiscent (generalment un cristall de iodur de sodi amb una certa quantitat de Tal·li (NaI(Tl)) i un tub fotomultiplicador consistent en una cèl·lula fotoelèctrica, aïllada de la llum exterior, capaç de transformar els fotons alliberats per la substància luminiscent en un corrent elèctric que és amplificat mitjançant un sistema d'ànodes i càtodes sotmesos a diferències de potencial cada cop majors.

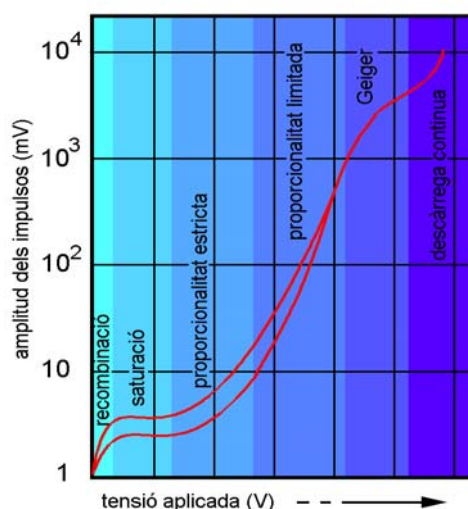


Fig. 3.16. Les regions de treball d'un detector es defineixen en funció de la resposta per a diversos valors de voltatge aplicat. Les corbes roges corresponen a radiació de dues energies diferents.

Quan finalment la radiació s'ha transformat en polsos elèctrics (ja sigui mitjançant un detector proporcional de gas o bé de centelleig, els polsos són generalment amplificats amb un sistema d'amplificació (preamplificador + amplificador), a continuació a través d'un discriminador es seleccionen els polsos d'un determinat voltatge, és a dir els corresponents als fotons involucrats en l'efecte Mössbauer (14.4 keV pel ⁵⁷Fe) i refusant els d'altres energies (entre altres els de 122.1 keV i 136.5 keV que acompanyen la descomposició radioactiva del ⁵⁷Co). La sortida del discriminador es connecta a un convertidor de senyal analògic en digital i finalment aquest es connecta com a entrada o *input* del sistema multicanal.

3.2.7. L'analitzador multicanal

Els impulsos elèctrics que travessen la finestra de selecció (el discriminador) i que per tant corresponen a fotons γ de 14.4 keV (en el cas del ⁵⁷Fe) arriben finalment a l'analitzador multicanal. En aquest dispositiu s'hi van

comptabilitzant el nombre d'impulsos a adreces de memòria diferents (canals) en funció del temps. Els canals s'obren seguint una seqüència d'interval·ls de temps regular, simultàniament el transductor (sempre i quant es mogui segons una funció de voltatge triangular) es mou seguint una funció d'acceleració quadrada de forma que velocitats concretes poden assignar-se a canals individuals (fig. 3.17). La monitorització dels comptes acumulats a cada canal constitueix l'espectre Mössbauer sense plegar (*folding*). Generalment, a través d'un procés de minimització es busca el canal que correspon al punt de plec i l'espectre es presenta ja plegat (fig. 3.12).

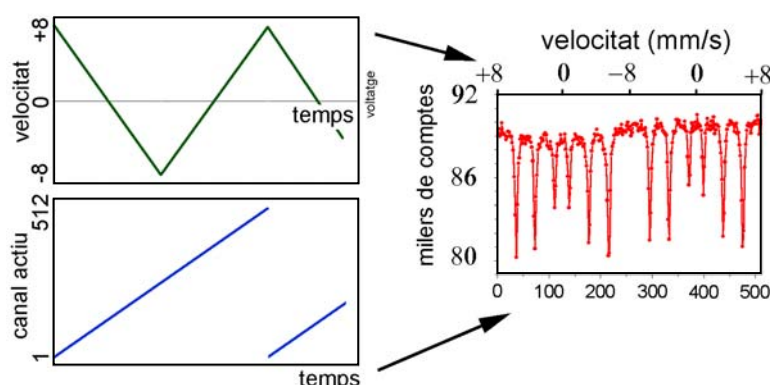


Fig. 3.17. Quan el transductor es mou segons una funció triangular, cada canal té un valor de velocitat i el pas de velocitat d'un canal al següent és constant.

3.2.8. L'ús de criostats

A la secció 3.1.7. ja s'ha apuntat la importància del seguiment de l'espectre Mössbauer que s'obté per una determinada mostra en funció de la temperatura. Això és especialment interessant pel cas dels materials amb ordenament magnètic ja que com hem vist permet determinar-ne les temperatures de transició. El profit que pot treure's d'aquesta mena d'experiments ha portat als espectroscopistes a desenvolupar criostats especialment dissenyats per a l'ús en experiments Mössbauer. Actualment existeixen al mercat criostats d'aquesta mena, principalment de 4 tipus: criostats de bany (d'heli i nitrogen), criostats de flux continu i criostats de circuit de refrigeració tancat.

Els criostats de bany consisteixen en dipòsits del líquid criogènic aïllats de l'exterior gràcies a una cambra externa on hi ha el buit. El líquid criogènic arriba a l'intercanviador de calor (situat prop de la mostra) mitjançant un tub capil·lar. Els de bany de N_2 són els més senzills però només permeten l'assoliment de temperatures de l'ordre de 70K. Els de bany de He requereixen més accessoris: consten igualment d'un reservori de nitrogen extern que aïlla

el dipòsit intern d'heli, també es requereixen mesuradors de nivell i bombes de flux per a un control eficient de la temperatura i la despesa d'heli.

Els criostats de flux continu refrigeren per bombeig de líquid criogènic (N_2 o He) directament de l'ampolla o *dewar* de magatzem. El flux és controlat mitjançant una vàlvula d'agulla automàtica connectada al controlador de temperatura. Finalment hi ha també els criostats de circuit de refrigeració tancat, no necessiten el subministrament extern de líquid criogènic, porten incorporats un compressor i un controlador de flux.

En aquests 4 tipus de criostats, l'intercanvi de calor amb la mostra pot realitzar-se per contacte directe amb l'intercanviador de calor (en aquests casos s'acostuma a fer el buit a la cambra de la mostra), o bé per intercanvi a través d'un gas estàtic o dinàmic (en aquest darrer cas el gas de circulació és el propi líquid criogènic evaporat).

L'adaptació d'aquests 4 tipus de criostats per a l'ús en espectroscòpia Mössbauer consisteix en la situació de finestres per a la radiació en cadascuna de les parets de les que consta el criostat, possibilitant l'entrada i la sortida de la radiació passant a través de la mostra i del propi criostat (fig. 3.18). Les finestres generalment són de Mylar aluminitzat. El Mylar és un làmina de políester de 0.125 mm de gruix que proporciona una transmissió $>90\%$ a la llum infraroja, visible i als raigs X. L'aluminització de les dues cares actua com a filtre, selecciona la radiació d'ona curta (X i γ) reflectint la llum visible i infraroja. En general cal utilitzar un mínim de 6 finestres ja que cal travessar 3 parets fins arribar a l'espai de la mostra.

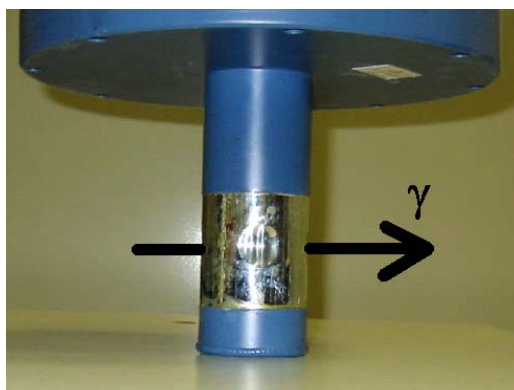


Fig. 3.18. La part inferior dels criostats Mössbauer té finestres de Mylar per a deixar passar la radiació a través seu.

Finalment, els sistemes criogènics poden incloure un parell de bobines de material superconductor (que també cal refredar per que es comporti com a tal). Quan les bobines superconductores ja es troben a una temperatura

inferior a la temperatura de transició s'hi introdueix un corrent elèctric. Aquest corrent elèctric crea un camp magnètic estable (en general no major a 9 Tesles). Aquest sistema requereix un sistema de control acurat del corrent elèctric que circula per les bobines, així com del nivell d'heli i nitrogen. Ja que si s'assolís el corrent crític o la temperatura crítica les bobines deixarien de ser superconductores i podrien fer-se malbé. Una altra particularitat dels sistemes que inclouen bobines superconductores és que en general la font radioactiva també es troba dins del criostat i se li transmet la vibració des del transductor exterior mitjançant una extensió.

Bibliografia del capítol 3

- [1] R.L. Mössbauer: *Zeitschrift für Physik* 151, 124 (1958)
- [2] G.J. Long a *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. J. Long, ed., Plenum Press, New York, Capítol 2, 7-26, (1984)
- [3] P.G. Debrunner, H. Frauenfelder a *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, L. May ed., Plenum Press, New York, Capítol 1, 1-22, (1971)
- [4] A. Vertés, L. Korecz, K. Burger a *Mössbauer Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, Capítol I.1, 13-34, (1979)
- [5] H. Frauenfelder a *The Mössbauer Effect*, Benjamin, New York, p. 50, (1962)
- [6] R. L. Ingalls a *An Introduction to Mössbauer Spectroscopy*, L. May ed., Plenum Press, New York, Capítol 5, 105-119, (1971)
- [7] T. E. Cranshaw, G. Longworth a *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. J. Long, ed., Plenum Press, New York, Capítol 7, 171-194, (1984)
- [8] H. Ghéroult a *Propriétés structurales et magnétiques de poudres de fluorures nanostructurées MF₃ (M= Fe, Ga) obtenues par broyage mécanique*, Tesi doctoral, Université du Maine, 2000, (inèdit)
- [9] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc a *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems*, I. Prigogine i S.A. Rice ed., John Wiley & Sons, Inc., Ap. 4, 479-480, (1997)
- [10] N. Randrianantoandro, A.M. Mercier, M. Hervieu, J.M. Grenèche: *Mater. Lett.* 47, 150 (2001)
- [11] A. Pösinger, W. Steiner: *J. Magn. Magn. Mater.* 98, 19 (1991).
- [12] J. Bland a *A Mössbauer Spectroscopy and Magnetometry Study of Magnetic Multilayers and Oxides*, Tesi doctoral, University of Liverpool, 2002, 128 pp (inèdit)
- [13] S. Mørup: *J. Magn. Magn. Mater.* 37, 39 (1983)
- [14] B. Martínez, A. Roig, X. Obradors, E. Molins, A. Rouanet, C. Monty: *J. Appl. Phys.* 79 (5), 2580 (1996)
- [15] A. Vertés, L. Korecz, K. Burger a *Mössbauer Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam, Capítol I.4, 106-122, (1979)

- [16] R.L. Cohen, G.K. Wertheim a *Methods of Experimental Physics*, Solid State Physics, Bell Teleph. Lab., Inc., Murray Hill, New Jersey, Vol. 11, Capítol 6, 307-369 (1974)
- [17] E. Kankeleit, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 35, 2, 194 (1964)
- [18] L. Stievano a *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy with Common and Less-common Isotopes*, Tesi doctoral, Università degli Studi (Ferrara) – Università cá Foscari (Venècia), 1999, 134pp, (inèdit)
- [19] N. Benczer-Koller, R.H. Herber a *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, V.I. Goldanskii i R.H. Herber (eds.), Academic Press, New York, Capítol 2, 120-127 (1968)
- [20] F. Adams, R. Dams a *Applied Gamma-ray spectrometry*, Pergamon Press, Oxford, Capítol 4, 111-117 (1970)
- [21] F. Adams, R. Dams a *Applied Gamma-ray spectrometry*, Pergamon Press, Oxford, Capítol 2, 31-68 (1970)

4

el nou disseny d'espectròmetre

4.-El Nou Disseny d'Espectròmetre 97

4.1.-Desavantatges del disseny convencional i possibles millores	98
4.2.-Els precedents	100
4.2.1.-Patents	100
4.2.2.-Investigació marciana.....	101
4.2.3.-Espectroscòpia Mössbauer amb ^{67}Zn	102
4.3.-El transductor piezoelèctric.....	103
4.3.1.-L'efecte piezoelèctric	103
4.3.2.-Relació diferència de potencial – expansió	104
4.3.3.-Histèresi	105
4.3.4.-Relació temperatura – expansió	106
4.3.5.-Comportament dinàmic	107
4.3.6.-Freqüència de treball.....	108
4.4.-El detector d'estat sòlid	109
4.4.1.-Física de la detecció	109
4.4.2.-Descripció dels components del sistema de detecció.....	110
4.4.2.1.-Refrigerador Peltier.....	110
4.4.2.2.-Transistor d'efecte camp (FET).....	111
4.4.3.-Selecció del pic Mössbauer i eficiència de la detecció.....	114
4.5.-Integració dins d'un criostat de flux	116
Bibliografia del capítol 4.....	119

4.1. Desavantatges del disseny convencional i possibles millores

Al descriure les característiques del disseny estàndard de l'espectròmetre Mössbauer ja s'han indicat explícitament o implícita alguns dels desavantatges i limitacions del mateix. Una de les limitacions més evidents és la dificultat de registrar espectres a baixa temperatura i/o sota camp magnètic. Tant el transductor (electromagnètic) com el detector (proporcional o de NaI) que s'empren habitualment són dispositius de dimensions decimètriques, aquest fet en ell mateix ja comporta la necessitat de refredar únicament la mostra. A més però, la resposta del transductor sotmès a baixes temperatures no seria massa fiable ja que la resistència elèctrica de les bobines que conté variaria i els elements plàstics que conté adquiriria una rigidesa excessiva impeding-ne el moviment. D'altra banda, un detector proporcional de gas tampoc funcionaria a baixes temperatures ja que part del gas que utilitza com a sensor es condensaria. La situació per a condicions d'elevat camp magnètic tampoc és gaire encoratjadora ja que el transductor electromagnètic és evidentment sensible als camps magnètics que n'afectarien el seu funcionament correcte.

Tal com hem vist, la necessitat de mantenir el transductor i el detector en condicions normals de temperatura s'ha resolt amb l'ús de criostats especialment dissenyats que permeten el pas de la radiació γ a través de finestres de Mylar. Cal una finestra de Mylar per a cada paret que la radiació ha de travessar i en molts casos en són unes sis amb la consegüent pèrdua d'activitat que això comporta.

Un altre dels problemes associats al disseny estàndard és el ja comentat efecte geomètric que és degut a la relativament gran amplitud de moviment del transductor. Aquesta amplitud està relacionada amb la freqüència utilitzada que com ja s'ha comentat està limitada als 10-30 Hz pels transductors electromagnètics.

El disseny estàndard pot millorar-se substancialment canviant els dos components principals. En comptes d'un transductor electromagnètic pot emprar-se un transductor piezoelèctric i el detector (proporcional o de NaI) pot substituir-se per un detector d'estat sòlid (fig. 4.1). Aquests canvis no només permeten reduir les mides de l'espectròmetre si no que en permeten la introducció dins d'un criostat convencional (sense necessitat de les finestres de Mylar). Tot l'espectròmetre (transductor, font radioactiva, mostra i detector) es podrien situar dins del criostat ja que ni el detector ni el transductor perden operativitat a baixa temperatura. Una altra millora d'aquest nou

disseny és la possibilitat de treballar a altes freqüències. D'aquesta manera desapareix l'efecte geomètric i la font es pot acostar molt més a la mostra, això permet registrar espectres amb menor quantitat de mostra.

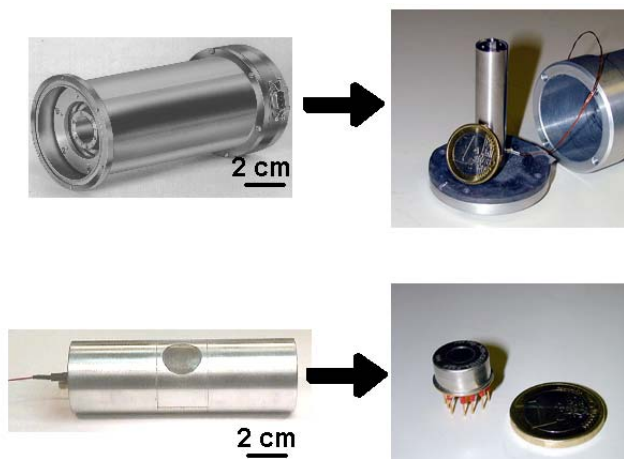


Fig. 4.1. La substitució del transductor electromagnètic per un de piezoelèctric i el detector de gas per un d'estat sòlid permet reduir les dimensions de l'espectròmetre Mössbauer. Aquesta però, no és la única millora..

A partir d'aquesta idea s'han desenvolupat prototips de l'anomenat Micromössbauer que ja ha estat objecte de dues patents [1]. El desenvolupament d'aquest nou disseny pot ampliar el futur del camp d'aplicació de l'espectroscòpia Mössbauer estenent-lo a mesures a ultra baixa temperatura (milikelvin) i podria facilitar-ne les mesures sota camp magnètic.

4.2. Els precedents

Quan el producte de l'activitat desenvolupada en els centres d'investigació pot ésser potencialment explotada pels sectors socio-econòmics cal que aquesta activitat sigui protegida. L'element de protecció habitual és la patent que dóna el privilegi temporal (en general 20 anys amb algunes excepcions) d'exclusivitat d'explotació del producte d'invenció a partir de la data de sol·licitud de patent. Com ja s'ha dit el nou disseny objecte principal d'aquesta tesi ja ha donat lloc a dues patents. La sol·licitud de patents ha motivat la cerca de publicacions i patents que poguessin estar en conflicte amb aquest nou disseny. El resultat d'aquesta cerca, si bé és escàs, ens mostra els precedents d'aquest nou disseny.

4.2.1. Patents

Hi ha multitud de patents relacionades amb l'efecte Mössbauer, n'hi ha que l'utilitzen per a alguna aplicació concreta (per exemple en radioteràpia, identificació d'isòtops o mesuradors de flux) [2], n'hi ha d'altres que es refereixen a petites millores o aplicacions concretes del disseny d'espectròmetre Mössbauer convencional [3].

Només n'hem trobat dues que utilitzin els nous components que introduïm en el nou disseny. La primera és una patent francesa del 1980 que tracta d'un sistema de mesura d'acceleració [4] (un acceleròmetre) que es fonamenta en l'efecte Mössbauer, en aquesta patent s'hi descriuen els diversos components i s'hi cita l'ús d'una ceràmica piezoelèctrica com a possible motor d'una font de ^{237}Np . En tot cas es tracta d'una aplicació concreta de l'efecte Mössbauer sense finalitat espectroscòpica. La segona és una patent japonesa del 1997 [5], en aquest cas sí que es tracta d'un espectròmetre Mössbauer, la patent descriu un espectròmetre convencional, amb una font de ^{57}Co , amb la particularitat que el sistema de detecció no és l'habitual comptador proporcional de gas, si no un detector d'estat sòlid (de CdTe). L'objecte de la invenció és un espectròmetre capaç d'enregistrar bons espectres en ambients d'irradiació d'energia variable tals com centrals nuclears. La idea és que el funcionament del detector de CdTe no està tan afectat per la presència d'aquesta radiació de fons com ho estaria un detector proporcional de gas.

4.2.2. Investigació marciana

El planeta Mart, conegut com el planeta roig atrau totes les mirades dels científics dedicats a l'exploració planetària. Mart és el planeta més similar a la Terra, té una densitat lleugerament inferior i un diàmetre un 50% menor. L'atmosfera és formada principalment per CO_2 i la superfície (fig. 4.2) deu el seu color vermell a l'abundant contingut en roques meteoritzades riques en òxids de ferro. L'interès científic de l'exploració de Mart rau en la caracterització de la superfície marciana i la comprensió dels processos de meteorització que han conduït a la superfície i l'atmosfera al seu estat actual en connexió amb l'existència passada o present de vida. En aquest context l'espectroscòpia Mössbauer apareix com a l'eina ideal per a l'estudi del planeta [6]. Són molts els grups de recerca que s'han plantejat la realització de prototips Mössbauer per a l'exploració de Mart. Aquests prototips han d'acomplir una sèrie de requisits que generalment no s'exigeixen a un espectròmetre convencional: capacitat de treball en condicions externes de baixa temperatura (160 K – 280 K) i baixa pressió (5-10 mbar), poc pes i resistència als cops (pensem en l'enlairament i l'aterratge a Mart).

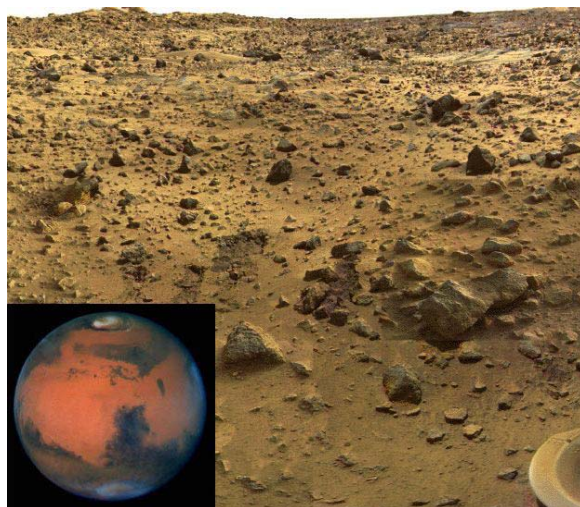


Fig. 4.2. L'espectroscòpia Mössbauer és una tècnica potencialment útil per a l'anàlisi de la superfície de Mart. Amb aquesta intenció s'han ideat prototips especials de l'espectròmetre.

Galazka-Friedman et al. [7] van publicar els primers tests realitzats amb un oscil·lador piezoelèctric com a transductor per dotar de moviment una font de ^{57}Co . De totes maneres l'únic prototip que s'ha avançat prou com per a formar part de les futures missions a Mart de les agències espacials europea i nord-americana, és l'anomenat MIMOS II. Pel 30 de maig d'aquest any hi ha programat el llançament d'un vehicle espacial que transportarà un vehicle d'exploració de tipus Rover equipat amb l'espectròmetre MIMOS II. Aquest prototip ha estat desenvolupat a Darmstadt (Alemanya) sota la direcció de G. Klingelhöfer. El prototip és un espectròmetre Mössbauer miniaturitzat que

utilitza una geometria de reflexió [8] (necessària per realitzar mesures *in-situ*). Aquest prototip consta d'un transductor electromagnètic convencional (amb imants permanents) construït a menor escala. Pel que fa al sistema de detecció emprava la tecnologia dels detectors d'estat sòlid de silici. Aquest prototip ja ha estat provat sobre diversos materials terrestres amb bons resultats i si bé comparteix components amb el Micromössbauer desenvolupat a Bellaterra, el fet que ambdós prototips s'hagin concebut per a tasques diferents dóna lloc a fortes diferències entre tots dos, tant pel que fa al disseny com a la tecnologia d'alguns dels seus components.

4.2.3. Espectroscòpia Mössbauer amb ^{67}Zn

El ^{67}Zn s'utilitza per investigacions Mössbauer per bé que és un isòtop força exigent a l'hora de detectar-hi l'efecte Mössbauer. L'energia de la transició que s'estudia és de 93.31 keV, energia que és subministrada per fonts de ^{67}Ga . Aquestes fonts són molt cares i de curta durada ja que la semi-vida del ^{67}Ga és de només 3 dies. A més, el rang d'energies a investigar és molt petit (de l'ordre de 1 mm/s en termes de velocitat de la font radioactiva). Hi ha diversos treballs publicats que tracten de la idoneïtat dels materials piezoelèctrics com a proveïdors del moviment de la font radioactiva [9]. Els avantatges que es citen sobre l'ús dels piezocristalls com a transductors són la possibilitat d'obtenir moviments d'ordre nanomètric així com la capacitat de treball a elevades freqüències. Aquests avantatges en fan el transductor ideal per a l'espectroscòpia amb ^{67}Zn . Entre els inconvenients es cita la dificultat d'integrar-hi un sistema de control efectiu tal com la realimentació electrònica dels transductors electromagnètics. Això és així fins a tal punt que alguns treballs estan dedicats exclusivament a aquesta qüestió [10]. Curiosament en els treballs citats mai es planteja l'ús dels piezocristalls com a transductors per a la més usual espectroscòpia amb ^{57}Fe . Com veurem, en el desenvolupament del treball que es presenta amb aquesta tesi han aparegut els mateixos inconvenients i ha calgut posar-hi solució.

4.3. El transductor piezoelèctric

4.3.1. L'efecte piezoelèctric

La primera publicació relacionada amb la piezoelectricitat aparegué el 1880 [11]. Els germans Pierre i Jacques Curie van mesurar l'aparició de càrregues elèctriques a la superfície de determinats cristalls (entre altres: turmalina, quars, topazi, sucre...) quan eren sotmesos a esforços mecànics. Les relacions matemàtiques entre ambdues magnituds (l'esforç (σ), un tensor de segon ordre i la polarització (P), un vector) és força complexa i es realitza a través d'un tensor de tercer ordre (d):

$$\vec{\sigma} = \vec{d} \cdot \vec{P} \quad (\text{eq. 4.1})$$

Connectant elèctrodes a dues cares oposades d'un cristall piezoelèctric les càrregues que apareixen a l'aplicar esforços mecànics generen un voltatge V. En els 25 anys posteriors al descobriment de l'efecte únicament es va treballar en la caracterització de l'efecte. A partir del segle XX es van començar a desenvolupar aplicacions, la primera fou el sonar [12]. Actualment trobem materials piezoelèctrics en sensors de força i acceleració, micròfons, encenedors i fins no fa pas tant en els lectors de discs de vinil. Totes aquestes aplicacions utilitzen com estímul una força i la resposta (voltatge) s'utilitza com a lector de l'estímul o en el cas dels encenedors com a descàrrega elèctrica per inflamar un gas.

L'efecte piezoelèctric té el seu efecte invers. És a dir, un voltatge (V) aplicat a un cristall piezoelèctric dóna lloc a forces (F) que al seu torn, provoquen canvis en les dimensions del cristall (sempre i quan el cristall pugui expandir-se lliurement). Aquest efecte estrictament parlant, és l'efecte piezoelèctric invers [13]. L'efecte piezoelèctric invers també s'aplica com a fonament d'alguns dispositius com ara els transductors utilitzats per generar ones sonores, per posicionar objectes amb precisió o bé per generar moviment.

La relació existent entre el voltatge aplicat al cristall piezoelèctric i les forces generades constitueix la formulació matemàtica de l'efecte piezoelèctric invers:

$$V = \frac{d \cdot F}{C} \quad (\text{eq. 4.2})$$

essent d el coeficient piezoelèctric invers i C la capacitat elèctrica del cristall.

Fou a partir de la II^a Guerra Mundial que es produí el descobriment dels materials ferroelèctrics. Es tracta de materials ceràmics preparats per sinteritzat de pols d'òxids de diversos metalls. Els ferroelèctrics presenten constants dielèctriques de fins a 100 vegades majors que els dielèctrics convencionals i alguns d'ells milloren en el mateix ordre les seves propietats piezoelèctriques.

Un dels més bons i barats materials piezoelèctrics és el PZT, es tracta principalment d'una solució sòlida entre zirconat de plom (PbZrO_3) i titanat de plom (PbTiO_3) amb estructura de perovskita. Per aplicacions a baixa temperatura és interessant l'STO, un titanat d'estronci (SrTiO_3) d'ídèntica estructura però que a diferència dels altres materials piezoelèctrics, augmenta la seva resposta a baixa temperatura [14].

4.3.2. Relació Voltatge-Expansió

La dilatació que experimenta un material piezoelèctric és directament proporcional a la diferència de potencial existent entre els dos elèctrodes i inversament proporcional a la distància entre els dos elèctrodes (és a dir, el gruix del material piezoelèctric):

$$\frac{\Delta l}{l_0} = d_{ijk} \frac{V}{d} \quad (\text{eq. 4.3})$$

essent $\frac{\Delta l}{l_0}$ l'expansió per unitat de longitud, d_{ijk} el mòdul piezoelèctric invers,

V el voltatge aplicat i d la distància entre els elèctrodes.

La màxima expansió possible està limitada per la saturació ferroelèctrica del material i pel voltatge que provocaria curt-circuit.

Els transductors piezoelèctrics utilitzats en el desenvolupament del MicroMössbauer han estat subministrats per l'empresa alemanya Piezosystem Jena GmbH [15]. Aquests transductors o actuadors consisteixen en cilindres de desenes de discs de material piezoelèctric (PZT) connectats en paral·lel a un parell d'electrodes (fig. 4.3).

Aquest tipus de disseny en apilaments de discs de material piezoelèctric connectats en paral·lel permet reduir el voltatge de treball necessari per a una determinada expansió. Això no obstant, el disseny multicapa fa que l'actuador

sigui poc resistent a l'aplicació de forces de tensió. L'adhesiu que enganxa els discs ceràmics és més sensible a les forces de tensió que la pròpia ceràmica piezoelèctrica. Les forces de tensió apareixen quan s'altera el voltatge aplicat a l'actuador (contracció) i seran més importants com més ràpida sigui aquesta variació i per tant tindrà major importància en el funcionament dinàmic del transductor.

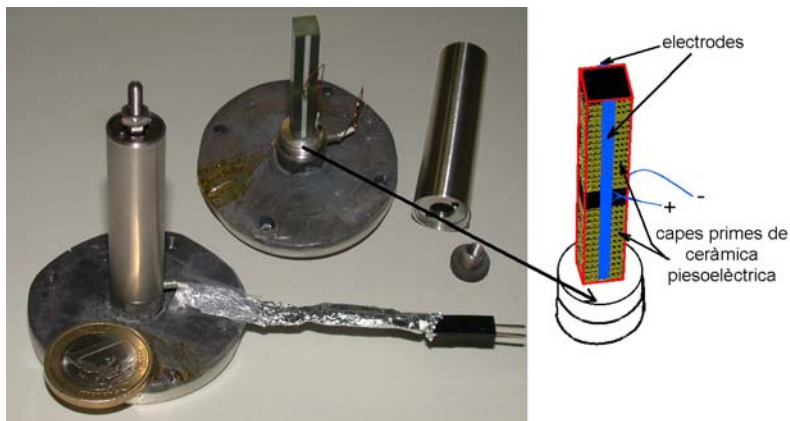


Fig. 4.3. El transductor piezoelèctric és un cilindre format per l'apilament de desenes de capes primes de ceràmica piezoelèctrica connectades en paral·lel.

4.3.3. Histèresi

La relació entre el voltatge i l'expansió no segueix exactament l'equació 4.3, el PZT és un material ferroelèctric i com a tal presenta histèresi en l'evolució de la polarització en vers el voltatge aplicat. Aquesta histèresi implica també un comportament histerètic en l'evolució de l'expansió i el voltatge aplicat.

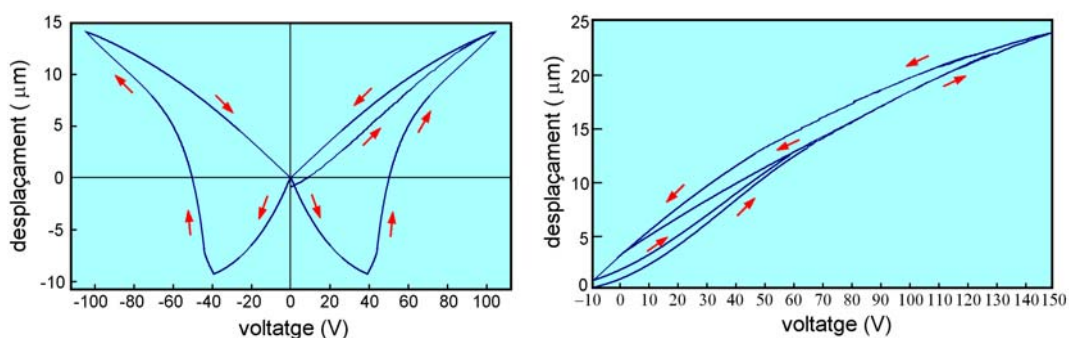


Fig. 4.4. El PZT presenta un cicle d'histèresi complex quan se li aplica una variació de voltatge bipolar, per aquesta raó en general es treballa en un rang unipolar, adaptat de [15].

El cicle d'histèresi del PZT és força complex (fig. 4.4). Aplicant un voltatge creixent el piezoelèctric s'expandeix fins assolir la saturació, retirant el voltatge roman encara una certa expansió. Aplicant un voltatge de signe contrari el material es contrau per expandir-se posteriorment fins assolir

novament la saturació, retirant el voltatge i tornant-lo a aplicar en el sentit inicial es reproduirà la contracció i posterior expansió tancant el cicle.

Per minimitzar la histèresi es treballa en un rang de voltatges positiu (unipolar), el disseny de l'actuador permet usar el rang -10 a 160 V. En aquest rang, el cicle mostra una histèresi màxima d'entre 10-15 % de l'expansió total (fig. 4.4). Quan es vol treballar en condicions dinàmiques es subministra un cert voltatge de base i sobre aquesta base s'aplica un senyal periòdic de tipus sinusoidal tot procurant de no superar mai el rang de -10 a 160 V.

4.3.4. Relació temperatura-expansió

Qualsevol material té un determinat coeficient d'expansió tèrmica (α),

$$\vec{\varepsilon} = \vec{\alpha} \cdot \Delta T \quad (\text{eq. 4.4})$$

que relaciona la deformació (dilatació) (ε) que produeix en un material una variació de la seva temperatura (ΔT). En general, a causa de l'augment de la vibració tèrmica dels àtoms, a altes temperatures els materials es dilaten. Malgrat això, els actuadors de tipus multicapa mostren coeficients de dilatació negatius de l'ordre de $-5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [15].

D'altra banda la disminució general de la mobilitat de tots els constituents de la matèria que es produeix a baixes temperatures afecta el propi efecte piezoelèctric. En general aquest disminueix i la histèresi fa el mateix ja que la mobilitat dels dipols elèctrics queda restringida (fig. 4.5).

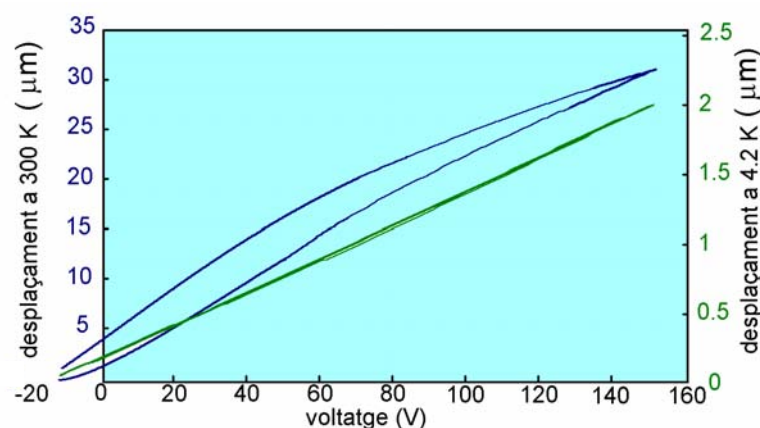


Fig. 4.5. La temperatura té un doble efecte sobre el desplaçament del transductor: en disminueix l'amplitud de moviment i la histèresi, adaptat de [15]

4.3.5. Comportament dinàmic

Els transductors piezoelèctrics es poden utilitzar com a generadors de moviment si se'ls aplica un senyal elèctric variable i periòdic. La seva freqüència de ressonància depèn de la massa en moviment i de la rigidesa del material, típicament es troba entre 5 i 50kHz.

$$f_{\text{res}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}} \quad (\text{eq. 4.5})$$

essent c la rigidesa (N/m) i m la massa en moviment.

La freqüència de ressonància és aquella a la qual tendeix a vibrar el piezoelèctric quan se'l sotmet a excitació (per aplicació d'una força externa o d'un voltatge). De tota manera, davant d'un senyal elèctric periòdic de freqüència diferent, el transductor sempre l'haurà de seguir, tot i que s'hi pot superimposar l'oscil·lació ressonant. Treballant a la freqüència de ressonància un petit voltatge donarà lloc a una resposta magnificada per efecte de la ressonància. La freqüència de ressonància (f_{res}) és també un paràmetre relacionat amb el temps de resposta de l'actuador (t_r):

$$t_r \approx \frac{1}{3f_{\text{res}}} \quad (\text{eq. 4.6})$$

Així doncs, cada actuador té el seu propi valor de resposta característic i independent de la freqüència de treball de l'actuador. El règim de treball dinàmic dóna lloc a forces de compressió i tensió (F) en l'actuador piezoelèctric, aquestes forces seran majors com més alta sigui la freqüència (f) i l'amplitud del moviment ($\Delta l_0/2$):

$$F = \pm 4\pi^2 \cdot m \cdot \frac{\Delta l_0}{2} f^2 \quad (\text{eq. 4.7})$$

L'adhesiu que manté units els diversos discs ceràmics té poca resistència a esforços de tensió. Per aquesta raó els transductors multicapa són especialment sensibles a aquestes forces. Per evitar que les forces de tensió afectin la solidesa del transductor, l'apilament de discs acaba amb unes peces metàl·liques que actuen com una molla, generant forces que s'oposen a l'elongació del transductor, aquest fet en redueix la dilatació màxima permesa però evita que el transductor arribi a estar sotmès a tensió.

4.3.6. Freqüència de treball

Com ja s'ha comentat, un dels avantatges i en certa manera imperatius d'utilitzar un transductor de naturalesa piezoelèctrica és la possibilitat de treballar a freqüències més elevades que les habituals. La resposta del transductor és més fidel al senyal elèctric que se li subministra quan aquest senyal és d'una freqüència propera a la de ressonància (5-50 kHz), a més per a freqüències elevades l'amplitud de moviment requerida és molt menor la qual cosa permet acostar la font al detector sense que es produeixi l'efecte geomètric (vegeu la secció 3.2.3).

En l'espectròmetre Mössbauer convencional la funció que determina el moviment del transductor ha d'estar coordinada amb la obertura i tancament dels canals d'enregistrament dels comptes a l'analitzador multicanal. Per al nou disseny aquesta coordinació ha de ser-hi també per força. Així doncs, utilitzar una freqüència més elevada representa també haver d'obrir i tancar els canals molt més ràpidament. Per poder treballar a alta freqüència ha calgut utilitzar un generador de polsos i un generador de funcions d'altres freqüències. La freqüència màxima d'ambdós és d'1 MHz, prenent aquesta freqüència com la d'avanç de canal i utilitzant 512 canals per espectre ens queda una freqüència màxima de la funció sinusoidal (i per tant també del transductor) de gairebé 2 kHz, mentre que la freqüència de treball màxima per un equip Mössbauer supera rarament els 100 Hz.

4.4. El detector d'estat sòlid

4.4.1. Física de la detecció

Les ones electromagnètiques (com ara els fotons γ) interaccionen amb la matèria a través de diversos mecanismes. N'hi ha tres de bàsics que comporten transferència d'energia del fotó a la matèria [16] (fig. 4.6):

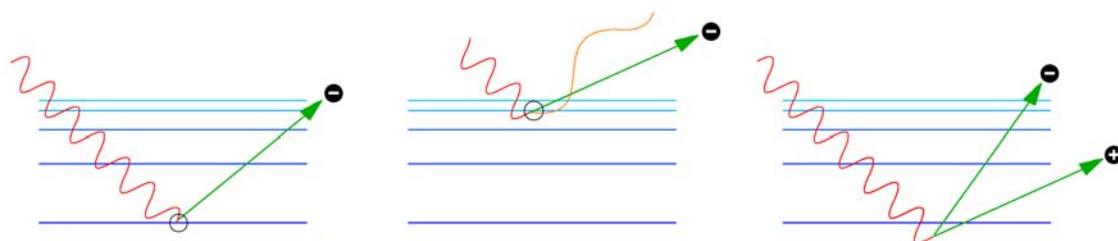


Fig. 4.6. Esquema dels tres fenòmens d'ionització de la matèria a causa de la radiació, d'esquerra a dreta: efecte fotoelèctric, efecte Compton i producció de parells.

i) L'efecte fotoelèctric:

Consisteix en l'absorció d'un fotó per part d'un àtom i l'emissió d'un electró de les capes internes amb la conseqüent emissió de radiació X per reorganització dels electrons de l'àtom. Aquest efecte és més eficient per radiació de baixa energia (<10 keV) i àtoms d'elevat nombre atòmic.

ii) L'efecte Compton:

A diferència de l'efecte fotoelèctric, en aquest efecte, el fotó interacciona amb electrons de les capes externes, transmetent-los únicament una fracció de la seva energia, que tanmateix és suficient per expulsar-los de l'àtom. Cada fotó pot interaccionar amb diversos electrons abans de quedar completament absorbit per efecte fotoelèctric. Aquest efecte es produeix per fotons d'energies compreses entre uns quants keV i un centenar de keV, essent menys eficaç per energies elevades.

iii) Producció de parells:

Consisteix en la materialització d'un parell electró-positró, aquest fenomen s'esdevé sota la influència del camp elèctric d'un nucli atòmic i únicament és possible per fotons d'energies superiors a 1.022 MeV. Aquesta energia és la suma de les energies equivalents a les masses en repòs d'un electró i un positró.

En els materials semiconductors irradiats l'excitació electrònica, deguda a l'efecte fotoelèctric o a l'efecte Compton, genera parelles electró-forat. Estadísticament, es registra una proporcionalitat entre el nombre de parells

electró-forat i l'energia de la radiació incident (en el cas del silici es crea un parell electró-forat per cada 3.62 eV d'energia dipositada en el material). L'eficiència del procés augmenta reduint el gruix del material semiconductor i disminuint la seva temperatura. Aplicant una diferència de potencial de l'ordre de centenars de volts al semiconductor es pot 'recollir' la radiació incident en forma de corrent elèctric.

4.4.2. Descripció dels components del sistema de detecció

El detector utilitzat en el desenvolupament del microMössbauer ha estat subministrat per l'empresa estadounidenca Amptek Inc. [17], l'element de detecció és una làmina de silici de 7 mm² i 300 µm de gruix que està situada dins d'una càpsula hermètica en condicions de buit [18], dins de la càpsula també hi ha un refrigerador local de tipus Peltier, un sensor de temperatura i un transistor d'efecte camp (FET) que actua com a amplificador (fig. 4.7). La càpsula va muntada en un preamplificador. El sistema es completa amb un amplificador que també actua com a font d'alimentació del detector i del preamplificador, aquest darrer amplificador permet regular mitjançant un selector de guany l'amplitud final dels impulsos detectats. En el prototip de MicroMössbauer la càpsula s'ha separat del preamplificador de manera que el capçal de detecció quedi com un element independent de dimensions centimètriques.

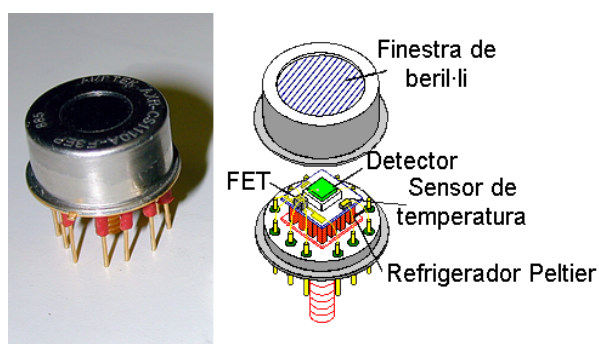


Fig. 4.7. El detector d'estat sòlid consta d'una làmina de silici situada dins d'una càpsula hermètica conjuntament amb un sensor de temperatura i un refrigerador Peltier. La radiació hi accedeix a través d'una finestra de beril·li.

4.4.2.1. Refrigerador Peltier

Per a facilitar el procés de recollida dels parells electró-forat creats al semiconductor per acció de la radiació, s'hi aplica un voltatge de l'ordre dels centenars de volts. Aquest voltatge és massa gran per a treballar a

temperatura ambient ja que produiria un excessiu pas de corrent. Per aquesta raó, el semiconductor és refrigerat. D'altra banda la refrigeració fa disminuir la capacitat del detector, fent disminuir el soroll del sistema [17].

El refredament necessari pel funcionament del detector s'efectua mitjançant un refrigerador Peltier [18]. L'efecte Peltier és un efecte termoelèctric consistent en l'absorció o emissió de calor en la unió entre dos conductors. Depenent del sentit del corrent elèctric en la unió, aquesta s'escalfa o es refreda. Les cel·les Peltier consisteixen en diverses unitats de parelles de semiconductors p i n connectades elèctricament en sèrie i tèrmicament en paral·lel, integrades entre dues plaques ceràmiques. El Peltier que incorpora el detector d'Amptek rebaixa la temperatura de la càpsula on hi ha el detector a -30°C .

El prototip de microMössbauer està pensat per treballar a baixa temperatura (amb el disseny actual fins a 130K) de manera que quan la temperatura de mesura es fixa per sota de 243K, la refrigeració del Peltier deixa de ser crucial per al funcionament del prototip.

4.4.2.2. Transistor FET

Els transistors són el component bàsic dels sistemes d'amplificació d'un senyal elèctric en un circuit. Actualment, consisteixen en una junció (o unió) de tres cristalls semiconductors. Dos són del mateix tipus i es situen als extrems i el central (a la regió anomenada base) és molt més prim i de naturalesa diferent. Els dos tipus de semiconductors són els portadors de forats (p) i els portadors d'electrons (n), de manera que hi ha transistors de tipus pnp i de tipus npn.

Els transistors consten de tres terminals anomenats emissor (E), base (B) i col·lector (C), (fig. 4.8). En els transistors pnp l'emissor proporciona portadors de càrrega, el col·lector en recull la majoria mentre que una petita part va a parar a la base, en els npn la circulació es produeix en sentit invers. El funcionament del transistor està lligat a l'origen de la semiconductivitat en els materials que el formen i a l'aplicació de diferències de potencial adients. En els transistors de tipus npn la unió emissor-base es polaritza directament (pol negatiu a l'emissor i pol positiu a la base) mentre que la unió base-col·lector es polaritza inversament (pol negatiu a la base i pol positiu al col·lector). L'aplicació de les diferències de potencial seguint aquest esquema permet el funcionament del transistor en els termes descrits d'emissor de portadors, col·lector i base.

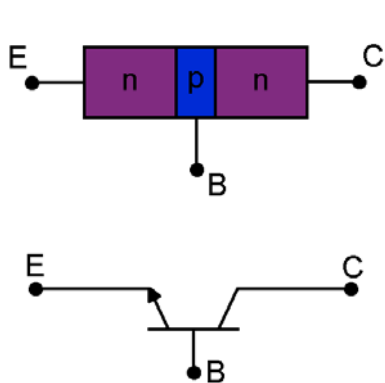


Fig. 4.8. Dues representacions esquemàtiques dels transistors npn amb els seus tres terminals: emissor (E), base (B) i col·lector (C).

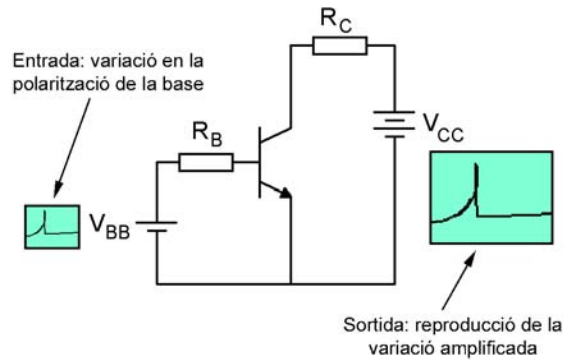


Fig. 4.9. El transistor npn en la seva configuració d'emissor comú actua com a amplificador.

Hi ha diverses configuracions possibles d'un transistor que en permeten l'ús per a diverses aplicacions (bàsicament com adaptador d'impedàncies i sobretot com amplificador). El transistor, en la seva configuració com amplificador es troba situat en dues malles que comparteixen l'emissor (fig. 4.9). Amb aquesta configuració, quan es produeix una entrada (*input*) de variació de la polarització de la base (deguda a una alteració en el voltatge i intensitat de l'emissor) s'obté com a sortida (*output*) en el col·lector la mateixa alteració però augmentada de valor (tant pel que fa a la intensitat com al voltatge).

Els transistors convencionals presenten dos inconvenients importants a l'hora de ser utilitzats com a amplificadors: d'una banda la impedància d'entrada és petita, a causa de la baixa resistència de la unió polaritzada directament, aquest fet no permet l'ús dels transistors en sistemes d'impedància moderada o baixa; d'altra banda l'ús de l'amplificador a alta freqüència està limitat pel temps que triguen els portadors a difondre's per la regió de la base. Aquest temps es pot reduir aprimant el cristall central però això limita el màxim voltatge permès pel col·lector. Aquests dos inconvenients es solucionen amb el transistor d'efecte camp (FET), [19].

En els transistors de tipus FET el semiconductor central no separa completament dos semiconductors dels extrems. De fet, hi ha una única barra de material semiconductor que en la zona del centre (anomenada canal) està flanquejada per dos cristalls semiconductors de naturalesa diferent (seran de tipus p en els transistors FET de tipus npn), vegeu la figura 4.10.

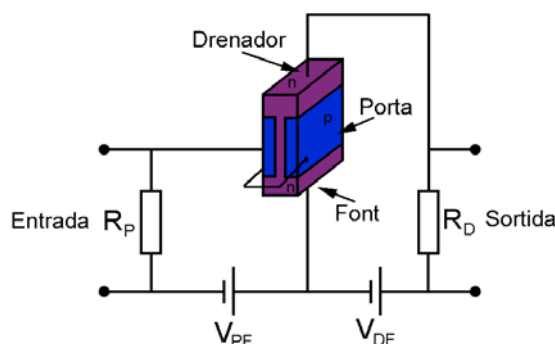


Fig. 4.10. En els transistors d'efecte camp el semiconductor central no separa completament els semiconductors dels extrems.

Els terminals del transistor prenen noms especials, l'emissor s'anomena font, el col·lector és el drenador i la base s'anomena porta. Com en un transistor normal, s'aplica tensió entre la font i el drenador provocant el pas de portadors de càrrega majoritaris d'un extrem a l'altre. En el FET però s'empra una configuració de polarització inversa en la unió canal-porta que provoca la restricció del corrent que pot passar a través del canal. És per aquesta raó que la base s'anomena porta, ja que el voltatge que s'hi aplica determina l'amplada efectiva del canal central que hi pot circular.

Com s'ha dit, en el detector utilitzat en el prototip de Micromössbauer s'ha separat la càpsula (que inclou el detector, el sensor de temperatura i el FET) del preamplificador. La figura 4.11 indica l'esquema de connexions entre la càpsula (AXRCR), el preamplificador (XR-100CR) i l'amplificador (PX2CR). El connector número 7 de l'esquema és especialment sensible per què porta el senyal amplificat pel FET (correspon al drenador). El connector número 12 és la connexió d'alt voltatge que va directament al detector, la intensitat recollida en el detector produeix fluctuacions en la diferència de potencial entre el canal i la porta, de manera que així es regula la intensitat que passa pel canal, resten també connectats els connectors del refrigerador Peltier (1, 3), el 10 que s'emporta la intensitat produïda pels fotons (un condensador filtra el senyal d'alta freqüència del senyal d'intensitat constant) i el del mode d'operació test (5). Els altres connectors van directament a terra, per evitar la captació de soroll és important no fer subcircuitos (malles) amb els cables connectats a terra.

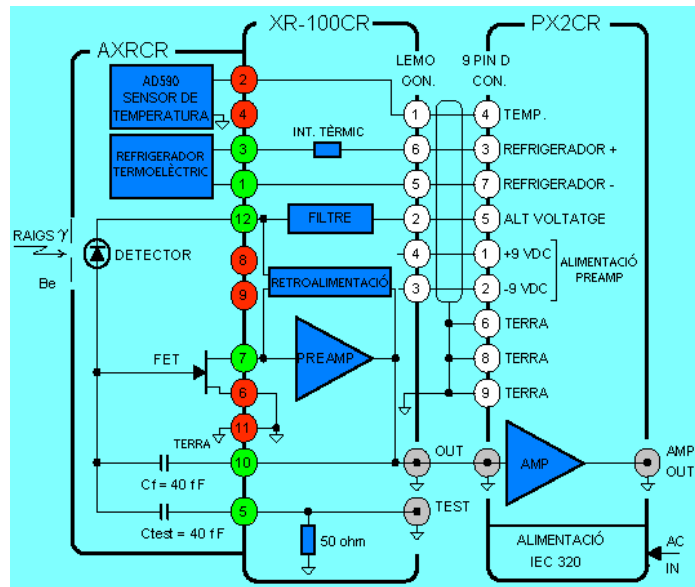


Fig. 4.11. Esquema de connexions entre el capçal de detecció (AXRCR), el pre-amplificador (XR-100CR) i l'amplificador (PX2CR). Adaptat de [17]

4.4.3. Selecció del pic Mössbauer i eficiència de la detecció

Els valors de resolució habituals en els detectors proporcionals de gas són de l'ordre del 25% [20], és a dir, l'amplada a mitja alçada (FWMH) d'un pic detectat és de l'ordre del 25% de l'energia detectada (uns 3.5 keV pel pic de 14.4 keV). Aquest fet provoca que el procés de selecció del pic de 14.4 keV sigui crucial en la detecció de l'efecte Mössbauer. Si dita selecció no està optimitzada la relació senyal/soroll no és suficient per a la obtenció d'espectres Mössbauer en un temps de mesura raonable.

La resolució dels detectors d'estat sòlid és molt superior. El XR-100CR utilitzat mostra segons els seus creadors [17] una resolució de l'ordre del 4% pel pic de 14.4 keV. Aquesta resolució tan elevada permet obtenir un espectre Mössbauer sense interposar cap sistema de selecció de senyal entre la sortida del detector i l'analitzador multicanal. N'hi ha prou amb situar el selector de guany de l'amplificador en els valors que convingui d'acord amb el multicanal. L'elevada resolució dels detectors d'estat sòlid va lligada a una durada del pols detectat o *shaping time* especialment gran (de l'ordre de desenes de microsegons, aquest temps limita el nombre màxim de comptes que es poden registrar per unitat de temps i està determinat pel tipus d'amplificador que s'utilitza. Amptek produeix amplificadors amb diversos valors de *shaping time*. El producte estàndard ofereix polsos amb un *shaping time* de 12 μ s. Amb aquest temps, la màxima taxa de comptes assolible a la sortida de l'amplificador és d'uns 5000 comptes per segon (cps). Aquest valor s'esdevé quan entren a l'amplificador uns 15000 cps. En el prototip de MicroMössbauer

s'ha utilitzat la versió d'amplificador de 6 μs de *shaping time* que ofereix una taxa màxima de comptes de 10000 cps per una taxa d'entrada de 30000 cps. Aquesta millora es produeix a costa de rebaixar la resolució fins a un 10%.

A banda de les consideracions de resolució i *shaping time* també cal tenir present l'eficiència de la detecció. Per sota de 1000 cps l'eficiència en la detecció és del 100%. Per taxes d'entrada majors l'eficiència va disminuint situant-se (per un *shaping time* de 6 μs) al voltant del 60% per la màxima taxa de comptes que pot proporcionar el detector. Més enllà l'eficiència disminueix dràsticament assolint ràpidament valors inferiors a l'1 % (fig. 4.12).

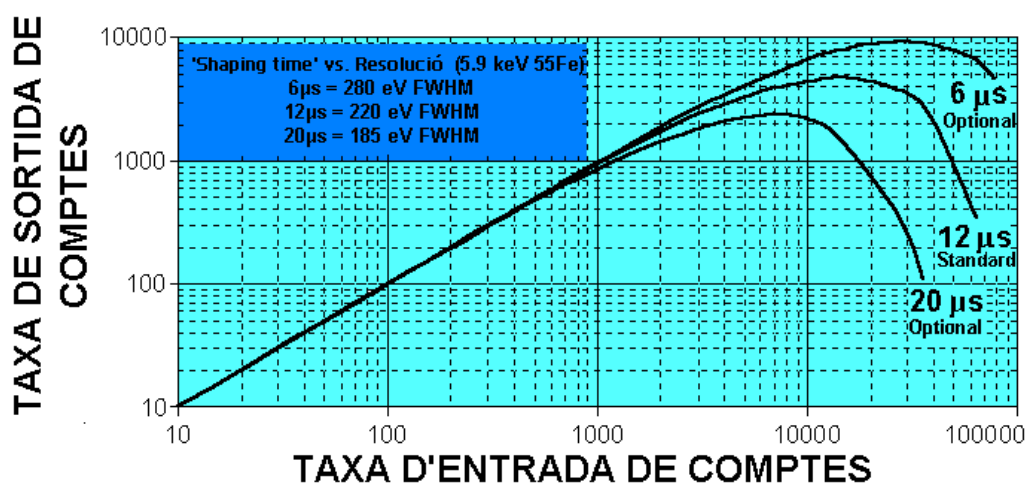


Fig. 4.12. La eficiència de la detecció és del 100% per taxes d'entrada de comptes petites (<1000 cps), per a taxes majors l'eficiència cau primer lleument i després dràsticament, la caiguda es produeix a valors variables de taxa d'entrada segons el 'shaping time'. Adaptat de [17]

4.5. Integració dins d'un criostat de flux

Com ja s'ha dit, l'ús del transductor piezoelèctric i el detector d'estat sòlid permeten la introducció d'aquests components dins d'un criostat. A tal efecte, s'ha adaptat un petit criostat (CF 1104 d'Oxford Instruments Ltd.) pensat per a ser emprat en aplicacions òptiques. Aquest criostat originalment consta de 3 parts principals (fig. 4.13):

-La canya : és la part més complexa i constitueix pràcticament la totalitat del criostat. Consisteix en un tub obert per l'extrem superior pel qual s'hi fa circular el fluid criogènic (N_2) i que sosté la mostra en el seu extrem inferior. A mitja alçada hi ha una tapa horitzontal amb una junta tiroïdal. El N_2 s'introdueix per l'extrem superior del tub i amb l'ajut d'un tub de diàmetre inferior es fa arribar fins al fons. El fluid criogènic refreda la base del tub (que és una peça de coure, és a dir un bon conductor tèrmic) de manera que la mostra, al trobar-se en contacte directe amb la base es refreda de forma eficient a través del metall. Per contra, la canya en tota la seva extensió no es refreda externament ja que és formada per una doble paret, a l'espai de la qual s'hi realitza el buit. La pròpia canya conté una vàlvula que es pot connectar a una bomba de buit de manera que s'evacua l'aire contingut a l'espai de la mostra i en la dita doble paret. Finalment el gas criogènic ja calent és expulsat per un lateral.

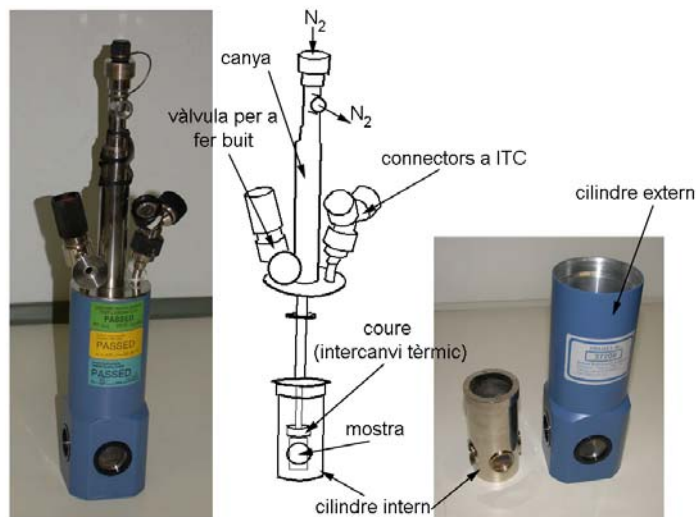


Fig. 4.13. El criostat de flux en el qual s'ha integrat el Micromössbauer consta de 3 parts independents i està preparat per a mesures òptiques.

A part del sistema de circulació de gas i la connexió al sistema de buit, aquesta part conté també un parell de connectors per a fer arribar l'alimentació elèctrica al sensor de temperatura i a un parell de resistències elèctriques que es troben adossades a la peça de coure. L'objectiu d'aquests

elements és la de realitzar un control efectiu de la temperatura a través d'un controlador de la sèrie ITC (*Intelligent Temperature Controller*) d'Oxford Instruments.

-El cilindre intern: envolta i delimita l'espai de la mostra, va unida mitjançant quatre cargols a l'extrem inferior de la canya, conté quatre finestres per a poder accedir a la mostra.

-El cilindre extern: està dissenyat per allotjar el cilindre interna i part de la canya al seu interior. Queda encaixada amb la tapa horitzontal de la canya de manera que el sistema queda tancat i s'hi pot realitzar el buit. També conté finestres per a l'accés òptic a la mostra.

El criostat original s'ha modificat de la següent manera:

-El cilindre intern s'ha substituït per un tub més llarg, d'alumini (fig. 4.14) recobert externament i internament amb làmina de plom. A l'extrem inferior d'aquest tub s'hi colla una tapa d'alumini que al centre sustenta el transductor piezoelèctric. El transductor, al seu torn, aguanta en el seu extrem una font radioactiva de tipus puntual. D'aquesta manera el transductor (i la font) queden dins del tub plomat.

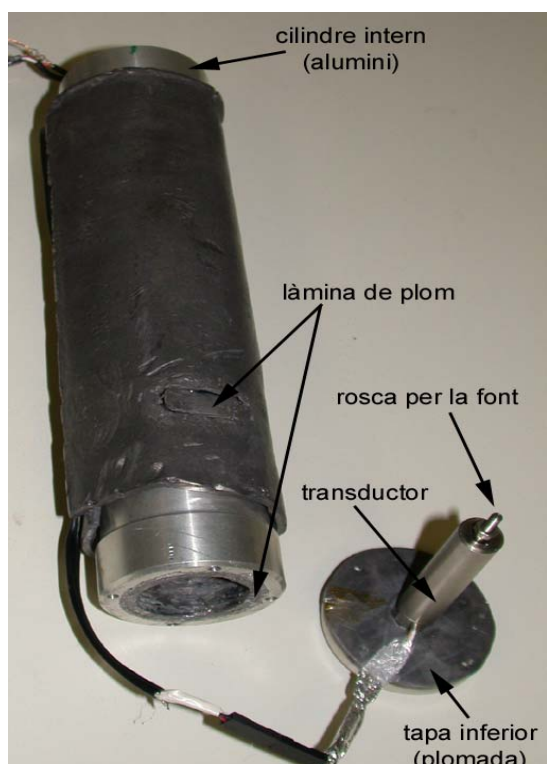


Fig. 4.14. El cilindre intern s'ha substituït per un de més llarg i plomat, al seu interior s'hi situa el transductor i la font.

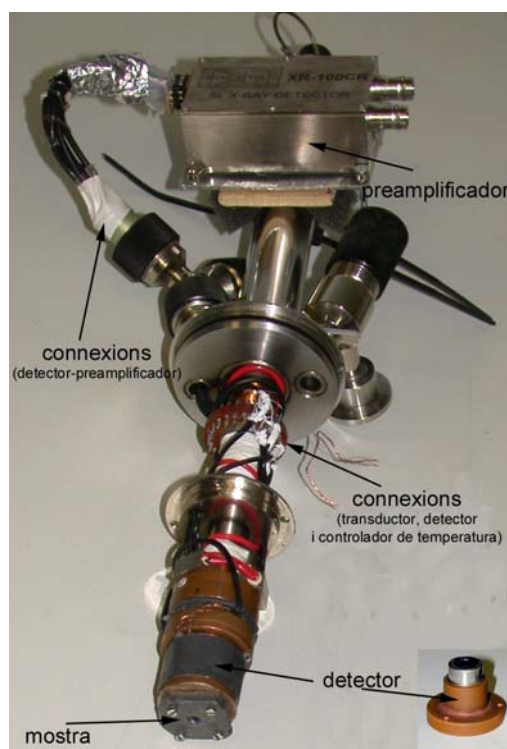


Fig. 4.15. La canya s'ha modificat notablement: s'hi ha incorporat el detector i s'ha canviat la geometria del portamostres.

-La canya ha estat modificada, especialment en el seu extrem inferior (fig. 4.15). S'ha retirat el portamostres original i se n'ha integrat un de nou que permet el pas de la radiació a través de la mostra d'acord amb la orientació longitudinal de la font radioactiva. El nou portamostres consta d'una cavitat en la qual s'hi allotja el detector d'estat sòlid (el capçal AXRCR) de manera que la seva finestra de detecció queda just darrera de la mostra. La mostra i la finestra de detecció estan separades per un làmina de plom amb un orifici central de 3 mm de diàmetre, de manera que la mostra ha de tenir una àrea d'uns 30 mm², un ordre de magnitud menys que en els espectròmetres convencionals.

-El cilindre extern també s'ha reemplaçat, en aquest cas per un d'acer (fig. 4.16) també més llarg. La seva funció continua essent la d'aïllar l'espai on es realitza el buit, simplement ha calgut substituir-la per a donar cabuda al tub d'alumini.

Les modificacions introduïdes es completen amb l'ús de 8 connectors extres per a l'alimentació del detector (6) i el transductor (2) que cal sumar als 6 que continuen essent utilitzats per al control de temperatura (sensor i resistències). Quan el senyal detectat pel detector encara no ha estat suficientment amplificat és especialment sensible a la captació de soroll, per aquesta raó el preamplificador s'ha unit a l'extrem superior de la canya.

El resultat final és un criostat no gaire més gran que l'original que conté al seu interior un espectròmetre Mössbauer permetent-ne l'ús a baixa temperatura sense necessitat d'emprar finestres de Mylar (fig 4.16).



Fig. 4.16. El criostat de flux modificat conté el transductor, la font, la mostra i el detector al seu interior.

Bibliografia del capítol 4

- [1] E. Molins, Ll. Casas, A. Roig, patents ES-2156517 (2001) i WO-02055972 (2002)
- [2] R.L. Mills, patent US-4815448 (1986); R.K. Soberman, K. Krevitz, L.L. Pythewski, patent US-4363965 (1982); P.H. Kydd, patent US-4491955 (1982)
- [3] S.M. Irkaev, V.V. Kupriyanov, V.A. Semenkin, M.E. Vakhonin, patent GB-2205395 (1987); S. Jiying, H. Jianwei, L. Qisheng, D. Guohuan, patent CN-85102591 (1987); N.P. Fedorov, I.V. Tselikov, patent SU-01402878 (1988)
- [4] B. Hamel, patent FR-2442447 (1980)
- [5] M. Hiroshi, I. Takuichi, M. Shigeyuki, patent JP-09049809 (1995)
- [6] J.M. Knudsen, S. Mørup, J. Galazka-Friedman: *Hyperfine Interact.* 57, 2231 (1990)
- [7] J. Galazka-Friedman, A. Kotlicki, A. Slawska-Waniewska a *Cospar Colloquia* Vol. 2 K. Szego (ed.), Pergamon Press PLC, Oxford, 129-132 (1991)
- [8] G. Klingelhöfer, a *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*, M. Miglierini i D. Petridis (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 413-426 (1999)
- [9] W. Potzel: *Hyperfine Interact.* 71, 1515 (1992)
- [10] E. Ikonen, H. Seppä, W. Potzel, C. Schafer: *Rev. Sci. Instrum.* 61, 12, 441 (1990)
- [11] J. Curie, P. Curie: *Bulletin de la Société Française de Mineralogie*, vol. 3, 90 (1880)
- [12] W.P. Mason a *Piezoelectric Crystals and their Applications to Ultrasonics*, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, Capítol 1, 2-10, primera edició 1950 (1960).
- [13] M.L. Pardo Mata a *Estudio de la Piezoelectricidad de Sistemas Heterogeneos Bifásicos*, Ed. de la Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 135pp (1988)
- [14] D.E. Grupp, A.M. Goldman: *Science*, 276, 392 (1997)
- [15] Diversos autors a *Piezoline* (dins el Catàleg de productes de PiezoSystem Jena GmbH), 24pp (2001)

- [16] F. Adams, R. Dams a *Applied Gamma-ray spectrometry*, Pergamon Press, Oxford, Capítol 1, 14-27 (1970)
- [17] Diversos autors al Catàleg de productes d'Amptek Inc. (1998)
- [18] J. Pantazis, A. Huber, P. Okun, M.R. Squillante, P. Waer, G. Entine: *IEEE T. Nucl. Sci.*, Vol. 41, 4, 1004 (1994)
- [19] J.J. Brophy a *Electrónica Fundamental para Científicos*, Ed. Reverté, Barcelona, Capítol 6, 225-286 (1969)
- [20] F. Bartol, M. Bordessoule, G. Chaplier, M. Lemonnier, S. Megtert: *Journal de Physique III France* 6, 337 (1996)