

5

Mesures

Experimentals

5.-Mesures Experimentals.....	121
5.1.-Mesures a temperatura ambient	122
5.1.1.-La histèresi	122
5.1.1.1.-Calibratge preliminar del piezoelèctric en unes condicions determinades	123
5.1.1.2.-Establiment de les condicions de treball òptimes ...	127
5.1.2.-El moviment del transductor com a oscil·lador forçat	133
5.2.-Influència de la temperatura en el comportament de l'equip	139
5.2.1.-Evolució de l'efecte piezoelèctric amb la temperatura	140
5.2.2.-Evolució de la histèresi amb la temperatura.....	141
5.3.-Mesures sota camp magnètic	143
5.3.1.-Efecte del camp en materials magnètics tous i durs	143
5.3.1.1.- Espectres de Fe.....	144
5.3.1.2.- Espectres de magnetita	145
5.3.1.3.- Espectres de NdFeB	147
5.3.2.-Efecte del camp en una mostra superparamagnètica	149
5.4.-Mesures de caire particular.....	151
5.4.1.-Mesures en imants transparents d'alta coercitivitat.....	151
5.4.2.-Mesures en monocristalls de Fe8	153
5.4.3.-Mesures en monocristalls d'eritrosiderita	155
5.4.4.-Mesures en monocristalls de magnetita.....	156
5.5.-Publicació relacionada amb el tema.....	160
5.5.1.- <i>Miniaturisation of a Mössbauer spectrometer using a piezotransducer and a solid state detector</i>	161
Bibliografia del capítol 5.....	166

5.1. Mesures a temperatura ambient

5.1.1. La histèresi

En els prototips construïts s'han utilitzat dos transductors piezoelèctrics diferents (fig. 5.1). Un de 87 mm de longitud (PA80/12NV) que a temperatura ambient pot dilatar-se longitudinalment fins a 80 μm (utilitzant tot el rang de voltatge permès: 160 V). L'altre (PA35/12V), més curt, de 53 mm, que en les mateixes condicions es dilata nominalment 35 μm . El primer es va triar per fer les primeres proves a baixa freqüència, mentre que el segon ja va destinat a l'ús a alta freqüència i per a diverses temperatures.



Fig. 5.1. El transductor PA80/12 NV (a la dreta) i el PA35/12 V (a l'esquerra) utilitzats en el nou prototip.

Les primeres proves amb el transductor més llarg semblaven indicar que algunes freqüències donen lloc a espectres molt deformats a partir dels quals no és possible extreure'n informació (fig. 5.2). Inicialment s'interpretà que aquest fet podia estar lligat a fenòmens de ressonància. Finalment les proves posteriors amb el transductor més curt i la millora de la unió entre el transductor i la font radioactiva van demostrar que és possible obtenir bons espectres a pràcticament qualsevol freqüència (entre 1 Hz i 2 kHz).

En els casos pels quals es registra un espectre similar als que s'obtenen amb el dispositiu convencional s'hi observa una lleugera distorsió que pot atribuir-se al comportament histerètic del transductor.

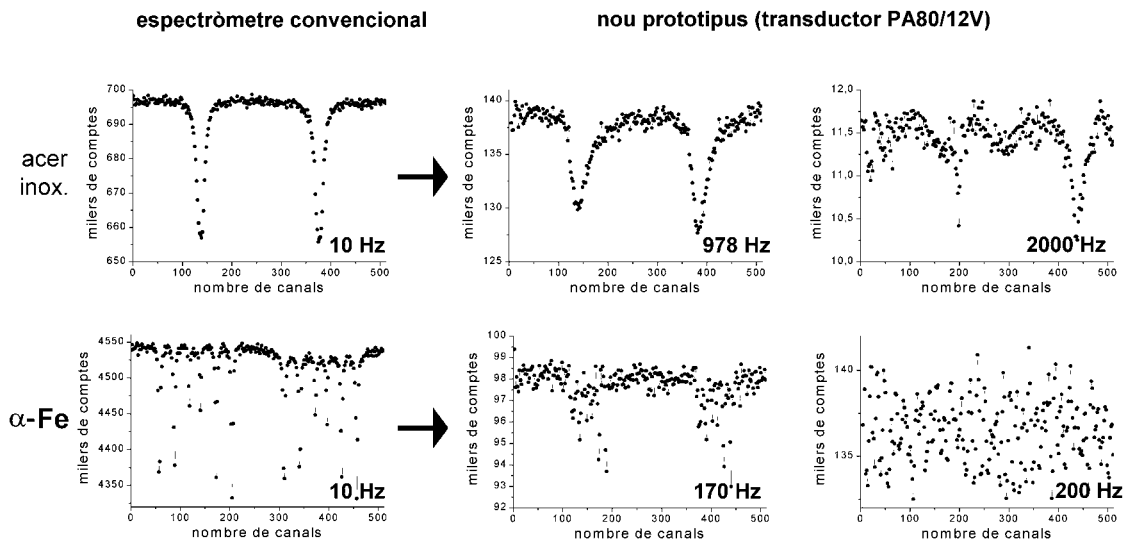


Fig. 5.2. Les primeres proves amb el transductor PA80/12NV van donar lloc a espectres molt distorsionats, i fins i tot per algunes freqüències semblava no detectar-se l'absorbent.

5.1.1.1. Calibratge preliminar del piezoelèctric en unes condicions determinades

El comportament histerètic ha estat caracteritzat per a unes condicions concretes de treball de tot l'equip (transductor PA80/12 NV, freqüència: 100 Hz, voltatge de base: 43.4 V i amplitud de voltatge 25.5 V). En aquestes condicions s'han enregistrat espectres Mössbauer amb diverses mostres que s'han utilitzat com a patrons. Cada pic de l'espectre de cadascuna de les mostres ha actuat com a sonda de velocitat ja que a partir dels espectres d'aquestes mostres obtinguts en un espectròmetre convencional és possible assignar a cada pic un valor concret de velocitat. Per exemple una mostra de α -Fe (sextet) genera 12 pics i per tant 12 valors de velocitat (fig. 5.3).

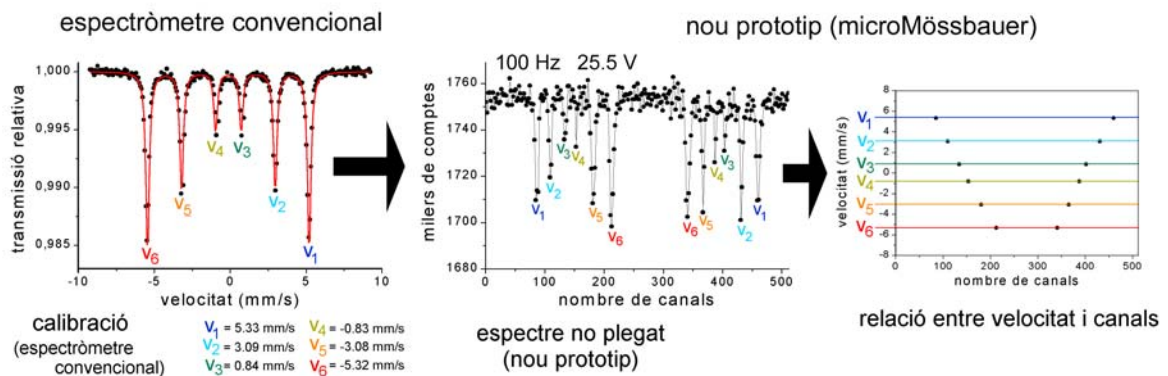
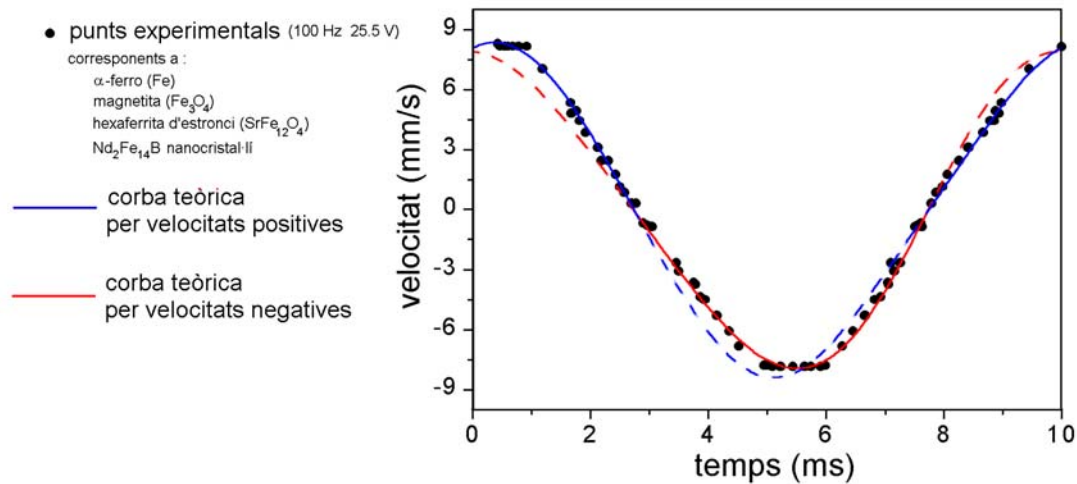


Fig. 5.3. S'ha caracteritzat el comportament del transductor a partir d'espectres patró, una mostra de α -Fe dóna el valor de velocitat corresponent a 12 canals de mesura.



D'aquesta manera i sempre per a unes condicions de treball concretes, s'han pogut assignar valors de velocitat a alguns dels canals d'enregistrament de comptes de l'analitzador multicanal. D'altra banda cada canal correspon a un cert interval de temps ja que la velocitat d'obertura i tancament de canal és constant. Per aquesta raó el gràfic velocitat-n.de canal pot representar-se com velocitat (v) – temps (t), (fig. 5.4). Als punts experimentals d'aquest gràfic s'hi han ajustat dues funcions extremes d'un model que permet relacionar-les amb el cicle d'histèresi.

Les equacions que s'han ajustat al gràfic són:

(eq. 5.1)

$$v = \frac{V_{\sim} \cdot 2\pi}{T} \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi\right) \cdot \left[3a' \left(V_b + V_{\sim} \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi\right) \right)^2 + 2b \left(V_b + V_{\sim} \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi\right) \right) + c \right]$$

(eq. 5.2)

$$v = \frac{V_{\sim} \cdot 2\pi}{T} \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi\right) \cdot \left[2a' \cdot \left(V_b + V_{\sim} \cdot \sin\left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi\right) \right) + b' \right]$$

Les variables ajustades han estat a,b,c,d,a',b',c' i φ. Aquestes equacions s'han obtingut a partir de les equacions polinomials x(V):

$$x = aV^3 + bV^2 + cV + d \quad \text{i} \quad x = a'V^2 + b'V + c \quad (\text{eqs. 5.3})$$

on x és l'expansió del piezoelèctric. Aquestes equacions descriuen les dues branques del cicle d'histèresi. S'han triat una equació de 2on i 3er grau ja que els cicles d'histèresi proporcionats per Piezosystem Jena s'ajusten a aquest tipus de model (fig. 5.5).

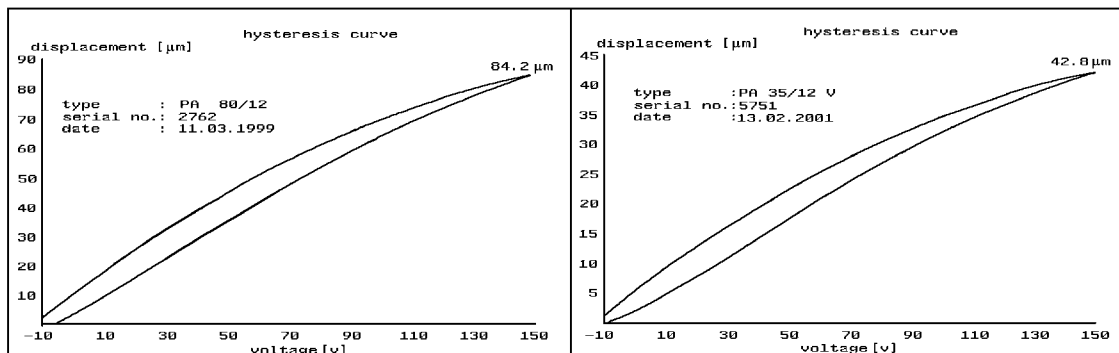


Fig. 5.5. Els cicles d'histèresi que facilita PiezoSystem Jena amb la compra de transductors mostren que les dues branques del cicle es poden descriure com equacions de segon i tercer grau. Aquests cicles foren mesurats amb un interferòmetre de feix làser.

Introduint a les equacions del cicle d'histèresi (eq. 5.3) una variació de voltatge de tipus sinusoidal:

$$V = V_b + V_{\sim} \sin\left(\frac{2\pi t}{T}\right) \quad (\text{eq. 5.4})$$

i integrant l'expressió corresponent s'obtenen les equacions (5.1) i (5.2). En dites expressions, a, b, c, d i a', b', c' són els coeficients de les equacions polinòmiques, V_b és el voltatge de base, en el cas descrit es fixà a 43.4 V, V_{\sim} és l'amplitud de la funció sinusoidal de voltatge, en el cas descrit 25.5 V i T és el període de la funció sinusoidal de voltatge, per a una freqüència de 100Hz és per tant 0.01 s.

La introducció de la fase φ és deguda al fet que els punts de velocitat 0 no coincideixen amb $T/4$ i $3T/4$ la qual cosa significa que el piezoelèctric respon a la funció de voltatge amb un cert desfasament.

En l'ajust s'imposà que les equacions del cicle d'histèresi $x(V)$ compartissin dos punts: l'inicial $x(V_b - V_{\sim})$ i el final $x(V_b + V_{\sim})$. Això es va realitzar mitjançant una minimització addicional que va comportar modificacions fonamentalment en els termes independents de les equacions polinomial (d i c'). Finalment, pel cas estudiat els resultats de l'ajust són els que mostra la taula 5.1:

Taula 5.1. Resultat de l'ajust de les equacions 5.1 i 5.2 a les dades experimentals de calibratge (fig. 5.4)

a	$-2.722 \cdot 10^{-5}$	b	$4.218 \cdot 10^{-3}$	c	0.293	d	4.324
a'	$-1.766 \cdot 10^{-3}$	b'	0.641	c'	-0.143	φ	9.72°

Amb aquests valors és possible construir un cicle d'histèresi experimental (fig. 5.6) que mostra una histèresi màxima del 4.5 % respecte del valor de desplaçament total (35.6 μm) imposat pel voltatge utilitzat. Aquest valor es troba en acord amb els valors indicatius que dona PiezoSystem Jena [1].

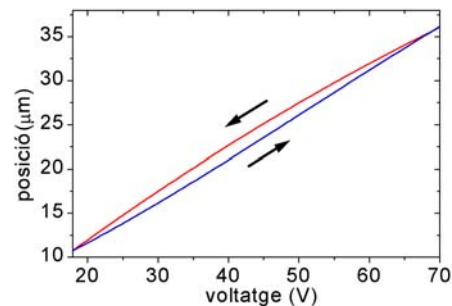


Fig. 5.6. Cicle d'histèresi obtingut a partir de l'ajust mostrat a la figura 5.3.

Amb el cicle d'histèresi experimental és possible linealitzar l'eix de velocitats i obtenir l'espectre Mössbauer habitual transmissió-velocitat. Tal com mostra la fig. 5.7, els espectres milloren sensiblement. De tota manera, l'amplada a mitja alçada dels pics Mössbauer és d'entre 0.5 i 0.6 mm/s (gairebé el doble de l'habitual) per bé que els pics s'adapten relativament bé a funcions lorentzianes (fig. 5.8). En definitiva, els espectres obtinguts no són massa fiables per a extreure'n informació i requereixen un tractament massa complex per aplicar el nou dispositiu de forma sistemàtica a mesures de diverses mostres en condicions variables de velocitat i/o freqüència. Cal tenir present que el cicle d'histèresi és diferent per a cada cas concret de freqüència i amplitud de funció sinusoidal (és a dir, rang de velocitats).

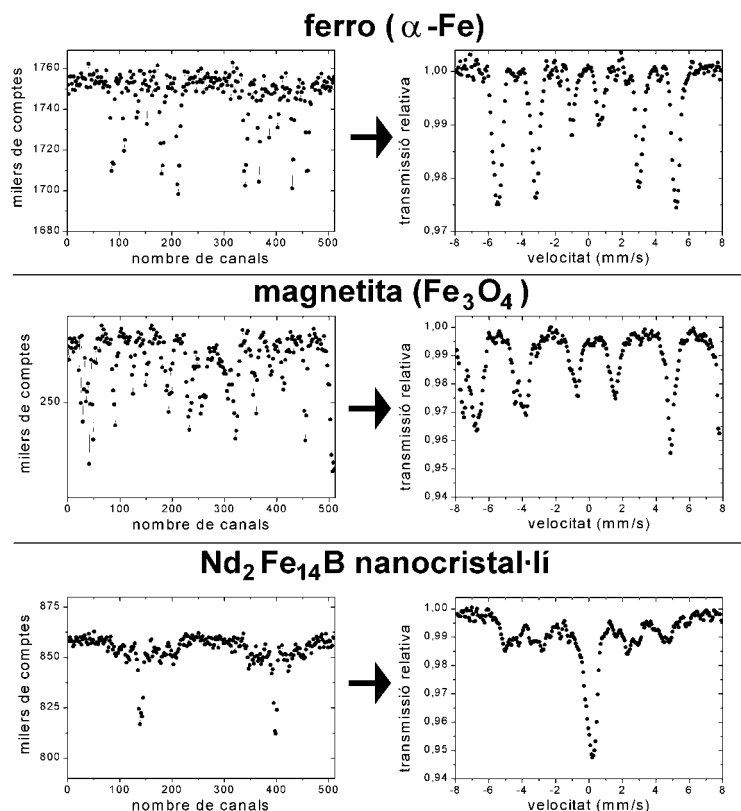


Fig. 5.7. El cicle d'histèresi permet plegar els espectres i presentar-los amb el format habitual: gràfic transmissió-velocitat

Les ja comentades millores del prototip i la substitució del transductor PA 80/12 NV pel més curt PA 35/12 V van comportar la producció de més bons espectres. A continuació es presenta l'anàlisi del conjunt de mesures amb el nou transductor realitzades en diverses condicions de freqüència donant lloc a l'establiment de les condicions de treball òptimes.

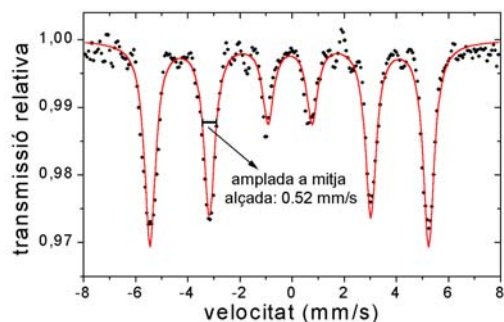


Fig. 5.8. Ajust d'un sextet a l'espectre d' α -Fe registrat amb el nou prototip

5.1.1.2. Establiment de les condicions de treball òptimes

Les proves realitzades amb el transductor més curt (PA35/12 V) van anar acompanyades de la millora en la rigidesa de la unió transductor-font i la detecció i supressió de diverses fonts de soroll elèctric. El resultat de tot plegat fou l'enregistrament d'espectres més nets (fig. 5.9).

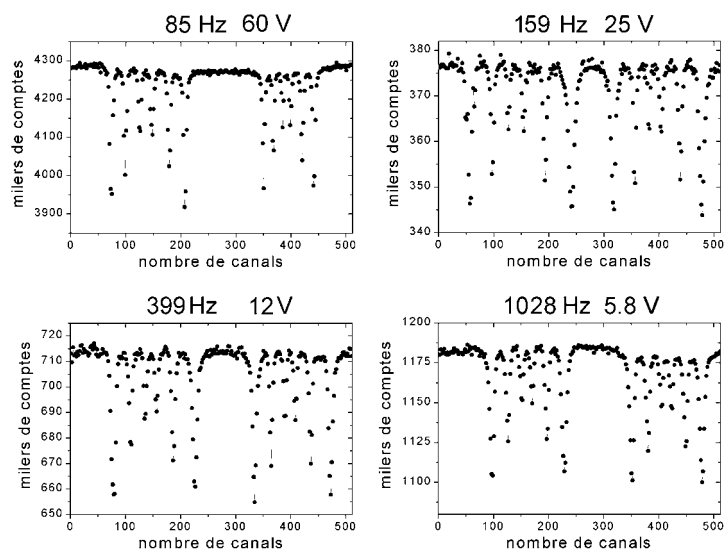


Fig. 5.9. Espectres d' α -Fe registrats en diverses condicions de freqüència i voltatge emprant el transductor PA35/12 V.

S'han enregistrat espectres en diverses condicions de freqüència i voltatge aplicat utilitzant com a mostra una làmina de 25 μm d' α -Fe (generalment emprada com a patró en els espectròmetres convencionals). S'ha plantejat el calibratge de l'espectre seguint la mateixa metodologia que pel cas concret (secció anterior) però únicament a partir dels 12 punts experimentals de velocitat que proporciona el patró i estenent l'estudi a diversos models d'histeresi. D'aquesta manera el procés de calibratge fóra viable i es limitaria

(igual que en l'espectroscòpia convencional) a l'enregistrament d'un únic espectre.

Per a trobar a quina velocitat correspon cadascun dels canals que acumulen comptes, s'han assajat diversos models basats en corbes polinomials de grau divers (de 1^{er} a 5^e) per a les dues branques del cicle d'histèresi. Tal com indica la taula 5.2, els valors de l'ajust de les funcions als punts de velocitats coneguda proporcionats pel patró milloren sensiblement a partir de models polinomials de grau 2 i en alguns casos també hi ha una millora important a l'augmentar a grau 3. En general però, ja no hi ha millores substancials al passar a grau 4 ó 5. Si representem les diverses funcions velocitat per a un cas concret (fig. 5.10) s'observa com totes les funcions són força similars i pràcticament només difereixen en les zones de velocitat màxima. D'altra banda en dites zones mai hi farem sortir pics Mössbauer ja que en general aquesta zona es deixa lliure per tenir una bona visió de l'anomenada línia de base (nivell de transmissió de radiació quan no es produeix l'efecte Mössbauer).

Taula 5.2. Els models de branques d'histèresi polinomials de grau 2 i 3 són els que s'ajusten més bé a les dades experimentals ja que minimitzen els valors de χ^2

branca de velocitats	grau polinomial	85 Hz	159 Hz	399 Hz	477 Hz	982 Hz
positiva	1	0,0122	0,0094	0,0194	0,0114	0,0054
	2	0,0072	0,0044	0,0089	0,0050	0,0056
	3	0,0004	0,0045	0,0039	0,0063	0,0059
negativa	1	0,1721	0,1247	0,0603	0,0513	0,0172
	2	0,0196	0,0217	0,0076	0,0071	0,0122
	3	0,0037	0,0269	0,0090	0,0051	0,0088

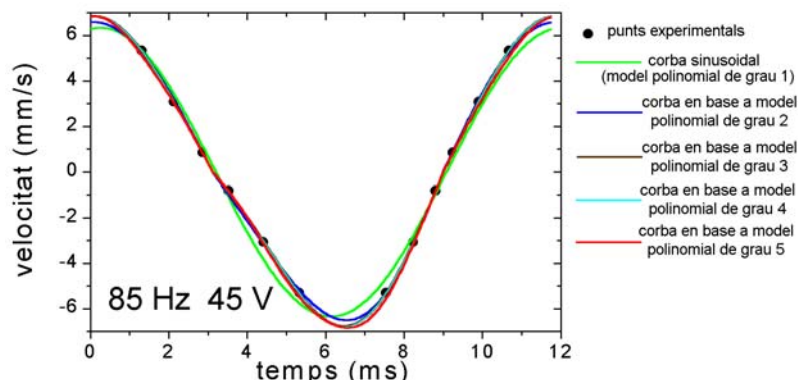


Fig. 5.10. Els diversos models polinomials donen lloc a funcions $v(t)$ molt similars, les diferències es concentren pels valors extrems de velocitat

Malgrat la bona qualitat dels ajustos, queda palès que n'hi ha alguns que s'allunyen força d'allò que físicament té sentit ja que les branques d'histèresi no tanquen un cycle (fig. 5.11a). A partir dels resultats obtinguts s'han cercat nous paràmetres introduint com a restricció en l'ajust dels dos polinomis que comparteixin els punts de màxima i mínima velocitat (i d'aquesta manera tanquin el cycle d'histèresi, figura 5.11b).

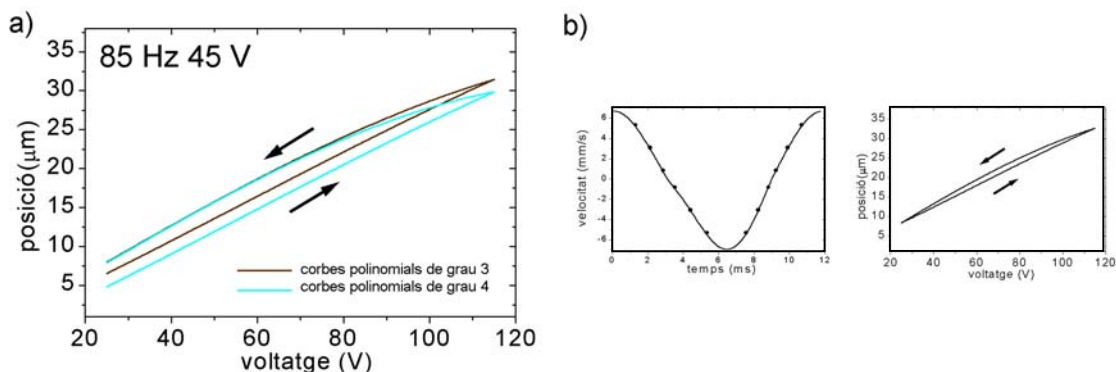


Fig. 5.11. a) Minimitzant únicament la funció de velocitat no s'obtenen cycles d'histèresi creïbles. b) introduint restriccions s'obtenen cycles tancats sense que disminueixi massa la qualitat de l'ajust de la funció de velocitat.

Per dur a terme aquesta mena d'ajust s'ha realitzat un programa amb Qbasic anomenat Mininter (vegeu l'annex B), aplicant la metodologia simplex [2] als paràmetres dels polinomis i minimitzant una funció que conté dues parts:

- i) la suma de diferències al quadrat entre els valors experimentals de velocitat proporcionats pel sextet de calibratge i la funció velocitat simulada.
- ii) la diferència en valor absolut entre els valors de màxima expansió assolits pel transductor per a cadascuna de les branques del cycle d'histèresi.

Les branques polinomials d'ordre 2 i 3 són les que en general han donat més bons resultats. Cal remarcar la importància dels resultats obtinguts ja que permeten visualitzar la forma del cycle d'histèresi, comparar-lo amb el cycle experimental proporcionat per la companyia PiezoSystemJena i valorar-ne les variacions en funció de diversos paràmetres (fig. 5.12).

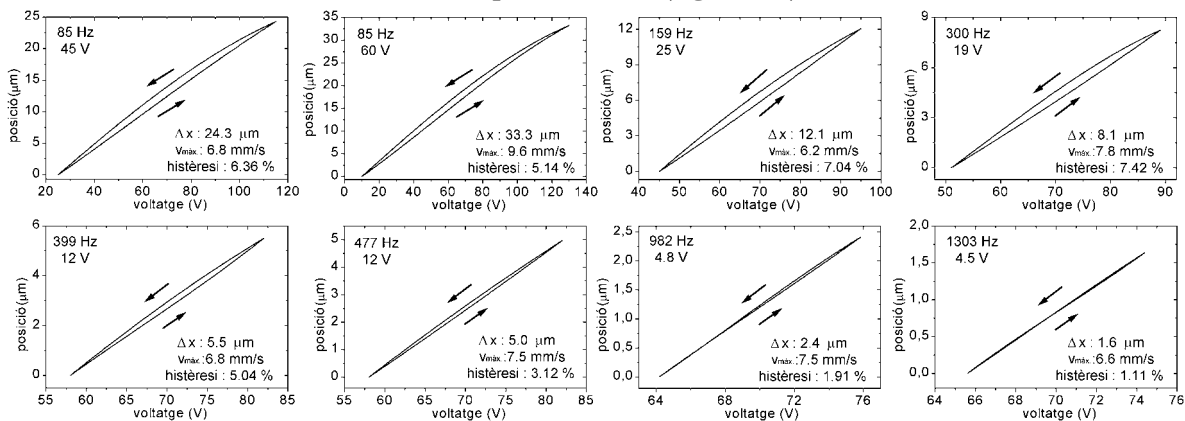


Fig. 5.12. La metodologia emprada permet la obtenció de cycles d'histèresi experimentals a partir de les dades Mössbauer i valorar la influència dels diversos paràmetres en el cycle.

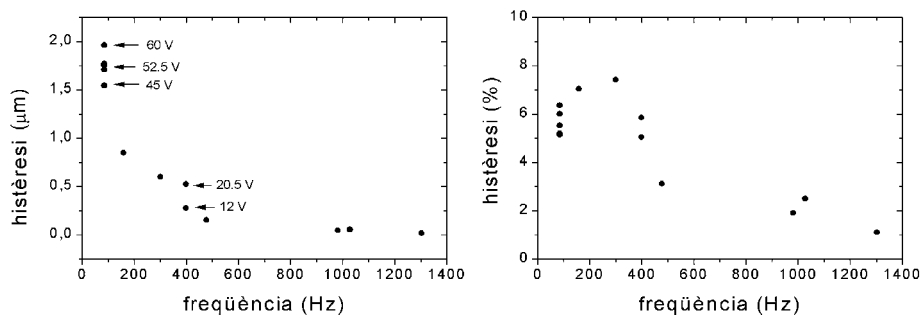


Fig. 5.13. A grans trets es pot dir que la histèresi tendeix a disminuir amb l'augment de la freqüència de treball.

A grans trets s'observa que la histèresi tendeix a disminuir per a freqüències elevades (fig. 5.13). D'acord amb les dades de PiezoSystem Jena [1] la histèresi és menor quan la fracció de desplaçament utilitzat pel piezotransductor també és menor. Així doncs aquesta disminució de la histèresi seria deguda al menor desplaçament necessari per assolir els aproximadament 7 mm/s que permeten visualitzar el sextet del patró de calibratge (vegeu la taula 5.3).

Taula 5.3. Valors de desplaçament necessaris per assolir els 7mm/s de velocitat a diverses freqüències

freqüència (Hz)	desplaçament (μm)
80	27.8
160	13.9
500	4.5
1000	2.2

Representant la histèresi en funció del desplaçament total del transductor es verifica aquesta hipòtesi (fig. 5.14), a major desplaçament major és també la histèresi, si considerem la histèresi relativa al desplaçament s'observa que quan el desplaçament s'acosta al màxim nominal permès pel transductor (0.35 μm) la histèresi relativa s'estabilitza i fins i tot disminueix una mica (fig. 5.14b).

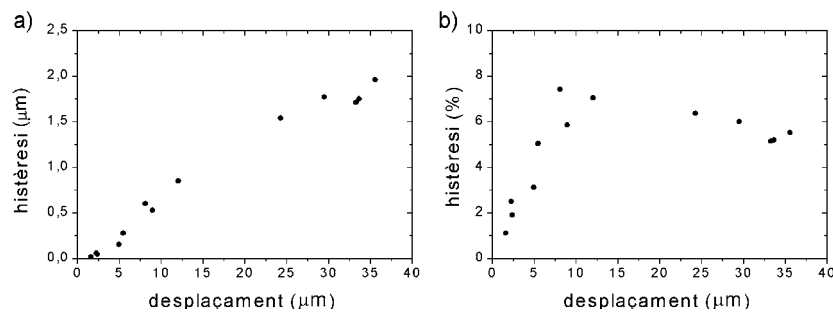


Fig. 5.14. La dependència de la histèresi amb la freqüència és de fet un reflex de la dependència amb el desplaçament.

A banda de la histèresi (que pot corregir-se a partir dels models descrits) hi ha un altre paràmetre importantíssim per a valorar la qualitat de l'espectre: l'amplada dels pics detectats. En tots els espectres realitzats s'observa que aquest paràmetre és major que en els espectres convencionals (habitualment és lleugerament menor a 0.3 mm/s per als patrons d' α -Fe). Així doncs, aquest fet sembla inherent a l'ús de transductors piezoelèctrics tot i que en part és atribuïble a la qualitat de la funció de voltatge que dirigeix el seu moviment. D'aquesta manera s'explicaria la tendència del paràmetre a disminuir per a freqüències baixes (taula 5.4). A freqüències baixes l'amplitud de la funció de voltatge és màxima i l'error relatiu d'aquesta funció és mínima.

Taula 5.4. Valors estadístics de l'amplada a mitja alçada dels pics Mössbauer dels espectres registrats a diverses freqüències.

freqüència (Hz)	amplada a mitja alçada dels pics (mm/s)
85	0,42(4)
159	0,46(4)
399	0,49(5)
477	0,50(5)
982	0,53(6)

Així doncs, per minimitzar la histèresi és idoni treballar a alta freqüència i utilitzant una amplitud de voltatge mínima (i per tant un desplaçament del transductor també mínim), mentre que per minimitzar l'amplada dels pics és idoni treballar a baixa freqüència ja que aleshores l'amplitud de voltatge és màxima. De tota manera no es pot treballar a freqüències massa baixes per què aleshores apareix l'efecte geomètric (especialment en el prototip construït ja que la distància font-detector és menor que en un espectròmetre convencional). Tenint en compte tots aquests factors, s'ha buscat un compromís. Els espectres de calibratge registrats a 85 Hz són els que han donat més bons resultats a nivell d'amplada de línia (0,42 mm/s), (figura 5.15) amplada que no varia significativament un cop s'ha plegat l'espectre tenint en compte la histèresi (figura 5.16).

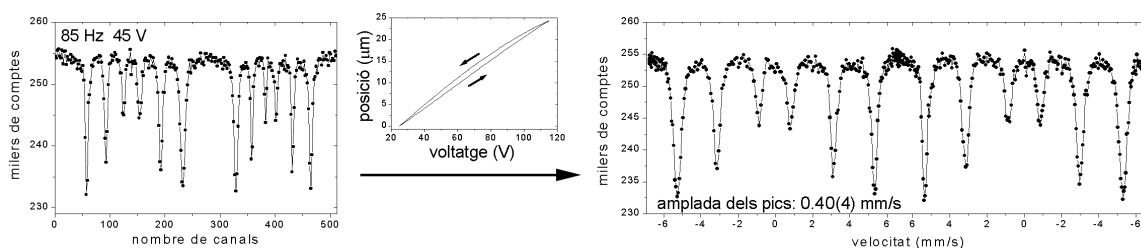


Fig. 5.15. Els espectres fets a 85 Hz són els que un cop corregida la histèresi mostren una amplada de pic menor.

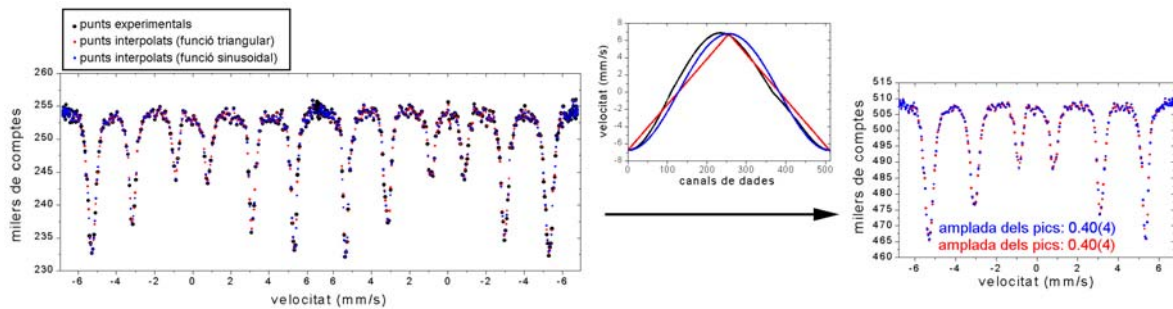


Fig. 5.16. Per a poder plegar l'espectre cal interpolar les dades experimentals, s'han assajat dos tipus d'interpolació amb resultats molt similars.

Per a realitzar el *fitting* de l'espectre s'ha realitzat una interpolació dels punts a partir dels canals de mesura enregistrats. El tipus d'interpolació que s'ha utilitzat és de tipus lineal i només té en compte els dos punts experimentals més propers al punt interpolat. Les dades experimentals responen a la funció de velocitat del transductor que, d'acord amb el cicle d'histèresi del transductor, és una sinusoidal deformada i asimètrica, pel que fa que als punts interpolats s'han assajat dos tipus de funcions: triangular i sinusoidal (fig 5.17). La interpolació s'ha incorporat al programa de minimització de la funció que descriu el moviment del transductor d'aquesta manera, el programa Mininter (vegeu l'annex B) automatitza tot el procés de gestió de les dades que genera el prototip generant al final dades anàlogues a les d'un espectròmetre convencional, permetent l'ajust emprant el programari habitual, per exemple Normos [3] o Mosfit [4]. (figura 5.17).

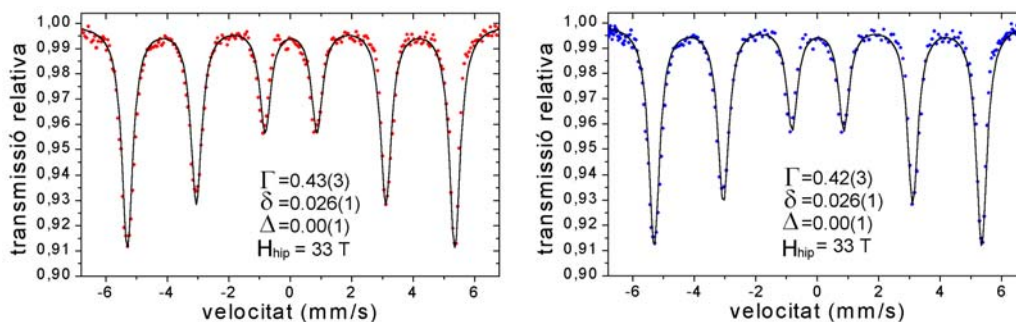


Fig. 5.17. Espectres interpolats segons funció triangular (en vermell) i sinusoidal (en blau), ajustats amb Normos.

Les dades obtingudes per interpolació triangular o sinusoidal donen lloc a espectres sense diferències significatives. Ara bé, per la major proximitat entre la funció velocitat corresponent als punts experimentals i la funció sinusoidal, s'han realitzat la majoria d'interpolacions seguint dita funció sinusoidal.

5.1.2. El moviment del transductor com a oscil·lador forçat

A l'apartat anterior ja s'ha dit que una de les diferències entre els espectres obtinguts amb un espectròmetre convencional i els espectres del nou prototip és l'aparició d'un desfasament entre la funció voltatge i la funció de desplaçament. El desfasament es detecta a la funció velocitat i motiva la introducció de l'angle φ (vegeu eqs. 5.1 i 5.2) en els ajustos de dita funció d'acord amb els diversos models d'histèresi assajats.

Aquest desfasament no és res més que el reflex del retard de la resposta del transductor a l'estímul elèctric proporcionat per la funció de voltatge (que constitueix la força impulsora del moviment del transductor). Força i moviment varien a la mateixa freqüència però no a la mateixa fase, exactament com en el cas d'un oscil·lador forçat. Així doncs el transductor, prescindint del fet que no té una resposta absolutament lineal, es comporta com una molla forçada a vibrar a una freqüència que no li és pròpia. Piezosystem Jena proporciona els valors de freqüència de ressonància (f_0) i constant de força (k) per a tots els seus transductors [1] pel cas del PA 35/12V hi trobem 10 kHz i 30 N/ μm respectivament. D'acord amb l'equació de la freqüència de vibració natural d'una molla en podem calcular la massa efectiva,

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_{ef}}} \quad (\text{eq. 5.5})$$

que és d'uns 8 grams, tenint en compte que la font radioactiva que està unida al transductor aporta una massa extra d'uns 3 grams, podem considerar que la massa en moviment associada al funcionament del transductor és d'uns 11 grams. D'acord amb el comportament dels transductors amb una massa addicional adossada [1], la freqüència de ressonància disminueix situant-se al voltant dels 8.5 kHz.

L'anàlisi dels valors de desfasament obtinguts amb cadascun dels models i per als diversos espectres realitzats permet avaluar la seva dependència en funció de la freqüència i del voltatge aplicats al transductor. Cal tenir present que el valor exacte de desfasament depèn del model triat i per tant els valors obtinguts presenten un cert error associat.

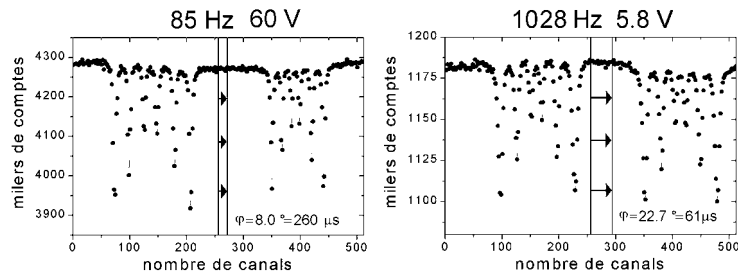


Fig. 5.18. Els espectres obtinguts amb el nou prototip revelen el desfasament entre la funció de voltatge i el moviment del transductor.

Per a tots els espectres realitzats s'ha cercat el canal corresponent al punt de *folding* i per diferència amb el canal central (canal n° 256) s'ha fet el càlcul del desfasament (fig. 5.18). El desfasament obtingut d'aquesta manera mostra un valor màxim a baixa freqüència (260 μs a 85 Hz) i que decreix tendint asimptòticament cap a un valor proper als 50 μs (fig. 5.19a). Idèntica tendència es troba utilitzant els valors de desfasament obtinguts a partir dels ajustos polinòmials que tenen en compte el comportament no lineal del transductor (vegeu l'apartat anterior) per bé que el valor màxim registrat a baixa freqüència queda per sota dels 200 μs . Representant aquest desfasament com a angle (fracció sobre el període de temps de la oscil·lació), s'observa que en tots dos casos els valors s'ajusten bé a una recta (fig. 5.19b).

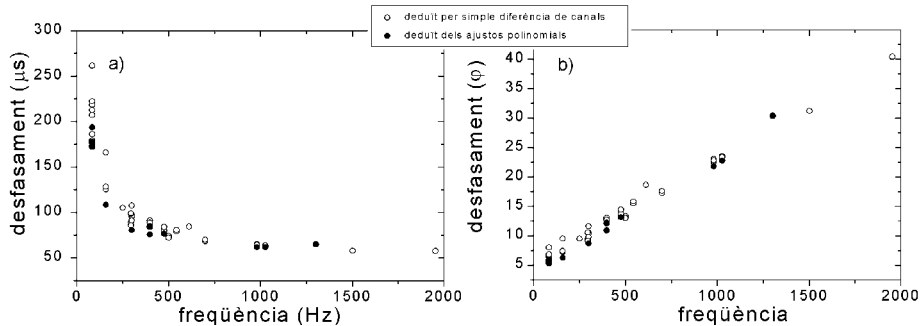


Fig. 5.19. El desfasament tendeix a 50 μs , expressant-lo com a angle augmenta linealment amb la freqüència de treball.

Amb els valors d'angle de desfasament (φ), la freqüència de ressonància ($\omega_0=2\pi f_0$) i la massa en moviment (m) és possible trobar el valors corresponents de constant d'esmoreïment (b) d'acord amb el model de l'oscil·lador forçat:

$$\text{tg } \varphi = \frac{b\omega}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (\text{eq. 5.6})$$

Si representem el valors de b deduïts per a cadascun dels espectres es veu que no s'obté un valor únic de b si no que es retroba la tendència anterior: un valor de b màxim a baixa freqüència que ràpidament disminueix per esdevenir veritablement una constant (fig. 5.20).

Aquesta constant d'esmoreïment (~ 2000 kg/s) és especialment elevada, molt per sobre del valor crític d'esmoreïment ($b_c = 2m\omega_0$, uns 1150 kg/s), així doncs d'acord amb un model d'oscil·lador forçat, quan s'atura el voltatge impulsor del transductor aquest deixa de vibrar immediatament i retorna suaument a la seva posició d'equilibri.

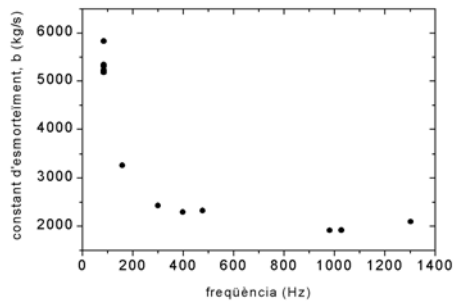


Fig. 5.20. Valors d'esmoreïment deduïts a partir de les dades experimentals.

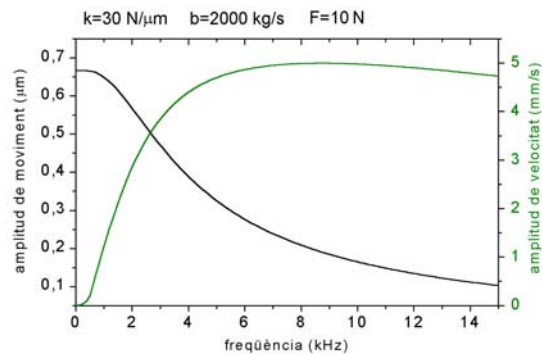


Fig. 5.21. Simulació dels valors d'amplitud de moviment i velocitat per una força sinusoidal d'amplitud igual a 10 N.

L'esmoreïment elevat té altres conseqüències: per a una determinada força impulsora el màxim desplaçament s'assoleix a la mínima freqüència possible i disminueix asimptòticament per a freqüències majors. Pel que fa a la màxima velocitat, aquesta sempre s'assoleix a la freqüència de ressonància, però l'esmoreïment elevat fa que no hi hagi grans diferències per un vast rang de freqüències (fig. 5.21). En aquest sentit, i sempre d'acord amb el model d'oscil·lador forçat no fóra perillós treballar a la freqüència de ressonància ja que en cap cas s'assoliria la ressonància destructiva.

Queda per resoldre el per què de l'augment de la constant d'esmoreïment deduïda a partir de les dades registrades a freqüències baixes. Com ja s'ha dit aquest fet és conseqüència directa dels valors de desfasament experimentals.

i) D'entrada és un fet que a baixa freqüència la precisió en el valor de desfasament és més dolenta ja que cada canal representa un interval de temps major, la diferència entre el valor de desfasament mesurat i el que donaria lloc al valor d'esmoreïment que es troba a alta freqüència és només de 2 graus (uns 3 canals a 85 Hz).

ii) L'augment de b podria indicar que el model d'oscil·lador forçat construït d'acord amb un oscil·lador esmoreït no s'ajusta a la realitat, de fet a baixa freqüència és quan el moviment del transductor dista més del d'una molla, ja que perd linealitat i presenta histèresi (vegeu l'apartat 5.1.1.2., fig. 5.12).

iii) Una altra possibilitat fóra que hi hagués una font addicional de desfasament més enllà del produït per efectes mecànics. Tenint en compte que el transductor es comporta com un condensador, quan se'l sotmet a una

diferència de potencial variable tenim un circuit de corrent alterna RC en sèrie. En aquesta mena de circuits existeix un desfasament (δ) entre el voltatge i la intensitat d'acord amb l'expressió:

$$\tan \delta = \frac{1}{R \cdot C \cdot \omega} \quad (\text{eq. 5.7})$$

on R és la resistència del circuit, C la capacitat del condensador i ω la freqüència angular de la font de voltatge. De tota manera, amb els valors de capacitat del transductor (3.6 μF) i resistència del circuit (830.5 k Ω), aquest desfasament és molt petit i menyspreable davant dels valors de desfasament mecànic, fins i tot a baixa freqüència (fig. 5.22).

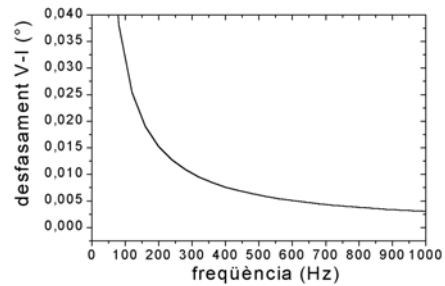


Fig. 5.22. Els valors de desfasament elèctric són menyspreables davant del desfasament mecànic, fins i tot a baixa freqüència.

Pel que fa a la relació entre el voltatge i l'expansió del transductor, cal dir que els transductors de l'empresa PiezoSystem Jena funcionen en un rang de voltatge aplicat de -10 a 150 V. L'expansió màxima s'assoleix aplicant el màxim voltatge. Nominalment el transductor PA35/12V experimenta una expansió de 35 μm quan els seus elèctrodes es sotmeten a una diferència de potencial de 150 V partint d'un valor inicial de -10 V. Això no obstant, el cicle experimental subministrat amb la compra del transductor mostra que de fet la dilatació màxima arriba a ser de 42.8 μm . (fig 5.5), per tant per cada volt aplicat el transductor es dilataria uns 0.27 μm .

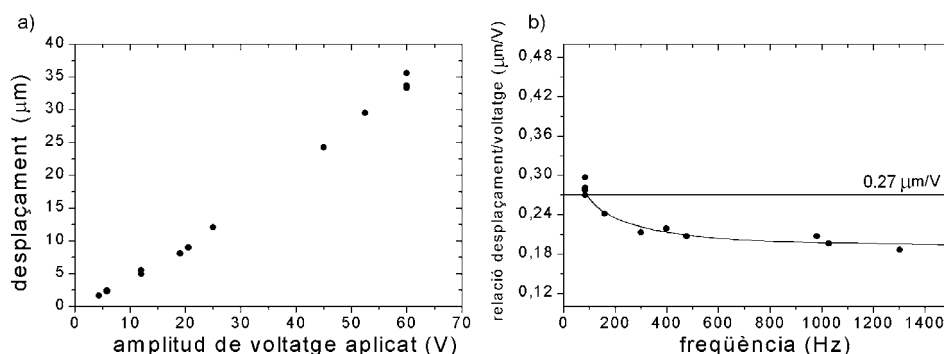


Fig. 5.23. La relació entre el voltatge aplicat al transductor i el seu desplaçament és aproximadament lineal i en general inferior al valor de 0.27 $\mu\text{m}/\text{V}$ que es dedueix a partir de mesures estàtiques.

El conjunt de mesures de calibratge realitzades permeten verificar la relació existent entre el voltatge aplicat i l'expansió del transductor (figura 5.23a), s'observa que de fet la relació de 0.27 $\mu\text{m}/\text{V}$ en general no s'assoleix, únicament a baixa freqüència (figura 5.23b). El voltatge provoca la polarització

del transductor, aquesta polarització genera les forces que fan que variï la seva longitud. Els valors de força (F) a què es sotmet el transductor es poden calcular a partir de les equacions de l'amplitud de moviment (A_x) o de velocitat (A_v) del model d'oscil·lador forçat:

$$A_x = \frac{F}{\omega Z} \qquad A_v = \frac{F}{Z} \qquad (\text{eqs. 5.8})$$

on Z és l'anomenada impedància mecànica, que es determina a partir de les constants de força (k) i d'esmoreïment (b) i de la freqüència angular (ω):

$$Z = \sqrt{\left(\frac{k}{\omega} - m\omega\right)^2 + b^2} \qquad (\text{eq. 5.9})$$

Els valors de força obtinguts a partir dels valors de velocitat i desplaçament són similars mostrant la coherència del model d'oscil·lador forçat (taula 5.5):

Taula 5.5. Valors de força aplicada al transductor deduïts a partir dels valors de velocitat i posició extrets dels espectres obtinguts amb el prototip

voltatge aplicat (V)	amplitud de velocitat (mm/s)	força (N) deduïda amb la velocitat	amplitud de posició (μm)	força (N) deduïda amb la posició
4.395	6.6	27	0.8	28
5.820	7.5	39	1.2	38
12.000	7.5	77	2.5	76
19.050	7.8	126	4.1	123
20.550	11.0	134	4.5	138
25.005	6.2	187	6.0	182
45.000	6.8	386	12.1	368
52.500	8.5	482	14.8	447
60.000	10.1	576	17.8	540

La variació de la relació entre voltatge i força amb la freqüència de treball mostra novament un valor constant (6 N/V), tot i que a baixa freqüència se'n desvia lleugerament. Aquesta desviació no és explicable si no és també a partir del ja comentat augment de la constant d'esmoreïment a baixes freqüències.

L'accés als valors de força permet representar l'evolució de la relació entre aquesta magnitud i l'amplitud de moviment (i velocitat) amb la freqüència, aquestes relacions també es poden simular prenent el valor de la constant de força del transductor (30 N/ μm) i el valor aproximat de la constant d'esmoreïment (2000 kg/s), queda palès el bon acord entre la simulació i els

valors experimentals (fig. 5.24). El major acord amb les dades de velocitat s'ha d'atribuir a la major precisió d'aquestes dades ja que s'obtenen directament de l'espectre Mössbauer mentre que el desplaçament es dedueix indirectament. La reducció d'amplitud de moviment que es detecta amb l'augment de freqüència per a un valor concret de força es troba d'acord amb l'anomenat *creep* característic dels transductors piezoelèctrics [1], aquest fenomen constitueix la descripció de la resposta del transductor davant d'un salt de voltatge: el transductor experimenta una variació de longitud primer sobtada i cada cop més lentament va assolint la seva longitud d'equilibri. Així treballant dinàmicament, és lògic que per a una mateixa força aplicada la resposta del transductor (elongació) disminueixi a l'augmentar la freqüència ja que se li dóna menys temps al transductor per assolir la posició d'equilibri.

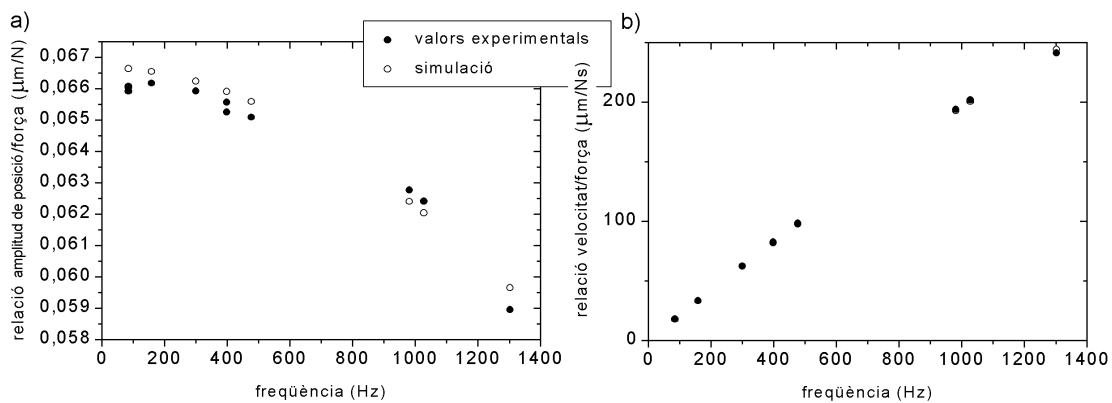


Fig. 5.24. Els valors de constant de força ($30 \text{ N}/\mu\text{m}$) i esmorteïment (2000 kg/s) permeten simular les dades experimentals, l'acord és especialment bo pel que fa a la velocitat.

Una darrera consideració que pot fer-se sobre els resultats de l'aplicació del model d'oscil·lador forçat al moviment del transductor es pot extreure de refer el gràfic de la figura 5.24a representant ara la relació força/elongació de manera emprant les unitats $\text{N}/\mu\text{m}$ s'obtenen valors comparables amb la constant de força, k (fig 5.25), aquests valors mostren com aparentment es produeix un augment de k que equivaldria a un augment de la rigidesa del transductor a freqüències elevades, aquest augment és perfectament lògic ja que en general quan es mesura la constant de força d'un material la velocitat d'aplicació de l'esforç es tradueix en un augment de la rigidesa mesurada.

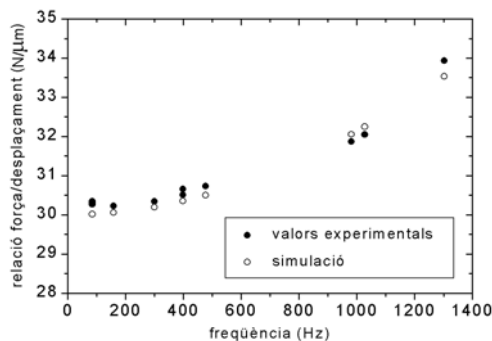


Fig. 5.25. La relació força/desplaçament augmenta amb la freqüència mostrant un aparent augment de la rigidesa del transductor.

5.2. Influència de la temperatura en el comportament de l'equip

La implementació dels nous components (fonamentalment el transductor piezoelèctric i el detector d'estat sòlid) té com a objectiu la realització de mesures a baixa temperatura. Malgrat tot no s'han pogut fer gaires mesures a baixa temperatura per una qüestió de control de temperatura. El criostat de flux utilitzat no permet fixar amb precisió la temperatura. Només és possible fer-ho a la pròpia temperatura d'ebullició del líquid criogènic. Un control acurat requereix un sistema automàtic acoblat al controlador de temperatura que reguli amb molta precisió el flux de gas criogènic que circula pel criostat. En les mesures realitzades s'ha utilitzat sempre nitrogen com a refrigerant amb la complicació que a la seva temperatura d'ebullició (77 K) el detector no funciona correctament. El detector utilitzat està preparat per treballar fins a 130K (vegeu apartat 4.4.2.1.), s'ha comprovat com efectivament el detector deixa d'actuar com a tal per sota de dita temperatura. Així doncs, per fer mesures a més baixa temperatura caldria utilitzar un nou disseny de detector, optimitzant els seus components (bàsicament el transistor FET) per a l'ús a la temperatura desitjada. Pel que fa al transductor, ja s'ha dit que malgrat que el seu comportament és afectat per les condicions de temperatura (vegeu l'apartat 4.3.4), el seu rang de treball cobreix qualsevol temperatura per sota de la temperatura de Curie ferroelèctrica del material.

Malgrat les dificultats de control de temperatura, s'ha aconseguit enregistrar diversos espectres d' α -Fe a baixa temperatura (taula 5.6) que permeten analitzar el comportament del transductor piezoelèctric en funció d'aquest paràmetre.

Taula 5.6. Condicions de freqüència, temperatura i voltatge aplicat per als conjunt de mesures realitzat per a avaluar el comportament de l'equip amb la temperatura de treball.

Freqüència(Hz)	Temperatura(K)	voltatge aplicat(V)
85	140(10)	60.00
85	310(0)	60.00
300	150(5)	19.05
300	310(0)	19.05
1028	150(5)	5.82
1028	150(5)	7.32
1028	255(5)	5.82
1028	310(0)	5.82

La relació entre el voltatge aplicat al transductor i el desplaçament manté a baixa temperatura es manté lineal i amb tendència a augmentar per a baixes freqüències (vegeu la fig. 5.23b), ara bé l'efecte piezoelèctric disminueix sensiblement per a temperatures baixes.

5.2.1. Evolució de l'efecte piezoelèctric amb la temperatura

D'acord amb el que calia esperar, s'observa que a baixa temperatura l'efecte piezoelèctric disminueix, aquesta disminució es detecta fàcilment comparant dos espectres registrats a temperatures diferents però en les mateixes condicions de voltatge i freqüència (fig. 5.26), el sextet detectat s'eixampla a baixa temperatura demostrant que el rang de velocitats cobert ha disminuït.

Seguint la metodologia exposada a l'apartat 5.1.1.2 és possible deduir el cicle d'histèresi corresponent a cadascun dels espectres enregistrats i per tant avaluar la variació d'elongació del transductor per unitat de temperatura.

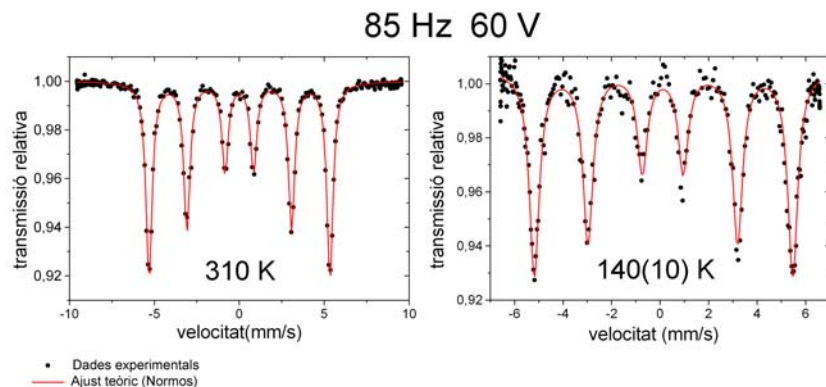


Fig. 5.26. Per a unes mateixes condicions de freqüència i voltatge aplicat s'observa que a baixa temperatura es cobreix un rang de velocitats menor, la causa n'és la disminució de l'efecte piezoelèctric.

Segons PiezoSystem Jena [1] en el rang de 300K a 77K les variacions són de l'ordre del 0.3 %/K, el conjunt d'espectres realitzats confirmen aquest ordre de magnitud de variació situant-lo al voltant del 0.2%/K sense que s'observi cap dependència amb la freqüència de treball (taula 5.6). Les mesures realitzades a 1 kHz semblen indicar que la variació percentual és major a alta temperatura i que progressivament va disminuint.

Taula 5.7. Valors de variació de l'elongació del transductor per unitat de temperatura.

freqüència (Hz)	temperatura (K)	desplaçament (μm)	variació per unitat de temperatura K^{-1}
85	310	33.4	0.17 %/K
85	140(10)	23.6	
300	310	8.3	0.18 %/K
300	150(5)	5.9	
1028	310	2.3	0.18%/K
1028	255(5)	2.0	
1028	150(5)	1.7	

5.2.2. Evolució de la histèresi amb la temperatura.

A l'apartat 4.3.4 ja s'apuntava la disminució de la histèresi per a temperatures de treball baixes, els espectres realitzats mostren de forma desigual aquesta tendència (fig. 5.27). De fet les mesures fetes a 85Hz mostren ben bé el contrari, la histèresi augmenta en comptes de disminuir. Aquesta indefinició en la tendència teòrica podria atribuir-se a la ja esmentada imprecisió en el control de la temperatura, especialment difícil per la mesura realitzada a 140(10) K.

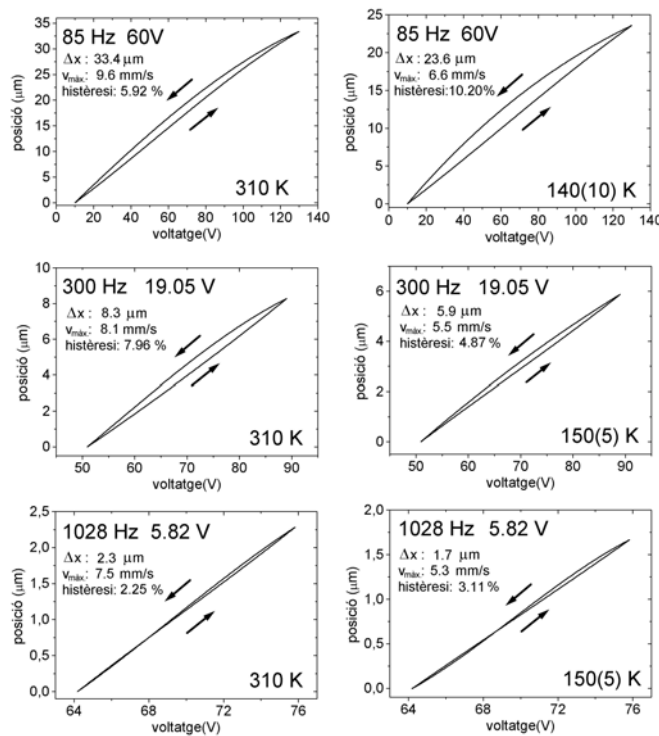


Fig. 5.27. Si bé la disminució de l'efecte piezoelèctric al baixar la temperatura és fàcil d'observar, la teòrica disminució d'histèresi no ho és tant.

D'acord amb l'apartat anterior, una variació d'uns 20K produirà variacions del 6% en el desplaçament del transductor. A nivell de velocitats aquesta variació pot produir únicament l'eixamplament dels pics detectats si es produeix una alteració homogènia al voltant d'un valor central de la velocitat de cada canal, aquest eixamplament efectivament es registra. Això no obstant, si l'alteració no és homogènia el resultat serà també el desplaçament del punt on es situa el mínim d'absorció de cada pic de manera que el cicle d'histèresi que se'n deduirà pot allunyar-se força del que correspon a una determinada temperatura. Així doncs, per a confirmar aquesta hipòtesi caldria millorar el control de la temperatura de mesura.

5.3. Mesures sota camp magnètic

A l'apartat 3.1.7 ja s'apuntava la importància de la tècnica Mössbauer per a la caracterització de materials amb propietats magnètiques, essent especialment útil l'aplicació de camps externs a la mostra sota estudi. En l'espectroscòpia convencional, s'acostumen a aplicar camps relativament poc intensos situant simplement imants permanents a banda i banda de la mostra, per a l'aplicació de camps més intensos generalment s'utilitzen criostats especialment dissenyats que generen el camp mitjançant bobines de material superconductor (vegeu l'apartat 3.2.8).

El nou prototipus permet l'aplicació de camps magnètics amb un parell de petits imants (fig. 5.28), la reducció general dels components permet acostar molt els dos imants de manera que la mostra queda sotmesa a camps de fins a 0.4 T (mesurat amb un gaussímetre FW Bell 9950), camps que requereixen imants molt més grans en l'espectròmetre Mössbauer convencional.

Davant de la impossibilitat de controlar correctament la temperatura, les proves de control i exemple de funcionament del nou disseny s'han realitzat a temperatura ambient.

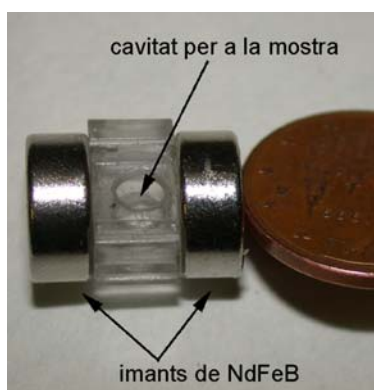


Fig. 5.28. Un parell de petits imants de NdFeB permeten realitzar mesures sota un camp de fins al voltant de 0.4 T, a l'esquerra una moneda de 0.05 € es manté enganxada a l'imant.

5.3.1 Efecte del camp en materials ferromagnètics tous i durs

Tres materials amb propietats magnètiques: α -ferro, magnetita i NdFeB han estat triats per a valorar el bon funcionament del nou disseny. Per a totes tres mostres s'han enregistrat espectres amb i sense camp i s'han interpretat els resultats en funció del comportament que cal esperar d'aquests materials, les característiques del quals són conegudes.

5.3.1.1. Espectres de Fe

La fase α de ferro és la més estable en condicions normals tot i que s'oxida molt fàcilment en presència d'oxigen. La seva estructura correspon a una xarxa I (centrada a l'interior) d'àtoms de ferro. Amb una magnetització de saturació de 2.15 T i un camp coercitiu de 0.33 A/cm, es tracta d'un dels materials magnèticament més tous, per aprofitar-ne aquesta característica s'utilitza habitualment en forma de làmines com a material per a nuclis de transformadors.

L'espectre Mössbauer de l' α -Fe és prou conegut ja que s'utilitza habitualment com a patró de calibratge en l'espectroscòpia Mössbauer, tal com hem vist reiteradament, presenta característicament un sextet amb una amplada corresponent a una diferència absoluta de velocitats d'uns 10.7 mm/s, equivalents a un camp hiperfí de 33 T.

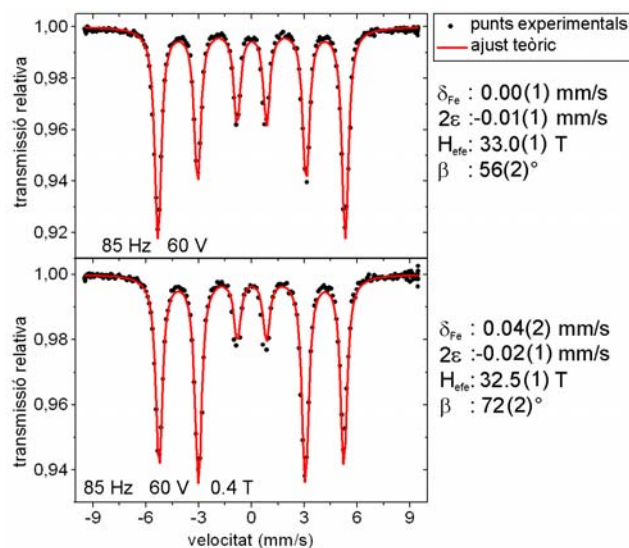


Fig. 5.29. Espectres realitzats amb el nou prototipus. El Fe és un material magnètic tou, el seu espectre Mössbauer canvia fins i tot aplicant camps poc intensos.

La figura 5.29 mostra els espectres Mössbauer de la mostra d' α -Fe amb els paràmetres hiperfins corresponents als ajustos realitzats amb el programa Normos. La diferència més evident entre tots dos espectres és la relació d'intensitats entre els pics que formen el sextet. S'observa que sota camp magnètic les línies intermèdies guanyen intensitat. Aquest comportament és propi d'un ferromagnet (vegeu l'apartat 3.1.7.) com també ho és el fet que el camp hiperfí mesurat (camp efectiu) sigui inferior al camp hiperfí registrat en absència de camp. Aquesta reducció mostra que els dipòls magnètics del ferro han tendit a orientar-se en la direcció del camp aplicat. El paràmetre β és l'angle entre el camp efectiu i el feix γ , es pot calcular a partir de la relació

d'intensitats i ens indica fins a quin punt el camp extern ha alterat la disposició dels dipòls magnètics.

$$\sin\beta = \sqrt{\frac{2x}{(4+x)}} \quad (\text{eq. 5.10})$$

essent x la intensitat relativa entre les línies intermèdies (2 i 5) i les centrals (3 i 4) del sextet.

En absència de camp i per una mostra desmagnetitzada a β li correspondria el valor estadístic de 54.7° i si la mostra quedés saturada per acció del camp aplicat es mesuraria un valor de β de 90° . Així doncs el camp de 0.4 T no ha estat suficient per saturar la mostra tot i que ha aconseguit alterar notablement la orientació dels moments magnètics.

Finalment, a partir de l'eq. 3.9 i amb els valors de β és possible fer una estimació del camp aplicat, ja que coneixem el camp hiperfí (és el mesurat en absència de camp), el camp efectiu i l'angle entre ambdós (que a causa de la geometria experimental serà $\beta + 90$). El camp aplicat calculat dona 0.5(1) T, un valor lleugerament superior al valor de 0.4 T mesurat a la cavitat de la mostra amb el gaussímetre.

5.3.1.2. Espectres de magnetita

La magnetita és un òxid de ferro (Fe_3O_4) amb estructura d'espinel·la inversa (vegeu a l'annex A, l'apartat 2) protagonista dels estudis pioners sobre magnetisme, magnèticament pertany al grup de les ferrites ferrimagnètiques cúbiques, totes elles de comportament magnètic tou, per bé que no tant tou com la fase α del ferro vista anteriorment, els seus valors intermedis de coercitivitat i remanència li donen aplicacions en el camp de l'enregistrament en suport magnètic.

El seu espectre Mössbauer reflecteix a temperatura ambient l'existència d'únicament dos *sites* diferenciats corresponents a l'entorn tetraèdric (A) de cations Fe^{3+} i l'entorn octaèdric (B) de cations $\text{Fe}^{2.5+}$ amb una relació d'àrees de 1:2 amb camps hiperfins de 49.1 i 46.0 T respectivament [5], i on l'amplada dels pics del sextet corresponent al *site* octaèdric sempre és lleugerament superior. L'aplicació d'un camp extern augmenta la diferència existent entre els camp mesurats per a cadascun dels entorns.

La figura 5.30 mostra els espectres obtinguts amb el nou prototip així com els paràmetres descriptius de cada sextet. Els valors s'avenen molt bé amb els publicats [5-7] donant fiabilitat a les mesures realitzades. Fins i tot pel que fa

a l'amplada dels pics, que ja s'ha comentat que amb el nou prototip prenen valors superiors als que s'obtenen amb l'espectròmetre convencional, es retroba la tendència esperable: el sextet corresponent a l'entorn octaèdric presenta l'amplada dels pics de l'ordre d'un 20% més gran que pel sextet de l'entorn tetraèdric [8].

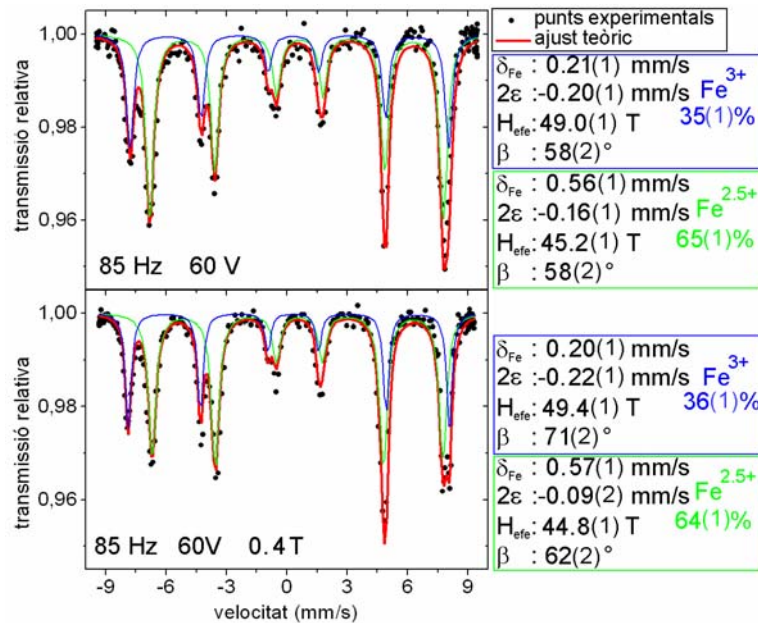


Fig. 5.30. Espectres realitzats amb el nou prototipus per una mostra de magnetita. El camp extern augmenta la diferència entre els camps dels dos sites.

L'evolució del camps efectius mesurats i la intensitat relativa dels pics dels sextets confirmen el comportament ferrimagnètic (vegeu l'apartat 3.1.7). El camp extern provoca l'augment del camp efectiu mesurat per l'entorn tetraèdric, mentre que fa disminuir el de l'entorn octaèdric. Pel que fa a la intensitat relativa de les línies dels sextets, per a tots dos el camp aplicat en fa augmentar la intensitat dels pics intermedis (2 i 5). Els valors del paràmetre β , considerats de forma global mostren que l'alineament dels moments és important constatant la naturalesa tova (*soft*) de la magnetita. S'observa també que el camp extern aconsegueix alinear amb major facilitat els moments magnètics corresponents a l'entorn tetraèdric (A), tendència que s'observa comunament en la magnetita així com en la maghemita [9]. Aquests espectres també permeten el càlcul del camp aplicat mitjançant els valors de camp hiperfí mesurats i l'equació 3.9, novament es retroben valors similars a les 0.4 T mesurades amb el gaussímetre, a partir de *site* de Fe^{3+} es troba un valor de 0.4(1) T i a partir del *site* de $\text{Fe}^{2.5+}$ un valor de 0.5(1) T.

5.3.1.3. Espectres de NdFeB

El compost intermetàl·lic $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ és un material amb molt bones propietats de magnetisme dur (vegeu a l'annex A, l'apartat 6) amb importants aplicacions en el camp dels imants permanents.

L'espectroscòpia Mössbauer és *a priori* una tècnica ideal per a la caracterització d'aquest compost. Això no obstant, el seu espectre és sempre complicat, d'entrada cristal·logràficament hi ha 6 entorns de ferro diferents, a més però circumstàncies com el *canting* magnètic o l'habitual presència de més d'una fase fan que l'assignació de sextets per a cadascun dels entorns sigui de difícil consecució [10], si a més es pretén descriure l'ordenament magnètic el nombre de sextets necessaris es pot disparar extraordinàriament [11].

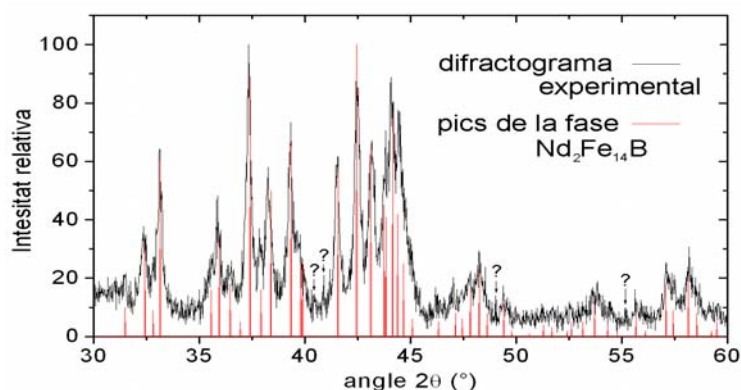


Fig. 5.31. Diffractograma del NdFeB utilitzat per comprovar el funcionament del prototipus.

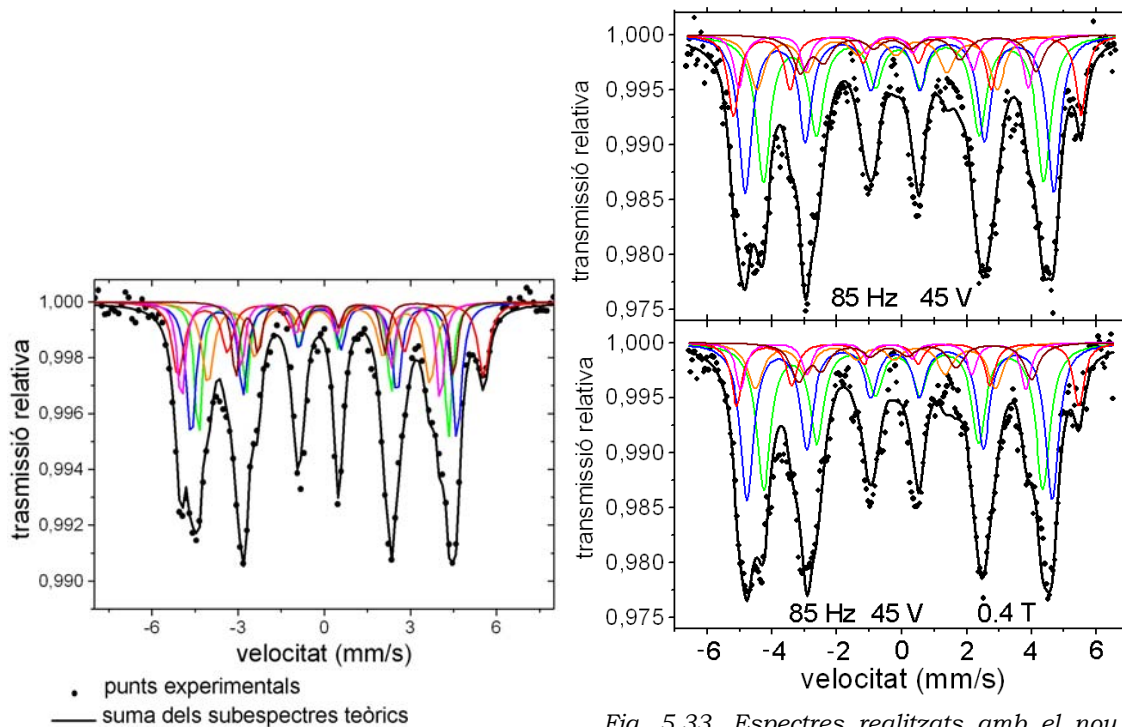
El Nd-Fe-B utilitzat en la síntesi d'aerogels magnètics [12] ha estat utilitzat per comprovar el funcionament del nou prototip, es tracta de Nd-Fe-B fabricat per *melt-spinning*, el diagrama de raigs X permet la identificació de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (fig. 5.31) per bé que els pics són més aviat amples i en resten alguns no assignables a NdFeB. L'espectre Mössbauer enregistrat amb un espectròmetre convencional mostra la presència d'un pic ample i doble a l'extrem de les velocitats negatives i un pic aïllat corresponent a un únic entorn a l'extrem positiu (fig. 5.32). Aquestes dues característiques revelen que l'espectre és dominat per la presència de la fase $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ davant d'altres fases. L'ajust s'ha realitzat amb una versió de Normos que permet ajustar un màxim de 60 variables simultàniament [13], l'ajust reflecteix bé l'estructura de 6 sextets amb valors propers als publicats [14], excepte pels camps hiperfins que en general són menors en la mostra estudiada (taula 5.7).

Taula 5.8. Valors dels ajustos Mössbauer de la mostra de NdFeB comparats amb [14]

Valors [14]			Mössbauer convencional			Micromössbauer (sense camp)		Micromössbauer (camp 0.4 T)		Codi figs.
I(%)	2ε (mm/s)	B (T)	2ε (mm/s)*	B(T)	I(%)	B(T)	I(%)	B(T)	I(%)	
29	0.25	29.3	0.17	27.0(2)	19(2)	26.9(2)	30(3)	26.8(2)	32(4)	1
29	0.21	31.5	0.14	28.7(1)	24(2)	29.6(4)	30(4)	29.2(3)	31(3)	2
14	-0.01	25.7	-0.01	24.0(1)	17(1)	23.0(2)	12(2)	23.0(2)	10(2)	3
14	0.68	35.5	0.52	33.0(2)	16(1)	33.2(1)	13(2)	32.7(2)	11(2)	4
7	-0.42	30.6	-0.18	28.0(1)	14(2)	27.7(2)	8(1)	27.3(2)	7(1)	5
7	0.84	23.8	0.81	23.6(2)	10(1)	22.6(2)	8(1)	22.3(1)	8(1)	6

*aquests valors es van introduir com a fixos pels ajustos dels espectres Micromössbauer

Per aquesta mostra van realitzar-se també espectres amb el nou prototipus. Tant sense camp com amb camp aplicat s'observen espectres molt similars al registrat amb l'espectròmetre convencional (fig. 5.33). Els valors de l'ajust també coincideixen força bé tot i que les línies són en general més amples i fou necessari fixar els desplaçaments quadrupolars.



5.3.2 Efecte del camp en una mostra superparamagnètica

El superparamagnetisme ja s'ha tractat a l'apartat 3.1.7.5. d'aquesta tesi, aquest fenomen es produeix en mostres amb ordenament magnètic constituïdes com a monodomini. El fenomen consisteix en la fluctuació del moment magnètic col·lectiu de la xarxa magnètica (o de cada subxarxa si n'hi ha més d'una). La freqüència d'aquesta fluctuació és major per partícules cada cop més petites i també augmenta incrementant la temperatura del material.

Al capítol 2 d'aquesta tesi, en el qual s'han tractat diversos sistemes formats per partícules d'escala nanomètrica dins d'una matriu d'aerogel, s'ha identificat aquest fenomen a temperatura ambient per a partícules de naturalesa diversa: magnetita o maghemita (ex. A3-JNCS), hematites (ex. C400/10-APA) o ferrihidrita (ex. en qualsevol mostra NATO). L'espectroscòpia Mössbauer és una de les tècniques que permet la detecció d'aquest fenomen. A l'apartat 3.1.7.5. ja s'ha dit que si les fluctuacions són d'una freqüència superior a la freqüència de precessió del nucli la tècnica és incapaç de veure el camp hiperfi i l'espectre mostra un doblet o un singlet. Habitualment per identificar el fenomen es realitzen espectres a temperatures cada cop més baixes, la progressiva aparició d'un sextet a costa del doblet/singlet central és el tret característic que delata la naturalesa dinàmica del doblet/singlet (vegeu la fig. 2.18).

L'aplicació d'un camp magnètic permet també la identificació del fenomen, un camp extern alenteix la freqüència de les fluctuacions i en conseqüència la temperatura màxima a la qual l'ordenament magnètic (sextet) és encara visible serà major. La mostra A3-JNCS ha estat seleccionada per a realitzar aquesta experiència amb el nou prototipus. Les partícules contingudes en la matriu d'aerogel de la mostra A3-JNCS es van caracteritzar mitjançant diverses tècniques concloent que es tracta de partícules de maghemita (o magnetita) amb una mida mitjana d'uns 10 nm. A temperatura ambient el seu espectre Mössbauer ([9], fig 2.18) mostra un doblet amb una línia de base que deixa entreveure que hi ha una certa fracció de partícules que es troben en el llindar de la transició superparamagnètica. L'espectre obtingut amb el nou prototipus mostra el mateix perfil (fig. 5.34a), aplicant el feble camp de 0.4 T l'existència de quelcom més que un doblet es fa més palesa (fig. 5.34b). Els ajustos d'aquests espectres es van realitzar amb el programari Mosfit [4] que facilita el tractament d'espectres enregistrats amb camp extern aplicat. La distribució de camps efectius mostra per tots dos espectres una tendència bimodal, el camp aplicat pràcticament dobla la contribució de la distribució a l'àrea total de l'espectre. El valor de β (angle entre el moment magnètic efectiu i el feix de radiació γ) pren el valor de 64° mostrant que estadísticament el moment

efectiu roman més temps en una direcció propera al camp aplicat (s'ha aplicat a 90° del feix de radiació).

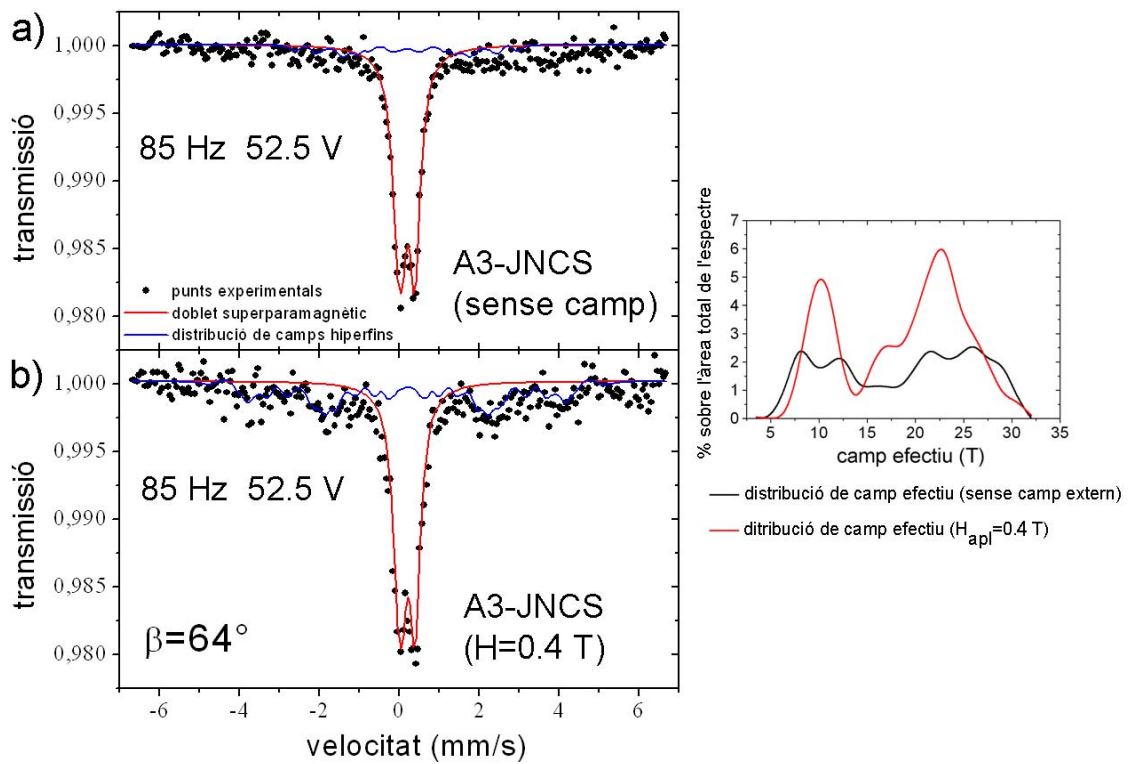


Fig. 5.34. L'aplicació d'un camp extern en una mostra superparamagnètica n'alenteix les fluctuacions del moment magnètic quedant reflectit en la proliferació del sextet magnètic a costa del doblet superparamagnètic

5.4.- Mesures de caire particular

El desenvolupament del nou prototip s'ha realitzat a partir de la ja comentada idea de substituir el transductor i detector de l'espectròmetre convencional per un transductor piezoelèctric i un detector d'estat sòlid (vegeu l'apartat 4.1). El nou disseny supera algunes de les limitacions del dispositiu estàndard i és fàcil imaginar un prototip basat en aquesta idea dissenyat a mode d'eina-accessori que pugui introduir-se en criostats capaços de produir temperatures de l'ordre del milikelvin i camps de desenes de tesles, aprofitant àmpliament les possibilitats del nou disseny. Amb un nivell d'acabat inferior, el prototip que s'ha implementat en un criostat de flux no cobreix encara totes les aplicacions que potencialment se li poden atribuir al nou disseny. Malgrat això la reduïda mida del nou prototip ja permet realitzar determinades mesures que foren de difícil o impossible consecució en l'espectròmetre Mössbauer tradicional. El principal avantatge del nou disseny ja assolit en el camp pràctic i no únicament en el teòric és l'enregistrament d'espectres Mössbauer per a mostres de mida molt reduïda. Aquest fet pot resultar interessant per aquelles mostres la producció de les quals és complicada i per tant en fóra difícil o car aconseguir-ne la quantitat suficient per a l'espectròmetre convencional o bé per a la realització d'estudis en monocristalls que no sempre són fàcils de fer créixer fins assolir la mida requerida en l'espectròmetre convencional. En aquest apartat es mostren diversos exemples de mesures de caire particular amb mostres amb poc ferro com a denominador comú.

5.4.1.- Mesures en imants transparents d'alta coercitivitat

Recentment el nostre grup d'investigació ha produït *composites* d'aerogels de sílice i partícules de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ mitjançant la dispersió de partícules micromètriques en un sol de gelificació ràpida [12]. En algunes mostres l'aplicació d'un camp extern de 0.8 T durant la gelificació ha permès aconseguir aerogels amb les partícules orientades segons les línies de camp magnètic (fig 5.35a). Els productes sintetitzats mantenen part de les propietats dels dos constituents: elevada coercitivitat de les partícules de NdFeB i elevada transparència (fig 5.35b) i baixa densitat dels aerogels de sílice.

La realització d'espectres Mössbauer en aquestes mostres i en general per a totes les mostres d'aerogels composts amb compostos de ferro pot realitzar-se fàcilment reduint-les a pols, però aquest tipus d'espectres només aportaran informació sobre la composició del compost de ferro i ocasionalment sobre la mida de les partícules. Pel cas de partícules pre-sintetitzades, la seva caracterització és trivial ja que en principi sempre s'empren partícules

conegudes i únicament ens interessarà saber si la síntesi de l'aerogel ha alterat les partícules. Ara bé en el cas dels composts orientats, l'enregistrament d'espectres de l'aerogel inalterat (sense molturar) permet esbrinar si hi ha una anisotropia magnètica més enllà de l'anisotropia estructural.

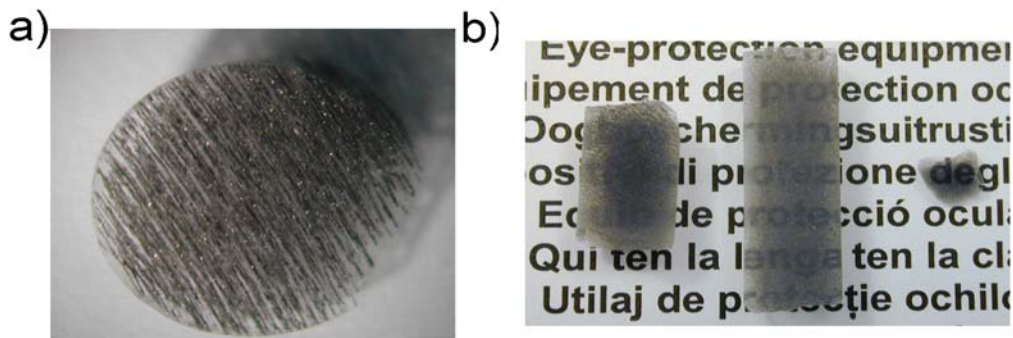


Fig. 5.35. Fotografies dels composites d'aerogel de sílice i partícules de NdFeB. a) Detall de l'orientació de les partícules de NdFeB quan la síntesi es realitza sota camp magnètic. b) depenent de la quantitat de partícules, les mostres mantenen més o menys la transparència..

Una mostra d'aerogel nanocomposat tallada en forma de dau s'ha situat dins del nou prototip per a realitzar-ne l'espectre Mössbauer en dues orientacions diferents: amb l'alineament de les partícules paral·lel al feix de radiació γ i amb l'alineament perpendicular al feix. La figura 5.36 en mostra els resultats, ambdós espectres presenten a grans trets el mateix perfil i s'han ajustat seguint el model de 6 entorn ja vist per a la mostra de pols de NdFeB (vegeu l'apartat 5.3.1.3). La diferència més notable entre els dos espectres és l'estadística dels espectres, en cap de les dues mostres no és massa bona però és especialment dolenta per la mostra amb les partícules orientades paral·lelament al feix de radiació, aquest fet és degut a que amb aquesta orientació la radiació es troba o bé un camí lliure de compost de NdFeB o bé un gruix relativament gran de partícules, que provoca una absorció excessiva de radiació (fig. 5.37). Qualitativament no hi ha diferències importants pel que fa a la relació entre les intensitats dels pics Mössbauer i totes dues mostres segueixen aproximadament la relació 3:2:1:1:2:3, així doncs es pot concloure que el camp de 0.8 T aplicat durant la síntesi no ha deixat una estructura de dominis anisòtropa com a romanent.

L'enregistrament de cicles d'histèresi per aquestes mostres mostren lleugeres diferències en els valors del quocient entre la magnetització romanent i la magnetització de saturació (M_R/M_S) mesurats aplicant el camp paral·lelament i a 90° de les lineacions de partícules, 0.58 i 0.54 respectivament [12]. Aquestes diferències permeten afirmar que de fet sí que hi ha un lleuger grau d'anisotropia magnètica. Del pobre alineament magnètic detectat (inapreciable a partir dels espectres Mössbauer) se'n pot responsabilitzar a la natura

multidomini i policristal·lina de les partícules. En un *composite* de característiques similars però amb partícules monodomini caldria esperar majors diferències, observables mitjançant l'espectroscòpia Mössbauer.

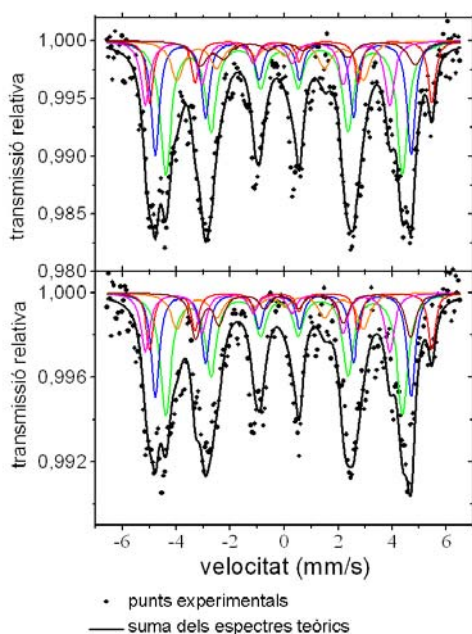


Fig. 5.36. No hi ha diferències notables entre els espectres realitzats als composites orientats llevat de la taxa d'absorció, a dalt l'espectre amb l'alineament de les partícules a 90° del feix de radiació, a baix amb l'alineament paral·lel al feix.

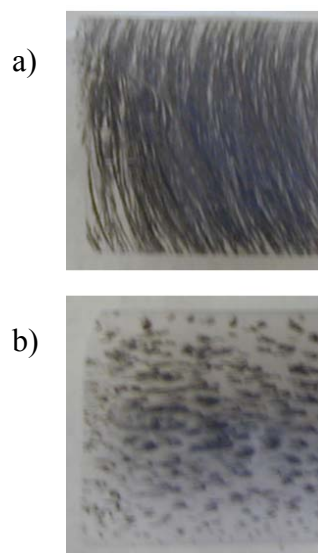


Fig. 5.37. A 90° de l'alineament de les partícules (a) l'aerogel compost és relativament homogeni, mentre que en la direcció de l'alineament (b) hi ha zones amb un gruix considerable de partícules (punts negres) i zones d'alta transparència.

5.4.2.- Mesures en monocristalls de Fe8

Una de les darreres línies de treball encetades pel nostre grup d'investigació és el desenvolupament d'agents de contrast a partir de compostos organometàl·lics basats en l'anomenat Fe8 [15]. Per Fe8 s'entén la molècula de $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]^{8+}$ i els cristalls moleculars constituïts per apilaments d'aquesta molècula (vegeu a l'annex A, l'apartat 7). L'interès per aquest compost rau en el fet que presenta moment magnètic net. El moment magnètic de la molècula fluctua entre dues direccions, els cristalls de Fe-8 es comporten com un sistema de partícules superparamagnètiques sense interacció interpartícula, amb el valor afegit de que no hi ha cap mena de distribució de mida ni forma de partícula puix que totes les molècules són idèntiques. A més els cristalls són solubles mantenint aquestes propietats.

El Fe₈, així com altres *clusters* moleculars magnètics han estat àmpliament estudiats, especialment la dependència de les seves propietats de relaxació superparamagnètica en funció de la temperatura. La simplicitat d'aquests sistemes comparativament amb les partícules fetes de cristalls no moleculars (iònics, covalents o metàl·lics) n'ha permès la descripció teòrica de fenòmens que poden comprovar-se experimentalment, l'exemple més clar és l'efecte túnel de la magnetització (*quantum tunneling of magnetization*) [16].

L'espectre Mössbauer de Fe₈ consisteix a baixa temperatura (per exemple a 2 K) en una superposició de 3 sextets corresponents als 3 entorns diferents dels àtoms de Fe [17] i que per tant tenen una relació d'àrees 1:1:2, a 50 K els efectes de relaxació superparamagnètica són la causa de la observació d'un únic pic molt ample, és l'anomenat espectre de relaxació al qual ja em fet esment a l'apartat 3.1.7.5. Finalment a temperatura ambient, s'observa un doblet asimètric que pot descriure's com una superposició de 3 doblets, novament corresponents als 3 entorns diferents de ferro, amb la relació d'àrees 1:1:2.

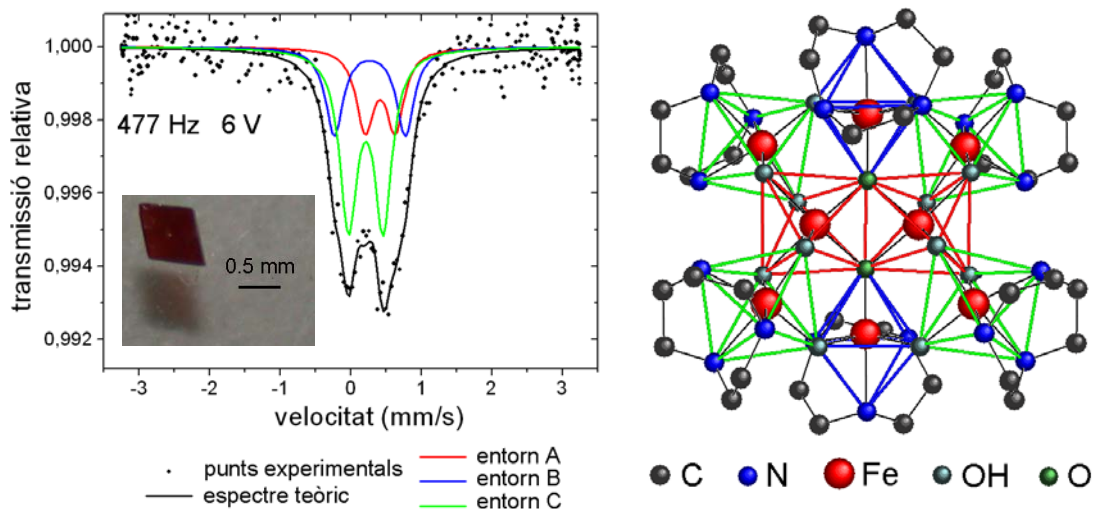


Fig. 5.38. A l'esquerra, l'espectre Mössbauer d'un monocristall de Fe₈ enregistrat amb el nou prototip acompanyat de la fotografia del cristall. A la dreta, representació de la molècula de Fe₈ ressaltant-ne els 3 entorns cristal·logràfics. L'espectre s'ajusta molt bé a un model de 3 doblets corresponents a aquests 3 entorns.

La figura 5.38 mostra el resultat obtingut mesurant amb el nou prototip un únic cristall de Fe-8 de només 0,2 mg de pes, això representa només 0,05 mg de Fe concentrats en 0.49 mm². Per unitat de superfície són aproximadament 1 mg/cm², 5 vegades menys que la quantitat òptima per enregistrar espectres (vegeu la secció 3.2.5). L'espectre s'ajusta molt bé mitjançant el model de 3 entorns i sense imposar cap mena de restricció els valors de l'ajust s'avenen molt amb els publicats per a Fe-8 (vegeu la taula 5.9).

Taula 5.9. Valors de l'ajust Mössbauer del monocristall de Fe-8 comparats amb [17] i indicació de la distorsió del poliedre de coordinació de cada entorn.

entorn	valors publicats [17]			valors Micromössbauer			primers veïns Fe (Å)
	δ_{Fe}	Δ	%	δ_{Fe}	Δ	%	
A	0.40	0.41	25	0.41(3)	0.42(5)	23(1)	2.07(13)
B	0.32	0.96	25	0.27(2)	1.00(4)	26(1)	2.06(15)
C	0.28	0.50	50	0.21(4)	0.49(3)	51(1)	2.05(13)

Les distorsions del poliedre de coordinació (indicades a la taula per les desviacions estàndard) es poden correlacionar molt bé amb els valors de trencament quadrupolar mesurats. L'espectre Mössbauer del monocristall coincideix amb els valors publicats ja que a 300K la mostra és completament superparamagnètica de manera que la orientació de la magnetització fluctua a una freqüència massa elevada per tal que l'experiment Mössbauer sigui capaç de mesurar els camp hiperfins de cada entorn. L'interès del resultat és però que amb un únic monocristall n'hi ha prou per obtenir un espectre Mössbauer, el mateix experiment realitzat a baixa temperatura (per sota de 50 K) permetria fer consideracions sobre la orientació dels moments magnètics respecte de l'estructura.

5.4.3.- Mesures en monocristalls d'eritrosiderita

L'eritrosiderita és un compost de Fe sintetitzat de forma casual pel nostre grup en la cerca del perfeccionament de la síntesi de FeCl_3 a partir de Fe metàl·lic. S'obtingueren cristalls vermells molt higroscòpics identificats per difracció de raigs X com eritrosiderita (vegeu a l'annex A, l'apartat 8)

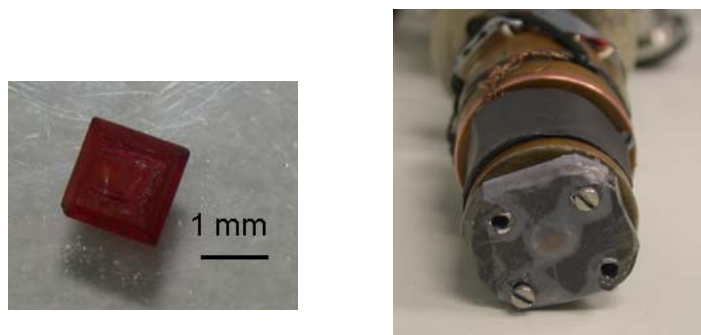


Fig. 5.39. A l'esquerra, fotografia del cristall d'eritrosiderita emprat per a les mesures amb el nou prototip. A la dreta, detall del cristall muntat en el portamostres del prototip.

Lluny d'abandonar-los, aprofitant la disponibilitat de cristalls d'aquesta composició, s'han realitzat també proves amb el nou prototip, cal destacar que malgrat que els monocristalls són relativament grans, la quantitat de ferro que contenen és força minsa. Les mesures s'han realitzat amb un monocristall de

4.4 mg de pes (fig. 5.39), la qual cosa representa poc menys de 0.75 mg de Fe concentrats en 2.4 mm². Per cm² hi ha uns 3.1 mg de Fe, lleugerament per sota la quantitat òptima per enregistrar espectres (vegeu la secció 3.2.5).

L'espectre registrat amb el nou prototip mostra un singlet (fig 5.40), que de fet però correspon a un doblet asimètric que permet identificar la cara més ben desenvolupada del cristall com a corresponent al pla (010) [18]. D'altra banda el valor de trencament quadrupolar (0.35(3)) és propi de Fe³⁺ tal i com correspon al compost estudiat.

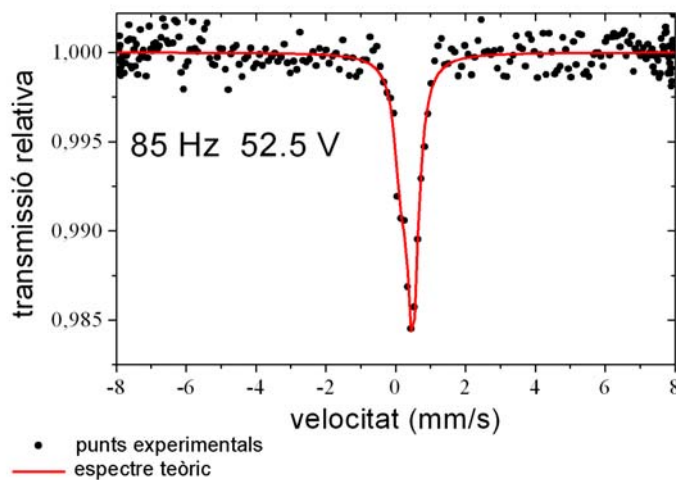


Fig. 5.40. Espectre Mössbauer de l'eritrosiderita enregistat amb el nou prototip, ajustat a un doblet asimètric.

5.4.4.-Mesures en monocristalls de magnetita

Per tal de provar el nou prototip van fer-se mesures en làmines tallades de 50 µm de gruix de monocristalls de magnetita proporcionats pel Dr. A.S. Kamzin del *AF Physico-Technical Institute* de l'Acadèmia Russa de Ciències a Sant Petersburg. Les mesures es feren amb l'objectiu de comprovar experimentalment amb l'ajut del prototip MicroMössbauer l'anisotropia magnetocristal·lina de la magnetita.

La magnetita (vegeu a l'annex A, l'apartat 2) presenta a temperatura ambient 4 eixos de fàcil imanació, <111>, i 3 eixos de difícil magnetització, <100>. S'han enregistat espectres per a dues làmines tallades en orientacions cristal·logràfiques diferents ($4\bar{3}\bar{3}$) i ($1\bar{7}\bar{6}$), aquestes orientacions es van determinar amb un difractòmetre de monocristall Enraf-Nonius CAD4 de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona. Malgrat la reduïda mida de les mostres (fig 5.41), fou possible enregistrar diversos espectres. En tots els

casos es van obtenir espectres molt similars en que els pics intermedis presenten major intensitat relativa que la corresponent a una mostra desmagnetitzada. Donada la geometria de l'experiment (la radiació γ és perpendicular a les làmines de magnetita) es dedueix que els moments magnètics es troben situats en gran mesura sobre el pla de la làmina. Amb tota probabilitat la forma laminar dels cristalls tallats indueix aquesta configuració, l'anisotropia de forma deu dominar sobre les altres fonts d'anisotropia (vegeu novament a l'annex A, l'apartat 2).

Malgrat la configuració espontània dels moments, s'han mesurat també espectres sota camp magnètic aplicat en diverses orientacions amb la idea de poder detectar diferències en la facilitat d'imantació dins del propi pla de la mostra. Per a la mostra tallada segons el pla $(4\bar{3}\bar{3})$ s'han enregistrat espectres sense camp, i amb camp aplicats segons dues direccions diferents (totes dues contingudes en el pla). La figura 5.41 mostra els espectres amb els paràmetres hiperfins obtinguts a partir de l'ajust de les dades experimentals.

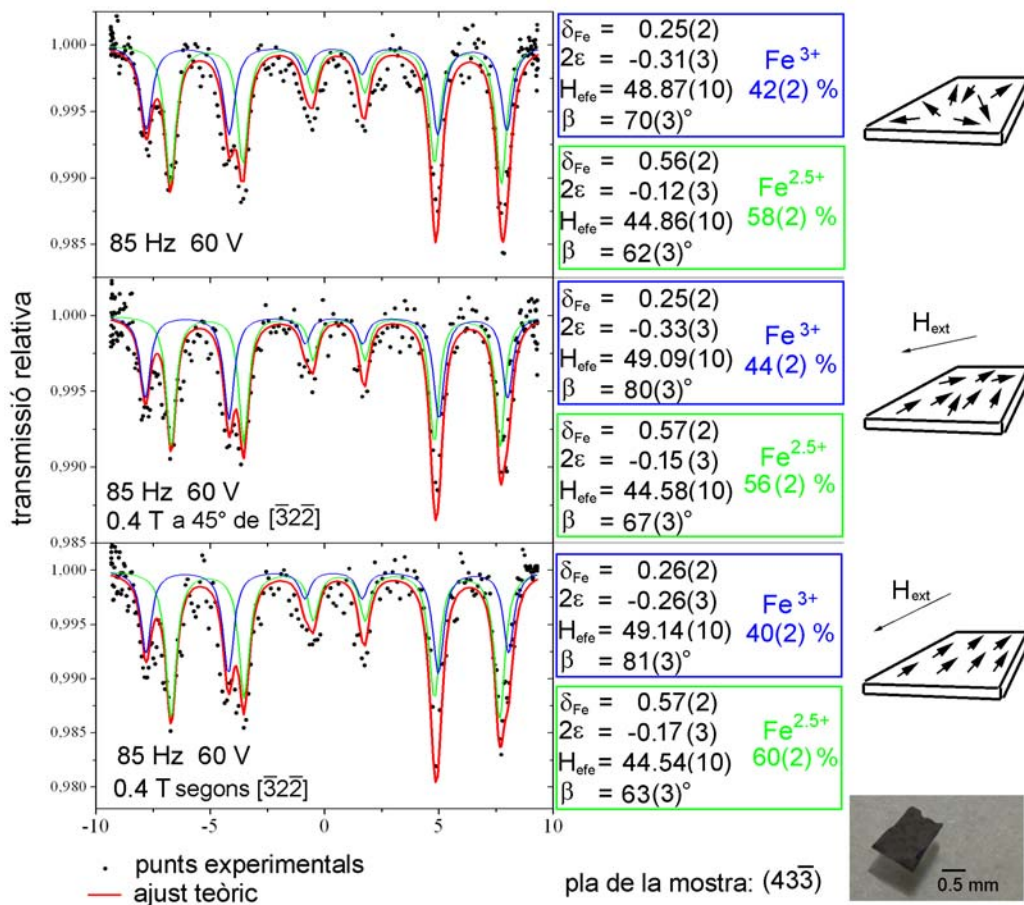


Fig. 5.41. Els valors de camp efectiu aplicant camp magnètic en diverses orientacions mostren valors lleugerament diferents explicables a partir de l'anisotropia magnetocristalina de la magnetita. Fins i tot en l'espectre sense camp s'evidencia que els moments magnètics es troben majoritàriament sobre el pla de la mostra. A la dreta s'ha representat esquemàticament la configuració dels moments magnètics de l'entorn de $Fe^{2.5+}$

A partir dels espectres s'observa que l'aplicació del camp magnètic té conseqüències en la configuració dels moments magnètics, els valors de β són més propers a 90° indicant que els moments es troben encara més subparal·lels al pla de la mostra. A part d'això els valors de camp efectiu indicarien que els moments magnètics es troben no només sobre el pla si no que tendeixen a alinear-se amb la direcció del camp magnètic. Hi ha poques diferències entre l'espectre sota camp aplicat en la direcció $[\bar{3}2\bar{3}]$ i a 45° d'aquesta direcció (sempre en el pla de mostra). És interessant d'observar els valors de camp efectiu, es detecta un major allunyament dels camps efectius respecte dels camps mesurats sense camp aplicat per a l'espectre enregistrat amb el camp extern aplicat segons la direcció $[\bar{3}2\bar{3}]$ (vegeu la taula 5.10):

Taula 5.10. Valors de camp efectiu mesurats per a la làmina de magnetita tallada segons el pla $(4\bar{3}\bar{3})$

	Fe ^{2.5+}	Fe ³⁺
$H_{\text{ext}}=0$	44.86(10)	48.87(10)
$H_{\text{ext}}=0.4\text{T}$ a 45° de $[\bar{3}2\bar{3}]$	44.58(10)	49.09(10)
$H_{\text{ext}}=0.4\text{T}$ segons $[\bar{3}2\bar{3}]$	44.54(10)	49.14(10)

Malgrat que les diferències són molt subtils i que de fet estan compreses dintre dels errors associats a la mesura del camp, s'observa una major magnetització quan el camp s'aplica en la direcció $[\bar{3}2\bar{3}]$. Representant per projecció estereogràfica l'anisotropia magnetocristal·lina de la magnetita i les direccions en les quals s'ha aplicat camp s'observa (vegeu la fig. 5.42), de forma consistent amb els resultats, que la direcció $[\bar{3}2\bar{3}]$ és de major facilitat de magnetització que no pas a 45° .

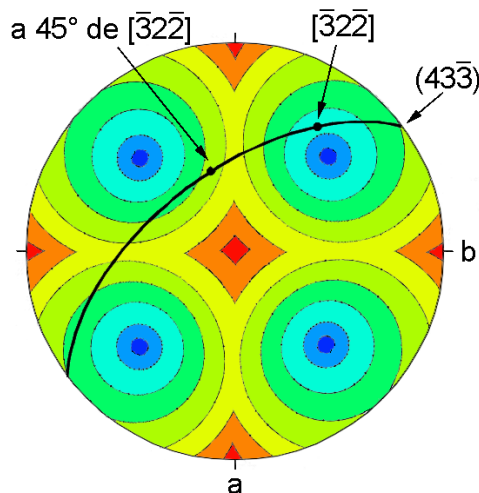


Fig. 5.42. Projecció estereogràfica del pla de la mostra i les dues orientacions en que s'ha aplicat el camp. Els contorns representen l'anisotropia magnetocristal·lina, el blau les direccions de fàcil imantació $\langle 111 \rangle$ i en vermell les de difícil magnetització $\langle 100 \rangle$

Cal remarcar que les diferències són realment molt lleus i que la consecució de les mesures en si ja suposa un mèrit important del nou prototip. Un estudi rigorós podria fer-se amb làmines de major superfície i aplicant un camp més gran i en un nombre major de direccions.

5.4.- Publicació relacionada amb el tema

El treball desenvolupat a partir de la idea inicial de millorar el disseny actual de l'espectròmetre Mössbauer ha tot just començat. Els resultats d'aquest treball encara no s'han donat a conèixer a la comunitat científica internacional amb el grau de progrés que es reflecteix en aquesta tesi. Això no obstant, els primers resultats, anteriors a la caracterització exhaustiva del moviment del transductor piezoelèctric, van publicar-se aprofitant la celebració de la Conferència Internacional sobre l'Aplicació de l'Efecte Mössbauer que tingué lloc a Oxford, el setembre del 2001.

Així doncs, a continuació s'adjunta l'única publicació apareguda en relació al nou prototipus:

Miniaturisation of a Mössbauer spectrometer using a piezotransducer and a solid state detector

Hyperfine Interactions 141/142: 125-129 (2002)

Ll. Casas, E. Molins i A. Roig

La preparació d'un nou article actualitzant l'estat del desenvolupament, queda pendent i forma part de la continuació del treball més enllà de la present tesi.



Miniaturization of a Mössbauer Spectrometer Using a Piezotransducer and a Solid State Detector

LL. CASAS*, E. MOLINS and A. ROIG

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Barcelona, Spain; e-mail: lluis@icmab.es

Abstract. The core of a conventional Mössbauer spectrometer consists of an electromagnetic driver to move the radioactive source, and a proportional gas counter, both components must be at ambient conditions. At present, special cryostat designs must be used for that purpose, increasing the cost and volume of the Mössbauer system. We have improved the conventional design by introducing a multilayer piezoelectric driver and a Si solid-state detector in place of the conventional elements. The piezoelectric driver can work at high frequencies (0.1–2 kHz) and the new set up can be assembled in a very compact way (a cylinder of approximate 15 cm length and 2 cm diameter). This new design broadens the capabilities of Mössbauer spectroscopy by allowing the spectrometer to be inserted into a conventional low-temperature and high-magnetic field cryostat. We have already built two prototypes that work in different frequency ranges.

1. Introduction

Mössbauer spectrometry is an ideal technique for structural and magnetic characterisation of a large variety of materials. Since the discovery of the Mössbauer effect [1] and its development as spectrometric technique [2], the majority of components have remained basically unchanged. The main changes were improvement of electronic control of the transducer (error minimisation) and computerisation of data collection. The two main components of the spectrometer are an electromagnetic driver [3] that works essentially as a loudspeaker and a proportional gas counter. Despite the simplicity and low cost of the conventional design, an important drawback is the difficulty of working on samples under special conditions (low or high temperatures and external magnetic fields) because the driver and the detector must be at ambient conditions. At present, special cryostat designs [4] are used for that purpose, increasing the cost and volume of the Mössbauer system.

Recently, a miniaturized Mössbauer spectrometer was developed by using solid-state detector technology and reducing the size of the electromagnetic driver as much as possible [5]. This approach was used for *in situ* measurements in backscattering geometry giving portability to the instrument. The introduction of piezoelectric technology in Mössbauer system design allows a larger miniaturisation of

* Corresponding author.

the equipment and the possibility of setting the whole spectrometer inside low-temperature/high magnetic field conventional equipment, which obviates the use of special and expensive cryostats. Moreover, the radiation source efficiency is optimized by distance reduction between driver, sample and detector.

2. The miniaturized Mössbauer spectrometer

The new Mössbauer design (MicroMössbauer) operates in transmission geometry and consists of a ^{57}Co gamma-ray source mounted on a piezoelectric transducer, the absorber and a solid-state detector. The driver is a multilayer ceramic (PZT) actuator, an electronic module supplies the power and the motion function. The solid state detector is a Si semiconductor sensitive to low X-ray energy (tens of keV). The signal detected is directed to an amplifier system and counts are stored in a multichannel analyser. No selection window is required because of the high-energy resolution given by the pre-amplifier gain. A system formed by a pulse generator and a function generator provides the control of both multichannel analyser and piezotransducer motion (through its own control module).

2.1. DRIVING SYSTEM

In a piezoelectrical material polarisation occurs as a result of applying external forces. Reversibly, if a piezoelectrical material is connected to an electric circuit, and subjected to a voltage (V), forces (F) are generated on the material. These forces promote the expansion or contraction of the material if there are not volume constraints. This last effect is called inverse piezoelectrical effect: $F = (V \cdot C)/d$ which depends on the capacitance (C) and the piezoelectrical modulus (d) and it is used in piezoelectrical transducers.

Piezoelectrical transducers (also called piezostacks) consists of a large number of piled ceramic discs with two electrodes arranged parallel to the ceramic pile. The small thickness of the ceramic disc increases the total capacitance of the piezostack and therefore larger length changes can be achieved at low voltages (0–110 V).

The use of piezoelectrical transducers instead of conventional electromagnetic devices has great advantages: (i) they are smaller (typically cylinders of \varnothing 1 cm and few cm in length); (ii) they can work at high frequencies, which means that smaller motions are required. Moreover, piezostacks can work at low temperature (at the cost of a decrease in the effect) and under external magnetic field (no magnetic materials are used in the piezostack construction).

2.2. DETECTOR SYSTEM

Conventional Mössbauer detectors are proportional gas counters. Better resolution can be obtained by using solid state detectors. In our Mössbauer design we use a Si-PIN photodiode with 7 mm^2 active area and a thickness of $300 \mu\text{m}$ from

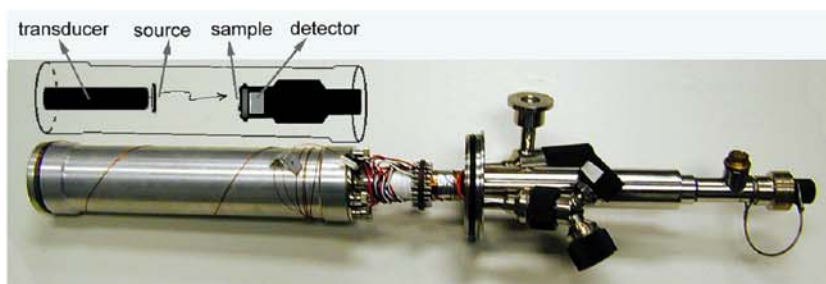


Figure 1. The prototype of the MicroMössbauer implemented in a flux cryostat.

Amptek Inc. The detector transforms the incoming γ radiation into electric current by Compton scattering; a 100 volt voltage is applied across the silicon plate to promote this process. To avoid current leakage, the detector is cooled using a Peltier element. Detected electrical pulses are directed to a charge sensitive preamplifier through a FET transistor. The Full-Width at Half-Maximum for the 14.4 keV peak is lower than 300 eV indicating high resolution. At low input count rates ($<3,000$ cps) the efficiency is close to 100%, but it decreases for higher count rates. For example, at an input count rate of 30,000 cps the detector reaches its maximum output count rate ($\sim 10,000$ cps). As for piezoelectric transducers, the advantage of a solid-state detector is its small size, its solid nature allows low-temperature operation and external magnetic should not influence the detector operation.

2.3. IMPLEMENTATION INSIDE A CRYOSTAT

The small size of the main components and its operational stability under extreme conditions (low temperature and high external magnetic field) allow inserting the whole spectrometer inside a conventional cryostat, obviating the use of special cryostats designs.

We mounted the detector behind the sample holder, where it is firmly attached to the upper part of a small flux cryostat (Figure 1). A lead shielded cylindrical box is screwed to this upper part and inside, at the bottom, a piezotransducer moves the radiation source in front of the sample. All electronic components, transducer, detector, heater and temperature sensor are connected to their power supplies, amplifiers and control modules through a pair of 10-pin connectors.

3. Laboratory tests on a prototype

Some Mössbauer spectra have been recorded at room temperature using a Mössbauer source with an activity lower than 1 mCi. Several absorbers were used at different velocity ranges and frequencies (Figure 2).

Only in a certain range of frequencies (1–180 Hz, 400–500 Hz and 600–700 Hz) were spectra without significant deformation, at other frequencies spectra appear

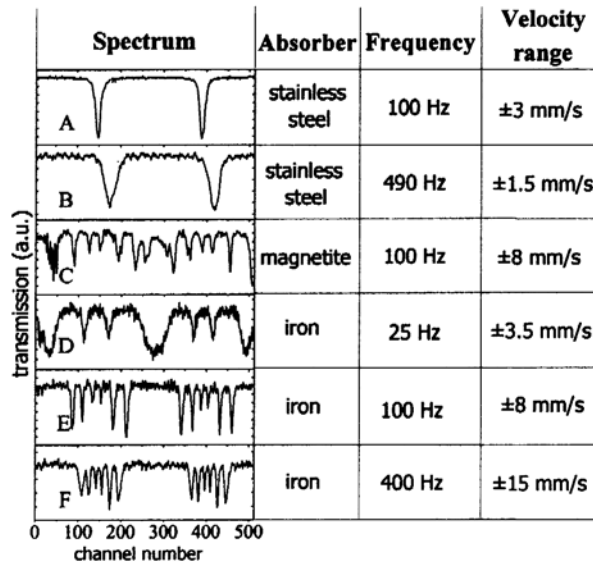


Figure 2. Mössbauer spectra recorded with the prototype.

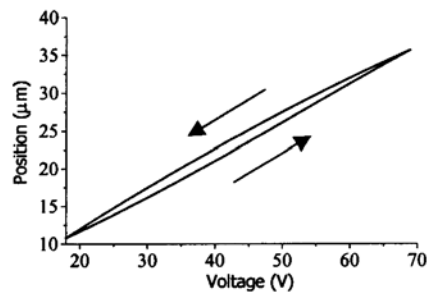


Figure 3. Hysteresis curve obtained from a set of Mössbauer spectra recorded at the same conditions.

completely deformed. This may be related to the resonant phenomena on the transducer.

The driving function used has always been sinusoidal because the applied voltage is directly proportional to the piezoelement position (and not to the velocity as in conventional transducers). As in ferroelectric materials, piezostacks exhibits some hysteresis (Figure 3) in their motion (which disappears at low temperature). Therefore, measured Mössbauer spectra exhibit some deformation due to the sinusoidal motion and the hysteresis behaviour.

4. Conclusions and future work

Mössbauer spectra have been measured using a piezotransducer and a solid state detector. The basic operation conditions have been established. Future tests will be carried out using the same set up adapted to low temperature measurements and

under external magnetic field. Both new components (piezoelectric transducer and solid state detector) can work in extreme conditions. Moreover, efficiency of solid state detectors improves at low temperature. However, the piezoelectric effect decreases (but does not disappear) and hysteresis is expected to decrease drastically. Low temperature measurements should exhibit less.

Several ways have been investigated to control the exact velocity of the transducer in circumstances that cause nonlinear piezoelectric response. The two main possibilities are a laser beam on the transducer (using the Doppler effect) and a capacitive sensor.

Acknowledgements

This research has been partially funded by the Spanish Science and Technology Ministry (Project MAT 2000-2016). L.I. C. acknowledges the financial support of the DGR of the Generalitat de Catalunya (1998-00055).

References

1. Mössbauer, R. L., *Z. Physik* **151** (1958), 124.
2. Vakhonin, M. E., Irkaev, S. M., Kupriyanov, V. V. and Semenkin, V. A., GB 2205395A UK patent application, 1988 and references herein.
3. Kankeleit, E., *Rev. Sci. Instr.* **35** (1964), 194.
4. Cohen, R. L. and Werheim, G. K., *Methods of Experimental Physics* **11** (1974), 307.
5. Klingelhöfer, G., In: M. Miglierini and D. Petridis (eds), *Mössbauer Spectroscopy in Material Science*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, p. 413.

Bibliografia del capítol 5

- [1] Diversos autors a *Piezoline* (dins el Catàleg de productes de PiezoSystem Jena GmbH), 24pp (2001)
- [2] J.A. Nelder, R. Mead: *Comput. J.* 7, 308 (1965)
- [3] R.A. Brand: *Nucl. Instrum. Meth. B* 28, 398 (1987)
- [4] J. Teillet, F. Varret: programari Mosfit, Université du Maine (LeMans), darrera modificació 1995, (inèdit)
- [5] R.E. Vandenberghe, C.A. Barrero, G.M. da Costa, E. Van San, E. De Grave: *Hyperfine Interact.* 126, 247 (2000)
- [6] E. Murad, J.H. Johnston a *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2, G. J. Long, ed., Plenum Press, New York, Capítol 12, 512-517 (1987)
- [7] A. Hartridge, A.K. Bhattacharya, M. Sengupta, C.K. Majumdar, D. Das, S.N. Chintalapudi: *J. Magn. Magn. Mater.* 176 L89 (1997)
- [8] G.J. Long a *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. J. Long, ed., Plenum Press, New York, Capítol 7, 175-189 (1984)
- [9] Ll.Casas, A. Roig, E. Molins, J.M. Grenèche, J. Asenjo, J. Tejada: *Appl. Phys. A - Mater.*, 74, 591 (2002)
- [10] J.M. Cadogan: *J. Phys. D Appl. Phys.* 29 2246 (1996)
- [11] H. Onodera, H. Yamauchi, M. Yamada, H. Yamamoto, M. Sagawa, S. Hirose: *J. Magn. Magn. Mater.* 68, 15 (1987)
- [12] M. Gich, Ll. Casas, A. Roig, E. Molins, J. Sort, S. Suriñach, M.D. Baró, J.S. Muñoz, L. Morellon, M.R. Ibarra, J. Nogués, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 82, 21 (publicació prevista pel maig de 2003)
- [13] Z. Hába: programari Intf, Karlova Universita (Praga), 1993, (inèdit)
- [14] G. Khelifati, J.M. Le Breton, L. Aymard, J. Teillet: *J. Magn. Magn. Mater.* 218, 42 (2000)
- [15] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Hutter: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 23, n.1, 77 (1984)

- [16] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi: *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, 24, 4645 (1997)
- [17] A.L. Barra, P. Debrunner, D. Gatteschi, Ch.E. Schulz, R. Sessoli: *Europhys. Lett.*, 35 (2), 133 (1996)
- [18] H.D. Karki, I. Hall, *J. Phys-Condens. Mat.*, 35 (2), 133 (1996)

6

Conclusions

6.-Conclusions	169
6.1.-Síntesi i caracterització d'aerogels	170
6.2.-Desenvolupament del MicroMössbauer.....	173
6.2.1.-Sobre el prototipus actual.....	174
6.2.2.-Sobre les millores possibles en el disseny actual	175
6.2.3.-Perspectives de futur	177

6.1.- Síntesi i caracterització d'aerogels

El segon capítol d'aquesta tesi ha tractat la síntesi i caracterització d'aerogels nanocomposats amb partícules d'òxid de ferro. Per la seva singularitat aquest segon capítol constitueix una part independent sobre el conjunt de la tesi, de manera que se'n deriven conclusions pròpies.

Al llarg del citat capítol s'ha procurat donar una idea general de les possibilitats que ofereix la producció d'aerogels nanocomposats fonamentalment mitjançant la cosíntesi de l'aerogel i de les nanopartícules d'òxid de ferro. A l'apartat 2.5.1 ja s'han comentat a bastament els resultats de les diverses síntesis assajades que es podrien resumir en l'establiment de vies de producció efectiva de nanopartícules de ferrihidrita, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; hematites, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; maghemita o magnetita $[(\text{Fe}^{3+})^{\text{iv}}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})^{\text{vi}}\text{O}_4] \leftrightarrow [\text{Fe}_{3-x}\square_x\text{O}_4]$ i òxids de ferro amorfs en matriu d'aerogel. Amb tota probabilitat les síntesis descrites no són les úniques que permeten la producció de les fases esmentades. Tampoc les fases esmentades són les úniques fases d'òxids de ferro que poden tenir interès (pensem per exemple en l'àmplia gamma composicional de les ferrites cúbiques i hexagonals). El treball realitzat no ha pretès ser exhaustiu, més aviat ha consistit en l'adaptació a la síntesi d'aerogels nanocomposats de síntesis ja descrites per a la formació de gels i aerogels de sílice així com xerogels nanocomposats. Es pot concloure que aquesta adaptació és en general possible, per bé que els dos processos de polimerització (dels alcòxids de sílice i dels òxids de ferro) s'influencien mútuament i per tant és sempre necessària una tasca de caracterització per a valorar els resultats de cada síntesi i així poder optimitzar-la.

L'elecció de les tècniques emprades per a la caracterització responen en bona part a la lectura de publicacions relacionades amb la síntesi d'aerogels de sílice, caracterització de nanopartícules d'òxid de ferro i en menor mesura articles sobre la síntesi de xerogels i aerogels nanocomposats. També però, responen a la disponibilitat dels equips per a realitzar les mesures i a les expectatives dipositades en la tècnica pel que fa a la potencial aportació al coneixement de la mostra. L'ús de les diverses tècniques ha tingut una triple contribució a l'evolució del treball. D'una banda, i com ja s'ha dit, aporta la informació necessària per a la caracterització concreta de les mostres sintetitzades. A més, permet valorar la pròpia idoneïtat de les tècniques per a la caracterització dels productes, possibilitant l'establiment d'un protocol de caracterització comú a totes les mostres de trets similars. Finalment, i a un nivell ja més personal, m'ha permès aprofundir de forma variable (segons el protagonisme que hi he tingut) en el coneixement de diversos equips

experimentals i en els fonaments teòrics de les corresponents tècniques permetent així la interpretació dels resultats.

Fruit de les tasques de caracterització s'extreuen doncs conclusions no només sobre les mostres si no també sobre la idoneïtat o no de cada tècnica. La taula 6.1. mostra aquesta idoneïtat les dades específiques que aporta cada tècnica per a la caracterització d'aerogels nanocomposats.

Taula 6.1. Cada tècnica permet l'accés a determinades característiques de la matriu o de les nanopartícules

Tècnica	Matriu	Partícules	Dades específiques
BET	✓	✗	·Superfície específica ·Porositat ·Diàmetre mig de porus (validesa controvertida)
IR	✓	✓	·Grups d'enllaços presents
XRD	✗	✓	·Identificació de la fase cristal·lina (només a partir de cristal·linitats moderades) ·Mida dels cristalls
SAXS	✓	✗	·Nanoestructura
SEM	✓	✗	·Microestructura (dificultat en la obtenció de bones imatges)
TEM	✗	✓	·Morfologia de les partícules ·Distribució de mida de partícula ·Identificació de la fase cristal·lina (només a partir de cristal·linitats moderades)
SQUID	✗	✓	·Comportament magnètic ·Cicle de magnetització ·Distribució de mida de partícula (per materials superparamagnètics, útil per comparació entre diverses mostres)
VSM	✗	✓	·Comportament magnètic ·Cicle de magnetització
MS	✗	✓	·Estat d'oxidació del Fe (per mostres no magnètiques) ·Comportament magnètic ·Distribució de mida de partícula (per materials superparamagnètics, útil per comparació entre diverses mostres) ·Identificació de la fase portadora del Fe (amb certes ambigüitats entre fases similars)

✓ : idoneïtat

✓ : idoneïtat moderada

✗ : no idoneïtat

Les tècniques que han manifestat una major utilitat per a la caracterització de la matriu d'aerogel són la tècnica BET i SAXS. Aquesta darrera incorporada a l'últim moment i tot just encara en fase preliminar, probablement no ha estat explotada en totes les seves possibilitats. Pel que fa a les nanopartícules, les que han aportat major quantitat d'informació són la microscòpia TEM, la

magnetometria SQUID i l'espectroscòpia Mössbauer. Cal destacar que la mida de partícula és un dels paràmetres als quals es té major accés, tant de forma quantitativa a través de TEM i difracció de raigs X (de fet aquesta darrera proporciona la mida de cristall), com d'una forma més qualitativa mitjançant la magnetometria SQUID i l'espectroscòpia Mössbauer. La identificació unívoca de la fase de les nanopartícules és només possible mitjançant la difracció de raigs X i d'electrons. Això no obstant, ambdues tècniques només permeten la identificació per partícules de bona o moderada cristal·linitat. Si la cristal·linitat és molt baixa l'espectroscòpia Mössbauer és la més eficaç, especialment combinant mesures a baixa temperatura amb i sense camp magnètic. En aquest sentit, una de les reiterades dificultats trobades ha estat la distinció entre les fases isomorfes maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i magnetita (Fe_3O_4).

Segurament fóra possible afegir altres tècniques de caracterització a la llista de les emprades, per exemple tècniques magnetoòptiques. Com ja és un tòpic, es continuarà avançant més enllà de la tesi. Dins del nostre grup, la recerca en aquest camp no s'atura. A banda de la cosíntesi de les nanopartícules i el gel hi ha altres mètodes de síntesi d'aerogels compostats amb compostos de ferro. La introducció de partícules pre-sintetitzades dins d'un gel en formació (presíntesi), així com la introducció d'una solució rica en complexos de ferro en un gel ja format (postsíntesi) han estat tractats només breument (vegeu l'apartat 2.5.2) en aquesta tesi, però s'hi està treballant activament. La caracterització d'aquestes mostres fetes per presíntesi o postsíntesi pot seguir el mateix protocol establert per les mostres produïdes per cosíntesi. Caldria tenir en compte les particularitats pròpies d'aquestes mostres. Per exemple la caracterització dels compostos formats per presíntesi no es focalitza en la identificació de la fase de ferro si no en determinar si el procés de formació de l'aerogel ha alterat o no les partícules inicials. D'altra en la caracterització de compostos formats per postsíntesi pren major importància la determinació de la quantitat de ferro que ha entrat en la matriu d'aerogel, essent especialment indicades les anàlisis elementals.

6.2.- Desenvolupament del MicroMössbauer

Bona part d'aquesta tesi ha estat dedicada a l'espectroscòpica Mössbauer en correspondència a la meua dedicació a aquesta tècnica, primer a nivell d'usuari i més endavant iniciant-me en la instrumentació per a desenvolupar el MicroMössbauer. Des de les paraules inicials del professor Molins referint-se a la viabilitat del projecte en el moment de plantejar-me'l 'no hi veig cap impediment insalvable', fins a l'estat actual del desenvolupament ha calgut superar molts impediments salvables. Molts d'aquests impediments no consten a la tesi i passaran inadvertits al lector, malgrat haver-hi compartit llargs moments. Gairebé em sembla un acte de justícia esmentar els dos més destacats, que no pas casualment estan relacionats amb el detector d'estat sòlid: d'una banda l'adequació inicial del sistema de detecció basat en el detector d'estat sòlid al sistema d'anàlisi multicanal de l'equip Mössbauer convencional i més endavant la separació del capçal de detecció del preamplificador. A part dels problemes tècnics també hi ha hagut els inevitables accidents que s'esdevenen al manipular elements delicats: el detector va espatllar-se dos cops (primer per sobreescalfament i més endavant per ruptura de la finestra de beril·li), un transductor també va haver de ser reemplaçat a causa d'un curt-circuit, finalment el generador de funcions també va haver de ser reparat per sobreescalfament i tot plegat sense parlar de la dificultat per acomplir la normativa en matèria d'instal·lacions radioactives quan no es treballa amb equips estàndards. Aquesta llista feta a mode d'epíleg pretén donar idea al lector de la dificultat de l'avenç en el treball, que ha suposat una important despesa tant econòmica com temporal.

A l'apartat 4.1 es comentaven els desavantatges de l'espectròmetre Mössbauer convencional i gairebé com a declaració d'intencions s'anunciava la potencialitat del nou disseny per a realitzar mesures a ultrabaixa temperatura i per a realitzar mesures sota camp magnètic d'una manera més còmode i menys costosa. La posada a punt de l'espectròmetre per assolir aquests objectius és segurament feina que demana la dedicació de tot un equip multidisciplinar. Malgrat tot, de la idea inicial ja s'ha passat als fets i ja tenim un espectròmetre basat en un transductor piezoelectric i un detector d'estat sòlid operatiu, amb certes limitacions, fins a 130K. Les conclusions que es deriven d'aquest treball s'organitzen en tres apartats, d'una banda les conclusions sobre el que s'ha fet. A continuació les conclusions sobre el que es faria si es tornés a començar i finalment sobre com caldria continuar per anar més enllà en l'objectiu final ideal (ultrabaixa temperatura i camp magnètic).

La part d'aquesta tesi dedicada a l'espectroscòpia Mössbauer i especialment els dos darrers subapartats d'aquesta secció de conclusions poden servir de

pauta per a futurs avenços en el desenvolupament de prototips basats en el nou disseny proposat.

6.2.1. Sobre el prototipus actual

Un dels primers entrebancs que van aparèixer en el desenvolupament del MicroMössbauer és la histèresi que característicament presenten els transductors piezoelèctrics. Ja abans de fer les primeres proves sabíem de l'existència del problema, però el fet de poder obtenir espectres (ni que tinguessin un distorsió a causa de l'histèresi) ja fou en el seu moment considerat tot un èxit. Més endavant el problema fou considerat secundari ja que el detector presentà una major problemàtica i confiàvem en la reducció del problema en les mesures a baixa temperatura. Finalment, la dificultat en realitzar mesures a baixa temperatura va fer que s'abordés el problema de la histèresi a temperatura ambient. D'aquesta tasca, la conclusió final apareguda sense haver-la plantejat com a objectiu, és que l'espectroscòpia Mössbauer és una bona eina per a la caracterització del comportament dels transductors piezoelèctrics. Normalment, per a la seva caracterització s'empren tècniques interferomètriques.

L'espectroscòpia Mössbauer ha permès analitzar el comportament del transductor (histèresi, amplitud de moviment, velocitat assolida) en un elevat rang de condicions de treball (freqüència, voltatge). Deixant de banda la histèresi, un simple model d'oscil·lador forçat és suficient per explicar el desfasament entre el voltatge aplicat i el moviment del transductor i la dependència amb la freqüència de les relacions entre velocitat (i desplaçament) amb la força aplicada. Els valors de constant d'esmoreïment obtinguts revelen que el transductor piezoelèctric es troba sobreesmoreït. Aquest fet és d'importància cabdal per a determinar les possibilitats de treball a alta freqüència i caldria verificar-lo augmentant el rang de freqüències investigat.

A part de la caracterització a temperatura ambient, també s'ha verificat la disminució de l'efecte piezoelèctric amb la temperatura. Ha quedat però pendent la verificació rigorosa de la disminució paral·lela de la histèresi condicionada pel control acurat de la temperatura.

Un cop feta la caracterització del transductor piezoelèctric i establertes les millors condicions de funcionament, s'han realitzat diversos experiments de resultat més o menys ja conegut d'entrada per a comprovar la operabilitat del nou prototipus. Se'n conclou que corregida la histèresi, els espectres obtinguts són, amb certes limitacions, vàlids per a la interpretació de les

característiques de la mostra. El tractament d'aquests espectres es pot realitzar amb el programari que habitualment s'empra per als espectres obtinguts a partir d'un espectròmetre convencional.

Els espectres del nou prototipus presenten amplades de línia majors. Sobre aquest punt ja s'ha dit que està lligat a l'ús de transductors piezoelèctrics i se n'han discutit les possibles causes (vegeu la secció 5.1.1.2). En principi aquest fet li resta operabilitat al nou disseny tot i que es poden imaginar solucions o proves per a determinar-ne l'origen exacte (vegeu la secció 6.2.2). Malgrat tot, dels experiments realitzats han comportat la comprovació de que el nou prototipus permet obtenir espectres Mössbauer amb quantitats de mostra molt petita, gairebé un ordre de magnitud menys que el que s'acostuma a considerar quantitat de Fe mínima per a realitzar un espectre Mössbauer. Les diverses mesures presentades als apartats 5.3 i 5.4 representen diversos exemples de les possibilitats del nou prototipus.

S'han presentat mesures en monocristalls, aquest tipus d'espectres requereixen grans cristalls que es tallen en diverses orientacions en forma de làmines primes amb una superfície apta per a mesurar (en general no inferior a 0.5 cm²). Com s'ha comprovat, amb el nou prototipus els monocristalls poden ser de dimensions més reduïdes, essent aquest fet especialment interessant ja que no sempre és senzill fer créixer cristalls de grans dimensions. Finalment, s'ha vist com les reduïdes mides de l'espectròmetre permeten l'aplicació de camps útils per a la identificació de comportaments magnètics diversos amb l'ajut de petits imants permanents.

6.2.2. Sobre les millores possibles en el disseny actual

En el desenvolupament d'un prototipus a partir d'una idea original com és el cas del MicroMössbauer presentat aquí, malgrat realitzar-se certament una tasca prèvia de planificació, moltes vegades sorgeixen problemes imprevistos que podrien haver-se solucionat amb un canvi de disseny. Malauradament no sempre és possible tornar enrere, ja que en el món de la investigació (i al món en general) sempre hi ha restriccions de temps i diners.

Ara bé, de l'anàlisi dels resultats obtinguts sempre se'n poden extreure conclusions sobre què caldria haver fet de manera diferent. Un dels problemes més importants que té el disseny actual és la facilitat amb que s'indueix soroll electrònic en el sistema de detecció. Aquesta problemàtica va sorgir en el moment en que es va decidir separar el capçal de detecció del preamplificador. Aquesta separació és necessària ja que les dimensions del preamplificador són

excessives per un disseny que pretén poder introduir tot l'espectròmetre en un criostat. D'altra banda, el preamplificador és sensible als camps magnètics de manera que cal allunyar-lo de la mostra, no només a causa del camp generat amb els imants permanents emprats aquí, si no per a possibles dissenys futurs que permetin la introducció del prototipus en fonts molt més intenses de camp magnètic.

Després de tractar amb paciència el problema, es va aconseguir separar el preamplificador sense alterar el seu comportament. La clau de l'èxit fou apantallar acuradament tots els cables que van del detector de Si al preamplificador, essent especialment importants el drenador del FET i l'alt voltatge aplicat al detector (vegeu l'apartat 4.4.2.2.). Malgrat tot, el sistema és força inestable de manera que sovint, quan es canvia la mostra el soroll reapareix i cal esmerçar un cert temps a recuperar el bon funcionament del detector. Moltes vegades el soroll electrònic mostra una freqüència sospitosament familiar: la de vibració del transductor. Aquest fet té el seu cantó positiu pel fet d'indicar inequívocament quina és la font de soroll, la banda negativa de la qüestió és que aquesta mena de soroll (sincronitzat amb la obertura i tancament dels canals de l'analitzador multicanal) pot pertorbar completament la mesura Mössbauer.

Si es tornés a realitzar el prototipus fóra probablement de gran ajut separar l'entrada dels dos cables que porten el senyal d'alt voltatge necessari per a fer moure el transductor de l'entrada dels connectors del capçal de detecció. Donat que el transductor es troba a la part inferior del criostat de flux la connexió es podria fer per la part inferior en comptes d'emprar la mateixa entrada que els connectors del detector (vegeu la fig 4.15 a l'apartat 4.5). Únicament caldria emprar un sistema de connexió que no alterés l'hermeticitat del transductor. Sistemes d'aquesta mena són prou coneguts al mercat de components electrònics.

D'altra banda fóra convenient utilitzar un sistema de connexió rígid que allotgés els 6 cables que van del preamplificador a l'entrada del criostat. Actualment els 6 cables van junts i apantallats però sense cap carcassa (vegeu la fig. 6.1) de manera que estan subjectes a moviment (especialment al canviar la mostra). A part de l'entrada de soroll, hi ha sovintejat el trencament d'alguna connexió. Caldria refer tota aquesta part, ja que inicialment es va preparar per 12 cables tot i que finalment només 6 són realment imprescindibles. Una nova connexió concebuda per 6 cables seria molt més neta i aprofitaria més bé l'espai disponible per efectuar les soldadures.

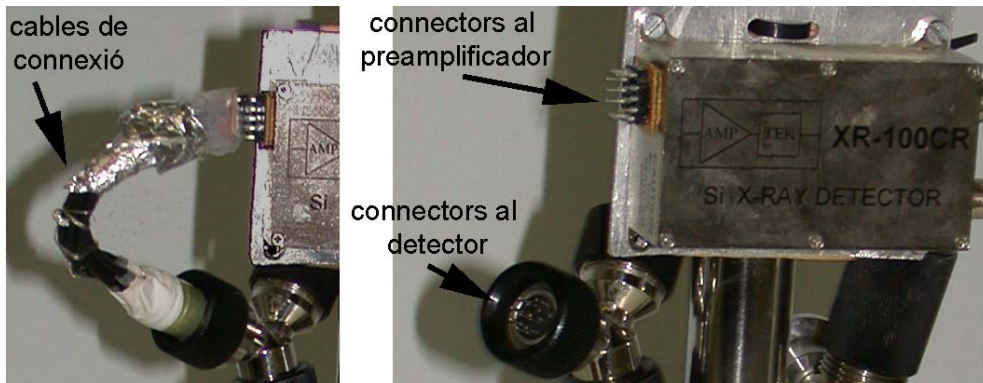


Fig. 6.1. Una de les conclusions que s'extreuen dels problemes de l'actual disseny és que caldria millorar la connexió entre el preamplificador i l'entrada al criostat.

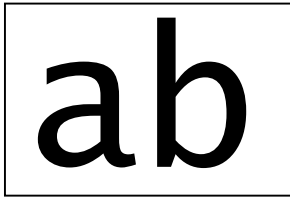
6.2.3. Sobre les perspectives de futur

La idea d'utilitzar un transductor piezoelèctric i un detector d'estat sòlid ha permès la reducció de les mides de l'espectròmetre Mössbauer. La reducció d'escala ha comportat també la reducció del volum de la mostra a mesurar essent aquest un dels objectius assolits. A més, la novetat dels dos components nous és que poden dissenyar-se per a treballar a molt baixa temperatura permetent introduir tot l'espectròmetre en un criostat. Paradoxalment, les mesures a baixa temperatura no han pogut anar més enllà de 130K a causa del detector d'estat sòlid, la qual cosa no pot considerar-se un èxit. En el desenvolupament del prototipus s'han emprat components disponibles comercialment amb alguna o cap modificació (vegeu l'annex C). Comercialment, no hi ha detectors d'estat sòlid de les característiques que calen per al MicroMössbauer que puguin treballar a molt baixa temperatura. Per aquesta raó no s'ha pogut anar més enllà.

De cara al futur, caldria contactar amb alguna empresa o grup d'investigació que fos capaç de desenvolupar el detector d'estat sòlid que necessita el prototipus per a poder ampliar el rang de temperatures de treball. El repte de futur fóra aconseguir mesures Mössbauer a ultrabaixa temperatura (de l'ordre del milikelvin). Pel que fa al transductor, es tenen referències sobre el seu bon funcionament a 4.2K, però per sota d'aquesta temperatura mai s'hi ha treballat. Un dels inconvenients que pot aparèixer és la progressiva disminució de l'efecte piezoelèctric al disminuir la temperatura. Potser, fóra convenient utilitzar transductors de titanat d'estronci en comptes dels habituals de PZT (vegeu l'apartat 4.3.1.).

Finalment, un horitzó més llunyà foren les mesures Mössbauer a ultrabaixa temperatura i sota camp magnètic extern intens. Suposant que s'haguessin

resolt tots els problemes per a treballar a ultrabaixa temperatura, l'aplicació d'un camp magnètic extern podria comportar-ne un de nou: la polarització de la font radioactiva. La polarització de la font es produeix com a conseqüència de la interacció Zeeman i donaria lloc a l'emissió de 6 longituds d'ona de radiació gamma lleugerament diferents, en definitiva els espectres mesurats foren la superposició de 6 espectres similars. En els espectròmetres Mössbauer convencionals dissenyats per a mesurar sota intensos camps magnètics en general la font està apantallada del camp magnètic al que es sotmet la mostra mitjançant una bobina que genera un camp secundari. A causa de la poca distància entre la mostra i la font radioactiva que hi ha en el MicroMössbauer el disseny basat en la contrabobina és inviable. Una possible solució fóra l'apantallament de la font aprofitant l'efecte Meissner dels superconductors. El transductor i la font podrien anar situats dins d'una càpsula d'un material superconductor d'elevat camp crític de manera que no hi deixés penetrar el camp magnètic. Assumint que es treballa a ultrabaixa temperatura, la temperatura de transició superconductora no fóra un problema. Aquest disseny queda lluny i no és res més que pura especulació. Això no obstant, la imaginació ben utilitzada és una de les eines que ofereix una millor relació qualitat/preu, així doncs és ben recomanable de servir-se'n.



annexos

Annexos..... 179

Annex A.-Descripció de Compostos	180
A1.-Hematites.....	180
A2.-Magnetita.....	183
A3.-Maghemita	184
A4.-Ferrihidrita.....	185
A5.-Goethita	186
A6.-NdFeB.....	187
A7.-Fe8	188
A8.-Eritrosiderita.....	189
Bibliografia de l'annex A	191
Annex B.-Codi del Programa Mininter	193
B1.-El programa Mininter	193
B2.-El codi del programa	195

Annex A. Descripció de compostos

Per a una major comprensió de les característiques dels compostos que protagonitzen les diverses seccions d'aquesta tesi, s'ha cregut oportú dedicar un annex a la descripció de la seva cristal·lografia i magnetisme. La taula A.1 recull totes les fases tractades i en dóna diversos detalls. D'aquesta manera, el lector és remès a aquest annex en cadascuna de les ocasions en que es tracten els diversos compostos.

Taula A.1. Característiques cristal·logràfiques i ordenament magnètic pròpis de les fases tractades

Compost	Fórmula	Sistema	Paràmetres de cel·la (Å)	densitat (g/cm ³)	Magnetisme
Hematites	α -Fe ₂ O ₃	trigonal	a = 5.03 b = 13.75	5.3	antiferromagnètic
Magnetita	FeFe ₂ O ₄	cúbic	a = 8.39	5.2	ferrimagnètic
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	tetragonal	a = 8.34 c = 25.01	4.9	ferrimagnètic
Ferrihidrita	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	hexagonal	a = 5.08 c = 9.4	4.0	speromagnètic
Goethita	α -FeOOH	ròmbic	a = 4.61 b = 9.96 c = 3.02	3.8	antiferromagnètic
NdFeB	Nd ₂ Fe ₁₄ B	tetragonal	a = 8.82 c = 12.23	7.4	ferromagnètic
Fe ₈	[(tacn) ₆ Fe ₈ O ₂ (OH) ₁₂] ⁸⁺	-	-	-	ferrimagnètic
Eritrosiderita	K ₂ FeCl ₅ ·H ₂ O	ròmbic	a = 9.71 b = 13.58 c = 7.02	2.3	antiferromagnètic

A.1. Hematites

L'hematites o oligist (α -Fe₂O₃) és l'òxid de ferro més estable en condicions normals. És isoestructural amb el corindó, pot descriure's com un apilament hexagonal compacte d'oxígens amb els cations de Fe³⁺ ocupant 2/3 dels intersticis octaèdrics [1].

Cada capa d'octàedres pot visualitzar-se com una capa d'anells de 6 octàedres d'oxigen (fig. A.1) tots ells amb Fe a l'interior, deixant al centre de cada anell un octàedre sense Fe. Les successives capes d'octàedres es troben desplaçades les unes respecte de les altres de manera que la posició de l'octàedre sense contingut intersticial no coincideix mai en dues capes consecutives. Si numerem les diverses capes, la coincidència en la posició dels octàedres amb la primera capa, només es troba en la que fóra la quarta.

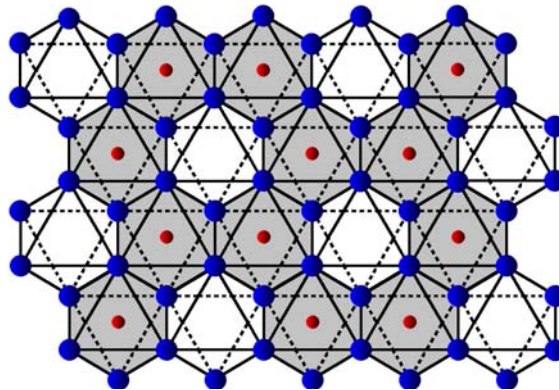


Fig. A.1. Vista d'una capa d'octàedres d'oxigen (en blau) segons la direcció [001] en l'estructura de l'hematites, remarqueu la ocupació dels octàedres per àtoms de ferro (en vermell).

Per la seva situació, les arestes dels octàedres es poden classificar en: 3 a la cara basal, 3 a la cara superior i 6 que uneixen la cara basal amb la superior (fig. A.2). La disposició dels octàedres amb Fe dins d'una capa fa que de les 6 arestes d'unió base-sostre, 3 es comparteixin amb octàedres veïns que també tenen Fe intersticial. Pel que fa als oxígens que formen les cares de base i sostre, el desplaçament relatiu de les capes anulars d'octàedres provoca que cada octàedre amb Fe intersticial tingui una cara (base o sostre) compartida amb un octàedre amb Fe intersticial d'una capa veïna, mentre que l'altre cara és compartida amb un octàedre buit. En realitat, els octàedres estan força distorsionats: i) les arestes compartides són força més curtes que les no compartides. ii) els cations de Fe^{3+} es troben desplaçats respecte del centre de l'octàedre, situant-se més propers a la cara compartida amb octàedres buits. Aquestes distorsions provoquen que la cel·la fonamental de l'hematites contingui un total de 6 capes d'oxigen d'apilament hexagonal en la direcció c, pel que fa als paràmetres a i b, la seva longitud és tal que a la cel·la hi caben 3 octàedres de cada capa d'oxígens (fig. A.3).

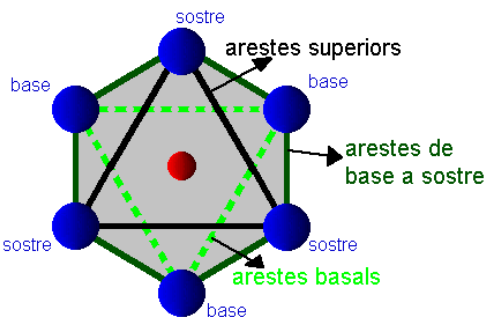


Fig. A.2. Classificació de les arestes d'un octàedre en l'hematites.

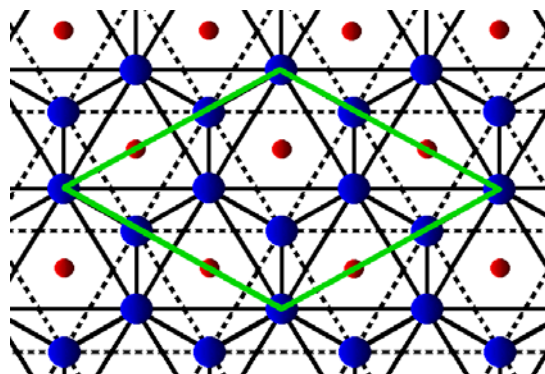


Fig. A.3. Representació de la cel·la hexagonal de l'hematites vista segons la direcció [001].

Magnèticament, l'hematites es comporta com un paramagnet per sobre de la seva temperatura de Curie ($T_C = 955$ K per hematites massiva). Per sota de T_C els moments magnètics dels cations de Fe^{3+} (que tenen electrons desaparellats) s'ordenen: els cations d'una mateixa capa d'octàedres s'acoplen ferromagnèticament, mentre que els de capes veïnes ho fan antiferromagnèticament (fig. A.4). Malgrat això, entre T_C i l'anomenada transició de Morin l'hematites ($T_M = 260$ K) es manifesta de fet com a feblement ferromagnètica a causa d'una lleugera desviació (*canting*) en l'alineament antiparal·lel [2], en aquest rang de temperatures els moments magnètics es troben orientats sobre el pla (001) (o (111) si considerem la cel·la romboèdrica en comptes de l'hexagonal). A la temperatura de Morin es produeix una reorientació dels moments magnètics, tot mantenint l'ordenament antiferromagnètic es situen formant uns 7° amb la direcció [001] i assolint la completa cancel·lació de moments. Així doncs per sota de T_M l'hematites es comporta com un antiferromagnet.

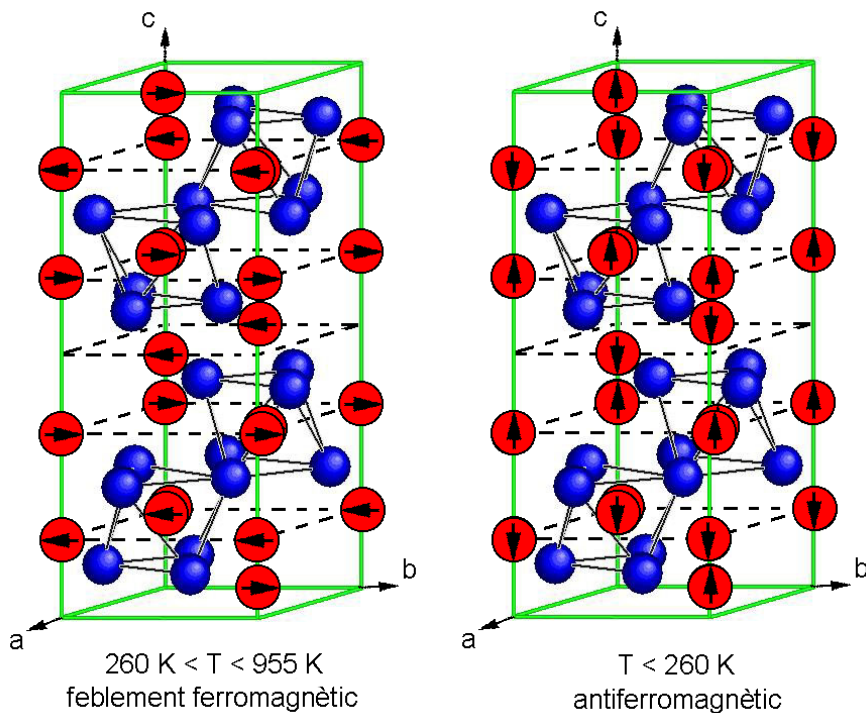


Fig. A.4. Representació de l'estructura de l'hematites ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), les fletxes representen la orientació dels moments magnètics dels àtoms de Fe. Per sobre (a l'esquerra) de la transició de Morin els moments es troben sobre el pla (001), mentre que per sota (a la dreta) segueixen la direcció [001].

La reducció de la mida de partícula, així com els defectes cristal·lins poden rebaixar la temperatura de la transició de Morin. Per sota de 20 nm ja no presenta aquesta transició. A temperatura ambient esdevé superparamagnètica quan la seva mida és inferior a 8 nm.

L'hematites natural acumulada en dipòsits massius s'utilitza per a la obtenció de ferro. També se'n fan peces polides que s'utilitzen en joieria i ornamentació. En forma de petites partícules s'ha utilitzat tradicionalment com a pigment i polidor.

A.2. Magnetita

La Magnetita (Fe_3O_4) té estructura d'espinel·la, es pot descriure com un apilament cúbic compacte d'oxígens amb els cations (Fe^{2+} i Fe^{3+}) ocupant de manera ordenada i complexa part dels intersticis octaèdrics i tetraèdrics. La cel·la fonamental pot visualitzar-se com un conjunt de 8 cel·les F amb un total de 32 oxígens. En estructures tipus espinel·la (MgAl_2O_4) els cations ocupen 8 dels 64 intersticis tetraèdrics i 16 dels 32 intersticis octaèdrics disponibles tot mantenint la simetria F, els intersticis tetraèdrics ocupats descriuen les posicions pròpies d'una cel·la de tipus diamant, mentre que els intersticis octaèdrics ocupats descriuen un entramat obert i tridimensional de tetràedres que comparteixen vèrtex. Al revés que en l'espinel·la mineral, en la magnetita els 8 cations divalents es concentren en els forats octaèdrics ja que són massa grans per a entrar en els tetraèdrics, els 16 cations trivalents es reparteixen a parts iguals en intersticis octaèdrics i tetraèdrics, es parla d'estructura d'espinel·la inversa $[(\text{Fe}^{3+})^{\text{iv}}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})^{\text{vi}}\text{O}_4]$ [1], de fet tant els cations Fe^{2+} com els Fe^{3+} distorsionen lleugerament el seu entorn d'oxígens però la simetria cúbica es manté. Aquesta simetria només es perd per sota de 125 K (a l'anomenada transició de Verwey, T_V , [3]), en que l'estructura passa a ser monoclinica amb una cel·la pseudoròmbica [4] coincidint amb una caiguda important de la conductivitat elèctrica de la magnetita. Per sobre de T_V l'estat d'oxidació dels cations dels intersticis octaèdrics no està ben localitzat, es produeix l'anomenat *electron hopping* entre els cations que ocupen posicions octaèdriques, de manera que estadísticament en dites posicions hi ha cations $\text{Fe}^{2.5+}$ (vegeu la fig. A.5). Per sota de T_V no hi ha prou energia tèrmica per promoure el salt electrònic i queden ben definides les posicions de cations divalents i trivalents. a part del canvi electrònic hi ha també un canvi estructural relacionat amb una reorganització dels moments magnètics, un dels eixos $\langle 100 \rangle$ queda com a direcció de fàcil magnetització i es produeix una elongació general segons un dels eixos $\langle 111 \rangle$.

Magnèticament, la magnetita és un ferrimagnet amb una temperatura de Curie (T_C) de 850K per sobre de la qual és un paramagnet. Per sota de T_C hi ha acoplament antiferromagnètic entre els moments dels cations situats en intersticis tetraèdrics (8 Fe^{3+} per cel·la fonamental) i els cations d'intersticis octaèdrics (8 Fe^{3+} i 8 Fe^{2+}), així a grans trets es pot dir que el moment magnètic net és degut als cations divalents ja que el trivalents es cancel·len.

Per sobre de T_V hi ha fins a 4 direccions de fàcil magnetització: $\langle 111 \rangle$ i 3 són les de més difícil magnetització $\langle 100 \rangle$ [5]. Per sota de T_V a part del canvi electrònic hi ha també un canvi estructural relacionat amb una reorganització dels moments magnètics, un dels eixos $\langle 100 \rangle$ queda com a direcció de fàcil magnetització [6] i es produeix una elongació general segons un dels eixos $\langle 111 \rangle$.

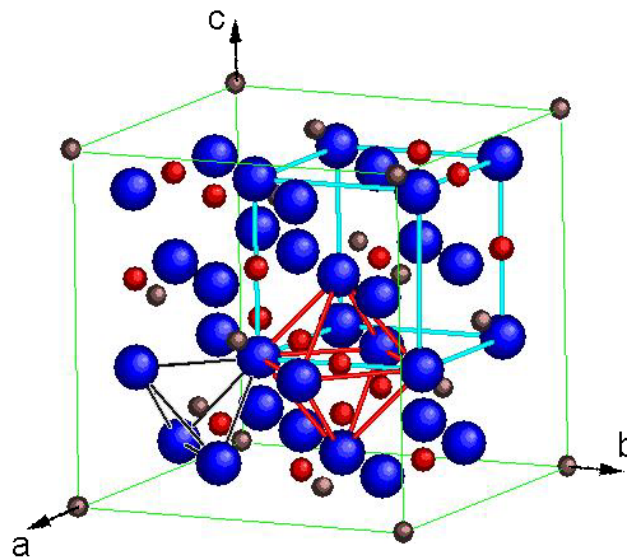


Fig. A.5. Representació de la cel·la fonamental de la magnetita, en blau cel s'ha ressaltat la xarxa F que formen les posicions dels oxígens, en vermell l'entorn octaèdric en el qual es troben els ions $Fe^{2.5+}$ i en negre l'entorn tetraèdric dels ions Fe^{3+} .

De manera similar al que passa amb l'hematites, la reducció de la mida de partícula, així com els defectes cristal·lins poden alterar la temperatura de la transició de Verwey. A temperatura ambient esdevé superparamagnètica quan la seva mida és inferior a 6-10 nm. Per sota de 20 μm l'anisotropia de forma acostuma a ser el contribuïdor dominant d'anisotropia determinant la direcció dels moments magnètics.

La magnetita és el mineral més important per a l'extracció de ferro, en forma de petites partícules també s'utilitza per a la fabricació de cintes magnètiques per emmagatzemar informació.

A.3. Maghemita

La Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) és químicament idèntica a l'hematites però estructuralment s'assembla a la magnetita. També té estructura d'espinel·la (AB_2O_4) però no segueix la seva estequiometria i només hi ha cations

trivalents. De les 24 posicions de Fe corresponents a l'estructura d'espinel·la (8 de tetraèdriques i 16 d'octaèdriques), el Fe³⁺ n'ocupa 21.3 mentre que 2.6 romanen vacants. Hi ha hagut controvèrsia sobre si les vacants es troben en els dos tipus d'interstícis o bé confinades en els octaèdrics. En general, però hi ha acord en el fet de que les vacants tenen una certa distribució ordenada dins del cristall [7], aquest ordenament fa que l'estructura no sigui perfectament cúbica si no tetraèdrica, la desviació respecte de l'estructura cúbica és més remarcable a baixa temperatura [2].

Les afinitats amb la magnetita són molt grans fins al punt que formen una sèrie de substitució [(Fe³⁺)^{iv}(Fe²⁺, Fe³⁺)^{vi}O₄] ↔ [Fe_{3-x}□_xO₄] i en general la preparació de maghemita comporta la oxidació de magnetita.

La maghemita és inestable a alta temperatura convertint-se en hematites a 720K (447°C). Se li calcula una temperatura de Curie d'entre 820 i 985 K, per sota de la qual és ferrimagnètica. Les dues subxarxes magnètiques corresponen als dos tipus d'interstícis (octaèdrics i tetraèdrics). És superparamagnètica a temperatura ambient per mides de partícula inferiors a 6.5 nm.

Com en el cas de la magnetita, els seus valors intermedis de coercitivitat i remanència li donen aplicacions en el camp de l'enregistrament en suport magnètic. La major estabilitat de la maghemita fa que conjuntament amb la ferrita de cobalt sigui un dels compostos més importants per a la fabricació de materials per a l'enregistrament d'informació en suport magnètic (cintes de video, casset, disc flexible...), per a aquesta aplicació s'utilitzen partícules aciculars de maghemita dipositades en un cinta o disc de plàstic flexible.

A.4. Ferrihidrita

Es tracta d'un òxid de ferro hidratat pseudocristal·lí (Fe₅HO₈·4H₂O). Es considera que la seva estructura consisteix en un apilament hexagonal compacte de O²⁻, OH⁻ i H₂O amb Fe³⁺ ocupant els interstícis octaèdrics, tot i que alguns autors defensen també la ocupació parcial d'alguns interstícis tetraèdrics [8]. L'estructura és similar a la de l'hematites però hi ha menor ocupació dels llocs octaèdrics. La disposició de les vacants fa que el paràmetre c de la ferrihidrita sigui menor (4 capes hexagonals) que el de l'hematites (6 capes hexagonals d'oxígens). Les similituds estructurals fan que a ferrihidrita sigui un precursor directe de l'hematites [1].

En funció de la cristal·linitat es troba des de la molt poc cristal·lina anomenada ferrihidrita *2-line* fins a la ferrihidrita *6-line*. Aquests noms

responen al nombre de pics que s'observen en els corresponents diagrames de difracció de raigs X [9].

Al tractar-se d'un compost de baixa cristal·linitat les seves propietats varien substancialment per a cada mostra particular. Així, per exemple, pel que fa a la temperatura d'ordenament magnètic és característica la inexistència d'una transició abrupta. A més, el rang en el qual es produeix la transició és força variable. L'ordenament magnètic que s'esdevé a baixa temperatura també és controvertit, la majoria d'autors hi veuen un comportament de tipus speromagnètic [10] és a dir un antiferromagnet en el qual la direcció d'antiferromagnetisme varia aleatòriament de *site* en *site*; altres autors defensen un model ferrimagnètic per les varietats de baixa cristal·linitat i antiferromagnètic per les d'elevada cristal·linitat [11].

Les aplicacions de la ferrihidrita es centren en el camp dels catalitzadors, la poca cristal·linitat del compost li dóna una reactivitat i porositat que no tenen altres òxids de ferro.

A.5. Goethita

La Goethita (α -FeOOH) és el polimorf més abundant dels 4 FeOOH que existeixen a la natura. La seva estructura és del tipus diàspor, pot visualitzar-se com un empaquetament hexagonal compacte d'oxigens i hidroxils. Els ions Fe^{3+} ocupen la meitat dels llocs octaèdrics disponibles, de tal manera que els octàedres amb Fe formen cadenes dobles d'octàedres separades per rengleres d'octàedres sense ferro intersticial [1] (fig. A.6).

És interessant de destacar que la ocupació dels intersticis és força diferent de la que trobem en la hematites. D'això se'n dedueix que la goethita no és un precursor directe de l'hematites, només per processos de dissolució i reprecipitació l'un donarà lloc a l'altre [12].

La goethita s'ordena antiferromagnèticament al voltant de la seva temperatura de Néel ($T_N=400\text{K}$) amb els spins orientats paral·lelament a [001]. Esdevé superparamagnètica a temperatura ambient per mides de partícula inferiors a 15-20 nm.

La goethita de forma similar a l'hematites s'utilitza com a pigment inorgànic.

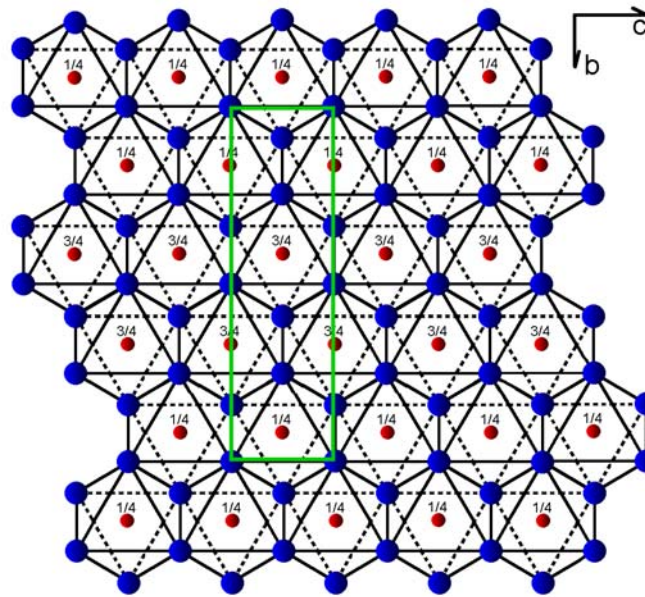


Fig. A.8. Vista de l'estructura de la goethita segons la direcció [100], s'aprecien les capes d'octaedres d'oxigen (en blau) i la ocupació dels mateixos per àtoms de ferro (en vermell). En verd s'ha ressaltat la cel·la fonamental.

A.6. NdFeB

El neodimi-ferro-bor és un compost ternari sintètic d'estequiometria $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, descobert el 1984 [13], sempre destacat per ser un dels millors materials magnètics durs coneguts fins al moment. La seva estructura és tetragonal ($P4_2/mnm$), la cel·la és complexa i conté 68 àtoms, hi ha dos entorns diferents pel neodimi, un pel bor i un total de 6 pel ferro. La coordinació del ferro és en tots els casos elevada, al voltant de 12 i de simetria variable (fig. A.7).

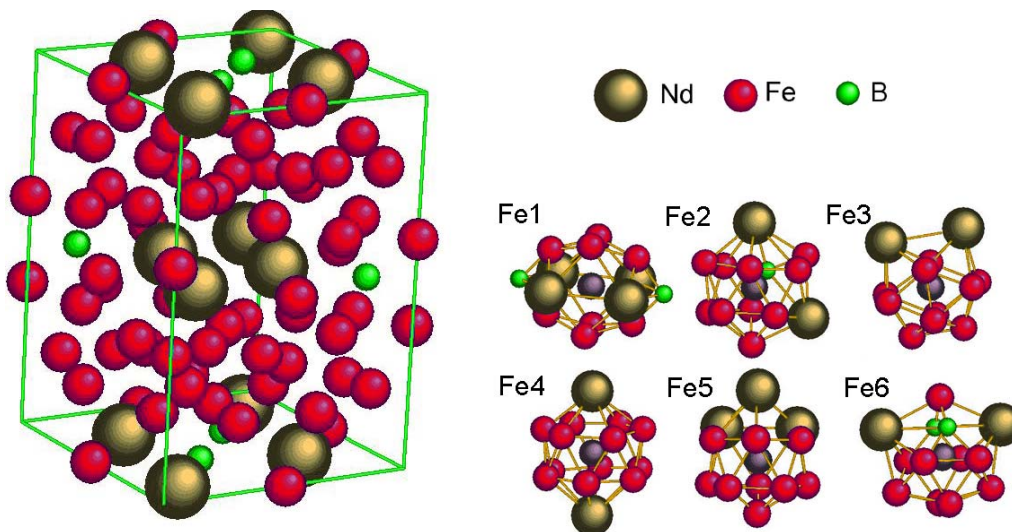


Fig. A.7. Representació de la cel·la fonamental del $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, a la dreta es detallen els 6 entorns cristall·logràfics corresponents als àtoms de Fe, per major claredat s'ha canviat el color dels Fe centrals.

Magnèticament presenta una magnetització de saturació, M_{sat} de 1.6 T i un producte d'energia, BH_{max} de 509 kJm³ tots dos força superiors al seu competidor directe com a imant permanent (SmCo₅). Com a desavantatge cal citar una temperatura de Curie de només 600 K davant dels 1000 K del SmCo₅ [14].

Si bé el moment magnètic dels àtoms de ferro prové únicament de l'spin electrònic, pels àtoms de neodimi la contribució al seu moment magnètic no només és deguda a l'spin si no també al moviment orbital dels electrons al voltant del nucli [15]. L'eix de fàcil magnetització és paral·lel a la direcció [001], a 135K hi ha però una transició magnètica que comporta una reorientació de l'eix de fàcil magnetització cap a la direcció [110] quedant estabilitzat a uns 30° de la direcció [001] a 4.2K [15].

A.7. Fe8

Es coneix com a Fe8 la molècula organometàl·lica amb 8 centres de ferro de fórmula [(tacn)₆Fe₈O₂(OH)₁₂]⁸⁺ on tacn el lligant orgànic 1,4,7-triazaciclonoà (C₆H₁₅N₃). Aquesta molècula pot cristal·litzar com un bromur nonahidratat de fórmula: [(tacn)₆Fe₈O₂(OH)₁₂Br₈·9H₂O [16]. En general l'estructura del cristall molecular és triclínic, sense cap simetria (P1), amb un únic *cluster* de Fe8 per cel·la fonamental (fig. A.8), s'han descrit però altres polimorfs.

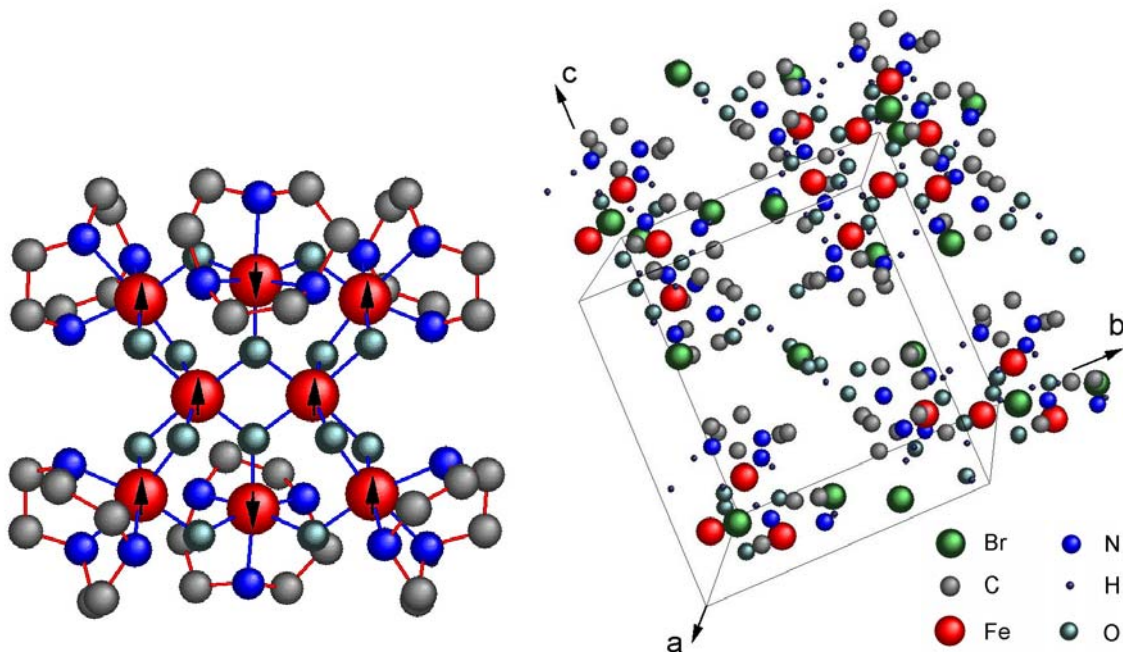


Fig. A.8. A l'esquerra representació de la molècula de Fe8 [(tacn)₆Fe₈O₂(OH)₁₂]⁸⁺, a l'esquerra cel·la fonamental del cristall molecular de Fe8 més comú, el [(tacn)₆Fe₈O₂(OH)₁₂Br₈·9H₂O

L'interès d'aquesta molècula recau en el seu magnetisme, la molècula presenta una elevada anisotropia magnetomolecular, s'estableix una interacció de tipus antiferromagnètica entre els centres de ferro (fig. A.8) de manera que la molècula presenta un *spin net* $S=10$. Per bé que en el sòlid la interacció entre els diversos *clusters* sigui menyspreable, el fet que totes les molècules presentin la mateixa orientació provoca que les característiques moleculars siguin observables a escala macroscòpica. El cristall molecular presenta per tant anisotropia magnetocristal·lina i mitjançant l'espectroscòpia Mössbauer es detecta un comportament superparamagnètic per sobre d'uns 50K, mentre que per sota d'aquesta temperatura s'observa l'ordenament ferrimagnètic propi de la molècula de Fe₈. Finalment, un aspecte molt interessant del Fe₈ és que és un dels *clusters* nanomagnètics en els quals s'ha observat experimentalment l'efecte túnel quàntic de la magnetització [17] i la coherència quàntica. A temperatures molt baixes (per sota de 400mK, [18]) els temps de relaxació de la magnetització es desvien de l'habitual llei d'activació tèrmica (vegeu l'apartat 3.1.7.5) per passar a ser independents de la temperatura, el nou règim de relaxació és explicable quànticament a partir de la relaxació del moment magnètic per efecte túnel.

A.8. Eritrosiderita

L'eritrosiderita és un mineral rar, descrit com a producte d'emanacions fumaròliques d'alta temperatura del volcà Vesubi [19], es tracta d'un clorur hidratat de potassi i ferro ($K_2FeCl_5 \cdot H_2O$).

L'eritrosiderita cristal·litza en el sistema ròmbic, es pot descriure com un edifici format per octàedres formats per 5 anions clorur i una aigua de coordinació amb ions de Fe³⁺ a l'interior que es mantenen units iònicament a cations de potassi (fig. A.9).

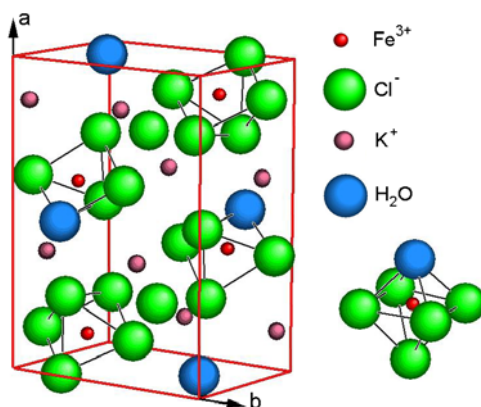


Fig. A.9. Representació de la cel·la fonamental de l'eritrosiderita. A la dreta octàedre de coordinació del Fe³⁺.

Magnèticament, l'eritrosiderita a temperatura ambient es comporta com un paramagnet, però per sota de 14 K s'ordena antiferromagnèticament **[20]**, els moments magnètics queden orientats segons l'eix a cristal·logràfic.

Bibliografia de l'annex A

- [1] E. Murad, J. H. Johnson *a Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2, G. J. Long, ed., Plenum Press, New York, Capítol 12, 512-556, (1984)
- [2] R. Zboril, M. Mashlan, D. Petridis, *Chem. Mater.*, 14, 969 (2002)
- [3] F. Walz: *J. Phys-Condens. Mat.* 14, R285 (2002)
- [4] J.P. Wright, J.P. Attfield, P.G. Radaelli: *Phys. Rev. B*, 66, 214422 (2002)
- [5] T.E. Cranshaw, G. Longworth *a Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 1, G. J. Long, ed., Plenum Press, New York, Capítol 7, 185-189, (1984)
- [6] F.J. Berry, S. Skinner, M.F. Thomas: *J. Phys-Condens. Mat.* 10, 215 (1998)
- [7] M.P. Morales, S. Veintemillas-Verdaguer, M.I. Montero, C.J. Serna, A. Roig, Ll. Casas, B. Martínez, F. Sandiumenge: *Chem. Mater.*, 11, 11, 3058 (1999)
- [8] C. M. Cardile, *Clay. Clay Miner.*, Vol. 36, 6, 537 (1988)
- [9] E. Murad, *J. Magn. Magn. Mater.*, 74, 153 (1988)
- [10] E. Murad, U. Schwertmann, *Am. Mineral.*, 65, 1044 (1980)
- [11] Q. A. Pankhurst, R. J. Pollard, *Clay. Clay Miner.*, Vol. 40, 3, 268 (1992)
- [12] A. Saric, S. Music, K. Nomura i S. Popovic, *J. Molec. Struct.* 480-481, 633 (1999)
- [13] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, *J. Appl. Phys.* 55, 2078 (1984)
- [14] R.J. Parker *a Advances in Permanent Magnetism*, John Wiley & Sons Inc., New York, Capítol 4, 61-100 (1990)
- [15] D. du Boulay *a Structure, Vibration and Electron Density in Neodymium-Iron-Boride and some Rare-Earth Perovskite Oxides*, Tesi doctoral, University of Western Australia (Perth), (inèdit)
- [16] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner: *Angew. Chem. Int. Ed.* 23, n.1 (1984)

- [17] E.M. Chudnovsky, J. Tejada a *Macroscopic Quantum Tunneling of the Magnetic Moment*, Cambridge University Press, Cambridge, 173pp (1998)
- [18] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi: *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 78, 24 (1997)
- [19] A. Pelloux: *Am. Mineral.*, vol. 12, 14 (1927)
- [20] M. Gabás, F. Palacio, J. Rodríguez-Carvajal, D. Visser: *J. Phys-Condens. Mat.* 7, 4725 (1995)