

# Diseño e implementación de un detector de electrones en espectroscopia Mössbauer por reflexión<sup>1</sup>

## Design and implementation of an electrons detector in Mössbauer spectroscopy for reflection

## Desenho e interpretação de um detector de elétrons em espectroscopia Mössbauer por reflexão

B. Cruz, K. Gil, M. H. Medina y J. Osorio

Recibido Diciembre 03 de 2015 – Aceptado Mayo 30 de 2016

**Resumen**— Se construyó un detector proporcional de flujo de gas para detectar electrones de la superficie de muestras en volumen y películas delgadas utilizando la técnica de Espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (CEMS). El prototipo es una cámara cilíndrica de acero inoxidable, con extrusiones para la entrada y salida de flujo de gas, filamentos conductores y un portamuestras que está unido a un tornillo micrométrico el cual permite variar la distancia entre la muestra y los filamentos de cobre. Se usó una mezcla de gases, 95% He + 5% CH<sub>4</sub>, que cumple la función de gas multiplicador de la señal y a su vez controla la multiplicación de electrones los cuales pueden dañar la superficie de la muestra. El dispositivo fue calibrado adquiriendo el espectro ICEMS para una muestra con contenido de hierro, se realizó el ajuste de éste con el programa MOSFIT obteniendo valores reportados de los Parámetros Hiperfinos.

**Palabras clave**— espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (CEMS), contador proporcional.

**Abstract**— A proportional detector for gas flow was designed, which can be applied to analyze both, bulk and

thin films samples, using the Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy technique (CEMS). The prototype is a stainless steel cylindrical chamber with extrusions for the input and output gas flow, conductive strands and a sample holder which is bound to a micrometer, which allows to vary the distance between the sample and the copper strands. A gas mixture of 95% He + 5% CH<sub>4</sub>, which serves as signal multiplier gas and in turn controls the electron multiplication avoiding discharges that can damage the surface of the sample was used. The device was calibrated acquiring ICEMS spectrum for a sample containing iron, adjusting it with the MOSSFIT program, obtaining reported values from the hyperfine parameters.

**Key Words** — Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS), proportional counter.

**Resumo** – Se construiu um detector proporcional de fluxo de gás para detectar elétrons da superfície de amostras em volume e películas finas utilizando a técnica de Espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS). O protótipo é uma câmara cilíndrica de aço inoxidável, com extrusões para a entrada e saída de fluxo de gás, filamentos condutores e um porta amostras que está unido a um parafuso micrométrico o qual permite variar a distancia entre a amostra e os filamentos de cobre. Foi usado uma mescla de gases, 95% He+5% CH<sub>4</sub>, que cumpre a função de gás multiplicador do sinal e por sua vez controla a multiplicação de elétrons os quais podem danificar a superfície da amostra. O dispositivo foi calibrado adquirindo o espectro ICEMS para uma amostra com conteúdo de ferro, se realizou o ajuste deste com o programa MOSFIT obtendo valores informados dos Parâmetros Hiperfinos.

**Palavras chave**- espectroscopia Mössbauer de elétrons de conversão (CEMS) contador proporcional.

<sup>1</sup>Producto derivado del proyecto de investigación “Diseño e Implementación de Sistemas de Medición Magnética y Magnetoeléctrica: Detector Mössbauer y Coeficiente Magnetoeléctrico”. Presentado por el Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-Ópticas de Nuevos Materiales, de la Universidad Tecnológica de Pereira.

B. Cruz, actualmente ejerce la docencia en el Departamento de Física de la Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda-Colombia; email: bcruz@utp.edu.co.

M. Medina actualmente ejercen la docencia en el Departamento de Física de la Universidad Tecnológica de Pereira, Risaralda-Colombia; email: mmedina@utp.edu.co.

K. Gil, Ingeniera Física de la Universidad tecnológica de Pereira; email: kthegilmonsalve@gmail.com

J. Osorio, docente del Departamento de Física en la Universidad de Antioquia, Antioquia-Colombia, email: jaimeosoriovelez@gmail.com

## I. INTRODUCCIÓN

El Efecto Mössbauer es el fenómeno de emisión y absorción resonante de rayos  $\gamma$  sin pérdida de energía debido al retroceso de un núcleo [1]. La Espectroscopia Mössbauer (EM) es una técnica de caracterización que permite estudiar las interacciones nucleares hiperfinas en diversos sistemas, brindando información específica acerca de las propiedades magnéticas, estructurales y químicas de los materiales, dependiendo de la energía de los fotones emitidos por la fuente radiactiva.

La implementación de esta técnica se realiza a través de dos modalidades: transmisión TMS (Transmission Mössbauer Spectroscopy) y reflexión, generalmente llamada CEMS (Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy). La técnica CEMS permite obtener información acerca de las características superficiales (aproximadamente entre 40 – 400) nm de profundidad) de los materiales, debido a que la información proporcionada es colectada en su mayoría por electrones que son arrancados de los diferentes niveles electrónicos del átomo [2]. Para coleccionar información se tienen dos arreglos (i) Integral (ICEMS), en la que se recogen todos los electrones sin discriminar su energía, y (ii) Diferencial (DCEMS), en la que la información recolectada corresponde a electrones con ciertos niveles de energía [3].

La técnica CEMS colecciona información utilizando entre otros los contadores proporcionales [4], los cuales son un tipo de detectores de ionización gaseosa. El proceso físico de la técnica consiste en la entrada de radiación gamma al detector, los cuales excitan los núcleos de los isótopos de hierro contenidos en la muestra, en la desexcitación son emitidos electrones de conversión y Auger por medio del mecanismo de conversión interna. Los electrones producto de excitaciones que ocurren cerca de la superficie logran escapar de ella con una profundidad máxima de 400 nm aproximadamente, a partir de allí empiezan a hacer parte del proceso de ionización del gas, donde el electrón que es acelerado por un campo eléctrico generado por filamentos conductores sometidos a alto voltaje, choca contra la molécula en estado neutro del gas transfiriéndole toda su energía. La energía del impacto es suficiente para arrancar electrones de las capas electrónicas de estas y liberar más especies que sigan el proceso en las segundas ionizaciones. Este fenómeno continúa hasta generar gran cantidad de ionizaciones. La señal adquirida a través de los filamentos colectores de información debe ser adquirida para su posterior procesamiento y obtener así un espectro Mössbauer que permita analizar los parámetros hiperfinos de los átomos de hierro en las capas superficiales del material.

La EM es una de las técnicas de caracterización magnética más usadas en el mundo, debido a su relativo bajo costo de implementación y la alta resolución en la medida ( $10^{-9}$  eV). En la actualidad abarca diversas ramas de la ciencia tales como: i) Bioquímica, para la determinación de estructuras de proteínas, enzimas, aminoácidos a base de hierro [5]; ii) Metalurgia, para el estudio de transformaciones de fases en estudios de corrosión y aleaciones [6]; iii) Física del estado

sólido, para estudios de magnetismo, paramagnetismo, relajación, difusión, implantación de iones [7], entre otros [8, 9].

Este documento tiene como objetivo presentar los parámetros de construcción de un contador proporcional de flujo de gas para la caracterización superficial de materiales tanto en volumen como en película delgada utilizando la técnica de espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (ICEMS).

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### A. Criterios de diseño del contador proporcional

Las consideraciones de diseño para la construcción del detector se escogen teniendo en cuenta la naturaleza de los fenómenos que se presentan en este sistema. Las características de los materiales, las condiciones geométricas y parámetros de funcionamiento del detector son variables relevantes en el proceso de implementación. Las dimensiones del detector dependen de las muestras a analizar, en este caso, serán muestras en volumen (pequeñas dimensiones) como películas delgadas, por lo tanto, el detector será relativamente pequeño.

#### 1) Criterios de selección de materiales

- Determinar un material conductor para el cuerpo del detector, que sirva como referencia a tierra para el voltaje que se aplica al filamento, buscando generar un campo eléctrico entre este y la muestra a analizar.
- Determinar un material con una constante dieléctrica alta para aislar el filamento de las paredes del detector y evitar campos eléctricos en regiones donde no se encuentra la muestra.
- Definir el número de filamentos conductores, el diámetro y el material de los mismos, este filamento colector debe garantizar uniformidad de las líneas de campo eléctrico entre él y la muestra.

#### 2) Criterios para parámetros de funcionamiento

- Garantizar que el campo eléctrico entre la muestra y el filamento conductor tenga su máximo valor sin que se generen arcos, pues estos deterioran la superficie de la muestra a estudiar y cambian las condiciones de la medida.
- Establecer el rango de voltaje con que se pretende trabajar, el cual depende de la distancia de la muestra y el filamento.
- Determinar la distancia muestra-filamento, parámetro que es susceptible a las características de la muestra.
- Garantizar la multiplicación proporcional de los electrones.
- Definir el diámetro de las extrusiones de entrada y salida del flujo de gas.

Una vez definidos los materiales y las dimensiones pertinentes, se procedió a diseñar el prototipo en el software SolidWorks para su posterior mecanización y ensamble, esta parte del proceso se realizó en una fresadora de control numérico computarizado (CNC) y una fresadora de máquina.

### B. Sistema de pre-amplificación y amplificación de la señal

Luego de tener la pieza maquinada, ensamblada y hacer pruebas de fuga de gas, se realizó el proceso de pre-amplificación y amplificación de la señal obtenida a través de los filamentos conductores. Se utilizó una test board PC25, a la cual se le adicionó un circuito protector para evitar quemar los amplificadores Amptek. El circuito protector consistió en un arreglo de diodos entre la salida del detector y la entrada al amplificador A225, para evitar daños debido a alguna sobrecarga. Se realizaron diversas pruebas para optimizar el voltaje de trabajo, la distancia entre la muestra y los hilos conductores, el flujo del gas, observando su respuesta (altura de pulsos y frecuencia) a través de un osciloscopio después del proceso de pre-amplificación y amplificación de la señal. Se realizó el acople al Espectrómetro Mössbauer utilizando una fuente de  $^{57}\text{Co}$  y posteriormente se adquirió el espectro de una moneda de hierro para elaborar la calibración del dispositivo. El espectro obtenido fue ajustado usando el software MOSFIT.

### III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

La fig. 1 muestra el prototipo maquinado del contador proporcional, el cual se ha elaborado con un bloque de acero de 57 mm de diámetro, con una altura de 30 mm y diámetro para la lámina de Mylar de 38 mm, el dispositivo tiene extrusiones para la entrada y salida del flujo de gas de tal manera que no exista turbulencia dentro de la cámara cilíndrica y consta de 3 hilos conductores de cobre que tienen un radio de 60  $\mu\text{m}$ , separados entre sí una distancia de 5 mm.

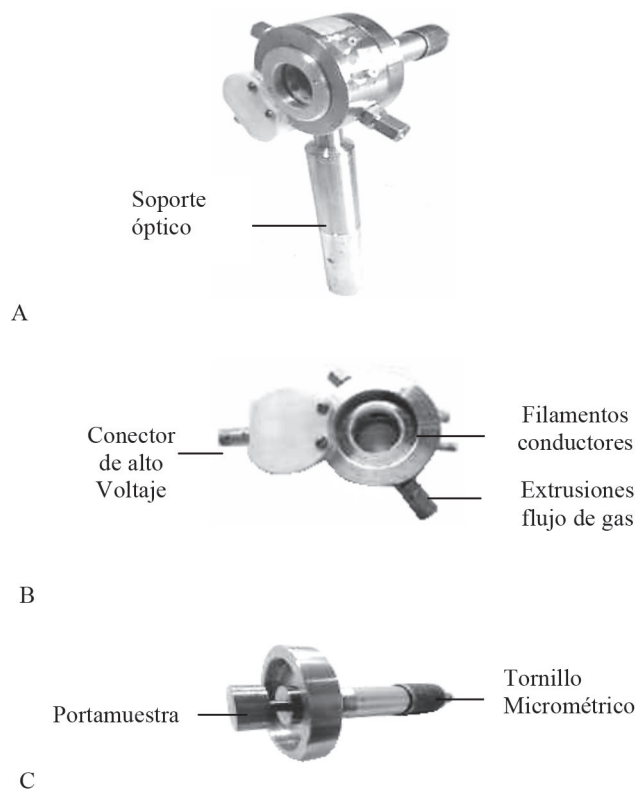


Fig. 1. Pieza maquinada: a) Contador proporcional con soportes ópticos. b) Cara superior, hilos conductores. c) Cara inferior, portamuestra y tornillo micrométrico.

La cara superior es una pequeña tapa hueca roscada que contiene la lámina Mylar la cual garantiza el paso de los fotones al interior del detector y se sella con la cara posterior utilizando un o-ring para minimizar las fugas de gas. Sobre la cara trasera del contador se ubicó el porta muestra (una pieza de cobre, donde al poner en contacto una muestra no conductora, esta se debe pegar con pintura de plata) con un diámetro de 24 mm. Se acopló además un tornillo micrométrico para ajustar con mayor precisión la distancia muestra-filamentos conductores y de ésta manera se tiene un prototipo útil, tanto para la caracterización de películas delgadas como de materiales en volumen de pequeñas dimensiones.

Durante el proceso de optimización de los parámetros de funcionamiento se encontró de manera experimental que para una muestra de acero oxidada, a un flujo de 36 burbujas/minuto, una distancia muestra - filamentos de 10,5 mm, el voltaje para el cual se detectaban pulsos y no se creaban arcos era de 950 V (HV), se observó que valores de voltaje menores a éste no generaban el proceso y que a partir de un voltaje mayor se formaba la avalancha Townsend. Los parámetros de trabajo del detector son exhibidos en la tabla I.

TABLA I  
PARÁMETROS DE TRABAJO OBTENIDOS EN EL AJUSTE DEL DETECTOR

Velocidad de la fuente de radiación $^{57}\text{Co}$ (mm/s)	Voltaje aplicado al filamento (V)	Mezcla de gases	Flujo de gas (burbujas/min)	Distancia muestra-filamento (mm)
13.72	950	95%He 5% CH <sub>4</sub>	36	10.5

El espectro Mössbauer obtenido se presenta en la figura 2, se observan seis picos característicos de la fase  $\alpha\text{-Fe}$ , correspondientes al desdoblamiento magnético de sus niveles nucleares. Se puede observar en la zona central del espectro que el ajuste realizado con el sexteto no se correlaciona totalmente con los datos experimentales, por lo que se introdujo un doblete adicional al ajuste, tomando finalmente dos sitios, uno correspondiente al sexteto con un aporte del 93.1 y un doblete con un 6.9%, obteniendo un factor de ajuste  $\chi^2 = 0.93$ . Los parámetros hiperfinos son mostrados en la tabla II con sus respectivas incertidumbres.

El espectro obtenido para la moneda de hierro reporta una oxidación de su superficie asociada a la alta concentración de hidroxilos, que se pueden atribuir a la exposición continua de humedad en el entorno que se guardó.

### IV. CONCLUSIONES

El detector ICEMS puede ser utilizado para tomar espectros Mössbauer a temperatura ambiente. El diseño del dispositivo permite obtener espectros de la superficie tanto de muestras en volumen como en película delgada, además es posible variar la distancia entre la muestra y los filamentos conductores.

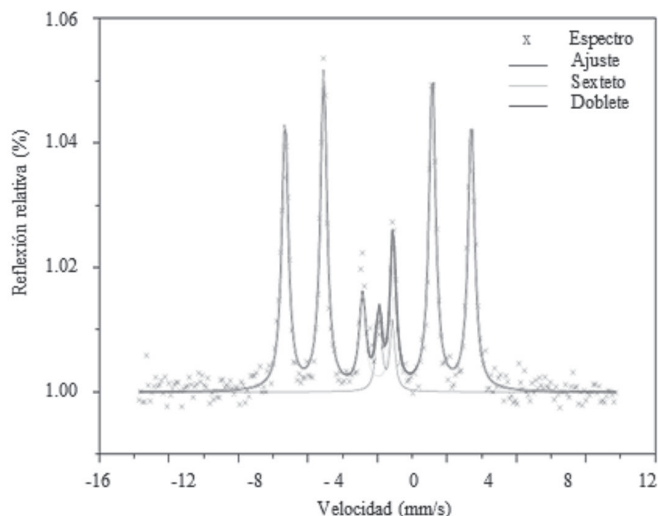


Fig. 2. Espectro ICEMS de una moneda hierro, el cual se usó como espectro de calibración.

TABLA II

PARÁMETROS HIPERFINOS PARA LA MUESTRA DE CALIBRACIÓN

Parámetro	Distribución	
	Sexteto	Doblete
IS (mm/s)	$0.043 \pm 0.004$	$0.449 \pm 0.020$
QS (mm/s)	$0.013 \pm 0.008$	$0.741 \pm 0.038$
H (Oe)	330.000	
Semi-ancho (mm/s)	$0.160 \pm 0.005$	$0.208 \pm 0.037$

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la “Convocatoria Pública de Jóvenes Investigadores de Colciencias” y al proyecto titulado “Diseño e Implementación de Sistemas de Medición Magnética y Magnetoeléctrica: Detector Mössbauer y Coeficiente Magnetoeléctrico” financiado por la UTP.

#### REFERENCIAS

- [1] J. Dávalos, R. Gancedo, M. Gracia y J. F. Marco, “Estudio de superficies por espectroscopia Mössbauer”, *Revista de Química*, vol. 2, n° 2, pp. 187-203, 1996.
- [2] Z. Kajcsos, W. Meisel, E. Kuzmann, M. L. Gratton, A. Vértes, P. Gütlich, and D. L. Nagy. “Icems and dcems study of Fe layers evaporated onto Al and Si”, *Hyperfine Interactions*, vol.57, pp. 1883-1888, 1990.
- [3] J. A. Sawicki. *Industrial Applications of the Mössbauer Effect*, New York and London, Ed. G. J. Long and J.G. Stevens, 1986, pp. 83.
- [4] K. Nomura, Y. Ujihira and A. Vértes, “Applications of conversion electron Mössbauer spectrometry (CEMS)”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, vol. 202, pp. 103-199, 1996.
- [5] S. Walid, M. El Aref, and R. Gaupp. “Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 136, pp. 1816-1826, 2015.
- [6] R. Idczak, K. Idczak, & R. Konieczny. “Oxidation and surface segregation of chromium in Fe–Cr alloys studied by Mössbauer and X-ray photoelectron spectroscopy”, *Journal of Nuclear Materials*, vol. 452, pp. 141-146, 2014.
- [7] J. Bartolomé, L. Badía-Romano, J. Rubín, F. Bartolomé, S. N. Varnakov, S. G. Ovchinnikov, and D. E. Bürgler, “Magnetic properties, morphology and interfaces of (Fe/Si)<sub>n</sub> nanostructures”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 400, pp. 271-275, 2015.
- [8] B. Fultz, “Mössbauer Spectrometry”, *Characterization of Materials*, New York, E. N. Kaufmann, Ed. John Wiley, 2011.

- [9] M. J. M. Pires, W. A. A. Macedo, L. P. Cavalcanti, and A. M. G. Carvalho, “Characterization of Fe–Nb sputtered thin films”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 86, pp. 36-41, 2015.

**Beatriz Cruz Muñoz**, es física, M. Sc. en Ciencias Física y PhD. en Ciencias Física de la Universidad del Valle (Cali- Colombia). Actualmente es docente de planta del Departamento de Física y directora del “Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-Ópticas de Nuevos Materiales” de la Universidad Tecnológica de Pereira. Entre sus líneas de investigación se encuentra Nuevos Materiales, Magnetismo, Magneto-óptica de materiales blandos y Metalurgia de Polvos.

**Milton Humberto Medina**, es físico, M. Sc. en Ciencias Física y PhD. en Ciencias Física de la Universidad del Valle (Cali- Colombia). Actualmente es docente de planta del Departamento de Física e investigador del “Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-Ópticas de Nuevos Materiales” de la Universidad Tecnológica de Pereira. Entre sus líneas de investigación se encuentra Películas Delgadas, Enseñanza de la Física, Instrumentación, Pulvimetalurgia y Termografía Aplicada a Materiales.

**Katherine Gil Monsalve**, es ingeniera física y joven investigadora del “Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magneto-Ópticas de Nuevos Materiales” de la Universidad Tecnológica de Pereira. Entre sus campos de interés se encuentra Procesamiento de Señales, magnetismo, instrumentación y metalurgia de polvos.

**Jaime Alberto Osorio**, se graduó del programa de Física de la Universidad de Antioquia (Antioquia- Colombia), es M. Sc. en Ciencias Física y PhD. en Ciencias Física de la Universidad del Valle (Cali- Colombia). Actualmente es docente de planta y participante del comité de posgrado de Física de la Universidad de Antioquia. Entre sus líneas de investigación se encuentra Películas delgadas, Estado Sólido, Recubrimientos duros, Celdas solares, Materiales nanoestructurados, Nitruración por plasma, Instrumentación, Espectroscopia Mössbauer y Caracterización óptica.