

# Diseño y construcción de un contador proporcional de flujo de gas con aplicación en espectroscopia Mössbauer

Design and construction of a proportional gas flow meter with application in Mössbauer spectroscopy

J. M. Marín Ramírez<sup>1</sup>, L. A. Cáceres Díaz<sup>2</sup>, Y. Rojas-Martínez<sup>3</sup>, J.A. Osorio<sup>1</sup>, M. H. Medina Barreto<sup>4</sup>, B. Cruz-Muñoz<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Estado Sólido, Departamento de Física, Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia

<sup>2</sup>CONACYT, Centro de Tecnología Avanzada, CIATEQ A.C. Eje 126 #225, Industrial San Luis, C.P. 78395 San Luis Potosí, México

<sup>3</sup>Ciencia de Materiales y Tecnología en Plasma, Universidad del Tolima, CEP 73000-6229, Ibagué, Colombia

<sup>4</sup>Departamento de Física, Universidad Tecnológica de Pereira, Pereira, Colombia

bacruz@utp.edu.co

mmedina@utp.edu.co

**Resumen**— Se presentan los criterios de diseño, construcción y los parámetros de operación de un contador proporcional de flujo de gas para la implementación de la técnica de espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión integral (ICEMS). El detector opera en conjunto con un sistema de detección multicanal y una fuente de radiación  $\gamma$  de alta energía  $^{57}\text{Co}$ . Se utilizó como gas multiplicador un flujo constante de una mezcla 5% de  $\text{CH}_4$  en He, el cual aumentó la intensidad de la señal y protegió la superficie de la muestra de descargas eléctricas. En el diseño se consideró un filtro interior para rayos X de baja energía que favoreció la colección de datos, con lo cual se registró un menor ruido de fondo y se logró optimizar el volumen de gas consumido. Con este detector ICEMS construido se pueden caracterizar eficientemente las propiedades magnéticas y estados de oxidación (interacciones hiperfinas) tanto de materiales en volumen como en películas delgadas. La calibración del dispositivo se realizó empleando una muestra de hierro sintetizada mediante metalurgia de polvos. Se identificó exitosamente la presencia de un sexteto distintivo de la fase  $\alpha$ -Fe con un campo hiperfino de 330 kOe y un desvío isómero de 0.312 mm/s. Se verificó la gran utilidad del contador proporcional al resolver interacciones hiperfinas magnéticas y obtener el espectro Mössbauer de una arandela comercial de acero inoxidable.

**Palabras clave**— Espectroscopia Mössbauer, conversión interna de electrones, instrumentación nuclear

**Abstract**— The design, construction and operation parameters of a gas flow proportional counter are presented in order to implement the integral conversion electron Mössbauer spectroscopy technique (ICEMS). The detector works with the support of a multi-channel detection system and a source of high-energy radiation of  $^{57}\text{Co}$ . A constant gas flow of a mixture of 5%  $\text{CH}_4$  in He was used as a multiplier gas, which increased the signal intensity, and protected the sample's surface of electric shocks. An internal filter for low energy X-rays was considered during the design to achieve a lower background noise and optimize the volume of gas consumed. With this built-in ICEMS detector it is feasible to characterize efficiently the magnetic properties and oxidation states (hyperfine interactions) of both bulk materials and thin films. The calibration of the device was performed by using an iron sample synthesized by powder metallurgy. It was successfully identified the presence of a distinctive sextet of the  $\alpha$ -Fe phase with a hyperfine field of 330 kOe and an isomer shift of 0.312 mm / s. The great usefulness of the equipment was verified by solving the magnetic hyperfine interactions of the Mössbauer spectrum associated to a commercial stainless-steel washer.

**Keywords**— Mössbauer spectroscopy, internal conversion electron, nuclear instrumentation

## I. INTRODUCCIÓN

El Efecto Mössbauer es un fenómeno de fluorescencia resonante que permite la cuantificación de las interacciones nucleares hiperfinas tales como el desvío isomérico (IS), el desdoblamiento cuadrupolar (QS), ancho de línea ( $\Gamma$ ) y el campo hiperfino medio (HMF), el cual emplea como fuente de energía diferentes isótopos radiactivos de hierro, estroncio, europio, indio, entre otros [1-2]. Este fenómeno es sensible a pequeñas diferencias entre la estructura de un núcleo emisor y un núcleo absorbente, donde la absorción depende del estado electrónico, químico y magnético de los átomos que componen el material de estudio; siendo posible pensar la forma en que interactúan los núcleos atómicos con su entorno, por medio de las interacciones hiperfinas [3]. La técnica de espectroscopia Mössbauer se aplica bajo dos arreglos o geometrías: Transmisión en la cual se obtiene información acerca del volumen (bulk) del material analizado y de Reflexión que permite el estudio no-destructivo de capas superficiales de orden nanométrico [4]. A este segundo arreglo se le denomina espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión (CEMS), debido a que la información proporcionada se genera en su mayoría por electrones que son arrancados de los diferentes niveles electrónicos del átomo [5]. CEMS permite coleccionar electrones de acuerdo con dos modalidades: Integral (ICEMS) donde no se discrimina la energía de los electrones y Diferencial (DCEMS) en la que la información registrada corresponde a electrones en ciertos niveles de energía [6-7].

Los detectores ICEMS son usualmente divididos en dos categorías: contadores de gas y espectrómetros de electrones [8]. Entre los contadores de gas más empleados se encuentran los contadores proporcionales de flujo (He, He-CH<sub>4</sub>, He-Co, etc.), con ánodos de uno, dos o tres hilos; empleando como gas de contaje He-CH<sub>4</sub> [9-10]. También se emplean los contadores de avalancha de placas paralelas (PPAC) que son una variante de los detectores proporcionales tradicionales [11] y los multiplicadores de electrones [12-13]. Para el diseño de estos dispositivos se deben tener en cuenta ciertos factores que afectan su eficiencia, tales como: el número de electrodos y su posicionamiento, tipo de gas ya sea con flujo continuo o discontinuo, el número de hilos y su material; además de la geometría de las placas, entre otros. Sin embargo, se ha observado que los detectores de flujo de gas en comparación con aquellos de avalancha aumentan la eficiencia en el conteo y disminuyen la posibilidad de arcos entre la muestra (cátodo) y el hilo colector de electrones (ánodo) [14], lo cual favorece la integridad de la muestra. Estos detectores funcionan con base en la interacción directa entre las partículas cargadas que ingresan al detector y las moléculas de gas que éste contiene [15]. Para la multiplicación de los electrones se escoge usualmente un gas inerte y monoatómico, como el helio o el argón. Este, al ionizarse fácilmente por la acción electrónica, permite la obtención de electrones libres que son direccionados por el efecto de un campo eléctrico hacia el colector. Estos electrones libres incrementan la posibilidad de choques con

otros iones del gas neutro, multiplicando los procesos de ionización. Por consiguiente, se incrementa de manera exponencial su número, originando un proceso de avalancha que con el tiempo conlleva a la acumulación de cargas tanto en ánodo como cátodo. Para evitar dicha acumulación, se usa simultáneamente un gas poliatómico llamado gas de apagado, que tiene un efecto contrario. En la aplicación de los detectores de electrones de flujo de gas generalmente se usa la mezcla He-CH<sub>4</sub> con composiciones entre 2-12 % de CH<sub>4</sub> [16]. Actualmente, la espectroscopia de electrones de conversión es ampliamente utilizada para la caracterización de sistemas de baja dimensionalidad donde se pueden presentar fenómenos magnéticos sensibles a la profundidad [17, 18, 19, 20].

En este trabajo se diseña y construye un contador proporcional de flujo de gas para la caracterización de la superficie de muestras en volumen y películas delgadas con un área máxima de 1 cm<sup>2</sup> utilizando la técnica de espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión integral (ICEMS). El sistema de detección, el cual hace el papel de transductor entre la muestra y el módulo de procesamiento de la información, incluye una mezcla de gas He-CH<sub>4</sub> con 5% de CH<sub>4</sub> que fluye a través del sistema. El detector construido fue acoplado a un sistema de espectroscopia y calibrado utilizando una muestra de hierro medida anteriormente con un contador de avalancha por placas paralelas (PPAC) contrastando así la calidad de ambas medidas.

## II. MÉTODO EXPERIMENTAL

En la Fig. 1a. se muestra el esquema del detector construido que consta de un ensamble de tres placas rectangulares de acero inoxidable (marcadas como 1, 2 y 5) y 2 placas de acrílico (marcadas como 3 y 4) dispuestas en un orden determinado según su funcionalidad en el dispositivo. Todas las placas tienen dimensión exterior (alto x ancho x largo) de 4,5 mm x 30,0 mm x 40,0 mm excepto la placa 2 que tiene 3,0 mm x 40,0 mm x 80,0 mm. Las placas 3, 4 y 5 tienen dimensión interior cuadrada de 15,0 mm x 15,0 mm. Las dos primeras (1 y 2) son de acero inoxidable y tienen un orificio circular de 15,0 mm que colima la radiación gamma a través de una lámina de Mylar, lo cual favorece incidencia normal de la radiación sobre la superficie de la muestra, como se observa en la Fig. 1b. Las placas 3 y 4 son de acrílico y entre ellas se sujeta el filamento de cobre encargado de coleccionar la información proveniente de la muestra. Por último, está la placa 5 de acero inoxidable que sirve de porta muestra conductor y tapa para el detector. Otro aspecto tenido en cuenta en el diseño es la forma en que son filtrados los rayos-X de baja energía que generan fotoelectrones que hacen parte del ruido de fondo proveniente de la fuente radiactiva. Como solución se propuso la inclusión de un bloque de acrílico en el volumen interior (entre las placas 2 y 3) del contador. A diferencia de los métodos tradicionales, el bloque de acrílico se ubica entre el filamento detector y la fuente radiactiva para apantallar los rayos X. Para incrementar la eficiencia del conteo en el sistema se requiere que la distancia entre los

electrodos (filamento-muestra) esté en un rango entre (0,7–1,4) mm. Con valores menores a 0,7 mm se generan arcos eléctricos que deterioran la superficie de la muestra. Valores mayores de 1,4 mm no garantizan medidas eficientes, ya que se necesita un campo eléctrico de alta intensidad para acelerar los electrones emergentes de la superficie de la muestra y hacerlos colisionar contra las moléculas del gas que contiene el detector. En la Fig. 1b., adicionalmente se presenta la ubicación del conector de alto voltaje (A), la orientación de los tubos de acero inoxidable por donde pasa el gas de conteo (B) y la posición de la muestra en el interior de la cámara (C). Los tubos fueron ubicados de manera transversal entre las placas 3 y 4 y se utilizó una mezcla He-CH<sub>4</sub> con un 5% de CH<sub>4</sub>, de flujo cuasi-estacionario con el fin de multiplicar los electrones. Una vez definidos los materiales y las dimensiones pertinentes durante la etapa de diseño, se procedió a mecanizar las piezas para su posterior ensamblaje. Esta parte del proceso se realizó en una fresadora de control numérico computarizado (CNC) y una fresadora de máquina.

Para determinar los parámetros de trabajo del detector implementado se empleó una fuente radioactiva de <sup>57</sup>Co y se obtuvieron espectros para tres diferentes materiales: moneda de hierro puro, acero inoxidable y arandela comercial. En el caso de la moneda de hierro, ésta se obtuvo por compactación de polvos precursores de Fe a 15 toneladas, sinterización a 1000 °C y posterior pulimento a brillo de espejo, la cual fue utilizada como muestra para la optimización de los parámetros de trabajo del detector. Después de realizar varias pruebas, se encontró que los valores de los parámetros de trabajo óptimos se dieron para una distancia filamento-muestra de 0,8 mm, con un flujo de gas de aproximadamente 36 burbujas por minuto y un rango de voltaje entre 990 V y 1100 V. Con estos parámetros se obtuvieron aproximadamente 63 cuentas/por minuto/por canal. El análisis y ajuste de los espectros se realizó mediante el programa MOSFIT [21].

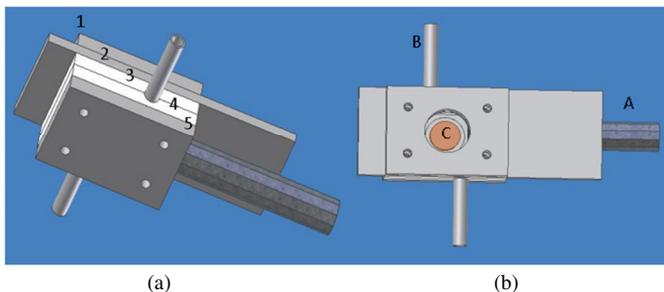


Figura 1. (a) Vista lateral con la numeración de cada una de las placas y (b) vista superior del detector ICEMS donde, A: Conector de alto voltaje, B: Tubos para el flujo del gas de conteo, C: Ubicación de muestra en estudio.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### A. Parámetros de trabajo del detector ICEMS construido

En la Fig. 2a. se presenta una fotografía del detector ICEMS construido, donde se observa al lado izquierdo el conector de

alto voltaje y los tubos de entrada y salida del flujo de gas. El detector fue acoplado a un sistema de espectroscopia Mössbauer utilizando como muestra de calibración una moneda de hierro.

Al aplicar un voltaje de 990 V se detectó la señal proveniente de los electrones emergentes de la superficie de la muestra estudiada. La información registrada se almacenó en los 256 canales del espectrómetro, de modo que se obtuvo una distribución de energía de los electrones en función de cada uno de los canales denominado espectro de altura de pulsos (PHA), el cual se presenta en la Fig. 2b. en un rango entre el canal 20 y el 256. Se observa que en este perfil no se puede discriminar la energía de los electrones provenientes de la muestra, lo cual es característico de la técnica ICEMS. Por esta razón, es necesario tomar varios espectros Mössbauer para escoger la ventana más adecuada que permita obtener la mejor relación entre la altura de los picos y la línea base (Relación señal a ruido: S/R) en el menor tiempo posible. Con base en esto se tomaron tres espectros variando los límites superior e inferior de los canales (Fig. 3). En la Fig. 3a., se presenta el espectro tomado durante 12 horas en el rango de canales 155-230; en la Fig. 3b., el espectro tomado durante 33 horas entre los canales 80-230, mientras que en la Fig. 3c., se observa el espectro registrado por 15 horas en el rango de 200-250 canales. En las tres figuras se pueden observar los seis picos característicos de la fase  $\alpha$ -Fe correspondientes al desdoblamiento magnético de sus niveles nucleares. Sin embargo, hay diferencias en el grado de definición de los picos y en sus intensidades relativas; lo cual se atribuye a que, para cada rango de ventana escogida, la cantidad de electrones no-resonantes (asociados a la línea base) puede ser mayor al número de electrones resonantes (los cuales contienen la información Mössbauer). La mejor relación S/R se obtiene en el menor tiempo posible, con el menor voltaje para la ventana escogida del espectro correspondiente a la Fig. 3a.

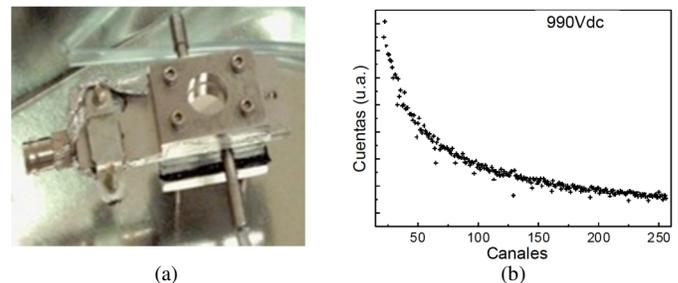


Figura 2. (a) Detector de flujo de gas construido y (b) Espectro PHA de electrones de conversión para moneda de Fe.

#### B. Ajuste del espectro de calibración de la moneda de hierro

El espectro Mössbauer de la muestra de hierro mostrado en la Fig. 4 fue medido utilizando una velocidad máxima de 10,12 mm/s, y ajustado con un sexteto (95%) y un doblete (5%) obteniendo un factor de ajuste  $\chi^2=1,77$ . El ajuste de los parámetros hiperfinos arrojó para el sexteto un  $\Gamma = 0,160$  mm/s,  $IS = 0,312$  mm/s,  $QS = -0,036$  mm/s y campo hiperfino

de 330 kOe (típico de la fase  $\alpha$ -Fe). La zona central del espectro fue ajustada con un doblete de ancho  $\Gamma = 0,141$  mm/s, IS = -1,745 mm/s y QS = 0,420 mm/s que son atribuidos a la posible presencia de óxidos superficiales debido al proceso de sinterización realizado en la moneda.

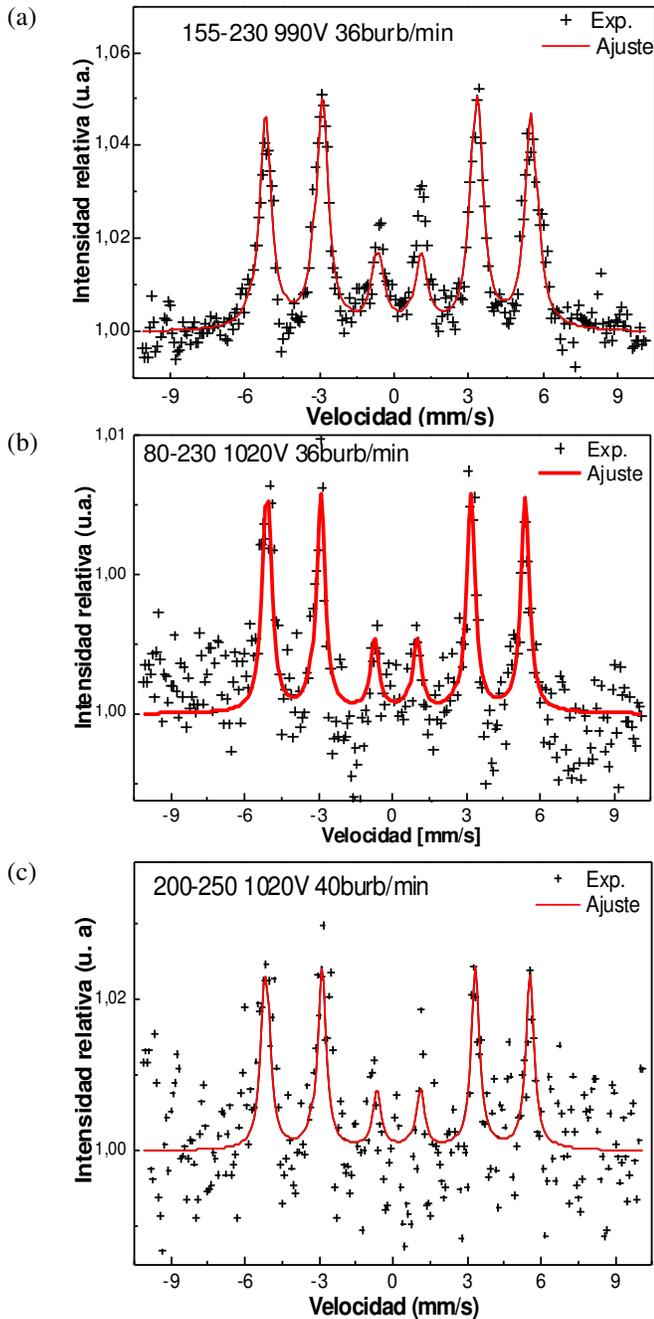


Figura 3. Efecto del rango de canales en el espectro Mössbauer ICEMS para una moneda de hierro tomado durante (a) 12 h entre los canales 155-230, (b) 33 horas entre 80-230 canales, (c) 15 horas entre 200-250 canales.

C Efectividad del detector de flujo de gas ICEMS implementado

Con el fin de corroborar el funcionamiento del detector y validar los resultados experimentales, se estudió una muestra de acero inoxidable (Fig. 5) y sus parámetros hiperfinos fueron comparados con aquellos obtenidos con un detector tipo PPAC [22]. Ambos espectros presentan un singlete, característico de sistemas paramagnéticos, lo cual está en concordancia con las propiedades magnéticas de los aceros. Este singlete corresponde a la fase gamma, también conocida como fase austenítica del hierro. Por otro lado, la aparición de un sexteto se espera en los dos espectros por la presencia de  $\alpha$ -Fe. Es posible corroborar entonces, que los parámetros hiperfinos (ver Tabla 1.) medidos son similares a aquellos obtenidos de la muestra de calibración mediante el PPAC, y que la efectividad del detector de flujo de gas construido en este trabajo considerando la relación S/R es alta porque disminuyó el tiempo de definición de cada espectro. El espectro mostrado en la figura fue registrado en menos de 8 horas, de modo que al emplear más tiempo mejora ostensiblemente la definición de las dos fases encontradas.

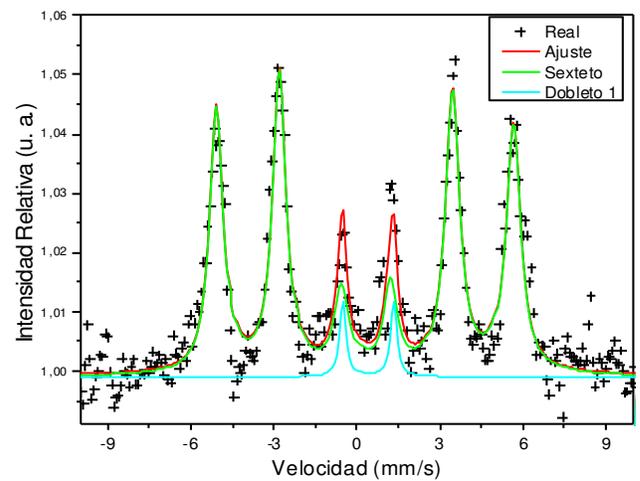


Figura 4. Espectro Mössbauer ICEMS de la muestra de calibración (moneda de hierro) medido con el detector de flujo de gas construido.

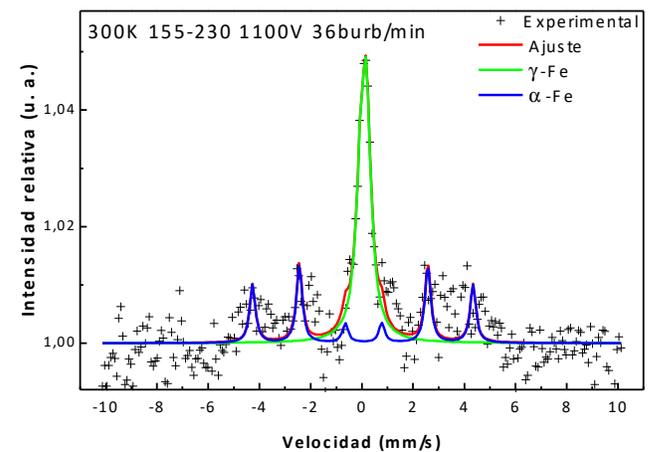


Figura 5. Espectro Mössbauer ICEMS de una muestra de acero inoxidable medido con el detector de flujo de gas construido.

Detector	Fase	IS (mm/s)	QS (mm/s)	H (kOe)
PPAC	$\gamma$ -Fe	-0.11	0	---
	$\alpha$ -Fe	0.00	-0.04	264.5
Flujo de gas	$\gamma$ -Fe	-0.10	0	---
	$\alpha$ -Fe	0.14	-0.03	264.9

Tabla 1. Comparación de parámetros hiperfinos de una muestra de acero inoxidable medida con el detector de flujo de gas construido y un PPAC [22].

#### D Caracterización magnética de un trozo de arandela con alto grado de oxidación

Una de las motivaciones para realizar esta medida es el comprobar que el detector construido puede registrar las interacciones nucleares que se presentan en cualquier material que contenga hierro, por lo tanto, se propuso probar con una arandela comercial oxidada. El espectro obtenido se observa en la Fig. 6 y fue ajustado con un doblete y un sexteto. El doblete muestra el desdoblamiento que sufre el momento cuadrupolar nuclear por la fuerte presencia de los óxidos en el entorno nuclear, dado que el material estuvo expuesto a la atmósfera del laboratorio donde la presión parcial de oxígeno es alta ( $pO_2 = 0,2$  atm). Los valores para  $QS = -0,693$  mm/s,  $IS = 0,223$  mm/s y  $\Gamma = 0,434$  mm/s sugieren que las especies presentes en la superficie de la arandela se asocian con un oxihidróxido férrico [23].

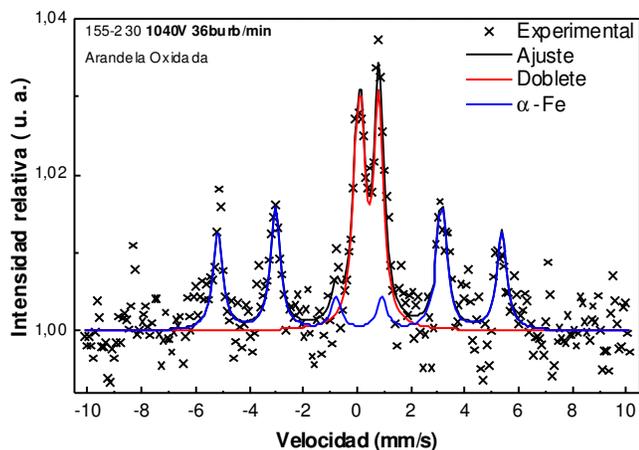


Figura 6. Espectro Mössbauer ICEMS de una arandela comercial oxidada.

#### IV. CONCLUSIONES

Se diseñó y construyó un contador proporcional de flujo de gas para ser implementado en la técnica de espectroscopia Mössbauer de reflexión. Los parámetros de operación del detector de electrones fueron optimizados usando un sistema de detección multicanal para obtener espectros de reflexión Mössbauer de muestras en volumen y películas delgadas. Se

caracterizó exitosamente una muestra de referencia en la cual se identificó un sexteto distintivo de la fase  $\alpha$ -Fe con un campo hiperfino de 330 kOe y un desvío isómero de 0,312 mm/s. Con el detector flujo de gas ICEMS construido se midieron las interacciones hiperfinas magnéticas de muestras sinterizadas de hierro, placas de acero inoxidable y una arandela con alto grado de oxidación. Los espectros fueron obtenidos en rangos de tiempo de 8 y 12 horas con una relación S/R alta, lo cual demuestra la versatilidad y eficiencia del detector.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica de Pereira por la financiación parcial de este trabajo en marco del proyecto titulado: "Diseño e implementación de sistemas de medición magnética y magnetoeléctrica: Detector Mössbauer y coeficiente magnetoeléctrico".

#### REFERENCIAS

- [1]. M. Sorescu, Journal of Materials Education, vol. 25 (4-6), pp. 145-154, (2003).
- [2]. M. Dyar, D. Agresti, M. Schaefer, C. Grant and E. Sklute, "Mossbauer Spectroscopy of earth and planetary materials", *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, vol. 34, no. 1, pp. 83-125, (2006).
- [3]. T. E. Cranshaw, Journal of Physics E: Scientific Instruments, vol. 7, pp. 497-505, (1974).
- [4]. D. Hernández and F. Sandoya, Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, vol 16, pp 78-82, (1996).
- [5]. Zs. Kajson, W. Meisel, E. Kuzman, C. Tosello, M.L. Grattan, A. Vértes, P. Gutlich, D.L. Nagy, *Hyperfine Interactions* vol. 57 (1-4), pp. 1883-1888, (1990).
- [6]. F. Salvat and J. Parellada. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol. 1 (1), pp. 70-84, (1984).
- [7]. J. A. Sawicki. "Industrial Applications of the Mössbauer Effect". Editorial. G. J. Long y J. G. Stevens, Plenum Press, pp. 83, (1986).
- [8]. K. Nomura, Y. Ujihira and A. Vértes. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 202 (1-2), pp. 103-199, (1996).
- [9]. J. R. Gancedo, M. Gracia, J. F. Marco, *Hyperfine Interactions*, vol. 66 (1-4), pp. 83-93, (1991).
- [10]. D. C. Cook, *Hyperfine Interactions*, vol. 29 (1-4), pp. 1463-1466, (1986).
- [11]. J. R. Gancedo and M. Gracia, *Hyperfine Interactions*, vol. 29, pp. 1097-1100, (1986).
- [12]. J. A. Sawicki and B. D. Sawicka, *Hyperfine Interactions* vol. 13 (1-3), pp 199-219, (1983).
- [13]. A. P. Amulyavichyus and R. Yu. Davidonis, *Instrum. Exp. Tech. (Engl. transl.)* vol. 29, pp. 590-593, (1986).
- [14]. B. Cruz, A. Bohórquez, J. A. Tabares, G.A. Pérez Alcázar, *Revista Colombiana de Física*, vol. 27, pp. 99-103, (1995).

- [15]. G. F. Knoll, *Radiation Detection and Measurement*, John Willey and Sons, pp. 164, (1989).
- [16]. M. Seberin, J. Degmová, *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 47 (5), pp 559-563, (1997).
- [17]. Z. Hussain, V. Raghavendra Reddy, M. Gupta, V. Dhamgaye, N. Khantwal, A. Gupta, *Vacuum*, vol. 151, pp 61-65, (2018).
- [18]. Idczak, R., Idczak, K., Konieczny, R. *Physica B: Condensed Matter*, vol. 528, pp 27-36, (2018).
- [19]. M. Pires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 451, pp 193-199, (2018).
- [20]. T. Kawauchi, X. Zhang, K. Fukutani. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 419, pp 43-49, (2016).
- [21]. F. Varret and J. Teillet, MOSFIT program unpublished.
- [22]. J. D. Uribe “Propiedades ópticas estructurales y magnéticas de películas delgadas de hematita”, Tesis, cap. 4, Universidad de Antioquia, Medellín (2009).
- [23]. M. E. Brett, K. M. Parkin and M. J. Graham, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 133 (10), pp 2031-2035, (1986).