

CONSTRUÇÃO, DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS
ÓTIMAS DE FUNCIONAMENTO E APLICAÇÃO DE UM
DETECTOR DE ELETRONS DE CONVERSÃO MÖSSBAUER

Agostinho Aurélio Garcia Campos

CONSTRUÇÃO, DETERMINAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ÓTIMAS DE FUNCIONAMENTO E
APLICAÇÃO DE UM DETECTOR DE ELETRONS DE CONVERSÃO MOSSBAUER

Agostinho Aurélio Garcia Campos

*Tese apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito
parcial para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA*

Dezembro - 1979

RESUMO

A utilização da geometria de espalhamento na espectroscopia Mössbauer no lugar do uso da geometria convencional de transmissão proporciona dois novos recursos à técnica Mössbauer: a amostra pode ser analisada em seu estado natural, não sendo necessário prepará-la em forma de lâmina fina ou pó, e análises de camadas superficiais podem ser feitas. Entretanto, a baixa razão sinal/ruído presente no processo de detecção tem limitado o uso desta geometria não convencional. Neste trabalho desenvolveu-se um contador proporcional de fluxo de gás para detectar elétrons na tentativa de reduzir esta limitação.

O detector construído consiste de uma câmara cilíndrica com diâmetro de 30 mm e altura variável de 3 a 10 mm. A alta tensão é aplicada a três eletrodos de cobre de $75\mu\text{m}$ de diâmetro, igualmente espaçados e colocados paralelos à base do cilindro.

No processo de determinação das características ótimas de funcionamento do detector procurou-se analisar a influência, tanto na porcentagem de efeito quanto no tempo de obtenção de um espectro, das seguintes variáveis :

- Distância fonte-absorvedor;
- Colimação da radiação incidente;
- Fluxo do gás através da câmara;
- Volume (altura) da câmara;
- Tensão aplicada nos eletrodos;
- Discriminação da energia detectada;

O gás utilizado foi uma mistura 94% He - 6% CH_4 . Para os testes foram utilizados absorvedores de Aço Inox 310 e ferro natural e uma fonte de Co^{57} em matriz de Pd de 10 mCi.

As condições ótimas de funcionamento do detector podem, de um modo geral, serem especificadas através dos valores :

Dist. fonte-absorvedor.....	30 mm
Diâmetro de colimador.....	10 a 15 mm
Volume (altura) da câmara.....	3,5 a 6,0 mm
Fluxo do gás.....	máximo \approx 40 bolhas/min
Discriminação da energia.....	Eliminar região inicial do espectro de altura de pulso

Uma escolha mais refinada das condições de operação dentro destas faixas dependerá das características do absorvedor, pois, dependendo do tipo de absorvedor pode-se precisar de maior absorção implicando em baixas taxas de contagem ou vice-versa.

A eficiência prática do detector bem como sua versatilidade foram avaliadas através da obtenção de espectros de amostras de meteoritos e chapas de aço baixo-carbono oxidadas.

ÍNDICE

Página

<i>Capítulo</i>	I - Introdução.....	01
	I - 1. As geometrias de transmissão e espalhamento na espectroscopia Mössbauer.....	01
	I - 2. Um resumo histórico da geometria de espalhamento.....	05
<i>Capítulo</i>	II - O sistema de detecção.....	09
	II - 1. Contadores proporcionais.....	09
	II - 2. O detector construído e utilizado neste trabalho.....	11
<i>Capítulo</i>	III - A otimização do sistema de detecção.....	17
	III-1. Introdução.....	17
	III-2. Os parâmetros a serem analisados.....	19
	III-3. Esquema do processo de otimização.....	21
	III-4. A otimização do sistema.....	23
	III-5. Conclusões sobre processo de determinação das características ótimas de funcionamento do detector.....	52
<i>Capítulo</i>	IV - Duas aplicações da técnica Mössbauer por espalhamento utilizando o detector.....	54
	IV - 1. Meteoritos.....	54
	IV - 2. Oxidações.....	56
<i>Referências</i>	60

ABSTRACT

The use of scattering technique instead of the conventional transmission geometry provides two new resources to Mössbauer Spectroscopy. Firstly, the sample can be studied in its natural form, that is, one does not need either powdered it or reduced it to a thin foil. Secondly, the scattering geometry is the ideal technique for surface analysis. However, the very low signal to noise ratio in the detection process has limited the use of the scattering technique.

In this work, a gas-flow proportional detector for Mössbauer conversion electrons has been designed and constructed in such a way that it was possible to determine the best values of the various parameters which give the optimum signal to noise ratio and energy resolution.

The constructed detector consists of a external cylindrical chamber at ground potential, having 30 mm diameter and a height varying between 3 and 10 mm. The high positive potential was applied at 3 copper anode of 75 μm in diameter, which were equally spaced and parallel to the base of the cylinder.

In order to find out the optimum operation conditions of the detector, the following parameters were investigated as far as their influences in the Mössbauer percentage effect and the counting time are concern:

- Source-absorber distance
- Collimation of the incident gamma radiation
- Gas-flow rate
- Chamber volume
- High positive potential
- Detected energy discrimination

The detector was operated using a premixed helium - 6% methane gas. All testing spectra were carried out with 310 stainless steel

and natural iron absorbers and a 10 mCi ^{57}Co -Pd source.

The best average values for the investigated parameters which optimized the working conditions of the detector are:

Source - absorber distances..... 30 mm
Collimator diameter 10 - 15 mm
Chamber height..... 3,5 - 6,0 mm
Gas-flow rate 4 ml/min.
detected energy discrimination - cutting down the initial region of the pulse-height spectra.

A more refined choice for the values of the above parameters will depend on the characteristics of the absorber, because a trade-off must be made between optimizing the Mössbauer percentage effect, so as to minimize the count rate for a given experiment.

Mössbauer spectra of meteorite and low carbon alloy steel samples were taken in order to test the efficiency and versatility of the constructed detector.

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- Ao Professor Anuar Abras, pela orientação segura e dedicada;
- Ao Professor Eustáquio Galvão da Silva, pelo acompahamento de todo o trabalho;
- Ao Professor Ewaldo Melo de Carvalho, pelas primeiras idéias sobre a construção e utilização de um contador proporcional de fluxo de gás;
- Ao Professor e colega Ronaldo Alípio Mansur, pelos primeiros conhecimentos e discussões sobre a técnica Mössbauer;
- Ao colega Nivaldo pela ajuda na parte de computação;
- Ao técnico mecânico Luís Mário pelas idéias sobre o sistema mecânico do detector ;
- A todos os colegas;
- A todo o corpo técnico administrativo;
- Ao CNPq, FINEP e CNEN.

INTRODUÇÃO

I - 1. As geometrias de transmissão e espalhamento na espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer consiste na emissão e absorção ressonante, sem recuo, de radiação gama por núcleos atômicos. As radiações envolvidas neste efeito estão mostradas na figura 1.1 de uma maneira resumida ou mais detalhadamente na tabela 1-1.

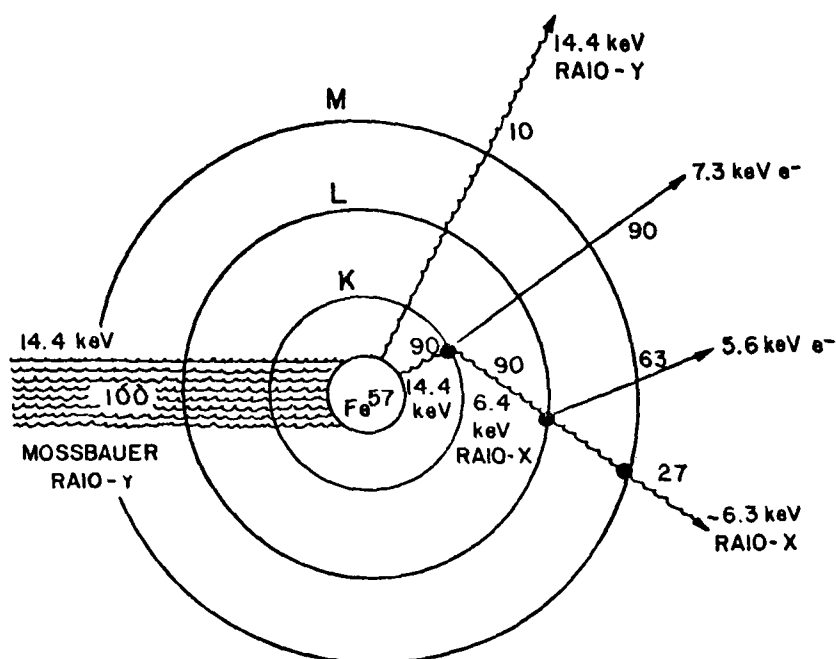


Fig. 1-1 Radiações envolvidas no Efeito Mössbauer para o caso específico do Fe^{57} .

TABELA 1-1

TIPO DE RADIAÇÃO	ENERGIA (kev)	PROBABILIDADE
Gama re-emitido	$E = 14,4$	0,09
Eletrons de conversão M	$E - B_M = 14,3$	0,01
Eletrons de conversão L	$E - B_L = 13,6$	0,09
Eletrons de conversão K	$E - B_K = 7,3$	0,81
Raios-X K	$B_K - B_L = 6,3$	0,24
Eletrons Auger	$B_K - 2B_L = 5,4$	0,57
Outros raios-X e eletrons	menor que $B_L = 0,85$	0,90

* Os B_i ($i = M, L, K$) indicam as energias dos níveis eletrônicos

A observação do efeito pode ser feita com o equipamento representado no diagrama de bloco da figura 1-2.

Nos blocos A e B estão indicadas duas geometrias possíveis e seus respectivos sistemas de detecção. No bloco A está mostrado o sistema de detecção convencional, o qual utiliza a geometria de transmissão. Nesta geometria, a radiação emitida pela fonte radioativa passa através do absorvedor e o efeito é observado por meio da radiação não absorvida. Isto requer um absorvedor em forma de uma lâmina muito fina ou pó. Detectores para esta geometria já estão industrializados e apresentam um funcionamento otimizado.

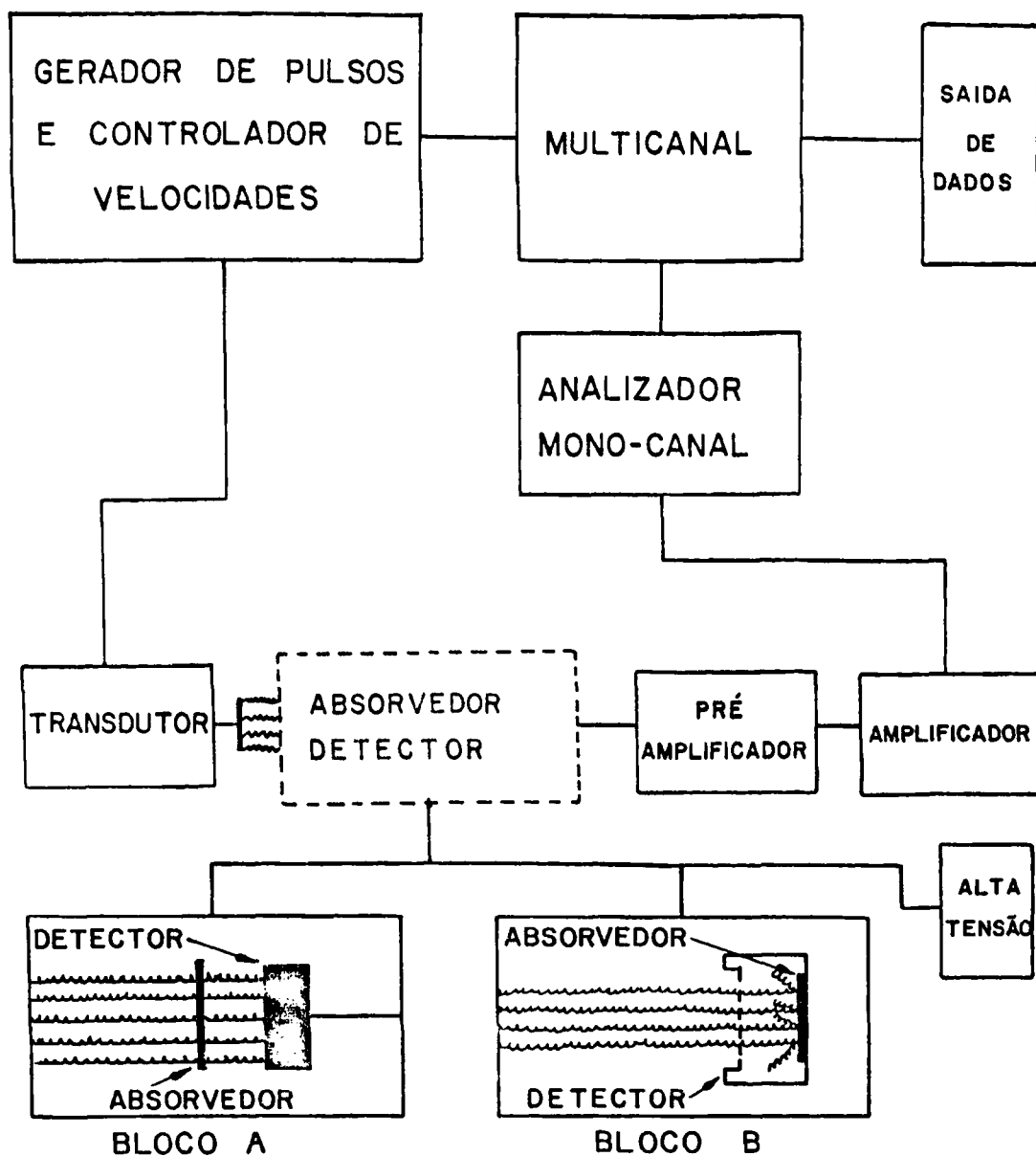


Fig. 1-2. Diagrama de bloco para espectroscopia Mössbauer

Bloco A: Geometria de transmissão

Bloco B: Geometria de espalhamento (2π)

Este fato juntamente com o preparo convenientemente do absorvedor faz com que nesta geometria se obtenha altas taxas de contagem e razões sinal/ruído relativamente altas. Um exemplo de espectro Mössbauer por transmissão, utilizando um absorvedor de ferro natural acha-se ilustrado na figura 1-3.

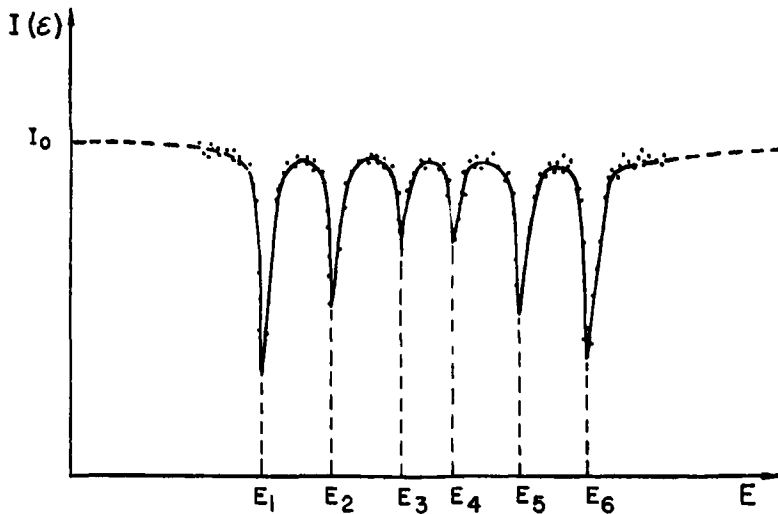


Fig. 1-3..Espectro Mössbauer, por transmissão, de Fe natural

$I(E)$ - Intensidade de radiação detectada

E - Energia

Os pontos $E_1, 2, 3, 4, 5, 6$ sendo pontos de menor contagem de radiação representam as energias onde houve ressonância nuclear.

O bloco B mostra o sistema de detecção utilizando a geometria não convencional de espalhamento. Nesta geometria, detecta-se diretamente a radiação re-emitida pelo absorvedor. Este fato dá a ela duas características distintas da geometria de transmissão :

- i. Não há a necessidade de um absorvedor fino ou em forma de pó já que a radiação não precisa atravessá-lo.
- ii. Pode-se optar pela detecção de qualquer uma das radiações re-emitidas ; gama, raios-x ou de elétrons.

Esta última característica faz da geometria de espalhamento uma ferramenta para análise de camadas superficiais, pois, ao se detectar raios- γ ou raios-x obtem-se informações de camadas da ordem de 10^5 \AA , ao passo que na detecção de elétrons obtem-se informações de camadas de até 3000 \AA . Entretanto, dificuldades devidas ao sistema de detecção, apresentando de um modo geral uma baixa razão sinal/ruído, tem limitado em muito a utilização desta geometria.

Um exemplo de espectro Mössbauer por espalhamento de absorvedor de ferro natural está ilustrado na figura 1-4.

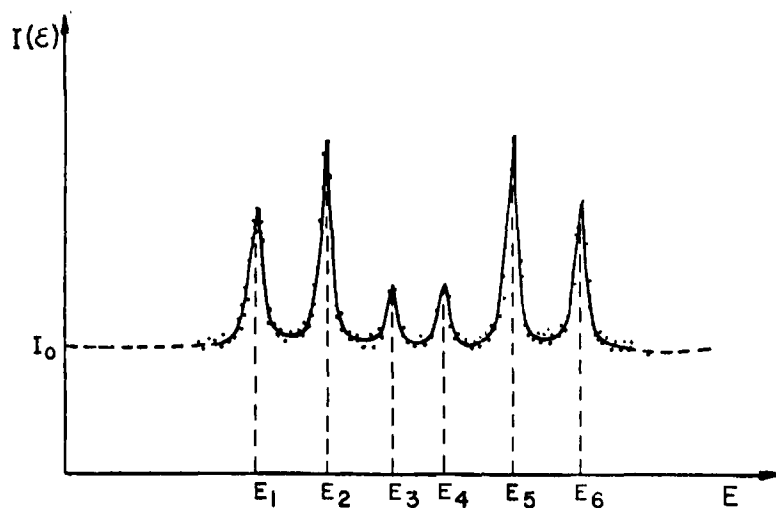


Fig. 1-4. Espectro Mössbauer, por espalhamento, de Fe natural

$I(E)$ - Intensidade da radiação detectada

E - Energia

Os pontos $E_{1,2,3,4,5,6}$ sendo pontos de maior contagem de radiação representam as energias onde houve ressonância nuclear.

I-2. Um resumo histórico da geometria de espalhamento

Esta sub-unidade não tem de modo algum a pretensão de ser um apanhado completo de tudo que se fez até o presente sobre a técnica Mössbauer por espalhamento. Seu objetivo é de apenas dar uma visão do início, desenvolvimento e estágio atual desta outra geometria também muito importante na espectroscopia Mössbauer. Com isto, pretende-se aqui colocar as bases para um melhor entendimento da origem, propósitos e justificativas de todo este trabalho.

Embora não se possa estabelecer marcos muito nítidos, a evolução da espectroscopia Mössbauer utilizando a geometria de espalhamen-

to (EMGE) pode ser dividida em três etapas ; de 1960 a 1968, de 1968 a 1973 e de 1973 até hoje, as quais são caracterizadas principalmente pelos objetivos na utilização da técnica e ou, pela intensidade de trabalhos feitos.

Os primeiros trabalhos em EMGE, surgidos no início da década de 60, embora em número extremamente menor do que aqueles que utilizavam a geometria de transmissão, já mostravam algumas desvantagens ou mesmo impossibilidades desta última para a realização de certas experiências, conforme mencionado em 1-1. Estes trabalhos, em sua maioria se voltaram para estudos mais diretamente ligados ao efeito Mössbauer propriamente dito, tais como ; cálculo do fator de Debye-Waller(1,2), interferência entre o espalhamento ressonante (Mössbauer) e não ressonante (Rayleigh) (1), distribuição angular do espalhamento ressonante (1), etc.

Análises específicas de problemas de superfície, utilizando EMGE também começaram a ser feitas, nesta época, através do trabalho de C.E.Violet e E.L.Lee (3), os quais investigam películas ferromagnéticas ultra-finas.

Ainda nesta 1a. etapa, já se nota um tipo de preocupação que tem acompanhado a EMGE até os dias atuais : o aprimoramento do sistema de detecção.

Projetos de detectores foram feitos tentando minimizar o problema, já mencionado em 1-1, da baixa razão sinal/ruído (1). O sistema de detecção com geometria de 2π introduzido por N.Hershokowitz e J.C.Walker (4) em 1968, proporcionou um grande avanço no campo. Esta geometria de 2π será a utilizada neste trabalho, embora aplicada mais especificamente a elétrons de conversão.

Entre 1967 a 1968 recha-se a 1a. etapa da EMGE com alguns trabalhos nos quais aparecem as opções de se detectar raios- γ , ou raios-x ou elétrons (4,5).

A partir de 1968 intensifica-se a quantidade de trabalhos sobre a EMGE e observa-se uma certa mudança quanto à sua utilização. Estes trabalhos, além de continuarem a insistir no aprimoramento do siste

ma de detecção (6,7,8,9,10,11), se voltam para a aplicação prática da técnica principalmente para análise de superfícies, intensificando assim a opção de detectar elétrons, e problemas metalúrgicos (7,9,10,11,12,13,14). Com respeito à detecção de elétrons, surge em 1971 o primeiro trabalho teórico (15) dando um tratamento bem completo às grandezas : largura de linha, área e intensidade do efeito no espalhamento. Este e outros trabalhos teóricos posteriores (16,17) utilizam a suposição da atenuação exponencial da energia dos elétrons à medida que estes percorrem as camadas superficiais. A validade de tal suposição é colocada em dúvida pelo trabalho experimental de M.J.Tricker, L.A.Ash e T.E.Cranshaw (18). Estes autores procuram mostrar a inviabilidade prática de tal suposição devido a problemas de detecção de foton-elétrons gerados por raios-x de conversão.

Estes três últimos trabalhos citados já fazem parte da última e mais fértil etapa da EMGE iniciada em 1973-74. A partir desta época vários trabalhos foram feitos não só visando o aprimoramento do sistema de detecção (19,20,21,22) como também ampliando tremendamente as áreas de aplicação da EMGE à metalurgia (23,24,25,26), a análise de sistemas em estado vítreo (27), ao estudo de superfícies de um modo geral (24,28,29), à análise de produtos de fotólise (30), ao estudo de implantação de íon Fe^{57} em monocristais de grafite (31), etc.

Para finalizar esta sub-unidade é importante salientar que toda esta exposição anterior mostra que a EMGE é uma técnica em franco desenvolvimento tanto na parte do aprimoramento de sua própria instrumentação quanto nas suas possibilidades de aplicação prática.

1-3. Propósitos deste trabalho

Embora, como mencionado em 1-2, o processo de detecção e estudos de problemas de superfície tem-se desenvolvido bastante nos últimos anos, duas considerações devem ser feitas :

- i . Os detectores ainda se acham em um estágio artesanal, não existindo ainda um modelo acabado com ca

racterísticas bem definidas e otimizadas.

- ii. Análise de superfícies embora bem sucedidas no que se refere à determinação dos compostos, estruturas e fases, tem deixado dúvidas quanto à profundidade das camadas analisadas.

Levando isto em conta e o fato de que a EMGE, além de ser indispensável para certos tipos de experiências, completa em muito um laboratório de Espectroscopia Mössbauer, este trabalho se propõe a :

- i . Projetar, construir e otimizar um detector de elétrons (Raios-x ou Raios- γ) por espalhamento com geometria de 2π .
- ii. Fazer análises de camadas superficiais com o objetivo de determinar seus elementos componentes e sua estrutura e ainda dar alguma contribuição ao estudo da determinação das profundidades das camadas analisadas.

CAPÍTULO II

O SISTEMA DE DETECÇÃO

II-1. Contadores proporcionais

Contadores proporcionais que utilizam o efeito multiplicador por ionização de um gás consistem basicamente de uma câmara contendo em seu interior gás e um fio condutor colocado a um potencial positivo com relação ao restante da câmara. Dependendo da tensão aplicada ao fio o sistema pode funcionar como uma simples câmara de ionização (região II, fig. II-1), um contador proporcional (região III, fig. II-1) ou um contador Geiger-Muller (região IV, figura II-1).

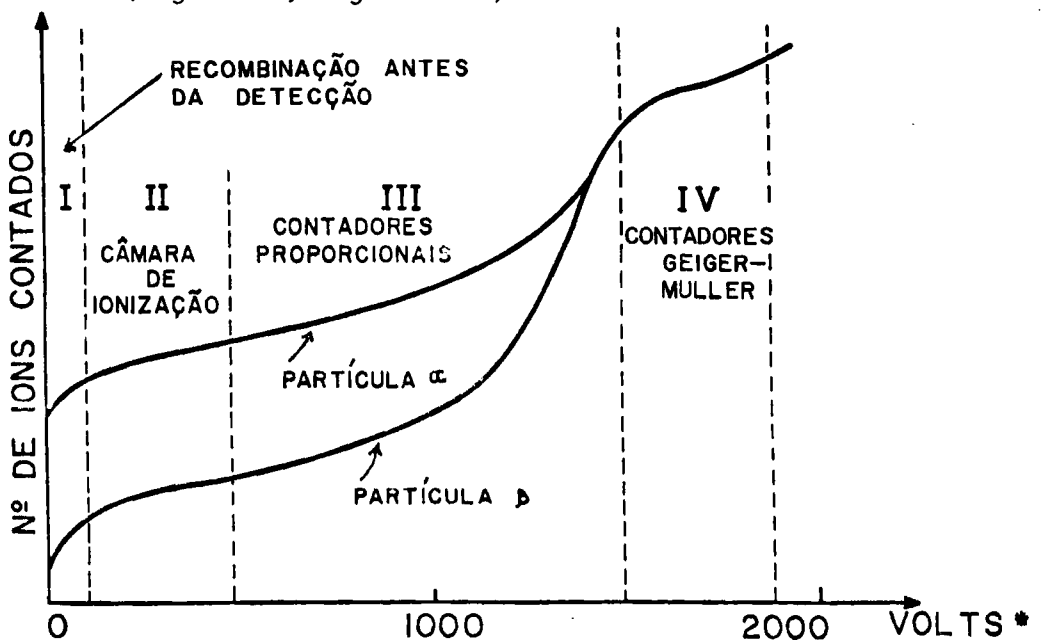


Fig. II-1. Altura do pulso em função da voltagem aplicada

*Os valores específicos da voltagem aplicada ao fio, definindo as regiões I, II, III e IV dependem das características próprias de cada detector.

Em qualquer uma dessas regiões, exceto na região I onde predomina a recombinação dos íons e elétrons antes de serem coletados, o processo de detecção consiste na ionização das moléculas do gás pela radiação incidente na câmara. Elétrons liberados nesta ionização provocam novas ionizações e um efeito multiplicador do sinal inicial é notado.

O que existe de peculiar na região III é o fato de que nela o resultado final observado é proporcional ao número de ionizações primárias (ionizações causadas pela radiação incidente), dando assim condições, junto com uma grande ampliação do efeito, de se fazer análises quantitativas da radiação incidente em termos de detecção das ionizações secundárias (ionizações originadas pelas ionizações primárias). Detectores que operam nesta região são por isso chamados de contadores proporcionais. As radiações apropriadas para serem detectadas por um detector deste tipo estão na faixa de energia de 0,250 a 100 Kev.

Alguns tipos de contadores proporcionais a gás são ilustrados na figura 11-2.

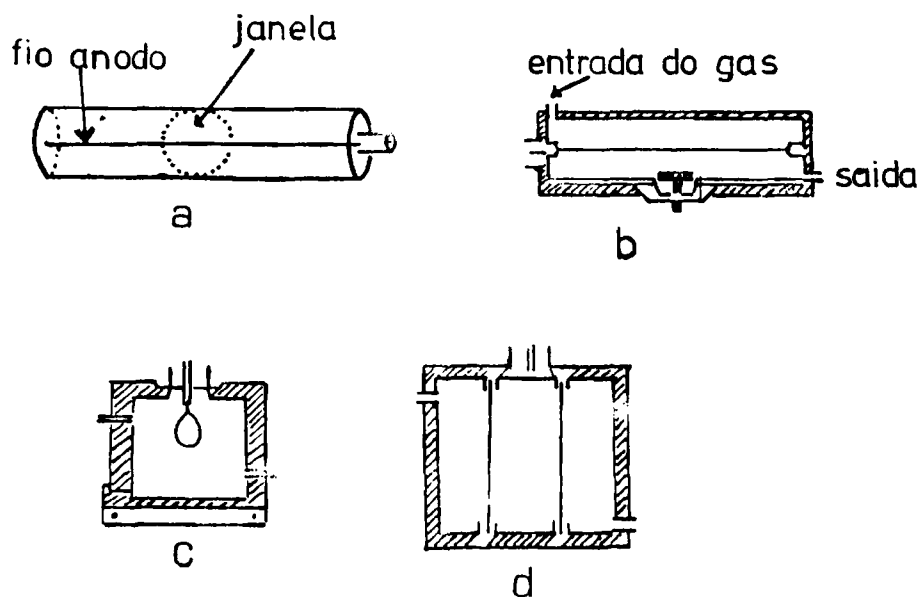


Fig.11-2. Alguns tipos de contadores proporcionais a gás.

- a) Contador proporcional lacrado muito comumente utilizado em espectroscopia Mössbauer por transmissão
- b), c), d) contadores proporcionais de fluxo de gás com diferentes formas da câmara e fios anodos.

II-2. O detector construído e utilizado neste trabalho

Como foi mencionado no capítulo I um dos objetivos deste trabalho é desenvolver um detector de elétrons para estudos de superfícies por espectroscopia Mössbauer com geometria de espalhamento (EMGE). Como elétrons na faixa de energia de interesse têm uma penetração extremamente reduzida em qualquer material sólido, é necessário, caso não se queira perder eficiência, que a amostra a ser analisada seja colocada dentro da câmara do detector. Com isto os elétrons, ao abandonarem o absorvedor, entram em contacto direto com o gás na câmara iniciando o processo de detecção, além de se poder coletar estes elétrons dentro de todo um ângulo sólido de 2π . Fig. II-3

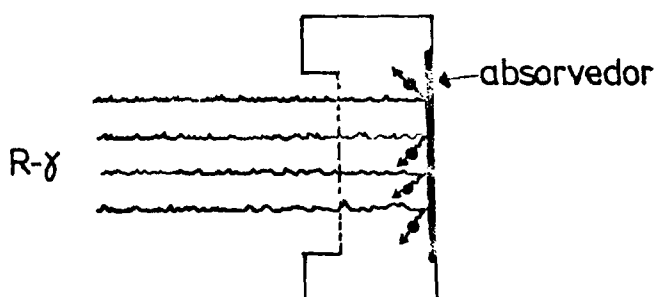


Fig. II-3. A geometria de espalhamento com ângulo sólido de detecção de 2π

Um detector apropriado a estas condições é um contador proporcional de fluxo de gás. Um detector deste tipo é de fácil construção, manutenção e operação. Sendo à base de fluxo de gás, problemas relativos à limpeza interna da câmara são bastante reduzidos e assim a câmara pode ser aberta sempre que se desejar trocar o absorvedor.

A maioria dos trabalhos sobre a utilização da EMGE tem utilizado detectores deste tipo (7,8,9,10,11,19,20,21,23,26,29) variando apenas o número de fios coletores, a forma e dimensões da câmara e alguns outros detalhes.

O projeto desenvolvido neste trabalho se baseou no detector construído e utilizado no trabalho de A.S.Câmara e W.Keune(26).

Tomando este ponto de partida e levando em conta que no processo de otimização seria necessário que o detector tivesse o maior número possível de parâmetros variáveis, foi feito o projeto representado na figura 11-4.

Como pode ser notado, este detector apresenta a espessura da câmara cilíndrica variável. Isto foi introduzido na tentativa de achar uma espessura de melhor funcionamento já que tal parâmetro varia muito nos trabalhos que utilizam este tipo de detector sendo que nenhum deles apresenta uma justificativa convincente para a escolha feita.

O diâmetro da câmara cilíndrica foi escolhido levando-se em conta a relação entre o tamanho da fonte radiotiva utilizada, a distância fonte-absorvedor, a colimação da radiação incidente, a região efetiva do absorvedor (parte atingida pela radiação incidente) e o fato de que raios com grande inclinação com relação à direção de movimento da fonte podem causar deformações principalmente em linhas externas do espectro, como será mostrado no capítulo III. Para estimar este diâmetro considerou-se as condições normais, em princípio, para a obtenção de um espectro.

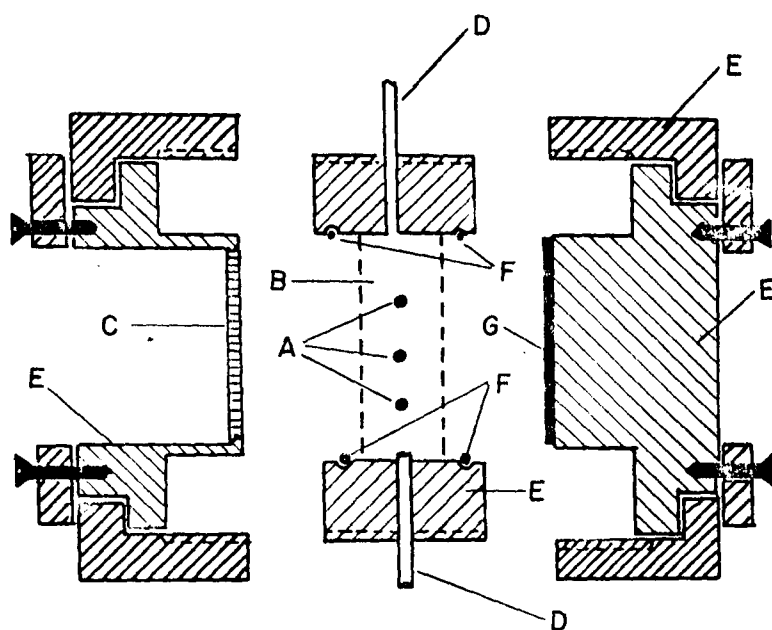


Fig. 11-4. O detector projetado e construído para este trabalho.

- A. Fios de cobre de 75 μm de diâmetro
- B. Câmara de volume variável
- C. Acrílico metalizado internamente
- D. Entrada e saída do fluxo de gas
- E. Alumínio
- F. Anéis de borracha
- G. Absorvedor

A partir da figura 11-5 pode-se escrever:

$$A = \frac{D(F + C) + BC}{B}$$

$$\theta = \text{ARCTg} \frac{A - C}{2D}$$

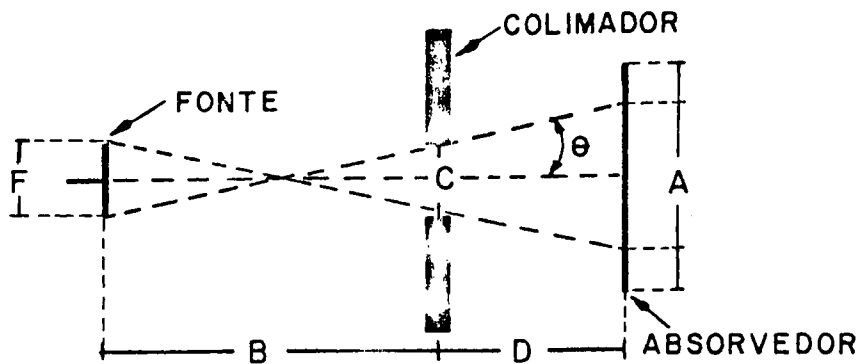


Fig. 11-5. Alinhamento fonte-colimador-absorvedor mostrando o ângulo máximo de incidência da radiação (θ) e o diâmetro A do Absorvedor que é atingido por esta radiação.

Em uma avaliação inicial tem-se

$$D \approx 5\text{mm}$$

$$F \approx 6\text{mm}$$

$$B \approx 25\text{mm}$$

$$C \approx 10\text{mm}$$

Isto implica em $A \approx 13\text{mm}$ e $\theta \approx 18^\circ$. Deste modo o diâmetro escolhido para

a câmara foi 30 mm.

A janela de entrada da radiação no detector foi construída com uma chapa de acrílico de 2 mm de espessura metalizada internamente. Esta chapa absorve cerca de 90% dos raios-x incidentes e apenas cerca de 15% dos raios- γ . Acoplado a esta janela foi feito um porta colimador de modo a facilitar variações de colimação do feixe incidente.

A opção pelo uso de três fios coletores feita no detector que deu origem a este projeto (26) foi mantida.

O gás utilizado neste trabalho, por sua eficiência já comprovada é uma mistura 94% He 6% CH₄. O fluxo é controlado por bolhas e ajustado por duas válvulas em série onde a primeira controla a pressão de saída do gás do cilindro e a segunda regula a quantidade que irá fluir através do detector. Este sistema permite boa estabilidade do fluxo e um mínimo de 5 bolhas por minuto.

O sistema de detecção completo está representado no diagrama de bloco da figura 11-6.

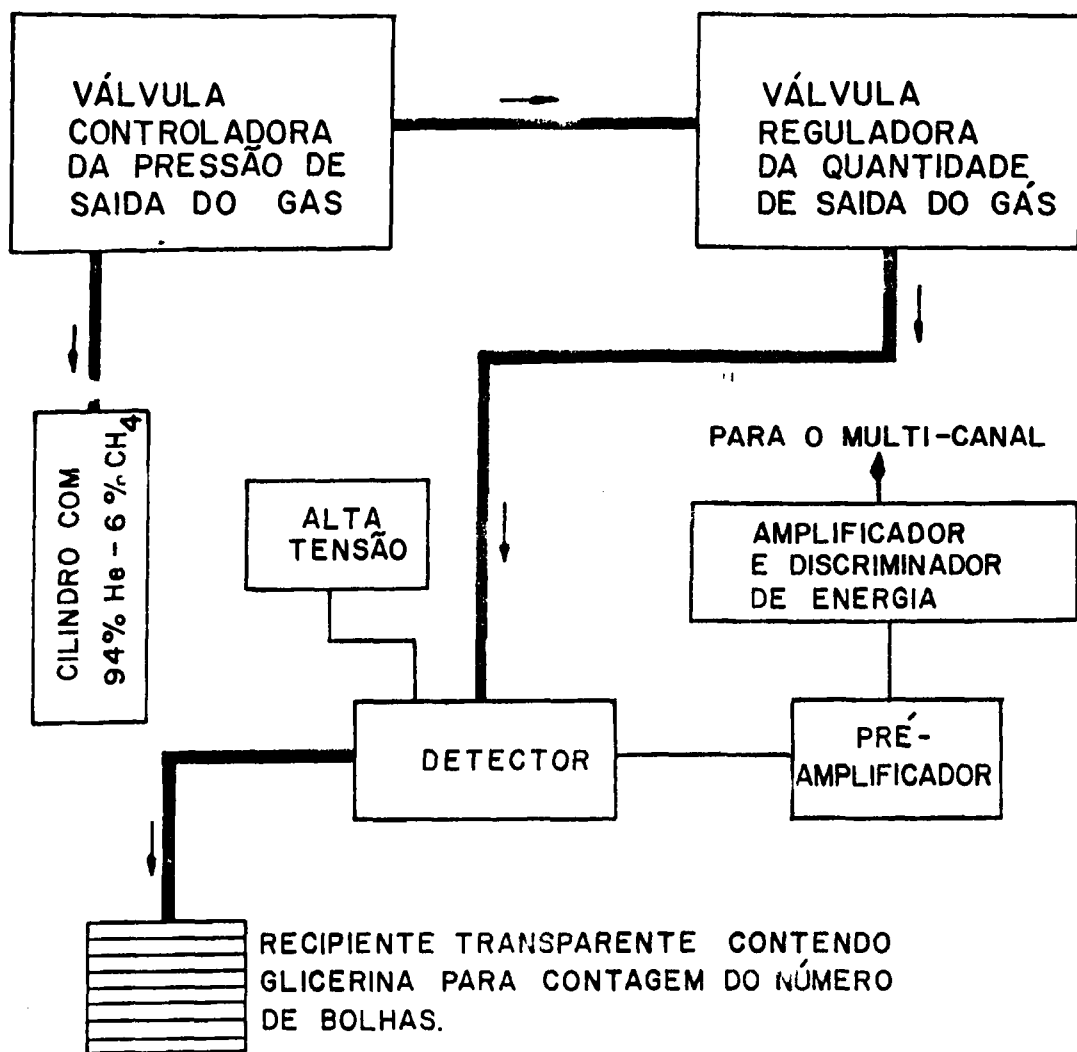


Fig. II-6. Diagrama da bloco do sistema de detecção completo.

CAPÍTULO III

A OPTIMIZAÇÃO DO SISTEMA DE DETECÇÃO

III-1 . Introdução

Na quase totalidade dos espectros apresentados neste capítulo foi utilizado um absorvedor padrão de aço inoxidável 310. Este absorvedor apresenta uma única linha Mössbauer como mostra a figura III-1.

O acompanhamento das modificações em $N(\epsilon_0)$ e $N(\epsilon)$ neste espectro é bastante simples e suficiente para caracterizar a eficiência do detector em quase todas as situações como será mostrado no decorrer deste capítulo.

A busca da eficiência máxima ou das condições ideais de funcionamento, aqui chamadas de processo de otimização do detector, será feita tendo em vista dois fatores:

i . A absorção (AB), definida como:

$$AB = \frac{Nr}{N(\epsilon)} + \left[\frac{\Delta Nr}{N(\epsilon)} + \frac{Nr\Delta N(\epsilon)}{N^2(\epsilon)} \right] \quad \text{Eq. III-1}$$

A qual, pode-se dizer, determina a eficiência relativa do detector, ou seja, estabelece a quantidade relativa da contagem ressonante para a não ressonante, ou ainda, numa linguagem mais usual estabelece a razão sinal/ruído.

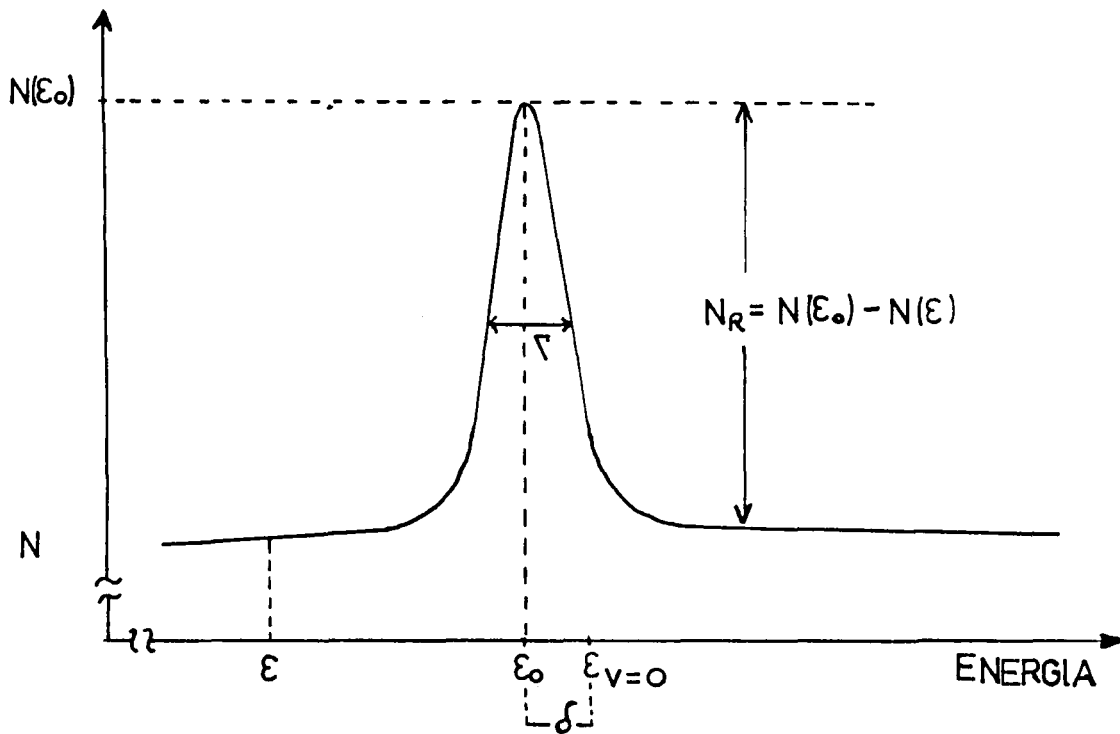


Fig. III-1. Espectro Mössbauer de uma linha

$N(\epsilon)$ - Contagem não ressonante

ϵ_0 - Energia da transição Mössbauer

$N(\epsilon_0)$ - Contagem em ϵ_0

N_R - Contagem ressonante máxima

$\epsilon_{v=0}$ - Energia para velocidade da fonte igual a zero

δ - Desvio isomérico

Γ - Largura da linha

ii. A taxa de contagem efetiva (TCE), definida como:

$$TCE = \frac{Nr}{T} \pm \left(\frac{\Delta Nr}{T} + \frac{Nr\Delta T}{T^2} \right) \quad \text{eq. III-2}$$

(T = tempo de obtenção do espectro)

A qual multiplicada pela largura da linha representa aproximadamente a área do espectro normalizada no tempo. Esta área, pode-se dizer, determina a eficiência absoluta do detector, ou seja, mede a quantidade de radiação ressonante detectada por unidade de tempo.

Deste modo, o processo de otimização consistirá em tentar obter valores máximos tanto na absorção, possibilitando uma melhor resolução de espectros, quanto da taxa de contagem efetiva, possibilitando esta resolução em intervalos de tempo não muito longos.

III-2 . Os parâmetros a serem analisados

Como foi descrito no capítulo anterior, o detector projetado e construído oferece condições que permitem variações dos seguintes parâmetros: grau de colimação do feixe da radiação incidente, distância fonte absorvedor, fluxo da gás, espessura da câmara cilíndrica e tensão aplicada aos fios coletores.

Considerando que a fonte de radiação gama não é puntual e possui aproximadamente 6 mm de diâmetro, variações tanto no grau de colimação quanto na distância fonte-absorvedor causarão mudanças na proporção entre raios paralelos e raios inclinados, com relação ao movimento da fonte, que atingem o absorvedor. Alterações nesta proporção poderão resultar em mudanças em AB, TCE, γ e $\delta(32)$. A análise dos resultados obtidos através de espectros tirados com diferentes colimadores e distâncias fonte-absorvedor poderão indicar as condições para as quais se obtenha valores mais altos de AB e TCE sem contudo produzir apreciáveis alargamentos e mudanças nas posições das linhas.

O fluxo do gás utilizado deverá ser em princípio o mínimo possível devido ao seu alto custo e certa dificuldade de obtenção por se constituir de uma mistura não comumente utilizada e de alta pureza. Este mínimo no entanto não deverá interferir na qualidade do espectro.

Quanto ao volume da câmara cilíndrica alguns resultados preliminares sugeriram a existência de uma relação entre diâmetro e altura da câmara para a qual a eficiência do detector é máxima. Com a análise dos resultados obtidos através da variação da altura da câmara tentar-se-á obter esta relação para o detector.

Também como resultados de alguns testes preliminares pode-se dizer que o detector admite uma faixa de voltagem aplicada aos fios coletores para a qual ele funciona. A análise dos resultados obtidos através da variação de cada parâmetro deverá especificar tanto esta faixa de operação quanto a região desta faixa onde se tem um melhor funcionamento do detector.

No processo de otimização se levará em conta também um parâmetro, controlado externamente ao detector pelo fato dele ter sido pouco explorado na maioria dos trabalhos deste tipo e por exercer grande influência na parte de utilização do detector em análise de superfícies. Este parâmetro é a faixa de energia selecionada entre toda a radiação detectada. Através de um analisador de altura de pulso pode-se ver que toda a radiação detectada por um detector do tipo utilizado neste trabalho e operando com gás He-CH₄ é de um modo geral como ilustra a figura III-2.

Esta radiação, além de envolver os eletrons de conversão Mössbauer, envolve também foton-eletrons e eletrons compton. Como apenas eletrons de conversão contribuem para o efeito Mössbauer, a possível seleção de uma faixa de energia onde possa haver uma maior concentração destes eletrons, permitirá obter espectros com mais altas razões sinal/ruído. A relação deste parâmetro com estudos de superfície será apresentada no capítulo IV.

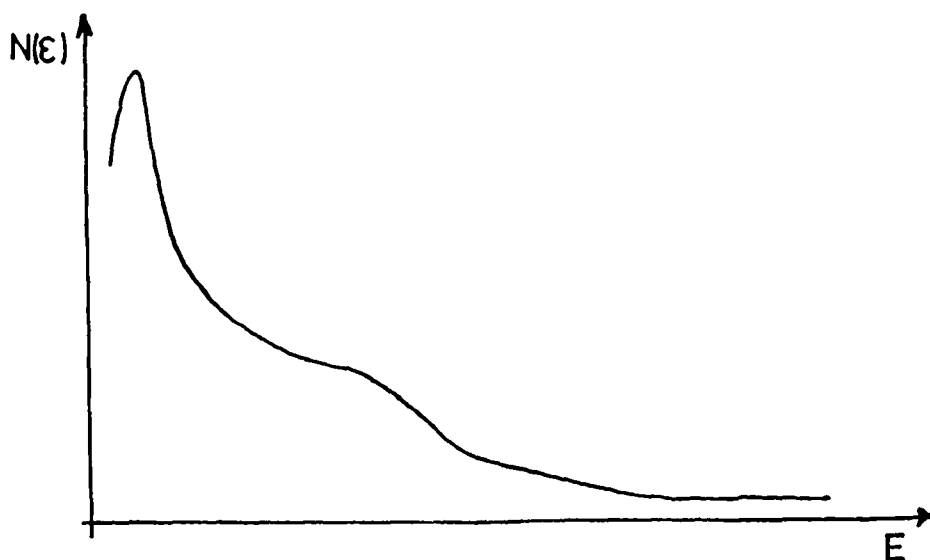


Fig. III-2. Altura do pulso em função da energia para um contador proporcional de fluxo de gas He - CH₄.

$N(\epsilon)$ - Contagem ϵ - Energia

III-3 . Esquema do processo de otimização

Como foi descrito na seção anterior a eficiência do detector será acompanhada através da variação de seis parâmetros. Para isto alguns testes preliminares foram feitos com o objetivo de estabelecer as condições iniciais de operação (condições já de razoável funcionamento do detector) e ajudar na montagem do esquema do processo de otimização. Este esquema é apresentado no quadro III-1. Observa-se que o processo experimental foi dividido em seis séries, cada uma correspondendo a cinco parâmetros fixos e um variável. Após a análise de cada série parte-se para a execução da série seguinte já utilizando as melhores condições obtidas nas séries anteriores. A faixa de variação de cada parâmetro foi determinada através dos testes preliminares e das possibilidades do sistema.

Parâmetro variável	Distância Fonte-absorvedor (mm)	Diâmetro do colimador cilíndrico (mm)	Fluxo (bolhas/min)	Volume (altura-mm)	Tensão (volts)	Nível/janela *(volt)
	Série I	Série II	Série III	Série IV	Série V	Série VI
Distância Fonte-absorvedor (± 1 mm)	30 35 40 45 50 60 70	**				
Diâmetro do colimador cilíndrico ($\pm 1,5$ mm)	12	7 10 12 15 30	**			
Fluxo (± 1 B/min)	42	42	6 8 14 22 34 60 101	**		
Volume ($\pm 0,2$ mm)	3,0	3,0	3,0	3,0 3,5 4,0 4,5 5,0 5,5 6,0 6,5 7,0 8,0	**	
Tensão	1100	1100	1100	1100	900 1000 1100 1200	**
Nível/janela *	0,16/10,00	0,16/10,00	16,0/10,00	16,0/10,00	16,0/10,00	**

Quadro III-1. Esquema experimental do processo de otimização

* O parâmetro discriminação da energia é controlado pelas variáveis nível/janela que serão detalhadas na seção III-6
 ** A partir deste ponto este parâmetro já está selecionado e o seu valor será daí por diante o que apresentou melhor resultado na série anterior.

III-4 . A *optimização do sistema*

As tabelas III-1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7 desta seção apresentam os resultados de todos os espectros tirados no processo de optimização do detector. A análise destes resultados deve ser feita tendo em vista as seguintes considerações:

i . Como a eficiência do detector é analisada também por taxas de contagem, fica aqui especificado que as taxas apresentadas nas tabelas foram obtidas com uma fonte de cobalto em matriz de paladium com intensidade aproximada de 10 m Ci

ii . Todos os espectros do absorvedor aço inox 310 foram ajustados com uma linha Gaussiana por ser esta forma a que melhor se ajustou aos pontos experimentais principalmente ao que se refere aos parâmetros de maior interesse no processo de optimização, quais sejam; absorção e taxa de contagem efetiva.

iii. Os erros nas grandezas AB e TCE colocados nas tabelas foram calculados pelo programa de computador de ajuste dos espectros e correspondem à flutuação estatística de cada espectro particular. O erro real nas grandezas AB e TCE, as quais são muito sensíveis à pequenas oscilações dos vários parâmetros do detector, pode ser considerado algumas vezes maior que o especificado.

III-4-1 . *Distância fonte-absorvedor*

O sistema de movimento da fonte e o detector foram alinados sobre um trilho triangular graduado em milímetros de modo a permitir boa precisão na medida do parâmetro a ser analisado, distância Fonte-absorvedor (figura III-3).

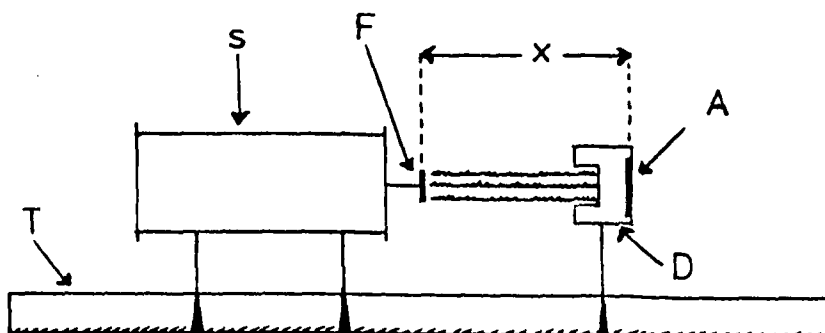


Fig. III-3. Alinhamento Fonte-Detector

- T - Trilho milimetrado
- S - Sistema de movimento da Fonte
- F - Fonte
- D - Detector
- A - Absorvedor

As condições iniciais de operação do detector para os demais parâmetros, obtidas através dos testes preliminares e já colocadas no quadro III - 1 são :

Diâmetro do colimador	- 12 mm
Fluxo	- 42 B/min
Volume (altura do cilindro)	- 3,0 mm
Tensão	- 1100 Volts
Nível/janela	- 0,16/10,00 Volts*

*O parâmetro nível/janela referente à discriminação da energia detectada será fixado nesta posição em todos os espectros até o item III-4-6 no qual sua influência na eficiência do detector será analisada. Esta posição corresponde a nenhuma discriminação da energia, ou seja, toda a radiação detectada tomará parte no processo de obtenção do espectro Mössbauer.

com estes parâmetros fixos obteve-se espectros para uma série de valores da distância fonte-absorvedor. Os resultados são mostrados na tabela III-1. Observa-se inicialmente que os parâmetros Mössbauer Γ e δ permanecem inalterados dentro dos erros experimentais. Também dentro destes erros experimentais e considerando o que foi dito em iii no início deste capítulo a absorção mantém-se praticamente constante. Deste modo a condição de melhor eficiência do detector corresponderá àquela de maior taxa de contagem efetiva. Isto é alcançado no espectro 1 da tabela III-1 o qual é mostrado na figura III-4.

A possível mudança em AB e TCE devido a alterações na proporção entre raios paralelos e inclinados, com relação ao movimento da fonte, que atingem o absorvedor, como mencionado em II-2, é aqui insignificante dentro da faixa de variação. Isto pode ser concluído a partir do gráfico da figura III-5. Como o acréscimo da área efetiva é causado pela incidência no absorvedor dos raios mais externos do feixe ele é acompanhado de um aumento na proporção de raios inclinados. Caso estes novos raios incidentes estivessem acima de um certo ângulo limite (seção III-4-2) para o qual eles não participariam do efeito, isto deveria se manifestar graficamente como uma perda de proporcionalidade entre TCE e a área efetiva devido a uma saturação em TCE (curva tracejada da fig. III-5).

O comportamento geral de TCE com a distância fonte-absorvedor varia, na faixa analisada, aproximadamente com o inverso do quadrado como mostra no gráfico da figura III-6.

TABELA III-1

Parâmetro Variável : Distância Fonte-Absorvedor									
Parâmetros fixos : Colimador - (12,0 ± 0,5) mm									
Fluxo - (42 ± 1) B/min									
Volume - (3,0 ± 0,2)mm									
Tensão - 1100 volts									
Nível/janela - 0,16/10,00 volts									
Nº do espec_ tro	Distância Fonte-absorvedor (mm) +1	Dados dos Espectros Ajustados			TCE (cont./min)	θ * (Graus)	Área efetiva ** (mm ²)		
		Γ (mm/s) ± 0,004	Δ em relação ao Fe (mm/s) ± 0,005	AB (%) ± 0,06					
1	30	0,378	0,105	7,13	140,0 ± 0,9	22	191		
2	35	0,372	0,102	6,92	105,3 ± 0,9	19	177		
3	40	0,368	0,102	7,10	79,1 ± 0,7	16	167		
4	45	0,364	0,103	6,41	56,7 ± 0,5	14	159		
5	50	0,369	0,104	7,03	47,8 ± 0,4	13	154		
6	60	0,368	0,103	6,61	32,8 ± 0,3	10	146		
7	70	0,365	0,103	6,52	22,7 ± 0,2	9	141		

* θ, definitivo na figura II-5 e calculado à partir da equação II-2 é o ângulo entre o raio de maior inclinação que atinge o absorvedor e a normal ao absorvedor.

** Área efetiva é a área do absorvedor que é atingida pela radiação. Seu valor é dado por $\pi A^2/4$ onde A é calculado a partir da equação II-1.

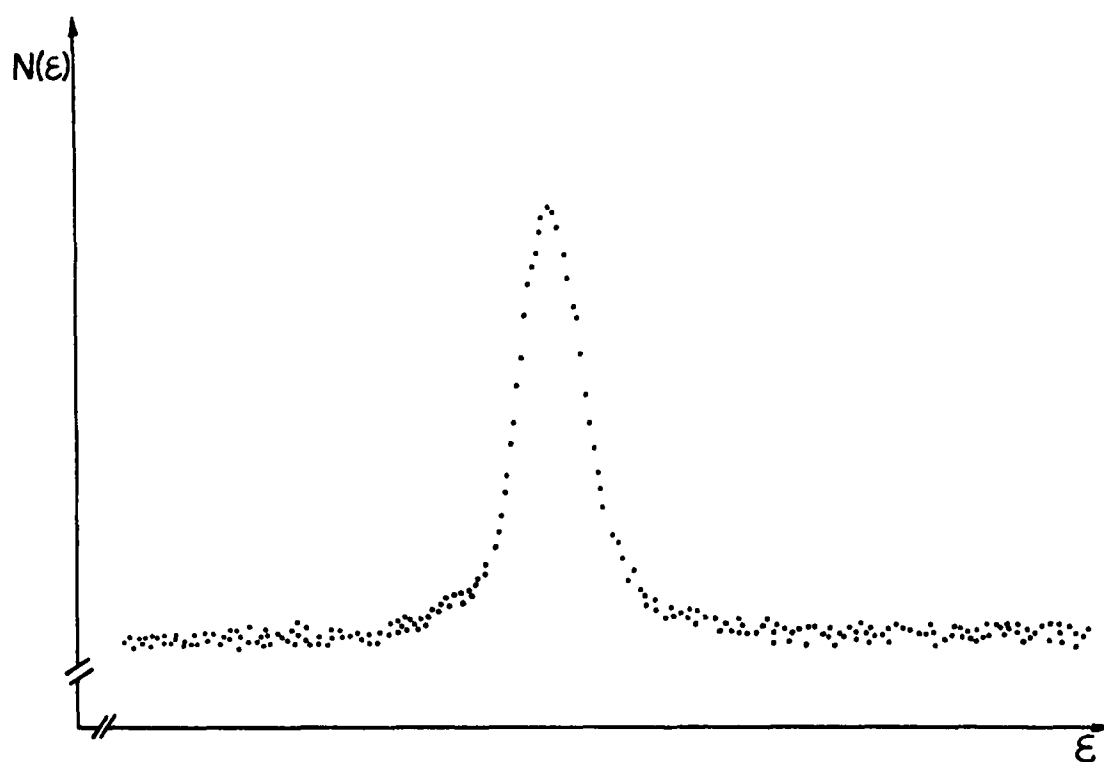


Fig. III-4. Espectro 1 da tabela III-1

$$\bar{v} = (0,378 \pm 0,004) \text{ mm/s}$$

$$\delta = (0,105 \pm 0,005) \text{ mm/s}$$

$$AB = 7,13\%$$

$$TCE = 140 \text{ contagens/min.}$$

$$\text{Tempo de obtenção} = 17:40 \text{ horas}$$

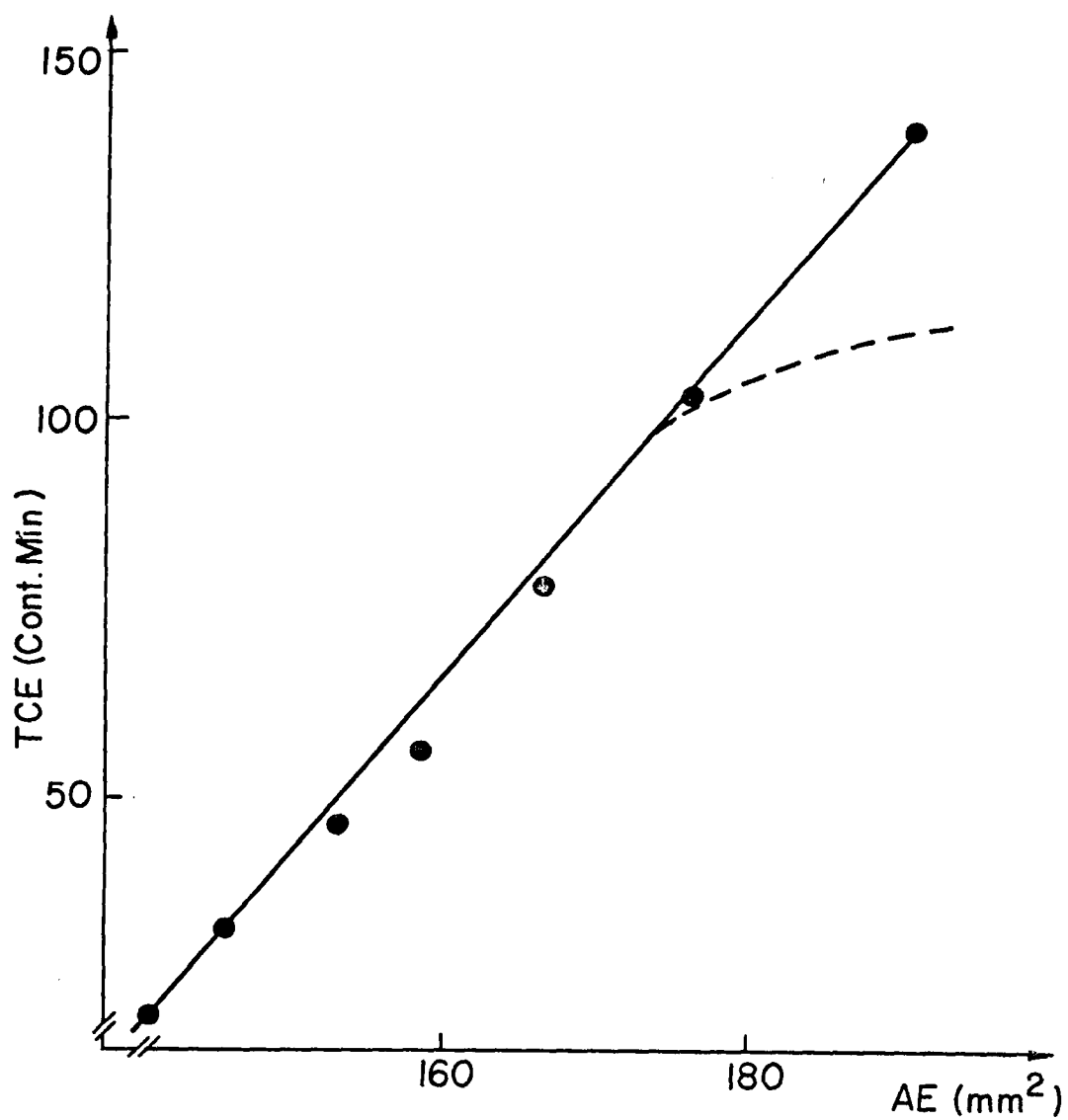


Fig. III-5. Variação da taxa de contagem efetiva (TCE) em função da área efetiva (AE) quando se varia a distância fonte-absorvedor.

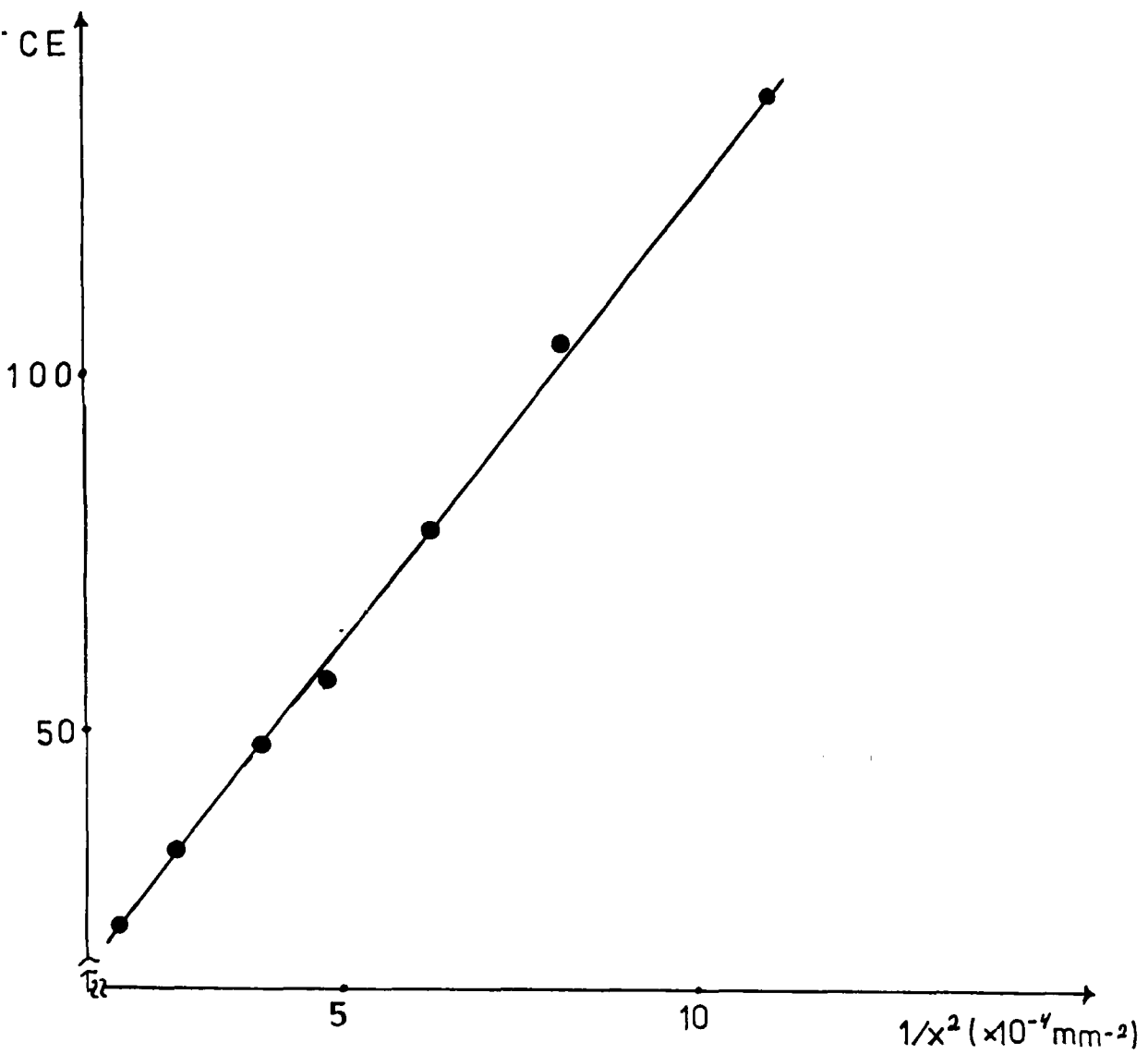


Fig. III-6. Variação da taxa de contagem efetiva em função do inverso do quadrado da distância Fonte-Absorvedor. (x)

III-4-2 . Grau de colimação da radiação incidente

Os resultados obtidos à partir da análise dos espectros tirados com colimadores D de diferentes diâmetros, utilizando um absorvedor de linha única, são mostrados na tabela III-2. Estes resultados mostram que os parâmetros Mössbauer γ e δ dos espectros permanecem inalterados dentro dos erros experimentais. Exceto para um colimador de diâmetro da ordem do diâmetro da fonte (7mm) a absorção mantém-se praticamente constante indicando que, na faixa de variação do parâmetro, sinal e ruído aumentaram ou reduziram na mesma proporção.

Como mostra a figura III-7 o acréscimo em TCE com o aumento do diâmetro do colimador é, até certa região, proporcional à área efetiva do absorvedor. Para diâmetros acima de determinado valor (não calculado explicitamente aqui) observa-se uma perda desta proporcionalidade por motivos já delineados no ítem anterior e sobre os quais se fará um tratamento semi-quantitativo a seguir.

Uma estimativa da influência de raios inclinados na quantidade de efeito observado pode ser feita através da análise da influência do ângulo, entre a direção em que a radiação é emitida e a direção de movimento da fonte (fig. III.8a), no efeito Doppler produzido na radiação.

Será considerado aqui que a maior contribuição para o efeito Mössbauer será proveniente de raios- γ cujas energias E estiverem dentro da faixa.

$$\epsilon_0 - \gamma/2 < \epsilon < \epsilon_0 + \gamma/2 \quad (\text{fig. III-8b})$$

A energia ϵ da radiação emitida pela fonte pode ser escrita na forma :

$$\epsilon = \epsilon_\gamma - \epsilon_r + \epsilon_d$$

onde ϵ_γ é a energia de transição do núcleo radioativo da fonte, ϵ_r a energia de recuo deste mesmo núcleo e ϵ_d a energia Doppler devido ao movimento da fonte.

TABELA III-2

Parâmetro variável: Diâmetro do colimador

Parâmetros fixos: Dist. Fonte-Absorvedor - (30 ± 1) mm Tensão - 1100 volts
 Fluxo - (42 ± 1) B/min Nível/janela - 0,16/10,00 volts
 Volume - $(3,0 \pm 0,2)$ mm

Nº do espectro	Diâmetro do colimador (mm) $\pm 0,5$	Dados dos espectros ajustados					TCE (cont./min)	θ (Graus)	Area Efetiva (mm ²)
		Γ (mm/s) $\pm 0,004$	δ em relação ao Fe (mm/s) $\pm 0,005$	AB (%) $\pm 0,06$					
1	7,0	0,364	0,106	5,46	45,4 \pm 0,4	16	72		
2	10,0	0,365	0,106	6,59	95,7 \pm 0,9	20	137		
3	12,0	0,378	0,105	7,13	140,0 \pm 0,9	22	191		
4	15,0	0,374	0,110	6,74	217,0 \pm 1,5	25	290		
5	30,0 (sem col)	0,377	0,113	6,49	313,0 \pm 2,3	33	616		

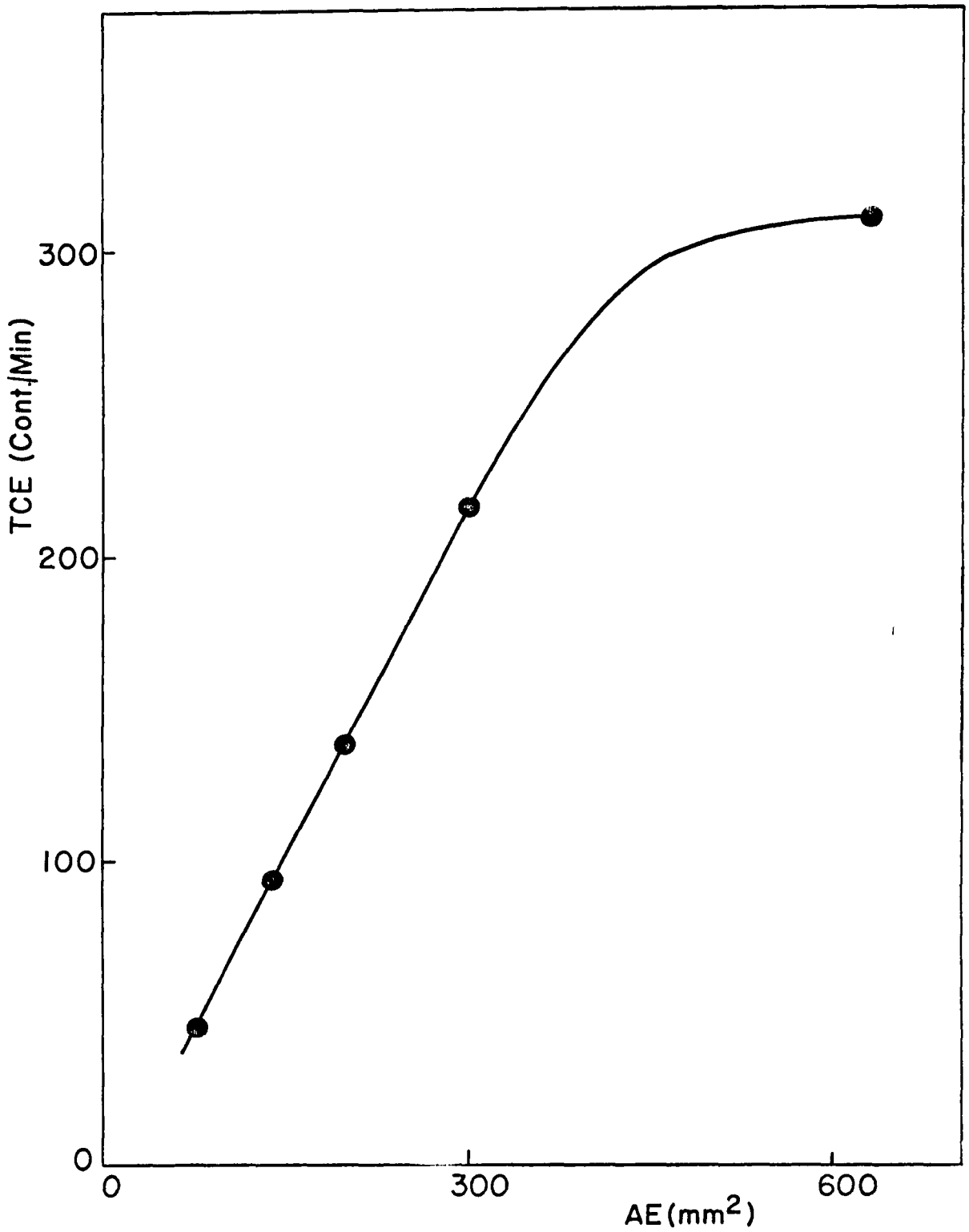


Fig. III-7. Taxa de contagem efetiva (TCE) em função da área efetiva (AE) ao variar o diâmetro do colimador.

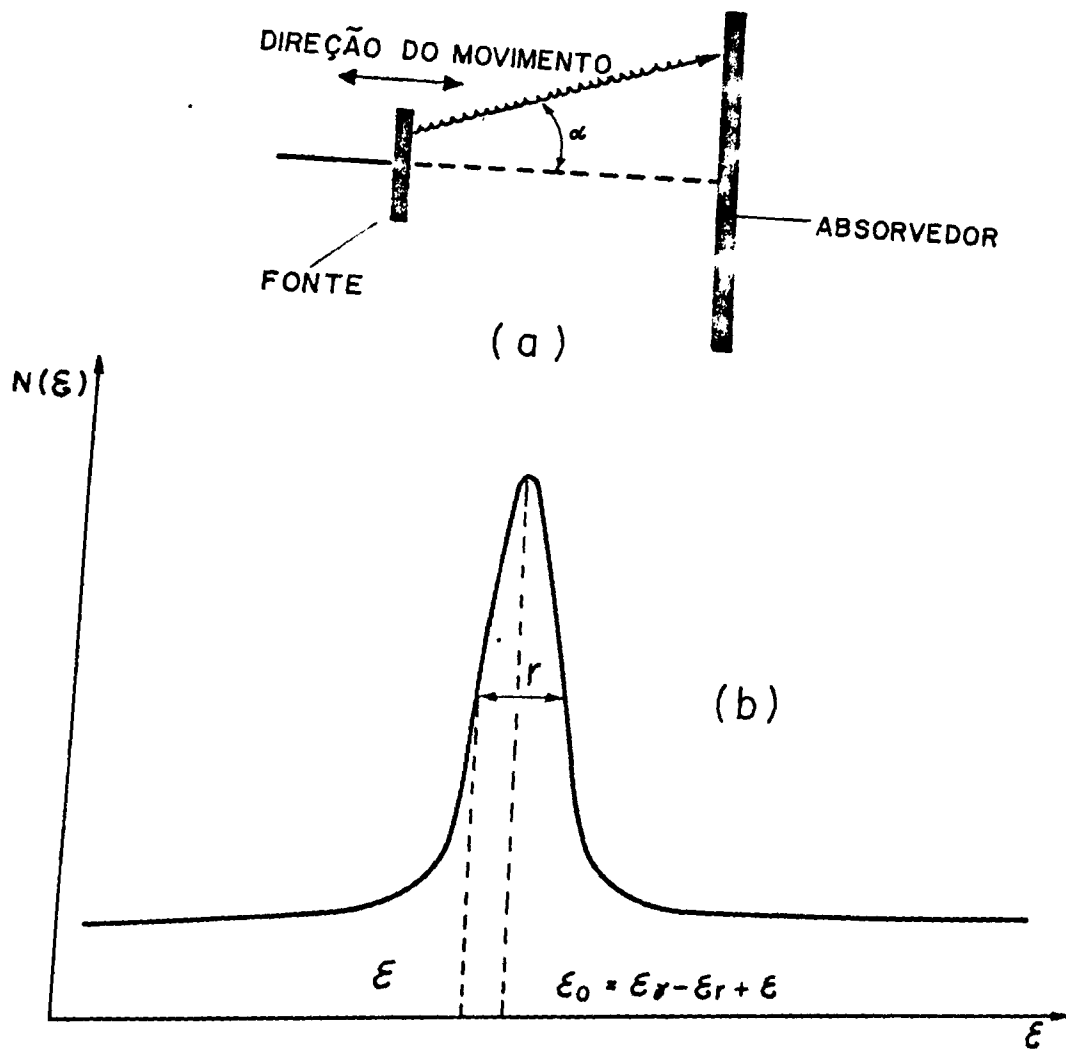


Fig. III-8. a) Ângulo α entre a direção de emissão do raio- γ é a direção de movimento da fonte

b) Faixa de energia $(\epsilon_0 \pm \Gamma/2)$ para uma maior contribuição de um raio- γ no Efeito Mössbauer.

Tem-se que

$$\epsilon_d = \frac{v}{c} \epsilon_\gamma \cos \alpha$$

onde v é a velocidade da fonte, c a velocidade da luz e α como especificado na figura III-8a. Assim o efeito Doppler será máximo quando $\alpha = 0$ ou

$$\epsilon_{0d} = \frac{v}{c} \epsilon_\gamma$$

e diminuirá à medida que α aumentar. Levando-se em conta o fato de que a fonte não é puntual, o correto seria calcular a distribuição angular de radiação*. No entanto para uma estimativa bastante grosseira será considerado que para $\alpha = 0$ tem-se $\epsilon = \epsilon_0$ (figura III-8b).

Assim o maior valor possível de α ($\alpha = \alpha_m$) para que a radiação ainda contribua mais efetivamente para a ressonância será determinado pela condição;

$$|\epsilon - \epsilon_0| = \Gamma/2$$

$$\epsilon_{0d} - \epsilon_d = \Gamma/2$$

$$\frac{v}{c} \epsilon_\gamma - \frac{v}{c} \epsilon_\gamma \cos \alpha_m = \Gamma/2$$

$$\alpha_m = \text{Arccos} \left(1 - \frac{c\Gamma}{2v\epsilon_\gamma} \right) \quad \text{eq. III-3}$$

*De fato há um cálculo feito para esta distribuição (32) considerando uma geometria perfeitamente cilíndrica o que não se aplica no caso presente. No entanto esta teoria mostra que tanto as larguras quanto as posições das linhas Mössbauer variam com o grau de colimação.

como $c = 3 \times 10^{11}$ mm/s e para o caso do Fe^{57} $\Gamma / \epsilon_\gamma \approx 3 \times 10^{-13}$ tem-se

$$\alpha_m \approx \text{Arccos} \left(1 - \frac{4,5 \times 10^{-2}}{v} \right)$$

(v em mm/s)

Para os espectros das tabelas III-1 e III-2 a energia de ressonância ϵ_0 corresponde a uma velocidade da fonte de

$$v \approx 0,3 \text{ mm/s}$$

Isto resulta pelo cálculo anterior que um raio gama contribuirá mais efetivamente para o efeito se seu ângulo de emissão α for menor que $\alpha_m \approx 32^\circ$. As tabelas III-1 e III-2 mostram que o único ângulo superior a α_m calculado é o do espectro 5 da tabela III-2, que é o único espectro que foge à proporcionalidade entre TCE e AE.

A parte estas últimas considerações os valores de AB e TCE das tabelas III-1 e III-2 mostram claramente, em termos de eficiência do detector, que as condições que deram origem ao espectro 5 da tabela III-2, mostrado na figura III-9, são até o momento as melhores.

Entretanto, levando em conta a estimativa anterior, embora não se tenha considerado a distribuição de radiação no cálculo de α_m , observa-se que ele depende da velocidade da fonte (v). Assim espera-se que o efeito da colimação nos parâmetros Mössbauer deva ser diferente para picos que apareçam em regiões de diferentes velocidades. Para verificar isto resolveu-se analisar os espectros de absorvedor de ferro natural com o objetivo de verificar a possível interferência dos raios mais inclinados em linhas externas do espectro (linhas correspondendo a velocidades maiores da fonte). Os espectros obtidos são mostrados na figura III-10 e seus parâmetros Mössbauer tirados à partir do ajuste são mostrados na tabela III-3. O espectro (a) foi obtido com geometria de transmissão para fins comparativos. Os demais espectros são de espalhamento e foram obtidos variando o grau de colimação. Observa-se através da figura III-10 ou mais precisamen

te através da tabela III-3 que é influência da colimação nos parâmetros Mössbauer depende do valor absoluto de v . Assim linhas mais externas so frem maior alargamento e alteração em sua posição tanto maior quanto me nor o grau de colimação.

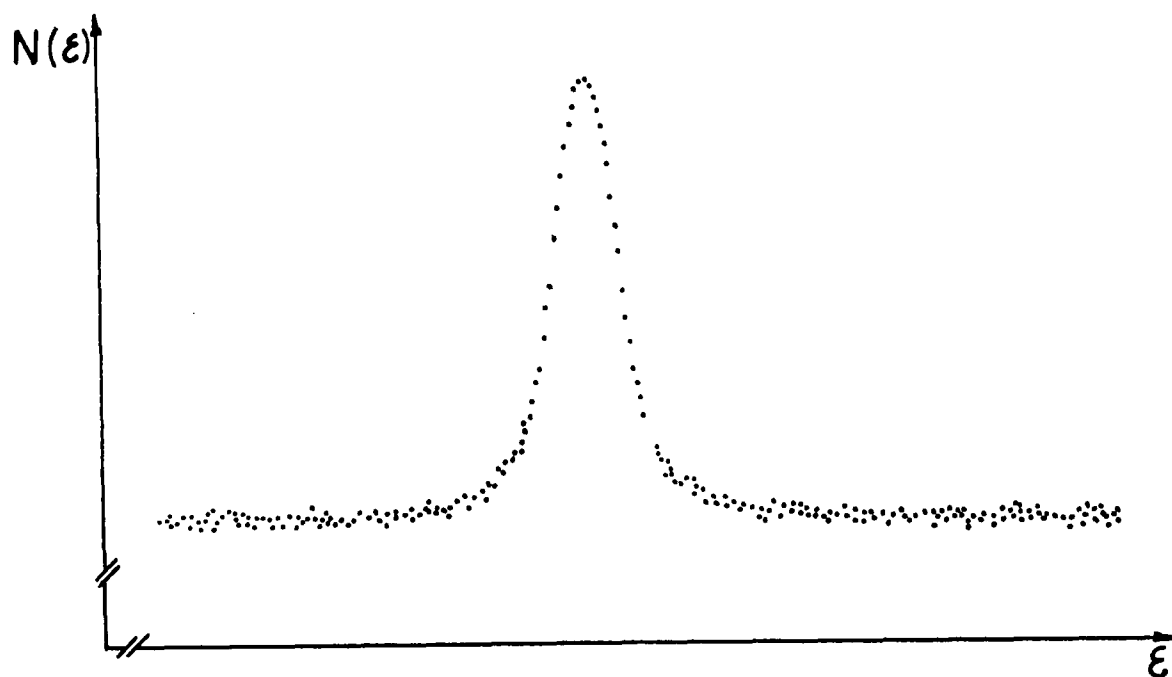


Fig. III-9. Espectro 5 da tabela III-2

$$v = (0,377 \pm 0,004) \text{ mm/s}$$

$$\delta = (0,133 \pm 0,005) \text{ mm/s}$$

$$AB = 6,49 \%$$

$$TCE = 313 \text{ contagens/min.}$$

$$\text{Tempo de obtenção} = 3:00 \text{ horas}$$

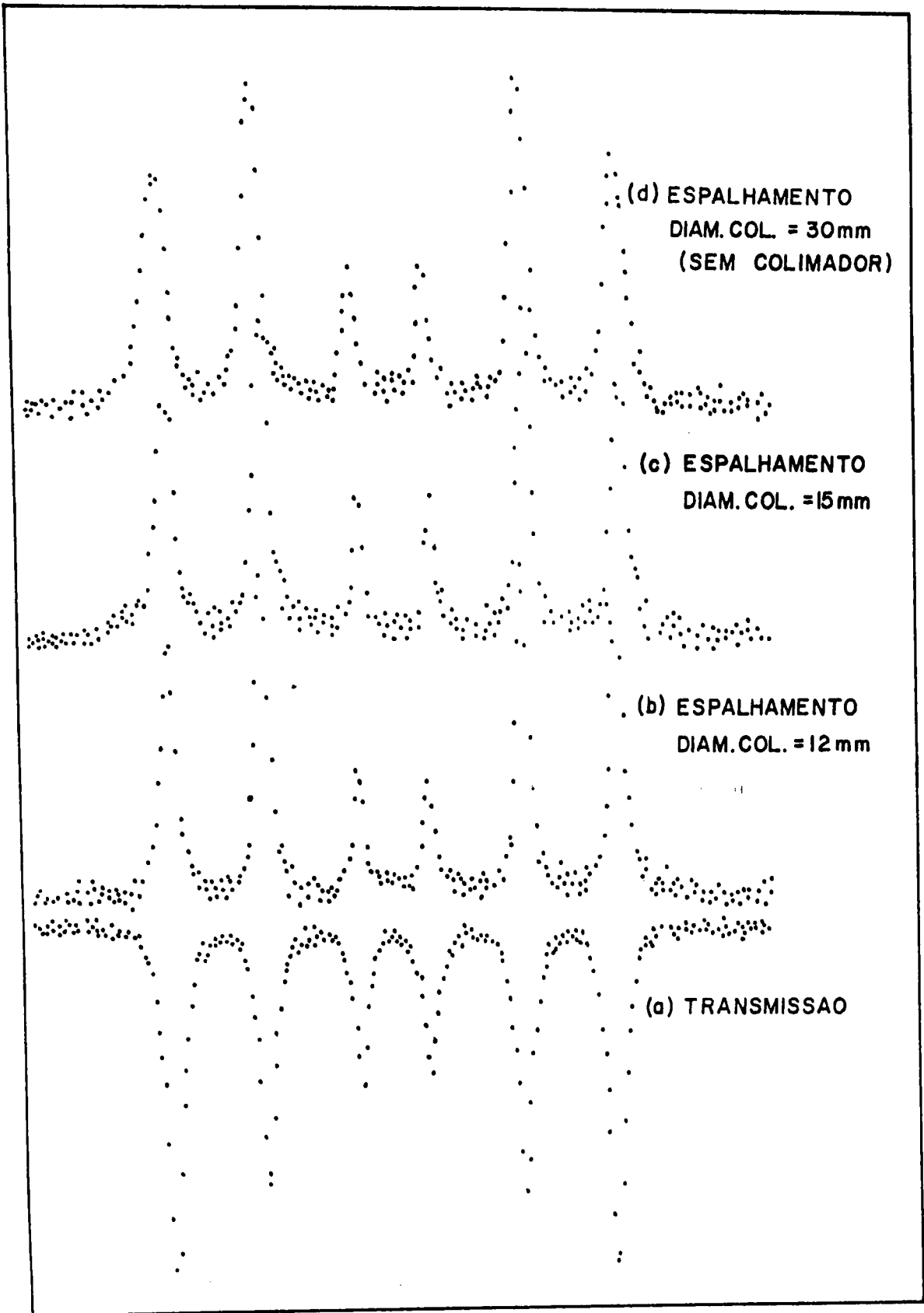


Fig. III-10. Espectros de Fe natural

TABELA III-3

Espectros de ferro natural obtidos com diferentes colimadores

Distância fonte-absorvedor de 30mm

Nº do espectro	diâmetro do colimador (mm) $\pm 0,5$	Dados dos espectros ajustados *						θ (graus)	Área efetiva (mm ²)
		$\tau_{1/2}^{**}$	$\tau_{2/2}^{**}$	$\tau_{3/2}^{**}$	desdobra- mento 1	desdobra- mento 2	desdobra- mento 3		
1 (d)	30	$4,22 \pm 0,11$	$3,03 \pm 0,07$	$2,77 \pm 0,16$	$158,1 \pm 0,1$	$91,70 \pm 0,06$	$25,3 \pm 0,1$	32	616
2 (c)	15	$3,07 \pm 0,11$	$2,57 \pm 0,07$	$1,96 \pm 0,15$	$155,6 \pm 0,1$	$90,21 \pm 0,07$	$21,1 \pm 0,1$	25	290
3 (b)	12	$2,79 \pm 0,07$	$2,38 \pm 0,05$	$2,36 \pm 0,13$	$154,5 \pm 0,1$	$89,54 \pm 0,04$	$24,4 \pm 0,1$	22	191

* Os dados dos espectros ajustados são dados em canais. Os espectros foram ajustados com três dubletos.

** Os índices 1, 2 e 3 se referem aos dubletos mais externo, intermediário e central respectivamente

III-4-3. O fluxo do gás

No ítem anterior mostrou-se que um colimador de 30 mm de diâmetro utilizado juntamente com uma distância fonte-absorvedor de 30 mm pode produzir tanto alargamento quanto alteração na posição das linhas de um espectro. Mostrou-se também que este efeito é tanto mais drástico quanto maior for a velocidade da fonte correspondente à posição da linha. Como o absorvedor utilizado no processo de otimização apresenta linha única em posição de baixa velocidade da fonte e as condições de colimação e distância fonte-absorvedor, acima referidas, dão origem a espectros com altas taxas de contagem, elas continuarão a serem utilizadas no processo embora com a ressalva de que absorvedores com linhas em posições de energia correspondendo a velocidades mais altas da fonte as condições do espectro (b) da figura III-10 tornam-se necessárias.

Os dados dos espectros resultantes de uma série de valores do fluxo do gás através do detector são mostrados na tabela III-4. Observa-se que os parâmetros Mössbauer Γ e δ permanecem constantes dentro dos erros experimentais. Os gráficos da figura III-11 dão uma visão da dependência de AB e TCE com o fluxo do gás.

Parâmetro variável - Fluxo do gás

Parâmetros Fixos: Colimador - $(30,0 \pm 0,5)$ mmDist.Fonte-Abs.- (30 ± 1) mmVolume - $(3,0 \pm 0,2)$ mmTensão - 1100 Volts
Nível/janela - 0,16/10,00 Volts.

Nº do espectro	Fluxo (bolhas/min.) ± 1	Dados dos espectros ajustados			
		\bar{V} (mm/s) $\pm 0,003$	δ em relação ao Fe (mm/s) $\pm 0,005$	AB (%)	TCE (cont./min.)
1	6	0,378	0,109	$13,09 \pm 0,09$	$154,5 \pm 1,0$
2	8	0,376	0,110	$12,85 \pm 0,09$	$234,9 \pm 1,6$
3	14	0,378	0,111	$11,29 \pm 0,08$	$318,9 \pm 2,4$
4	22	0,378	0,111	$8,87 \pm 0,07$	$374,2 \pm 2,9$
5	30	0,385	0,116	$7,79 \pm 0,05$	$418,4 \pm 2,8$
6	34	0,378	0,111	$7,20 \pm 0,05$	$381,4 \pm 2,5$
7	42	0,377	0,113	$6,49 \pm 0,06$	$313,0 \pm 2,3$
8	60	0,381	0,111	$5,63 \pm 0,04$	$308,2 \pm 2,4$
9	101	$0,397 \pm 0,018$	$0,134 \pm 0,012$	$1,13 \pm 0,04$	$40,3 \pm 1,5$

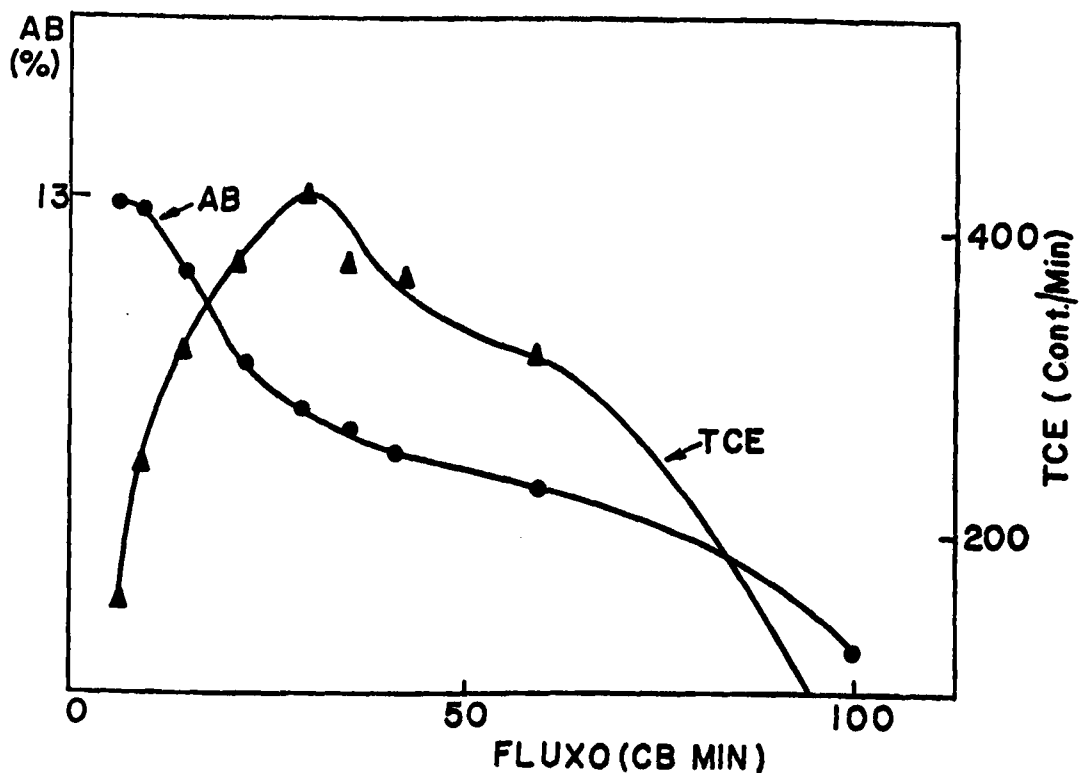


Fig. III-11. Variação de TCE e Ab em função do fluxo do gas

A partir dos resultados obtidos vê-se claramente que o parâmetro fluxo do gás oferece duas opções para a utilização do detector. A primeira opção seria utilizar as condições do espectro 1 da tabela III-4 as quais, embora exigindo maior tempo para a obtenção de um espectro devido ao baixo valor de TCE, seriam apropriadas para absorvedores que necessitassem de mais altas razões sinal/ruído para uma melhor resolução de seus espectros. A segunda opção corresponde às condições do espectro 5 da tabela III-4, as quais proporcionam a obtenção rápida de um espectro devido ao alto valor de TCE embora com uma razão sinal/ruído razoavelmente inferior aquela das condições anteriores. Os espectros resultantes destas duas opções são mostrados na figura III-12.

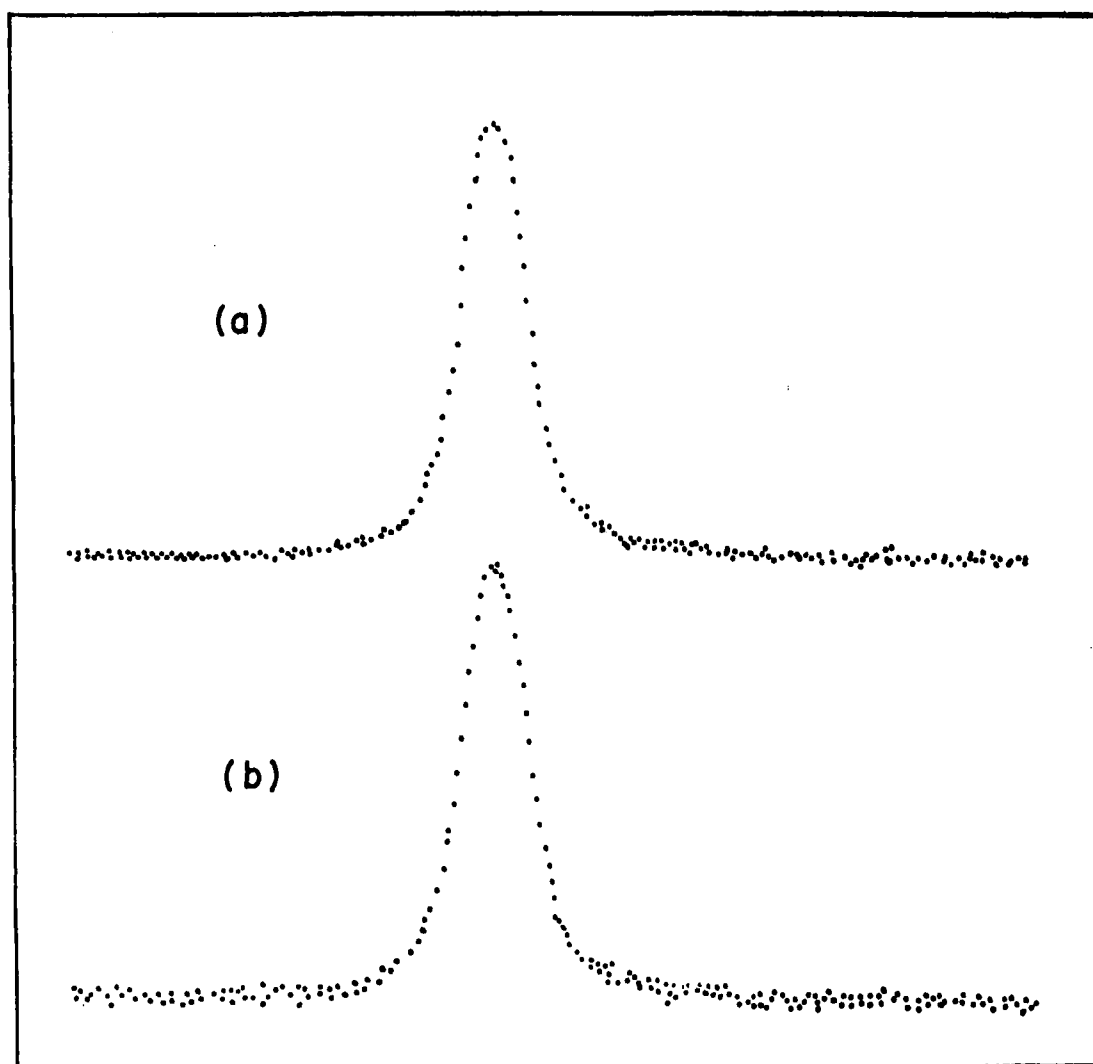


Fig. III-12. a) Espectro obtido com fluxo de 6 B/min. em um intervalo de tempo de 15 horas e 43 minutos

AB = 13,1%

TCE= 155 cont./min.

b) Espectro obtido com um fluxo de 30 B/min. em um intervalo de tempo de 3 horas e 42 minutos

AB = 9%

TCE= 418 cont./min.

Para finalizar este ítem deve ser salientado que a partir dos resultados da tabela III-4 pode-se concluir que um fluxo acima da faixa 40 a 45 B/min, além de acarretar um maior consumo do gás, reduz a eficiência do detector fornecendo menor absorção e menor taxa de contagem efetiva.

III-4-4. Volume da câmara

Conforme foi mostrado anteriormente, o detector oferece condições de variar o volume de sua câmara cilíndrica através da altura do cilindro, o qual tem um raio de base de 15 mm. Os dados dos espectros obtidos a partir da variação desta altura são mostrados na tabela III-5. Observa-se que à medida que se aumenta a altura da câmara tem-se um decréscimo contínuo em TCE enquanto AB passa por um máximo na faixa de altura de 6,0 a 6,5 mm. Isto pode ser melhor visualizado através do gráfico da figura III-13.

Deste modo, a variação do volume da câmara, bem como a variação do fluxo do gás anteriormente analisada, oferecem a condição, dependendo do tipo de absorvedor a ser analisado, de se optar por um alto valor de TCE com razoável valor de AB, espectros 1, 2, 3 e 4 da tabela III-5, ou vice-versa, espectro 6 da mesma tabela.

TABELA III-5

Parâmetro variável - Volume (altura) da câmara		Tensão - 1100 volts Nível/janela - 0,16/10,00 volts			
Parâmetros fixos: Colimador - 30 mm Dist. fonte-abs. - (30 ± 1) mm Fluxo - (30 ± 1) B/min					
Nº do espectro	Altura (mm) ± 0,2	Dados dos espectros ajustados			
		\bar{V} (mm/s) ± 0,003	δ em relação ao Fe (mm/s) F 0,008	AB (%) ± 0,07	TCE (Cont./min)
1	3,0	0,385	0,116	7,79	418,4 ± 2,8
2	3,5	0,380	0,113	8,29	416,1 ± 3,1
3	4,0	0,384	0,112	8,77	410,8 ± 2,6
4	4,5	0,386	0,129	8,90	405,8 ± 3,2
5	5,5	0,386	0,116	9,86	380,4 ± 2,5
6	6,0	0,387	0,118	10,14	357,9 ± 2,5
7	6,5	0,386	0,116	10,12	308,9 ± 2,0
8	7,0	0,386	0,117	9,28	277,8 ± 2,0
9	8,0	0,389	0,118	7,88	176,9 ± 1,2

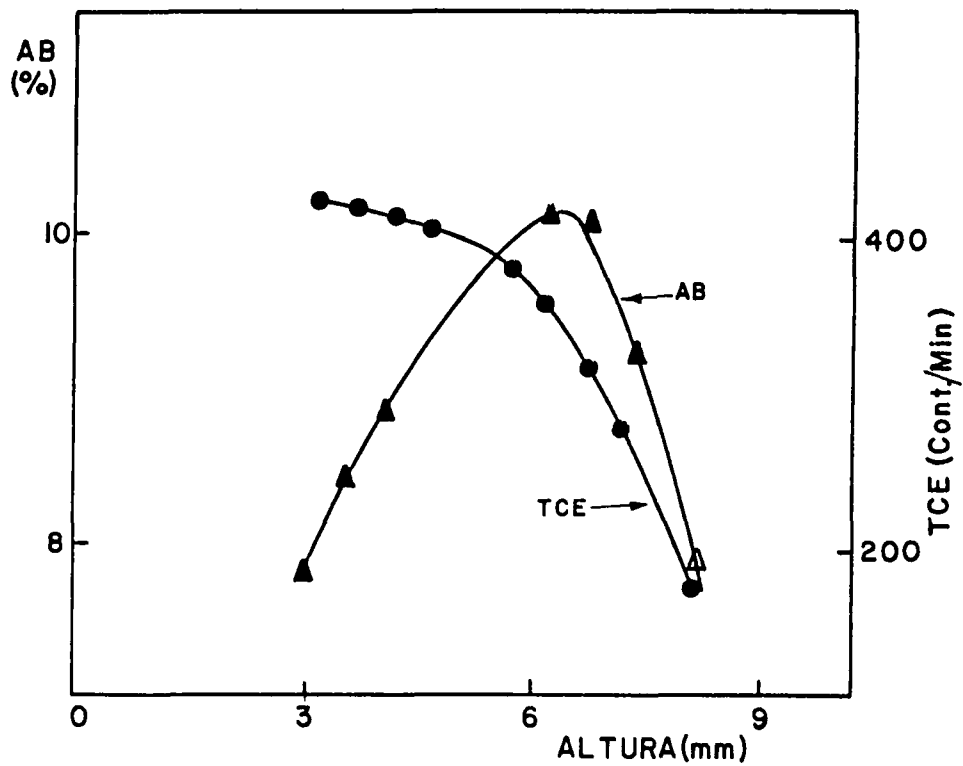


Fig. III-13. Variação de AB e TCE em função do volume (altura) da camera cilíndrica.

III-4-5. Tensão aplicada aos fios coletores

Os resultados obtidos a partir de espectros tirados com diferentes tensões aplicadas aos fios coletores do detector são mostrados na tabela III-6. Observa-se que a 1000 volts embora se tenha menor TCE, opera-se com uma absorção razoavelmente superior aquela da condição de tensão utilizada até o momento (1100 volts). A 900 volts embora a absorção seja relativamente alta, a taxa de contagem efetiva cai a um nível que torna o tempo de obtenção de um espectro muito longo. Abaixo de 900 e acima de 1200 volts o detector pode ser considerado ionperante : Na primeira condição TCE reduz-se quase a zero e na segunda começa a ocorrer descarga elétrica entre os fios coletores e a carcaça do detector. As variações de AB e TCE em função da tensão são mostradas graficamente na figura III-14.

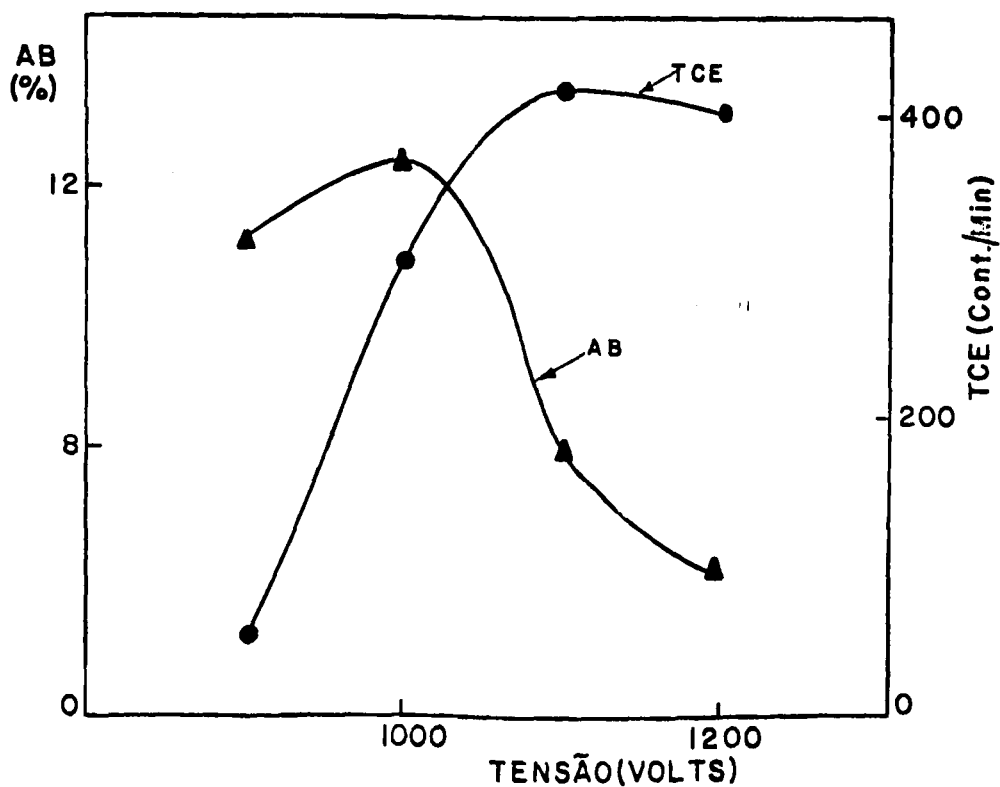


Fig. III-14. Variação de AB e TCE em função da tensão aplicada aos fios coletores.

Parâmetro variável - Tensão		Fluxo - (30 ± 1) B/min Nível/janela - 0,16/10,00			
Parâmetros fixos: Colimador - 30 mm Dist.Fonte-Abs. - (30 ± 1) mm Volume - $(3,5 \pm 0,2)$ mm					
Nº do espectro	Tensão (volt)	Dados dos espectros ajustados			
		Γ (mm/s) $\pm 0,003$	δ em relação ao Fe (mm/s) $\pm 0,004$	AB (%)	TCE (cont./min.)
1	900	0,387	0,092	$11,27 \pm 0,09$	$52,8 \pm 0,4$
2	1000	0,377	0,093	$12,59 \pm 0,09$	$300,1 \pm 2,1$
3	1100	0,380	$0,113 \pm 0,008$	$8,29 \pm 0,06$	$416,1 \pm 3,1$
4	1200	0,377	0,091	$6,88 \pm 0,05$	$403,0 \pm 3,2$

III-4-6. Discriminação da energia

Este parâmetro refere-se, entre toda a faixa de energia detectada pelo detector, à parte que será seleccionada para análise. Esta seleção é feita através de dois controles chamados janela e nível do analisador de altura de pulso, considerando um ganho conveniente do amplificador. O controle janela delimita a largura da faixa de energia seleccionada e o controle nível estabelece o limite inferior desta faixa. Os valores numéricos atribuídos a estes controles são esclarecidos a seguir.

Toda a faixa de energia detectada após passar pelo analisador de altura de pulso é armazenada em 256 canais do multi-canal em ordem crescente de energia. Para estes 256 canais os controles nível e janela podem variar de 0,00 a 10,00 volts. Deste modo, por exemplo, um valor de 2,00 volts para o nível e 1,00 volt para a janela significa que se irá utilizar para a obtenção do espectro Mössbauer uma faixa de energia correspondente a 25,6 canais a partir do canal 51,2 (figura III-15).

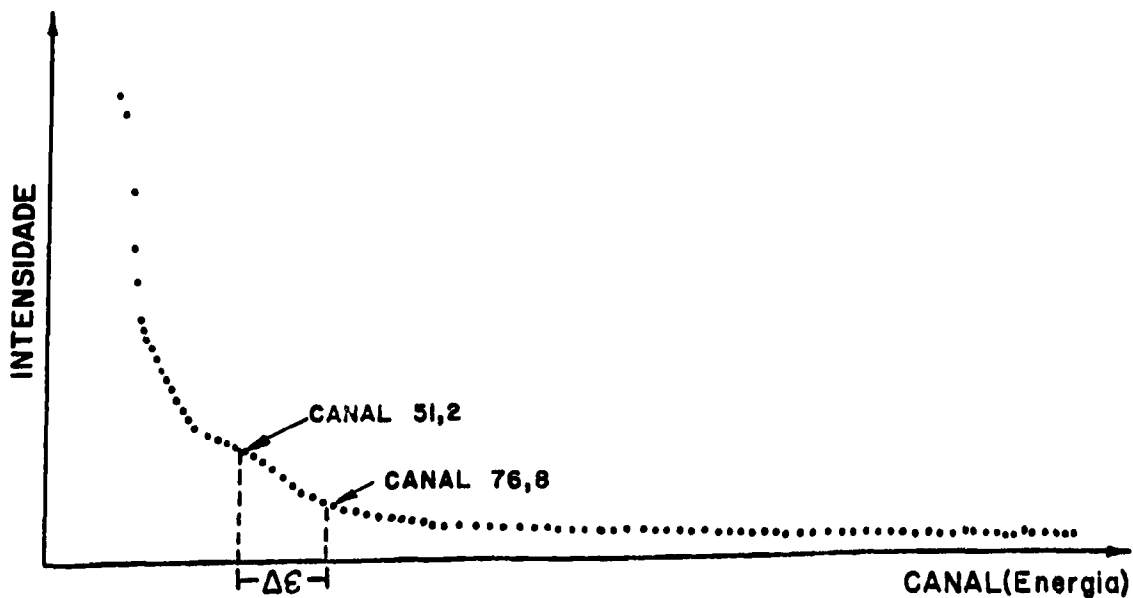


Fig. III-15. Altura de pulso em função da energia a faixa de energia $\Delta\epsilon$ corresponde a uma posição nível-janela (2,00-1,00) volts.

Para analisar o efeito da faixa de energia selecionada no espectro Mössbauer tomou-se uma janela de 0,20 volts (5,12 canais) e variou-se o nível de 0,20 em 0,20 volts a partir da posição 0,10 volts até a posição 2,50 volts no espectro de energia detectado mostrado na figura III-16.

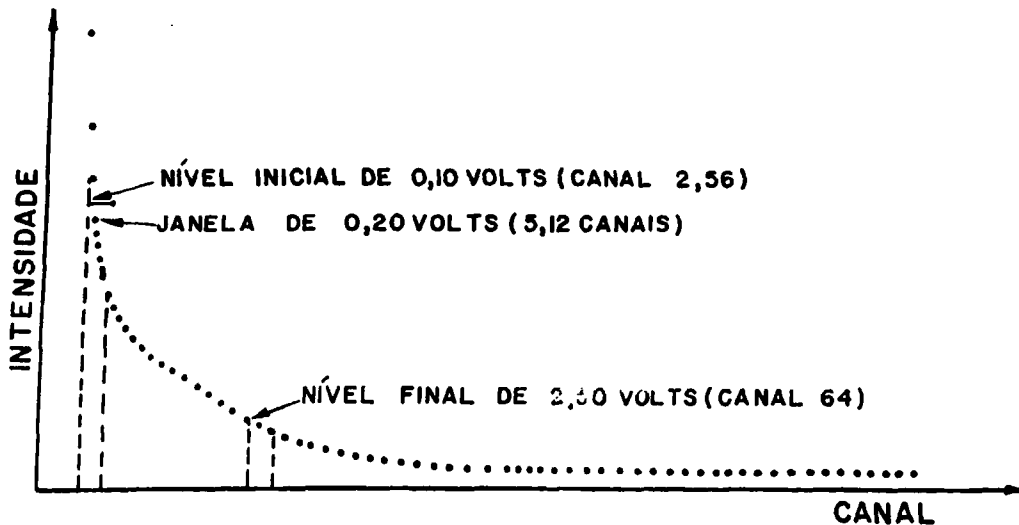


Fig. III-16. Altura de pulso em função da energia espectro experimental que foi varrido do canal 2.56 ao canal 69.12.

Os resultados são mostrados na tabela III-7.

Este tipo de análise dá informação sobre a distribuição da radiação ressonante em todo o espectro de energia. Através dos valores de AB e TCE da tabela III-7 pode-se selecionar faixas de energia apropriadas de modo a se obter um máximo na resolução do espectro pelo sistema caso haja necessidade dependendo das condições do absorvedor.

Valores de AB e TCE para cada faixa de energia selecionada são mostrados nos gráficos da figura III-17.

TABELA III-7

Parâmetro variável - Discriminação da energia (nível/janela)						
Parâmetros fixos: Colimador - 30 mm Tensão - 1100 volts Dist. Fonte-Abs. - (20 ± 1) mm Fluxo - (26 ± 1)B/min Volume - (3,5 ± 0,2) mm						
Nº do espectro	Janela=0,20 volts Nível	Dados dos espectros ajustados			AB(%)	TCE(cont./min.)
		\bar{V} (mm/s) ± 0,005	δ em relação ao Fe (mm/s) ± 0,005			
1	0,10	0,390 ± 0,028	0,099 ± 0,016	0,97 ± 0,06	25,9 ± 1,6	
2	0,30	0,398	0,103	3,75 ± 0,05	44,7 ± 0,6	
3	0,50	0,407	0,107	5,30 ± 0,05	40,1 ± 0,4	
4	0,70	0,405	0,107	6,91 ± 0,05	48,1 ± 0,4	
5	0,90	0,404	0,105	9,78 ± 0,09	56,3 ± 0,5	
6	1,10	0,396	0,101	13,84 ± 0,09	75,3 ± 0,5	
7	1,30	0,394	0,101	15,00 ± 0,10	68,7 ± 0,4	
8	1,50	0,396	0,099	15,51 ± 0,11	59,7 ± 0,4	
9	1,70	0,394	0,105	15,80 ± 0,11	51,9 ± 0,4	
10	1,90	0,398	0,101	14,79 ± 0,14	36,2 ± 0,3	
11	2,10	0,395	0,103	14,90 ± 0,12	32,5 ± 0,2	
12	2,30	0,395	0,101	15,56 ± 0,10	37,8 ± 0,3	
13	2,50	0,397	0,101	15,91 ± 0,12	34,0 ± 0,2	

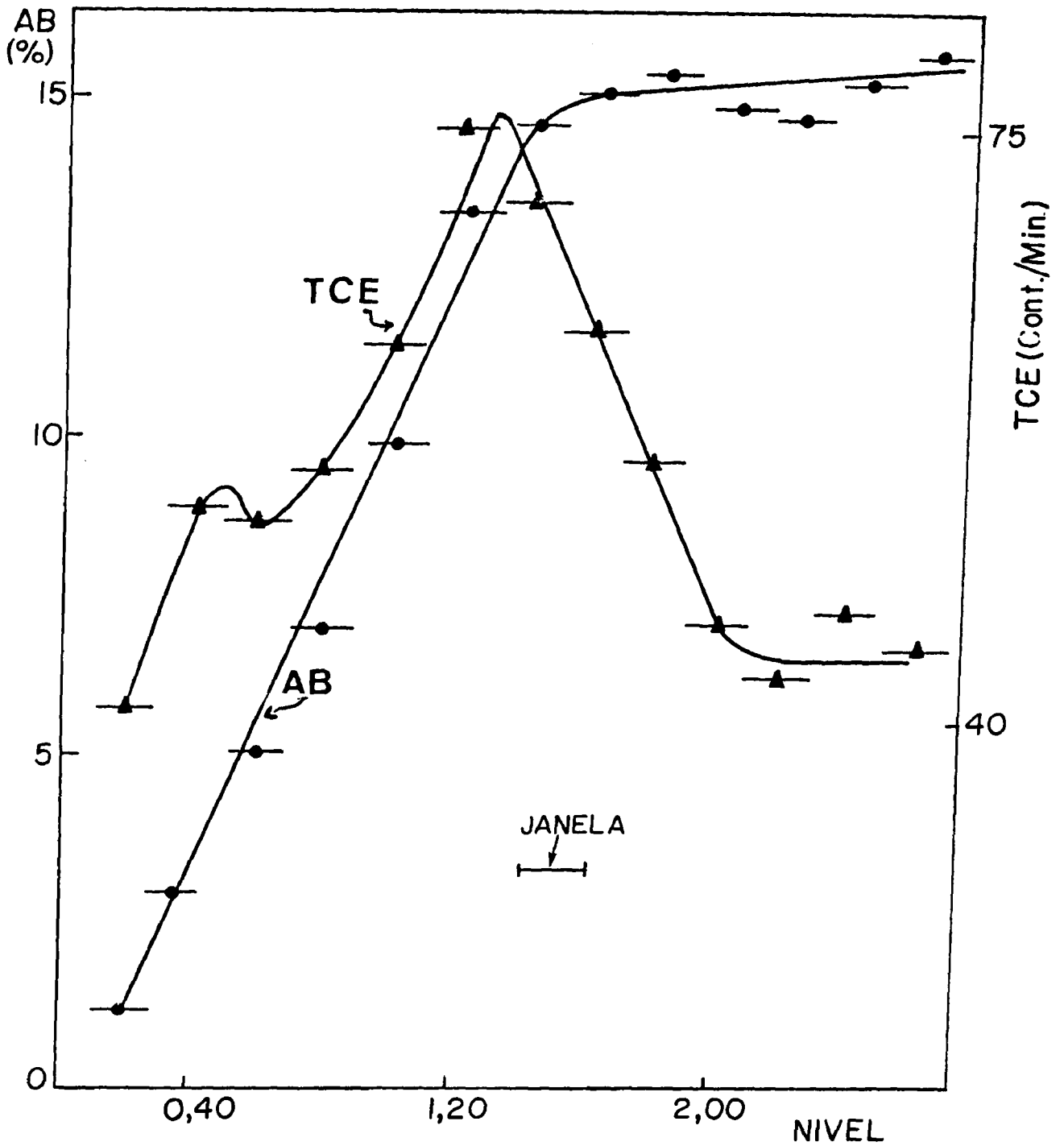


Fig.III-17. Valores de AB e TCE em função da faixa de energia selecionado do espectro de altura de pulso da figura III-16.

III-5. *Conclusões do processo de obtenção das características ótimas de funcionamento do detector.*

Dos resultados apresentados neste capítulo pode-se concluir que todos os parâmetros analisados exercem grande influência na eficiência do detector. Com base nestes resultados pode-se estabelecer condições normais de operação do sistema de detecção as quais proporcionam valores razoáveis de absorção e taxa de contagem. Um espectro obtido a partir de uma das possíveis seleções dos resultados anteriores é mostrado na figura III-18.

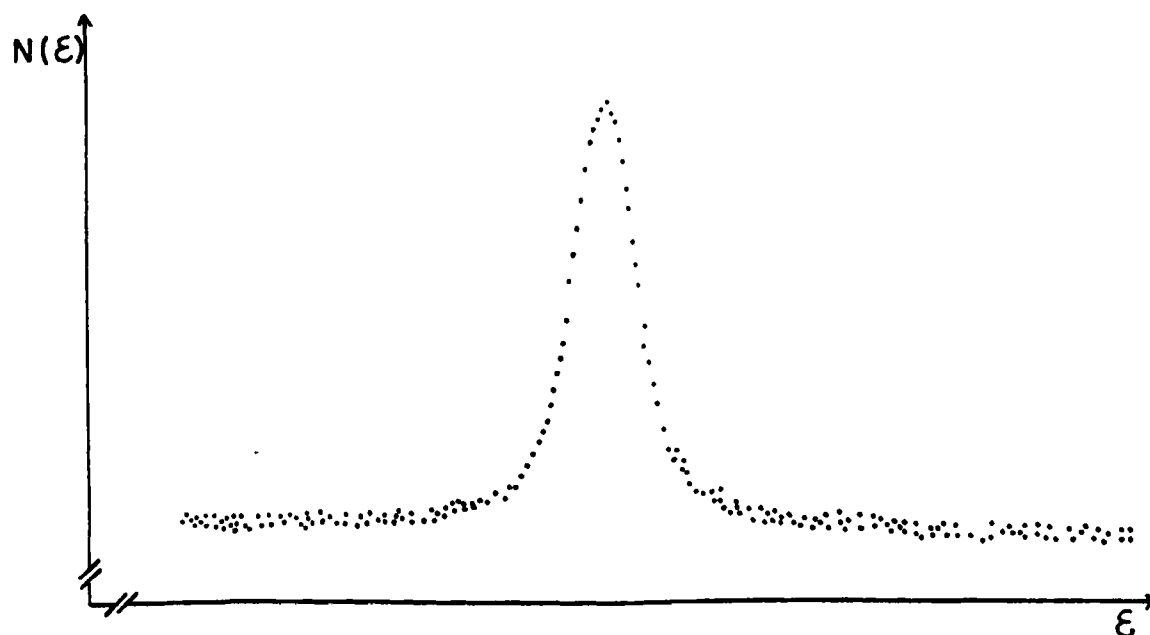


Fig. III-18. Espectro obtido a partir de uma seleção dos resultados anteriores.

Condições: Collimador - 30 mm
 Dist. fonte-abs. - 20 mm
 Volume - 3,5 mm(altura)
 fluxo - 35 B/min.
 Tensão - 1100 volts
 nível/janela - 1,00/1,50
 tempo de obtenção - 1,0 hora
 Parâmetros Mössbauer - $\gamma = (0,394 \pm 0,004)$ mm/s
 $\delta = (0,102 \pm 0,004)$ mm/s
 AB = $(13,69 \pm 0,11)\%$
 TCE = $(358,5 \pm 2,9)$ cont./min

Deve-se notar contudo que estas condições embora possam ser considerados boas para obtenção de um espectro elas podem e devem ser modificadas dependendo das características do absorvedor como já mencionado nos Ítens III-4-2, III-4-3, III-4-4 e III-4-5.

CAPÍTULO IV

DUAS APLICAÇÕES DA TÉCNICA MÖSSBAUER POR ESPALHAMENTO UTILIZANDO O DETECTOR

As duas aplicações apresentadas neste capítulo foram feitas com o objetivo de salientar a importância da geometria de espalhamento na técnica Mössbauer. Esta importância se torna evidente em duas situações. A primeira estaria relacionada com a necessidade, em determinados trabalhos, de obtenção de espectros Mössbauer de amostras que por algum motivo não possam ser transformadas em lâminas finas ou pô impossibilitando assim o uso da geometria de transmissão. A segunda estaria relacionada com a própria situação a ser analisada, como por exemplo o estudo de camadas superficiais depositadas ou crescidas sobre um substrato.

Deste modo estas aplicações não constituem um estudo do tema por elas abordado, mas apenas uma contribuição para a viabilidade destes estudos.

IV-1. Meteoritos

A figura IV-1 mostra uma série de espectros de espalhamento, obtidos com o detector, de meteoritos de ligas Fe-Ni provenientes de várias regiões. A análise destes meteoritos, relacionada com a possível presença de uma fase ordenada Fe(50%)-Ni(50%) e o efeito de choques térmicos e mecânicos sobre esta fase, é parte de um trabalho em realização no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas(32).

No entanto, parte das amostras a serem analisadas se constituíam de peças de museus as quais não poderiam ser colocadas em condições de fornecerem espectros Mössbauer por transmissão. A utilização da geometria de espalhamento com o uso do detector aqui desenvolvido viabilizou a análise por efeito Mössbauer destas amostras.

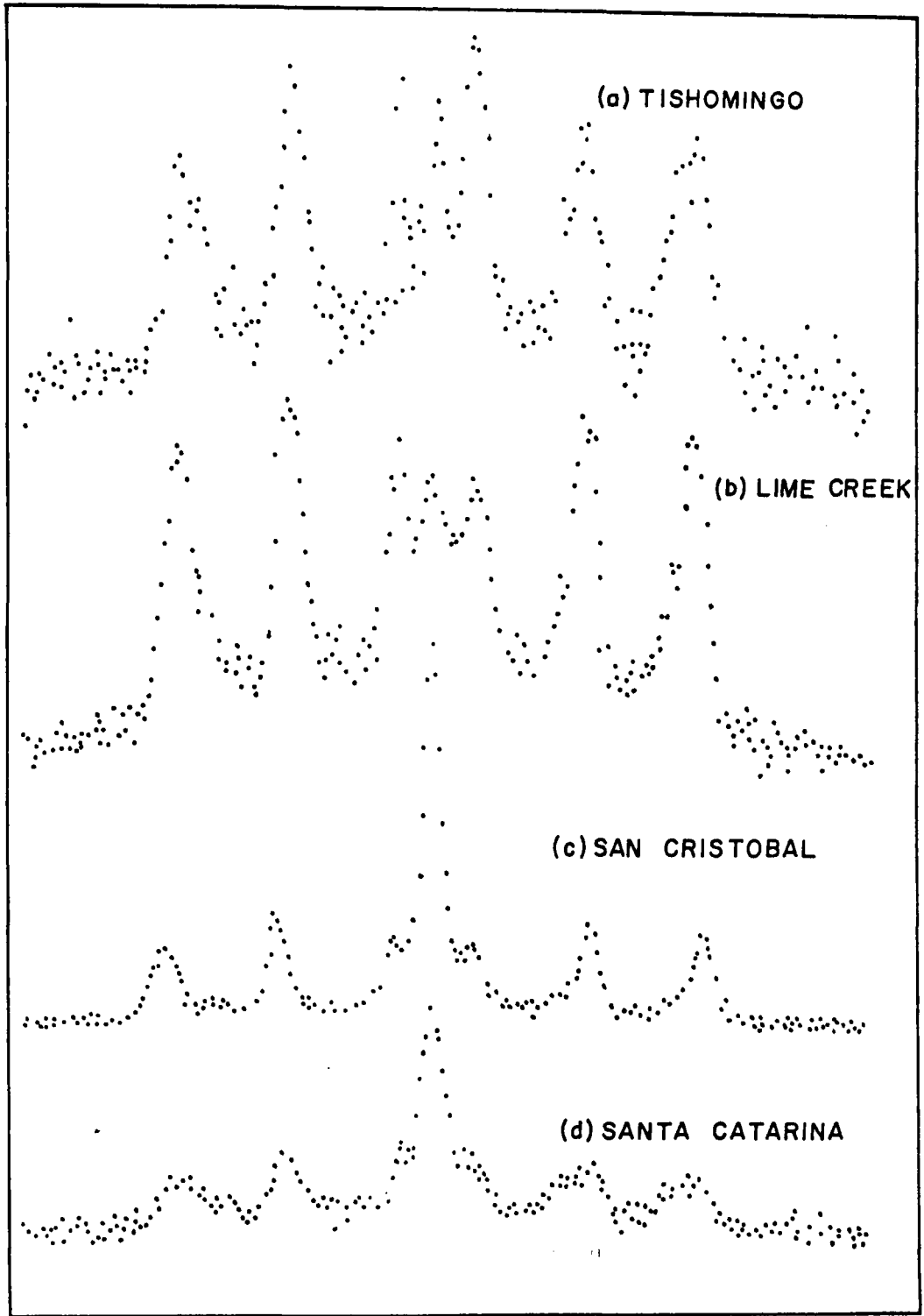


Fig. IV-1. Espectros de meteoritos de ligas Fe-Ni

IV-2. Oxidações

Nesta seção será analisada uma amostra de uma chapa de 1,5 mm de espessura de aço baixo carbono* constituído em peso por

C - 0,04 %	S - 0,012 %
Mn - 0,32 %	Al - 0,057 %
Si - 0,01 %	N - 0,006 %
P - 0,014%	Restante em Fe

Esta amostra foi polida até 3 μ m e oxidada durante 8:00 horas a 300°C em forno aberto.

O objetivo desta análise é determinar, através de espectros Mössbauer por espalhamento, os óxidos formados e dar subsídios iniciais à determinação da sequência de formação e das quantidades relativas destes óxidos. As informações aqui obtidas serão utilizadas como ponto de partida para a realização de uma das etapas de um projeto do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais e das Usinas Siderúrgicas de Minas Gerais no qual se pretende detalhar toda a cinética de oxidação de chapas do aço acima especificado.

IV-2-1. Os óxidos formados no absorvedor

A partir da observação do espectro obtido com a amostra especificada no início deste ítem e mostrado na figura IV-2, pode-se ver que ele apresenta três grupos de seis linhas. O grupo mais interno e de maior intensidade corresponde à matriz de ferro do absorvedor. Por comparação com espectros da literatura (33) os dois grupos mais externos correspondem ao espectro da magnetita (Fe_3O_4) em seus dois sítios.

* AÇO BF - EEP laminado a frio

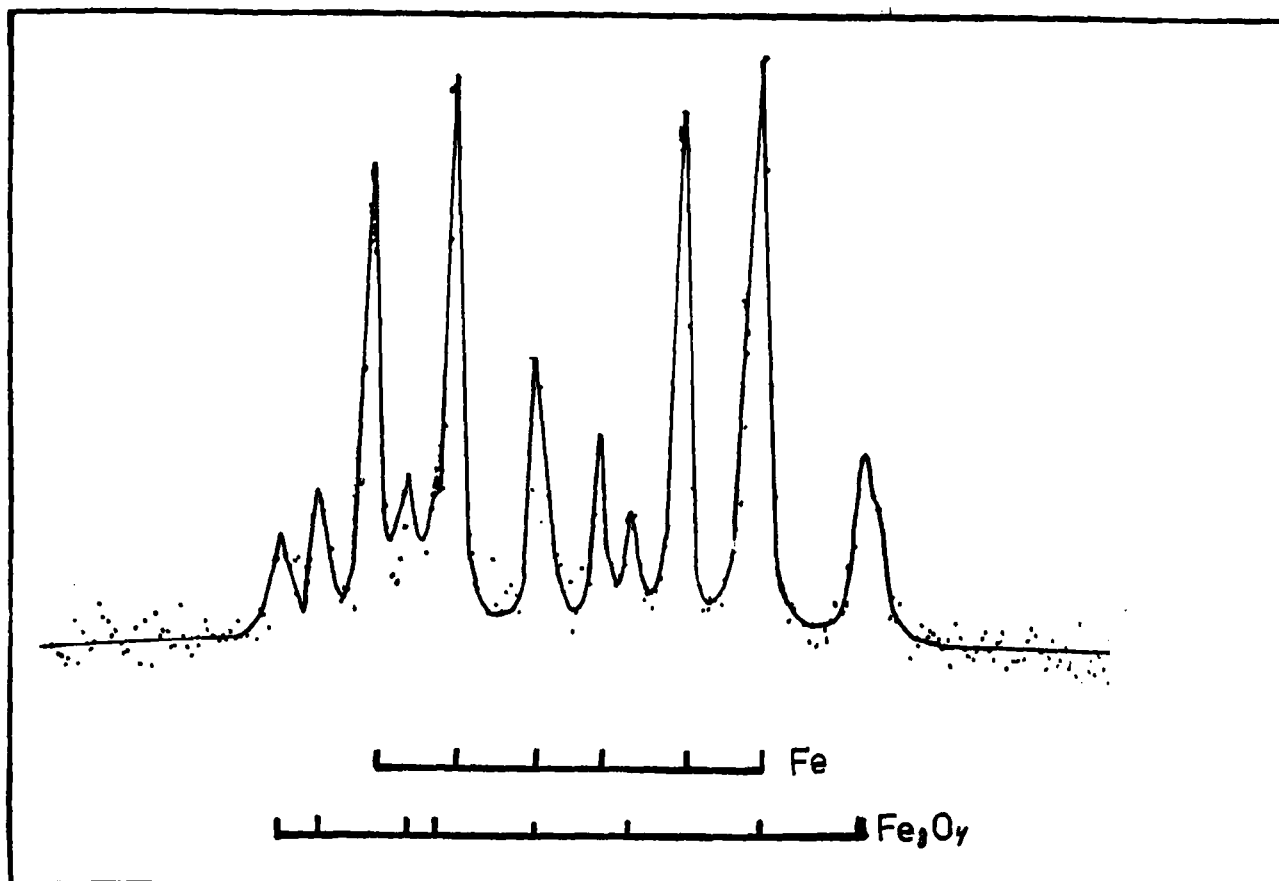


Fig. IV.2. Espectro Mössbauer do absorvedor aço baixo carbono oxidado por 80 horas a 300°C em forno aberto.

IV-2-2. Informações iniciais para o desenvolvimento de estudos de camadas superficiais através da discriminação da energia detectada.

O espectro mostrado na figura do item anterior foi obtido analisando-se toda a energia detectada pelo detector (nível 0,16 volts e janela 10,00 volts). Entretanto considerando que eletrons provenientes de camadas mais superficiais devem atingir a câmara de detecção com maiores energias, uma possível seleção da faixa de energia a ser analisada em região de energia mais alta deve provavelmente dar informação sobre camadas mais superficiais do absorvedor.

Com o objetivo de testar esta suposição foram obtidos vários espectros, da mesma amostra do item anterior, cada um corresponden

do a uma determinada faixa de energia do espectro de altura de pulso. Estes espectros são mostrados na figura IV-3. Observa-se nitidamente um aumento na parte do espectro que corresponde à oxidação em detrimento do espectro da matriz de ferro. Isto sugere que à medida que se seleciona faixas de energias mais altas obtem-se informações de camadas mais superficiais.

No espectro (c) da figura IV-3 já se torna marcante a presença de outro óxido, a hematita ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$).

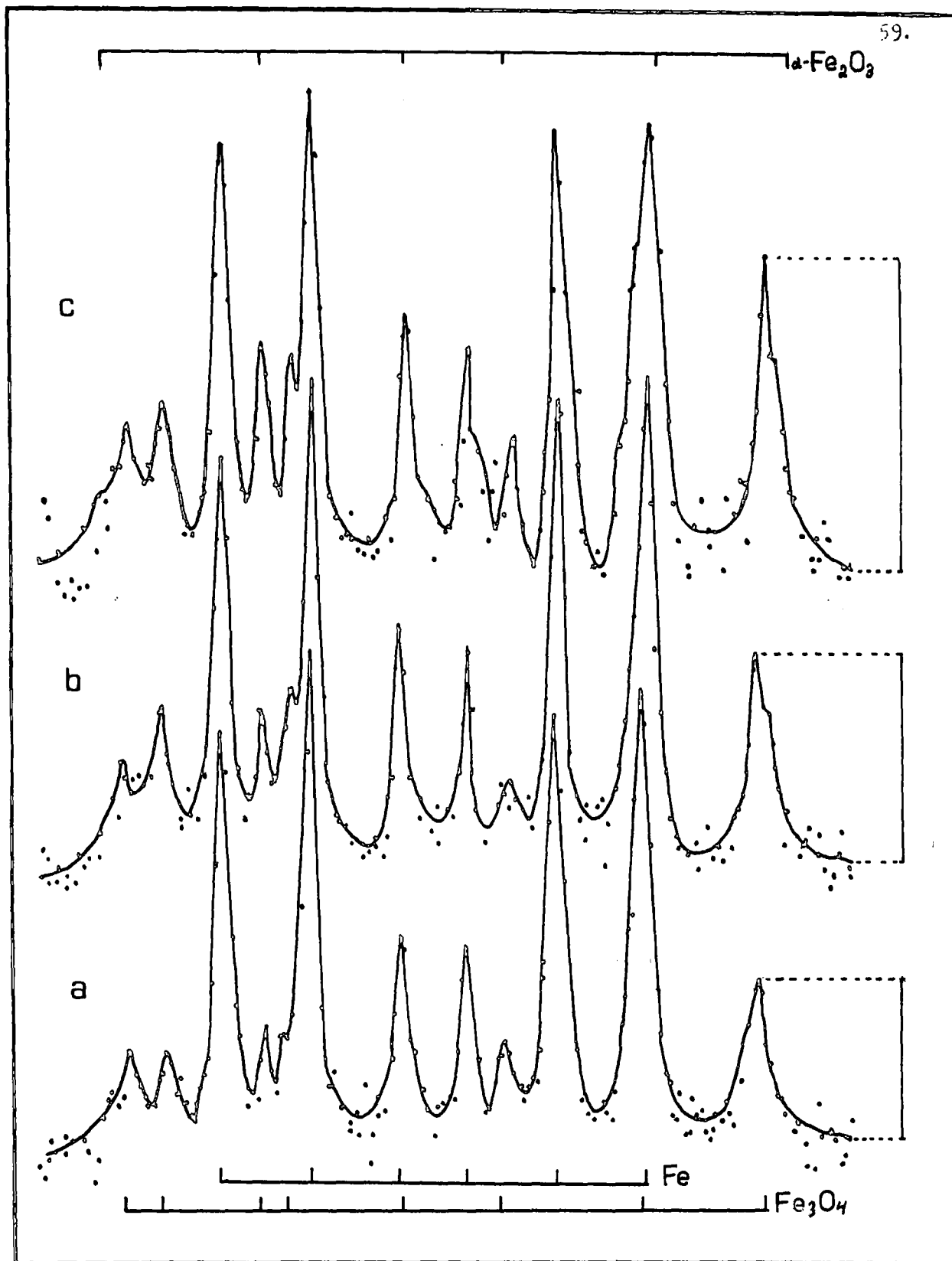


Fig. IV-3. Espectros do mesmo absorvedor da fig. IV-2 tirados em diferentes faixas de energia do espectro de altura de pulso-

a) Nivel = 0,90 volts
 b) Nivel = 1,10 volts janela = 0,20 volts.
 c) Nivel = 1,30 volts

REFERENCIAS

- 1 . J.K.Major, "Measurements by Scattering Techniques I", in Mössbauer effect Methodology (Plenum Press Inc., New York, 1965) vol. 1
- 2 . P. de Brunner, "Measurements by Scattering Techniques, II", in Mössbauer effect Methodology (Plenum Press Inc., New York, 1965) Vol. 1
- 3 . C.E.Violet and E.L.Lee, "Investigation of Ultra-Thin Iron Films, in Mössbauer Effect Methodology (Plenum Press Inc., New York, 1966), vol.2
- 4 . N.Hershkowitz and J.C.Walker, Nucl. Instr. and Meth. 53 (1967) 273
- 5 . A.N.Artem'Ev, V.V.Sklyarebskii, G.V.Smirnov and E.P.Stepanov, Soviet Physics JETP 25 (1967) 768
- 6 . P.Ostergaard, Nucl. Instr. And Meth. 77(1970) 328
- 7 . K.R.Swanson and J.J.Spejckerman, Journal of Applied Physics 41 (1970) 3155
- 8 . J.Fenger, Nucl. Instr. and Meth. 69 (1969) 268
- 9 . J.J.Spejckerman, "Conversion Electrons Mössbauer Spectroscopy", in Mössbauer Effect Methodology (Plenum Press Inc., New York, 1971), vol. 7
10. J.Fenger, Nucl. Instr. and Meth. 106 (1973) 203
11. R.L.Collins, "Surface Stress Measurement with the Mössbauer Effect", in Mössbauer Effect Methodology (Plenum press inc., New York, 1973), vol. 8

12. J.H.Terrell and J.J.Spijkerman, *Applied Physics Letters*, 13 (1968) 11
13. R.L.Collins, "A One-Sided View of Mössbauer Spectroscopy", in *Mössbauer Effect Methodology* (Plenum Press Inc., New York, 1968), Vol. 4
14. H.Onddera, H.Yamamoto, H.Watanabe and H.Ebiko, *Japan. J. Appl. Phys.* 11 (1972) 1380
15. R.AlKrakowski and R.B.Miller, *Nucl. Instr. and Meth.* 100 (1972) 93
16. J.Bainbridge, *Nucl. Instr. and Meth.* 128 (1975) 531
17. G.P.Huffman, *Nucl. Instr. and Meth.* 137 (1976) 267
18. M.J. Tricker, L.A. Ash and T.E. Cranshaw, *Nucl. Inst. and Meth.* 143 (1977) 307
19. R.Katano and T. Mukdyama, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 51, (1973) 19
20. Y.Isozumi, D.I.Lee and I.Kadar, *Nucl. Instr. and Meth.* 120 (1974) 23
21. M.J.Tricker, A.G.Freeman, A.P.Winter Bottom and J.M.Thomas, *Nucl. Instr. Meth.* 135 (1976) 117
22. J.G.Mullen and J.Stevenson, *Nucl. Instr. and Meth.* 153 (1978) 77
23. G.W.Simmons, E.Kellerman and H.Leidheiser, *Corrosion-Nace* 29(1973)227
24. J.M.Thomas, M.J.Tricker and A.P.Winterbottom, *J.Chem. Soc. Faraday Trans. II* 71 (1975) 1708
25. C.Janot, "Mise au point d'un montage de spectrometrie Mössbauer en retour adapte al'analyse et au controle industriel", *Fondation de L'industrie et dela métallurgie des mines laboratoire de Physique ou Socide - Nany - Cedex C.O.* 140

26. A.S.Câmara, W.Keune, *Corrosion Science* 15 (1975) 441
27. J.Sawicki, B.Sawicka and O.Gzowski, *Phys. Stat. Sol.* 41 (1977) 173
28. J.P.Schunck, J.M.Friedt et Y.Llabador, *Revue de Physique Appliquée* 10 (1973) 121
29. W.Jones, J.M.Thomas, R.K.Thorpe and M.J.Tricker, *Applications of surface science* 1 (1978) 388
30. T.Tominaga and H.Sato, *Radiochem. Radioanal. Letters* 33 (1978) 53
31. M.J.Tricker, R.K.Torpe, J.H.Freeman and G.A.Gard *Phys. Stat. Sol.* 33 (1976) K 97
32. F.Aramu and V. Maxia, *Nucl. Instr. an Meth.* 80 (1970) 35
33. N.N.Greenwood, T.C.Gibb, "Mössbauer Spectroscopy", Chapman and Hall Ltd. London, 1971