

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením detekce fotonů
záření gama - vývoj a aplikace

Time differential Mössbauer spectrometer with advanced gamma
ray detection - development and application

DIZERTAČNÍ PRÁCE

Mgr. Petr Novák

Školitel: Doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.

Olomouc 2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předkládanou dizertační práci vypracoval samostatně, pod vedením Doc. RNDr. Jiřího Pechouška, Ph.D., za použití citované literatury.

Podpis autora:

Poděkování

Děkuji svému školiteli, Doc. RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D., za cenné rady a odborné konzultace, které mi poskytoval v průběhu studia a při vypracování této práce. Dále bych rád poděkoval Doc. RNDr. Liboru Machalovi, Ph.D. za vytvoření maximálních podmínek pro vývoj a výzkum v této oblasti. Poděkování patří také členům týmu pro vývoj a výzkum v oblasti Mössbauerovy spektroskopie, jmenovitě Mgr. Jakubu Navaříkovi, Ph.D., Mgr. Vítovi Procházkovi, Ph.D. a Doc. Mgr. Jiřímu Tučkovi, Ph.D., za pomoc a cenné rady. Také bych rád poděkoval vědcům z laboratoří RCPTM a celému týmu Katedry experimentální fyziky, UP v Olomouci.

Dále mé velké poděkování patří celé mojí rodině a přítelkyni Mgr. Martině Mikové, za podporu během celého studia.

**Přehled publikačních výstupů, na kterých se podílel autor této dizertační práce
(řazeno chronologicky za období 2011–2016)**

- [I] J. Pechoušek, M. Vůjtek, **P. Novák**, J. Navařík, J. Frydrych, „Číslicové měřicí systémy pro aplikovanou fyziku“ *Kniha*, UP Olomouc, 2012.
- [II] J. Pechoušek, J. Frydrych, **P. Novák**, J. Navařík, I. Medřík, L. Machala, „Samočinné doplňování LN₂ pro spektrometr LT CEMS/CXMS“ *PROTOTYP, FUNKČNÍ VZOREK*, UP Olomouc, 2012.
- [III] J. Frydrych, J. Pechoušek, **P. Novák**, J. Navařík, I. Medřík, L. Machala, „Systém automatického plnění kapalného dusíku pro nízkoteplotní mössbauerovské experimenty“ *PROTOTYP, FUNKČNÍ VZOREK*, UP Olomouc, 2012.
- [IV] J. Frydrych, **P. Novák**, J. Navařík, „Adaptace zdroje vysokého napětí pro účely Mössbauerova spektrometru konverzních elektronů“ *Zpráva*, UP Olomouc, 2012.
- [V] J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík, **P. Novák**, „Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1489, str. 186-193, 2012. **Příloha A.**
- [VI] R. Zbořil, J. Filip, J. Kašlík, I. Medřík, **P. Novák** „Komplexní charakterizace vzorků nanočástic kovového železa a sloučenin železa ve vysokých oxidačních stavech kombinací klíčových laboratorních metod“ *Zpráva*, UP Olomouc, 2013.
- [VII] J. Pechoušek, **P. Novák**, J. Navařík, P. Kohout, L. Machala, „Mössbauer Spectroscopy System with Increased Performance and Flexibility - Utilization in Material Research“ *Journal of Electrical Engineering* sv. 64 č. 6 str. 386-389, 2013. **Příloha D.**
- [VIII] J. Pechoušek, P. Kohout, **P. Novák**, J. Navařík, „Analysis and Minimalization of Dead Time in a Spectroscopic System“ *In-depth Solutions with Graphical System Design in Eastern Europe. Případová studie*, National Instruments, 2013.

[IX] J. Pechoušek, M. Vůjtek, **P. Novák**, J. Navařík, „Virtual Instrumentation in Nuclear Physics Experiments“ In-depth Solutions with Graphical System Design in Eastern Europe. *Případová studie*, National Instruments, 2013.

[X] J. Frydrych, J. Pechoušek, **P. Novák**, L. Machala, P. Schovánek, M. Pech, M. Hrabovský, M. Palatka, J. Navařík, L. Nožka, „Detekční blok Mössbauerova spektrometru“ CZ25467; 2013-04-09; 2013-27741 *Úřad průmyslového vlastnictví*, UP Olomouc, 2013.

[XI] J. Navařík, **P. Novák**, J. Pechoušek, D. Jančík, L. Machala, M. Mašláň, „Systém pro detekci ionizujícího záření“ CZ25901; 2013-10-02; 2013-28339 *Úřad průmyslového vlastnictví*, UP Olomouc, 2013.

[XII] M. Holba, J. Matysíková, M. Došek, D. Jančula, P. Mikula, B. Maršálek, E. Maršálková, P. Babica, **P. Novák**, K. Šišková, R. Zbořil, K. Kejvalová, „Dočištění a hygienizace komunálního odtoku z ČOV pomocí směsi železanů//železičnanů a nanočástic nulamocného železa“ *Vodní hospodářství* ročník 6, č. 5/2013.

[XIII] J. Pechoušek, **P. Novák**, J. Navařík, L. Machala, „Mössbauer spectroscopy systém with increased performance and flexibility – utilization in materiál research“ 19th International Conference on applied physics of condensed matter (APCOM 2013), 2013.

[XIV] J. Filip, J. Kašík, I. Medřík, **P. Novák**, „Komplexní charakterizace vzorků nanočástic kovového železa a sloučenin železa ve vysokých oxidačních stavech pro firmu LAC, s.r.o.“ *Zpráva* 2014.

[XV] P. Kohout, L. Kouřil, J. Navařík, **P. Novák**, J. Pechoušek, „Optimized Linear Motor and Digital PID Controller Setup Used in Mössbauer Spectrometer“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1622, str. 50-57, 2014.

[XVI] L. Kouřil, P. Kohout, **P. Novák**, J. Navařík, J. Pechoušek, „Setup of the Mössbauer Spectrometer Based on Stand-Alone Instruments - A Case Study“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1622, str. 58-66, 2014.

[XVII] **P. Novák**, J. Pechoušek, O. Malina, J. Navařík, L. Machala „Liquid Nitrogen Cryostat for the Low-Temperature Mössbauer Spectra Measurements“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1622, str. 67-71, 2014. **Příloha C.**

[XVIII] Z. Marková, **P. Novák**, J. Kašík, P. Plachtová, M. Brazdová, D. Jancula, K. Machalová Šišková, L. Machala, B. Maršálek, R. Zbořil, R. Varma, „Iron(II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact“ *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING* sv. 2, č. 1, str. 1674-1680. **Příloha F.**

[XIX] **P. Novák**, J. Navařík, J. Pechoušek, V. Procházka, L. Machala, J. Tuček, „Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer“ *Journal of Instrumentation* sv. 9, č. T01001. **Příloha H.**

[XX] J. Navařík, **P. Novák**, J. Pechoušek, L. Machala, „Víceúčelový zalévací kryostat s multifunkční měřicí celou“ CZ27816; 2015-02-25; 2014-30185 *Úřad průmyslového vlastnictví*, UP Olomouc, 2014. **Příloha B.**

[XXI] J. Filip, I. Škopíková, J. Kašík, **P. Novák**, R. Zbořil, „Ověřená technologie monitorování migrace nanomateriálů na lokalitách s různým charakterem horninového prostředí“ *Ověřená technologie* 2015.

[XXII] L. Paralı, I. Sabikoglu, J. Tucek, J. Pechousek, **P. Novak**, J. Navarik, „Dielectric behaviors at microwave frequencies and Mossbauer effects of chalcedony, agate, zultanite“ *Chines Physics B*, sv 24, č. 5, 2015. **Příloha E.**

[XXIII] İ. Şabikoğlu, L. Paralı, O. Malina, **P. Novak**, J. Kaslik, J. Tucek, J. Pechousek, J. Navarik, O. Schneeweiss, „The effect of neodymium substitution on the structural and magnetic properties of nickel ferrite“ *Progress in natural science-materials international*, sv. 25, č. 3, str. 215–221, 2015.

[XXIV] J. Navařík, **P. Novák**, J. Pechoušek, L. Machala, D. Jančík, M. Mašláň, „Precise Compact System For Ionizing Radiation Detection And Signal Processing With Advanced

Components Integration And Electronic Control“ *Journal of Electrical Engineering*, sv. 66, č. 4, str. 220–225, 2015. **Příloha G**.

[XXV] L. Paralı, J. Pechousek, İ. Şabikoğlu, **P. Novak**, J. Navarik, M. Vujtek, „A digital measurement system based on laser displacement sensor for piezoelectric ceramic discs vibration characterization“ *Optik - International Journal for Light and Electron Optics* sv. 127, č. 1, str. 84-89, 2016.

[XXVI] M. Kolar, **P. Novak**, K. Machalova Siskova, L. Machala, O. Malina, J. Tucek, V. Sharma, R. Zboril, „Impact of inorganic buffering ions on the stability of Fe(VI) in aqueous solution: Role of carbonate ion“ *Physical Chemistry Chemical Physics* 2016

Tato dizertační práce je založena zejména na výsledcích prací: [V], [VII], [XVII], [XVIII], [XIX], [XX], [XXII], [XXIV].

Bibliografická identifikace

Autor:	Mgr. Petr Novák
Typ práce:	Dizertační práce
Název práce:	Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením detekce fotonů záření gama - vývoj a aplikace
Pracoviště:	Katedra experimentální fyziky, UP v Olomouci.
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2016
Počet stran:	134 (včetně příloh)
Počet příloh:	9
Jazyk:	čeština

Abstrakt

Práce je zaměřena na Mössbauerovu spektrometrii s časovým rozlišením, kdy tato technika je rozšířením standardní Mössbauerovy spektroskopie. Pomocí časového rozlišení je dosaženo výrazného zúžení spektrálních čar a tak tato měřicí technika nachází široké uplatnění v oblasti materiálového výzkumu.

V hlavní části se práce věnuje návrhu a následné konstrukci jednotlivých částí celého zařízení. Jsou zde popsány klíčové komponenty sestavy a způsob jejich optimálního nastavení. Dále se v práci řeší zpracování signálů získaných z detektorů záření gama a jejich výsledné použití ve sledování koincidenčních událostí nezbytných pro časové rozlišení.

V závěrečné části se práce věnuje různým možnostem měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením, se zaměřením na optimalizaci časové oblasti, kdy je dosaženo největšího zúžení spektrální čáry.

Bibliographical identification

Author:	Mgr. Petr Novák
Type of thesis:	Ph.D. thesis
Title:	Time differential Mössbauer spectrometer with advanced gamma ray detection - development and application
Department:	Department of Experimental Physics, UP in Olomouc.
Supervisor:	Doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
The year of presentation:	2016
Number of pages:	134 (including appendices)
Number of appendices:	9
Language:	czech

Abstract

The thesis is focused on the Mössbauer spectroscopy with a time resolution, where this technique is an extension of standard Mössbauer spectroscopy. Using the time resolution the narrowing of the spectral lines is achieved. This measurement technique is widely used in the field of material research.

In the thesis the design and subsequent construction of various parts of the entire apparatus are described. There are also specified the key components of the experimental device and the method of their optimal settings. Subsequently, a data processing of obtained signal from gamma-ray detectors is described, including its final application in the coincidence events monitoring which is crucial for reaching the time resolution.

In the final section there are discussed the various options of time differential Mössbauer spectra measurements. It is focused on optimizing the time domain, to achieve the narrowing spectral line.

Obsah

1	Úvod	12
2	Mössbauerova spektroskopie	14
2.1	Experimentální uspořádání Mössbauerova spektrometru.....	15
2.2	Části Mössbauerova spektrometru	17
2.2.1	Pohybové zařízení	17
2.2.2	Zářič a absorbér.....	18
2.2.3	Detekční soustava.....	18
2.3	Typy řešení Mössbauerova spektrometru.....	19
2.3.1	Hardwarové řešení Mössbauerova spektrometru.....	20
2.3.2	Softwarové řešení Mössbauerova spektrometru	20
2.4	Aplikace Mössbauerovy spektrometrie	22
2.4.1	Vliv substituce Nd na strukturální a magnetické vlastnosti nikl feritů	22
2.4.2	Charakterizace vlastností chalcedonu, achátu a zultanitu	24
2.4.3	Redukce nanočástic Fe(III) na Fe(II) pomocí roztoku zeleného čaje	25
3	Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením	26
3.1	Princip TDMS	26
3.2	Konstrukce TDMS	27
3.3	Modifikace TDEMS	28
4	Detekční část	30
4.1	Detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV	32
4.2	Detekce gama-fotonů 122,1 keV.....	33
4.3	Zpracování signálu z detektorů	37
5	Vyhodnocení koincidenčních signálů.....	42
5.1	Analýza koincidenčních gama-fotonů	42
5.2	Měření doby života na první excitované hladině	44
5.3	Rozdělení do spekter podle τ , doby života	45

6 Měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením	46
6.1 Singlet v režimu TDMS	46
6.2 Dublet v režimu TDMS	50
6.3 Sextet v režimu TDMS	53
7 Závěr	56
Reference	57
Seznam příloh.....	64

1 Úvod

Cílem této dizertační práce je představit a popsat vybrané části studovaných témat, na kterých se autor významnou měrou podílel během svého doktorského studia. Předkládaná práce vychází z autorových publikačních výstupů jak v impaktovaných, tak v recenzovaných časopisech. Nejzásadnější autorovy publikace jsou v příloze této práce, v textu jsou na jednotlivé publikace uváděny odkazy. Práce je celkově zaměřena na Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením, věnuje se popisu jeho klíčových částí a jejich maximální optimalizaci.

První část práce je věnována popisu různých typů experimentálních uspořádání Mössbauerova spektrometru, se zaměřením na jednotlivé komponenty, jejich princip a důležitost. Tato část přechází v popis možností realizace Mössbauerova spektrometru a jejich následné použití v materiálovém výzkumu. Na to navazuje popis Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením, jako jedné ze speciálních modifikací Mössbauerova spektrometru. Následně je podrobně popsán jeho fyzikální princip, konstrukce a ukázka možné modifikace spektrometru na emisní konfiguraci s časovým rozlišením.

Další část je zaměřena na optimalizaci návrhu detekční soustavy, kdy tato část je klíčová pro realizaci celé konstrukce. Z hlediska efektivity měření je naprosto nezbytné dosáhnout co nejlepší detekci gama-fotonů v okolí jejich zdroje. Pro tento účel byl navržen zcela unikátní detektor, optimalizovaný pro měřicí sestavu s časovým rozlišením. Navržený detektor obklopuje zdroj gama-fotonů v maximálním možném objemu. Použité detektory jsou zde podrobně popsány, jak z hlediska konstrukce, tak vlastností a charakteristik. Popis detektorů je uzavřen kapitolou o softwarovém zpracování signálů, získaných digitalizací signálů z detektorů záření gama.

Poslední část je zaměřena na nalezení koincidenčních párů gama-fotonů a jejich zpracování při měření doby života, na první excitované hladině ^{57}Fe . Dále je popsáno, jak se tato informace použije pro rozdělení do časových spekter, při měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením. Naměřená koincidenční spektra jsou znázorněna a popsána v poslední kapitole. Předvedená spektra jsou čítána se zaměřením na maximalizaci zúžení spektrálních čar.

V této práci je tedy popsáno několik vylepšení, kterých bylo dosaženo v oblasti Mössbauerovy spektrometrie. Jde o vylepšení jak v oblasti jeho konstrukce, tak v oblasti softwarových řešeních pro zpracování signálu a ovládání celé sestavy. Všechna tato vylepšení jsou již aplikována v materiálovém výzkumu v našich laboratořích.



Fotografie vyvinutého Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením.

2 Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektroskopie je založena na tzv. Mössbauerově jevu, který v roce 1958 experimentálně prokázal a teoreticky zdůvodnil R. L. Mössbauer. Za tento objev mu byla udělena Nobelova cena za fyziku v roce 1961[1]. Tato měřicí metoda je založena na jevu bezdrazové rezonanční emise a absorpce záření gama v pevných látkách. Má velmi široký potenciál v materiálovém výzkumu, kdy Mössbauerův efekt můžeme pozorovat na více než 20-ti izotopech prvků. Tabulka použitelných prvků je uvedena v [2], z nich je nejčastěji používáno Fe, Sn a Au. Jedná se o prvkově selektivní měřicí metodu, kdy selekce je provedena výběrem zářiče¹, odpovídajícího pro daný prvek. Nutností je provozovat tuto měřicí metodu v laboratořích schválených státním úřadem pro jadernou bezpečnost (SÚJB). Fyzikální princip metody je podrobně popisován v několika knihách, např. [2]–[4]. Z naměřených spekter můžeme pomocí jejich vyhodnocení získat parametry hyperjemné interakce sledovaných atomů: isomerní posuv, kvadrupólovou interakci a magnetickou interakci. Pro vyhodnocení naměřených spekter je možné použít některý z komerčně dostupných softwarů, například: Confit [5], MossWinn [6]².

Isomerní posuv (δ), též nazývaný jako chemický posuv, nese informaci o valenčním stavu sledované komponenty ve spektru a také o jeho spinovém stavu. Změna isomerního posuvu je způsobena interakcí elektrického náboje jádra s elektronovými obaly. Ke změně isomerního posuvu dochází také v případě změny teploty vzorku.

Kvadrupólová interakce (ΔE_Q), nese informaci o lokální symetrii okolí sledovaného jádra. Je přímým projevem interakce kvadrupólového momentu jádra a nehomogenního elektrického pole elektronového okolí.

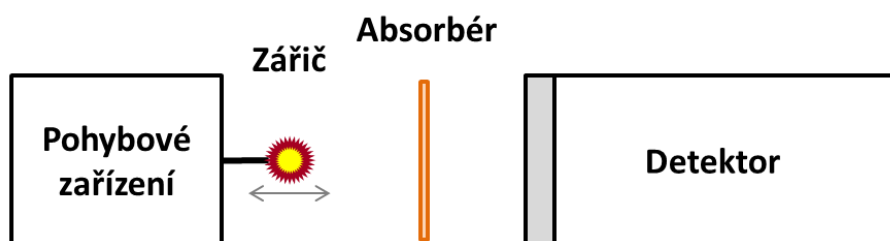
Magnetická dipólová interakce (B_{hf}), přináší informaci o magnetickém chování studovaného materiálu. Při měření za různých teplot můžeme pozorovat magnetické přechody. Jedná se o interakci mezi magnetickým dipólovým momentem jádra a magnetickým polem.

¹ Všechna měření v této práci byla prováděna na jádrech ⁵⁷Fe.

² Pro vyhodnocení všech spekter v této práci bylo využito softwaru MossWinn 4.2.

2.1 Experimentální uspořádání Mössbauerova spektrometru

V Mössbauerově spektroskopii existuje velká řada možných experimentálních uspořádání tzv. Mössbauerova spektrometru (MS). Tato uspořádání se liší v rozložení čtyř základních komponent, pohybového zařízení, zářiče, absorbéru (vzorek) a detektoru (případně detekční soustavy). Nejčastěji používané uspořádání je v transmisním módu. Transmisní uspořádání je schematicky znázorněno na obrázku 1. Pro měření spekter je nutné doplnit systém o elektroniku pro řízení pohybu a zpracování signálů, tomu se bude podrobně věnovat podkapitola 2.2.



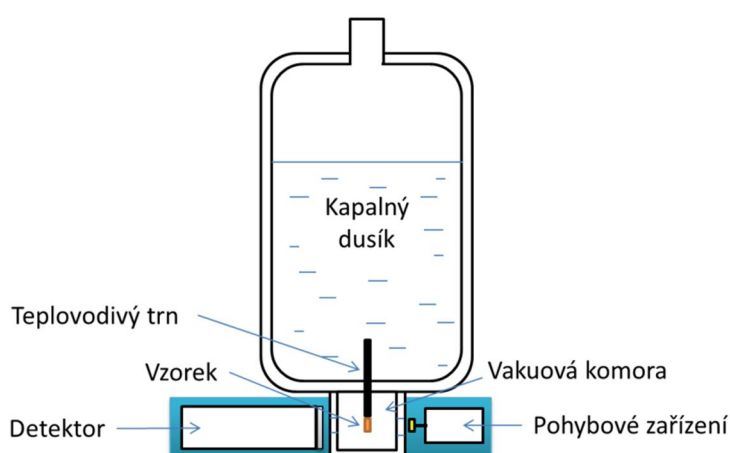
Obrázek 1. Blokové schéma transmisního Mössbauerova spektrometru.

Všechny typy experimentálních uspořádání, kterými jsou vybaveny laboratoře RCPTM (Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů), jsou popsány v [7], *Příloha A*. V transmisním typu geometrického uspořádání MS je možné sestavu snadno modifikovat pro jiné typy měření [8]. Modifikace se provádí upnutím absorbéru (vzorku) do různých komor pro udržení konkrétních nastavených a sledovaných podmínek. Mezi tyto podmínky patří teplota [9], externí magnetické pole [10]–[12], průtok plynu [13], tlak [14] atd. Z experimentálního hlediska je velmi zajímavé působit na vzorek pomocí teploty. Pro měření při vysokých teplotách (nad 300 K) se používají vysokoteplotní pícky. Vysokoteplotní měření umožňují sledovat materiálové transformace, ke kterým dochází za určitých teplot. Tato měření jsou často prováděna s konkrétní atmosférou (např. oxidační nebo redukční). Experimenty mohou být prováděny i při kontrolované vlhkosti [15].

Pro měření za nízkých teplot se používá různých druhů kryostatů, které se obecně dělí na dva základní druhy a to podle způsobu dosažení nízké teploty.

Prvním typem je kryostat s uzavřeným cyklem, kde pomocí opakované změny tlaku je odváděno teplo z prostoru chlazeného vzorku. Tento typ konstrukce se vyznačuje snadným nastavením různých teplot a nízkými nároky na obsluhu. Nevýhodou u těchto zařízení je přenos vibrací z uzavřeného cyklu na studovaný vzorek. Přenesené vibrace mohou nežádoucím způsobem ovlivnit měřené mössbauerovské spektrum, způsobují ve sledovaných spektrech rozšíření spektrálních čar [16], [17].

Druhým typem je kryostat plněný kryokapalinami, kdy ke chlazení je použit kapalný dusík (teplota 77,4 K) nebo kapalné helium (teplota 4,2 K). U tohoto typu kryostatů jsou vibrace minimální. Hlavní nevýhodou je náročnost na obsluhu těchto zařízení (nutnost pravidelného zajištění, udržování a plnění kryokapalin). U heliových kryostatů jsou také vysoké požizovací nároky na kapalné helium a jsou zde vyšší nároky na vakuovou izolaci kryostatu. Naproti tomu kryostaty plněné kapalným dusíkem jsou z hlediska provozních nákladů poměrně nenáročné. Chlazení dusíkem je možné provádět pomocí dusíkových par, nebo pomocí teplo vodivého trnu, který propojí vzorek a kapalný dusík. Tohoto principu bylo využito při konstrukci našeho kryostatu, který je schématicky znázorněn na obrázku 2. Tento typ konstrukce kryostatu byl naší skupinou registrován u Úřadu průmyslového vlastnictví *Příloha B* a na dané téma, byla sepsána publikace [18] *Příloha C*. Tato publikace se věnuje popisu parametrů kryostatu při použití v Mössbauerově spektroskopii.



Obrázek 2. Blokové schéma kryostatu plněného kapalným dusíkem s transmisním Mössbauerovým spektrometrem (převzato z [18]).

2.2 Části Mössbauerova spektrometru

V předchozí podkapitole bylo popsáno, že nedílnou součástí každého spektrometru jsou pohybové zařízení, zářič, absorbér a detekční soustava. Tyto čtyři hlavní součásti mohou být různě uspořádány. Uspořádání je odvozeno od typu vzorku a vlastností, které na něm chceme studovat. Nedokonalost, nebo nevhodné nastavení těchto klíčových komponent, se vždy projeví negativně v kvalitě naměřeného spektra.

2.2.1 Pohybové zařízení

Pro MS je nutné modulovat energii gama fotonů, čehož je dosaženo pomocí Dopplerova jevu. Pohybové zařízení je tedy využíváno pro modulaci energie vyzařovaných gama-fotonů ze zářiče. Principiálně je nutné zajistit pohyb zářiče vůči absorbérovi. Je tedy možné kmitat jen absorbérovi a zářič nechat ve stabilní poloze. Při použití tzv. rezonančního detektoru může být pohybováno jak zářičem, tak detektorem pro dosažení zúžení spektrálních čar [19]. Pro generování pohybu je možné použít dva základní režimy.

Konstantní rychlost je používána v průmyslových aplikacích, kde jsou požadavky na měření převážně ve formě porovnání poměru dvou spektrálních komponent. Při měření není snahou vykreslit celé spektrum, ale pouze se zaměřit na zajímavé oblasti. Pro správnou aplikaci je však nutné nejprve změřit celé spektrum a následně je možné se zaměřit na zajímavé body. Následná měření (při konstantní rychlosti) pouze v určitých bodech jsou mnohonásobně rychlejší. S výhodou bylo tohoto režimu využito v publikaci [20].

Konstantní zrychlení je využíváno v laboratořích jak na zcela neznámých vzorcích tak i na známých vzorcích. V tomto měřicím režimu dochází k čítání a vykreslení celého spektra, což zvyšuje délku měření (oproti režimu konstantní rychlosti). Výhodou je možnost vidět celé spektrum, včetně případných postranních komponent a také jeho statistickou kvalitu. Proto v našich experimentech využíváme pouze režim konstantního zrychlení.

Pro samotnou konstrukci pohybového zařízení je nejčastěji využíváno elektrodynamického principu. Konstrukce se skládá z permanentních magnetů a cívek. K pohybu je využito napětí, které je na cívky přiváděno a následně pomocí cívek je i sledováno pro kontrolu pohybu zpětnou vazbou. Pohybová zařízení na tomto principu byla popsána v [5], [21], kdy v publikaci [21] se autor zaměřuje na konstrukční zařízení optimalizované pro měření v externím magnetickém poli.

Další z možností dosažení pohybu je pomocí deformace piezo-krystalů, tomu jsou věnovány například články [22], [23]. V těchto případech bývá zářič napařen přímo na piezo-krystalu. Výhodou tohoto typu řešení je malý rozměr, možnost pracovat i za nízkých teplot a případně i v externím magnetickém poli.

2.2.2 Zářič a absorbér

Z hlediska měření může být studován buď neznámý zářič, nebo neznámý absorbér. Nejčastější použití v materiálovém výzkumu je studium neznámého absorbérů za použití známého zářiče. Pro tyto účely se používá známý zářič s jednou spektrální čarou v našem případě ^{57}Co . Studovaný absorbér může být v různém stavu (například: prášek, tenký film, zmražený roztok, blok materiálu, atd.).

V případě studia zářiče se jedná o metodu nazývanou Emisní Mössbauerova spektrometrie (EMS)³. Pro toto měření je nutné studovaný materiál obohatit radioaktivním izotopem, který přejde radioaktivní přeměnou na jádro studovaného atomu. Pro tyto vzorky je jako absorbér používán materiál, který má jedinou spektrální komponentu a tou je singlet. Absorbér bývá pro tyto účely optimalizován z hlediska obohacení a tloušťky, aby šířka jeho spektrální čáry byla co nejužší a efekt měření byl co největší. Například se používá materiál $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$.

2.2.3 Detekční soustava

Detekce v Mössbauerově spektrometrii je velmi náročná, jelikož detekované gama-fotony mají z energetického hlediska nízkou úroveň 14,4 keV. Zároveň dochází ze zdroje k emisi gama-fotonů s vyšší energií 122,1 keV, které mohou detektor saturovat. Pro detekci se používá několik typů detektorů, založených na různých principech [4], kdy se pro jejich správnou funkci vyžadují obvykle napájení vysokým napětím a následné zpracování a zesílení výstupních signálů pomocí předzesilovače a zesilovače.

Proporcionální detektory (plynové) využívají vlastnosti ionizujícího záření, kdy v detektoru dochází k ionizaci plynové náplně. Ionizovaný plyn zprostředkuje vodivé

³ EMS je možné provozovat pouze v laboratořích, které mají speciální povolení (SUJB) pro práci s otevřenými zářiči.

propojení katody a anody. Na výstupu detektoru pozorujeme proudové impulzy. Tyto detektory dosahují velmi kvalitního energetického rozlišení a také vynikají z hlediska linearity. Je možné je použít v experimentech v externím magnetickém poli, bez nutnosti toto pole stínit. Jejich hlavní nevýhodou je stárnutí plynové náplně, relativně nízká detekční účinnost a také relativně velká mrtvá doba, což se u vyšších aktivit zářiče může projevit velmi negativně. Tento typ detektoru bývá v MS nejčastěji používán u experimentů v externím magnetickém poli, protože nevyžaduje stínění.

Polovodičové detektory pracují na principu, kdy dopadající gama-fotony vytvoří páry elektronů a děr, které zprostředkují průchod proudu polovodičem. Tyto detektory dosahují vysokého energetického rozlišení. Mezi jejich nevýhody patří nezbytnost chlazení pro eliminaci tepelného šumu.

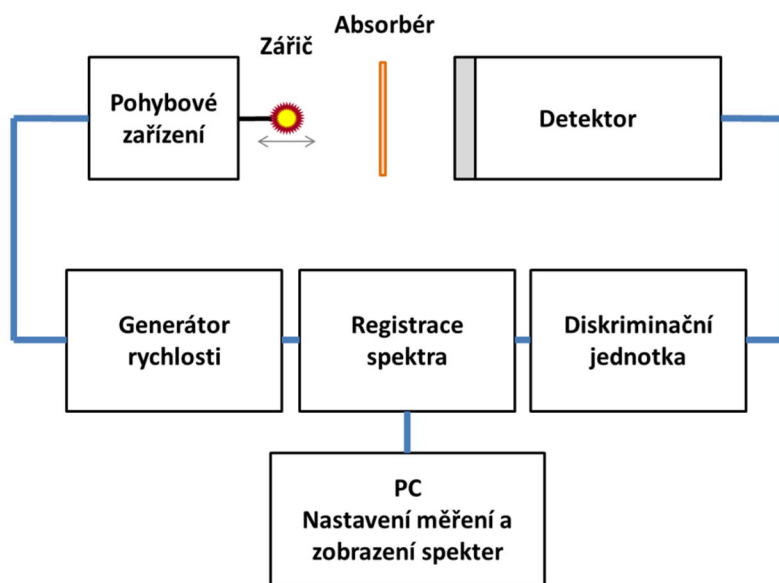
Scintilační detektory jsou nejpreferovanější možností pro MS. Využívají scintilační krystaly, které převádí gama-fotony na záblesky fotonů ve viditelné oblasti spektra, pomocí luminescence. Následně jsou záblesky fotonů detekovány pomocí fotonásobiče. Ve srovnání s ostatními typy detektorů mají nižší energetické rozlišení. Pro jejich využití v oblasti 14,4 keV je nutná výroba velmi tenkých scintilačních krystalů, což je technologicky náročné. Snížením tloušťky je také snížen vliv gama-fotonů o energii 122,1 keV, které jsou ^{57}Co emitovány při přechodu ze druhé na první excitovanou hladinu. Jejich hlavní výhodou je dlouhodobá stabilita (i když některé typy scintilačních krystalů mohou časem degradovat). Nevýhodou je, že není možné tyto detektory použít při experimentech v externím magnetickém poli v závislosti na fyzikálním principu fotonásobiče. V oblasti vylepšení scintilačních detektorů pro MS bylo publikováno velké množství prací, např. [24], [25]. V našich experimentech je využíváno převážně scintilačních detektorů s krystaly NaI:Tl a YAP:Ce.

2.3 Typy řešení Mössbauerova spektrometru

Pro měření spekter je kromě optimálního návrhu jednotlivých částí Mössbauerova spektrometru, nezbytná i optimální regulace signálu pro pohybové zařízení, zpracování signálů z detektoru a následné čítání a uložení spektra. Pro řešení těchto úloh je možné využít dvou různých přístupů.

2.3.1 Hardwarové řešení Mössbauerova spektrometru

Konstrukce hardwarového řešení MS obnáší vývoj jednotlivých elektronických částí spektrometru (diskriminační jednotka, řídicí jednotka, generátor signálu rychlosti a rozhraní pro PC) [26]. Pro tyto části je nutné navrhnout a odladit jednoúčelové elektronické desky. Výhodou tohoto typu koncepce je nízká cena při opakované výrobě a absence mrtvé doby zařízení. Mezi nevýhody patří náročnější proces modifikace jednotlivých částí systému. Blokové schéma hardwarového spektrometru je znázorněno na obrázku 3.



Obrázek 3. Blokové schéma hardwarového řešení transmisního Mössbauerova spektrometru, kdy jednotlivé bloky jsou realizovány jednoúčelovými deskami plošných spojů.

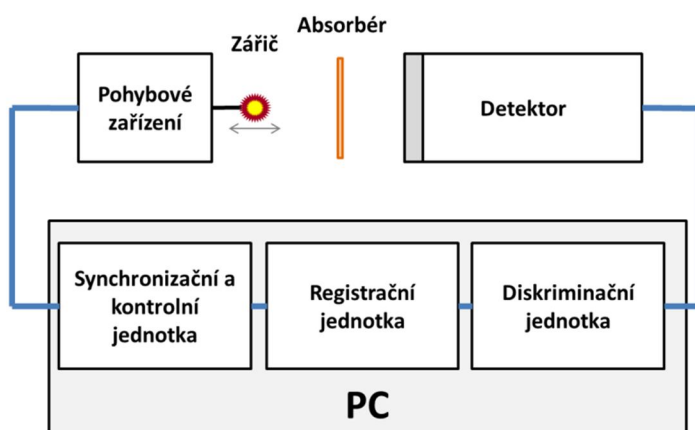
V hardwarovém řešení reprezentuje počítač pouze rozhraní pro uživatele, kdy přes PC dochází k nastavení spektrometru, spuštění měření, zastavení měření a k průběžnému zobrazování spekter. Do počítače jsou spektra pouze zálohována v průběhu měření, v případě selhání PC spektrometr pokračuje v čítání spektra. Po opětovném připojení PC můžeme čítané spektrum vyčíst a dále s ním pracovat.

2.3.2 Softwarové řešení Mössbauerova spektrometru

Koncepce Mössbauerova spektrometru konstruovaného za použití softwarového (virtuálního) řešení je založena na využití komerčně dostupných multifunkčních měřicích

karet a vytvořeného robustního softwaru. Této problematice je věnováno několik publikací [7], [27]–[29]. V našich laboratořích využíváme výhradně karty vyráběné firmou National Instruments.

Koncepce řešení je založena na velmi propracovaném softwaru, který nahrazuje jednoúčelový hardware. Problematika tohoto přístupu je podrobně rozpracována v [30]. Nevýhodou tohoto typu konstrukce jsou pořizovací náklady na multifunkční karty a možnost vzniku mrtvé doby při zpracování dat. Eliminací mrtvé doby na 0 % jsme se intenzivně věnovali a na toto téma byla sepsána publikace [31] *Příloha D*. Mezi hlavní výhody tohoto řešení patří velmi rychlá a snadná možnost modifikace softwaru. Celý systém je možné velmi snadno optimalizovat, případně rozšířit pro další funkce. Vytvořený, případně upravený, software je možné snadno aktualizovat na všech spektrometrech v laboratoři, které jsou na tomto konceptu postaveny. Při stavbě nového spektrometru stačí zapojit požadované multifunkční karty do počítače a nahrát software. Schéma Mössbauerova spektrometru založeného na softwarovém řešení je znázorněno na obrázku 4.



Obrázek 4. Blokové schéma softwarového řešení transmisního Mössbauerova spektrometru, kdy jednotlivé bloky jsou realizovány pomocí multifunkčních karet a softwaru.

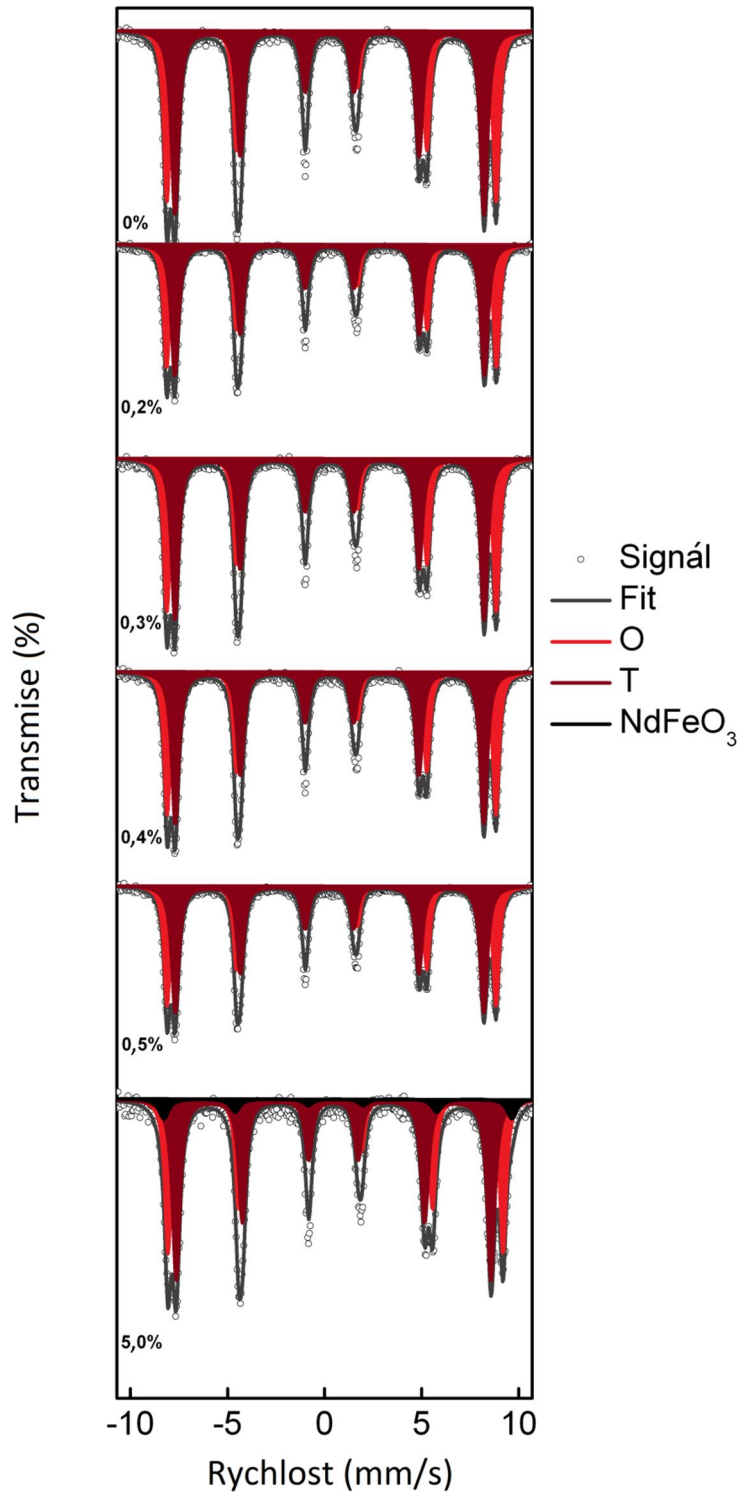
Počítač v případě softwarového řešení hraje naprosto klíčovou roli. Jsou do něj zapojeny multifunkční karty pro detekci signálu z detektorů a pro generování signálu pohybovému zařízení. Hlavně je v něm obslužný software, klíčový pro správnou funkci karet a tedy správný chod celého spektrometru. V případě selhání funkce počítače dojde k ukončení měření.

2.4 Aplikace Mössbauerovy spektrometrie

Mössbauerova spektroskopie má velký potenciál při použití v materiálovém výzkumu díky široké škále získaných informací o studovaném vzorku, které jsou získány z hyperjenných parametrů popsaných v úvodu kapitoly 2. Tato kapitola je zaměřena na vědecké oblasti, ve kterých byla použita Mössbauerova spektroskopie. Zaměřuje se na výzkum a publikace, kde byla využita mössbauerovská data a jejich vyhodnocení při charakterizaci studovaných materiálů.

2.4.1 *Vliv substituce Nd na strukturální a magnetické vlastnosti nikl feritů*

V publikaci zaměřené na studium nikl feritů (NiFe_2O_4) dopovaných neodymem [32], bylo použito pro charakterizaci několik analytických metod včetně Mössbauerovy spektrometrie. Z analýzy Mössbauerových spekter, která jsou znázorněna na obrázku 5, bylo vyvozeno, že atomy neodymu (Nd^{3+} ionty) nahrazují atomy niklu (Ni^{2+} ionty) v oktaedrických pozicích. K tomu dochází pravděpodobně kvůli jejich iontovému poloměru, který je blízko mezní velikosti oktaedrických pozic. Při vyšších koncentracích se ve vzorku vyskytla fáze NdFeO_3 , což odráží omezující kapacitu mřížky NiFe_2O_4 a jeho možnost krystalické struktury začlenit ionty Nd. Koncentrace atomů neodymu byla již tak vysoká, že není možné nahradit všechny ionty Ni^{2+} v oktaedrických pozicích.



Obrázek 5. Mössbauerova spektra nikel feritů dopovaných neodymem, pro různé koncentrace neodymu (u každého spektra uvedeno v procentech). Měření proběhla za pokojové teploty, bez externího magnetického pole.

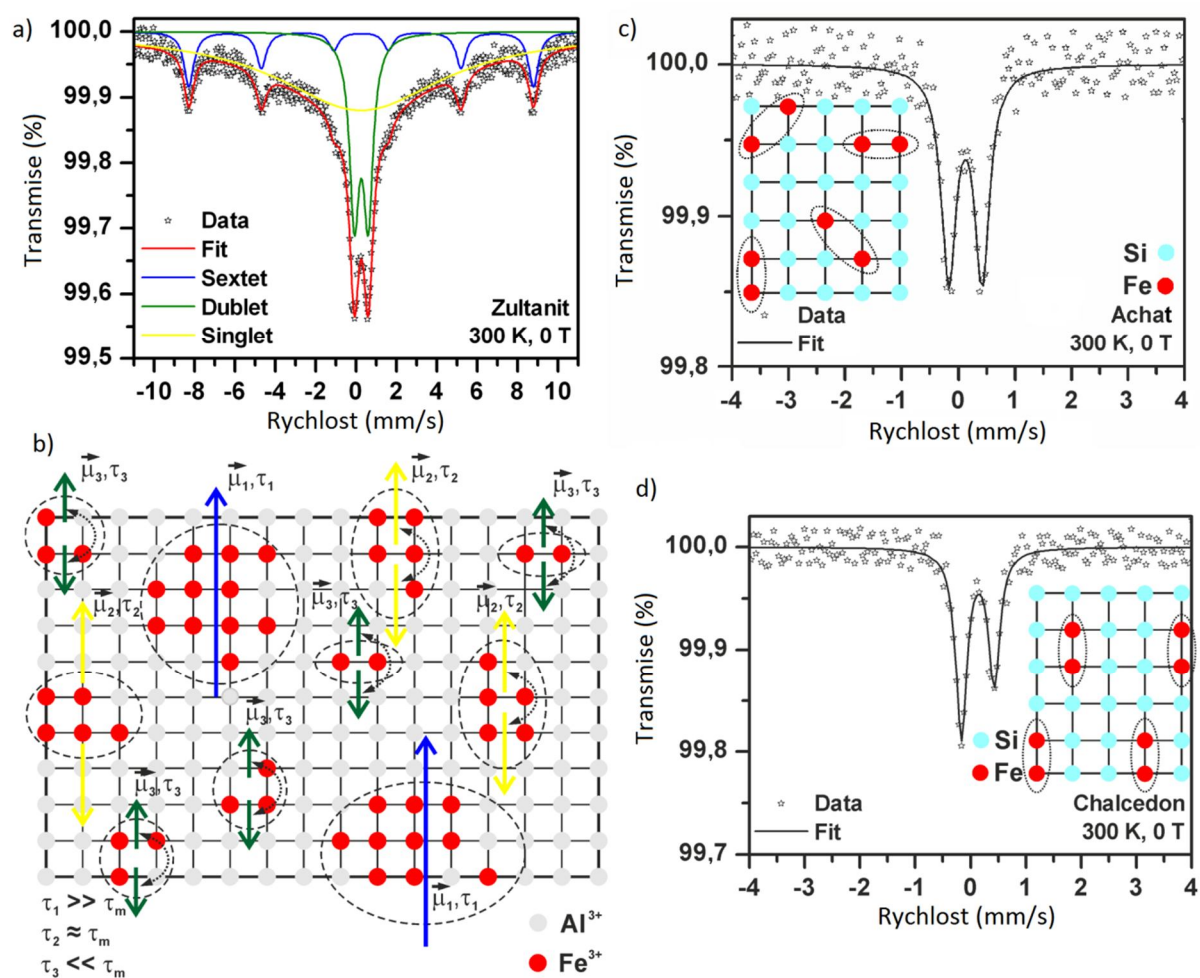
Sextetová komponenta označená O – NiFe₂O₄ oktaedrická upořádání.

Sextetová komponenta označená T – NiFe₂O₄ tetraedrická upořádání.

(Převzato z [32])

2.4.2 Charakterizace vlastností chalcedonu, achátu a zultanitu

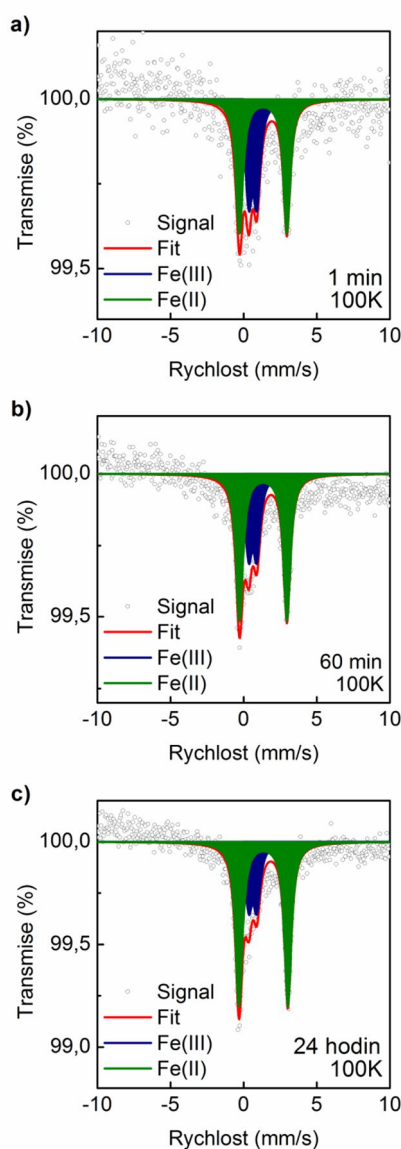
Studie se zaměřila na charakterizaci tří minerálů získaných v Turecku (chalcedonu, achátu a zultanitu) [33], Příloha E. Díky výsledkům získaným pomocí Mössbauerovy spektroskopie byla v této studii potvrzena existence „ostrovů“ s obsahem železa v krystalové struktuře všech tří zkoumaných materiálů. Studované ostrůvky jsou znázorněny na obrázku 6 s odpovídajícím naměřeným mössbauerovským spektrem. Dále byly prostudovány jejich magnetické vlastnosti. Bylo prokázáno, že tyto železo obsahující „ostrůvky“ mají vliv nejen na magnetické vlastnosti materiálu ale i na dielektrické vlastnosti.



Obrázek 6. Naměřená mössbauerovská spektra při pokojové teplotě bez externího magnetického pole a) spektrum zultanitu, b) rozložení železo obsahujících ostrůvků v zultanitu, c) spektrum achátu, d) spektrum chalcedonu. (Převzato z [33])

2.4.3 Redukce nanočástic Fe(III) na Fe(II) pomocí roztoku zeleného čaje

V této studii zaměřené na redukci nanočástic Fe(III) na Fe(II) sehrála Mössbauerova spektroskopie za nízké teploty klíčovou roli, právě z hlediska schopnosti určení valenčního stavu sledovaného materiálu. Ve studii bylo prokázáno, že polyfenoly obsažené v zeleném čaji provádí redukci Fe(III) na Fe(II). Měření byla prováděna v různých časech reakce (1 minuta až 24 hodin), kdy se reakce zastavila zamražením pomocí kapalného dusíku v požadovaném čase a následně se prováděla nízkoteplotní měření při teplotě 100 K [34], *Příloha F*. Na obrázku 7 jsou znázorněna spektra měřená při různých časech navržených pro popis celé kinetiky transformace,



Obrázek 7. Mössbauerova spektra měřená v čase od začátku reakce a) 1 minuta, b) 60 minut, c) 24 hodin. (Převzato z [34])

3 Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením

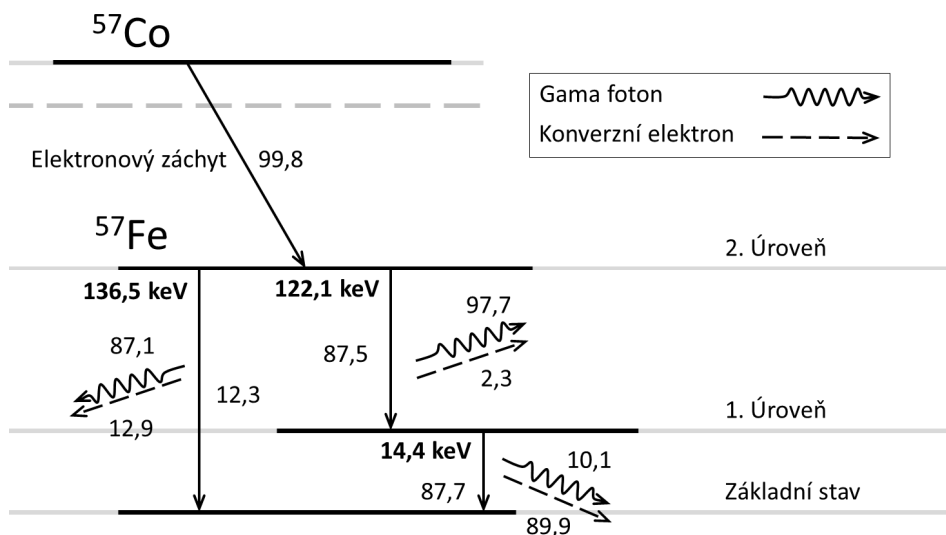
Mössbauerova spektrometrie s časovým rozlišením, v anglické literatuře označována jako TDMS (Time Differential Mössbauer Spectroscopy), je experimentální metoda založená na transmisní Mössbauerově spektroskopii (proto je též nazývána jako TDTMS). Tato metoda k informaci o rezonančním jevu přidává také informaci o čase, tedy době, po jakou zůstalo sledované jádro excitované na první hladině. Naše experimentální uspořádání také dovoluje snadnou úpravou modifikovat sestavu na emisní Mössbauerovu spektroskopii s časovým rozlišením (TDEMS).

3.1 Princip TDMS

Jako zdroj gama-fotonů v našich experimentech byl použit ^{57}Co zabudován ve rhodiové matici⁴. Jádro ^{57}Co přechází s 99,8 % pravděpodobností pomocí elektronového záchytu na ^{57}Fe v excitovaném stavu s energií 136,5 keV, což je druhá excitovaná hladina. Pro samotný rozpad, tedy přechod na základní hladinu, jsou možné dvě cesty. Na obrázku 8 je znázorněno rozpadové schéma ^{57}Co .

První, méně pravděpodobnou cestou je okamžitý přechod na základní hladinu a vyzáření gama-fotonu o energii 136,5 keV, tyto gama-fotony jsou pro měření TDMS nezajímavé a je snahou je při měření eliminovat. Druhou, mnohem pravděpodobnější cestou je rozpad přes první energetickou hladinu. Tento přechod je složen ze dvou kroků a bývá využit i v jiných typech koincidenčních experimentů [35]. Při přechodu z druhé hladiny na první hladinu je vyzářen gama-foton o energii 122,1 keV a následně, po setrvání na první excitované hladině, klesne na základní hladinu a je vyzářen gama-foton o energii 14,4 keV. Doba, po kterou zůstane na první hladině, je definována jako doba života jádra. V případě získání informace o době života, tedy o čase, můžeme efektivně filtrovat gama-fotony s přesněji definovanou energií (tato možnost vychází z Heisenbergových relací neurčitosti). Gama-fotony s lepším energetickým rozlišením jsou tedy pozorovány pro dlouhé doby života na první hladině [36].

⁴Radioaktivní zdroj ^{57}Co je pro naše účely dodáván firmou Ritverc™.



Obrázek 8. Rozpadové schéma ^{57}Co používaného pro MS. Pravděpodobnosti přechodů jsou vztaheny k jednomu rozpadu ^{57}Co , kde hodnota reprezentuje pravděpodobnost emise v procentech [37].

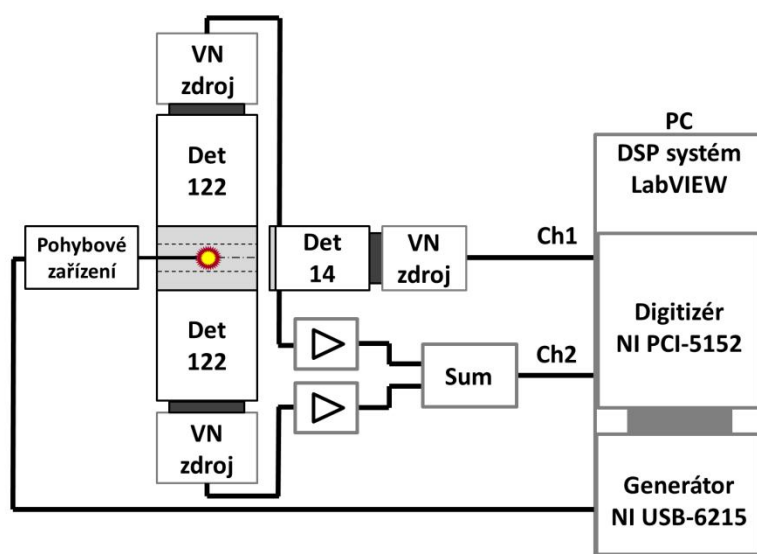
TDMS bylo již použito v mnoha různých experimentálních studiích. První experimentální výsledky publikoval Holand a kolektiv v [38], následně byly tyto výsledky popsány teoreticky [39]. Například v [40] byly díky TDMS pozorovány další spektrální komponenty v $\text{Co}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podobně v [41], [42], kde byly pomocí TDMS studovány $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, CoSeO_4 a CoSeO_4^- . Kokh a Realo studovali posun ve spektrálních čarách u železem dopovaného ZnS [43].

3.2 Konstrukce TDMS

V několika publikacích byly popsány různé typy konstrukce TDMS/TDEMS [44]–[47]. Všechny tyto spektrometry byly konstruovány formou hardwarového přístupu a využívaly běžně dostupné detektory pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV. Detekce těchto gama-fotonů je pro koincidenční měření zásadní a je nutné maximalizovat jejich detekční účinnost v prostoru kolem celého zářiče. Zároveň nemůžeme omezit pohyb zářiče pro modulaci záření pomocí jeho kmitání v ose vůči detektoru gama-fotonů o energii 14,4 keV. Kajcsos a spol. [46] a Albrecht a spol. [45] využili ve svojí konstrukci detektory s co největší rovnou plochou a zároveň je umístili do co nejkratší možné vzdálenosti. V tomto typu provedení vzniká ale okolo zářiče nemalý prostor, kde nedochází k detekci gama-fotonů o

energii 122,1 keV. Tyto detekční ztráty se projeví nežádoucím způsobem nejen ve statistické kvalitě časových spekter, ale také nežádoucím způsobem ovlivní správnost přiřazení detektovaných gama-fotonů od jednoho sledovaného jádra.

Naše koncepce TDMS je založena na virtuální instrumentaci, tedy softwarovém řešení. Konkrétně programové řešení zajišťuje: řízení pohybu zářiče, vyhodnocení signálu z detektorů a výsledné čítání do časových spekter. Software byl vytvořen v programovacím prostředí LabVIEW™ od firmy National Instruments [27], [28]. Pro digitalizaci signálu byla použita měřicí karta NI PCI-5152 (National Instruments). Měřicí karta obsahuje dva měřicí kanály, kdy každý pracuje v 8 bitovém rozlišení a dokáže signály vzorkovat na obou kanálech 1 GS/s. Pro generování signálu pohybovému zařízení, byla použita karta NI USB-6215, která je běžně používána pro Mössbauerovy spektrometry [27], [28]. Karta pro generování signálu je doplněna o analogový PID regulátor [5]. Tento PID regulátor je také možné řešit pomocí virtuálního přístupu [48]. Blokové schéma experimentálního uspořádání je znázorněno na obrázku 9. Na dané téma byla sepsána publikace, *Příloha I-zatím v recenzním řízení*.

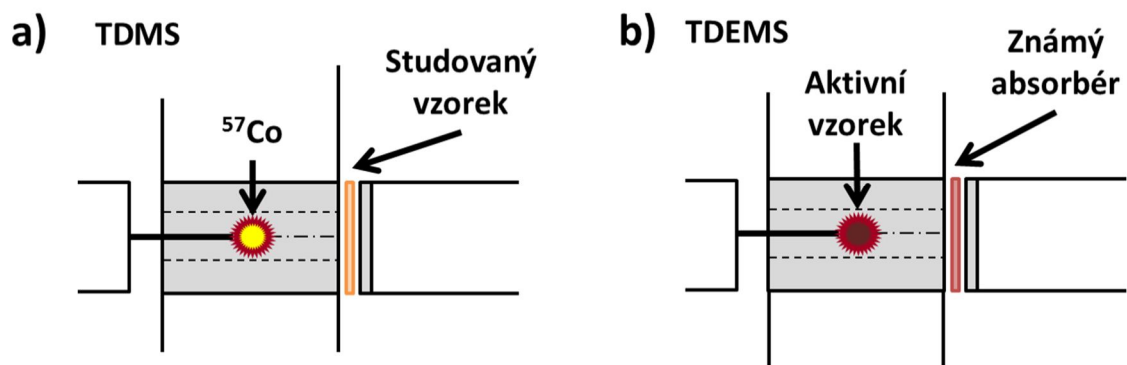


Obrázek 9. Blokově znázorněné experimentální uspořádání sestavy TDMS.

3.3 Modifikace TDEMS

Celou měřicí sestavu je možné snadno modifikovat na TDEMS, tedy emisní Mössbauerovu spektrometrii s časovým rozlišením. Výhody modifikované sestavy na TDEMS využili například autoři publikace [36]. Při této úpravě je studován neznámý zářič a

je použit referenční absorbér. Úprava je znázorněna na obrázku 10, kdy tento obrázek rozšiřuje obrázek 9.

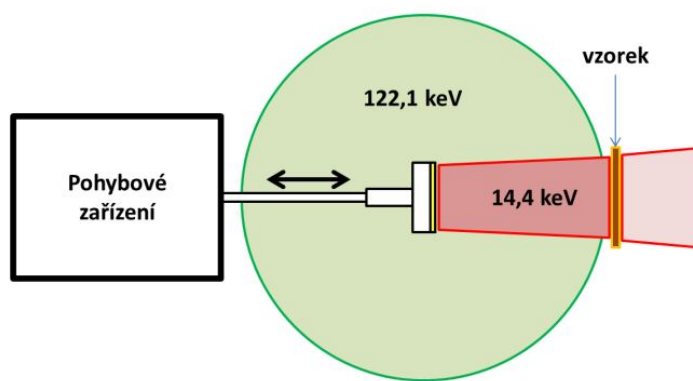


Obrázek 10. Blokově znázorněné a) TDMS a b) TDEMS.

Pro tuto modifikaci je nutné zajistit kvalitní upevnění neznámého emisního vzorku a studovaný vzorek nahradit známým absorbérem. Z hlediska softwaru a provozu měření k žádným dalším změnám v uspořádání sestavy nedochází.

4 Detekční část

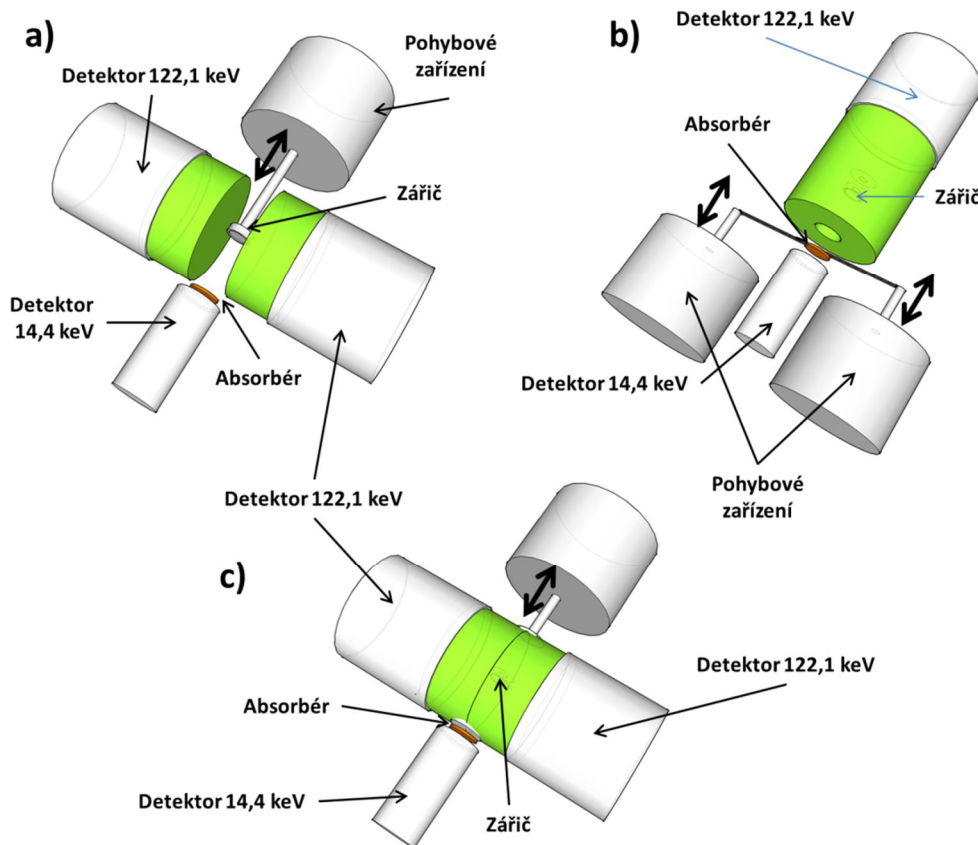
Při konstrukci sestavy TDMS je nutné zajistit, kromě detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV, také maximální možný počet registrovaných gama-fotonů o energii 122,1 keV. Pro tento účel je možné využít některý z typů detektorů, popsanych v podkapitole 2.2.3. Při návrhu sestavy jsme zvažovali všechny možnosti, ale jelikož na trhu není detektor optimalizovaný přímo pro TDMS, musel být vyroben na zakázku dle našeho návrhu. Na obrázku 11 jsou znázorněny oblasti, ve kterých je nutné detekovat dané gama-fotony.



Obrázek 11. Oblasti zájmu detekce vyzařovaných gama-fotonů o energii 122,1 keV a 14,4 keV v okolí zářiče při zachování možnosti zářičem pohybovat.

V oblasti detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV se oproti běžnému uspořádání transmisního MS nic nemění. Z hlediska detekce gama-fotonů o energii 122,1 keV je snaha maximalizovat detekci v co největším prostorovém úhlu okolo zářiče, jak je znázorněno na obrázku 11 zelenou barvou. Zároveň je nutné zachovat možnost pohybovat zářičem v ose se vzorkem pomocí pohybového zařízení. Jak bylo diskutováno v podkapitole 3.2, při jiných konstrukcích bylo využíváno komerčně dostupných detektorů s velkou plochou. Tyto detektory se umísťovaly do co nejmenší vzdálenosti od zářiče. Koncepce takového provedení je schématicky znázorněna na obrázku 12 a). Toto řešení je z hlediska počtu detekcí nedostatečné a naší snahou bylo jej vylepšit. V publikaci [49] autoři diskutují velkou ztrátu správných koincidencí. Pro maximalizaci detekovaného okolí zářiče je možné detektor realizovat se scintilačním krystalem studnového typu. Na obrázku 12 b) je tato varianta

znázorněna, kdy je dosaženo velkého pokrytí prostoru okolo zářiče. Mezi hlavní nevýhody tohoto provedení patří složitá konstrukce pro pohyb vzorku vůči zářiči a také při použití jen jednoho fotonásobiče může při vyšších aktivitách dojít k saturaci detektoru pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV.



Obrázek 12. Možnosti uspořádání detekční soustavy a) dva přiblížené detektory, b) detektor studnového typu, c) detektor s tunelem a zářičem umístěným uvnitř.

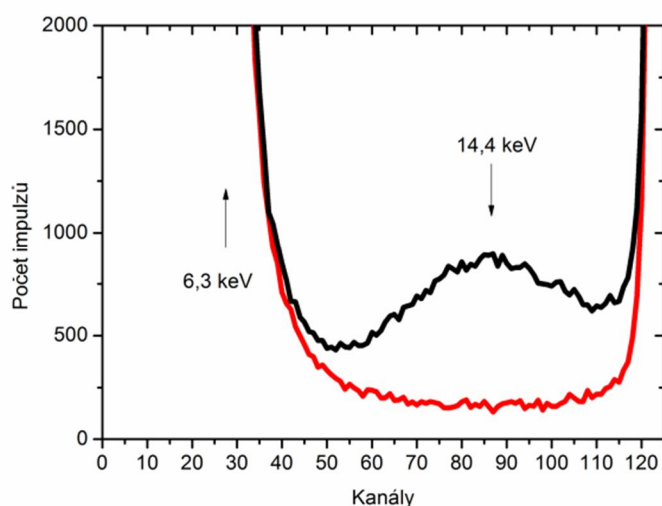
Naproti tomu varianta, znázorněná na obrázku 12 c), kde je zářič umístěn mezi dva detektory gama-fotonů o energii 122,1 keV, jejichž scintilační krystaly jsou rozdělené napařenou vrstvou, středem je vybroušen tunel pro vsunutí a možnost pohybu zářičem. Takové provedení kombinuje výhody předchozích dvou návrhů a eliminuje jejich nevýhody. Velmi kvalitně pokrývá prostor okolo zářiče, oproti dvěma rovným detektorům a také je snížena saturační hodnota detektoru na polovinu, oproti provedení s detektorem studnového typu. Provedení znázorněné na obrázku 12 c) bylo použito při zadání našeho detektoru do

výroby. Tato detekční soustava byla dle našeho návrhu vyrobena firmou CRYTUR, spol. s.r.o. (Turnov, ČR).

4.1 Detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV

Pro detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV byl použit scintilační detektor. Tento detektor využívá jako scintilační krystal tenký NaI:Tl (jodid sodný, dopovaný Thalliem) se světlo odraznou vrstvou pro zvýšení počtu viditelných fotonů, které dopadnou do fotonásobiče. Tento krystal byl zvolen pro jeho velkou světelnou výtěžnost a také pro kvalitní odlišení energií 14,4 keV od nežádoucího charakteristického záření o energii 6,3 keV, které ^{57}Co vyzařuje. Scintilační krystal je připevněn světlo-vodivou pastou na jednopalcový fotonásobič R6095 (HAMAMATSU). Fotonásobič je zapojen do říditelného zdroje vysokého napětí C9028-01 (HAMAMATSU), s integrovanou patičí.

Zdroj vysokého napětí je říditelný pomocí rozhraní I²C, přes vytvořený software pro nastavení detektoru. Signál z detektoru je zesílen ve dvou za sebou umístěných zesilovačích. První zesilovač (předzesilovač) má pevné zesílení 80×, druhý zesilovač je nastavitelný v rozsahu až do zesílení 81×. Toto zesílení je ovládáno přes software pro nastavení detektoru. Zesílení je řízeno pomocí digitálního potenciometru AD5252 (Analog Devices), který v sobě obsahuje možnost řízení přes komunikační rozhraní I²C [25]. Software pro nastavení detektoru je vytvořen v LabVIEW a využívá USB/I²C převodník pro komunikaci s detektorem. Celý detektor je plně říditelný a je možné jej nastavit pro co nejlepší energetické rozlišení. Při nastavení detektoru je snahou maximalizovat odstup pro měření zajímavých gama-fotonů od ostatních signálů. Na obrázku 13 je znázorněna amplitudová analýza signálu z tohoto detektoru.



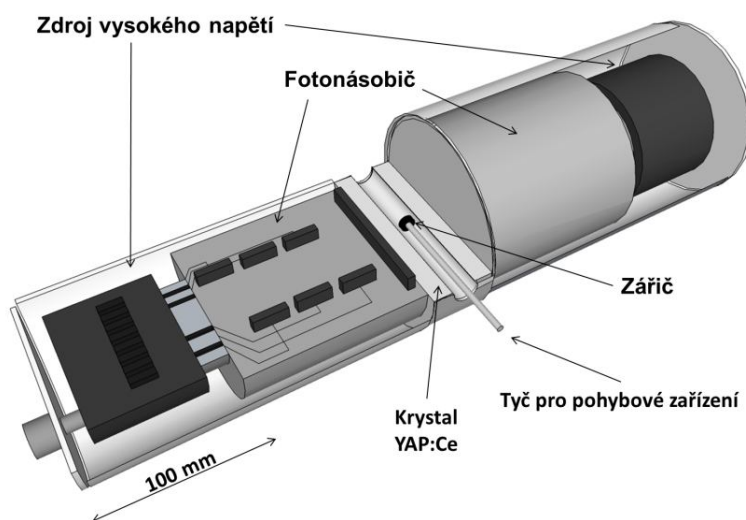
Obrázek 13. Amplitudová analýza signálu z detektoru gama-fotonů o energii 14,4 keV, kde červená křivka znázorňuje měření s Cu filtrem a černá měření bez filtru.

Oblast našeho zájmu je v grafu na obrázku 13 vymezená naměřenými křivkami od kanálu 50 po 115. Gama-fotony o energii 6,3 keV jsou v přední (saturační) oblasti obrázku 13. Podrobný popis detektoru a jeho vlastností je součástí publikace [25] *Příloha G*. Na konstrukci a vlastnosti tohoto detektoru byl zaregistrován užitečný vzor. Výsledný signál z detektoru obsahuje zesílené impulzy s kladnou polaritou, které jsou připraveny pro načtení a následnou digitalizaci měřicí kartou. Zpracování signálu zajišťuje systém, který je popsán v podkapitole 4.3.

4.2 Detekce gama-fotonů 122,1 keV

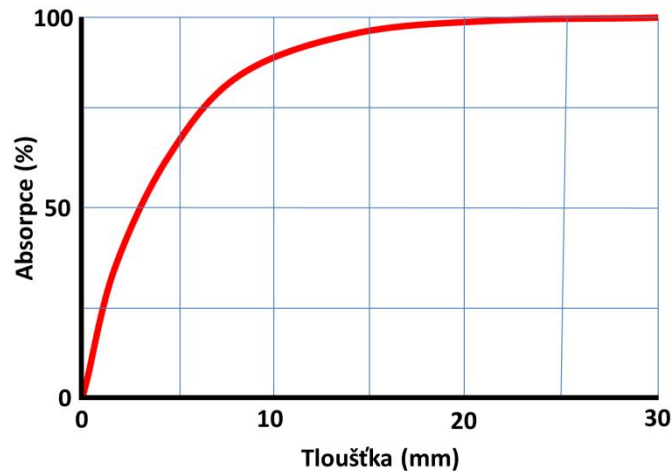
Detekční soustava pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV je navržena a sestavena jako kompaktní měřicí jednotka. Tvar detektoru byl navržen pro maximalizaci počtu detekcí v celém prostoru okolo zářiče, jak bylo popsáno na počátku kapitoly 4. Detekční část je složena ze dvou detektorů, označených A a B. Každý z nich obsahuje scintilační krystal YAP:Ce (YAlO_3 perovskite dopovaný cerem) o celkovém vnějším rozměru: průměr 50 mm a délka 20 mm. Tyto krystaly jsou k sobě přiloženy přes napařenou odraznou hliníkovou vrstvu, jsou tedy navzájem opticky odděleny. Mezi krystaly je vybroušen příčný tunel o průměru 17 mm, viz obrázek 12 c). Tento tunel zajišťuje možnost

pohybu se zářičem na jedné straně a zároveň detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV na straně druhé. V tunelu je umístěna hliníková vložka tloušťky 0,5 mm, pro odfiltrování gama-fotonů o nižších energiích (ty hliníkovou stěnou neprojdou). Detektor je tedy optimalizován na detekci gama-fotonů o energie 30 keV až 1 MeV. Každý z krystalů má vlastní fotonásobič, dělič napětí, zdroj vysokého napětí a je magneticky stíněn. Celá detekční soustava je umístěna v jednotném kompaktním pouzdře. Každý z detektorů A a B má svůj vlastní (BNC, Canon D9) konektor pro sledování signálu a pro nastavení úrovně vysokého napětí. Celá detekční soustava váží 2 kg, je 456 mm dlouhá, o průměru 65 mm, je schematicky znázorněna na obrázku 14.



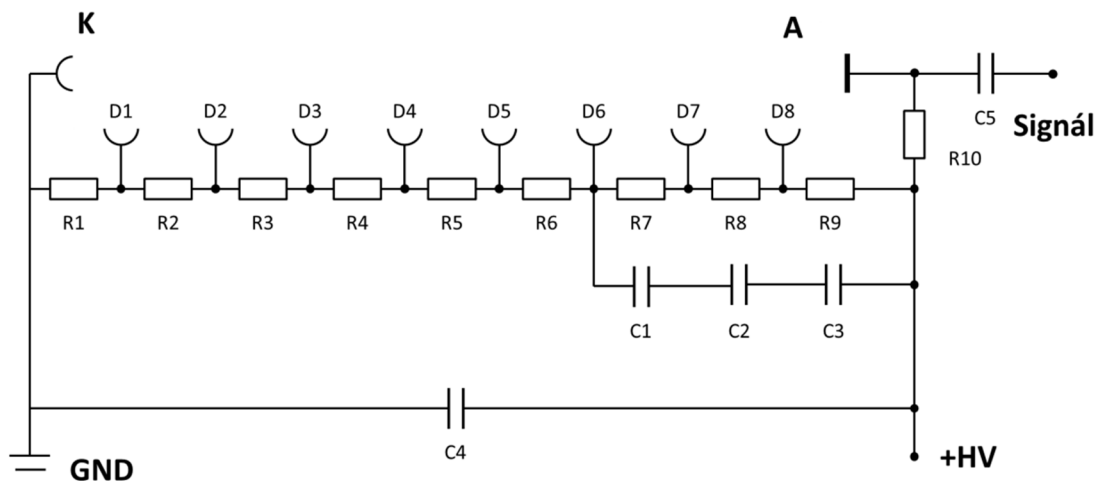
Obrázek 14. Schematické znázornění v řezu vnitřního uspořádání detekční soustavy.

Použité scintilační krystaly jsou navrženy tak, aby dosahovaly maximální detekční účinnosti ve sledované energetické oblasti. Z hlediska geometrie v modelovém případě umístění bodového zářiče do středu tunelu, detektor by pokryl 94,82 % prostoru okolo zářiče. Při návrhu tloušťky scintilačních krystalů bylo využito znalosti absorpčních vlastností, znázorněných na obrázku 15. V grafu je vynesena účinnost absorpce scintilačního krystalu YAP:Ce, v závislosti na jeho tloušťce.



Obrázek 15. Závislost absorpce gama-fotonů o energii 122,1 keV na tloušťce scintilačního krystalu YAP:Ce.⁵

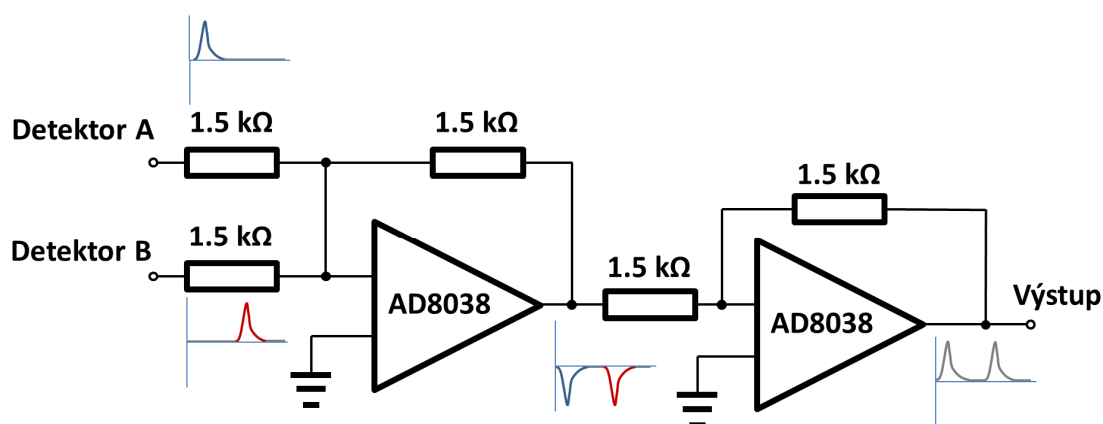
Scintilační krystaly jsou světlo-vodivou pastou opticky spojeny s fotonásobiči R1306 (HAMAMATSU), které jsou napojeny přes napěťové děliče na zdroje vysokého napětí. Vysoké napětí zajišťuje zdroj C4900-51 (HAMAMATSU), který je říditelný úrovní přiváděného napětí v rozsahu 0 V až 5 V a výsledná úroveň je 250× vyšší. Schéma děliče zajišťujícího optimální napájení dynod je znázorněné na obrázku 16.



Obrázek 16. Schéma elektrického zapojení děliče a elektrod fotonásobiče ($R1-R9 = 330 \text{ k}\Omega$; $R10 = 1 \text{ M}\Omega$; $C1-C3 = 10 \text{ nF}$; $C4 = 4,7 \text{ nF}$; $C5 = 3,3 \text{ nF}$).

⁵ Závislost absorpce gama-fotonů o energii 122,1 byla dodána firmou CRYTUR, spol. s.r.o. (Turnov, ČR).

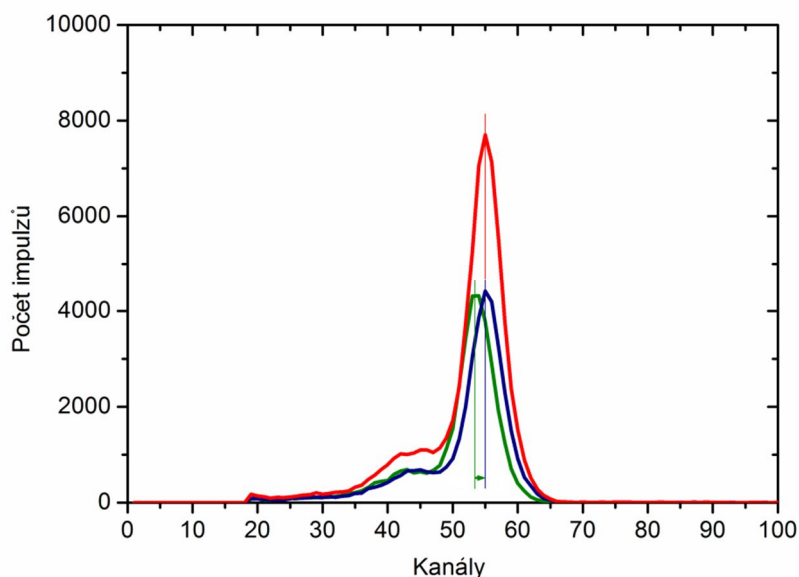
Výstupy z obou fotonásobičů detektorů A a B jsou zesíleny stejným zesilovačem, jako výstupy z detektoru pro detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV. Díky tomu je dosaženo stejného rozsahu amplitud a tvarů impulzů pro všechny sledované signály. Pro zpracování signálu měřicí kartou je nezbytné, aby signál z obou detektorů A i B byl detekován jedním měřicím kanálem. Pro tyto účely byl navržen sumační prvek, jeho schéma je znázorněno na obrázku 17.



Obrázek 17. Schéma elektrického zapojení sumačního členu signálů z obou detektorů A i B

Do sumační jednotky jsou přiváděny již zesílené signály a jsou zde pouze pomocí superpozice složeny dohromady. Výstupní signál je připojen na měřicí kartu, která provede následnou digitalizaci signálu. Finální vyhodnocení signálu provede software popsáný v podkapitole 4.3.

Při provádění amplitudové analýzy jsou do sumátoru signálu postupně přiváděny signály z detektoru A a detektoru B. Naměřené amplitudové analýzy jsou porovnány z hlediska pozice píku úplné absorpce, odpovídajícímu energiím 122,1 keV. V případě rozposunutí je možné jednotlivá ramena nezávisle zesilovat a posun minimalizovat. Tato situace je znázorněna na obrázku 18, kde je na jednom rameni detektoru jiná poloha píku úplné absorpce. Po kompenzaci toho posunu je naměřena finální amplitudová charakteristika na výstupu ze sumační jednotky.



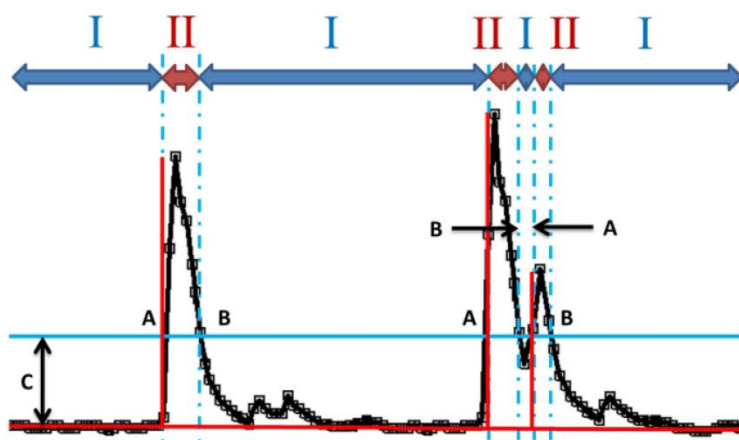
Obrázek 18. Amplitudová analýza signálů z detektorů gama-fotonů o energii 122,1 keV, kde zelená křivka je měřena před upravením zesílení a znázorňuje data z detektoru A, modrá křivka znázorňuje data z detektoru B a červená křivka znázorňuje signál na výstupu sumátoru (po úpravě zesílení detektoru A).

4.3 Zpracování signálu z detektorů

V experimentech jaderné fyziky je používána velká škála detekčních systémů, založených na různých principech. Některé typy vhodné pro MS byly již diskutovány v podkapitole 2.2.3. Výstupem z detektoru je signál obsahující impulzy, kdy tyto impulzy mají většinou amplitudu odpovídající energii dopadajícího záření do detektoru. U těchto detekovaných impulzů jsou pro měření zásadní dvě informace a to o čase příletu gama-fotonu do detektoru, o amplitudě impulzu, která odpovídá energii detekovaného gama-fotonu a o čase příletu gama-fotonu do detektoru. Přesná hodnota amplitudy umožňuje kvalitnější diskriminaci podle energie a tedy správný výběr platných impulzů. Na určení doby příletu gama-fotonu do detektoru jsou v koincidenčních měřeních kladeny extrémní nároky a je požadována maximální přesnost. Problematice přesného určení amplitudy impulzů a doby příletu gama-fotonu do detektoru se věnuje velké množství publikací [50]–[56]. Zpracování signálu z detektoru lze provádět dvěma přístupy, hardwarově, nebo softwarově, jak bylo popsáno v podkapitolách 2.3.1 a 2.3.2.

Při použití konceptu virtuální instrumentace, tedy softwarového řešení, dostáváme z detektoru pouze zesílené nezpracované signály. Tyto signály jsou pomocí měřicí karty digitalizovány a veškeré zpracování signálů provádí počítač. Volbou a nastavením měřicí karty ovlivníme rychlost vzorkování měřeného signálu a jeho amplitudové rozlišení. Pro softwarové zpracování signálů z detektorů je nezbytné, vhodně navrhnout algoritmus pro zpracování signálu, kdy hlavní požadavky jsou rychlost algoritmu a přesnost určení doby příletu gama-fotonu do detektoru. Tématem optimálního vyhodnocení tvaru signálu z detektoru se zabývá několik studií [50], [52], [57], [58]. Analýze amplitud signálu a jejich době příletu se věnuje také [59]. Systémům se zaměřením na dobu příletu a využitím v koincidenčních systémech se věnuje [51].

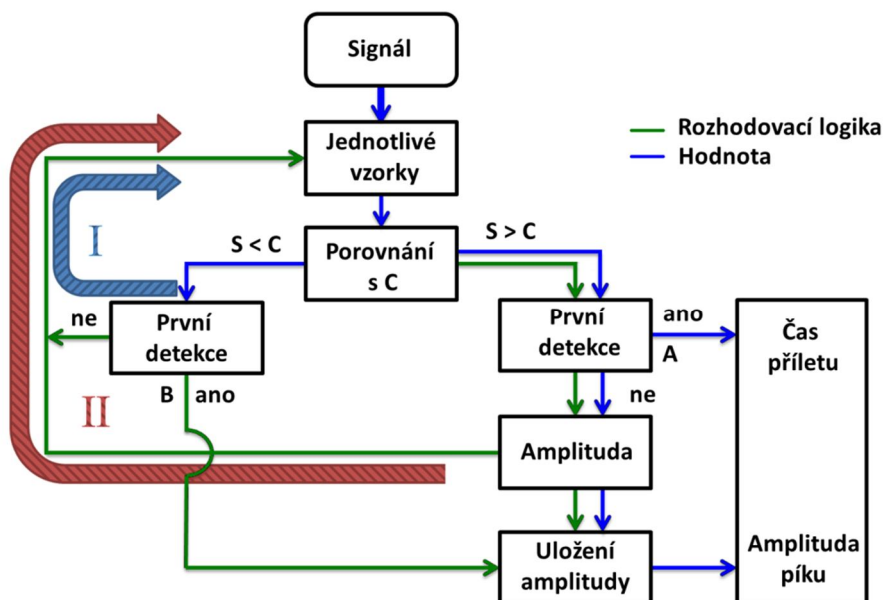
Pro precizní analýzu signálu z detektoru byl vytvořen algoritmus v programovacím prostředí LabVIEW. Algoritmus se zaměřuje na klíčový parametr impulzu a to na jeho dobu příletu [60], *Příloha H*. Tento algoritmus byl nazván FPPA (z anglického názvu „Fast Pulse Processing Algorithm“). Dále je také optimalizovaný pro eliminaci dvou na sebe načtených impulzů (tzv. pile-up efektu). Systém detekce je znázorněn na obrázku 19.



Obrázek 19. Systém analýzy signálu z detektoru v čase. Černá křivka znázorňuje zaznamenaný signál. Červená křivka znázorňuje již vyhodnocený signál s určením amplitudy a doby příletu gama-fotonů. (Převzato z [60])

Signál je rozdělen pomocí úrovně, ta je v obrázku 19 znázorněna jako parametr **C**, na dva možné stavy **I** pod úrovní a **II** nad úrovní. V bodě **A**, což je bod překročení úrovně směrem nahoru, je do paměti uložena informace o poloze (době příletu) gama-fotonu.

Následně po zpětném překročení pod práh nastaveného parametru **C**, na obrázku znázorněno bodem **B**, je do polohy bodu **A** uložena informace o maximální amplitudě, které signál dosáhl během fáze **II**. Proces detekce je schematicky znázorněn na obrázku 20.

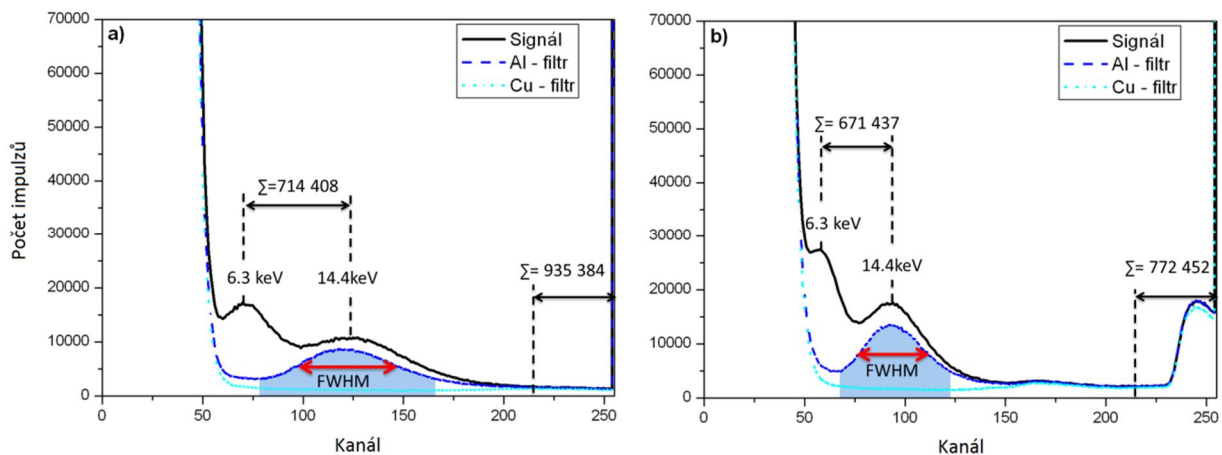


Obrázek 20. Blokový diagram zpracování signálu pomocí FPPA. (Převzato z [60])

Tento detekční algoritmus nevyniká pouze rychlostí zpracování, ale také v případě dvou částečně na sebe superponovaných impulzů jsou oba rozlišeny. V případě použití funkcí založených na prokládání tvarem, mohou být impulzy chybně považovány za jeden. U metod proložení impulzu typickým tvarem, zvláště u nižších vzorkovacích frekvencí, dochází také k velmi nepřesnému určení doby příletu gama-fotonu.

V publikaci [60] byl tento algoritmus porovnáván s funkcí obsaženou v prostředí LabVIEW pro detekci píku v signálu, která pracuje na základě prokládání impulzů typickým tvarem. Tato funkce je známá pod zkratkou WPkD (z anglického názvu Waveform Peak Detection).

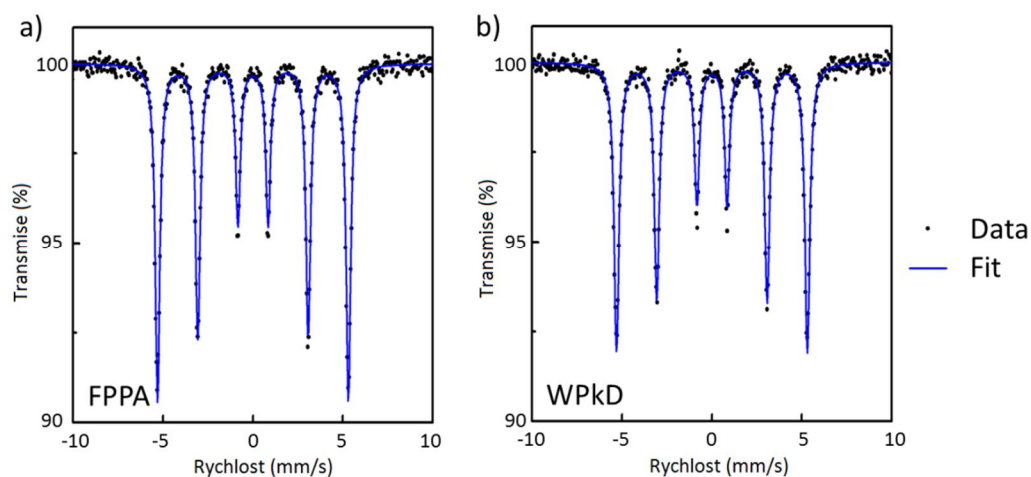
Pro charakterizaci byly algoritmy porovnány z hlediska amplitudových analýz měřených za stejných podmínek. V naměřených spektrech byly sledovány parametry píků 6,3 keV a 14,4 keV, vyzařovaných ^{57}Co . Pro rozpoznání relevantních fotonů byly použity filtry (hliník a měď), které byly vkládány před detektor. Výsledná spektra amplitudových analýz jsou zobrazena na obrázku 21.



Obrázek 21. Spektra amplitudové analýzy ^{57}Co a) měřeno algoritmem FPPA b) měřeno algoritmem WPKD. (Převzato z [60])

V předložených spektrech na obrázku 21 je patrné, že díky preciznějším určení amplitudy u algoritmu FPPA dosahujeme lepšího energetického rozlišení. Při aplikaci algoritmů je tedy možné přesněji určit a nastavit diskriminační okno oblasti, zajímavé pro dané měření. V zadní části obou předkládaných spekter, kde dochází k saturaci způsobené detekcí gama-fotonů o energii 122,1 keV je patrné, že u funkce WPKD dochází k rozmazání saturačních impulzů. Na obrázku 21 jsou také znázorněny oblasti se sumou počtu detekcí v dané oblasti.

Pro další porovnání navrženého algoritmu FPPA a WPKD bylo použito měření transmisního Mössbauerova spektra. Jako vzorek byla použita kalibrační folie $\alpha\text{-Fe}$. Na obrázku 22 jsou zobrazena naměřená spektra.



Obrázek 22. Naměřená spektra vzorku α -Fe a) s použitím navrženého algoritmu FPPA b) s použitím funkce WPkD. (Převzato z [60])

Obě prezentovaná spektra na obrázku 22 byla znormována na stejný čas. V případě použití funkce FPPA jsme dosáhli o 13,6 % většího nárůstu počtu platných detekovaných impulzů. Tento parametr také zásadním způsobem ovlivnil efekt měření, kdy s FPPA bylo dosaženo o 14,3 % lepšího efektu měření (z 8,4 % na 9,8 %). Při vyhodnocení spekter bylo také prokázáno zúžení spektrálních čar o 6,3 % u funkce FPPA (z 0,33 mm/s na 0,31 mm/s). Toto zúžení spektrálních čar bylo přisouzeno preciznějšímu určení doby přiletu gama-fotonu do detektoru.

5 Vyhodnocení koincidenčních signálů

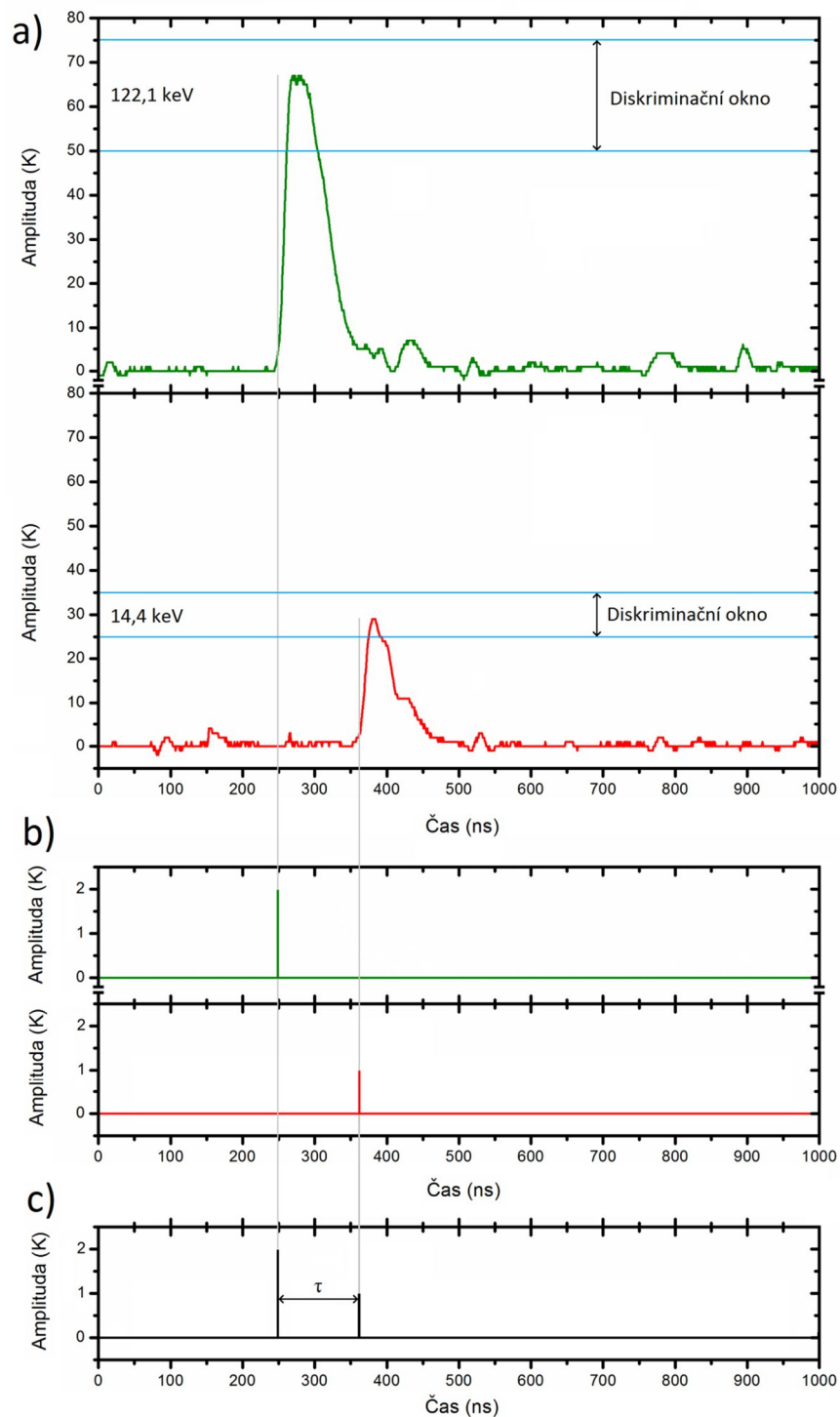
Získaný signál z detektoru je načten měřicí kartou do počítače, kdy v počítači získáme tento signál ve formátu datového pole. Datové pole obsahuje dvě řady čísel, kdy každá řada reprezentuje digitalizovaná data z jednoho kanálu měřicí karty. Tato získaná data jsou měřicí kartou načítány paralelně a není mezi nimi žádný časový posuv. Nami používaná měřicí karta NI PCI-5152 popsaná v podkapitole 3.2 dokáže na-vzorkovat milion vzorků po jedné nanosekundě, pro dva měřicí kanály současně. Veškeré další zpracování a vyhodnocení provádí software.

5.1 Analýza koincidenčních gama-fotonů

Pro správné nalezení koincidenčních gama-fotonů je nezbytné kvalitní vyhodnocení získaného signálu. Tuto analýzu provádí algoritmus popsáný v podkapitole 4.3, který digitalizovaný signál přepracuje pro další zpracování. Reálný naměřený signál je znázorněn na obrázku 23 a) pro oba kanály, kdy algoritmus určí pro každý impulz dobu příletu, jeho amplitudu a následně provede diskriminaci. Pokud impulz splňuje diskriminační podmínky, je v případě detektoru pro detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV přepracována jeho amplituda na hodnotu jedna a veškerý další signál na hodnotu nula.

Takto upravený signál je připravený pro další zpracování běžným virtuálním Mössbauerovým spektrometrem, který čítá impulzy do integračního spektra bez časové filtrace. Gama-fotony o energii 122,1 keV jsou zpracovány stejným algoritmem, kdy sledovaná amplituda je v bodě příletu nahrazena hodnotou dva, jak je znázorněno na obrázku 23 b). Transformované signály znázorněné na obrázku 23 b) jsou následně složeny do jednoho signálu na obrázku 23 c), kdy v celém datovém poli jsou pouze hodnoty nula, jedna a dva. Pole obsahující pouze hodnoty jedna a nula (dolní část obrázku 23b)) je paralelně použito pro čítání běžného sumačního Mössbauerova spektra. Dalším krokem je určení vzdálenosti (času) mezi těmito impulzy označené jako τ na obrázku 23 c). Spouštěcí událost pro hledání je impulz 122,1 keV transformovaný na číslo dva. Za tímto impulzem je oblast pro určení koincidence, kterou je možné nastavit (omezit) typicky na hodnotu 200 ns. Software čeká na případnou hodnotu jedna (gama-foton o energii 14,4 keV) v signálu a určí hodnotu τ . Určená

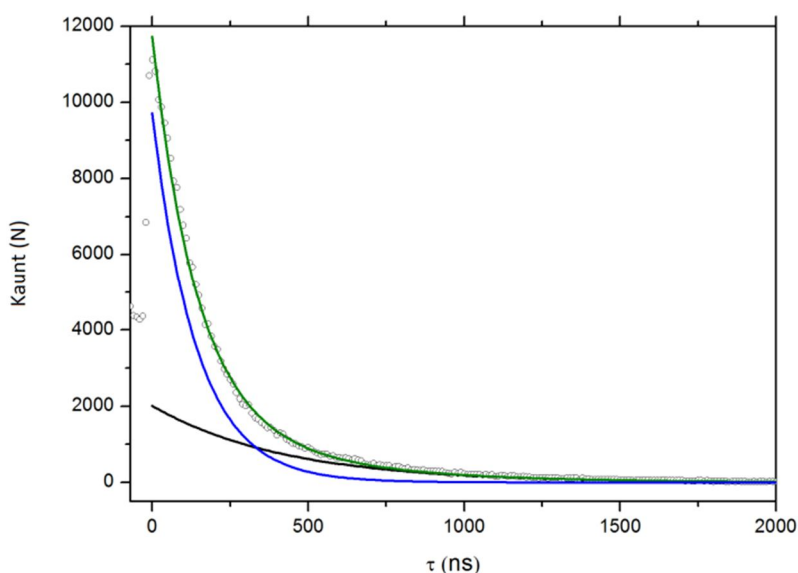
hodnota τ je použita pro rozřazení gama-fotonů 14,4 keV do jednotlivých koincidenčních spekter, nebo pro měření doby života studovaného zářiče.



Obrázek 23. Posloupnost detekce signálu a nalezení koincidenčních párů a) digitalizovaný signál z detektorů, b) přepracovaný signál, c) signál připravený pro naměření doby života na první excitované hladině.

5.2 Měření doby života na první excitované hladině

Získaná hodnota τ nese informaci o době života jádra sledovaného atomu na první excitované hladině, jak bylo rozepsáno v podkapitole 3.1, včetně znázorněného rozpadového schématu ^{57}Co . Dobu života je možné měřit s různou vzorkovací rychlostí, kdy na obrázku 24 je zobrazena naměřená doba života s rozlišením jedné nanosekundy. Naměřená data jsou fitována pomocí tří znázorněných exponenciál v obrázku 24. Šedá exponenciála znázorňuje náhodné páry nekoincidenčních gama-fotonů. Tyto nekoincidenční gama-fotony jsou obsaženy vždy v měřeních doby života, kdy principiálně není možné u všech gama-fotonů správně přiřadit koincidenční pár. Modrá exponenciála označuje dobu života jader ^{57}Fe , kdy došlo k nalezení koincidenčního páru gama-fotonů. Z naměřených dat byla určena střední doba života těchto jader na 142 ns.



Obrázek 24. Měřená data doby života ^{57}Fe , kde zelená křivka odpovídá nafitování měřených dat exponenciálou, modrá křivka odpovídá koincidenčním gama-fotonům a šedá náhodným koincidencím.

Měření doby života je při samotné konstrukci Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením velmi užitečný nástroj z hlediska ověření a kalibrace časové osy. V důsledku různosti detektorů a jejich napojení na měřicí kartu dochází v obou linkách k různému zpoždění signálů. Toto zpoždění je možné softwarově nebo délkou linky kompenzovat díky

získané poloze bodu s časem nula z vyhodnocených dat měření doby života. Na obrázku 24 je časová osa posunuta do bodu nula na základě tohoto vyhodnocení.

5.3 Rozdělení do spekter podle τ , doby života

Proces měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením vyžaduje navržení optimálního nastavení časových intervalů, ve kterých budeme jednotlivá spektra čítat. Naše experimentální uspořádání využívá měřicí kartu popsanou v podkapitole 3.2, která nabízí možnost měření s rozlišením až na jednu nanosekundu. Nabízí se tedy možnost provádět měření s časovým rozlišením pro jednotlivá spektra po jedné nanosekundě. Tak jemné rozlišení nepřináší žádné nové informace, naopak dochází k nárůstu mrtvé doby v důsledku vysoké vzorkovací rychlosti a přesunu velkého množství dat v počítači. Také velký počet čítaných spekter vede k delšímu trvání měření pro získání optimální statistiky.

Triftshauser použil v publikaci [49] čtyři časová okna 4–43, 43–86, 86–146 a 146–200 ns. Watanabe a kolektiv použili v [42] časová okna 0–20, 20–75 a 75–140 ns. Naše měření byla prováděna s časovými okny 0–25, 26–50, 51–75, 76–100, 101–125, 126–150, 151–175 a 176–200 ns a také 0–50, 51–100, 101–150 a 151–200 ns. Toto rozřazení do jednotlivých spekter je prováděno na základě hodnoty τ .

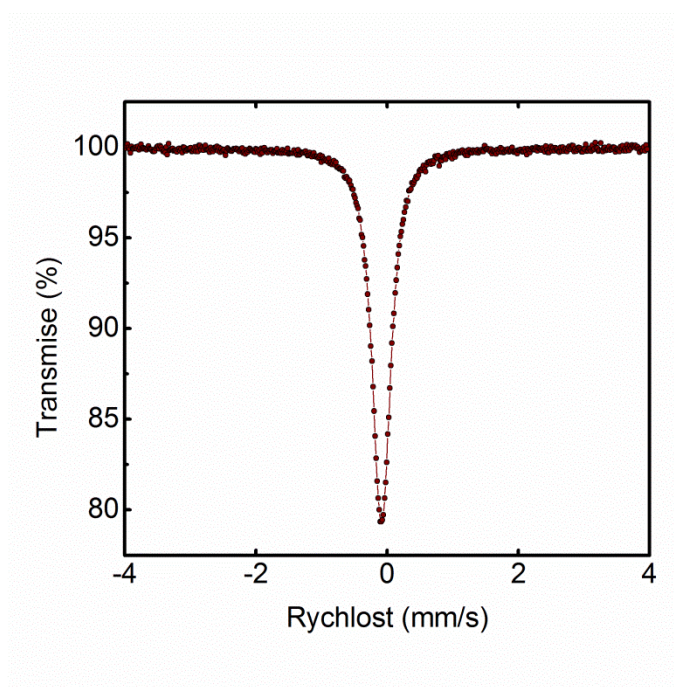
Z hlediska zkrácení doby měření je efektivnější provádět měření v menším množství časových oblastí, získáme tak lepší statistiku.

6 Měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením

Realizovaná měřicí aparatura byla použita pro měření v režimu TDMS pro několik vzorků. Za účelem testování vlastností aparatury a sledování projevů časového rozlišení pro různé komponenty. Snahou bylo nalezení optimálního časového okna pro maximální využití potenciálu časového rozlišení. Pro měření byly použity 3 vzorky, kdy každý obsahoval pouze jednu spektrální komponentu (singlet, dublet a sextet).

6.1 Singlet v režimu TDMS

První měřený vzorek⁶ byl $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$, který byl již od výroby obohacen ^{57}Fe a úroveň obohacení byla $0,25 \text{ mg/cm}^2$. Má jedinou spektrální komponentu a tou je singlet. Na obrázku 25 je znázorněno sumační transmisní mössbauerovské spektrum tohoto vzorku. Znázorněné spektrum je čítáno současně se spektry v režimu časového rozlišení.



Obrázek 25. Vzorek $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ měřený v konfiguraci transmisního Mössbauerova spektrometru bez časové filtrace.

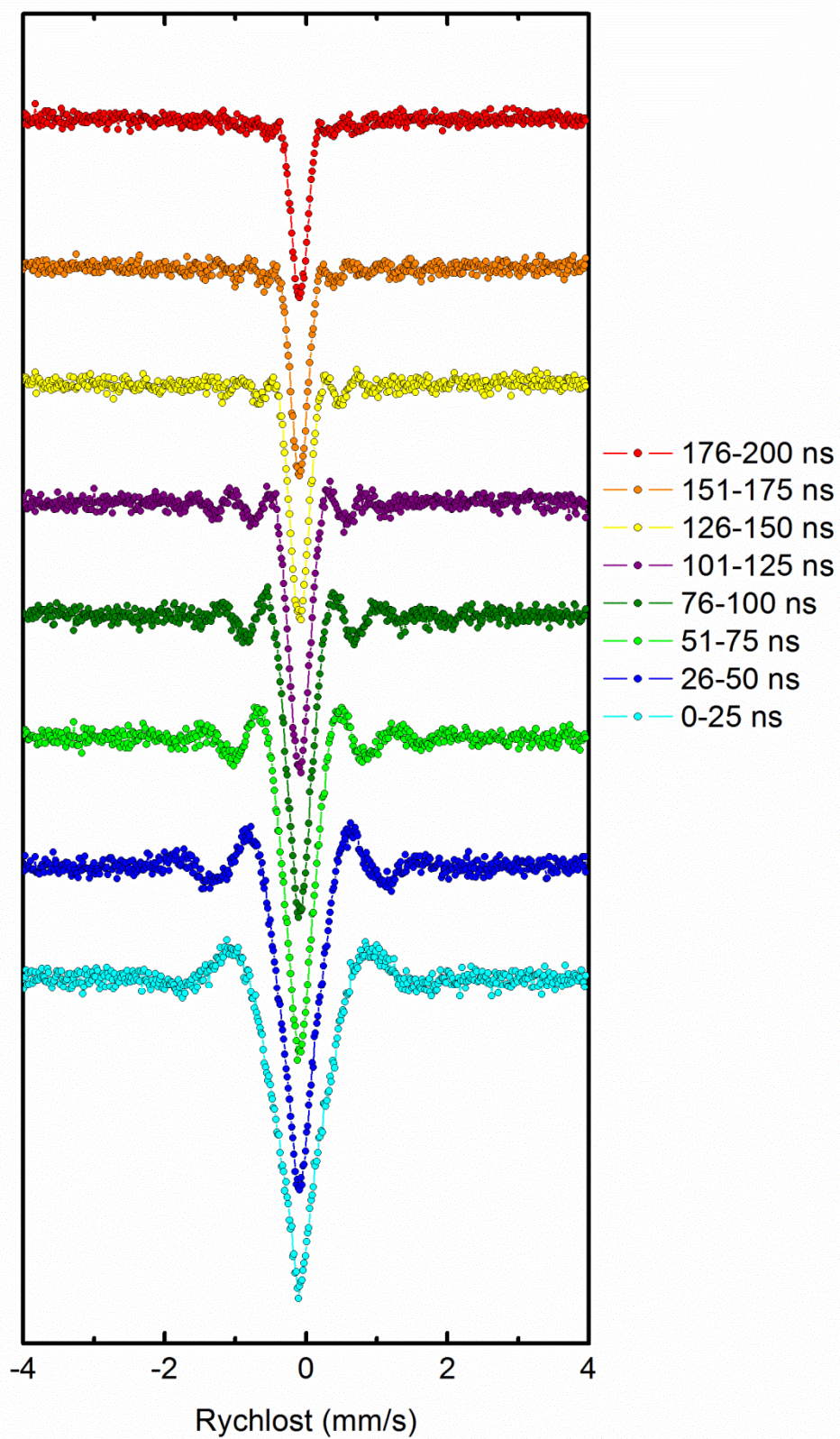
⁶Vzorek $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ byl dodán firmou Ritverc.

Studovaný vzorek má isomerní posun $-0,09$ mm/s a šířku čáry $0,33$ mm/s při měření bez časového rozlišení.

V případě měření spekter s časovým rozlišením dojde pro různá časová okna k změně šířky spektrální čáry. Ve spektrech znázorněných na obrázku 26 je možné pozorovat zužování čáry v závislosti na zvětšujícím se τ . Následně jsou přesné hodnoty hyperjemných parametrů vypsány v tabulce 1.

Na okrajích spektrálních čar lze pozorovat typický efekt zvlnění zejména pro kratší časové zpoždění. Vzniklé vlny se vyskytují v důsledku selekce časového intervalu, který je spojen s Fourierovou transformací spektrálního tvaru v energetické (rychlostní) doméně. Proto spektra spíše než jednoduchý Lorentzovský tvar [39] vykazují tvar $\sin(x) / x$, který je Fourierovou transformací pravoúhlého pulsu [61]–[63]. Ve spektrech na okrajích čar jsou pozorovatelné vlny, kdy jejich tvar odpovídá zvolenému časovému oknu.

Měřená spektra v následujících podkapitolách, byla prováděna pomocí zářiče ^{57}Co s aktivitou 1 MBq.

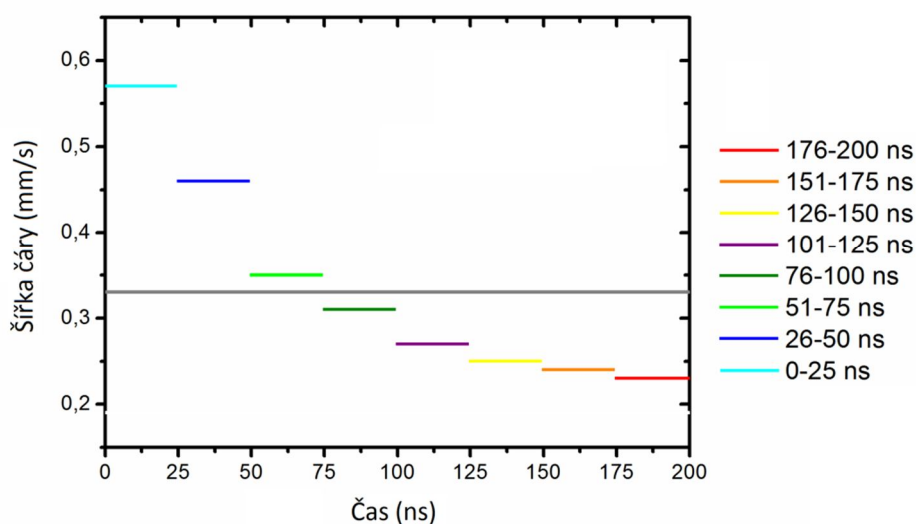


Obrázek 26. Vzorek $K_2MgFe(CN)_6$ měřený v konfiguraci Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením.

Tabulka 1. Vyhodnocený isomerní posuv a šířka čáry spekter s časovým rozlišením znázorněných na obrázku 26. Pro všechna spektra byla jako kalibrace použita folie α -Fe.

Časové okno (ns)	0–25	26–50	51–75	76–100	101–125	126–150	151–175	176–200	sumační spektrum
šířka čáry (mm/s)	0,57	0,46	0,35	0,31	0,27	0,25	0,24	0,23	0,33
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
isomerní posuv (mm/s)	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Na obrázku 27 je vykreslena závislost změny šířky čáry na časovém okně. V levé části je hodnota šířky spektrální čáry vyšší pro krátké časy a následně se její hodnota snižuje.

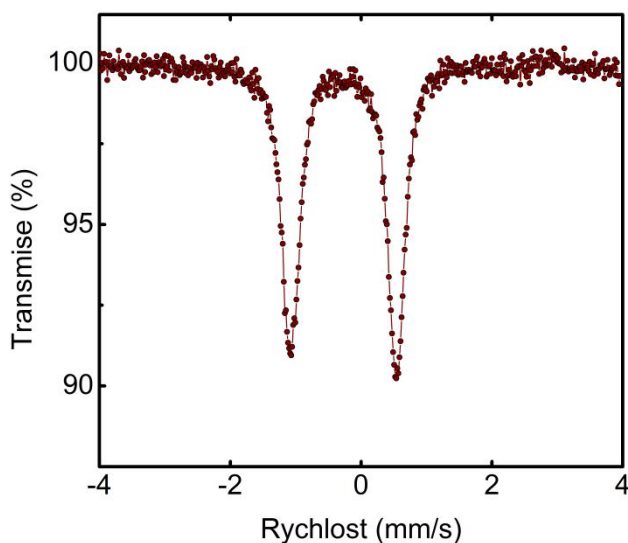


Obrázek 27. Závislost šířky čáry u vzorku $K_2MgFe(CN)_6$ na časovém rozlišení. Šedá čára znázorňuje šířku spektrální čáry pro sumační spektrum.

U časového intervalu pro τ 176 až 200 ns byla změřena šířka čáry 0,23 mm/s, oproti integrálnímu spektru, u kterého je šířka čáry 0,33 mm/s, se tedy jedná o zúžení o 30 %. Tyto data jsou součástí dokončené publikace a jsou převzata z *Přílohy I*.

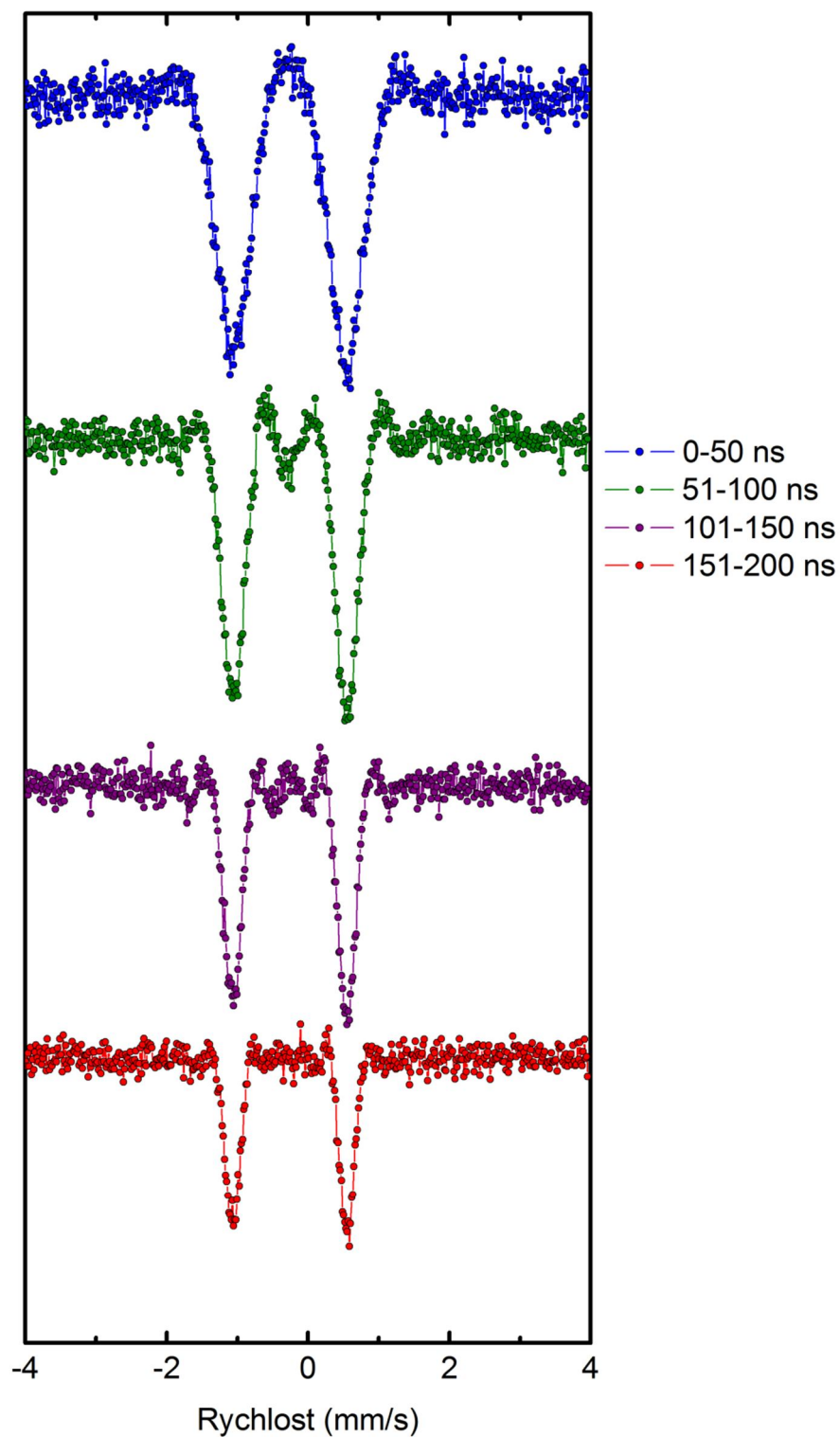
6.2 Dublet v režimu TDMS

Dalším studovaným vzorkem byl $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ Nitroprusid sodný, který má pouze jednu spektrální komponentu a tou je dublet. Na obrázku 28 je znázorněno sumační spektrum tohoto vzorku.



Obrázek 28. Vzorek $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ měřený v konfiguraci transmisního Mössbauerova spektrometru bez časové filtrace.

Současně byla prováděna časová filtrace a byla čítána čtyři koincidenční spektra. Koincidenční spektra jsou znázorněna na obrázku 29. Tato měřená spektra jsou čítána v časových intervalech 0–50, 51–100, 101–150 a 151–200 ns. Snížením počtu současně čítaných spekter bylo dosaženo snížení času měření. Časová okna byla rozdělena v návaznosti na závislost zobrazenou na obrázku 27, kdy v časovém intervalu 151–200 ns dochází k maximálnímu zúžení šířky spektrální čáry.



Obrázek 29. Vzorek $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ měřený v konfiguraci Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením.

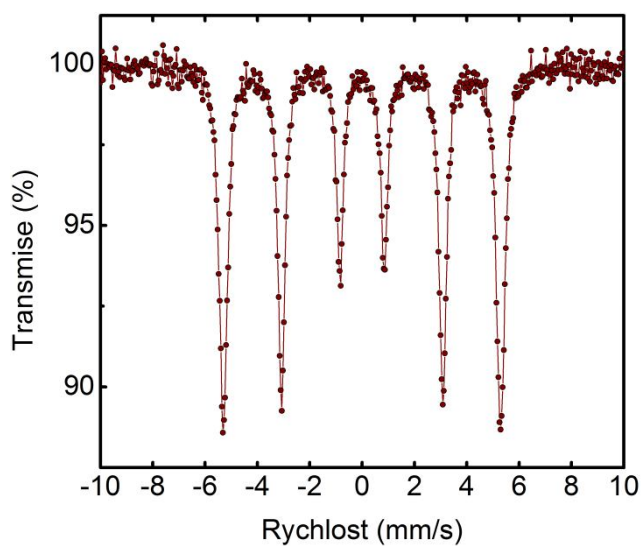
Tabulka 2. Vyhodnocený isomerní posuv, kvadrupólové štěpení a šířka čáry spekter s časovým rozlišením, znázorněným na obrázku 26. Pro všechna spektra byla jako kalibrace použita folie α -Fe.

čas (ns)	0–50	51–100	101–150	151–200	sumační spektrum
šířka čáry (mm/s)	0,42	0,28	0,23	0,20	0,30
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
isomerní posuv (mm/s)	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25	-0,25
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
kvadrupólové štěpení (mm/s)	1,62	1,62	1,62	1,62	1,62
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Z hyperjemných parametrů vypsanych v tabulce 2 je patrné, že pro časové okno 151–200 ns došlo k zúžení spektrální čáry na 0,20 mm/s, oproti tomu u sumačního spektra byla šířka čáry 0,30 mm/s. Výsledné zúžení pro toto časové okno je 33 % oproti sumačnímu spektru.

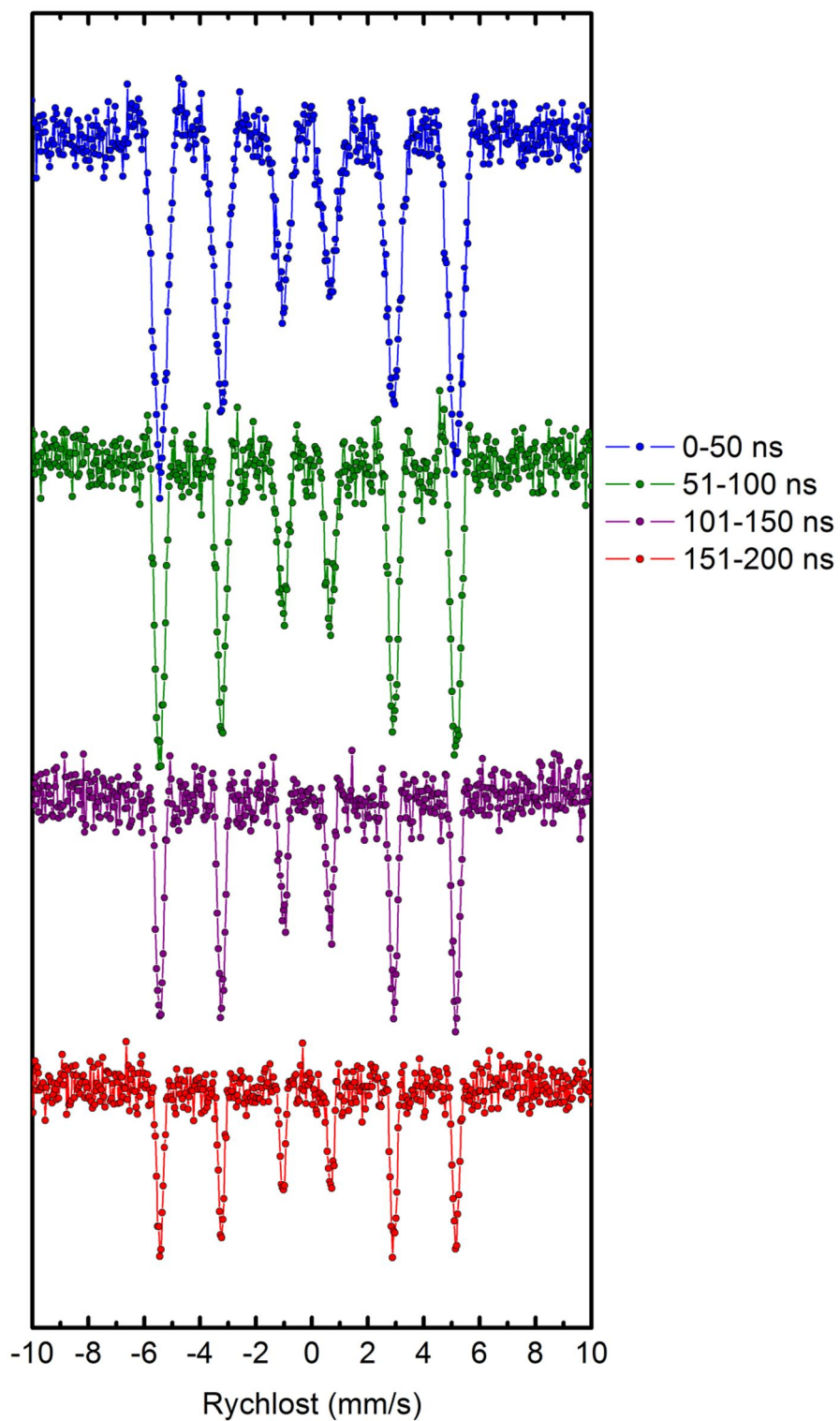
6.3 Sextet v režimu TDMS

Pro měření jsme použili vzorek nula mocného železa α -Fe, které má pouze jednu spektrální komponentu a tou je sextet. Sumační spektrum je znázorněno na obrázku 30.



Obrázek 30. Vzorek α -Fe měřený v konfiguraci transmisního Mössbauerova spektrometru bez časové filtrace.

Měření v režimu TDMS bylo prováděno pro čtyři časová okna a to v intervalech 0–50, 51–100, 101–150 a 151–200 ns. Naměřená spektra jsou zobrazena na obrázku 31.



Obrázek 31. Vzorek α -Fe měřený v konfiguraci Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením.

Tabulka 3. Vyhodnocení isomerní posuv, kvadrupólové štěpení, magnetické dipólové interakce a šířka čáry spekter s časovým rozlišením znázorněným na obrázku 30. Pro všechna spektra byla jako kalibrace použita folie α -Fe.

čas (ns)	0–50	51–100	101–150	151–200	sumační spektrum
	0,45	0,32	0,25	0,21	0,34
šířka čáry (mm/s)	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
isomerní posuv (mm/s)	0,00 $\pm 0,01$	0,00 $\pm 0,01$	0,00 $\pm 0,01$	0,00 $\pm 0,01$	0,00 $\pm 0,01$
Magnetická dipólová interakce (mm/s)	33,0 $\pm 0,03$	33,0 $\pm 0,03$	33,0 $\pm 0,03$	33,0 $\pm 0,03$	33,0 $\pm 0,03$

Z hyperjenných parametrů vypsanych v tabulce 3 je patrné, že pro časové okno 151–200 ns došlo k zúžení spektrální čáry na 0,21 mm/s, oproti tomu u sumačního spektra byla šířka čáry 0,34 mm/s. Výsledné zúžení pro toto časové okno je 38 % oproti sumačnímu spektru.

7 Závěr

V rámci předložené dizertační práce byla popsána realizace sestavy Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením. Tato konstrukce je vytvořena na konceptu virtuální instrumentace. Virtuální instrumentace v dané sestavě zajišťuje celou posloupnost měřicího řetězce, od načtení dat z detektorů, až po samotné čítání a ukládání spekter. Pro tento typ experimentu je realizace založená na softwarovém řešení naprosto unikátní.

Při vlastní konstrukci popsané sestavy bylo realizováno několik vylepšení, která byla úspěšně implementována do běžných Mössbauerových spektrometrů, používaných v našich laboratořích. Například možnost měření za nízkých teplot v zalévacím kryostatu, který je plněn kapalným dusíkem. Také byly provedeny a publikovány vylepšení v oblasti snižování mrtvé doby virtuálních spektrometrů. Z hlediska detekční oblasti byl navržen algoritmus pro rychlé a přesné softwarové zpracování signálů z detektorů záření gama. Algoritmus je zaměřen na přesné určení amplitudy a doby příletu gama-fotonu, což je klíčové v koincidenčních experimentech. Tato vylepšení byla publikována a případně zaregistrována na úřadu průmyslového vlastnictví. Na nosné publikace a patenty je v textu odkazováno a jsou umístěny v přílohách práce.

Z hlediska konstrukce sestavy byly jednotlivé mechanické komponenty optimalizovány, případně byly nově navrženy a zakázkově vyrobeny. Nejzásadnější částí je detekční soustava pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV, která byla navržena s maximální možnou optimalizací pro tuto experimentální sestavu. Tato detekční soustava zásadním způsobem ovlivňuje možnosti a účinnost celé měřicí aparatury a to jak z hlediska samotného měření TDMS, tak možnosti aplikovat sestavu v dalších typech koincidenčních experimentů.

V závěrečné části jsou předvedeny vlastnosti experimentální sestavy při měření spekter v režimu TDMS. Jsou zde také diskutovány možnosti a výhody měření při různých rozsazích časových (koincidenčních) oken z hlediska doby a přesnosti měření. Následně je na jednotlivých spektrech demonstrován vliv časové filtrace. Nejvýraznějším efektem je zúžení spektrální čáry pro časová okna 150 – 200 ns. Kdy oproti běžnému nekoincidenčnímu měření je spektrální čára zúžená až o 38 %. Z hlediska konstrukce a následné aplikace sestavy TDMS byly všechny vytyčené cíle dosaženy.

Reference

- [1] R. L. Mössbauer, “Recoilless nuclear resonance absorption of gamma radiation,” *Nobel Lect.*, vol. 137, no. 3532, p. 731, 1961.
- [2] Procházka V, “Neobvyklá Mössbauerova spektroskopie,” *Kniha. -Vydavatelství Univerzity Palackého v Olomouci*, 2014.
- [3] P. Gülich, B. Bill, and A. X. Trautwein, “Mössbauer spectroscopy and Transition Metal Chemistry,” *Kniha. - Springer*, p. 568, 2011.
- [4] M Mašláň, “Mössbauerova spektroskopie,” *Kniha. Vydav. Univerzity Palackého v Olomouci*, 1992.
- [5] V A Evdokimov; M Mashlan; D Zak; A A Fyodorov; A L Kholmetskii; O V Misevich, “Mini and micro transducers for Mijssbauer spectroscopy,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 95, pp. 278–280, 1995.
- [6] Z. Klencsár, E. Kuzmann, and a Vértes, “User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 210, no. 1, pp. 105–118, 1996.
- [7] J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík, and P. Novák, “Setup of Mössbauer spectrometers at RCPTM,” *AIP Conf. Proc. Mössbauer Spectrosc. Mater. Sci. - 2012*, vol. 186, no. 1, pp. 186–193, 2012.
- [8] A. L. Kholmetskii, V. A. Evdokimov, M. Mashlan, O. V Misevich, and A. R. Lopatik, “Mössbauer Instrument Package MS-2000IP,” *Hyperfine Interact.*, pp. 3–8, 2004.
- [9] R. Zboril, M. Mashlan, L. Machala, J. Walla, K. Barcova, and P. Martinec, “Characterization and Thermal Behaviour of Garnets from Almandine–Pyrope Series at 1200°C,” *Hyperfine Interact.*, vol. 156/157, pp. 403–410, 2004.
- [10] R. Prucek, J. Tuček, J. Kolařík, J. Filip, Z. Marušák, V. K. Sharma, and R. Zbořil, “Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles.,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 7, pp. 3283–92, Apr. 2013.
- [11] R. Prucek, J. Tuček, J. Kolařík, I. Hušková, J. Filip, R. S. Varma, V. K. Sharma, and R.

- Zbořil, “Ferrate(VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides.,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 4, pp. 2319–27, Feb. 2015.
- [12] E. Kuzmann, G. Zoppellaro, J. Pechousek, J. Cuda, Z. Klencsár, Z. Homonnay, J. Tucek, R. Szalay, M. Pápai, L. Machala, and R. Zboril, “Ferromagnetic Coupling in an Fe[C(SiMe₃)₃]₂/Ferrihydrite Hetero-Mixture Molecular Magnet,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 1, pp. 3178–3183, 2014.
- [13] R. Zboril, L. Machala, M. Mashlan, and V. Sharma, “Iron(III) oxide nanoparticles in the thermally induced oxidative decomposition of Prussian Blue, Fe₄[Fe(CN)₆]₃,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 4, no. 6, pp. 1317–1325, 2004.
- [14] J. Tuček, L. Machala, S. Ono, A. Namai, M. Yoshikiyo, and K. Imoto, “Zeta-Fe₂O₃ – A new stable polymorph in iron (III) oxide family,” *Sci. Rep.*, no. Iii, pp. 1–11.
- [15] L. Machala, R. Zboril, V. K. Sharnia, J. Filip, D. Jancik, and Z. Homonnay, “Transformation of solid Potassium Ferrate(VI) (K₂FeC) 4): Mechanism and kinetic effect of air humidity,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. Vi, pp. 1060–1067, 2009.
- [16] A. Janoschka, G. Svenconis, and V. Schünemann, “A closed cycle-cryostat for high-field Mössbauer spectroscopy,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 217, p. 012005, 2010.
- [17] P. G. Naumov, I. S. Lyubutin, K. V. Frolov, and E. I. Demikhov, “A closed-cycle cryostat for optical and Mössbauer spectroscopy in the temperature range 4.2–300 K,” *Instruments Exp. Tech.*, vol. 53, no. 5, pp. 770–776, 2010.
- [18] P. Novak, J. Pechousek, O. Malina, J. Navarik, and L. Machala, “Liquid nitrogen cryostat for the low-temperature Mössbauer spectra measurements,” *AIP Conf. Proc. Mössbauer Spectrosc. Mater. Sci. - 2012*, vol. 67, pp. 67–71, 2014.
- [19] M. Mashlan and A. Kholmetskii, “Mössbauer spectrometer with resonant detector,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 243, no. 1, pp. 241–246, 2006.
- [20] D. Jancik, M. Mashlan, R. Zboril, and J. Adetunji, “A new fast type of Mössbauer spectrometer for the rapid determination of iron-bearing minerals used in the paint industry,” *Czechoslov. J.*, vol. 55, no. 7, pp. 803–811, 2005.
- [21] J. Pechousek, D. Jancik, V. Evdokimov, and R. Prochazka, “Velocity driving system for an in-field Mössbauer spectrometer,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 267, no. 5, pp. 846–848, 2009.

- [22] N. Sakai, "A new Mössbauer transducer using piezoelectric bimorph actuators," *Hyperfine Interact.*, vol. 42, no. 1–4, pp. 1165–1168, 1988.
- [23] T. Ruskov, I. Spirov, T. Tomov, O. Nikolov, S. Asenov, and L. Dimitrov, "ON THE METHODOLOGY OF MOSSBAUER SPECTROSCOPY WITH ^{67}Zn ," *Hyperfine Interact.*, vol. 29, pp. 1587–1590, 1986.
- [24] M. Mashlan, D. Jancik, and A. Kholmetskii, "YAG:Ce and YAP:Ce - Suitable fast detectors for transmission Mössbauer spectroscopy," *Hyperfine Interact.*, vol. 139–140, no. 1–4, pp. 673–678, 2002.
- [25] J. Navařík, P. Novák, J. Pechoušek, L. Machala, D. Jančík, and M. Mašláň, "Precise Compact System For Ionizing Radiation Detection And Signal Processing With Advanced Components Integration And Electronic Control," *J. Electr. Eng.*, vol. 66, no. 4, pp. 220–225, 2015.
- [26] J. Navařík, "Mössbauerův spektrometr jako autonomní měřicí systém," *Dizertační práce - UP v Olomouci*, p. Dizertační práce, 2015.
- [27] J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych, and M. Mashlan, "Universal LabVIEW-powered Mössbauer spectrometer based on USB, PCI or PXI devices," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 217, p. 012006, 2009.
- [28] J. Pechousek and M. Mashlan, "Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 55, no. 7, pp. 853–863, 2005.
- [29] L. Kouřil, P. Kohout, P. Novák, J. Navařík, and J. Pechoušek, "Setup of the Mössbauer spectrometer based on stand-alone instruments - A case study," *AIP Conf. Proc. Mössbauer Spectrosc. Mater. Sci. - 2014*, vol. 58, pp. 58–66, 2014.
- [30] Pechoušek J., Vůjtek M., Novák P., Navařík J., Frydrych J. "Číslicové měřicí systémy pro aplikovanou fyziku" *Kniha*, UP Olomouc, 2012.
- [31] J. Pechoušek, P. Novák, J. Navařík, P. Kohout, and L. Machala, "Mössbauer Spectroscopy System with Increased Performance and Flexibility — Utilization In Material Research," *J. Electr. Eng.*, vol. 64, no. 6, pp. 386–389, Jan. 2013.
- [32] İ. Şabikoğlu, L. Paralı, O. Malina, P. Novak, J. Kaslik, J. Tucek, J. Pechousek, J. Navarik, and O. Schneeweiss, "The effect of neodymium substitution on the structural and magnetic properties of nickel ferrite," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 25, no. 3, pp. 215–221, 2015.

- [33] L. Paralı, İ. Şabikoğlu, J. Tucek, J. Pechousek, P. Novak, and J. Navarik, “Dielectric behaviors at microwave frequencies and Mössbauer effects of chalcedony, agate, and zultanite,” *Chinese Phys. B*, vol. 24, no. 5, p. 059101, 2015.
- [34] Z. Markova, P. Novak, J. Kaslik, P. Plachtova, M. Brazdova, D. Jancula, K. M. Siskova, L. Machala, B. Marsalek, R. Zboril, and R. Varma, “Iron(II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 7, pp. 1674–1680, Jul. 2014.
- [35] F. Vagizov, V. Antonov, Y. V Radeonychev, R. N. Shakhmuratov, and O. Kocharovskaya, “Coherent control of the waveforms of recoilless γ -ray photons.,” *Nature*, vol. 508, no. 7494, pp. 80–3, Apr. 2014.
- [36] S. Deisenroth, H. Spiering, D. L. Nagy, and P. Gutlich, “Lamb-Mössbauer factor of electronically excited molecular states measured by time-differential Mössbauer emission spectroscopy,” *Hyperfine Interact.*, vol. 113, pp. 351–355, 1997.
- [37] M. R. Bhat, “Nuclear data sheets for $A = 109$,” *Nucl. Data Sheets*, vol. 6, pp. 1–37, 1971.
- [38] R. E. Holland, F. J. Lynch, G. J. Perlow, and S. S. Hanna, “Time spectra of filtered resonance radiation of Fe57,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 181–182, 1960.
- [39] F. J. Lynch, R. E. Holland, and M. Hamermesh, “Time dependence of resonantly filtered gamma rays from Fe57,” *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 2, pp. 513–520, 1960.
- [40] R. L. R. Grimm, P. Gütlich, E. Kankeleit, “Time and temperature dependence of aftereffects in [57Co(phen)3] (ClO4)2 2H2O from time-differential Mössbauer emission spectroscopy,” *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 12, pp. 5491–5500, 1977.
- [41] Watanabe Y; Endo K; Sano H, “Relaxation of Short-Lived 57Fe-Species in 57Co-Labeled Co(IO3)2 Studied by Time-Resolved Emission Mössbauer Spectroscopy,” *Bull. Chem. Japan*, vol. 61, no. 8, pp. 2785–2790, 1988.
- [42] Y. Watababe, M. Nakada, K. Endo, H. Nakahara, and H. Sano, “Coincidence Moessbauer spectroscopic study of 57Co-labelled CoSeO4 and CoSeO4H2O.,” *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 10. pp. 2790–2796, 1990.
- [43] R. E. Kokh R, “Relaxation processes in the time-dependent differential Mössbauer spectra of ZnS-57Co,” *Am. Inst. Phys.*, vol. 30, no. 11, pp. 679–682, 1979.
- [44] E. I. Vapirev, P. S. Kamenov, V. Dimitrov, and D. Balabanski, “Resonance detectors

- for time experiments,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 219, no. 2. pp. 376–383, 1984.
- [45] Z. Kajcsos, M. Alflen, H. Spiering, P. Gütlich, R. Albrecht, R. Schulze, and R. Kurz, “A time-differential Mössbauer emission spectrometer with high efficiency and high time resolution,” *Hyperfine Interact.*, vol. 29, no. 1–4, pp. 1551–1554, 1986.
- [46] T. F. Albrecht R, Alflen M, Gutlich P, Kajcsos Z, Spiering R, “A NEW SPECTROMETER FOR TIME-DIFFERENTIAL MÖSSBAUER EMISSION SPECTROSCOPY (TDMES),” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A-Accelerators Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, vol. 257, no. 2, pp. 209–214, 1987.
- [47] M. Nakada, N. M. Makaki, M. Saeki, C. Sagawa, Y. Aratono, and K. Endo, “A new system of time differential emission Mössbauer spectroscopy with event-by-event mode,” *Hyperfine Interact.*, vol. 92, no. 1, pp. 1183–1188, 1994.
- [48] P. Kohout, L. Kouřil, J. Navařík, P. Novák, and J. Pechoušek, “Optimized linear motor and digital PID controller setup used in Mössbauer spectrometer,” *AIP Conf. Proc. Mössbauer Spectrosc. Mater. Sci. - 2012*, vol. 50, pp. 50–57, 2014.
- [49] W. Triftshäuser and P. P. Craig, “Time dependence of recoil-free resonance following electron capture in Co57,” *Phys. Rev.*, vol. 162, no. 2, pp. 274–285, 1967.
- [50] P.-A. Söderström, J. Nyberg, and R. Wolters, “Digital pulse-shape discrimination of fast neutrons and rays,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 594, no. 1, pp. 79–89, 2008.
- [51] M. Streun, G. Brandenburg, H. Larue, E. Zimmermann, K. Ziemons, and H. Halling, “Coincidence detection by digital processing of free-running sampled pulses,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 487, no. 3, pp. 530–534, 2002.
- [52] Alberto D; Bussa M P; Falletti E; Ferrero L; Garello R; Grasso A; Greco M; Maggiora M; “Digital filtering for noise reduction in nuclear detectors,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 594, no. 3, pp. 382–388, 2008.
- [53] S. T. F. Augusto C R A, Navia C E. Lopes do Valle R, “Digital signal processing for time of flight measurements of muons at sea level,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, vol. 612, no. 1, pp. 212–217, 2009.
- [54] M. Nakhostin, K. Ishii, Y. Kikuchi, S. Matsuyama, H. Yamazaki, and a. E. Torshabi, “Time resolution improvement of Schottky CdTe PET detectors using digital signal

- processing,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 606, no. 3, pp. 681–688, 2009.
- [55] M. D. Aspinall, B. D’Mellow, R. O. Mackin, M. J. Joyce, N. P. Hawkes, D. J. Thomas, Z. Jarrah, A. J. Peyton, P. J. Nolan, and A. J. Boston, “Verification of the digital discrimination of neutrons and rays using pulse gradient analysis by digital measurement of time of flight,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 583, no. 2–3, pp. 432–438, 2007.
- [56] M. Riva, B. Esposito, and D. Marocco, “A new pulse-oriented digital acquisition system for nuclear detectors,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 82, no. 5–14, pp. 1245–1250, 2007.
- [57] X. Zhang, X. Yuan, X. Xie, Z. Chen, J. Chen, T. Fan, G. Yuan, J. Yang, and Q. Yang, “A digital delay-line-shaping method for pulse shape discrimination in stilbene neutron detector and application to fusion neutron measurement at HL-2A tokamak,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 687, pp. 7–13, 2012.
- [58] S. Yousefi and L. Lucchese, “A wavelet-based pulse shape discrimination method for simultaneous beta and gamma spectroscopy,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 599, no. 1, pp. 66–73, 2009.
- [59] J. Pechousek, R. Prochazka, V. Prochazka, and J. Frydrych, “Virtual instrumentation technique used in the nuclear digital signal processing system design: Energy and time measurement tests,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 637, no. 1, pp. 200–205, 2011.
- [60] P. Novak, J. Navarik, J. Pechousek, V. Prochazka, L. Machala, and J. Tucek, “Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer,” *J. Instrum.*, vol. 9, no. 01, pp. T01001–T01001, Jan. 2014.
- [61] Z. K. W. M. M. Alflen, H. Spiering, “Evaluation of accidental coincidences for time-differential Mössbauer-spectroscopy,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, vol. 356, no. 94, pp. 356–361, 1995.
- [62] D. L. Balabanski, P. S. Kamenov, V. Dimitrov, and E. Vapirev, “A note on the time-dependence of Mössbauer scattered radiation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 16, no. 1, pp. 100–105, 1986.
- [63] D. L. Balabanski, A. Proykova, and P. S. Kamenov, “The time-dependence of resonantly filtered recoilless gamma-radiation: An approach to the numerical problem,”

Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms, vol. 16, no. 4–5, pp. 434–438, 1986.

Seznam příloh

Příloha A

J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík, **P. Novák**, „Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1489, str. 186-193, 2012.

Příloha B

J. Navařík, **P. Novák**, J. Pechoušek, L. Machala, „Víceúčelový zalévací kryostat s multifunkční měřicí celou“ CZ27816; 2015-02-25; 2014-30185 *Úřad průmyslového vlastnictví*, UP Olomouc, 2014.

Příloha C

P. Novák, J. Pechoušek, O. Malina, J. Navařík, L. Machala, „Liquid Nitrogen Cryostat for the Low-Temperature Mössbauer Spectra Measurements“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1622, str. 67-71, 2014.

Příloha D

J. Pechoušek, **P. Novák**, J. Navařík, P. Kohout, L. Machala, „Mössbauer Spectroscopy System with Increased Performance and Flexibility - Utilization in Material Research“ *Journal of Electrical Engineering* sv. 64 č. 6 str. 386-389, 2013.

Příloha E

L. Paralı, I. Sabikoglu, J. Tucek, J. Pechousek, **P. Novak**, J. Navarik, „Dielectric behaviors at microwave frequencies and Mossbauer effects of chalcedony, agate, zultanite“ *Chines Physics B*, sv 24, č. 5, 2015.

Příloha F

Z. Marková, **P. Novák**, J. Kašík, P. Plachtová, M. Brazdová, D. Jancula, K. Machalová Šišková, L. Machala, B. Maršálek, R. Zbořil, R. Varma, „Iron(II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact“ *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING* sv. 2, č. 1, str. 1674-1680.

Příloha G

J. Navařík, **P. Novák**, J. Pechoušek, L. Machala, D. Jančík, M. Mašláň, „Precise Compact System For Ionizing Radiation Detection And Signal Processing With Advanced Components Integration And Electronic Control“ *Journal of Electrical Engineering*, sv. 66, č. 4, str. 220–225, 2015.

Příloha H

P. Novák, J. Navařík, J. Pechoušek, V. Procházka, L. Machala, J. Tuček, „Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer“ *Journal of Instrumentation* sv. 9, č. T01001.

Příloha I

P. Novák, J. Pechoušek, V. Procházka, J. Navařík, L. Machala, „Time Differential ^{57}Fe Mössbauer Spectrometer with unique 4π YAP:Ce 122.06 keV gamma-photon detector“ *Journal of Instrumentation* (v recenzi)

Setup of Mössbauer spectrometers at RCPTM

J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík, and P. Novák

Citation: AIP Conf. Proc. **1489**, 186 (2012); doi: 10.1063/1.4759489

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4759489>

View Table of Contents: <http://proceedings.aip.org/dbt/dbt.jsp?KEY=APCPCS&Volume=1489&Issue=1>

Published by the American Institute of Physics.

Additional information on AIP Conf. Proc.

Journal Homepage: <http://proceedings.aip.org/>

Journal Information: http://proceedings.aip.org/about/about_the_proceedings

Top downloads: http://proceedings.aip.org/dbt/most_downloaded.jsp?KEY=APCPCS

Information for Authors: http://proceedings.aip.org/authors/information_for_authors

ADVERTISEMENT



AIP Advances

Submit Now

Explore AIP's new
open-access journal

- Article-level metrics now available
- Join the conversation! Rate & comment on articles

Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM

J. Pechoušek, D. Jančík, J. Frydrych, J. Navařík and P. Novák

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials (RCPTM), Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic

Abstract. Setup of Mössbauer spectrometers (MS) for structural, phase, and magnetic characterization of iron- or tin-containing samples is presented. This comprehensive line of ^{57}Fe and ^{119}Sn Mössbauer spectrometers covers transmission spectrometers (TMS) for room-temperature (RT) measurements, temperature dependent measurements and measurements in an external magnetic field. An RT Conversion Electron/Conversion X-ray Mössbauer technique (CEMS/CXMS) is also available. The main concept of the RT MS is a table-top spectrometric bench with a control unit based on special-purpose hardware or standard PC platform. The first way offers a compact design and PC independent spectra collection system. The second setup, a PC-based system, which uses commercial devices and LabVIEW software, offers easy customization and enables advancement in spectrometer construction. The both types of control systems are able to operate special parts (velocity transducers, gamma-ray detectors) of unusual spectrometric benches. The standard velocity axis range is up to ± 20 mm/s with a maximum nonlinearity of 0.1%. Applicable measuring conditions of presented TMSs cover a cryogenic temperature range from 1.5 up to 300 K and high temperature range from RT up to 1000 °C. With in-field low-temperature MS, we are able to analyze samples normally in the external magnetic fields up to 8 T (in temperature interval from 1.5 up to 300 K). In addition, special modes of measurements can be applied including backscattering gamma-ray geometry or measurement in an inert or controlled-humidity atmosphere. Technical details and construction aspects of spectrometers are presented.

Keywords: Mössbauer spectroscopy, Mössbauer spectrometer.

PACS: 07.05.-t, 07.07.Mp, 07.85.Nc, 29.30.Kv, 76.80.+y

INTRODUCTION

Laboratory of Mössbauer spectroscopy at Regional Centre of Advanced Technology (RCPTM) is equipped with several Mössbauer spectrometers. A setup of seven MSs is daily used as a comprehensive line of ^{57}Fe and ^{119}Sn Mössbauer spectrometers which also covers temperature dependent measurements and measurements in an external magnetic field.

Main concept of the RT TMS exploits a table-top spectrometric bench with a control unit based on special-purpose hardware or standard PC platform. First way offers a compact design and PC independent spectra collection system [1]. This design can be termed as HW-based TMS or MS96 (revised at 1996). The second setup, a PC-based system, uses commercial devices and control application fully developed in the LabVIEW software [2]. This design can be termed as SW-based MS or VI (Virtual Instrument).

Currently, three MS96 TMSs are used in parallel with three VI TMSs based on USB (multifunction card and high-rate digitizer) or PCI (function generator and high-

rate digitizer) devices. Both types of control systems are able to operate special parts (velocity transducers, gamma-ray detectors) of unusual spectrometric benches.

Moreover, there is one spectrometer with an RT CEMS/CXMS/TMS measurement capability. This model denoted as CEMS2012 is based on continuous gas flow counter. Its construction utilizes both computer based PXI system as well as special-purpose hardware.

All spectrometers are able to utilize both common isotopes, i.e., ^{57}Fe and ^{119}Sn , in the standard velocity axis range up to ± 20 mm/s with a maximum nonlinearity of 0.10%.

TRANSMISSION MÖSSBAUER SPECTROMETERS

Below, a line of TMSs including measurements in a broad temperature interval and in an external magnetic field is presented.

RT Mössbauer Spectrometers

The design of this RT spectrometer offers compact framework, having small dimensions and mass (420×180×150 mm in dimensions, 9 kg in mass), which can be driven by both types of control system. Compact design of RT Mössbauer spectrometer of MS96 type is depicted in Fig. 1.

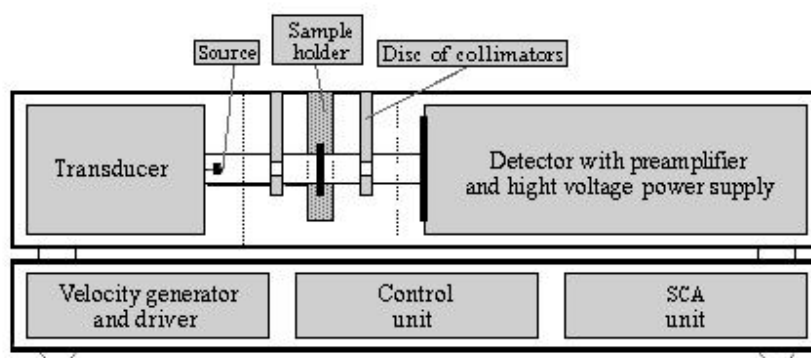


FIGURE 1. Schematic drawing of RT Mössbauer spectrometer of MS96 type.

In all RT spectrometric benches, standard double-loudspeaker-type “mini” velocity transducers [3] and fast scintillation detectors (a photomultiplier with a YAP scintillation crystal) [4] are used.

In this configuration, an average nonlinearity of the velocity scale for all RT spectrometers which use “mini” transducer is 0.02% and the maximum nonlinearity reaches 0.05% (measured with an α -Fe standard foil in ± 13 mm/s velocity interval).

Real picture of the spectrometric bench is shown in Fig. 2. Mössbauer spectrometers based on VI concept use the same bench (transducer, collimators, sample holder, and detector); however, lower units (velocity, control, and SCA) are

not implemented as they are replaced by mentioned commercial available devices with a personal computer.

In addition, special modes such as backscattering mode and measurements in an inert atmosphere are also available depending on the issue studied. For these purposes, one of TMS is kept all the time in the glove box filled with nitrogen atmosphere.



FIGURE 2. Picture of RT TMS.

Low-Temperature Mössbauer Spectrometer

A standard low-temperature MS consists of closed-cycle helium refrigerator equipped with the Mössbauer spectrometer. A CCS-850 cryostat of Janis model is designed to operate at temperatures from 12 to 300 K. The system is equipped with vibration isolation bellows and mounting flange assembly. This assembly is designed to absorb vibrations generated by the refrigerator.

In-Field Low-Temperature Mössbauer Spectrometer

This Mössbauer spectrometer utilizes a Spectromag system (Oxford Instruments). Spectromag is a superconducting split-pair, horizontal field magnet system and provides an access to a sample in a variable magnetic field/low temperature environment.

With an in-field low-temperature (IFLT) MS, it is possible to analyze samples normally in the external magnetic fields (parallel orientation of the external magnetic field with respect to the gamma-rays propagation) up to 8 T (in the temperature

interval from 1.5 up to 300 K). Moreover, this spectrometer is able to record spectra in a wide velocity axis range up to ± 55 mm/s.

A velocity driving system of this spectrometer uses a more robust design of the velocity transducer with a digital PID controller [5,6]. Real picture of the IFLT MS is shown in Fig. 3.

In this configuration, an average nonlinearity of the velocity scale is 0.10% and the maximum nonlinearity reaches 0.16% (measured with an α -Fe standard foil in ± 13 mm/s velocity interval).



FIGURE 3. Picture of the IFLT MS.

High-Temperature Mössbauer Spectrometer

In this spectrometer, a common RT TMS is modified – a sample is placed into the furnace instead of the holder. Other parts of the spectrometer are identical as in the case of RT TMS (see Fig. 4 and 5).

Available temperature ranges from RT up to 1000 °C with inert atmosphere (nitrogen) possibility. Depending on requirements, spectra are possible to collect at a given time period for a desired time interval, thus being suitable for studying fast transformation processes (involving oxidation, humidity, etc.) [7].

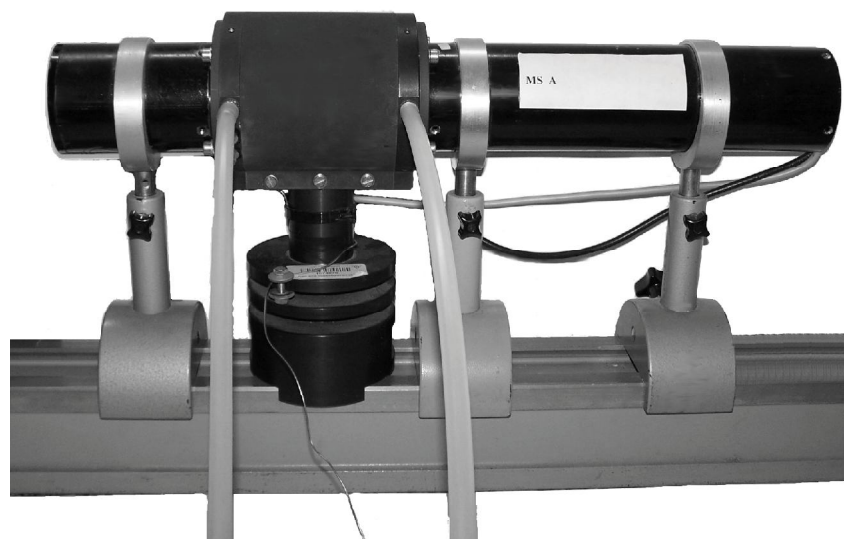


FIGURE 4. Spectrometric bench for high temperature MS with the furnace used instead of the sample holder.

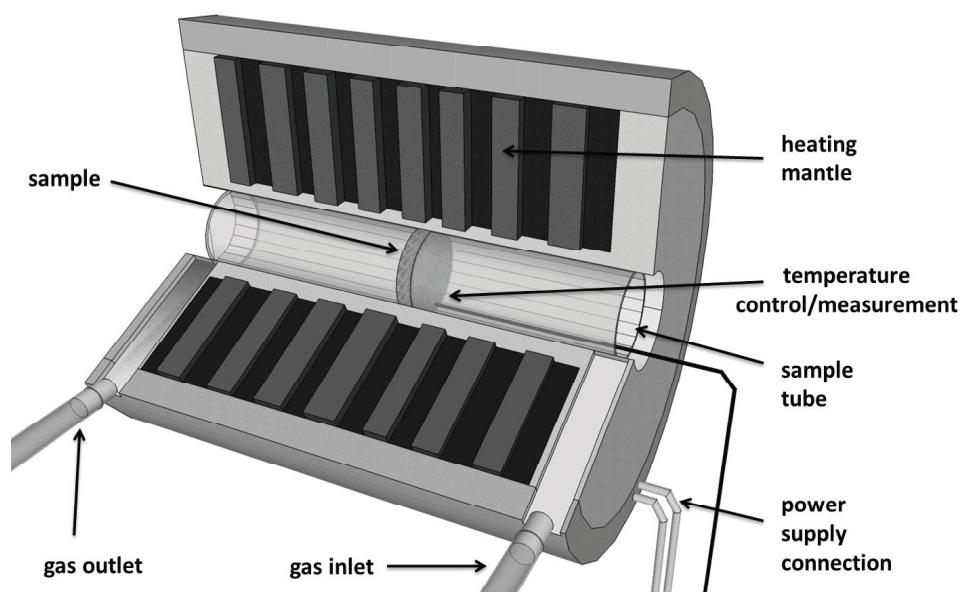


FIGURE 5. Schematic view of the furnace with sample position depicted. Sample is placed in the quartz glass tube between the quartz wool as a sandwich.

CEMS/CXMS/TMS SPECTROMETER

RCPTM Mössbauer laboratory also possesses and provides RT CEMS/CXMS/TMS spectrometer (see Fig. 6) denoted as CEMS2012, which is based on a VI concept and industrial PXI system (devices work as a function generator and high-rate digitizer) [8]. The apparatus is equipped with a proportional continuous gas flow counter for accumulation of integral CEMS or CXMS spectra and with a

scintillation counter for simultaneous TMS recording. A Penning mixture of He+10% CH₄ and Ar+10% CH₄ serves as a counting gas for CEMS and CXMS, respectively.

The spectrometer design was revisited during the year 2012. Partial improvements include a more efficient pre-amplifier and redesigned CEMS/CXMS counter. New design of the counter includes a multiwire anode holder with a more accurate geometry, a new collimation system with adjustable sample-to-source distance, and Kapton windows with a precise O-ring sealing. It has a beneficial impact on higher counting rates or shorter counting times.

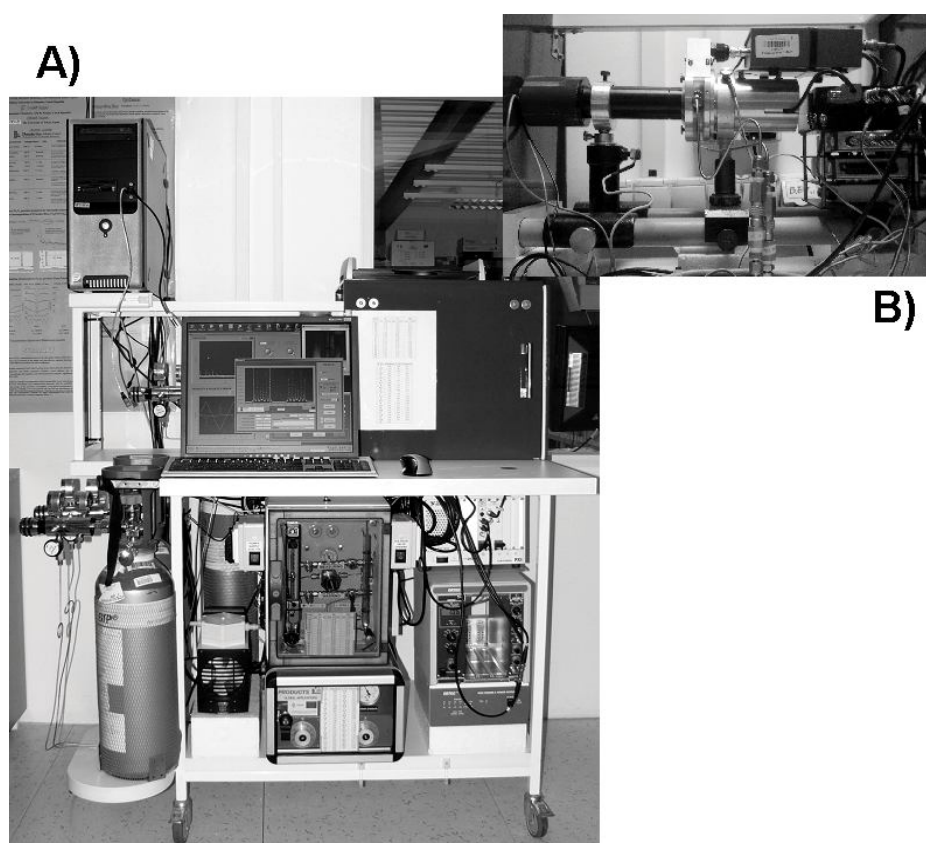


FIGURE 6. (a) CEMS2012 spectrometer and (b) detail of opened shielded chamber with a TMS detector on the left side of the chamber and CEMS/CXMS counter in the middle.

SUPPLEMENTS

One of VI TMS is used for “experimental” work, where new methods and techniques for spectrometric parts development and data manipulation are applied and evaluated.

Currently, a new design of electronic units for Mössbauer spectrometric bench is under construction. The goal of this project is to develop Mössbauer spectrometer, which will meet the requirements of up-to-date laboratory equipment. New parts will be constructed as special-purpose devices with embedded features for test and control

functions (more autonomous units with self-diagnostic tasks, computer server, data storage, backup devices, etc.).

Another project, having been already started in the laboratory, deals with a time-differential Mössbauer spectrometer (TDMS) in which the Mössbauer effect of the 14.4 keV transition as well as the time sequence of the 14.4–122 keV γ - γ cascade following the electron capture of ^{57}Co is registered. TDMS measurements, however, have a number of experimental difficulties to be handled such as long measuring times and requirement of simultaneous good energy and time resolution. Virtual instrumentation technique with LabVIEW was chosen for this purpose since it is a powerful tool for solving different types of tasks implemented in TDMS.

The last planned project which we would like to mention here focuses on adaptation of a CEMS/CXMS/TMS spectrometer for Mössbauer measurements at cryogenic temperatures between RT and liquid nitrogen (LN_2) temperature. The first step to achieve this is to develop a universal system for automated LN_2 filling (see Fig. 7).

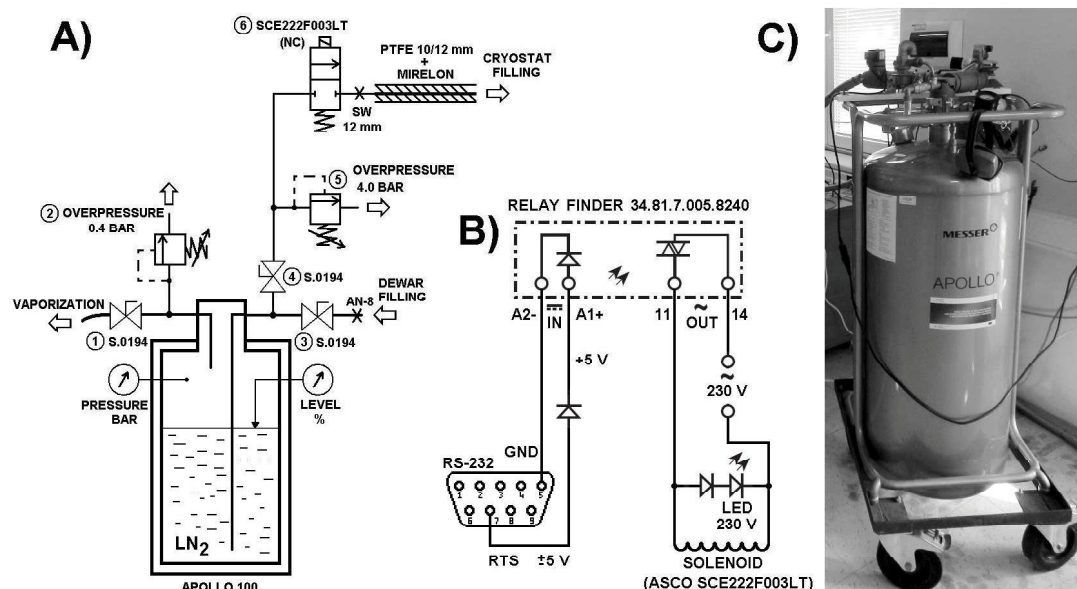


FIGURE 7. System for automated LN_2 filling: (a) valve scheme, (b) electric scheme, and (c) real view.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic) and the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155 and CZ.1.07/2.3.00/20.0017 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic). Authors also thank to the internal IGA grant of Palacky University in Olomouc (Project No. PrF_2012_008).

REFERENCES

1. M. Mashlan, D. Jancik, D. Zak, F. Dufka, V. Snasel and A. L. Kholmetskii, "The Mössbauer Spectrometer as a Virtual Instrument, in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science*, edited by M. Migliorini and D. Petridis, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999, pp. 399–406.
2. J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, M. Mashlan and J. Frydrych, *J. Phys. Conf. Ser.* **217**, 012006 (2010).
3. V. A. Evdokimov, M. Mashan, D. Zak, A. A. Fyodorov, A. L. Kholmetskii and O. V. Misevich, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* **95**, 278–280 (1995).
4. M. Mashlan, D. Jancik, A. Kholmetskii, A. Mulaba and H. Pollak, *Hyperfine Interact.* **120/121**, 769–773 (1999).
5. J. Pechousek, R. Prochazka, M. Mashlan, D. Jancik and J. Frydrych, *Meas. Sci. Technol.* **20**, 017001 (2009).
6. J. Pechousek, D. Jancik, V. Evdokimov and R. Prochazka, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* **267**, 846–848 (2009).
7. L. Machala, R. Zboril, V. K. Sharma and Z. Homonay, "Decomposition of Potassium Ferrate(VI) (K_2FeO_4) and Potassium Ferrate(III) ($KFeO_2$): In-situ Mössbauer Spectroscopy Approach" in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 2008*, edited by M. Mashlan and R. Zboril, AIP Conference Proceedings 1070, Melville, NY: American Institute of Physics, 2008, pp. 114–121.
8. J. Frydrych, M. Mashlan, R. Zboril, J. Pechousek and M. Hermanek, *Acta Metallurgica Slovaca* **13**, 298–301 (2007).

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

27 816

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

B01L 7/00 (2006.01)

G01N 23/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-30185**

(22) Přihlášeno: **30.10.2014**

(47) Zapsáno: **16.02.2015**

(73) Majitel:
Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, CZ

(72) Původce:
Mgr. Jakub Navařík, Přerov, CZ
Mgr. Petr Novák, Olomouc, CZ
RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D., Olomouc, CZ
doc. RNDr. Libor Machala, Ph.D., Kyjov, CZ

(54) Název užitého vzoru:
**Víceúčelový zalévací kryostat s multifunkční
měřicí celou**

CZ 27816 U1

Víceúčelový zalévací kryostat s multifunkční měřicí celou

Oblast techniky

Technické řešení spadá do oblastí měřicí techniky, a to nejen v oblasti spektroskopie. Týká se konstrukce zalévacího kryostatu s pokročilou měřicí celou.

5 Dosavadní stav techniky

Kryostatické systémy se dnes běžně využívají jak v materiálovém, tak lékařském výzkumu. Jejich konstrukce je popsána například:

10 V patentu JP H02171573 je popsána konstrukce speciálního kryostatu s kapalným dusíkem. Tento kryostat je navržen tak, aby snížil úniky tepla a zefektivnil chlazení, avšak slouží pouze pro uchovávání vzorků, nikoliv pro jejich měření.

V patentu DE 102013219453 je popsána konstrukce kryostatu uzpůsobeného pro provádění měření magnetické rezonance. Jeho nevýhodou je však fakt, že vzorek se do něj spouští shora na dlouhé tyči, která slouží jako držák vzorku. Není tak umožněn přímý přístup ke vzorku.

15 V patentu UA 64099 je popsána konstrukce víceplášťového kryostatu uzpůsobeného pro měření Mössbauerovských spekter. Jeho výhodou je chlazení pomocí kapalného Héliu, což dovoluje dosáhnout velmi nízkých teplot, nevýhodou je však skutečnost, že prostor vzorku je příliš malý na to, aby k němu bylo možno umístit například nízkoteplotní CEMS detektor.

20 Nedostatkem známých řešení je především způsob vkládání vzorku, které se provádí jejich zasunutím shora na dlouhé tyči, což komplikuje manipulaci se vzorkem. Známá řešení jsou tak konstruována jednocelově, a nabízí většinou pouze možnost vzorek chladit. Měřicí cela je tak velmi malá a není možné do ní vložit další zařízení - chladí se pouze vzorek.

25 Účelem předkládané přihlášky užitého vzoru je tedy řešení víceúčelového zalévacího kryostatu, jehož měřicí cela je dostatečně velká k tomu, aby do ní byly umístěny další přístroje, detektory a elektronika. Přístup k měřicí cele je zesponu a při výměně vzorku tak není nutné otevírat tělo vlastního kryostatu, současně je cela dostatečně velká, aby umožnila spolu s vzorkem vložit i další přístroje (například celé detektory, elektroniku, atd.), což zásadně měrou rozšiřuje možnosti samotného měření. Předkládaný kryostat je tak multifunkční zařízení, přičemž si ale zachovává všechny výhody zalévacích kryostatů, tedy velmi jednoduchý a levný provoz.

Podstata technického řešení

30 Předkládané technické řešení představuje významně vylepšené řešení zalévacího kryostatu, určeného jak pro použití v materiálovém výzkumu, ale také pro univerzální použití. Umožňuje chladit nejen zkoumaný vzorek, ale také například celý detektor. Měřicí cela je dostatečně velká k tomu, aby pojala nejen vzorek, ale i celou měřicí sestavu.

35 Schematický náčrt zařízení je uveden na obr. 1. Skládá se ze dvou základních částí a to z Dewarovy nádoby 1, ve které je uchovávána chladicí látka (například kapalný dusík) a z vakuotěsné měřicí cely 2, která je tvořena pláštěm 7 a je připevněna na spodní části Dewarovy nádoby. Dewarova nádoba 1 a vakuotěsná měřicí cela 2 jsou pak propojeny teplovodivým mostem 3, který se tímto ochladí na teplotu chladicí látky (teplovodivý most 4 je tepelně izolován od vnějšího pláště Dewarovy nádoby, aby se tím nezrychlovalo vypařování chladicí látky). K tomuto teplovodivému mostu se pak připevní držák vzorku 5. Takto je zajištěno prochlazení zkoumaného vzorku. Aby nedocházelo ke kondenzaci vzdušné vlhkosti na chladných částech, je celá komora před měřením evakuována. Tím se také razantně sníží odpařování chladicí látky. Měřicí komora je také vybavena okénky 6, které slouží jako vstup/výstup elektrických vodičů, měřicích plynů a podobně. V případě spektroskopických měření pak také mohou sloužit jako vstup a výstup záření
45 atd.

Možné varianty řešení

Předkládané řešení je pouze jednou z variant jak toto zařízení sestavit. Především držák vzorku může být proveden různými způsoby. Držák vzorku může být opatřen termočládky (nebo jinými citlivými prvky), díky nimž je možno přesně sledovat teplotu vzorku. Dále také může být rozšířen o topná tělíska, která v kombinaci s termočládky umožní nejen teplotu sledovat, ale i řídit. Samotný držák vzorku je pak možno osadit detektorem, nebo i jinou elektronikou. Takto můžeme například realizovat speciální nízkoteplotní spektroskopická měření (jako je například Conversion Electron Mössbauer spectroscopy, CEMS). Držák vzorku také může být opatřen další, vakuotěsnou měřicí celou. Tímto způsobem tak můžeme provádět nízkoteplotní měření za speciálních atmosférických podmínek (směs plynů, jiný tlak, atd.).

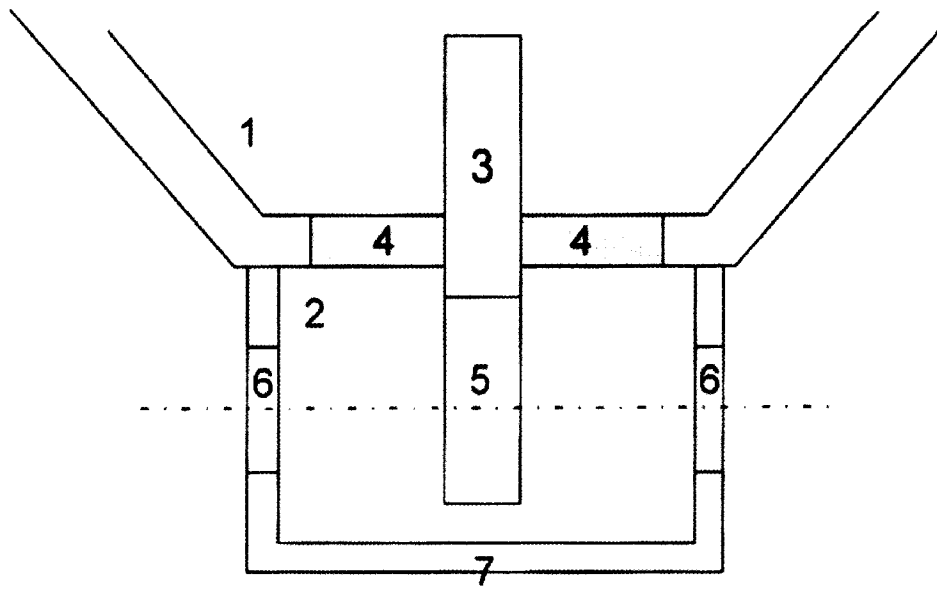
Měřicí cela také může mít jiný tvar, nebo rozměry. Může být také opatřena libovolným počtem vstupů/výstupů (okének a otvorů). Nemusí být umístěna jen zespodu, ale třeba i z boku Dewarovy nádoby.

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Zalévací kryostat s Dewarovou nádobou, **vyznačující se tím**, že obsahuje temperovanou měřicí celou.
2. Kryostat dle nároku 1, **vyznačující se tím**, že cela je umístěna na spodní straně nádoby.
3. Kryostat dle nároku 2, **vyznačující se tím**, že chlazení je realizováno tepelným mostem mezi kapalným obsahem nádoby a měřeným vzorkem.
4. Měřicí cela zalévacího kryostatu dle nároku 1, **vyznačující se tím**, že je složena z pláště (7), vakuově těsných okének (6), hrotu s držákem vzorku (5) který je teplovodivě spojen s tepelným mostem (3) a odnímatelné spodní části umožňující přístup do cely.
5. Měřicí cela zalévacího kryostatu dle nároku 4, **vyznačující se tím**, že je přístup ke vzorku zespodu.
6. Měřicí cela zalévacího kryostatu dle nároku 5, **vyznačující se tím**, že vnitřní prostor měřicí cely je oddělen od vnitřního prostoru Dewarovy nádoby, což umožňuje manipulaci se vzorkem bez otevření Dewarovy nádoby.
7. Měřicí cela dle nároku 4, **vyznačující se tím**, že je vybavena okénkem pro průchod měřicího paprsku do vnitřního prostoru měřicí cely při zachování vakua ve vnitřním prostoru cely.
8. Měřicí cela dle nároku 4, **vyznačující se tím**, že je vybavena okénkem s průchodkami pro protažení vodičů a/nebo rozvodů plynů a/nebo měřicích sond a/nebo jiného příslušenství do vnitřního prostoru měřicí cely při zachování vakua ve vnitřním prostoru cely.
9. Teplovodivý most mezi Dewarovou nádobou a měřicí celou, **vyznačující se tím**, že je tepelně izolován od vnějšího pláště Dewarovy nádoby.
10. Měřicí cela dle nároku 4, **vyznačující se tím**, že je držák vzorku rozebíratelně propojený s teplovodivým mostem.

11. Měřicí cela dle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že držák vzorku obsahuje detektor pro Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy a umožňuje tak provádět nízkoteplotní Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy měření.
- 5 12. Měřicí cela dle nároku 4, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že držák vzorku obsahuje topný člen umožňující řídit teplotu vzorku.

1 výkres



Obr. 1: Schematický nákres.

Konec dokumentu



Liquid nitrogen cryostat for the low-temperature Mössbauer spectra measurements

Petr Novak, Jiri Pechousek, Ondrej Malina, Jakub Navarik, and Libor Machala

Citation: [AIP Conference Proceedings](#) **1622**, 67 (2014); doi: 10.1063/1.4898612

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4898612>

View Table of Contents: <http://scitation.aip.org/content/aip/proceeding/aipcp/1622?ver=pdfcov>

Published by the [AIP Publishing](#)

Articles you may be interested in

[A cryostat for low-temperature spectroscopy of condensable species](#)

Rev. Sci. Instrum. **73**, 3469 (2002); 10.1063/1.1505658

[A liquid nitrogen immersion cryostat for optical measurements](#)

Rev. Sci. Instrum. **71**, 3567 (2000); 10.1063/1.1287343

[A cryostatic setup for the low-temperature measurement of thermal diffusivity with the photothermal method](#)

Rev. Sci. Instrum. **66**, 5598 (1995); 10.1063/1.1146026

[Miniature connectors for low-temperature cryostats](#)

Rev. Sci. Instrum. **53**, 1782 (1982); 10.1063/1.1136860

[Mutual Inductance Bridge and Cryostat for Low-Temperature Magnetic Measurements](#)

Rev. Sci. Instrum. **25**, 1178 (1954); 10.1063/1.1770975

Liquid Nitrogen Cryostat for the Low-Temperature Mössbauer Spectra Measurements

Petr Novak,^{a)} Jiri Pechousek, Ondrej Malina, Jakub Navarik, and Libor Machala

Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 1192/12, 771 46 Olomouc, Czech Republic.

^{a)} Corresponding author: petr.novak02@upol.cz

Abstract. In materials research, especially in the case of nanomaterials, the option of performing the low-temperature Mössbauer spectroscopy measurements is very desirable. For this purpose, a new design of low-temperature Mössbauer spectrometer, working in the transmission mode, is introduced. The main part of the presented device is composed of a cryostat (Dewar flask). The next part of the cryostat includes a vacuum chamber with the sample holder connected to the Dewar flask by a heat conducting rod and Mössbauer spectrometer attached onto cryostat. The measurements are performed at a temperature of liquid nitrogen, *i.e.*, 77 K. The price and maintenance of the cryostat is very low acquired with very easy and useful environment for the operator.

Keywords: Low-temperature Mössbauer spectrometer, Mössbauer spectroscopy.

PACS: 07.20.Mc, 76.80.+y.

INTRODUCTION

Mössbauer spectroscopy represents a crucial analytical tool which completes magnetization measurements and provides information about the chemical nature, structural and magnetic properties or valence and spin states of the probed Mössbauer-active atom. Mössbauer spectroscopy measurements can take place at room temperature or if the setup is appropriately constructed, at low temperatures as well. Low-temperature measurements, especially in materials research, bring on many positives, *i.e.*, characterizing the superparamagnetic materials in magnetically ordered state (below the blocking temperature), resolving spectral components or analyzing the liquid samples in a frozen state, *etc.* [1–3].

With respect to this requirement, achieving the high quality spectra is more expensive and time consuming in comparison with room-temperature experiments. Hence, the goal of the researchers is to perform analyses easily and with low costs. Fortunately, during the last decades, costs for the development of special instruments and price of liquid nitrogen decreased. In this concept, one can develop a cryostat to achieve static temperature using liquid nitrogen with the final temperature equal or little above the 77 K, which is, in many cases, sufficient temperature to monitor various physical and chemical effects and phenomena occurring in (nano)materials.

In principle, there are two main approaches how to reach low temperatures: (i) usage of cryogenic liquids and (ii) utilization of physical (thermodynamic) processes. The latest involves employment of the closed-cycle type of cryostat (refrigerator). However, these systems need a temperature unit control, compressor unit and many other accessories. In addition to high costs and energy consumption (including the necessary cooling system of the compressor) of such systems, significant vibrations frequently occur. Generally, Mössbauer spectroscopy is a technique, which is very sensitive to ambient vibrations originating from the instruments and accessories of vacuum and cooling systems.

Development of a refrigeration system using a cryogenic liquid is the main aim of this work. A cryostat operating at the stable temperature of liquid nitrogen, *i.e.*, 77 K, offers a possible way how to easily perform low temperature analyses, moreover without extra vibrations. This system can be used in cases when it is necessary to stop the chemical reaction at a given time [3]. Additionally, the cryostat can be equipped with the temperature control system with the heater, which allows achieving a higher temperature than the temperatures of the cryogen liquids. One can consider a disadvantage of the presented cryostat in the evaporation of the cryogenic liquid (liquid nitrogen), which needs to be filled when the level of liquid nitrogen decreases under the certain level in the Dewar flask (approximately 2 liters).

Mössbauer laboratories, established at the Regional Centre of Advanced Technologies and Materials (RCPTM) at the Palacky University in Olomouc, Czech Republic, have focused on operation and development of Mössbauer spectrometers for many years. So far, many spectrometers and their accessories have been developed, and were sold to other laboratories worldwide or are operating at the RCPTM laboratories [4]. There are two main concepts in the development process of the Mössbauer spectrometers. The first concept is based on the utilization of virtual instrumentation technique and combines fast multifunction cards and software solutions in LabVIEW environment [5]. This concept is characterized by easy modifiability of the control system. Is it possible to customize or improve each individual part of the spectrometer control unit or measurement process, *i.e.*, detector signal processing with the pile-up elimination [6], or reducing the system dead time [7]. The second strategy is based on the uniform hardware platform, which is directly assembled. This platform has very low demands on the computer and also low costs. These spectrometric systems are utilized in many types of Mössbauer spectrometers [4].

EXPERIMENTAL DETAILS

Transmission ^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded employing a MS96 Mössbauer spectrometer [4], operating in a constant acceleration mode and equipped with a $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source. The acquired ^{57}Fe Mössbauer spectra were evaluated using the MossWinn software program [8]. The isomer shift values were referred to $\alpha\text{-Fe}$ foil sample at room temperature. Room-temperature ^{57}Fe Mössbauer spectra were recorded in the same configuration as the low-temperature spectra. Compared sample were measured at 77 K, using a CCS-850 cryostat (Janis Research) and helium closed-cycle cooling system.

The evaporation of liquid nitrogen was measured with the laboratory weight of KERN EOB 150K100NL type. Vacuum quality was measured by the LAVAT vacuum meter (Pirani vacuum gauge vpr1).

DESIGN AND FEATURES OF THE CRYOSTAT

The design of the presented liquid nitrogen cryostat is based on the commonly used Dewar flask with low part customized (see Fig. 1). The internal volume of Dewar flask is about 11 liters of liquid nitrogen and the amount of evaporated nitrogen is equal to ~ 2 kg/day. The main setup of the presented spectrometer is shown in Fig. 1. As it is clearly evident from Fig. 1, there is a special heat conducting rod at the bottom of the container, which goes through the vacuum shield of the flask into the vacuum chamber with the sample. The sample is mounted in the sample holder connected with the heat conducting rod. The rod is thermally isolated from the body of the Dewar flask by the laminate as well. There is a vacuum chamber at the bottom of the Dewar flask covering the sample rod with the sample holder. This chamber also includes circular Mylar windows allowing the propagation of gamma-rays through the sample in the transmission geometry.

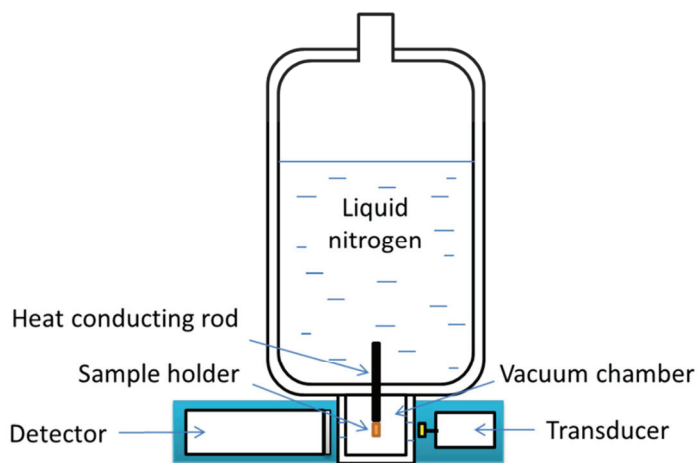


FIGURE 1. Scheme of the cryostat.

The bottom demountable part of the rod is designed for easy manipulation with the sample (*i.e.*, mounting and exchange). The sample chamber construction allows two modes of operation; the first mode is based on achieving the vacuum before measurement and then continually during the measurement, while the other mode achieves vacuum only once before the measurement. Both modes prevent the chamber against the humidity,

nevertheless, the evacuation during the measurement results to a slightly better vacuum and moreover, liquid nitrogen is evaporated more slowly. The real photo of the working cryostat at the laboratory is shown in Fig. 2.



FIGURE 2. Real setup of the experiment.

SAMPLE MANIPULATION

Evaporation of the liquid nitrogen is related to the quality and stability of vacuum in the cryostat. The cryostat has two separate vacuum sections. The upper part of the flask is permanently evacuated as a shielding of common Dewar flask. For the lower part of the cryostat, a special requirement must be followed during the exchange of the sample. For easy opening of the chamber, it is necessary to fill the space with inert nitrogen gas to balance the pressure inside the chamber with the atmospheric pressure outside. When the sample is replaced, the chamber has to be evacuated again to prevent the condensation of humidity on the sample (and in the chamber).

MÖSSBAUER MEASUREMENTS

During the evaporation of liquid nitrogen in the Dewar flask, some additional vibrations can occur in the system, which affects the Mössbauer hyperfine parameters. To identify this effect, the two ^{57}Fe Mössbauer spectra of the calibration sample ($\alpha\text{-Fe}$) were recorded. The lower Mössbauer effect (about 7 %) is probably caused by the thickness of $\alpha\text{-Fe}$ foil used. The first spectrum (see Fig. 3a) was recorded at room temperature and without the presence of liquid nitrogen. Hyperfine parameters were calculated together with the linewidths of the spectrum (see Table 1). The second measurement was performed with the presence of liquid nitrogen at a temperature of 77 K (see Fig. 3b). Then, we compared the Mössbauer hyperfine parameters and linewidths of these two measurements.

It is obvious from Table 1 that the ^{57}Fe Mössbauer spectra significantly differ in the values of the isomer shift and linewidth. The difference in the isomer shift values is expectedly caused by the second-order Doppler shift. The higher value of the linewidth at 77 K is caused by the presence of vibrations. We assume that the main possible source of the vibrations is vacuum pump, which continuously evacuates the sample space (chamber).

The evaporation of liquid nitrogen and a presence of boiling bubbles at the sides of the Dewar flask and around the rod used for the heat conduction could be considered as another source of the vibrations.

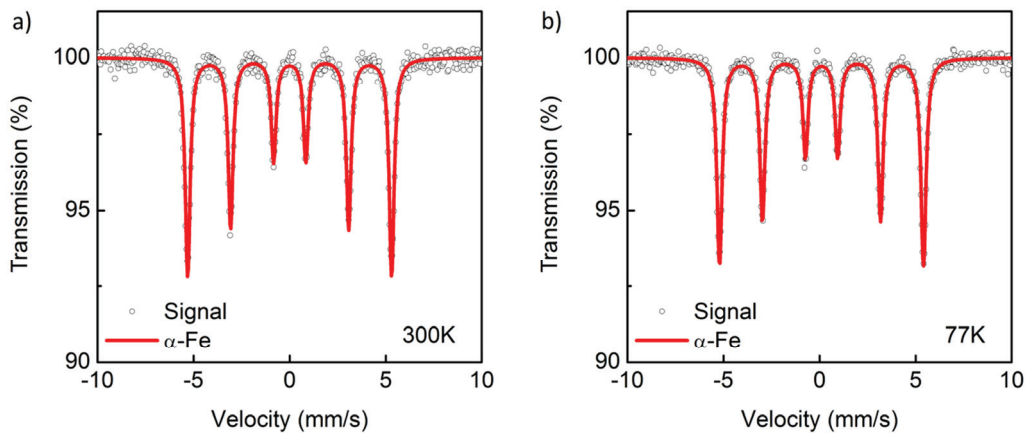


FIGURE 3. Mössbauer spectra of α -Fe foil measured at (a) 300 K and (b) 77 K.

TABLE 1. Values of the Mössbauer hyperfine parameters, derived from the least-square fitting of the Mössbauer spectra of the α -Fe foil, where δ is the isomer shift, ΔE_Q is the quadrupole splitting, B_{hf} is the hyperfine magnetic field, Γ is spectral line width (determined as full width at half-maximum), T is the temperature of the measurement, LC stands for liquid cryostat, and CC stands for the closed-cycle system.

Sample	Component	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{\text{hf}} \pm 0.3$ (T)	$\Gamma \pm 0.01$ (mm/s)	T (K)	Type
α -Fe	Sextet	0.00	-0.01	32.9	0.28	300	LC
α -Fe	Sextet	0.13	-0.01	33.3	0.33	77	LC
α -Fe	Sextet	0.13	-0.01	33.2	0.30	77	CC

To demonstrate the utilization of the presented cryostat in practice, we performed a measurement with the same calibration sample (α -Fe) on commonly used closed-cycle cryostat [4]. The Mössbauer spectrum is depicted on Fig. 4 with derived values of the Mössbauer hyperfine parameters listed in Table 1. The values are almost the same in magnitude in comparison with our cryostat, differing slightly in the value of the spectral linewidth. This almost negligible difference is well-balanced by the price of the presented cryostat, as well as by a cheaper operating.

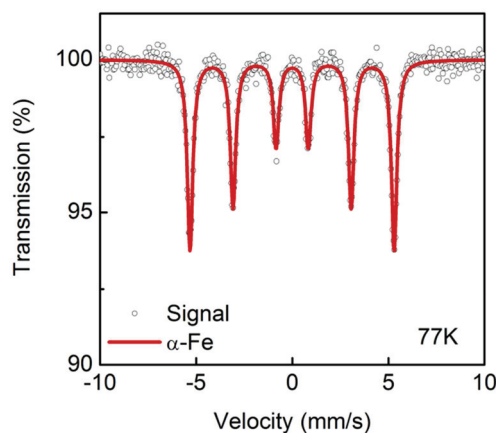


FIGURE 4. ^{57}Fe Mössbauer spectrum of α -Fe foil measured at 77 K, measurement on helium closed-cycle system.

CONCLUSIONS

In the present work, we introduced a new type of liquid nitrogen cryostat for low-temperature Mössbauer spectroscopy measurements. We bring some new aspects to the developments of such devices, including optimization of mounting of the sample into sample holder. Moreover, in terms of long measurements, lower costs of the cryostat as well as of the liquid nitrogen could be appreciated by many users. For the future

development process, we will mainly focus on the reduction of vibrations, caused by the vacuum pumping system, and reduction of the spectrum linewidth. This type of vibrations can be easily eliminated by the use of proper vacuum lines and isolation. For better user operation, the system will be accompanied by the liquid level control system for monitoring and automatically refilling the liquid nitrogen into the Dewar flask from the outer container.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (project CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic) and the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (project CZ.1.07/2.3.00/20.0155 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic). Authors also thank to the internal IGA grant of the Palacky University in Olomouc, Czech Republic (IGA_PrF_2014017).

REFERENCES

1. J. Tuček, R. Zboril, and D. Petridis, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 926 (2006).
2. J. Tuček, P. Tuček, J. Čuda, J. Filip, J. Pechoušek, L. Machala, and R. Zbořil, “Iron(III) Oxide Polymorphs and Their Manifestations in In-Field ^{57}Fe Mössbauer Spectra” in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012*, edited by J. Tuček and L. Machala, AIP Conference Proceedings Volume 1489, American Institute of Physics, Melville, New York, U.S.A., 2012, pp. 56–74.
3. Z. Markova, P. Novak, J. Kaslik, P. Plachtova, M. Brazdova, D. Jancula, K. Machalova Siskova, L. Machala, B. Marsalek, R. Zboril, and R. Varma, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2**, 1674 (2014).
4. J. Pechousek, D. Jancik, J. Frydrych, J. Navarik, and P. Novak, “Setup of Mössbauer spectrometers at RCPTM” in *Mössbauer Spectroscopy in Materials Science – 2012*, edited by J. Tuček and L. Machala, AIP Conference Proceedings Volume 1489, American Institute of Physics, Melville, New York, U.S.A., 2012, pp. 186.
5. J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, M. Mashlan and J. Frydrych, *Journal of Physics: Conference Series* **217**, 012006 (2010).
6. P. Novak, J. Navarik, J. Pechousek, V. Prochazka, L. Machala and J. Tuček, *J. Instrum.* **9**, T01001 (2014).
7. J. Pechousek, P. Novak, J. Navarik, P. Kohout, and L. Machala, *Journal of Electrical Engineering* **64**, 386 (2013).
8. Z. Klencsár, E. Kuzmann, and A. Vértes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210**, 105 (1996).

MÖSSBAUER SPECTROSCOPY SYSTEM WITH INCREASED PERFORMANCE AND FLEXIBILITY — UTILIZATION IN MATERIAL RESEARCH

Jiří Pechoušek* — Petr Novák* — Jakub Navařík*
Pavel Kohout** — Libor Machala*

A new concept of Mössbauer spectrometer used for material research is presented. Performance of this computer based measurement system was carefully analyzed and programming code of the application step by step optimized. By implementation of parallel data processing the control application with zero dead-time of measurement was developed.

Key words: Mössbauer spectrum, Mössbauer spectrometer

1 INTRODUCTION

Measurement efficiency of the modern spectroscopy systems is determined by the quality of the hardware used to acquire signals and by the software used to analyse data. Up-to-date systems process data with zero data amount loss. In this paper, a new concept of Mössbauer spectrometer used for material research is presented.

The Mössbauer effect is based on recoilless nuclear emission and resonant absorption of gamma-rays in the sample. The Mössbauer spectra acquisition is performed by gamma-ray intensity measurement together with radioactive source motion control causing the Doppler shift of the gamma-ray photons [1, 2]. Mössbauer spectrometer consists of spectrometric bench (radioactive source, velocity transducer, sample holder, and gamma-ray detector), measurement hardware, and control application. The spectrometer has to perform tasks such as gamma-ray pulse-height analysis, reference velocity signal generation for the motion of the source, proportional integral derivative (PID) control of the relative velocity between the source and the absorber, and Mössbauer spectra accumulation. Mainly the synchronization between the detector signal acquisition and the source velocity motion processes is of crucial importance in this system. High precision execution of the detector signal analysis and the source movement control tasks is reflected in the quality of the system.

Employing Virtual Instrumentation (VI) concept (implemented in National Instruments, NI, LabVIEW™ programming environment) for developing measurement instruments, a unique Mössbauer spectrometer has been built [3–8]. Besides the commercial products, we use other own developed units (gamma-ray detectors, signal amplifiers, velocity transducers . . .). For many years, we ap-

ply the VI concept in the design of our spectrometers, and with new functions, techniques, and processes implemented in LabVIEW, the system is improved continually.

The improved Mössbauer spectrometer measurement system offers a new approach to Mössbauer spectrometer construction. By detailed analyses and optimization we designed a high-performance system, which is generally able to save the measurement time. VI solution significantly increases the system performance and flexibility reflected in easy customisation for using cryostats, furnaces and other equipment necessary for a complex sample analysis.

The process of the dead time decreasing of the fully-LabVIEW based Mössbauer spectrometer [4] is presented by the use of advanced fetching options in software driver, FIFO (first-in-first-out) memory programming techniques, and trigger occurring analysis. A selected utilization of the spectrometer is presented in the last section.

2 MÖSSBAUER SPECTROSCOPY

Transmission Mössbauer Spectroscopy (TMS) is used for structural, phase, and magnetic characterization of mostly iron containing samples (commonly Fe, Sn, Ni, Zn, Eu *etc.*). Mössbauer Spectroscopy (MS) is a highly element selective method and in details it provides determination and quantification of phase composition of samples including amorphous and nanocrystalline; determination of valence and spin states of iron atoms, differentiation of structure positions of iron atoms, stoichiometry examination of cation substitution; magnetic state determination and local configuration of magnetic moments of the atoms; measurement of temperature dependences,

* Regional Centre of Advanced Technologies and Materials (RCPTM), Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic; jiri.pechousek@upol.cz

** Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 12, 771 46, Olomouc, Czech Republic

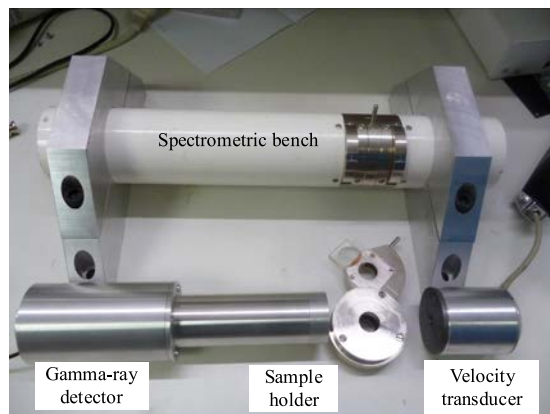


Fig. 1. Mössbauer spectrometric bench for room temperature measurements

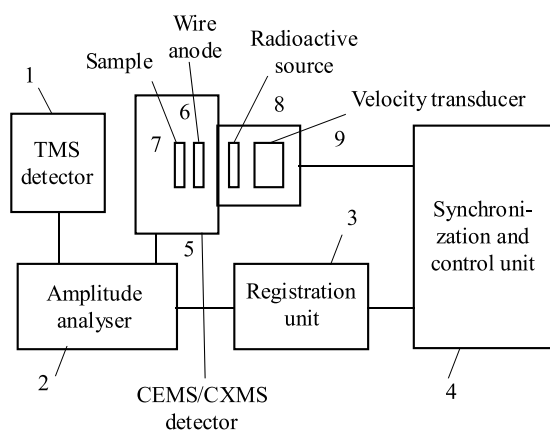


Fig. 2. Mössbauer spectrometric bench for room temperature CEMS/CXMS/TMS measurements

measurement in external magnetic field; determination of magnetic properties including temperatures of magnetic transitions; and study of mechanism and kinetics of reactions in solid phase, phase transformations. The spectrometric bench for room temperature TMS measurements is presented in Figure 1.

This compact bench allows performing a precise analysis of the samples in TMS mode. The main parts include a gamma-ray detector, sample holder with collimators and velocity transducer.

Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy (CEMS) and Conversion X-ray Mössbauer Spectroscopy (CXMS) are a pair of methods, which help investigate Mössbauer radiation in the backscattering geometry. Considering the energy losses during non-elastic collisions in the examined material is the scope of conversion electrons, or conversion X-ray radiation (originating from the sample surface of ~ 300 nm, resp. $1\text{--}10\ \mu\text{m}$ thickness). Therefore, this technique is suitable for studying thin films and surface phase composition of the materials. The block diagram of the spectrometric bench for room temperature CEMS/CXMS/TMS measurements is in Fig. 2.

All methods act as supporting methods in physics of materials, nanotechnology, metallurgy, chemistry, archaeometry, geology, and mineralogy.

If cryostats and furnaces are included, it is possible to analyse samples at different conditions, such as low temperatures (*ie* from 1.5 up to 300 K) and high temperatures (*ie* up to 1000 °C, with a possibility of inert atmosphere) and under an external magnetic field of up to 8 T (in the low temperature mode) [8]. The samples can be in the form of powder as well as thin films (plates). In the case of bigger compact samples, a backscattering mode of Mössbauer spectroscopy can be applied for characterization of the surface of the sample.

3 SPECTROMETER AS AN INSTRUMENT WITH ZERO MEASUREMENT DEAD TIME

Mössbauer spectrometer as a virtual instrument [4–8] consists of spectrometric bench, measurement hardware (Windows-based computer, high-speed digitizer, and function generator), and application fully developed in LabVIEW™.

There are two main devices in this computer-based spectrometer; the first one is the digitizer (NIPCI-5124), and the second, the function generator (NIPCI-5401). The function generator works as a master, and except the periodic analog signal (reference velocity) on its signal output, it generates the digital trigger signal with the same frequency on the synchronization output. This signal is programmatically routed via internal Real Time System Integration (RTSI) bus line to control high-speed digitizer which works as a slave. The gamma-ray detection and analysis system uses high-speed digitizer. The spectra accumulation process combines the radioactive source velocity data with the corresponding gamma-ray intensity transmitted thorough the sample (in the transmission mode of measurement). The velocity signal frequency is mostly up to tens of hertz (20–50 Hz).

Detector signal is digitized by the digital oscilloscope with given sampling rate. Its value corresponds with pulse length, activity of the source etc.; however, generally the value of $10\ \text{MSs}^{-1}$ (mega samples per seconds) is suitable for common utilization [8]. With sampling rate value and frequency of the velocity signal correspond also the number of samples per one period of the velocity signal. Those samples as one data block are then processed by algorithms for pulse processing, amplitude analysis and discrimination. Mentioned algorithms have to be as much as fast possible to process data during one period of the velocity signal. For example, in the case of velocity signal frequency of 30 Hz, sampling rate of $10\ \text{MSs}^{-1}$ for detector signal acquisition, one period takes approx. 33 ms and 333333 samples.

The spectra accumulation process is based on the periodical summation of the appropriate data from each repetitive movement period for hours or days. Each period of the source movement is divided into 2,048 velocity/time intervals. The number of the detected photons

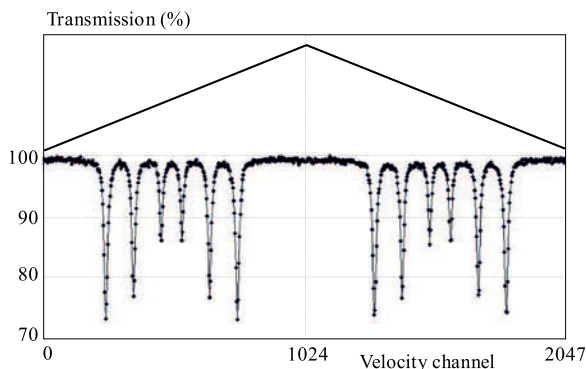


Fig. 3. Spectra accumulation process during many periods of the reference velocity signal (depicted at the top)

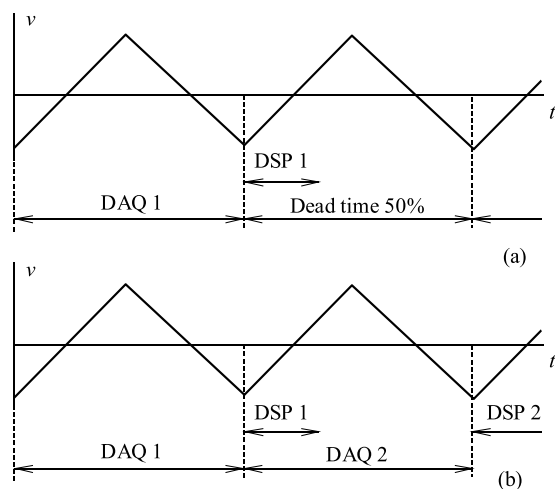


Fig. 4. Serial a – behaviour of the DAQ and DSP tasks and b – implementation of the parallelism for for one period of the velocity signal

accumulated during each time interval is saved into the relevant velocity channel, see typical calibration spectrum in Fig 3.

In the main LabVIEW code the generator software instrument driver is used in easy setup way; after the initialization and configuration processes, the signal generation is started. At the end of the generation, the abort function is called and the instrument session is closed.

First version of the digitizer-based code was built as simple as possible in a high-level setup. Unfortunately, with this code the highest dead time value of the system was achieved (more than 50 percent). The block diagram is based on the basic programming flow for using digitizer functions, initialization, configuration, reading the data, and abort. Crucial triggering function is implemented in the code. The trigger transfers a device from a nonsampling into a sampling state. After initializing an acquisition, the digitizer waits for the start trigger, and the device starts acquiring data upon receiving the start trigger. The pulse coming from a detector is acquired with the internal function, which retrieves data that the digitizer has acquired and returns a one-dimensional array of binary 8-bit values.

After the performance analysis of this code, an advanced code optimized for fetching as fast as possible was used; hence the device is basically setup to acquire data forever. This fetching is complex and application is high throughput. The application reads the available record and stores in the digitizer onboard memory before fetching data. As a further improvement a FIFO was implemented, and the fastest way with pushing data into a software queue in one programmatic loop named DAQ (data acquisition) and dequeuing it in second loop named DSP (digital signal processing) was utilized. Both loops implement parallel behaviour. DSP loop waits for data from DAQ loop, which transfers data into the FIFO memory. In the case of slow behaviour of the DSP loop (DSP algorithm is not able to process data in time), FIFO is filled and data are processed later (after few periods) when computer processor has lower usage.

A value of approx. 20 percent of the dead time was reached, however, no all records the code is able to read from the onboard memory even the DSP algorithm takes approx. 10 ms to process data (see above mentioned example).

After the trigger occurrence analysis, the length of the records was slightly reduced of 5 percent at the end of data block. The deleted portion of data is not used generally for spectra accumulation. With this concept, all triggered events were registered, and no detector signal was lost, hence zero dead time was reached.

It is necessary to mention that zero dead time was reached in the PCI version of devices, for clarity. In the case of USB version of device where 50 percent of dead time was reached, low-level programming method is not able to implement since those functions are not supported in the instrument drivers for this type of devices.

4 AN EXPERIMENTAL STUDY WITH THE CEMS MODE

As a representative example of power of ^{57}Fe Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy, we present a task to determine amount of austenite ($\gamma\text{-Fe}(\text{C})$ phase) in the sample of stainless steel. Austenite is used to be formed during a manufacture of stainless steel and its higher content can affect mechanical properties of the sample. The sample was too thick to analyse it by conventional TMS, therefore CEMS was used. With respect to expected homogenous phase composition within the whole volume of the sample, CEMS measurement could provide a characterization of all the sample, despite the data were collected only from a thin surface layer (less than 300 nm). The CEMS spectrum, represented by experimental points, overall fits, and individual fitted components, is depicted in Fig. 5. Table 1 provides a summary of the values of the Mössbauer parameters and assignments of individual components.

In Tab. 1 δ is the isomer shift, ΔE_q is the quadrupole splitting, B_{hf} is the hyperfine magnetic field, Γ is the

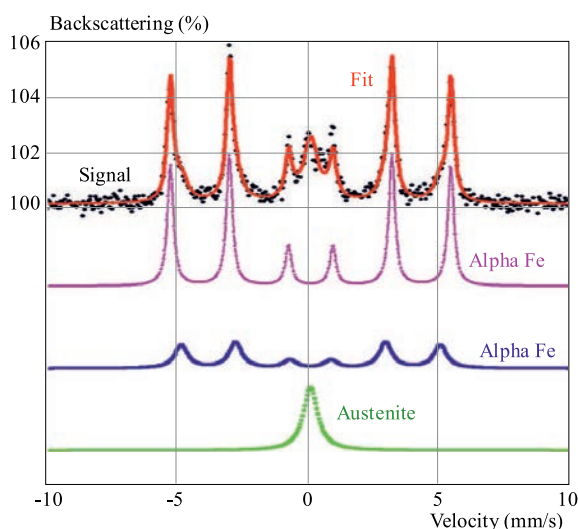


Fig. 5. Mössbauer (CEMS) spectrum of stainless steel sample

Table 1. Mössbauer parameters and relative contents of components identified in the CEMS spectrum

Phase	Component	Mössbauer parameter				
		A (%) ± 0.5	δ (mm/s) ± 0.01	ΔE_q (mm/s) ± 0.01	B_{hf} (T) ± 0.3	Γ (mm/s) ± 0.01
alpha-Fe	sextet	59.7	0.00	0.00	33.0	0.27
alpha-Fe	sextet	24.9	0.01	0.01	30.5	0.57
austenite	singlet	15.5	0.00	–	–	0.65

linewidth, and A is the area of the subspectrum. The results show that Mössbauer spectroscopy is able to discern and quantify two different alpha zero valent iron (alpha-Fe) based phases in the stainless steel. These two phases are represented by two sextets with almost the same values of isomer shift and quadrupole splitting but differing in the hyperfine magnetic field. In addition to the major (alpha-Fe) phases, there are about 15.5% of gamma-Fe, which is expected to be in a solid mixture with carbon forming the austenite phase. X-ray powder diffraction could also give a quantification of austenite phase, however, not so precisely like Mössbauer spectroscopy.

5 DISCUSSION

Main advantage of the presented concept is utilization of measurement hardware type. In this case, Windows-based computer, high-speed digitizer, and function generator are used to realize signal acquisition. A control application performing data analysis and spectra accumulation with user friendly application was then developed.

The main application is hardware-platform independent, since it is usable with USB, PCI, PCIe, PXI, and PXIe modules used for signal acquisition, and is able to apply it in different Mössbauer techniques (TMS, CEMS, CXMS, other backscattering, etc).

The control application was optimized for reaching zero dead-time of measurement by implementation of parallel data processing and by using of fast pulse processing algorithms.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations – European Regional Development Fund (project CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic) and the Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (projects CZ.1.07/2.3.00/20.0017, CZ.1.07/2.3.00/20.0155, and CZ.1.07/2.3.00/20.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic). Financial support from the internal student grant IGA of Palacky University in Olomouc, Czech Republic, (PrF_2013_014) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] MADDOCK, A. G.: Mössbauer Spectroscopy: Principles and Applications of the Techniques, Woodhead Publishing, Cambridge, United Kingdom, 1997.
- [2] GREENWOOD, N. N.—GIBB, T. C.: Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall, London, United Kingdom, 1971.
- [3] MASHLAN, M.—JANCIK, D.—ZAK, D.—DUFKA, F.—SNASEL, V.—KHOLMETSII, A. L.: In Mössbauer Spectroscopy in Materials Science 1998 (M. Miglierini and D. Petridis, eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1999, p. 399.
- [4] PECHOUSEK, J.—PROHAZKA, R.—JANCIK, D.—MASHLAN, M.—FRYDRYCH, J.: Journal of Physics, Conference Series **217** (2010), 012006.
- [5] PECHOUSEK, J.—JANCIK, D.—EVDOKIMOV, V.—PROHAZKA, R.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **267** (2009), 846.
- [6] FRYDRYCH, J.—MASHLAN, M.—ZBORIL, R.—PECHOUSEK, J.—HERMANEK, M.: Acta Metallurgica Slovaca **13** (2007), 298.
- [7] PECHOUSEK, J.—PROHAZKA, R.—PROHAZKA, V.—FRYDRYCH, J.: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **637** (2011), 200.
- [8] PECHOUSEK, J.—JANČÍK, D.—FRYDRYCH, J.—NAVAŘÍK, J.—NOVÁK, P.: AIP Conference proceedings **1489** (2012), 186.

Received 14 April 2013

Jiří Pechoušek, Petr Novák, Jakub Navařík, Pavel Kohout, Libor Machala - biographies not supplied.

Dielectric behaviors at microwave frequencies and Mössbauer effects of chalcedony, agate, and zultanite

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 158.194.76.151

This content was downloaded on 08/01/2016 at 12:12

Please note that [terms and conditions apply](#).

Dielectric behaviors at microwave frequencies and Mössbauer effects of chalcedony, agate, and zultanite*

Levent Paralı^{a)†}, İsrail Şabikoğlu^{b)}, Jiri Tucek^{c)}, Jiri Pechousek^{c)}, Petr Novak^{c)}, and Jakub Navarik^{c)}

^{a)}Celal Bayar University, Departments of Electronics and Automation, Turgutlu, Manisa 45400, Turkey

^{b)}Celal Bayar University, Faculty of Arts and Sciences, Department of Physics Muradiye, Manisa 45140, Turkey

^{c)}Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 1192/12, 77 146 Olomouc, Czech Republic

(Received 7 August 2014; revised manuscript received 18 October 2014; published online 27 March 2015)

In this study, dielectric properties within 8–12 GHz microwave frequencies, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, Fourier transform infrared spectrometry, synchronized two thermal analyses, and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy analysis of chalcedony, agate, and zultanite samples from Turkey are presented. Agate and chalcedony show the same nine vibrational absorption peaks obtained unlike zultanite from FTIR spectra in the 350 cm⁻¹ to 4000 cm⁻¹ range, ϵ' values of chalcedony, agate and zultanite derived at 10.5 GHz were 4.67, 4.41, and 7.34, respectively, ϵ' and ϵ'' values of the studied samples at the microwave frequencies are related to the percentage weight of their constituent parts in their chemical compositions. ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy results confirm the existence of iron-containing islands in the crystal structure of zultanite, agate, and chalcedony samples, equipped them with magnetic features typical for magnetic nanoparticles including superparamagnetism. The presence of iron-containing islands significantly affects the magnetic, dielectric, and optical properties of studied samples that are not observed for pure minerals without any foreign inclusions.

Keywords: zultanite agate chalcedony, microwave dielectric properties, Mössbauer effects

PACS: 91.60.Mk, 78.20.Ci, 75.20.En, 91.25.F–

DOI: 10.1088/1674-1056/24/5/059101

1. Introduction

In natural minerals, the electrical properties of heterogeneous systems are an important research topic because they are significantly affected by sample bulk concentrations, variations in the chemical compositions, water saturation, and crystalline structures. In particular, various microstructures are evolved in the crystal lattice of mineral systems during their formation modify electrical features of heterogeneous systems. In the microwave frequency region, most natural minerals possess accurate dielectric values that are unchanging according to frequency. For this reason, to monitor dielectric properties of natural minerals in detail, microwave frequencies are often employed.^[1] For instance, the precise dielectric properties of natural minerals at microwave frequency are required for their use in planning ground-penetrating radar surveys for imaging subsurface and in mapping of the surface deposited minerals.^[2–5] Microwaves are non-ionizing electromagnetic waves, the frequency of which covers the field of the electromagnetic spectrum ranging from 0.3 GHz to 300 GHz. Corresponding to the wavelengths ranging from 1 m to 1 mm (between radio waves and infrared radiation).^[6]

The dielectric constant of a material is defined as $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$, where j is the complex unit (i.e., $(-1)^{1/2}$), ϵ' and ϵ'' are the real and imaginary parts of the dielectric constant. An-

other parameter commonly used to assess the dielectric loss is the loss tangent ($\tan\delta$), which is determined as the phase difference between the alternating field and the reorientation of the dipoles in the material, which is defined as $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$.^[7]

In this paper the dielectric properties of chalcedony, agate, and zultanite minerals at microwave frequencies were explored. Furthermore, ICP-AES, FTIR, and TGA/DTA properties of these minerals were investigated for the purpose of associating those properties with their dielectric characteristics. In addition, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy was employed for analysis of iron containing fractions present in the samples identifying the evolution of magnetic phenomena typical for magnetic nanoparticles, including superparamagnetism. The presence of foreign iron-bearing inclusions significantly alters the band structure of minerals resulting in the emergence of the new physical features.

2. Materials and methods

Chalcedony, agate, and zultanite (Anatolian Diaspore) mineral samples were obtained from natural sources in Turkey. More specifically, the chalcedony sample comes from the Sarıcakaya-Eskişehir region, the agate sample originates from the İönü-Eskişehir region, and the zultanite (known as Anatolian Diaspore before trademarked in 2005 as zultanite)^[8] sam-

*Project supported by the Project LO1305 and Operational Program Education for Competitiveness-European Social Fund of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (Grant No. CZ.1.07/2.3.00/20.0155), and the Internal Student Grant IGA of Palacky University in Olomouc, Czech Republic (Grant No. IGA PrF 2014017).

†Corresponding author. E-mail: levent.parali@cbu.edu.tr

© 2015 Chinese Physical Society and IOP Publishing Ltd

<http://iopscience.iop.org/cpb> <http://cpb.iphy.ac.cn>

ple comes from the Milas-Muğla region (see Fig. 1).

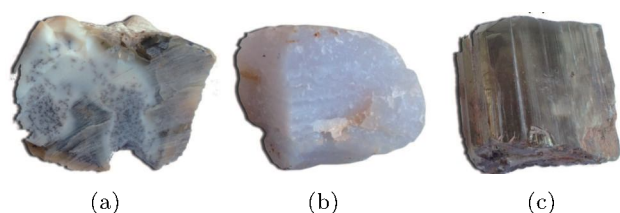


Fig. 1. (color online) Cross section of all minerals: (a) chalcedony, (b) agate, and (c) zultanite.

Chemical analyses of the samples were conducted using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) for trace elements, and WST-SIM to determine ignition losses. These analyses were performed and certified with the code number IZ12158284, under contract by the accredited ALS Chemex Laboratory in Canada.

The dielectric properties (ϵ' and ϵ'' values) of the samples were monitored using a Hewlett-Packard 8410A Series Vector Network Analyzer (VNA) for X-band frequencies (8–12 GHz.) at room temperature. An X-band rectangular wave guide used as the sample holder (WR 90 wave guide size: 22.86 mm \times 10.16 mm). Each sample was cut by a diamond wheel cutter to achieve plates with dimensions of about 22.8 mm \times 10.16 mm and with a thickness of \sim 2.5 mm; the surfaces of samples were polished to secure the best conductivity. The measurement system was calibrated with open-circuit and short-circuit calibration methods, ϵ' and ϵ'' values were determined at the microwave region from measured values of magnitude and phase shift of the reflection parameter (S_{11}) and transmission parameter (S_{21}) and by using the procedure improved by Hewlett Packard Corporation.^[9]

The Fourier transform infrared (FTIR) absorption spectra of the samples in the mid-infrared region were measured at room temperature employing a Perkin Elmer FT-IR system. Samples were pestled by mixing 1/100 weight of the studied mineral and potassium bromide (KBr) in the mortar. All of the measurements are reported in the spectral range of 350–4000 cm^{-1} .

The thermal properties of the studied samples were evaluated on a Perkin Elmer Diamond TGA/TDA instrument. A weighed amount of the sample to be analyzed was placed in a cylindrical alumina crucible mounted on one of the alumina rods, which were 2 mm in diameter. The sample was heated from room temperature up to 1400 $^{\circ}\text{C}$ at a constant rate of 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in a dynamic air atmosphere

The ^{57}Fe Mössbauer spectra of studied samples were measured at room temperature employing a MS2007 Mössbauer spectrometer based on virtual instrumentation technique,^[10,11] operating at a constant acceleration mode and equipped with a $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source. The acquired Mössbauer

spectra were processed (i.e., noise filtering and fitting) using the MossWinn software program. The isomer shift values were referred to α -Fe foil sample at room temperature.

3. Results and discussion

3.1. Chemistry

Chemical analyses of chalcedony, agate silica (SiO_2) varieties, and zultanite aluminum oxide (Al_2O_3) showed that the loss on ignition (LOI) with respect to their silanol (SiOH) and hydroxyl group water content amounts to 3.84%, 4.39%, and 15.0% for chalcedony, agate, and zultanite, respectively (see Tables 1 and 2). It is obviously seen that the LOI value for zultanite is significantly higher than that observed for chalcedony and agate.

Table 1. Chemical analyses results of chalcedony, agate, and zultanite.

	Chalcedony	Agate	Zultanite
ME-ICP06 $\text{SiO}_2/\%$ Detection limit: 0.01	89.8	91.2	1.28
ME-ICP06 $\text{Al}_2\text{O}_3/\%$ Detection limit: 0.01	0.07	0.13	75.4
ME-ICP06 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$ Detection limit: 0.01	2.44	0.67	1.39
ME-ICP06 $\text{CaO}/\%$ Detection limit: 0.01	1.47	0.67	0.61
ME-ICP06 $\text{MgO}/\%$ Detection limit: 0.01	1.12	0.88	0.05
ME-ICP06 $\text{Na}_2\text{O}/\%$ Detection limit: 0.01	0.01	0.03	< 0.01
ME-ICP06 $\text{K}_2\text{O}/\%$ 0.01	0.02	0.03	0.01
ME-ICP06 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\%$ 0.01	0.06	0.01	0.02
ME-ICP06 $\text{TiO}_2/\%$ 0.01	< 0.01	< 0.01	0.09
ME-ICP06 $\text{MnO}/\%$ Detection limit: 0.01	0.02	0.02	0.01
ME-ICP06 $\text{P}_2\text{O}_5/\%$ Detection limit: 0.01	0.01	0.01	0.04
ME-ICP06 $\text{SrO}/\%$ Detection limit: 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
ME-ICP06 $\text{BaO}/\%$ Detection limit: 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
OA-GRA05 LOI/ $\%$ Detection limit: 0.01	3.84	4.39	15
ME-ICP06 Total/ $\%$ Detection limit: 0.01	98.9	98.0	93.9

Table 2. ALS Chemex Laboratory's analysis codes.

ALS Code	Description	Instrument
ME-ICP06	whole rock package	ICP-AES
OA-GRA05	loss on ignition at 1000 $^{\circ}\text{C}$	WST-SEQ

3.2. FTIR spectroscopy

From the FTIR spectra, sample composition, structural point defects, structural bonds, and information on coordination number of ions and other mineral species can be derived.^[12] FTIR measurements were conducted to indicate vibration ranges of hydroxyl (in particular, the peak from 4000 cm^{-1} to 2500 cm^{-1} comes from O–H stretching vibration),^[13] the water species both free and bound molecular (H_2O), silica and alumina mineral building components and contents, structural bonds and point defects, etc.^[14–16] Therefore, the initial included water in all mineral species can be separated into three groups, i.e., the hydroxyl (OH) group located at structural defects, surface hydroxyls hydrogen bonded to each other (H–O–H), and free molecular water (H_2O). In addition, Al–O and Si–O stretching modes can be identified.

Chalcedony and agate have nine vibrational absorption peaks located in the range of 350 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} (see Fig. 2). The vibration peaks at 459 cm^{-1} and 562 cm^{-1} can be attributed to the vibration places of mineral host elements or impurities in the minerals.^[14,15] In addition, Schmidt and Fröhlich^[17] reported that the vibration peak at 555 cm^{-1} (very close or the same peak at 562 cm^{-1}) can be assigned to Si–O vibrations from non-bridging oxygen apices of SiO_4 tetrahedra. The peaks at 693 and 790 cm^{-1} can be attributed to symmetric stretch of Si–C,^[18] the peak that 1893 cm^{-1} can be attributed to symmetric C–O bond,^[16,18] and the peak at 1086 cm^{-1} can be assigned to the asymmetric $\text{Si}\equiv\text{O}\equiv\text{Si}$ stretching. Furthermore, the peaks at 2859 cm^{-1} and 2928 cm^{-1} correspond to the symmetric and anti-symmetric vibration modes of CH_2 , respectively.^[19] The peak at 3611 cm^{-1} can be assigned to the vibration of free OH stretching.^[20,21]

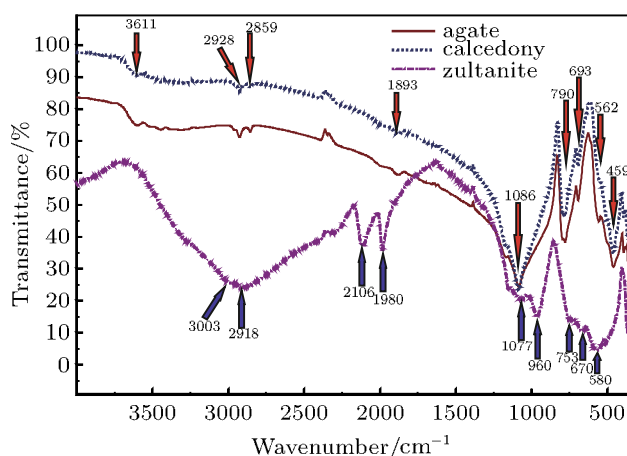


Fig. 2. (color online) FTIR spectra of chalcedony, agate, and zultanite.

Zultanite has several vibrational absorption peaks. The peak at 580 cm^{-1} may be attributed to the vibration places of the mineral host elements, the peaks at 670 , 753 , 960 , and 1077 cm^{-1} can be related to stretching vibrations associated with a Si–O bond originated from donbassite and quartz impurities in the zultanite (Anatolian Diaspore). The peaks at 1980 and 2106 cm^{-1} are the second harmonic of two peaks at 960 and 1077 cm^{-1} . At the same time Hatipoğlu *et al.* reported peaks at 950 and 2100 cm^{-1} . These peaks are very close to the given values in this work, and they are attributed to the vibration of an Al–O structure (AlO_4).^[22] In addition, there are two broad peaks at 2918 and 3003 cm^{-1} . These peaks can be related to the vibrations of OH groups in the water species.^[23,24]

3.3. Thermal analyses

The TGA technique was widely used to monitor the CO_2 losses caused by decomposition of carbonates and water (H_2O) release from hydroxides. The DTA technique is a

solubility measurement.^[22,25] Thermal decomposition characteristics of the ore samples were initially determined by thermogravimetric analysis (TGA), which is performed by recording the changes in sample mass with respect to temperature. Differential thermal analysis (DTA) enabled understanding of heating profile in detail. Endothermic and exothermic parts of the thermal decomposition of material in air/nitrogen atmosphere were analyzed by the measurement results. Thus, chalcedony, agate, and zultanite were heated from room temperature to $1400\text{ }^\circ\text{C}$ at a constant rate of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

To calculate the water contents in the form of H_2O and/or HO for all minerals, as defined in Brand *et al.*,^[26] the following formula was used:^[27]

$$\text{H}_2\text{O (wt\%)} = [\text{LOI (wt\%)} + 1.4829]/1.1771.$$

The average water contents in chalcedony, agate, and zultanite samples were found to be 1.29, 1.30, and 1.39 wt%, respectively.

From the TGA/DTA curve of chalcedony (see Fig. 3), it is evident that there are two different mass losses at about $823\text{ }^\circ\text{C}$ and $892\text{ }^\circ\text{C}$; the total mass loss is $\sim 3\%$. These mass losses may be due to dehydration of silanol (SiOH) group water.^[28] The mineral is endothermic at room temperature to $1400\text{ }^\circ\text{C}$. As can be further seen in Fig. 3, the buoyancy effect is observed during heating process at 52 – $850\text{ }^\circ\text{C}$ over the smooth line.

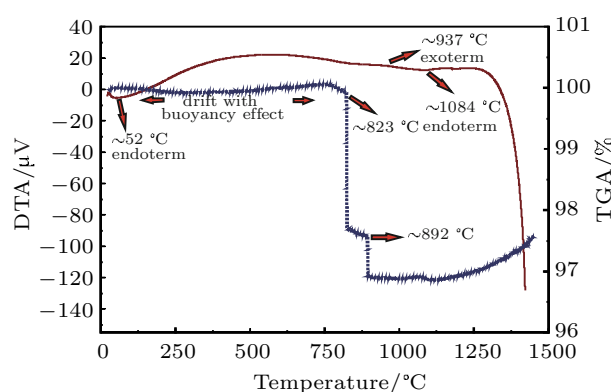


Fig. 3. (color online) TGA/DTA analyses of chalcedony.

Agate TGA/DTA results are depicted in Fig. 4. Agate shows a mass loss at $\sim 784\text{ }^\circ\text{C}$; the total mass loss is $\sim 37\%$. The mass loss occurring at about $784\text{ }^\circ\text{C}$ is due to the condensation of hydroxyl units and the formation of H_2O .^[26] The deviation observed in the dotted blue lines corresponds to the effect of buoyancy.

As seen in Fig. 5, zultanite shows a mass loss at $\sim 520\text{ }^\circ\text{C}$; the total mass loss is $\sim 14.8\%$ at $520\text{ }^\circ\text{C}$ to $625\text{ }^\circ\text{C}$. This mass loss results from dehydroxylation.^[22] Zultanite is exothermic from room temperature to $1400\text{ }^\circ\text{C}$. The broad exothermic behavior may be attributed to the transformation of (AlOOH)

minerals. The sharp endothermic peak occurring at about 600 °C is probably due to dehydroxylation of the hydroxyl water (AlOH) content in the crystals.^[22]

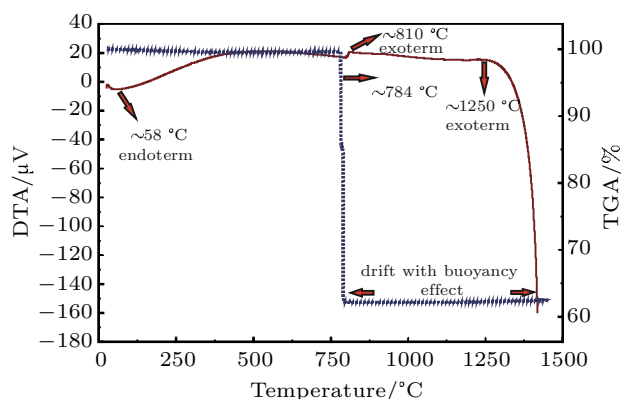


Fig. 4. (color online) TGA/DTA analyses of agate.

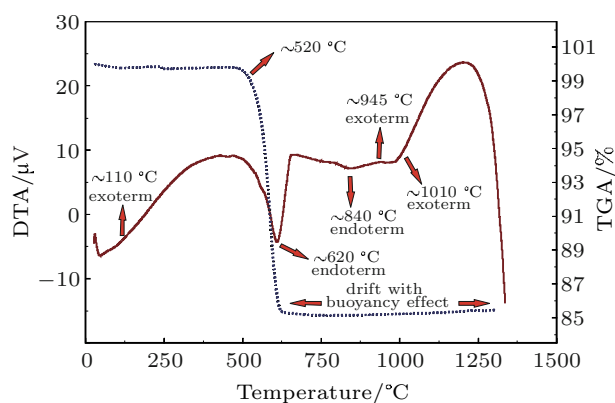


Fig. 5. (color online) TGA/DTA analyses of zultanite.

3.4. Dielectric properties

The dielectric characteristics of chalcedony, agate, and zultanite were studied using a VNA system (see Fig. 6), and the results are shown in Fig. 7. The evaluated values of ϵ' and ϵ'' at 10.5 GHz are listed in Table 3.

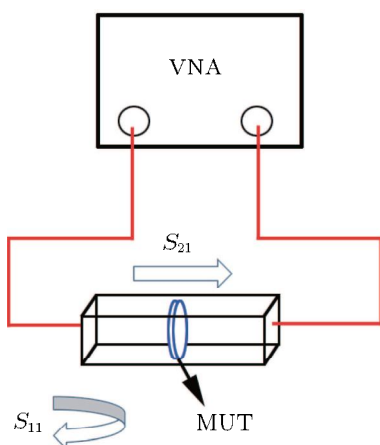


Fig. 6. (color online) Scheme of measurement of scattering parameters (S_{11} and S_{21}). (MUT: material under test).

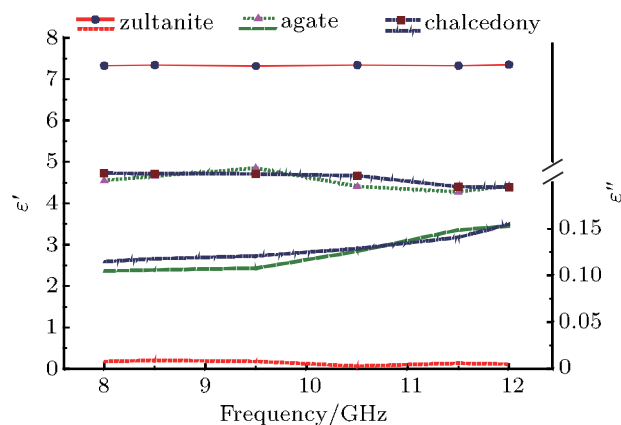


Fig. 7. (color online) Changes of ϵ' and ϵ'' of chalcedony, agate and zultanite at X-band.

Table 3. ϵ' , ϵ'' , and $\tan\delta$ values of chalcedony, agate, and zultanite at 10.5 GHz.

Mineral samples	Frequency/GHz	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta$
Chalcedony	10.5	4.67	0.129	0.027
Agate	10.5	4.41	0.126	0.028
Zultanite	10.5	7.34	0.003	0.0004

3.4.1. Dielectric properties of chalcedony and agate

Chalcedony and agate, according to their chemical analysis, have 89.3% and 91.2% SiO_2 ratio, respectively. Silica-based chalcedony and agate ϵ' values were measured and were found to be equal to 4.67 and 4.41, respectively, at 10.5 GHz microwave frequency. These results are comparable with the results reported by Fawwaz *et al.*^[29] and Xiangyun *et al.*^[30] who measured the ϵ' values at 0–18 GHz microwave frequency.

The ϵ' values of chalcedony and agate samples can be more likely explained in terms of very high percentage of SiO_2 , and less likely by a very low percentage of Fe_2O_3 , CaO , and MgO in the chemical composition.

The ϵ'' values of chalcedony and agate were found to be 0.129 and 0.126, respectively. These results are very similar to those reported in the work by Fawwaz *et al.* who studied silica-based volcanic rocks for which ϵ'' value amounted to 0.08 and 0.1, respectively.^[29]

3.4.2. Dielectric properties of zultanite

Zultanite shows a different chemical composition than chalcedony and agate samples. (Al_2O_3 :75.4%, Fe_2O_3 :1.39%, SiO_2 :1.28%, LOI:15%). After an extensive literature search, we found no studies related to zultanite dielectric properties at microwave frequencies. Zultanite ϵ' value at 10.5 GHz was found to be 7.34. This measurement is very similar to that of Takubo *et al.*^[31] who reported 7.7, 8.38, and 7.27 at 1 MHz. In addition, Shannon *et al.*^[32] reported $\epsilon' = 8.443$ at 1 MHz frequency for diasporite coming from Turkey. Zultanite observed

ϵ' value is more related to the Al_2O_3 percentage weight in its chemical composition and less related to the Fe_2O_3 and SiO_2 .

Zultanite ϵ'' value equal to 0.003 is very close to zero with $\tan\delta = 0.0004$. In the work by Shannon *et al.*, the dias-pore $\tan\delta$ values were found to 0.0007, 0.0008, and 0.0009 at 1 MHz. frequency.^[32]

3.5. Mössbauer spectroscopy of zultanite, agate, and chalcedony

In order to get a deeper insight into the physicochemical properties of zultanite, agate, and chalcedony samples, ^{57}Fe

Mössbauer spectroscopy was employed. It is an element selective and local method when the iron nucleus acts as a probe monitoring physical and chemical features of its surroundings through hyperfine interactions of electric and magnetic nature, i.e., interactions between nucleus of iron atom and its electronic shell and surrounding lattice (neighboring atoms, local electric and magnetic fields).^[33] Thus, if iron atoms are introduced into a non-iron containing material, then they convey crucial information on the local characteristics that are hardly derived by other techniques.

Table 4. Values of the Mössbauer hyperfine parameters, derived from the room-temperature Mössbauer spectra of zultanite, chalcedony, and agate sample, where δ is the isomer shift, ϵ_Q is the quadrupole shift, ΔE_Q is the quadrupole splitting, B_{hf} is the hyperfine magnetic field, and RA is the spectral area of individual spectral components.

Sample	Component	$(\delta \pm 0.01)/$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$(\epsilon_Q/\Delta E_Q \pm 0.01)/$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$(B_{\text{hf}} \pm 0.3)/$ T	$(\text{RA} \pm 1)/$ $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	Assignment
Zultanite	sextet	0.27	0.00	53.0	11	large iron islands
	doublet	0.27	0.69	–	18	small iron islands
	singlet	0.27	–	–	70	middle-sized iron islands
Agate	doublet	0.13	0.59	–	100	iron islands
Chalcedony	doublet	0.13	0.58	–	100	iron islands

The ^{57}Fe Mössbauer spectrum of zultanite sample, recorded at room temperature and without an external magnetic field is depicted in Fig. 8(a); the values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from spectrum fitting are listed in Table 4. The deconvolution of the Mössbauer spectrum gives three spectral components, i.e., a sextet, doublet, and singlet. For all the three spectral components, the values of the isomer shift fall in the range expected for Fe^{3+} ions in a high-spin state (i.e., $S = 5/2$) in an orthorhombic crystal environment.^[33] Their presence can be interpreted in terms of formation of iron-containing islands in the structure of zultanite (see Fig. 8(b)). In nature, it is frequently observed that zultanite (or dias-pore, AlOOH) contains iron as a result of the Fe^{3+} -for- Al^{3+} substitution, the degree of which affects, in particular, its optical and magnetic properties.^[34] These iron islands behave in a similar manner as ultrasmall magnetic particles showing a magnetic moment known as a superspin, μ .^[35] The superspin may lie along particular axes favored by particle magnetic anisotropy. If the uniaxial character of magnetic anisotropy is assumed, then two energetically stable orientations of the superspin exist, i.e., up and down orientations, separated by a magnetic anisotropy barrier the high of which depends on the particle size and strength of magnetic anisotropy (i.e., contributions of individual magnetic anisotropy terms such as magnetocrystalline anisotropy, shape anisotropy, surface anisotropy, etc.).^[35] If the temperature increases, for a definite particle size, then the thermal energy may exceed the anisotropy barrier energy and the par-

ticle superspin starts to thermally fluctuate between these two directions, spending a certain time in one orientation known as a relaxation time, τ . These spontaneous thermally activated reversals of particle superspin are described as superparamagnetic fluctuations and are, among others, related with the time window (characteristic measuring time) of a given experimental technique.^[35,36] If this theory is adopted, then we may assign a superspin, μ , to each iron-containing island in the zultanite structure. In each iron island, the magnetic moments of all iron atoms (ions) cooperate with each other giving a magnetically ordered structure characterized by the superspin (see Fig. 8(b)). The size of the iron island determines the height of anisotropy barrier separating energetically favorable orientations of the island superspin and hence the amount of thermal energy to overcome it. Thus, at room temperature, differently-sized iron islands show different relaxation times, τ . For the smallest iron islands, at 300 K, τ is significantly smaller than the characteristic measuring time, τ_m , of the Mössbauer technique ($\sim 10^{-8}$ s). The island superspin shows superparamagnetic fluctuations (see Fig. 8(b)) contributing to the doublet component. For iron islands with sizes corresponding to $\tau \approx \tau_m$ at 300 K (i.e., middle-sized iron islands, see Table 4), an onset of superparamagnetic relaxation (see Fig. 8(b)) is observed yielding a broad singlet component. For the largest iron islands, at 300 K, τ is significantly higher than τ_m ; the island superspin is blocked in one particular orientation favored by the island magnetic anisotropy (see Fig. 8(b)), thus giving a magnetically split spectral component. Thus, the appearance

of sextet, doublet and singlet components can be understood in terms of size distribution of iron islands in the zultanite crystal structure and a corresponding distribution in the relaxation time. Note a high value of the hyperfine magnetic field evolved in the largest iron islands, implying the presence of strong magnetic interactions of the exchange type between Fe^{3+} ions mediated by oxygen anions. In other words, the existence of differently-sized iron islands in the zultanite structure significantly modifies the band structure of zultanite equipping it with magnetic, dielectric, and optical features not observed in pure zultanite.^[34] The presence of mostly larger iron-containing islands may cause significant reduction in the ϵ'' value.

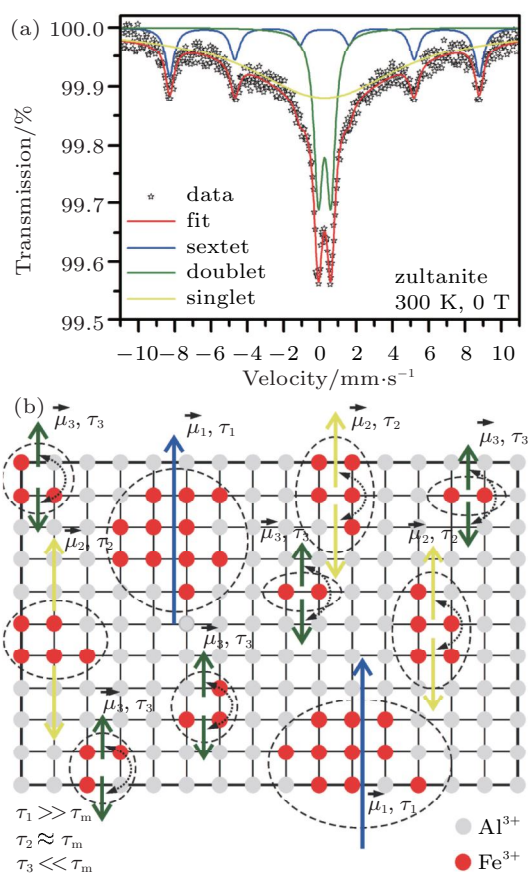


Fig. 8. (color online) (a) Room-temperature Mössbauer spectrum of the zultanite sample and (b) schematic representation of iron islands inside zultanite crystal structure (O and H atoms are omitted for the sake of clarity), where μ_i ($i = 1, 2, 3$) is the magnetic moment of iron island, τ_i ($i = 1, 2, 3$) is the relaxation time of a iron island magnetic moment, and τ_m is the characteristic time of the Mössbauer technique (the arrows indicate reversal of iron island magnetic moment between favored orientations).

The Mössbauer spectrum of the agate sample, recorded at room temperature and without an external magnetic field is depicted in Fig. 9. The values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from spectrum fitting are listed in Table 4. The room-temperature Mössbauer spectrum shows only one doublet component indicating the presence of iron-containing islands in the structure of agate (see inset in Fig. 9). Following

the value of the isomer shift, they are most probably of iron (III) oxide nature.^[33,34] They are very small and their relaxation time is much smaller than τ_m of the Mössbauer technique, thus behaving in a superparamagnetic manner. The symmetric profile of the doublet implies random distribution and spatial orientation of iron-containing islands within the crystal structure of agate (see inset in Fig. 9).^[33] The relatively small size of iron-containing islands does not significantly alter the ϵ'' value as in the case of zultanite for which much larger sized islands were observed.

The Mössbauer spectrum of the chalcedony sample, recorded at room temperature and without an external magnetic field is depicted in Fig. 10; the values of the Mössbauer hyperfine parameters derived from spectrum fitting are listed in Table 4. Similarly to the agate sample, the room-temperature Mössbauer spectrum of the chalcedony sample displays only quadrupole split component with the values of Mössbauer hyperfine parameters resembling those expected for iron(III) oxide.^[33,34] The reduced value of the isomer shift most probably reflects the sensitivity of the island towards

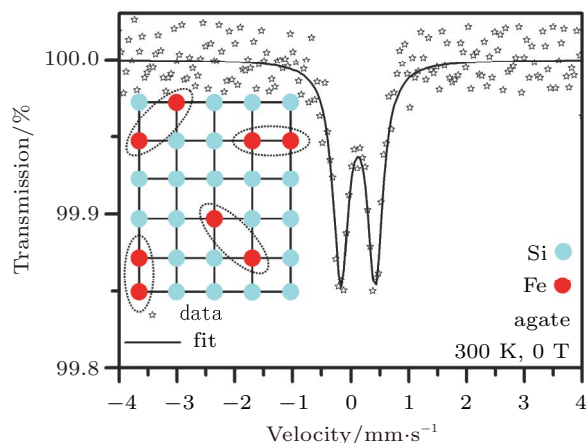


Fig. 9. (color online) Room-temperature Mössbauer spectrum of the agate sample. The inset shows schematic representation of iron islands in the crystal structure of agate (O atoms are omitted for the sake of clarity).

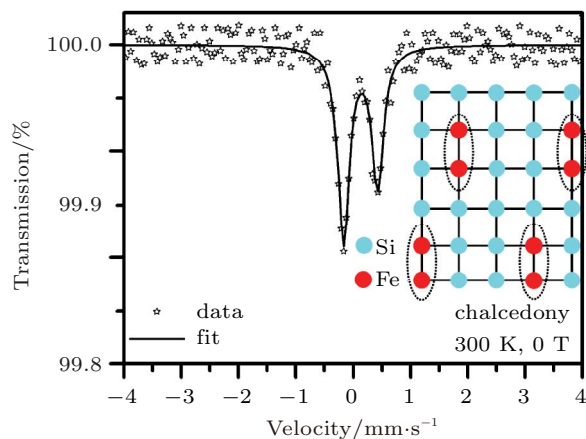


Fig. 10. (color online) Room-temperature Mössbauer spectrum of the chalcedony sample. The inset shows schematic representation of iron islands in the crystal structure of chalcedony (O atoms are omitted for the sake of clarity).

its surrounding due to its small size (i.e., the island significantly feels its local environment through hyperfine interactions). Analogously to the agate sample, the iron-containing islands show superparamagnetic behavior because the related relaxation times are smaller than τ_m . However, contrary to the agate sample, the doublet profile is asymmetric implying an internal texture in the crystal lattice. This most probably arises from ordered and regular distribution of iron-containing islands (see inset in Fig. 10) resulting in the preferential orientation of the island quadrupole moment with respect to the electric field gradient tensor at the island place.^[33] As already stated in the case of the agate sample, the relatively small size of iron-containing islands found in the chalcedony crystal structure does not significantly affect the ϵ'' value, as observed in the zultanite sample featuring much bigger islands.

4. Conclusions

The values of ϵ' and ϵ'' at X-band of microwave frequency range were obtained for chalcedony, agate, and zultanite from Turkey for the first time. SiO_2 is predominant with respect to ϵ' of chalcedony and agate while Al_2O_3 is predominant according to ϵ' of zultanite. Chalcedony and agate have similar dielectric (ϵ' and ϵ'') and FTIR properties. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy results confirm existence of iron-containing islands in the crystal structure of zultanite, agate, and chalcedony equipping them with magnetic features such as superparamagnetism. It turns out that the presence of iron-containing inclusions with different size affects not only the magnetic behavior of the studied samples but also the dielectric properties, having, in particular, an influence on mineral ϵ'' values. There is no correlation between the dielectric properties and LOI values.

References

- [1] Sengwa R J and Soni A 2008 *Indian J. Radio & Space Phys.* **37** 57
- [2] Robert A 1998 *J. Appl. Geophys.* **40** 89
- [3] McMechan G A, Loucks R G, Zeng X and Mescher P 1998 *J. Appl. Geophys.* **39** 1
- [4] West L J, Handley K, Huang Y and Pokar M 2003 *Water Resour. Res.* **39** 1026
- [5] Sengwa R J and Soni A 2005 *Indian J. Pure Appl. Phys.* **43** 777
- [6] Chen L F, Ong C K, Neo C P, Varadan V V and Varadan V K 2004 *Microwave Electronics Measurement and Materials Characterisation* (New York: John Wiley & Sons)
- [7] Schön J H 2011 *Physical Properties of Rocks* (Netherland: Elsevier)
- [8] *Gem News of GIA: Diaspore from Turkey 1995 Gems. Gemol.* **31** 59
- [9] Poulin D 1981 *Network 1981 Measurements Division* (California-USA: Hewlett Packard)
- [10] Pechoušek J, Jančík D, Frydrych J, Navařík J and Novák P 2012 *AIP Conf. Proc.* **1489** 186
- [11] Pechoušek J, Prochazka R, JanciD K, Mashlan M and Frydrych J 2010 *J. Phys.* **217** 012006
- [12] Dean J A 1999 *Lange's Handbook of Chemistry* (New York: Mc-Graw-Hill) (15th edn.) p. 743
- [13] Yamagishi H, Nakashima S and Ito Y 1997 *Phys. Chem. Minerals* **24** 66
- [14] Taylor D G, Nenadic C M and Crable J V 1970 *American Indus. Hygiene Assoc. J.* **31** 100
- [15] Bhaskar J S and Parthasarathy G 2010 *J. Mod. Phys.* **1** 206
- [16] Trittschack R, Grobety B and Müller M K 2012 *American Mineralogist* **97** 1965
- [17] Schmidt P and Fröhlich F 2011 *Spectr. Acta Part A* **78** 1476
- [18] Grill A and Patel V 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 3314
- [19] Gaudenzi S, Pozzi D, Toroa P, Silvestri I, Morrone S and Castellano A C 2004 *Spectroscopy* **18** 415
- [20] Gabrienko A A, Danilova I, Arzumanov S, Toktarev A V, Freude D and Stepanov A 2010 *Microp. and Mesop. Mater.* **131** 210
- [21] Atak S, Celik M S and Onal G 1998 *Innovations in Mineral and Coal Processing* (USA: AA Balkema)
- [22] Hatipoğlu M, Helvacı C, Chamberlain S C and Babalik H 2010 *J. Afric. Earth S.* **57** 525
- [23] Moxon T and Rios S 2004 *Eur. J. Mineralogy* **16** 269
- [24] Moxon T, Ree S J B and Zhang M 2007 *Mineralogy Magazine* **71** 461
- [25] Wang X and Xie Y 1990 *Miner. Proces. Extr. Metal. R.* **7** 49
- [26] Brand A A, Groat L A, Linnen R L, Garland M I, Breaks F W and Giuliani G 2009 *Canadian Mineralogist* **47** 315
- [27] Paralı L, Guinea J G, Kibar R, Cetin A and Can N 2011 *J. Lumin.* **131** 2317
- [28] Hatipoğlu M, Tuncer Y, Kibar R, Çetin A, Karalı T and Can N 2010 *Physica B* **405** 4627
- [29] Fawwaz T U, Bengal T, Dobson M C, East J, Garvin J and Evans D 1990 *IEEE Trans. Geo. Remote Sens.* **28** 325
- [30] Wang X and Guo H 1999 *Chin. Sci. Bull.* **44** 2286
- [31] Takubo J, Ukai Y and Kakitani S 1953 *Miner. J.* **1** 3
- [32] Shannon R D, Subramanian M A, Marino A N, Gier T E and Rossman G R 1992 *American Mineralogist* **77** 101
- [33] Greenwood N N and Gibb T C 1971 *Mössbauer Spectroscopy* (London: Chapman & Hall)
- [34] Cornell R M and Schwertmann U 2003 *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses* (Weinheim: Wiley-VCH)
- [35] Dormann J L, Fiorani D, Tronc E, Prigogine I and Rice S A 1997 *Magnetic Relaxation in Fine-Particle Systems* (New York: John Wiley)
- [36] Dormann J L, Fiorani D, Cherkaoui R, Tronc E, Lucari F, D'Orazio F, Spinu L, Nogues M, Kachkachi H and Jolivet J P 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **203** 23

Iron(II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact

Zdenka Markova,[†] Petr Novak,[†] Josef Kaslik,[†] Pavla Plachtova,^{‡,§} Marketa Brazdova,^{‡,§} Daniel Jancula,[‡] Karolina Machalova Siskova,[†] Libor Machala,[†] Blahos Marsalek,^{‡,§} Radek Zboril,^{*,†} and Rajender Varma^{*,||}

[†]Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Departments of Physical Chemistry and Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University in Olomouc, Slechtitelu 11, 78371 Olomouc, Czech Republic

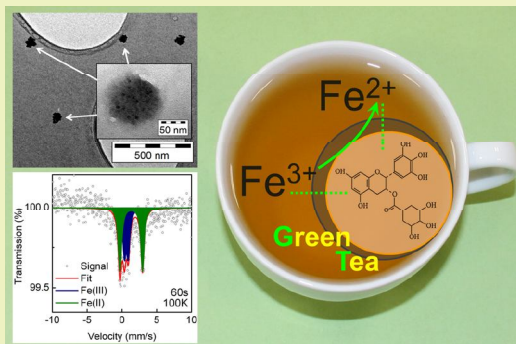
[‡]Institute of Botany, Academy of Sciences of the Czech Republic, Lidicka 25/27, 60200 Brno, Czech Republic

[§]Research Centre for Toxic Compounds in the Environment (RECETOX), Faculty of Science, Masaryk University, Kamenice 753/5, Building A29, 62500 Brno, Czech Republic

^{||}Sustainable Technology Division, National Risk Management Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency, 26 West Martin Luther King Drive, MS 443, Cincinnati, Ohio 45268, United States

ABSTRACT: There are several green methods available to synthesize iron-based nanoparticles using different bio-based reducing agents. Although their useful properties in degradation of organic dyes, chlorinated organics, or arsenic have been described earlier, their characterization has been ambiguous, and further research is needed in this area. Synthesis and characterization details on iron-based nanoparticles produced by green tea extract are described in detail; characterization was carried out by transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD), and UV–vis spectrometry followed by ecotoxicological assay. XRD and TEM analyses revealed that iron forms amorphous nanosized particles with size depending on reaction time. Moreover, low-temperature Mössbauer spectroscopy confirmed progressive reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ during the reaction. Finally, the iron(II,III) nanoparticles prepared by green tea extract (GT–Fe nanoparticles) were found to have negative ecotoxicological impacts on important aquatic organisms such as cyanobacterium (*Synechococcus nidulans*), alga (*Pseudokirchneriella subcapitata*), and even invertebrate organisms (*Daphnia magna*). The EC₅₀ values are 6.1 ± 0.5 (72 h), 7.4 ± 1.6 (72 h), and 21.9 ± 4.3 (24 h) mg of Fe per L, respectively.

KEYWORDS: Green synthesis, Green tea polyphenols, Iron-complexed nanoparticles, Ecotoxicity, Mössbauer spectroscopy



INTRODUCTION

The environmentally friendly greener processes in chemistry and chemical technology are becoming increasingly popular as a result of worldwide problems associated with environmental contamination.¹ The techniques for obtaining nanomaterials using naturally occurring reagents such as plant extracts, vitamins, polymers, or microorganisms as reducing and stabilizing agents are garnering attention in nanotechnology. These syntheses have led to the fabrication of several inorganic nanoparticulate systems, including silver,^{2,3} gold,⁴ copper,⁵ and palladium,³ among others.¹

Among the nanoparticles mentioned above, iron-based materials (i.e., zero-valent iron nanoparticles, iron oxides, and hydroxides nanoparticles) are of significant interest because of their efficiency in the remediation of pollutants from soils and disinfection of water. Among these materials, zero-valent iron nanoparticles (nZVI) have found widespread use because of their cost-effective and relatively environmentally friendly nature.^{6–10} Recent studies have shown that nZVI particles

enable reduction, sorption, and/or both processes simultaneously when applied against a broad range of common environmental contaminants.^{8,9} Several methods have been used for the production of these nanoparticles including the decomposition of iron pentacarbonyl (Fe(CO)₅) in organic solvents,¹¹ reduction of Fe²⁺ or Fe³⁺ to nZVI with sodium borohydride¹² or ethylene glycol,¹³ or the process of breaking large bulk materials into smaller nanoparticles such as with the ball milling method.¹⁴ However, these methods present several limitations and formidable problems, such as the use of hazardous reducing agents or precursors and agglomeration of nanoparticles that leads to formation of larger aggregates due to van der Waals and magnetic forces. Bio-based methods might

Special Issue: Sustainable Nanotechnology 2013

Received: February 27, 2014

Revised: April 8, 2014

Published: April 21, 2014

be more appropriate options for designing nanomaterials with diminution of environmental impacts. Consequently, “greener” synthetic methods using mainly tea, fruit, or plant extracts containing antioxidants based on polyphenols have been utilized for generating Fe-containing nanoparticles and their environmental remediation applications.^{15–23} Moreover, the use of plants for the synthesis of nanoparticles could be advantageous over the conventional chemical methodologies because plants are biorenewable resources and can possibly provide sustainable solutions for large-scale deployment. The tea polyphenols are often the prime choice for reducing and stabilizing agents because polyphenols are biodegradable, nontoxic, and water-soluble at room temperature. Moreover, tea extract contains molecules bearing alcoholic functional groups that can be exploited for stabilization of the prepared material; tea polyphenols can also form complexes with iron ions and thereafter reduce them to metal nanoparticles.¹⁸ In this context, oxidation/reduction processes in the reaction depend on the reduction potentials (E^0) of reagents. While the reduction potential values for tea or fruit polyphenols range between 0.3 and 0.8 V,^{18,20} the reduction potential of Fe metal is strongly negative (−0.44 V). Therefore, the tea and fruit polyphenols themselves are unsuitable for the reduction of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions to zero-valent iron and only polyphenol-assisted reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} is possible (reduction potential of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ is 0.771 V) as well as polyphenol-assisted reduction of silver ($E^0 [\text{Ag}^+/\text{Ag}] = 0.799 \text{ V}$), gold ($E^0 [\text{Au}^{3+}/\text{Au}] = 1.498 \text{ V}$), or palladium ($E^0 [\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}] = 0.987 \text{ V}$) ions to their respective metal nanoparticles.

Although several studies have been conducted on the use of bio-based materials for synthesis of nZVI, further research is needed in this area in view of the ambiguous conclusions. The previously prepared Fe-based nanoparticles using green chemistry were identified as amorphous nZVI using transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD).^{15,16,18,19,21} On the contrary, the recent studies reveal that iron is not reduced to nZVI by polyphenols but probably forms an iron(III)–polyphenol complex (determined by energy dispersive spectrophotometry).²² Nevertheless, these methods are unable to determine the phase composition of the amorphous iron-containing material. Therefore, in this paper, we have synthesized green tea–iron nanoparticles (GT–Fe) and characterized them by several analytical methods including TEM, XRD, UV–vis spectroscopy, and Mössbauer spectroscopy. Mössbauer spectroscopy, in particular, presents one of the most powerful tools in identification of both crystalline and amorphous iron-containing phases.^{24–27} Control experiments have been conducted using the standard borohydride reduction method leading to a synthesis of nZVI, and the results were compared with the greener approach. In view of earlier successful remediation studies with these GT–Fe nanomaterials in degradation of organic dyes,^{15,16,22} chlorinated organics,¹⁷ arsenic(III),²³ or in the catalytic chemoselective dehydrogenation reactions,²⁹ the correct identification of their composition and their ecotoxicological studies have been carried out and discussed because their use in wastewater remediation places them in direct contact with the environment.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials and Chemicals. Iron(III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), iron(III) nitrate nonahydrate ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), and sodium borohydride (NaBH_4) were purchased from Sigma-Aldrich. Tea

extract was prepared from green tea leaves purchased from a local market. All chemicals were used without further purification.

Biosynthesis of Fe-Based Nanoparticles. The synthesis of iron-based nanoparticles using green tea extract (GT–Fe) was performed according to the protocol described by Nadagouda et al.,¹⁸ with a minor modification that consists of maintaining the reaction under nitrogen atmosphere. Briefly, tea extract was prepared by adding 2.0 g of tea powder to 100 mL hot water (just after boiling). The extract was allowed to cool to room temperature under magnetic stirring and was vacuum filtered. Separately, the solution of 0.1 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ was prepared, and both solutions were bubbled with nitrogen gas for 1 h. Subsequently, green tea-synthesized Fe-based nanoparticles were prepared by injecting 0.5 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ into green tea extract in a 1:5 volume ratio under nitrogen atmosphere. The reaction was continued for 24 h, and the product was stored at 4 °C. A control authentic sample of nZVI was prepared via a standard NaBH_4 reduction method.¹²

Material Characterization. Morphological and size characteristics were analyzed using transmission electron microscopy (TEM). TEM images were obtained using an electron microscope JEOL JEM-2010 operating at 160 kV with a point-to-point resolution of 1.9 Å. For all measurements, a drop of a very dilute dispersion was placed on the copper grid with holey carbon film and subsequently allowed to dry under vacuum at room temperature (RT).

X-ray powder diffraction (XRD) patterns of Fe-based samples were recorded on PANalytical X'Pert PRO diffractometer in Bragg–Brentano geometry, equipped with an iron-filtered CoK_α radiation source ($\lambda = 0.179 \text{ nm}$) at 40 kV/30 mA, X'Celerator detector, programmable divergence, and diffracted beam anti-scatter slits. Generally, 200 μL of suspension was dropped on a zero-background single-crystal Si slide, allowed to dry under vacuum at RT, and scanned in continuous mode (resolution of $0.017^\circ 2\theta$, scan speed of $0.008^\circ 2\theta$ per second, 2θ range from 20° to 105°) under ambient conditions. The commercially available standards SRM640 (Si) and SRM660 (LaB6) from NIST were used for the evaluation of line positions and instrumental line broadening, respectively. The acquired patterns were processed using X'Pert HighScore Plus software (PANalytical, The Netherlands), in combination with PDF-4+ and ICSD databases (ICSD collection code for α -Fe is 631729).

Absorbance was measured at wavelengths ranging between 200 and 900 nm at RT using a Lightwave II (WPA) UV–vis spectrophotometer. For all measurements, the samples were appropriately diluted with ddH_2O .

A transmission Mössbauer spectrometer MS96²⁸ with a $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ source of γ -rays was used for the zero-field Mössbauer experiment at 100 K. The obtained spectra were fitted by the Lorentzian line shapes using program MossWinn³⁰ based on the least-squares method. The isomer shift values were referred to α -Fe foil sample at room temperature. For all measurements, the reaction was stopped at 1 min, 60 min, and 24 h by an anaerobic injection of 200 μL of the sample into pre-frozen (liquid nitrogen) Mössbauer cuvettes. The samples were then immediately stored at -80°C to protect against possible oxidation.

The iron content was determined due to the reaction of ferrozine (monosodium salt hydrate of 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine-*p,p'*-disulfonic acid)²⁴ and the divalent Fe form, where a stable magenta complex is formed. In order to determine the iron concentration in the samples, bMNPs were separated by centrifugation, resuspended in 65% (w/w) HNO_3 , and incubated at 98°C for 1 h to dissolve the MNPs. The iron content in the solution was determined with a protocol of the ferrozine assay described by Viollier.³¹

Ecotoxicological Bioassay. For all bioassays, aqueous dispersion of GT–Fe nanoparticles was added to the cultivation media to achieve various final concentrations (see below) expressed as mg/L of Fe.

Pseudokirchneriella subcapitata and *Synechococcus nidulans*. The growth assays with the green alga *P. subcapitata* and cyanobacterium *S. nidulans* were performed in 96-well microplates with a sample volume of 250 μL per well with three replicates for each sample. The initial concentration was 50,000 cells per milliliter and

200,000 cells per milliliter for alga and cyanobacterium, respectively. For the tests, ZBB growth medium, i.e., a 1:1 mixture of medium Z (Zehnder)³² and Bold's Basal medium (BB)^{33,34} was used. Algae were exposed to the material for 72 h at 24(±1) °C under continuous illumination (90 μmol/m² s) by cool white fluorescent lamps (Philips). The growth was evaluated after 72 h by *in vivo* fluorescence measurements with a microplate fluorescence reader GENios (Tecan). Inhibition of growth in different concentrations of chemicals was used as the end point while determining the EC₅₀.

Daphnia magna. *D. magna* bioassays were performed according to the international standard method (ISO 6341, 1996).³⁵ Organisms were obtained from RECETOX (Masaryk University, Brno, Czech Republic). Juveniles of *D. magna* (20 individuals per variant, not older than 24 h) were transferred into separate polystyrene plates using the standard exposure solution ISO 6341. The temperature was kept at 20(±2) °C during the exposure. Daphnids were inspected after 24 and 48 h of exposure. The toxicity of material was expressed in terms of the effective concentration (EC₅₀) required to cause the immobilization of 50% of all individuals after 24 and 48 h of interaction.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization. On adding ferric chloride solution to the aqueous extract of green tea leaves under nitrogen atmosphere, the mixture instantaneously turned from a yellow–orange to dark brown–black color (Figure 1) indicating the formation of

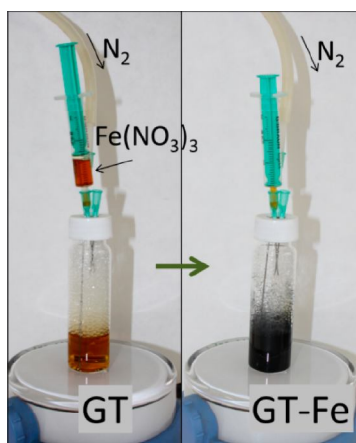


Figure 1. Photographic images of color development during formation of the GT–Fe complex before mixing GT and Fe salt (left) and after mixing (right) in the synthesis GT–Fe nanoparticles.

green tea–iron complex (GT–Fe), as described recently.²² The reaction was carried out for 24 h, and 1 mL of the sample was taken out (using anaerobic sampling by injection) at 1 min, 60 min, and 24 h for further analysis. As a control, nZVI particles were prepared by the standard borohydride reduction method, and the sample was labeled as BH–Fe.

UV–vis spectra of GT–Fe nanoparticles, green tea (GT), BH–Fe, and Fe(NO₃)₃·9H₂O are shown in Figure 2. The spectra for all samples in the visible range have continuous absorption. On the other hand, two significant absorption peaks in the UV range were observed in the spectra of GT and GT–Fe, and Fe(NO₃)₃·9H₂O, while these peaks were not present in the spectrum of BH–Fe (no surface plasmon resonance absorption was observed in whole spectrum). The absorption peak at 210–220 nm is identical for all samples (except BH–Fe). The second peak of the spectra ranging between 250 and 400 nm is more interesting because its absorption maximum shifts from 267 to 295 nm when spectra of samples are

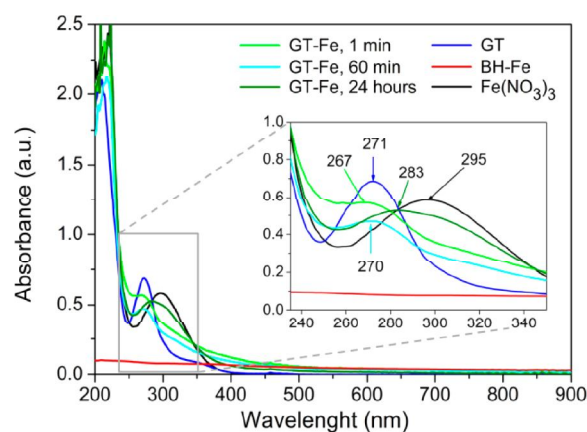


Figure 2. UV–vis spectra of GT–Fe nanoparticles taken at 1 min, 60 min, and 24 h of reaction time: green tea (GT), BH–Fe, and Fe(NO₃)₃·9H₂O, respectively.

compared. The precursors, green tea and iron(III) nitrate, have absorption peaks at 271 and 295 nm, respectively. There is a formation of complex between iron ions and polyphenols (green tea extract) just after mixing the compounds that leads to the absence of the peak at 295 nm and the peak belonging to GT shifts from 271 to 267 nm in the spectrum of GT–Fe at 1 min of the reaction. This complex changes as the reaction time progressed because the peak maximum shifts to the higher wavelengths, i.e., to 270 and 283 nm at 60 min and 24 h, respectively. This aging of the GT–Fe complex will be discussed later with the respective Mössbauer spectroscopy results.

Morphology and size of GT–Fe nanoparticles were analyzed by transmission electron microscopy (Figure 3). The recorded TEM micrographs of the GT–Fe samples taken at different time points indicate morphology development of nanomaterial structures in specified moments of the reaction. Whereas GT–Fe forms 70 nm-sized separated spherical nanoaggregates after 1 min of the reaction (Figure 3a), after 1 h, it forms larger irregular nanoparticulate structures (Figure 3b), which after 24 h turned into an extended network (Figure 3c). These morphological differences could be attributed to reaction time and/or the concentration of polyphenols in the reaction because similar structures were described previously by Wang et al.²²

XRD patterns of GT–Fe and BH–Fe nanoparticles are shown in Figure 4. The BH–Fe nanoparticles are identified as crystalline zero-valent iron nanoparticles in agreement with reported values (JCPDS card no. 04-002-685), and their mean X-ray diffraction coherence lengths (MLC) calculated from Rietveld refinement is equal to 13 nm. On the other hand, the patterns of the three GT–Fe samples lack distinct diffraction lines, suggesting that the GT–Fe NPs are amorphous in nature.^{15,18,19,22,36} In this context, amorphous XRD patterns have been interpreted differently by the authors. Wang et al.²¹ identified two very wide peaks at positions 20–25° and 40–45° 2θ Cu Kα. Their broad shapes, described as shoulders, were attributed to organic matter and α-Fe, respectively. Nevertheless, only the amorphous nature of the material can be concluded by XRD due to the lack of other diffraction lines that would enable identification of nZVI or other crystalline phases. On the other hand, Hoag et al.³⁶ prepared and identified crystalline iron nanoparticles (JCPDS card no. 00-050-1275).

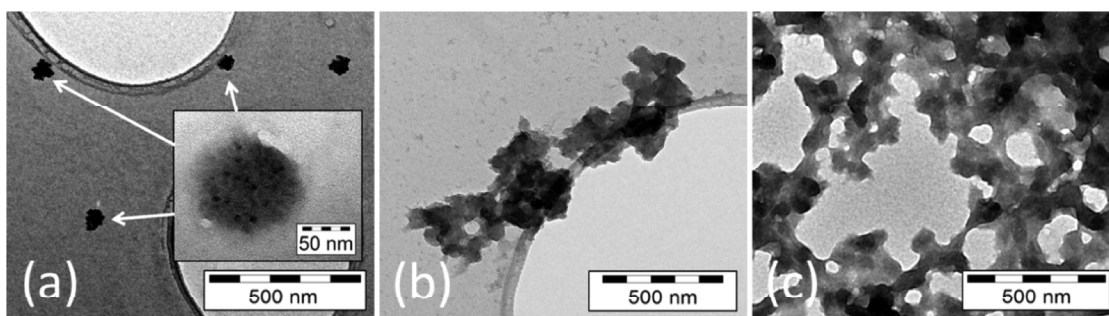


Figure 3. Morphologies of GT–Fe determined by TEM: (a) GT–Fe nanoparticles taken at (a) 1 min, (b) 60 min, and (c) 24 h of reaction time.

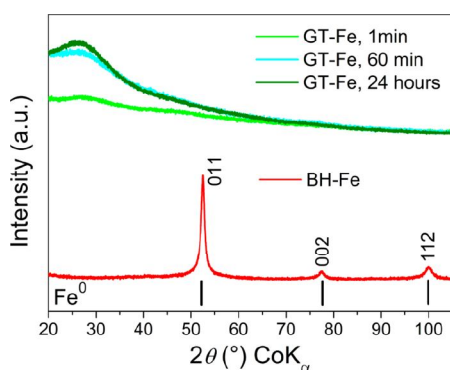


Figure 4. XRD patterns of GT–Fe taken at 1 min, 60 min, and 24 h of reaction time and BH–Fe.

Although the identified JCPDS card belongs to hexagonal zero-valent iron, this structure of iron is very improbable under

ambient conditions, and its stability at room temperature was predicted only at pressures higher than 13 GPa.³⁷

Low-temperature (100 K) Mössbauer spectroscopy is now used to determine the oxidation state of iron during its reaction with GT extracts. Mössbauer spectra of GT–Fe samples (Figure 5a–c) consist of two doublets with hyperfine parameters typical for high-spin Fe^{2+} ($\delta = 1.34$ mm/s, $\Delta E_Q = 3.25$ mm/s) and high-spin Fe^{3+} ($\delta = 0.63$ mm/s, $\Delta E_Q = 0.56$ mm/s). The presence of the both Fe^{2+} and Fe^{3+} in GT–Fe nanoparticles is in a good agreement with the above predicted reduction of Fe^{3+} to Fe^{2+} ($E^0 [\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}] = 0.987$ V) by GT polyphenols ($E^0 [\text{polyphenols}] \sim 0.3\text{--}0.8$ V). Moreover, the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ratio was found to depend on reaction time (quantitative data are shown in Table 1). The percentage distribution of Fe^{3+} and Fe^{2+} ions in GT–Fe is calculated to be 41% and 59%, respectively, after 1 min of reaction (Figure 5a). Ongoing reduction of Fe^{3+} by GT resulted in composition of 33% Fe^{3+} and 67% Fe^{2+} at 60 min of reaction (Figure 5b), and finally 27% Fe^{3+} and 73% Fe^{2+} at 24 h of reaction (Figure 5c). Furthermore, it should be noted that no zero-valent iron

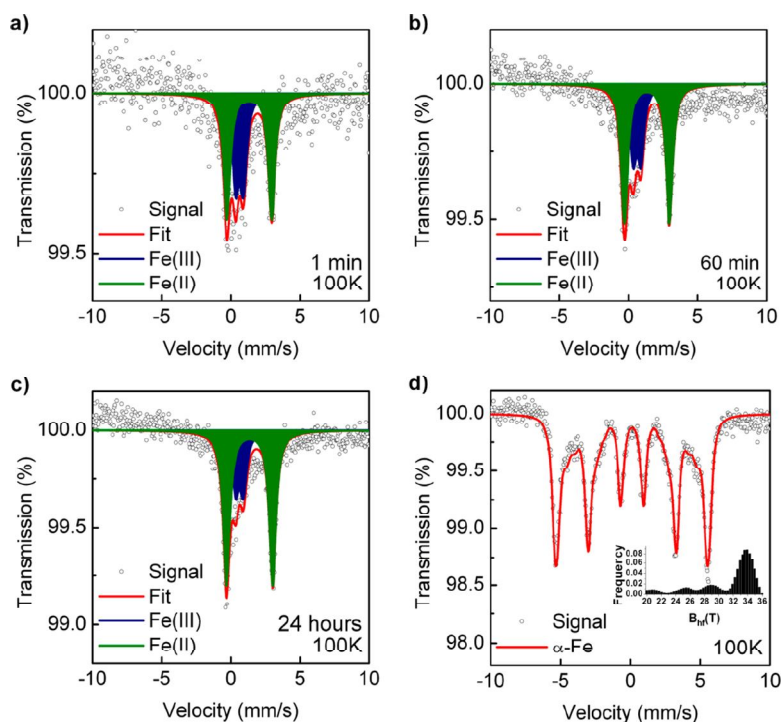


Figure 5. Low-temperature Mössbauer spectra of GT–Fe taken at (a) 1 min, (b) 60 min, and (c) 24 h of reaction time and (d) BH–Fe.

Table 1. Mössbauer Hyperfine Parameters Derived from Low-Temperature (100 K) Mössbauer Spectra^a

sample	component	$\delta \pm 0.01$ (mm/s)	$\Delta E_Q \pm 0.01$ (mm/s)	$B_{\text{hf}} \pm 0.3$ (T)	$\Gamma \pm 0.01$ (mm/s)	RA ± 1 (%)	assignment
1 min	doublet	1.34	3.25	—	0.58	59	Fe(III)
	doublet	0.63	0.56	—	0.58	41	Fe(II)
60 min	doublet	1.34	3.25	—	0.58	33	Fe(III)
	doublet	0.63	0.56	—	0.58	67	Fe(II)
24 h	doublet	1.34	3.25	—	0.58	27	Fe(III)
	doublet	0.63	0.56	—	0.58	73	Fe(II)
α -Fe	sextet	0.11	-0.01	32	0.38	100	α -Fe

^a δ is isomer shift, ΔE_Q is quadrupole splitting, B_{hf} is hyperfine magnetic field, Γ is spectral line width (determined as full width at half-maximum), and RA is the relative subspectrum area expressing atomic % of Fe (Lamb-Mössbauer f-factor is considered to be the same for all identified phases).

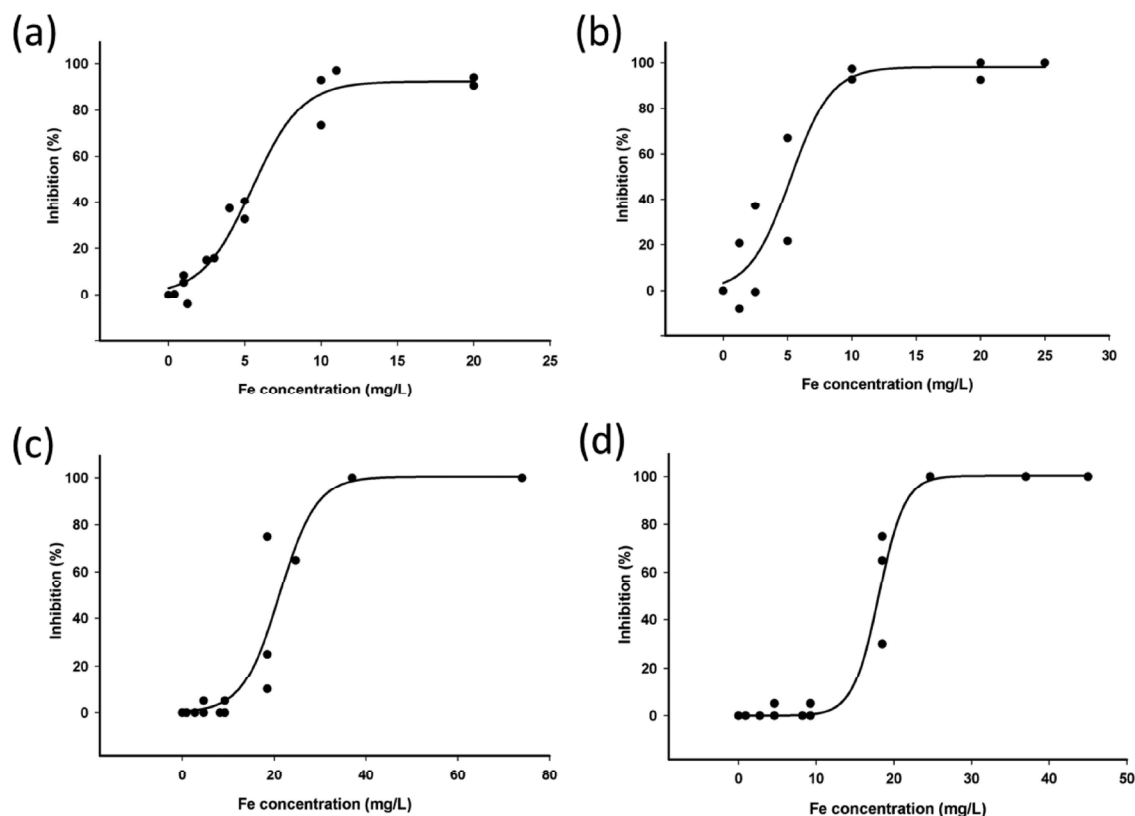


Figure 6. Ecotoxicological bioassays indicate a high activity of GT-Fe nanoparticles against (a) *S. nidulans* (after 72 h), (b) *P. subcapitata* (after 72 h), and *D. magna* after (c) 24 h and (d) 48 h.

existence has been proven after comparison of the Mössbauer spectra of GT-Fe nanoparticles with the spectrum of BH-Fe where a pure zero-valent iron is identified through the sextet component (Figure 5d).

Ecotoxicological Bioassay. As we have now uncovered the true nature of GT-Fe nanoparticles, which is different from nZVI, and because of their earlier successful remediation application that used GT-Fe nanomaterials in degradation of organic dyes,^{15,16,22} chlorinated organics,¹⁷ or arsenic(III),²³ and or in catalytic dehydrogenation reactions,²⁹ we sought to determine their impact on several organisms that can have positive or negative ecotoxicological properties. The results of a toxicological assay (Figure 6) show the negative impact of GT-Fe nanoparticles on cyanobacterium (*S. nidulans*), green alga (*P. subcapitata*), and even an aquatic invertebrate (*D. magna*). To refine, the effective GT-Fe concentrations required to inhibit 50% of organisms (EC_{50}) determined for *S. nidulans* and *P. subcapitata* were found to be 6.1 ± 0.5 and 7.4 ± 1.6 mg/L,

respectively. In addition, EC_{50} values of GT-Fe toward *D. magna* after 24 and 48 h were determined to be 21.9 ± 4.3 and 16.6 ± 4.7 mg/L, respectively.

These results can be compared with the nZVI acute toxicity results by Maršálek et al.;³⁸ the EC_{50} value for cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* was reported to be 50 mg/L in natural conditions, which is almost 10 times lower in toxicity than the one determined for cyanobacteria when GT-Fe nanoparticles were tested (EC_{50} (*S. nidulans*) = 6.1 mg/L). Moreover, a very high toxicity of GT-Fe against other organisms (alga and invertebrate) was revealed, whereas EC_{50} values of nZVI for analogous organisms were greater than 1000 mg/L. Comparing those studies, GT-Fe can be presented as slightly-moderately toxic, while nZVI is practically “non-toxic” for the above-mentioned aquatic organisms. The significant toxicity of GT-Fe nanoparticles can be caused by the high content of Fe^{2+} ions that are probably released from GT polyphenols and may act as electron donors under aerobic conditions. Thus, Fe^{2+} can

readily catalyze the generation of noxious radicals that resulted in oxidative stress, generation of reactive oxygen intermediates, disruption of the membrane integrity, or inhibited intracellular redox processes.^{39,40} Moreover, aggregation of GT–Fe in fresh water is expected to be slower than aggregation of nZVI in the same conditions. Thus, long-term bioavailability (and thus ecotoxicity) of GT–Fe is expected to be higher when compared to the nanoparticles of zero-valent iron.

CONCLUSIONS

The detailed characterization and determination of ecotoxicological impact of green tea–iron nanoparticles has been accomplished. The reaction between polyphenols (green tea) and Fe³⁺ ions resulted in both the formation of an Fe–polyphenol nanosized complex and reduction (reaction time dependent) of Fe³⁺ to Fe²⁺, respectively. The GT–Fe nanoparticles have been assessed with ecotoxicological assays that proved their highly negative effects on three representative aquatic organisms, including cyanobacterium (*S. nidulans*), alga (*P. subcapitata*), and even invertebrate (*D. magna*). The toxicity of tested GT–Fe nanoparticles can be attributed to Fe²⁺ ions released from GT polyphenols that may act as electron donors under aerobic conditions and readily catalyze the generation of toxic noxious radicals; they should be considered in the use of these materials in remediation processes where aquatic organisms are present.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*Tel.: +420585634947. Fax: +420585634761. E-mail: radek.zboril@upol.cz (R.Z.).

*Tel.: +1 (513) 487-2701. Fax: +1(513) 569-7677. E-mail: Varma.Rajender@epa.gov (R.V.).

Author Contributions

All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support by the Operational Program Research and Development for Innovations–European Regional Development Fund (project CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic), Operational Program Education for Competitiveness – European Social Fund (projects CZ.1.07/2.3.00/20.0155 and CZ.1.07/2.3.00/20.0058), and Internal Student Grant IGA of Palacký University in Olomouc (PrF_2013_014). This research was also supported by the Czech Ministry of Education (LO1214) and the long-term research development project no. RVO 67985939 (Academy of Sciences of the Czech Republic)

ABBREVIATIONS

GT, green tea; GT–Fe, BH–Fe, borohydride zero-valent iron, green tea–iron nanoparticles; nZVI, zero-valent iron nanoparticles; TEM, transmission electron microscopy; XRD, X-ray powder diffraction; E⁰, reduction potentials

REFERENCES

- (1) Kharisova, O. V.; Dias, H. V. R.; Kharisov, B. I.; Pérez, B. O.; Pérez, V. M. J. The greener synthesis of nanoparticles. *Trends Biotechnol.* **2013**, *31*, 240–248.
- (2) Venkatpurwar, V.; Pokharkar, V. Green synthesis of silver nanoparticles using marine polysaccharide: Study of in-vitro antibacterial activity. *Mater. Lett.* **2011**, *65*, 999–1002.
- (3) Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Green synthesis of silver and palladium nanoparticles at room temperature using coffee and tea extract. *Green Chem.* **2008**, *10*, 859–862.
- (4) Afzal, A. B.; Akhtar, M. J.; Nadeem, M.; Hassan, M. M. Investigation of structural and electrical properties of polyaniline/gold nanocomposites. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 17560–17565.
- (5) Xiong, J.; Wang, Y.; Xue, Q.; Wu, X. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using l-ascorbic acid. *Green Chem.* **2011**, *13*, 900–904.
- (6) Grieger, K. D.; Fjordbøge, A.; Hartmann, N. B.; Eriksson, E.; Bjerg, P. L.; Baun, A. Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *J. Contam. Hydrol.* **2010**, *118*, 165–183.
- (7) Karn, B.; Kuiken, T.; Otto, M. Nanotechnology and in situ remediation: A review of the benefits and potential risks. *Environ. Health Perspect.* **2009**, *117*, 1813–1831.
- (8) Noubactep, C.; Caré, S.; Crane, R. Nanoscale metallic iron for environmental remediation: prospects and limitations. *Water, Air, Soil Pollut.* **2012**, *223*, 1363–1382.
- (9) Zhang, L.; Fang, M. Nanomaterials in pollution trace detection and environmental improvement. *Nano Today* **2010**, *5*, 128–142.
- (10) Zhang, W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *J. Nanopart. Res.* **2003**, *5*, 323–332.
- (11) Karlsson, M. N.; Deppert, K.; Wacaser, B.; Karlsson, L. S.; Malm, J.-O. Size-controlled nanoparticles by thermal cracking of iron pentacarbonyl. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *80*, 1579–1583.
- (12) Sun, Y.-P.; Li, X.; Cao, J.; Zhang, W.; Wang, H. P. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *120*, 47–56.
- (13) Valle-Orta, M.; Diaz, D.; Santiago-Jacinto, P.; Vázquez-Olmos, A.; Reguera, E. Instantaneous synthesis of stable zerovalent metal nanoparticles under standard reaction conditions. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 14427–14434.
- (14) Li, S.; Yan, W.; Zhang, W. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chem.* **2009**, *11*, 1618–1626.
- (15) Njagi, E. C.; Huang, H.; Stafford, L.; Genuino, H.; Galindo, H. M.; Collins, J. B.; Hoag, G. E.; Suib, S. L. Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts. *Langmuir* **2011**, *27*, 264–271.
- (16) Shahwan, T.; Abu Sirriah, S.; Nairat, M.; Boyaci, E.; Eroğlu, A. E.; Scott, T. B.; Hallam, K. R. Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172*, 258–266.
- (17) Smuleac, V.; Varma, R.; Sikdar, S.; Bhattacharyya, D. Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated organics. *J. Membr. Sci.* **2011**, *379*, 131–137.
- (18) Nadagouda, M. N.; Castle, A. B.; Murdock, R. C.; Hussain, S. M.; Varma, R. S. In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (nZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chem.* **2010**, *12*, 114–122.
- (19) Machado, S.; Pinto, S. L.; Grosso, J. P.; Nouws, H. P.; Albergaria, J. T.; Delerue-Matos, C. Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Sci. Total Environ.* **2013**, *445–446*, 1–8.
- (20) Mohan Kumar, K.; Mandal, B. K.; Siva Kumar, K.; Sreedhara Reddy, P.; Sreedhar, B. Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using *Terminalia chebula* aqueous extract. *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, *102*, 128–133.
- (21) Wang, T.; Jin, X.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for

treatment of eutrophic wastewater. *Sci. Total Environ.* **2014**, 466–467, 210–213.

(22) Wang, Z.; Fang, C.; Megharaj, M. Characterization of iron–polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their Fenton oxidation of azo dye. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, 1–4.

(23) Tandon, P. K.; Shukla, R. C.; Singh, S. B. Removal of arsenic(III) from water with clay-supported zerovalent iron nanoparticles synthesized with the help of tea liquor. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 10052–10058.

(24) Machala, L.; Zboril, R.; Gedanken, A. Amorphous iron(III) oxide – A review. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4003–4018.

(25) Machala, L.; Tuček, J.; Zbořil, R. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3255–3272.

(26) Marková, Z.; Machalová Šišková, K.; Filip, J.; Čuda, J.; Kolář, M.; Šafářová, K.; Medřík, I.; Zbořil, R. Air stable magnetic bimetallic Fe–Ag nanoparticles for advanced antimicrobial treatment and phosphorus removal. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, 47, 5285–93.

(27) Filip, J.; Zboril, R.; Schneeweiss, O.; Zeman, J.; Cernik, M.; Kvapil, P.; Otyepka, M. Environmental applications of chemically pure natural ferrihydrite. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 4367–4374.

(28) Hudson, R.; Hamasaka, G.; Osako, T.; Yamada, Y. M. A.; Li, C.-J.; Uozumi, Y.; Moores, A. Highly efficient iron(0) nanoparticle-catalyzed hydrogenation in water in flow. *Green Chem.* **2013**, 15, 2141–2148.

(29) Pechoušek, J.; Jančík, D.; Frydrych, J.; Navařík, J.; Novák, P. Setup of Mössbauer spectrometers at RCPTM. *AIP Conf. Proc.* **2012**, 1489, 186–193.

(30) Klencsár, Z.; Kuzmann, R.; Vértes, A. User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, 210, 105–118.

(31) Viollier, E.; Inglett, P. W.; Hunter, K.; Roychoudhury, A. N.; Van Cappellen, P. The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. *Appl. Geochem.* **2000**, 15, 785–790.

(32) Staub, R. Research on physiology of nutrients of the planktonic cyanobacterium *Oscillatoria rubescens*. *Schweiz. Z. Hydrol.* **1961**, 23, 82–198.

(33) Gregor, J.; Jancula, D.; Marsálek, B. Growth assays with mixed cultures of cyanobacteria and algae assessed by in vivo fluorescence: One step closer to real ecosystems? *Chemosphere* **2008**, 70, 1873–1878.

(34) Bold, H. C. Torrey Botanical Society. *Bull. Torrey Bot. Club* **1949**, 76, 101–108.

(35) Water Quality – Determination of the inhibition of the mobility of *Daphnia magna* straus (Cladocera, Crustacea) – Acute toxicity test; ISO-6341; International Organization for Standardization (ISO): Geneva, Switzerland, 1996.

(36) Hoag, G. E.; Collins, J. B.; Holcomb, J. L.; Hoag, J. R.; Nadagouda, M. N.; Varma, R. S. Degradation of bromothymol blue by “greener” nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 8671–8677.

(37) Takahashi, T.; Bassett, A. W. High-pressure polymorph of iron. *Science* **1964**, 145, 483–486.

(38) Marsalek, B.; Jancula, D.; Marsalkova, E.; Mashlan, M.; Safarova, K.; Tucek, J.; Zboril, R. Multimodal action and selective toxicity of zerovalent iron nanoparticles against cyanobacteria. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 2316–2323.

(39) Auffan, M.; Achouak, W.; Rose, J.; Roncato, M.-A.; Chanéac, C.; Waite, D. T.; Masion, A.; Woicik, J. C.; Wiesner, M. R.; Bottero, J.-Y. Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 6730–6735.

(40) Papanikolaou, G.; Pantopoulos, K. Iron metabolism and toxicity. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2005**, 202, 199–211.

PRECISE COMPACT SYSTEM FOR IONIZING RADIATION DETECTION AND SIGNAL PROCESSING WITH ADVANCED COMPONENTS INTEGRATION AND ELECTRONIC CONTROL

Jakub Navařík — Petr Novák — Jiří Pechoušek
Libor Machala — Dalibor Jančík — Miroslav Mašláň *

Quality and performance of a detection system are the crucial parameters in all nuclear physics experiments. This system serves as a source of all signals and noises to be processed. Better performance, higher amplification and lower noises occurrence simplify subsequent signal analysis. In the field of Mössbauer spectroscopy, the spectrum quality and Mössbauer effect are crucial parameters which are affected especially by the quality of the detection system. These parameters were evaluated for different types of a detection setup. Finally an improvement of the spectrum quality by 15% and Mössbauer effect by 7% has been achieved for the natural iron reference absorber measurement in comparison with previous version of the detection system.

Key words: gamma ray detection, signal processing, Mössbauer spectroscopy, Mössbauer spectrum

1 INTRODUCTION

Almost every nuclear physics experiment is based on a detection of a specific type of radiation followed by a processing of the detector output signal. For those purposes, various types of detection systems can be utilized, usually consisting of several separated devices with more or less complicated setup.

Advanced detection systems containing ionizing radiation detectors and signal processing electronics have been described in many papers. The end electronics system unit for processing of the signal of the semi conductive ionizing radiation detectors is described in [1]. Developed integrated circuit processes signal and sends data to a master system. In this case, the ionizing radiation detector is used as a separated unit. In [2] the system for the fast pulses of the ionizing radiation detectors digitization is described, where output data are transferred to a control system. In this case, the detector is used as a separated unit as well. The integrated circuit for signal processing, the development of which is described in [3], where the system contains parts for analog signal processing, however, without a detector. In [4] a technique for optimization of a single channel analyzer is described. A development of a fast scintillation detector is described in [5]. This detector contains integrated, programmable high voltage supply. In [6] a portable spectrometric system for gamma radiation detection is proposed. The system is based on PIN diode detector and contains signal processing electronics.

Only partial solutions of detection systems have been presented in available literature. There is no single, stand-

alone device with all the necessary devices integrated (detector, pre-amplifier, amplifier, discriminator and single-channel analyzer), especially with the dimension below 30 cm.

Detection systems for nuclear physics experiments, including detectors and electronics integrated in a single body or a single optimized chain have also been described in the selected patents. In [7] a design of a system with Geiger-Müller detector and control electronics is described. In [8] a detection system including semiconductor diodes, a charge amplifier and a discriminator as a complete detection system has been proposed. The signal is being processed by using a microcontroller there. This system is very complex, but all the devices are separated. A detection system with ionizing chamber is described in [9]. It contains electronics for signal processing as well, including a microcontroller, a power supply, a battery, and analog amplifiers. This device contains even communication interface WiFi, GPS, RS-232 and USB. A complete detection system with signal processing based on a scintillation detector and expansion blocks is described in [10]. In [11] a Cadmium-Zinc-Tellurium detector with signal processing electronics is described. It contains a detector, signal amplifiers, and filters. There is no pulse registration unit and a counter unit has to be connected externally. In [12] a design of a detection system for continuous monitoring and ionizing radiation detection, especially for dosimetry measurements is described.

In the summary an ionizing radiation detector is represented by a main block mostly without integrated high voltage power supply, or without a signal processing unit integrated, or there are no pre-amplifiers and amplifiers in

* Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Experimental Physics, Faculty of Science, Palacky University, 17. Listopadu 12, 771 46 Olomouc, Czech Republic, jakub.navarik@upol.cz, jiri.pechousek@upol.cz

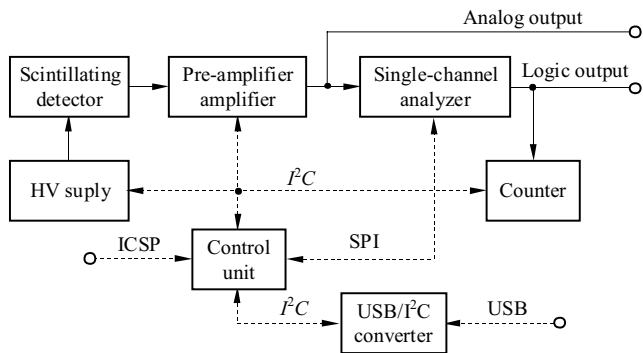


Fig. 1. Block diagram of IND detection system

some solutions. Each additional electronic block is usually realized as a separated device which has to be connected with the detection system externally.

The detection system described in this paper is designed to be complex, small and powerful. We consider it as a continuation of previously published papers and documents [4, 5, 13–17]. It represents a single device which consists of a scintillating detector, an electronically controllable high voltage power supply, a pre-amplifier, an electronically controllable amplifier, an electronically controllable single channel analyzer, a counter (which provides multi-channel analysis) and a microcontroller. Such system has been primarily designed for usage in the field of Mössbauer spectroscopy; however it can be applied in other fields as well.

2 IND DETECTION SYSTEM DESCRIPTION

The main purpose of this system is to perform gamma-ray spectroscopy (especially applied in Mössbauer spectroscopy).

All parts of the detection system working in close-packed configuration are handled by a control unit through various internal communication interfaces. Thanks to that, a high voltage supply, amplification and a single channel analyzer (SCA) are simply externally electronically controllable using a standard USB interface. Some parts are moreover electronically re-programmable via In-Circuit Serial Programming interface (ICSP). This system was named Intelligent Nuclear Detector (IND).

As an up-to-date, IND detection system has been designed to be powerful, small and easy to use. Following that idea, it has integrated all the necessary parts to operate, including a scintillating detector, a pre-amplifier, an amplifier, SCA, a counter and a control unit that are connected together as it is shown in Fig. 1.

According to the previously published experimental results [13], as the best suitable scintillating material YAP:Ce (Yttrium Aluminum Perovskite, doped with Cerium; diameter 28 mm, thickness 0.4 mm, 30 nm aluminum film) with photomultiplier the R6095 tube (HAMAMATSU) has been chosen. This provides negative voltage output pulses.

Two stage amplification of the registered signal is provided by the inverting pre-amplifier (fixed amplification 80×) and the fine amplifier (up to 81× adjustable amplification). Both amplifiers are based on the AD8038 operational amplifier (Analog Devices). Then, polarity of output pulses is positive and this signal is driven to analog output of IND and/or to SCA.

Amplification and high voltage level are electronically controllable. For this purpose, the AD5252 (Analog Devices) digital potentiometer is used, which is set via standard I²C interface by the control unit. As it is shown in Fig. 2, the AD5252 is a dual device. In presented system, the first digital potentiometer is used for a control of amplification (Fig. 2 left), and the second one for a control of the high voltage level (Fig. 2 right). The C9028-01 (HAMAMATSU) high voltage supply is used. The high voltage level has a range from 0 to 1250 V and it is set by voltage level on the adjustment input of the C9028-01 (0–5 V means 0%–100%). The digital potentiometer is set by a control unit, using standard I²C interface.

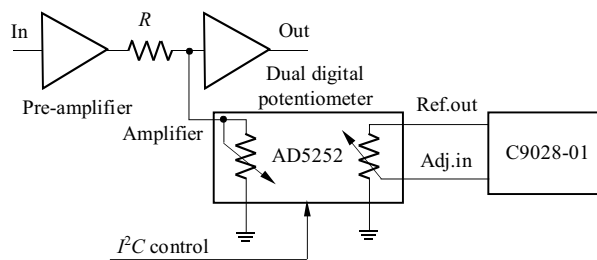


Fig. 2. Amplification (left) and high voltage level control (right)

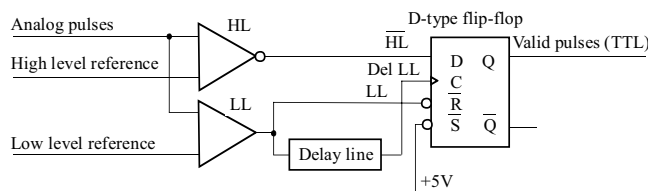


Fig. 3. SCA simplified schematic, realization with two comparators [4]

SCA [4] is based on the discriminator unit with two fast ADCMP600 (Analog Devices) comparators with 3.5 ns response time, D-type flip-flop trigger and DS1023-100 (Maxim Integrated) programmable delay line. The simplified schematic of SCA is illustrated in Fig. 3.

The analog signal from the detector output is driven to the both of comparators. One comparator represents HL (higher reference voltage level), the other one LL (lower reference voltage level) of the discriminator window. As it is shown in Fig. 3, a signal from HL is inverted and then driven directly to data input (D), while LL is driven directly to the inverted reset input (\bar{R}) and after delaying as delLL to the clock input (C) of the D-type flip-flop trigger. There is a function time diagram in Fig. 4.

Three different cases of pulse analyzes (registration) are shown in Fig. 4. including a pulse with the amplitude lower than LL (I, recognized as non-valid), the pulse with the amplitude directly between LL and HL (II, recognized as valid), and the pulse with the amplitude higher than HL (III, recognized as non-valid).

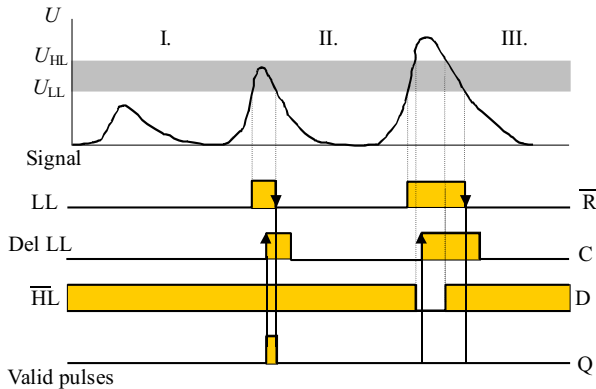


Fig. 4. Function time diagram of SCA [4]

In the first case (I), the flip-flop trigger is being hold in reset state by logic 0 on \bar{R} input. In the second case (II) the situation is very different. Exceeding of LL value generates logic 1 on \bar{R} input and the flip-flop trigger is active. After a proper delay (optimization of delay is explained in Section 3.3), there is a C signal generated and because of not-exceeding HL there is a logic 1 on D input. This generates the logic 1 on Q output of the flip-flop trigger (it lasts after \bar{R} input is returned to a logic 0). Finally in the third case (III), the situation is similar to the second one. There is a logic 1 on \bar{R} input (the flip-flop trigger is active), after a proper delay, C signal is generated as well, however, because of exceeding of HL, there is a logic 0 on D input of the flip-flop trigger and thus no signal is generated on output Q. This behavior provides reliable selecting of the valid pulses only.

Additionally in a combination with the 74HCT4020 14-bit counter and the PIC16F819 programmable microcontroller (Microchip), this SCA is used to perform a multi-channel analysis (MCA). This MCA is provided by scanning a complete range of SCA step by step. In every step, the number of detected pulses is counted by a counter and then being read out and stored by the microcontroller which is electronically reprogrammable via standard ICSP interface.

The IND function is programmed and controlled by the main control unit, which is based on the PIC16F819 programmable microcontroller. This microcontroller is operating on 8 MHz frequency and its purpose is to communicate with the other parts of the IND system and to store all the operating parameters. For this communication, various standard busses are used. I²C interface provides communication with the AD5252 digital potentiometer and a counter unit (setting up of amplification, high voltage level and reading out counter

unit's memory). Standard SPI interface is used to set up the MCP4922 (Microchip) digital-to-analog converter (for generating of reference voltage levels for SCA). Because of the possibility to upgrade a program of the control unit, the ICSP interface is led out through IND power & communication cable. For the communication with PC, an I²C/USB interface converter is used and so the IND can be connected and controlled easily by any ordinary PC via standard USB interface.

For the precise adjustment of all the controllable parameters a control PC application developed in LabVIEW™ is used.

3 MEASUREMENT

The main field of interest for this detection system is Mössbauer spectroscopy, especially on ⁵⁷Fe nuclei. In that case ⁵⁷Co source with emitted gamma ray energy of 14.4 keV is used hence all parameters are optimized for the detection of this energy; however it can be simply optimized for different energies (optimization is described in the following sections).

3.1 High Voltage and Amplification optimization

The internal SCA is capable to analyze pulses in the amplitude range from 0 to 3.3 V. It means, that all the operating parameters must be optimized to keep 14.4 keV photo-peak between this voltage levels, with as high resolution as possible at the same time. For this purpose the high voltage level and the amplification has to be optimized. The virtual instrument based on National Instruments HW and SW was used as a standard multi-channel analyzer for comparison [18], with the fast pulse processing algorithm [19].

The C9028-01 high voltage power supply is capable to provide 1250 V as maximum (which is approximately 80% of the maximum allowed load of the R6095 photo-multiplier tube). Thus the high voltage level was set to maximum to obtain the gain $\approx 10^7$, and the amplification was adjusted to obtain a clear 14.4 keV photo-peak in measured MCA.

In Fig. 5, there are MCAs of the output signal of the amplifier. The first MCA (I) represents all energies, the second MCA (II) has suppressed low energies (using Aluminum filter) and thus 14.4 keV photo-peak is determined. The measurement was done with maximal high voltage level and amplification; for the time interval of 100 s, using NI PCI-5124 digitizer (National Instruments) [17].

3.2 Amplifier output signal parameters

Formerly, the most used scintillating crystal in MS was NaI:Tl, however, it is not very well suitable for gamma photon detection with high-activity sources. Output pulses provided with NaI:Tl crystal are about eight

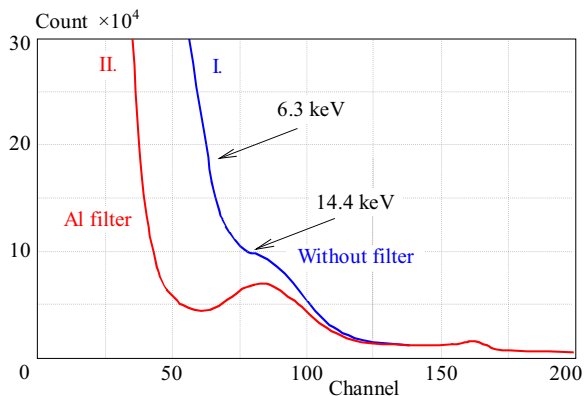


Fig. 5. YAP:Ce MCAs measured using NI PCI-5124

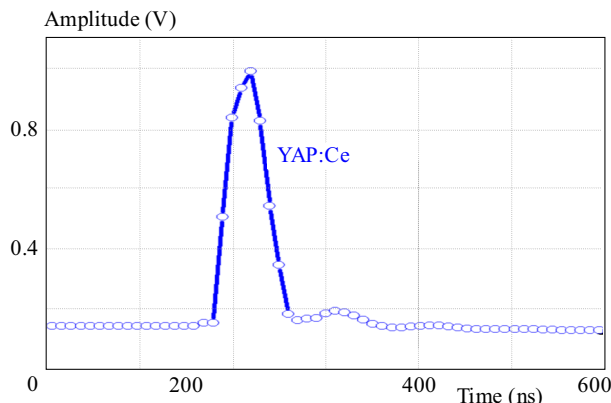


Fig. 6. YAP:Ce average pulse recorded using NI USB-5133

Table 1. Mössbauer effect and spectrum quality dependence on selected delay

Delay (ns)	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Effect (%)	10.32	13.58	14.51	15.25	15.47	15.23	15.69	15.84	13.80	14.09	13.69	13.09	11.03
Quality	533	922	1053	1163	1197	1159	1231	1254	952	992	937	857	608

Table 2. MS'96 SCA and IND internal SCA - comparison of the spectrum quality and Mössbauer effect

	Spectrum quality	Mössbauer effect (%)
MS'96 SCA	1 092	14.78
IND internal SCA	1 254	15.84

times longer than in the case of YAP:Ce crystal. For this reason, YAP:Ce has been selected as the best suitable scintillating crystal.

After optimizing the high voltage and the amplification, the average pulse was recorded. The pulses with 1 V amplitude was selected ($\pm 5\%$) and then 100 000 pulses were collected and averaged. The shape of the average pulse was recorded using NI USB-5133 digitizer (National Instruments) with 100 MS/s real-time sampling rate.

As can be seen in Fig. 6, both rise and fall time was measured as 50 ns. The complete pulse length is only 100 ns. It means, that YAP:Ce is not so vulnerable to pile-up effect [19] and it is better suitable for high-activity sources.

3.3 SCA optimization with Mössbauer spectra measurements

The final optimization step was based on the adjustment of the internal SCA. This analyzer is based on electronically controllable delay line; therefore this delay line must be optimized properly, according to signal parameters. The DS1023-100 delay line has a variable delay from 0 ns to 255 ns, with 1 ns step. The delay is set as 8-bit number, which represents from 20 ns up to 275 ns time delay.

As it is shown in Fig. 7, a different time delay has a significant effect on the MCA shape. There are three

MCAs registered with different time delays. As the first (I), there is the MCA for 20 ns time delay. In this case, the 14.4 keV photo-peak is the widest. As the second (II), there is the MCA for 50 ns delay. In this case, the 14.4 keV photo-peak is not so wide, on the other hand, it is better visible (distinguishable) in comparison with the first case. As the last (III), there is the MCA for 80 ns time delay. It is obvious that the 14.4 keV photo-peak is the least distinguishable and its width is the lowest as well. Thus it can be supposed that the best parameters are a compromise between the 14.4 keV photo-peak width and distinguishability.

For a precise optimization, MCAs was measured for time delays from 20 ns to 80 ns, with 5 ns step. The position of 14.4 keV photo-peak was determined for each MCA and then transmission Mössbauer spectrum was measured using MS'96 Mössbauer spectrometer [14,15] (each spectrum was measured for one hour, using the natural iron reference absorber). All measured spectra were normalized and compared (Mössbauer effect and spectrum quality).

The statistical quality of measured Mössbauer spectra is determined by the expression

$$Q = \frac{\varepsilon^2}{\varepsilon + 2} N_\infty, \tag{1}$$

where ε is the resonant effect

$$\varepsilon = \frac{|N_\infty - N_0|}{N_\infty}, \tag{2}$$

where N_∞ represents the number of the counts of the background and N_0 represents the number of the counts at the minimum resonance peak. These equations were used to obtain values presented in Tab. 1.

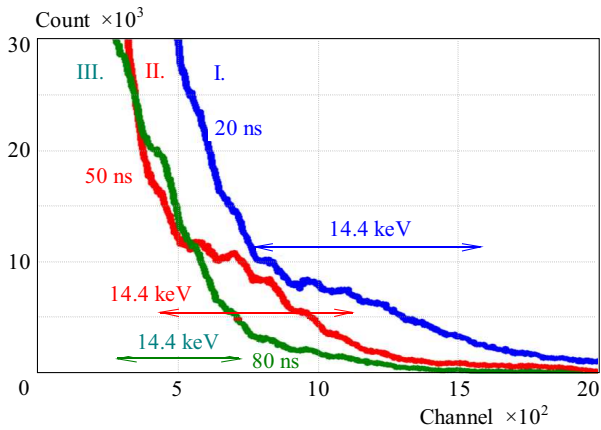


Fig. 7. YAP:Ce MCA shape dependence on selected delay, IND internal SCA

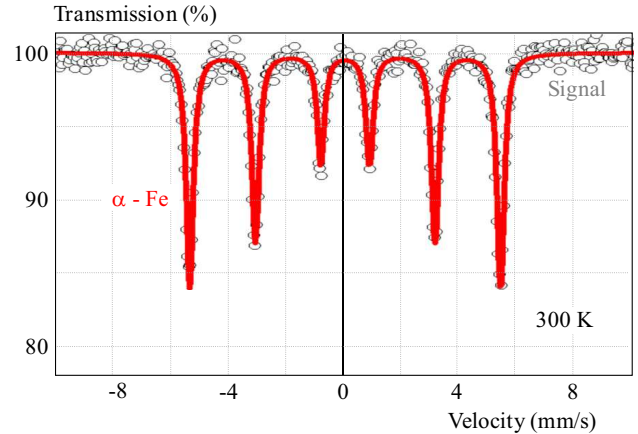


Fig. 8. Mössbauer spectrum of the natural iron reference absorber

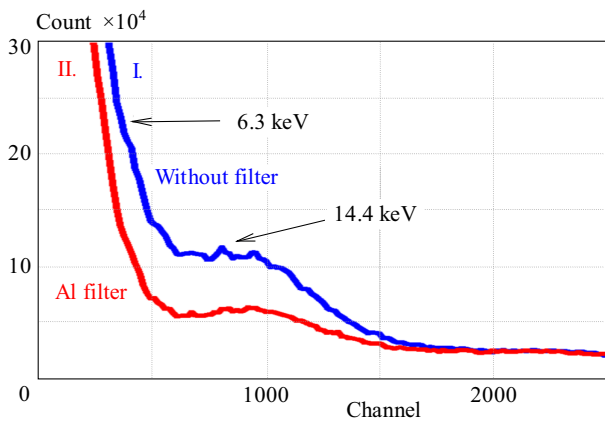


Fig. 9. YAP:Ce signal MCA acquired using IND internal SCA



Fig. 10. The final look of the IND system (without housing), compared to a pen

As it is shown in Tab. 1, Mössbauer effect is the lowest for the lowest and the highest time delays. The delay increasing causes, the effect increasing up to its maximum. Further increase of the delay leads to the effect decreasing. The same applies for the Mössbauer spectrum quality parameter. It means that the best performance of this detection system has been proven to be a compromise between width and distinguishability of the 14.4 keV photopeak and so 55 ns was selected as the best parameter.

In Fig. 8, the Mössbauer spectrum of the natural iron reference absorber registered using optimized IND detection system is presented.

3.4 Final IND internal SCA performance test

After complete IND detection system optimization, its MCA was recorded (see Fig. 9).

The performance of the IND internal SCA was compared also with the MS'96 SCA and the corresponding Mössbauer spectra of the natural iron reference absorber were measured. The results of this comparison are shown in Tab. 2. It is obvious that the usage of the IND internal SCA provides a significantly higher spectrum quality (improvement by 15 %) and Mössbauer effect (improvement by 7 %).

4 CONCLUSION AND DISCUSSION

The precise compact system for ionizing radiation detection and signal processing with advanced components integration and electronic control has been developed [20] and successfully implemented into current experimental setups of Mössbauer spectrometers. The IND system is compact and effective. It contains the scintillation detector (YAP:Ce crystal), the high voltage supply, the pre-amplifier, the amplifier, the single-channel analyzer, the counter and the microcontrollers with memory. Thanks to the electronic control, self-backup of operating parameters and internal temperature self-monitoring it is called intelligent. The IND system has both analog and logic output.

The IND detection system has been compared to the National Instruments digitizer and to the original MS'96 Mössbauer spectrometer and exhibits valuable improvement. From now, Mössbauer spectrometers in the RCPTM laboratories are equipped with the IND detection system. Complete IND detection system is shown in Fig. 10.

Acknowledgement

The authors acknowledge support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1305). Authors thank to internal IGA grant of Palacky University (IGA PrF2015017).

REFERENCES

- [1] YI, Q.—HONG, S.—JIE, K.—CHENG-FU, D.—XIAO-LI, M.—XIAO-GANG, L.: Development of Front-End Readout Electronics for Silicon Strip, *Chinese Physics C* **37** No. 1 (2013), 016101.
- [2] ESPOSITO, B.—RIVA, M.—MAROCCO, D.—KASCHUCK, Y.: A Digital Acquisition and Elaboration System for Nuclear Fast Pulse Detection, *Nuclear Instruments and Methods A* No. 572 (2007), 355.
- [3] ENGEL, G. L.—SADASIVAM, M.—NETHI, M.—ELSON, J. M.—SOBOTKA, L. G.—CHARITY, R. J.: A Multi-Channel Integrated Circuit for Use in Low-And Intermediate-Energy Nuclear Physics - HINP16C, *Nuclear Instruments and Methods A* No. 573 (2007), 418.
- [4] PROCHAZKA, R.—MASLAN, M.—PECHOUSEK, J.—JANCIK, D.: Optimizing the Features of the Single-Channel Analyzer towards Improvement of Productivity of Mössbauer Spectra, *Czechoslovak Journal of Physics* No. 56 (2006), E133.
- [5] PROCHAZKA, R.—PECHOUSEK, J.—FRYDRYCH, J.: Development of the Fast Scintillation Detector with Programmable High Voltage Adjustment Suitable for Mössbauer Spectroscopy, *AIP Conference proceedings*, 2010, p. 143.
- [6] KWANG, H. K.—IN, S. J.—HO-SIK, Y.: Portable Gamma-Ray Tracking System for Nuclear Material Safety, *Nuclear Instruments and Methods A* No. 607 (2007), 64.
- [7] Patent CN 102 798 881 (A), Nuclear radiation detection system, Ningbo Chi Ming Core Electronic Technology Co., Ltd.: Li Z., Application number CN 201210298203.
- [8] Patent FR 2 973 116 (A1), Nuclear radiation detection device for use in key chain for detection of gamma and beta particles during disaster at nuclear power plant, Gregory J., Application number FR20110000853 20110322.
- [9] Patent US 2 004 251 422 (A1), Ionization chamber detector system for the detection and measurement of nuclear radiation including beta, gamma, and x-ray radiation, Overhoff M., Application number US 10/766,717.
- [10] Patent US 2 007 145 260 (A1), Instrumentation package and integrated radiation detector, General Electric Company: Frederick L., Medley D., Glesius F., Application number US 11/319,581.
- [11] Patent WO 9 807 110 (A1), Ambient temperature cadmium zinc telluride radiation detector and amplifier circuit, Univ. California: Lavietes A. D., Mcquaid J. H., Application number PCT/US1997/013452.
- [12] Patent US 4 336 532 (A), Integrated nuclear radiation detector and monitor, Radiation Engineering Inc.: Biehl B. L., Lieberman S. I., Application number US 06/152,273.
- [13] MASHLAN, M.—JANCIK, D.—KHOLMETSII, A.—MULABA, A.—POLLAK, H.: Mössbauer Spectrometer with YAlO₃:Ce Scintillation Crystal, *Hyperfine Interactions* 120/121, 769.
- [14] Patent CZ 302439 B6, Mössbauer Spectrometer, Palacky University Olomouc: Zboril R., Mashlan M., Kholmetskii A., Yevdokimov V., Application number CZ20050000422 20050629.
- [15] Patent CZ 302515 B6, Mover for Mössbauer Spectrometer with Resonance Detection of Gamma Radiation, Palacky University Olomouc: Mashlan M., Pechousek J., Yevdokimov V., Application number CZ20040001064 20041022.
- [16] Patent CZ 302779 B6, Mössbauer Spectrometer, Palacky University Olomouc: Prochazka R., Mashlan M., Tucek J., Tucek P., Pechousek J., Application number CZ20100000380 20100517.
- [17] PECHOUSEK, J.—NOVAK, P.—NAVARIK, J.—KOHOUT, P.—MACHALA, L.: Mössbauer Spectroscopy System with Increased Performance and Flexibility – Utilization in Material Research, *Journal of Electrical Engineering* **64** No. 6 (2013), 386.
- [18] PECHOUSEK, J.—PROCHAZKA, R.—PROCHAZKA, V.—FRYDRYCH, J.: Virtual Instrumentation Technique used in the Nuclear Digital Signal Processing System Design: Energy and Time Measurement Tests, *Nuclear Instruments and Methods A* No. 637 (2011), 200.
- [19] NOVAK, P.—NAVARIK, J.—PECHOUSEK, J.—PROCHAZKA, V.—MACHALA, L.—TUCEK, J.: Development of Fast Pulse Processing Algorithm for Nuclear Detectors and its Utilization in LabVIEW-Based Mössbauer spectrometer, *Journal of Instrumentation* **9** (2014), article number T01001.
- [20] Patent CZ 25467 U1, System for Detection of Ionizing Radiation, Palacky University Olomouc: Navarik J., Novak P., Pechousek J., Jancik D., Machala L., Mashlan M., Application number CZ20130028339U 20130820.

Received 12 November 2014

Jakub Navařík is PhD student of Faculty of Science of the Palacký University in Olomouc. He also received his Master degree in applied physics there. He is researcher at Regional Centre of Advanced Technologies and Materials. His scientific focus is Mössbauer spectroscopy, its instrumentation and electronics.

Petr Novák is PhD student of Faculty of Science of the Palacký University in Olomouc. He also received his Master degree in applied physics there. He is researcher at Department of Experimental Physics. His scientific interests are Mössbauer spectroscopy and virtual instrumentation.

Jiří Pechoušek is associate professor of Faculty of Science of the Palacký University in Olomouc. He also received his PhD degree in applied physics there. He is researcher at both Department of Experimental Physics and Regional Centre of Advanced Technologies and Materials. His scientific focus is Mössbauer spectroscopy and virtual instrumentation.

Libor Machala is associate professor of Faculty of Science of the Palacký University in Olomouc. He also received his PhD degree in applied physics there. He is researcher of both Department of Experimental Physics and Regional Centre of Advanced Technologies and Materials. His scientific focus is Mössbauer spectroscopy and material physics.

Dalibor Jančík is researcher at Regional Centre of Advanced Technologies and Materials. His scientific focus is electronics and Mössbauer spectroscopy.

Miroslav Mašláň is professor of Faculty of Science of the Palacký University in Olomouc. He is researcher at Department of Experimental Physics. His scientific focus is Mössbauer spectroscopy.

Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 158.194.115.159

This content was downloaded on 10/01/2014 at 20:00

Please note that [terms and conditions apply](#).

TECHNICAL REPORT

Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer

P. Novak,^a J. Navarik,^a J. Pechousek,^{a,1} V. Prochazka,^b L. Machala^a and J. Tucek^a

^aRegional Centre of Advanced Technologies and Materials,
Department of Experimental Physics, Faculty of Science,
Palacky University, 17. listopadu 12, 77 146 Olomouc, Czech Republic

^bDepartment of Experimental Physics, Faculty of Science,
Palacky University, 17. listopadu 12, 77 146 Olomouc, Czech Republic

E-mail: jiri.pechousek@upol.cz

ABSTRACT: Speed of data processing is regarded as a crucial parameter in the nuclear physics experiment, where a dead time elimination or reduction is needed. In the case of computer-based systems, fast data processing algorithms are necessary to be exploited for saving a computational time and to reduce a total duration of the experiment. Time of measurement is one of the key parameters for implementation of specific experiments. Fast pulse processing algorithm (FPPA) of detector events was developed in LabVIEWTM and is capable to run up to 70% faster compared to the performance of previously used algorithm. The results show increased performance and applicability in complex experiments. Detailed description of the overall algorithm with relevant data flow processing and its utilization in Mössbauer spectrometer is presented.

KEYWORDS: Data processing methods; Digital signal processing (DSP); Mossbauer spectroscopy apparatus

¹Corresponding author.

Contents

1	Introduction	1
2	Experimental	3
3	FPPA code description	3
4	Measurement	5
4.1	Pulse processing	5
4.2	Multichannel analysis with FPPA and WPkD	6
4.3	Computational CPU time analysis	7
5	FPPA utilization in Mössbauer spectroscopy	8
6	Discussion	9
7	Conclusion	10

1 Introduction

Nuclear physics experiments are based on an acquisition and detection of signals from various types of detectors designed to detect relevant radiation, i.e., scintillation and gas-filled detectors. These signals mainly consist of continuous stream of pulses with different amplitudes and shapes with respect to energy of detected radiation and type of detector. Subsequently, the pulses are processed and analyzed in energy and time domains and accumulated in accordance with given conditions.

Such signals are characterized by two most important parameters such as energy of the photon/particle detected (represented by the amplitude/pulse-height (PH) value), and its time of detection (represented by the time-of-flight (TOF) value). PH and TOF represent the key parameters in the spectrometry as well as in the coincidence measurements, where tasks for energy discrimination and time inspection of the two consecutive events are simultaneously preformed.

There are many methods for pulse processing designed to evaluate PH, TOF, pulse shape, decay time (length), rise-time, etc., implemented in analog or digital forms [1]–[9].

Recently, particularly the digital approach in development of digital signal processing (DSP) units is applied. In general, there are two approaches how to implement DSP algorithm into the measurement system, i.e. by a hardware (electronic) way or by a software (programming code) way.

The software way can utilize the LabVIEWTM (National Instruments) programming environment with specific built-in functions. LabVIEW is powerful system design software built particularly for tasks performed by engineers and scientists. DSP in LabVIEW programming environment is now widely used in nuclear physics experiments where computer-based systems are employed [10]–[18]. A LabVIEW-based method exploiting Waveform Peak Detection (WPkD)

function can be used to calculate the amplitude and location of the valid pulse [9]. Such functions are ready-to-use in different types of engineering areas as well as in nuclear physics (firstly reported in [9]). However, there are also some disadvantages of this function (such as accuracy of pulse amplitude and position determination) [15, 17] as it is developed more generally and there are requirements for optimization in special cases. In [15, 17], additional LabVIEW and C++ codes were developed to upgrade the result values coming from the WPKD function. In [17], C++ code was found to be much faster than a code developed in LabVIEW; moreover, WPKD code can also underestimate or overestimate the PH values. Similar disadvantages were found in the presented study.

Software oriented digital pulse processing (DPP) method for X-ray and gamma-ray spectroscopy is also presented in [18]. DPP is implemented in the PC platform with PCI digital oscilloscope. The digitized signal is acquired and then processed by a LabVIEW program, followed by off-line processing by a custom DPP method developed in the C++ software. Abbene et al. [18] have found that the analysis duration is about three times longer than the acquisition time, since it involves more than five DPP techniques which makes algorithm robust and detailed. Unfortunately, in real time, these measurements can increase the measurement dead time of the system.

A new pulse-oriented digital acquisition system for nuclear detectors with FPGA (Field Programmable Gate Array) hardware-implemented algorithms is presented in [9]. Here, the LabVIEW code was also utilized. FPGA chips are also commonly programmed by other high-level programming languages. Many of research papers describe other approaches, such as signal filtration leading to an improvement of the pulse shape for subsequent acquisition pile-up rejection/correction implementation [5].

As it is known, measurement systems in a computer platform are related to the performance of a particular PC, where the overall computational time (CPU timing) to perform the analysis can increase extremely. This can negatively affect the fast applications, where the occurrence of the system dead-time can lead to the loss of some data. In the case of time-demanding experiments, there is a requirement to use fast and powerful DSP algorithms, and just the LabVIEW offers a favorable way how to develop the fast pulse processing algorithm (FPPA).

Concerning the LabVIEW-based algorithms for nuclear pulse processing, there are no other research studies published so far, although there are ways how to implement different code types for PH and/or TOF algorithm into the LabVIEW. The attempts to apply WPKD function in Mössbauer spectrometry were published in [12, 13].

In this paper, we present the analysis of two LabVIEW-based algorithms for PH and TOF pulse processing, namely WPKD with a newly developed FPPA. It was found experimentally that WPKD processing time is slow in Mössbauer spectrometers utilization as well, where the quality of the resulting Mössbauer spectrum is given by a precise discrimination of proper pulses. WPKD was built as a multifunctional algorithm without focus on gamma detection; WPKD is the right possibility to be used in LabVIEW. This is in contrast to FPPA, which is developed for a specific analysis, where it is faster and much more efficient.

The most crucial situation arises when fast detectors and fast sampling rates of a digital oscilloscope for detector signal acquisition are used (i.e., to study radioactive sources with a high activity). In such cases, when a huge amount of data are transmitted and analyzed in real time, the fast pulse processing algorithms are highly required. Therefore, there is an effort to save CPU time of the system by using some FPPA.

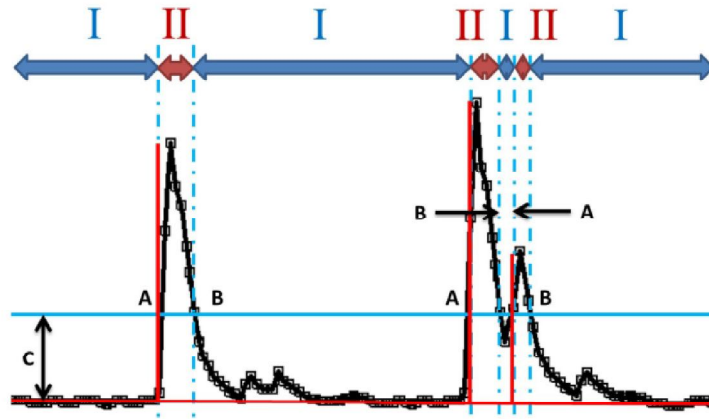


Figure 1. Selected pulses with A, B, and C working parameters shown, used in the FPPA code (sampling period is 100 ns in this case).

A parallel implementation of the both approaches to process data (in software/hardware) increases processing as well. The process of development, application and practical use of FPPA in LabVIEW is presented.

2 Experimental

The NI PCI-5152 (National Instruments) high-speed digital oscilloscope (digitizer) was used to convert signal from an analog to a digital form. The digitizer presents 8-bit resolution, 300 MHz analog bandwidth and up to 2 GS/s real-time sampling rate used for two-channel signal acquisition. The used version of digitizer utilizes 64 MB of onboard memory per channel. NI-SCOPE driver software is used to control the digitizer in LabVIEW-based multichannel analyzer (MCA) application [15]. This configuration was employed for testing the new FPPA in the experiments.

Further, the developed FPPA was tested in the processing of a signal coming from a low-energy gamma-ray scintillation detector equipped with a YAP:Ce scintillation crystal and a photomultiplier. Before the digitization, the signal was amplified with a laboratory developed signal amplifier. A ^{57}Co with an activity of ~ 300 MBq was used as a radioactive source. Binary (integer) representation of the signal was used for faster data manipulation and processing in all experiments. Windows-based personal computer with Intel Core 2 CPU 6420 @ 2.14 GHz processor and 3 GB RAM was used.

3 FPPA code description

LabVIEW-based FPPA was easily developed for its fast behavior without any usage of mathematical approaches even though LabVIEW offers many types of such possibilities.

A digitizer acquires detector signal on its analog input channel and the signal is directly analyzed by FPPA to find the PH and TOF values of recognized pulses. Time interval between the two samples is given (characterized) by the sampling period, see figure 1.

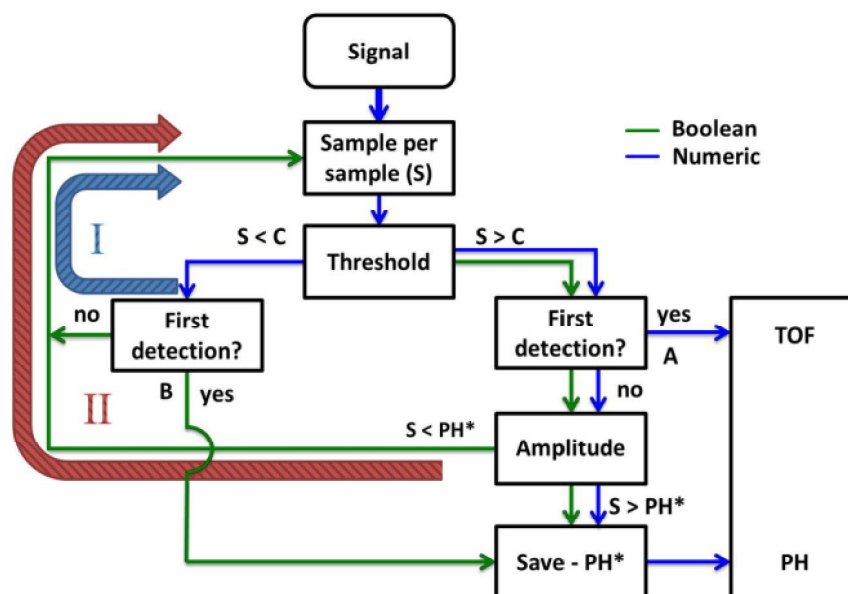


Figure 2. Block diagram of the new FPPA.

By tracking the samples (S) in the signal stream, the developed FPPA searches for the A and B samples in the signal as a result of comparison with a given threshold, parameter C , which serves for noise suppression. Such a noise (including unwanted events detection) can arise from an electronics, very low-energy photons detection, etc.

If there is a pile-up effect of the second pulse, the specified amplitude is detected inaccurately. In some cases of pile-up events, the code is not able to recognize its PH values properly. The block diagram (programming flow) of the FPPA is shown in figure 2.

The run of the FPPA starts with the beginning of the signal points by a comparison of the signal level with the given threshold C (process I). If the signal level exceeds the threshold C (process II starts), the corresponding sample A is stored like the TOF value. Consecutive samples in the signal are analyzed (temporary hold as PH^*) to store the maximum value which represents the PH. When the sample value decreases, the FPPA searches for the point B to terminate the process II; after that, a new process is ready to start. The FPPA code represented by the LabVIEW block diagram is shown in figure 3.

The code processes all input samples in a step-by-step regime. In case the FPPA the algorithm recognizes a peak in data, the output data array elements corresponding to the TOF and PH are saved. The rest of output data array elements are saved as zero values. After FPPA processes the input signal, the output data array contains PHs in TOFs of pulses found. The obtained values are recorded then and a multichannel analysis can be performed in the following code.

The presented FPPA is able to significantly save the CPU time during analysis of a given time period of the detector signal compared with other algorithms. The FPPA does not use a feedback point analysis in the program flow which increases the computational time. Naturally, FPPA includes a pulse pile-up rejection, while it searches for samples A and B. When the point leading edge of the pulse is recognized, following pile-up pulses are not counted. In the case of

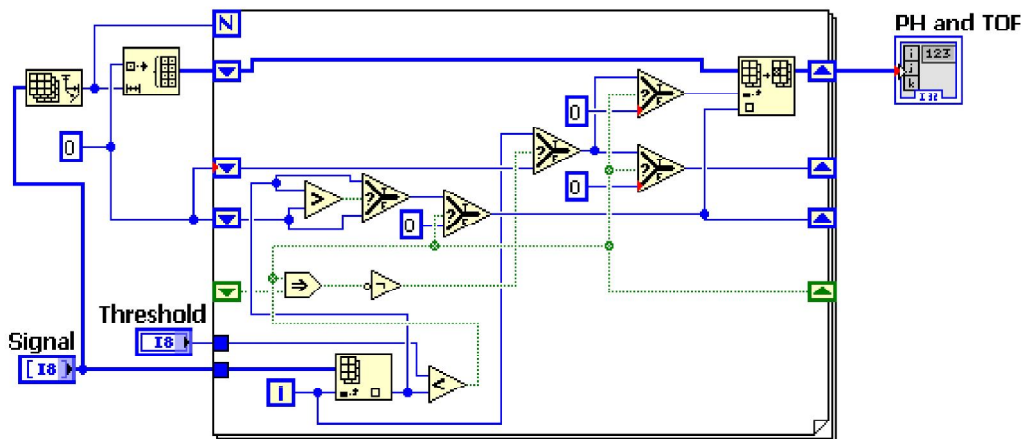


Figure 3. FPPA LabVIEW block diagram.

relatively low activity sources and short lengths of pulses, we cannot count those impulses into the MCA as they are out of discriminator window in Mössbauer spectrometer utilization. The time is also a relevant parameter.

4 Measurement

All tests of the FPPA performance were realized with the signal from the above introduced scintillation detector. The results were compared with the same type of measurements performed by using of the WPKD function, which is based on a mathematical processing of the input signal.

4.1 Pulse processing

Selected pulses processed by the FPPA and WPKD functions are ~ 1000 ns long with an amplitude of about 1 V (80 in binary form), and represent detection of 14.4 keV gamma-photons. The developed FPPA addresses the issue of its short time of computation and precise determination of PH and TOF values; hence, the analyses were performed with the signal sampled at various sampling rates to analyze its common behavior. A comparison of FPPA and WPKD results are graphically depicted in figure 4.

PH value of 80 is selected in this case, since the pulses with this amplitude are subsequently processed in Mössbauer spectroscopy. Those pulses were analyzed in accordance with an effect of the given sampling rate. Evidently, it is able to increase the precision of PH and TOF values determination by an increase in the sampling rate. We can see that FPPA finds TOF and PH values (blue lines) more precisely. Indeed, while FPPA analyzes a leading edge of the pulse, WPKD values are then given as a result of the interpolation by the parabolic function (red lines) [9]. Accuracy of the PH and TOF values depends on the vertical resolution and sampling rate, respectively, and is identical for both algorithms. For TOF values determination, the developed FPPA works mainly as a leading edge discriminator (LED) [2, 3]. The validity of FPPA PH and TOF values is more relevant. In all cases, WPKD underestimates the PH values and positively shifts the TOF values in time. This PH underestimation is more effective in the case of low sampling rates.

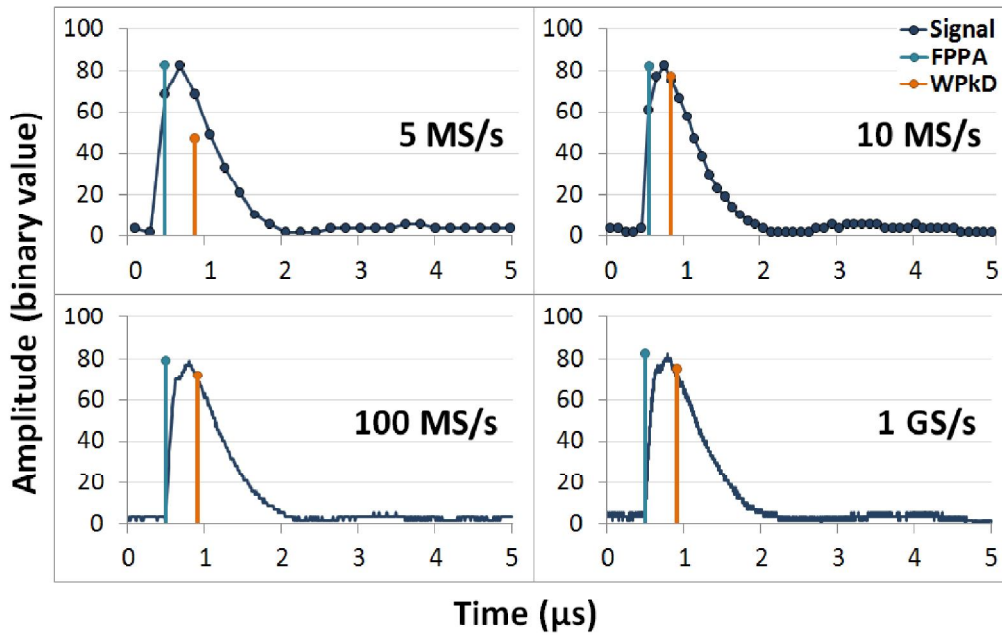


Figure 4. FPPA and WPKD pulse processing at various sampling rates.

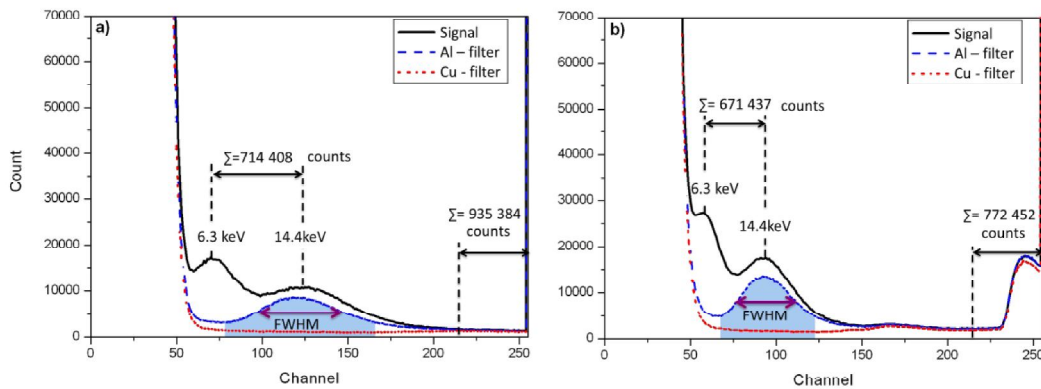


Figure 5. ^{57}Co low-energy MCA spectra processed by (a) FPPA and (b) WPKD algorithms. Σ values represent the sum of counts in selected discrimination windows.

4.2 Multichannel analysis with FPPA and WPKD

After the formulation of fundamental behavior of FPPA, MCA spectra with both functions were performed. Low-energy X-rays (6.3 keV) and gamma-rays (14.4 keV), emitted from the ^{57}Co source, were registered by the detector. In order to better recognize the relevant photons, aluminum and copper filters were used. Resulting MCA spectra are shown in figure 5.

In the presented spectra, the positions of the main photopeaks are depicted. It can be clearly recognized the WPKD function underestimate the true PH values as it has been already mentioned. On the other hand, FPPA MCA shapes are not affected, thus, relevant photon energies appear in the spectra with higher amplitudes.

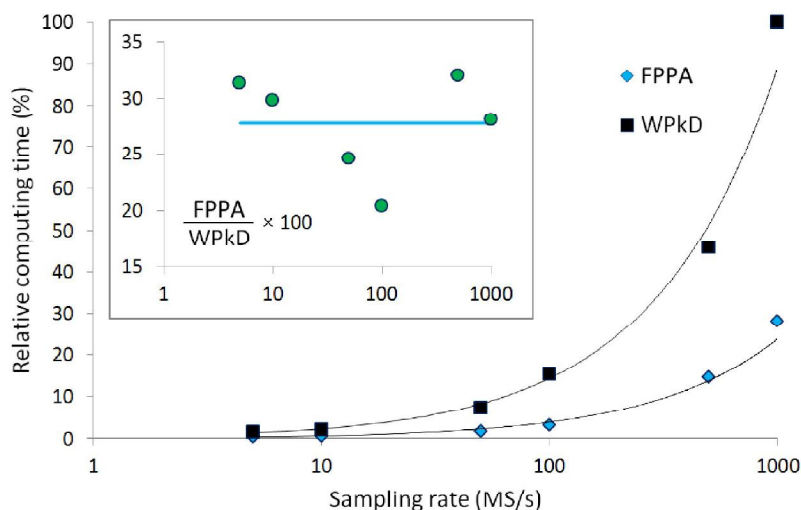


Figure 6. Performance of FPPA and WPkD in dependence on the sampling rate.

The discussed distortion is also visible in the region of higher amplitudes equal to the 256th channel. While FPPA evaluates high pulses, which overshoot the vertical range of the analog input channel, as maximum value of 256, the WPkD function yields a lower PH value. Such WPkD disadvantages features are also evident, when comparing all the counts registered into the MCA spectra (without filters). FPPA is able to find a higher number of pulses compared to those identified by WPkD. Another confirmation of this behavior is also provided by comparing the numbers of counts in selected windows of the MCAs represented by value Σ . Thus, in high amplitude regions (from 230 to 256), FPPA finds up to 12.3% and in low-amplitude regions (between maxima of 6.3 and 14.4 keV) up to 6.4%, i.e., more than the WPkD function. In some cases, the WPkD is not able to interpolate the overshoot pulses.

We have found that FPPA's FWHM (Full Width at Half of Maximum) value is of about 43% of WPkD's FWHM value, which is more eligible and better for subsequent discrimination purposes.

4.3 Computational CPU time analysis

The main characteristic feature of the developed FPPA lies in the fast behavior (a high speed of data processing). In the presented experiment, a time period of 1 s signal was analyzed by both functions. The measurement was repeated 100 times and resulting MCAs were calculated for particular sampling rates (5, 10, 50, 100, 500, and 1 000 MS/s). Overall computational times were recorded and compared. The results of these evaluations are shown in figure 6.

The time-performance measurements showed that CPU time required for FPPA is by a factor of 3–4 shorter than for WPkD. Therefore, FPPA is able to proceed faster in comparison with the LabVIEW built-in code delivered and used previously [12, 13]. The average value of the FPPA/WPkD ratio is $\sim 28\%$; see the inset graph in figure 6.

For purposes to determine the self-time of behavior (without analyzing any pulses), the processing times of both algorithms were measured in simulation mode in LabVIEW code. The array of one million zeroes was used as an input of algorithms. A baseline value was set up to the level 5,

Table 1. Mössbauer spectra parameters for both WPkD and FPPA algorithms.

Algorithm	Background counts	Measurement time (hh:mm)	Normalized counts (impulses/h)	Resonance effect (%)	Normalized χ	Line width (mm/s)
WPkD	824 262	64:30	12 779	8.4	2.66	0.33
FPPA	868 905	55:44	15 590	9.8	2.64	0.31

hence no valid impulses were found. Personal computer configuration used was identical as mentioned above, each simulation was repeated 100 times for a given algorithm and average values are presented as results. The self-time for WPkD algorithm in this simulation takes 512 ms, while it takes 420 ms for FPPA. A faster behavior of FPPA algorithm is thus confirmed.

5 FPPA utilization in Mössbauer spectroscopy

The Mössbauer effect is based on recoilless emission and resonant absorption of gamma-rays by nuclei in the solid sample. The Mössbauer spectra acquisition is performed by a gamma-ray intensity measurement together with a radioactive source motion control causing the Doppler shift of the gamma-ray photons [19, 20]. Mössbauer spectrometer consists of spectrometric bench (radioactive source, velocity transducer, sample holder, and gamma-ray detector), measurement hardware, and control application. The spectrometer performs tasks such as gamma-ray pulse-height analysis, reference velocity signal generation for the motion of the source, proportional integral derivative (PID) control of the relative velocity between the source and the absorber and Mössbauer spectra accumulation. Particularly, synchronization between the detector signal acquisition and the source velocity motion processes is of crucial importance of this system. A high precision execution of the detector signal analysis and the source movement control tasks are reflected in the quality of the system.

For these purposes, the FPPA was developed as it is necessary to repetitively process the detector signal for several hours or days. In the spectrometer, the parallel behavior of signal sampling and pulse processing tasks are then performed. FPPA searches for PH and TOF values, which are essential for Mössbauer spectroscopy. Based on the PH and TOF values, the pulses are discriminated and counted into the relevant velocity interval of the Mössbauer spectrum. In transmission measurement mode, Mössbauer spectra exhibit resonance absorption lines at velocities, given by properties of the sample and the source.

In figure 7, Mössbauer spectra for the reference α -Fe sample used for calibration of the Mössbauer spectrometers (velocity scale) is presented. In this case, a ^{57}Co radiation source is used for iron containing materials (^{57}Fe) analysis. The both spectra are measured under the same conditions, where the detector signal is processed with FPPA in spectrum (a), while with WPkD algorithm in spectrum (b).

The most crucial parameter in Mössbauer spectrometry includes the precise selection of resonant radiation. With FPPA, we can achieve significant progress of accuracy of TOF and PH determination. Basic parameters of spectra were calculated and they are compared in table 1.

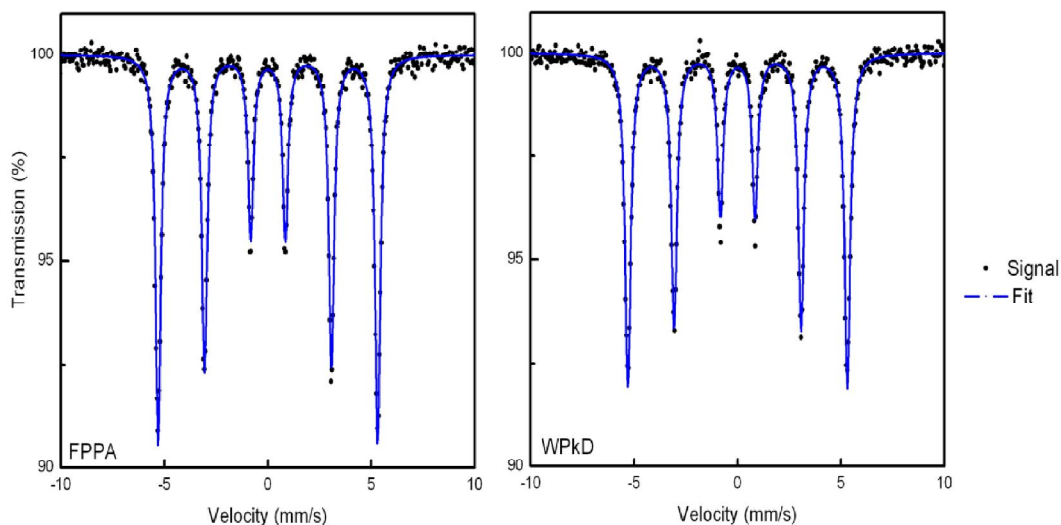


Figure 7. α -Fe reference Mössbauer spectra measured with FPPA (a) and WPkD (b) utilization.

In the case of FPPA, normalized counts value is higher, resonance effect is higher, and line widths are narrower.

By using of FPPA with a preservation of all the measurement parameters such a period of time and type of source, the number of counted impulses increased up to 13.6%. This result was achieved by more precise determination of the discriminatory window. When comparing the effects of measurement (signal-to-noise ratio), FPPA algorithm reaches higher effects by 14.3% because it behaves in a more specific way when determining the TOF values. Accuracy of the photon arrival (detection) time determination also affects the width of the resonant lines in the spectrum. The line widths are narrower by 6.3 % with FPPA. Since FPPA shows the lower FWHM value, we observe Mössbauer spectra with a higher resonance effect and narrower lines. In both cases, the nonlinearity of the velocity scale was the same (below 0.1 %) as it is mainly given by properties of the velocity transducer and its driving system.

6 Discussion

The FPPA signal processing identifies PH (amplitude) and TOF of pulses found and data can be processed by the following code. It is easy to implement discriminator unit (code) after the developed FPPA to select the pulses (photons) with identified PH (energy) for its counting. Most of the published pulse processing algorithms use algorithms to short its length for better analysis. Those algorithms can be used before the running of FPPA as well.

The presented performance ratio shows a significant enhancement in data processing inside the main SW application which has been reported in practice. Preliminary tests of the FPPA applicability were performed by implementation in the Mössbauer spectrometer [16]. As an example, the detector signal with a time length of 31 ms, represented by 158 000 samples, is now processed using FPPA in 13 ms instead of 27 ms when using the WPkD code. This situation is graphically demonstrated in figure 8.

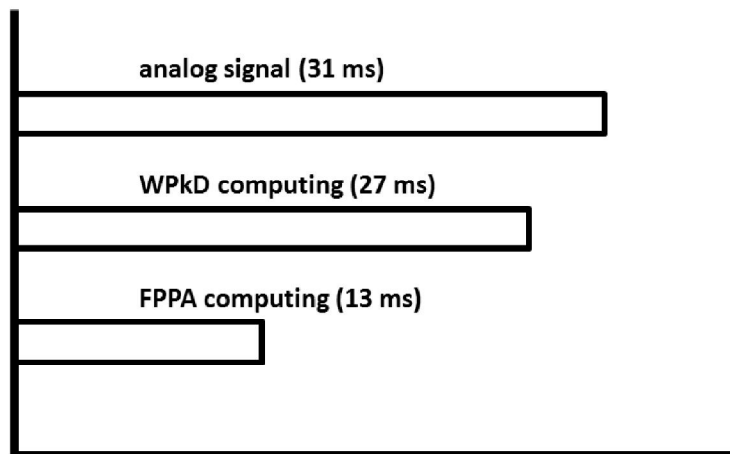


Figure 8. Graphical illustration of the WPkD and FPPA timing.

The overall algorithm also includes pulse discrimination and Mössbauer spectrum accumulation. Note that the mentioned times depend on the actual configuration of the computers. Moreover, statistical quality of the Mössbauer spectrum was increased owing to the better energy resolution of the developed FPPA.

7 Conclusion

Detailed description of the algorithm together with relevant data flow processing was presented. Digital processing utilized in the software form (LabVIEW) represents the up-to-date way of measurement. We developed fast, precise, and easy-to-use algorithm for pulse processing in various engineering areas. The performance of the algorithm was demonstrated on the processing of the signal from the nuclear detectors and is applicable in common spectroscopic systems. The results of time-performance measurements show the saving of computational time by three times than using a LabVIEW built-in code conventionally delivered and previously used.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support by the Operational Program Research and Development for Innovations — European Regional Development Fund (CZ.1.05/2.1.00/03.0058 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic) and the Operational Program Education for Competitiveness — European Social Fund (CZ.1.07/2.3.00/20.0155 of the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic). Financial support from the internal student grant IGA of Palacký University in Olomouc, Czech Republic, (PrF_2013_014) is gratefully acknowledged. This project is co-financed by the European Social Fund and the state budget of the Czech Republic, POST-UP II. CZ.1.07/2.3.00/30.0041. Authors would also like to thank to Zuzana Kadlecova (Palacký University in Olomouc, Czech Republic) for her help with this paper.

References

- [1] G. Gilmore, *Practical gamma-ray spectroscopy*, second edition, Wiley, Chichester U.K. (2008).
- [2] P.A. Söderström, J. Nyberg and R. Wolters, *Digital pulse-shape discrimination of fast neutrons and γ rays*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **594** (2008) 79.
- [3] M.S. Streun, G. Brandenburg, E. Larue, E. Zimmermann, K. Ziemons and H. Halling, *Coincidence detection by digital processing of free-running sampled pulses*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **487** (2002) 530.
- [4] M.H. Morgalla, F. Stumm and G. Hesse, *A computer-based method for continuous single pulse analysis of intracranial pressure waves*, *J. Neurol. Sci.* **168** (1999) 90.
- [5] D. Alberto et al., *Digital filtering for noise reduction in nuclear detectors*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **594** (2008) 382.
- [6] C.R.A. Augusto, C.E. Navia, R. Lopes do Valle and T.F. da Silva, *Digital signal processing for time of flight measurements of muons at sea level*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **612** (2009) 212.
- [7] M. Nakhostin et al., *Time resolution improvement of Schottky CdTe PET detectors using digital signal processing*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **606** (2009) 681.
- [8] M.D. Aspinall et al., *Verification of the digital discrimination of neutrons and rays using pulse gradient analysis by digital measurement of time of flight*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **583** (2007) 432.
- [9] M. Riva, B. Esposito and D. Marocco, *A new pulse-oriented digital acquisition system for nuclear detectors*, *Fusion Eng. Des.* **82** (2007) 1245.
- [10] R.E. Abdel-Aal, *Simulation and analysis of nuclear physics instrumentation using the LabVIEW graphical programming environment*, *Arab. J. Sci. Eng.* **18** (1993) 365.
- [11] J. Pechousek, *Application of virtual instrumentation in nuclear physics experiments*, in *Practical applications and solutions using LabVIEW™ software*, S. Folea Ed., Intech, Rijeka Croatia (2011).
- [12] J. Pechousek and M. Mashlan, *Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/CompactPCI modular system*, *Czech. J. Phys.* **55** (2005) 853.
- [13] J. Pechousek, M. Mashlan, J. Frydrych, D. Jancik and R. Prochazka, *Improving detector signal processing with pulse height analysis in Mössbauer spectrometers*, *Hyperfine Interact.* **107** (2007) 1.
- [14] J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, M. Mashlan and J. Frydrych, *Universal LabVIEW-powered Mössbauer spectrometer based on USB, PCI or PXI devices*, *J. Phys. Conf. Ser.* **217** (2010) 012006.
- [15] J. Pechousek, R. Prochazka, V. Prochazka, J. Frydrych, *Virtual instrumentation technique used in the nuclear digital signal processing system design: energy and time measurement tests*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **637** (2011) 200.
- [16] J. Pechousek, D. Jancik, J. Frydrych, J. Navarik and P. Novak, *Setup of Mössbauer spectrometers at RCPTM*, *AIP Conf. Proc.* **1489** (2012) 186.
- [17] V. Krasilnikov, D. Marocco, B. Esposito, M. Riva and Yu. Kaschuck, *Fast pulse detection algorithms for digitized waveforms from scintillators*, *Comput. Phys. Comm.* **182** (2011) 735.
- [18] L. Abbene and G. Gerardi, *Performance enhancements of compound semiconductor radiation detectors using digital pulse processing techniques*, *Nucl. Instrum. Meth. A* **654** (2011) 340.
- [19] A.G. Maddock, *Mössbauer spectroscopy: principles and applications of the techniques*, Woodhead Publishing, Cambridge, U.K. (1997).
- [20] N.N. Greenwood and T.C. Gibb, *Mössbauer spectroscopy*, Chapman and Hall, London U.K. (1971).

Time Differential ^{57}Fe Mössbauer Spectrometer with unique 4π YAP:Ce 122.06 keV gamma-photon detector

Petr Novak,^a Jiri Pechousek,^{a,*} Vit Prochazka,^a Jakub Navarik^b and Libor Machala^b

^a *Department of Experimental Physics, Faculty of Science,
Palacky University, 17. listopadu 12, 77 146 Olomouc, Czech Republic*

^b *Regional Centre of Advanced Technologies and Materials, Department of Experimental Physics,
Faculty of Science, Palacky University, 17. listopadu 12, 77 146 Olomouc, Czech Republic*
E-mail: jiri.pechousek@upol.cz

ABSTRACT: This paper presents a conceptually new design of the ^{57}Fe Time Differential Mössbauer Spectrometer (TDMS) with the gamma-photon detector optimized for registration of a radiation emitted in a maximum solid angle. A high detection efficiency of 70 % in 4π region was achieved for 122.06 keV photons emitted from ^{57}Co source. Detector parameters have been optimized for the use in the time differential Mössbauer spectroscopy where the high time resolution in range of 176-200 ns is highly required. Technical concept of the TDMS is based on the virtual instrumentation technique and uses fast digital oscilloscope. Performance and detector utilization have been clarified by decreasing the Mössbauer spectral line-width of $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ reference sample from 0.33 mm/s (integral mode) to 0.23 mm/s (time differential mode). This paper also describes characterization and utilization of the detector together with additional electronic blocks and two-channel fast data-acquisition system construction.

KEYWORDS: Time Differential Mössbauer Spectroscopy; Coincidence measurements; Gamma-photon detector; Detection efficiency

* Corresponding author.

Contents

1. Introduction	Chyba! Záložka není definována.
2. ⁵⁷Fe TDMS experimental setup	3
2.1 Technical realization of the 4 π 122.06 keV detector	3
3. Measurement results	5
3.1 Life-time ⁵⁷ Fe measurements	5
3.2 Application in ⁵⁷ Fe TDMS	6
3. Conclusion	8
Acknowledgment	8

1. Introduction

The Time Differential Mössbauer Spectroscopy (TDMS) is an experimental method based on the Mössbauer spectroscopy in transmission (TDTMS) or emission (TDEMS) geometry which provides additional time dispersion in the Mössbauer spectra. In both configurations (TDTMS and TDEMS) a ⁵⁷Co is used as a source of Mössbauer gamma-photons when iron containing materials are investigated. In general, the ⁵⁷Co transmutes by electron capture to ⁵⁷Fe in the 136.47 keV excited state (second excited state) which decays to the ground state by two processes [1] shown in figure 1. Main channel of the transition proceeds via the first excited state and is accompanied by the successive emission of 122.06 keV (γ_{122}) and 14.41 keV (γ_{14}) gamma-photons, respectively. Assuming all possible transitions we can point out that 97.54 % [2] of emitted γ_{14} follows the emission of γ_{122} . Measurements of the time delay between coincident detections of γ_{122} and γ_{14} photons define the life-time of the nucleus in the first excited state [2].

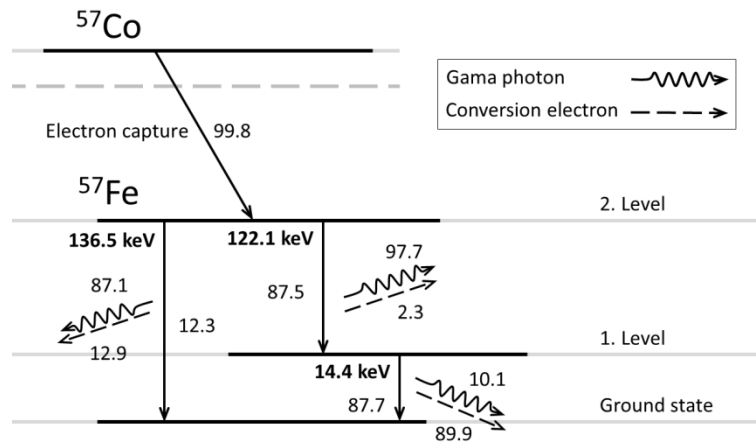


Figure 1. Decay scheme of the ^{57}Co source which is used in ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. Transition probabilities are related to one disintegration of ^{57}Co , where numerical values represent the probability (%).

Applying the time filtration by coincidence delaying of γ_{14} and γ_{122} photons into standard transmission ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy (TMS) the decreasing of the spectral line width is achieved due to the Heisenberg relation of uncertainty. Hence a higher energy resolution of the TMS spectra should be achieved by registering the photons with longer life-time in the first excited state [3].

Although the TDMS exhibits difficulties mainly in construction it has been utilized in a number of different experimental studies. The first time-resolved Mössbauer experiments were published in [4], later on the results were described theoretically in [5]. For instance, in [6] an additional spectral components in $\text{Co}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ were identified on the basis of TDMS experiment. Similarly in [7,8] $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, CoSeO_4 and $\text{CoSeO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ were investigated by TDMS. Study [9] dealt with the isomer shift of spectral lines of iron doped ZnS. Time dependent shift of a spectral line position connected with the line broadening was observed for a short time after the electron capture in ^{57}Co . This effect was explained as a local temperature increase connected with the electron rearrangement in excited Fe^{2+} ion.

The second application field, TDEMS, is used for investigation of local rearrangement in crystal lattice after transmutation of Co to Fe, i.e. aftereffects. Here, the γ_{14} carries information on the state of the atom and its local surrounding in exact time of the γ_{14} emission. One can follow the formation of the charge and the structural equilibrium after electron capture in ^{57}Co . TDEMS was used in the investigation of Fe^{2+} and Fe^{3+} balance formation in doped NiO and CoO [10,11]. A few constructions of the TDMS were reported in the last four decades [12–15] and were based on the hardware solution with a few standard 122.06 keV detectors for covering the high solid angle around the source. A new concept of the control system based on the software solution of coincidence time determination and the innovative construction of 4π 122.06 keV detector have been developed and are presented in this paper.

2. ^{57}Fe TDMS experimental setup

Concept of the developed TDMS is based on the virtual instrumentation technique using the LabVIEW™ (National Instruments) programming language [16,17]. The control application of the spectrometer behaves on the personal computer with a high-speed digital oscilloscope NI PCI-5152 (National Instruments; 2 channels, 8-bit, 1 GS/s) serving as a multichannel analyzer (MCA), an amplitude discriminator (AD) and a coincidence/time-of-flight (TOF) computation unit. The real-time pulse processing on both detection channels with simultaneous AD and TOF calculations utilizes the FPPA [18] algorithm together with principles of coincidence measurements discussed in [19]. Figure 2 a) shows the experimental setup of the developed TDMS experiment. In addition to the standard (integral) Mössbauer measurement [16,17] with NI USB-6215 device serving as a velocity generator (figure 2) and a PID analogue velocity controller (not shown) a new code has been developed. This code is used for the calculation of coincidence events and simultaneous collection of the time differential Mössbauer spectra in several requested time windows in the interval of 0–200 ns with 25 ns time steps.

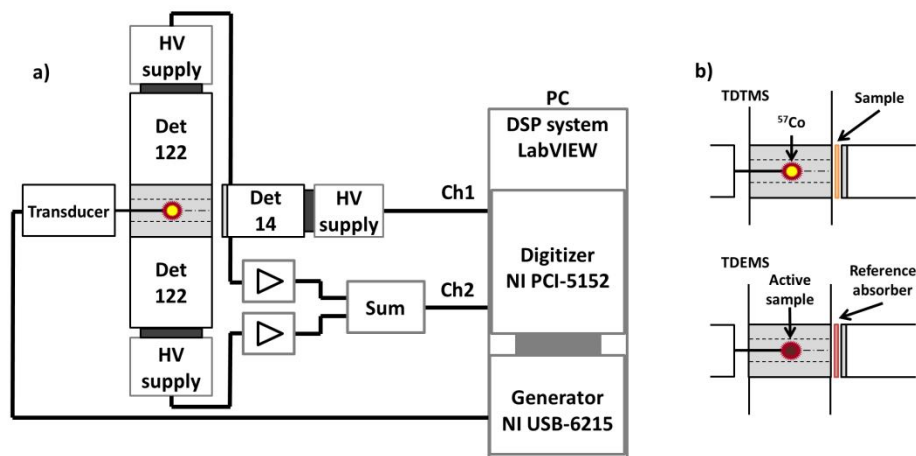


Figure 2. Experimental setup of the (a) overall TDMS system and (b) detailed drawing showing the methodological differences between the TDTMS and TDEMS in the positions of the sample and the source.

The developed 122.06 keV detector is designed to cover the maximum solid angle (4π) for detection of γ_{122} emitted from the source. As it is shown in figure 2, in the TDMS experiment the radioactive source is moved “inside” the 122.06 keV detector into the hole in its body (see detail in figure 2 b), right-top), and the analyzed sample is placed between the source and the 14.41 keV detector. Detection process of the 14.41 keV Mössbauer gamma-photons utilizes the IND [20] detection system. In the case of the TDEMS experiment the investigated radioactive sample is “inside” the 122.06 keV detector and the reference absorber (with singlet spectrum) is placed between the sample and 14.41 keV detector (see detail in figure 2 b), right-bottom).

2.1 Technical realization of the 4π 122.06 keV detector

The detector is constructed as a one compact unit with an inner hole where the radioactive source is mounted on the extended rod of the velocity transducer. The detector consists of two YAP:Ce (YAlO₃ perovskite doped with Cerium) scintillation crystals with optimized thickness for detection of 122.06 keV gamma-photons in order to get a sufficient efficiency of the detection. Both crystals are optically separated and mounted individually on the photomultiplier tube with an integrated high voltage power supply and analog output connector, see figure 3.

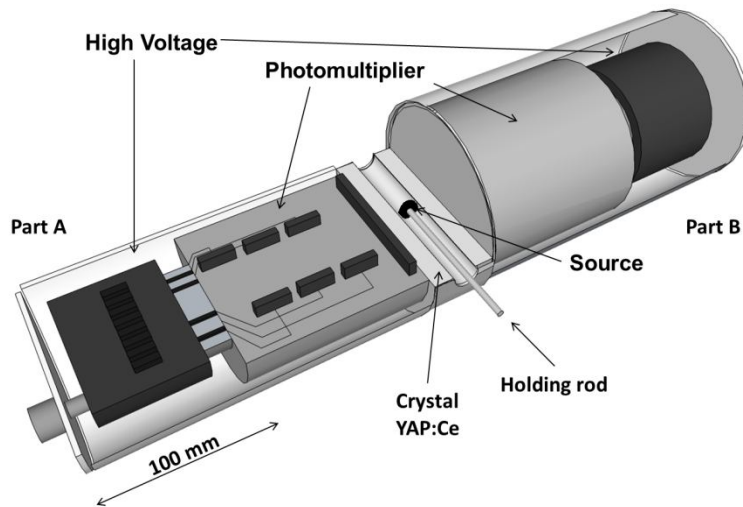


Figure 3. Detector formed by two equivalent parts consisting of YAP:Ce crystal with semicircular trough, photomultiplier tube and the high voltage power supply.

Probability of the gamma-photons detection is given mainly by the photons energy, scintillation crystal properties and its dimensions. Thus the scintillation crystal YAP:Ce with a high integrated light output (70 % of NaI:Tl) and a short decay time constant (25 ns) was utilized. The crystal thickness dependency of 122.06 keV gamma-photons absorption in YAP:Ce is shown in figure 4.

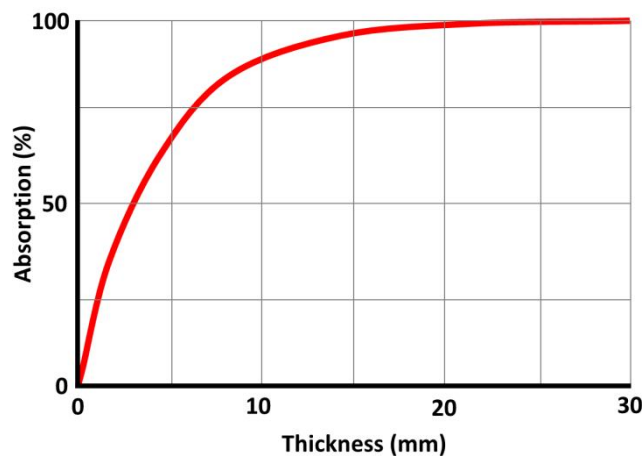


Figure 4. Dependency of 122.06 keV gamma-photon absorption in YAP:Ce scintillation crystal.

According to the absorption of γ_{122} in YAP:Ce the scintillation crystal dimensions have been designed to 50 mm in the diameter with the length of 40 mm and the perpendicular hole (diameter of 17 mm is given by the Mössbauer source used, 10 mm). Crystal is based on two independent segments with the length of 20 mm each, see figure 3. Photomultipliers R1306 (Hamamatsu) have been used for both segments together with an integrated high power supply C4900-51 (Hamamatsu). Both detector segments have 0.5 mm thick aluminum window, the detection energy interval from 30 keV to 1 MeV, an adjustable high voltage range of the photomultiplier up to +1250 V and negative output pulses polarity. Overall dimensions of the detectors are: diameter of 65 mm, length of 456 mm and weight of 2 kg. The detector was constructed externally in Crytur, spol. s r.o. (Turnov, Czech Republic). The output signals from both

sides of the detector (two photomultipliers) are processed/amplified with separated electronics. In order to collect an output signal from both detector parts, A and B, a simple analog summator unit has been developed, which consists of two AD8038 (Analog Devices) amplifiers giving the unity output gain. An efficiency of the detector was experimentally determined up to 70 %.

The detection efficiency has been studied in the next step for evaluation of the detector performance by the ^{57}Fe coincidence measurement based on simultaneous TOF detections γ_{14} and γ_{122} in a long detection interval (more than ten of mean life-times). Radioactive decay has a statistical character and therefore we are not able to ensure true coincidence of γ_{14} and γ_{122} , i.e. of the two photons, γ_{14} and γ_{122} , originated from the same nucleus. Relative number of true coincidence detection of γ_{14} and γ_{122} is given by

$$P = (U_{122} K_{122} P_c) / (1 + A C_{122} t_{\text{life}}), \quad (1)$$

where U_{122} is a detector efficiency, K_{122} is a relative solid angle of the detector, A is the radiation source activity, C_{122} is a probability of γ_{122} emission resulting from decay scheme [21], t_{life} is the mean life-time of the first excited level ($t_{\text{life}} = 141$ ns) and P_c is a probability that the γ_{122} photon for selected γ_{14} was emitted. According to (1) the true coincident detection increases with the efficiency of the detection γ_{122} (U_{122}), a relative solid angle K_{122} of the γ_{122} detection and with decreasing activity A . Therefore, the proper design of the γ_{122} detector has crucial role not only for the time resolution of the time differential spectrum but mainly for increasing of truly detected coincidence pairs. However, decreasing of activity A results in a low γ_{14} count rate and long real spectrum accumulation time. The detector and source parameters were optimized for detection of 122.06 keV gamma-photons with high K_{122} and U_{122} . In case of our detector the true pair detection probability in case of 2.5 MBq source has been measured as 0.52.

3. Measurement results

3.1 Life-time ^{57}Fe measurements

A single nucleus life-time T_{life} is defined as a time distance between the TOFs of γ_{14} and γ_{122} . This distance has been determined for all γ_{14} photons and a histogram of the time distances with a 1 ns resolution has been recorded. In the life-time dependence shown in figure 5 we can see a time shift of the maximum from a zero value. This time shift (as a systematic error) is caused by the delays in the detection lines and an electronic processing due to different hardware configurations and lengths of lines in both detection paths. These differences can be easily evaluated from the measurement and later corrected. An exponential decay is clearly observable in the first three hundred nanoseconds. Above 300 ns the true coincident signal disappears and we can observe a contribution of noncoincident γ_{14} and a contribution of conversion X-ray photons.

The 6.4 keV conversion X-ray photons from the Fe K_{α} transition are emitted by the radioactive source together with 14.41 keV, but these photons are not correlated with γ_{122} emission. The signals of conversion X-ray and γ_{14} photons are not well separated due to the lower detector energy resolution and hence the conversion X-ray contributes to the random coincident signal. Nevertheless this effect does not devalue the TDMS measurements because in the real measurement the signal is filtered by a resonant medium of the sample or the resonant absorber in TDTMS or TDEMS, respectively. However, the conversion X-ray detection increases the spectra background and decreases the relative Mössbauer effect.

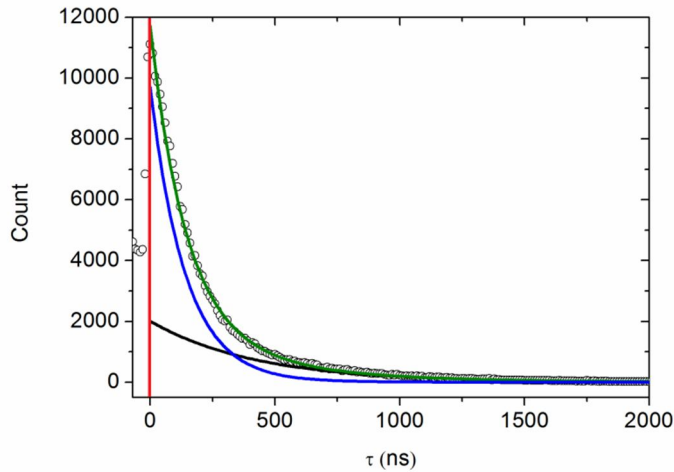


Figure 5. The ^{57}Fe life-time measurement, where circle points show the experimental data, blue line shows simulated exponential behaviour of the true coincident events, black line shows non-coincidence event, green line is a fit of superpositioned blue and black lines. Red dashed line shows simulated exponential background.

3.2 Application in ^{57}Fe TDMS

The developed detector has been designed and optimized in order to be utilized in the TDMS. An example measurement exhibiting the final utilization has been performed using the single line source ^{57}Co embedded in rhodium matrix (Ritverc) with an actual activity of 3.1 MBq and $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ reference sample with the ^{57}Fe area density of 0.25 mg/cm^2 (Ritverc) with the isomer shift -0.097 mm/s and the line width 0.33 mm/s . The resulted spectra recorded using the $\gamma_{14}-\gamma_{122}$ photon time delay intervals of 0–25, 26–50, 51–75, 76–100, 101–125, 126–150, 151–175 and 176–200 ns are shown on figure 6 a) together with the integral spectrum on figure 6 b). The effect of a spectral line narrowing due to the increasing of the time delay has been clarified. The numerical values are presented in table 1, together with the isomer shift values for all the time delay intervals. The typical side band waves in the spectra can be observed mainly for shorter time delays. These waves occur due to the short time interval which is related with Fourier transform to the spectral shape in energy (velocity) domain. Therefore, the spectra rather than the simple Lorentzian shape [5] exhibits the shape of $\sin(x)/x$ which is a Fourier transform of rectangular pulse [22–24]. The measured spectra have been analyzed using the Mosswin 4.0 software package [25] and the line widths have been obtained. The line width dependence is plotted in the figure 6 c) with the respect to the time delay. The line width decreasing by the factor of 30 % for differential spectrum in comparison to the integral spectrum has been successfully reached, see figure 6 c). The line width in a time window from 176 to 200 ns has been calculated to 0.23 mm/s , while the integral spectrum line to 0.33 mm/s .

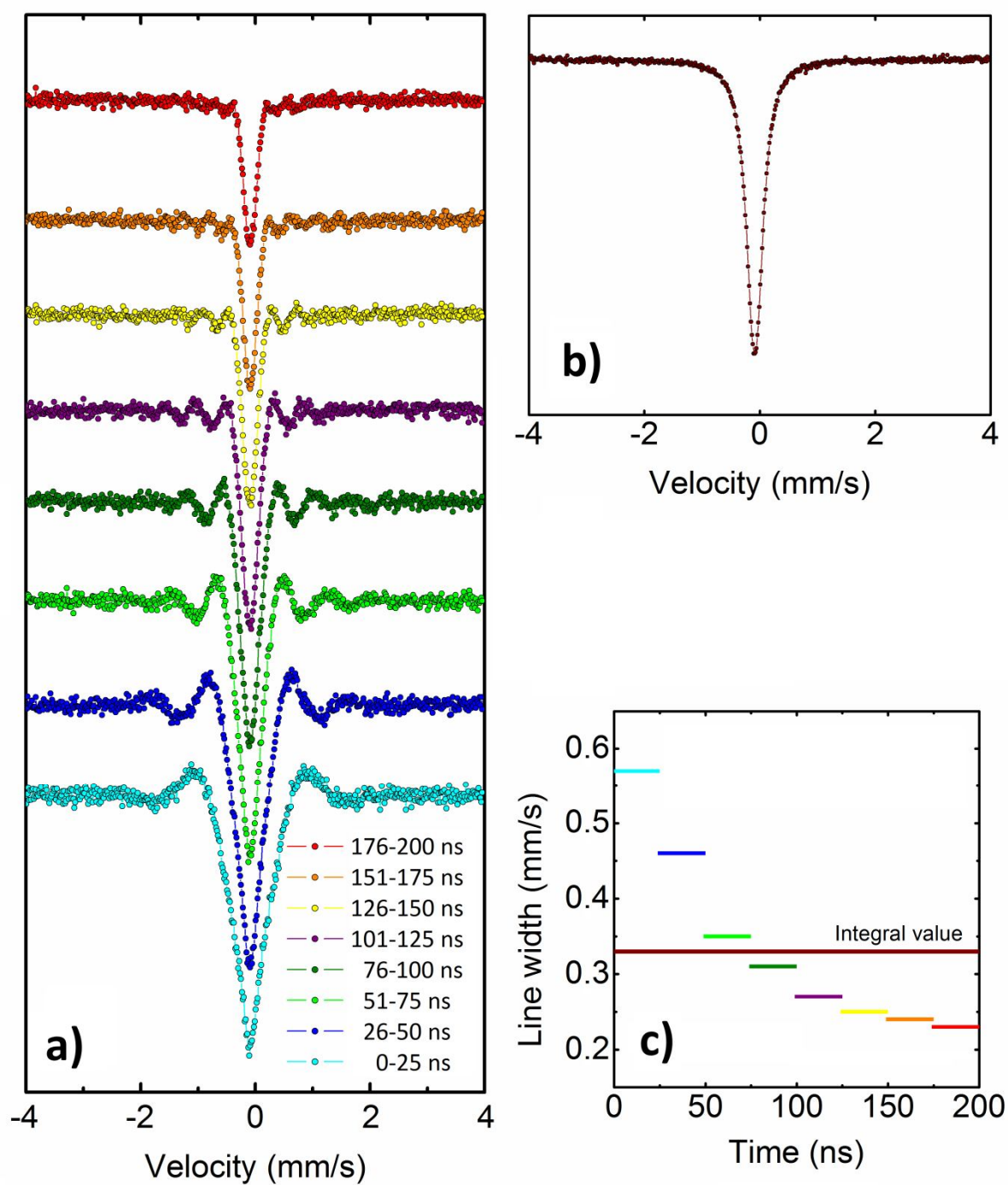


Figure 6. a) The TDMS spectra of $K_2MgFe(CN)_6$ sample with photon delay interval width of 25 ns, b) the integral spectrum, c) line width dependency with respect to the photon delay.

Table 1. Calculated isomer shift and line width for all individual Mössbauer spectra. All spectra were analyzed comparing the integral calibration spectrum of α -iron foil.

Time (ns)	0–25	26–50	51–75	76–100	101–125	126–150	151–175	176–200	integral spectrum
line width (mm/s)	0.57	0.46	0.35	0.31	0.27	0.25	0.24	0.23	0.33
	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01
isomer shift (mm/s)	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09
	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01	± 0.01

4. Conclusion

The experimental setup with a specially designed 122.06 keV detector is introduced in details. The described system has been designed for TDTMS and TDEMS measurements and optimized for maximum yield of true coincidence. Based on the newly designed 4π detector the efficiency of a true coincidence detection of 0.52 % has been achieved. In the application for the TDMS measurements a substantial narrowing of spectral lines compared to the integral spectrum has been reached. The decrease of the line-width by 30 % using time filtering was successfully demonstrated. This narrowing can significantly improve possibilities of Mössbauer spectroscopy in detection of different structural sites in various materials. The concept of the virtual instrumentation newly utilized in TDMS field of research allows to develop a complex measurement system with many adjustable options. Enhanced time resolution up to 1 ns can be applied if there is a necessity to study fast aftereffects in the radioactive samples.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by Operational Program Education for Competitiveness - European Social Fund (project CZ.1.07/2.3.00/30.0041). Financial support from the internal student grant IGA of Palacký University in Olomouc, Czech Republic, (IGA_PrF_2015_017) is gratefully acknowledged as well. Authors would also like to thank to Zoltán Klencsár for his support with fitting of TDMS spectra in the MossWinn program.

References

- [1] Vagizov F, Antonov V, Radeonychev Y V, Shakhmuratov R N and Kocharovskaya O 2014 Coherent control of the waveforms of recoilless γ -ray photons. *Nature* **508** 80–3
- [2] Chechev V. P. and K. K N 2004 BNM – LNHB/CEA – Table de Radionucléides 57 Co 1–7
- [3] Deisenroth S, Spiering H, Nagy D L and Gutlich P 1997 Lamb-Mössbauer factor of electronically excited molecular states measured by time-differential Mössbauer emission spectroscopy *Hyperfine Interact.* **113** 351–5
- [4] Holland R E, Lynch F J, Perlow G J and Hanna S S 1960 Time spectra of filtered resonance radiation of Fe57 *Phys. Rev. Lett.* **4** 181–2
- [5] Lynch F J, Holland R E and Hamermesh M 1960 Time dependence of resonantly filtered gamma rays from Fe57 *Phys. Rev.* **120** 513–20

- [6] R. Grimm, P. Gütlich, E. Kankeleit R L 1977 Time and temperature dependence of aftereffects in $[^{57}\text{Co}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ from time-differential Mössbauer emission spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **67** 5491–500
- [7] Y. Watanabe, K. Endo H S 1988 Relaxation of Short-Lived ^{57}Fe -Species in ^{57}Co -Labeled $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$ Studied by Time-Resolved Emission Mössbauer Spectroscopy *Bull. Chem. Japan* **61** 2785–90
- [8] Watababe Y, Nakada M, Endo K, Nakahara H and Sano H 1990 Coincidence Moessbauer spectroscopic study of ^{57}Co -labelled CoSeO_4 and $\text{CoSeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63** 2790–6
- [9] R. Kokh E R 1979 Relaxation processes in the time-dependent differential Mössbauer spectra of $\text{ZnS-}^{57}\text{Co}$ *Am. Inst. Phys.* **30** 679–82
- [10] Triftshäuser W and Craig P P 1967 Time dependence of recoil-free resonance following electron capture in Co^{57} *Phys. Rev.* **162** 274–85
- [11] Wertheim G K 1971 Chemical Effects of Nuclear transformations in Mössbauer Spectroscopy. *Nucleonics* **4** 373–9
- [12] Vapirev E I, Kamenov P S, Dimitrov V and Balabanski D 1984 Resonance detectors for time experiments *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* **219** 376–83
- [13] Kajcsos Z, Alflen M, Spiering H, Gütlich P, Albrecht R, Schulze R and Kurz R 1986 A time-differential Mössbauer emission spectrometer with high efficiency and high time resolution **29** 1551–4
- [14] R. Albrecht, M. Alflen, P. Gutlich, Z. Kajcsos, R. Spiering F T 1987 A NEW SPECTROMETER FOR TIME-DIFFERENTIAL MÖSSBAUER EMISSION SPECTROSCOPY (TDMES) *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A-Accelerators Spectrom. Detect. Assoc. Equip.* **257** 209–14
- [15] Nakada M, Makaki N M, Saeki M, Sagawa C, Aratono Y and Endo K 1994 A new system of time differential emission Mössbauer spectroscopy with event-by-event mode *Hyperfine Interact.* **92** 1183–8
- [16] Pechousek J and Mashlan M 2005 Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system *Czechoslov. J. Phys.* **55** 853–63
- [17] Pechousek J, Prochazka R, Jancik D, Frydrych J and Mashlan M 2009 Universal LabVIEW-powered Mössbauer spectrometer based on USB, PCI or PXI devices *J. Phys. Conf. Ser.* **217** 012006
- [18] Novak P, Navarik J, Pechousek J, Prochazka V, Machala L and Tucek J 2014 Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer *J. Instrum.* **9** T01001–T01001

- [19] Pechousek J, Prochazka R, Prochazka V and Frydrych J 2011 Virtual instrumentation technique used in the nuclear digital signal processing system design: Energy and time measurement tests *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **637** 200–5
- [20] Navarik J, Novak P, Pechoušek J, Machala L, Jancik D and Maslan M 2015 PRECISE COMPACT SYSTEM FOR IONIZING RADIATION DETECTION AND SIGNAL PROCESSING WITH ADVANCED COMPONENTS INTEGRATION AND ELECTRONIC CONTROL *J. Electr. Eng.* **66** 220–5
- [21] Bhat M R 1971 Nuclear data sheets for $A = 109$ *Nucl. Data Sheets* **6** 1–37
- [22] M. Alflen, H. Spiering Z K W M 1995 Evaluation of accidental coincidences for time-differential Mössbauer-spectroscopy *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A* **356** 356–61
- [23] Balabanski D L, Kamenov P S, Dimitrov V and Vapirev E 1986 A note on the time-dependence of Mössbauer scattered radiation *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **16** 100–5
- [24] Balabanski D L, Proykova A and Kamenov P S 1986 The time-dependence of resonantly filtered recoilless gamma-radiation: An approach to the numerical problem *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **16** 434–8
- [25] Klencsár Z, Kuzmann E and Vértes a 1996 User-friendly software for Mössbauer spectrum analysis *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **210** 105–18

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA EXPERIMENTÁLNÍ FYZIKY



Autoreferát dizertační práce

**Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením
detekce fotonů záření gama - vývoj a aplikace**

Autor práce:	Mgr. Petr Novák
Studijní program:	Fyzika
Studijní obor:	Aplikovaná fyzika
Vedoucí práce:	Doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Rok odevzdání:	2016

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předkládanou dizertační práci vypracoval samostatně pod vedením
Doc. RNDr. Jiřího Pechouška, Ph.D., za použití citované literatury.

Podpis autora:

Student: Mgr. Petr Novák
Katedra experimentální fyziky,
Univerzita Palackého v Olomouci, Česká republika

Školitel: Doc. RNDr. Jiří Pechoušek, Ph.D.
Katedra experimentální fyziky,
Univerzita Palackého v Olomouci, Česká Republika

Oponenti: Ing. Oldřich Schneeweiss, DrSc.
Ústav fyziky materiálů
Akademie věd České republiky, Brno, Česká republika

Doc. Mgr. Jaroslav Kohout, Dr.
Matematicko-fyzikální fakulta
Univerzita Karlova v Praze, Česká republika

Datum a místo obhajoby dizertační práce:

.....
.....

Abstrakt

Práce je zaměřena na Mössbauerovu spektrometrii s časovým rozlišením, kdy tato technika je rozšířením standardní Mössbauerovy spektroskopie. Pomocí časového rozlišení je dosaženo výrazného zúžení spektrálních čar a tak tato měřicí technika nachází široké uplatnění v oblasti materiálového výzkumu.

V hlavní části se práce věnuje návrhu a následné konstrukci jednotlivých částí celého zařízení. Jsou zde popsány klíčové komponenty sestavy a způsob jejich optimálního nastavení. Dále se v práci řeší zpracování signálů získaných z detektorů záření gama a jejich výsledné použití ve sledování koincidenčních událostí, nezbytných pro časové rozlišení.

V závěrečné části se práce věnuje různým možnostem měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením, se zaměřením na optimalizaci časové oblasti, kdy je dosaženo největšího zúžení spektrální čáry.

Abstract

The thesis is focused on the Mössbauer spectroscopy with a time resolution, where this technique is an extension of standard Mössbauer spectroscopy. Using the time resolution the narrowing of the spectral lines is achieved. This measurement technique is widely used in the field of material research.

In the thesis the design and subsequent construction of various parts of the entire apparatus are described. There are also specified the key components of the experimental device and the method of their optimal settings. Subsequently, a data processing of obtained signal from gamma-ray detectors is described, including its final application in the coincidence events monitoring which is crucial for reaching the time resolution.

In the final section there are discussed the various options of time differential Mössbauer spectra measurements. It is focused on optimizing the time domain, to achieve the narrowing spectral line.

Obsah

1	Úvod	5
2	Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením	6
2.1	Princip TDMS	6
2.2	Konstrukce TDMS	7
3	Detekční část	9
3.1	Detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV	11
3.2	Detekce gama-fotonů 122,1 keV	11
3.3	Zpracování signálů z detektorů	13
4	Vyhodnocení koincidenčních signálů	17
4.1	Analýza koincidenčních gama-fotonů	17
4.2	Měření doby života na první excitované hladině	19
4.3	Rozdělení do spekter podle τ , doby života	20
5	Měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením	21
7	Závěr	25
	Reference	26
	Seznam publikační činnosti	29

1 Úvod

Cílem této práce je představit a popsat vybrané části studovaných témat, na kterých se autor významnou měrou podílel během svého doktorského studia. Předkládaná práce vychází z autorových publikačních výstupů jak v impaktovaných, tak v recenzovaných časopisech. Práce je celkově zaměřena na Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením, věnuje se popisu jeho klíčových částí a jejich maximální optimalizaci.

První část je zaměřena na popis Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením. Následuje popis optimalizace návrhu detekční soustavy, kdy tato část je klíčová pro realizaci celé konstrukce. Z hlediska efektivity měření je naprosto nezbytné dosáhnout co nejlepší detekci gama-fotonů v okolí jejich zdroje. Pro tento účel byl navržen zcela unikátní detektor, optimalizovaný pro měřicí sestavu s časovým rozlišením. Navržený detektor obklopuje zdroj gama-fotonů v maximálním možném objemu. Použité detektory jsou zde popsány, tato část je uzavřena kapitolou o softwarovém zpracování signálů, získaných digitalizací signálů z detektorů záření gama.

Další část je zaměřena na nalezení koincidenčních párů gama-fotonů a jejich zpracování při měření doby života, na první excitované hladině ^{57}Fe . Dále je popsáno, jak se tato informace použije pro rozdělení do časových spekter, při měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením. Naměřená koincidenční spektra jsou znázorněna a popsána v poslední kapitole.

V této práci je tedy popsáno několik vylepšení, kterých bylo dosaženo v oblasti Mössbauerovy spektrometrie. Jde o vylepšení jak v oblasti jeho konstrukce, tak v oblasti softwarových řešeních pro zpracování signálu a ovládání celé sestavy. Všechna tato vylepšení jsou již aplikována v materiálovém výzkumu v našich laboratořích.

2 Mössbauerův spektrometr s časovým rozlišením

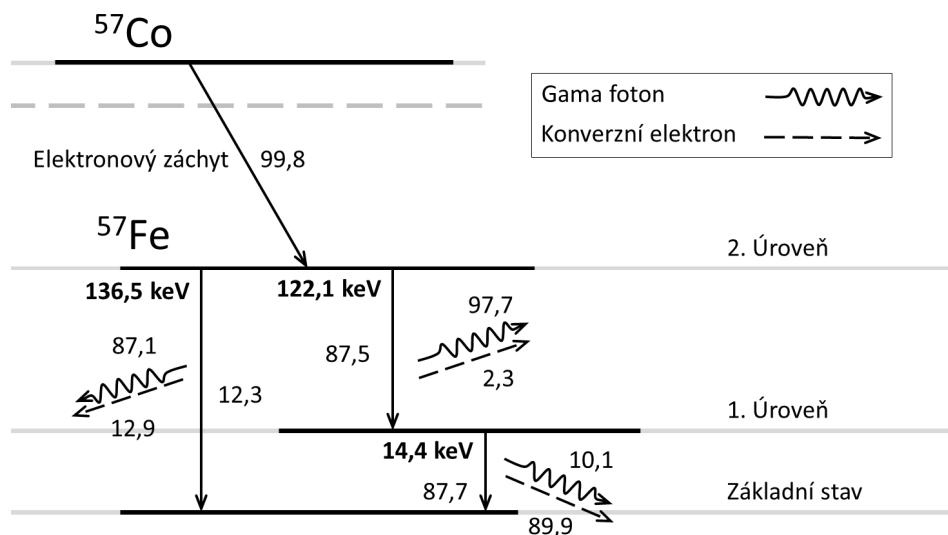
Mössbauerova spektrometrie s časovým rozlišením, v anglické literatuře označována jako TDMS (Time Differential Mössbauer Spectroscopy), je experimentální metoda, založená na transmisní Mössbauerově spektroskopii (proto je též nazývána jako TDTMS). Tato metoda k informaci o rezonančním jevu přidává také informaci o čase, tedy o době, po jakou zůstalo sledované jádro excitované na první hladině. Naše experimentální uspořádání také dovoluje snadnou úpravou modifikovat sestavu na emisní Mössbauerovu spektroskopii s časovým rozlišením (TDEMS).

2.1 Princip TDMS

Jako zdroj gama-fotonů v našich experimentech byl použit ^{57}Co , zabudován ve rhodiové matici¹. Jádro ^{57}Co přechází s 99,8 % pravděpodobností, pomocí elektronového záchytu, na ^{57}Fe v excitovaném stavu s energií 136,5 keV, což je druhá excitovaná hladina. Pro samotný rozpad, tedy přechod na základní hladinu, jsou možné dvě cesty. Na obrázku 1 je znázorněno rozpadové schéma ^{57}Co .

První, méně pravděpodobnou cestou je okamžitý přechod na základní hladinu a vyzáření gama-fotonu o energii 136,5 keV, tyto gama-fotony jsou pro měření TDMS nezajímavé a je snahou je při měření eliminovat. Druhou, mnohem pravděpodobnější cestou je rozpad přes první energetickou hladinu. Tento přechod je složen ze dvou kroků a bývá využit i v jiných typech koincidenčních experimentů [1]. Při přechodu z druhé hladiny na první hladinu je vyzářen gama-foton o energii 122,1 keV a následně, po setrvání na první excitované hladině, klesne na základní hladinu a je vyzářen gama-foton o energii 14,4 keV. Doba, po kterou zůstane na první hladině, je definována jako doba života jádra. V případě získání informace o době života, tedy o čase, můžeme efektivně filtrovat gama-fotony s přesněji definovanou energií (tato možnost vychází z Heisenbergových relací neurčitosti). Gama-fotony s lepším energetickým rozlišením jsou tedy pozorovány pro dlouhé doby života na první hladině [2].

¹Radioaktivní zdroj ^{57}Co je pro naše účely dodáván firmou Ritverc™.



Obrázek 1. Rozpadové schéma ^{57}Co používaného pro Mössbauerovu spektroskopii. Pravděpodobnosti přechodů jsou vztaženy k jednomu rozpadu ^{57}Co , kde hodnota reprezentuje pravděpodobnost emise v procentech [3].

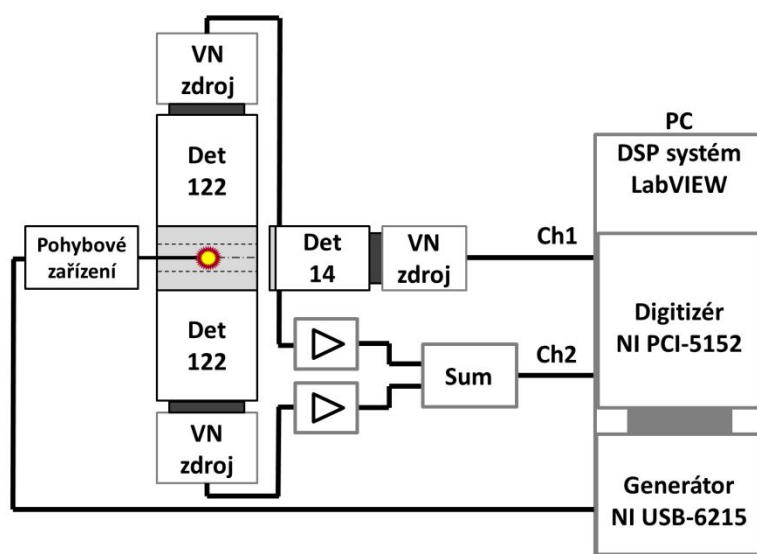
TDMS bylo již použito v mnoha různých experimentálních studiích. První experimentální výsledky publikoval Holand a kolektiv v [4], následně byly tyto výsledky popsány teoreticky [5]. Například v [6] byly díky TDMS pozorovány další spektrální komponenty v $\text{Co}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podobně v [7], [8], kde byly pomocí TDMS studovány $\text{Co}(\text{IO}_3)_2$, CoSeO_4 a $\text{CoSeO}_4\cdot$. Kokh a Realo studovali posun ve spektrálních čarách u železem dopovaného ZnS [9].

2.2 Konstrukce TDMS

V několika publikacích byly popsány různé typy konstrukce TDMS/TDEMS [10]–[13]. Všechny tyto spektrometry byly konstruovány formou hardwarového přístupu a využívaly běžně dostupné detektory pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV. Detekce těchto gama-fotonů je pro koincidenční měření zásadní a je nutné maximalizovat jejich detekční účinnost v prostoru kolem celého zářiče. Zároveň nemůžeme omezit pohyb zářiče pro modulaci záření pomocí jeho kmitání v ose vůči detektoru gama-fotonů o energii 14,4 keV. Kajcsos a spol. [12] a Albrecht a spol. [11] využili ve svojí konstrukci detektory s co největší rovnou plochou a zároveň je umístili do co nejkratší možné vzdálenosti. V tomto typu provedení vzniká ale okolo zářiče nemalý prostor, kde nedochází k detekci gama-fotonů o

energii 122,1 keV. Tyto detekční ztráty se projeví nežádoucím způsobem nejen ve statistické kvalitě časových spekter, ale také nežádoucím způsobem ovlivní správnost přiřazení detektovaných gama-fotonů od jednoho sledovaného jádra.

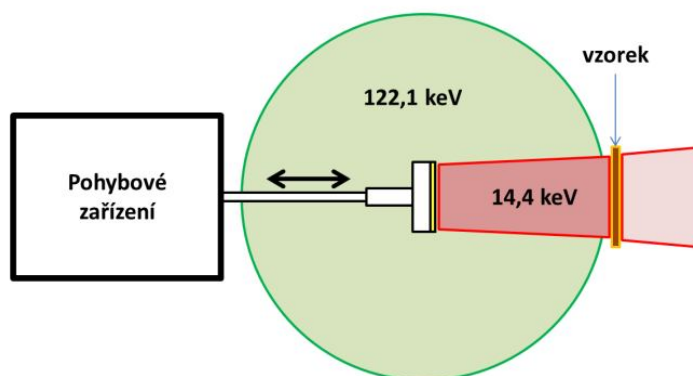
Naše koncepce TDMS je založena na virtuální instrumentaci, tedy softwarovém řešení. Konkrétně programové řešení zajišťuje: řízení pohybu zářiče, vyhodnocení signálu z detektorů a výsledné čítání do časových spekter. Software byl vytvořen v programovacím prostředí LabVIEW™ od firmy National Instruments [14], [15]. Pro digitalizaci signálu byla použita měřicí karta NI PCI-5152 (National Instruments). Měřicí karta obsahuje dva měřicí kanály, kdy každý pracuje v 8-mi bitovém rozlišení a dokáže signály vzorkovat na obou kanálech 1 GS/s. Pro generování signálu pohybovému zařízení, byla použita karta NI USB-6215, která je běžně používána pro Mössbauerovy spektrometry [14], [15]. Karta pro generování signálu je doplněna o analogový PID regulátor [16]. Tento PID regulátor je také možné řešit pomocí virtuálního přístupu [17]. Blokové schéma experimentálního uspořádání je znázorněno na obrázku 2.



Obrázek 2. Blokově znázorněné experimentální uspořádání sestavy TDMS.

3 Detekční část

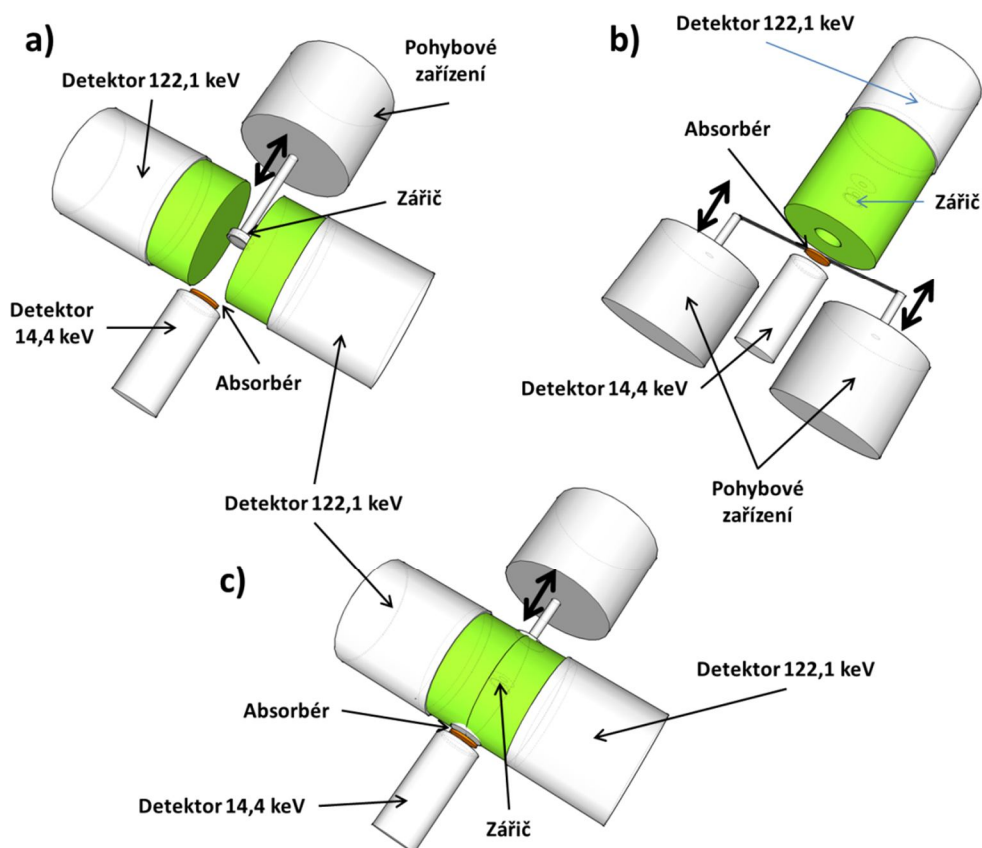
Při konstrukci sestavy TDMS je nutné zajistit, kromě detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV, také maximální možný počet registrovaných gama-fotonů o energii 122,1 keV. Pro tento účel je možné využít některý z typů detektorů, popsanych v dizertační práci. Při návrhu sestavy jsme zvažovali všechny možnosti, ale jelikož na trhu není detektor optimalizovaný přímo pro TDMS, musel být vyroben na zakázku dle našeho návrhu. Na obrázku 3 jsou znázorněny oblasti, ve kterých je nutné detekovat dané gama-fotony.



Obrázek 3. Oblasti zájmu detekce vyzařovaných gama-fotonů o energii 122,1 keV a 14,4 keV v okolí zářiče při zachování možnosti zářičem pohybovat.

V oblasti detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV se oproti běžnému uspořádání transmisního Mössbauerova spektrometru nic nemění. Z hlediska detekce gama-fotonů o energii 122,1 keV je snaha maximalizovat detekci v co největším prostorovém úhlu okolo zářiče, jak je znázorněno na obrázku 3 zelenou barvou. Zároveň je nutné zachovat možnost pohybovat zářičem v ose se vzorkem pomocí pohybového zařízení. Při jiných konstrukcích bylo využíváno komerčně dostupných detektorů s velkou plochou. Tyto detektory se umisťovaly do co nejmenší vzdálenosti od zářiče. Koncepce takového provedení je schématicky znázorněna na obrázku 4 a). Toto řešení je z hlediska počtu detekcí nedostatečné a naší snahou bylo jej vylepšit. V publikaci [18] autoři diskutují velkou ztrátu správných koincidenčí. Pro maximalizaci detekovaného okolí zářiče je možné detektor realizovat se scintilačním krystalem studnového typu. Na obrázku 4 b) je tato varianta znázorněna, kdy je dosaženo velkého pokrytí prostoru okolo zářiče. Mezi hlavní nevýhody tohoto provedení patří složitá konstrukce pro pohyb vzorku vůči zářiči a také při použití jen jednoho fotonásobiče

může při vyšších aktivitách dojít k saturaci detektoru pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV.



Obrázek 4. Možnosti uspořádání detekční soustavy a) dva přibližné detektory, b) detektor studnového typu, c) detektor s tunelem a zářičem umístěným uvnitř.

Naproti tomu varianta, znázorněná na obrázku 4 c), kde je zářič umístěn mezi dva detektory gama-fotonů o energii 122,1 keV, jejichž scintilační krystaly jsou rozdělené napařenou vrstvou, středem je vybroušen tunel pro vsunutí a možnost pohybu zářičem. Takové provedení kombinuje výhody předchozích dvou návrhů a eliminuje jejich nevýhody. Velmi kvalitně pokrývá prostor okolo zářiče, oproti dvěma rovným detektorům a také je snížena saturační hodnota detektoru na polovinu, oproti provedení s detektorem studnového typu. Provedení znázorněné na obrázku 4 c) bylo použito při zadání našeho detektoru do výroby. Tato detekční soustava byla dle našeho návrhu vyrobena firmou CRYTUR, spol. s.r.o. (Turnov, ČR).

3.1 Detekce gama-fotonů o energii 14,4 keV

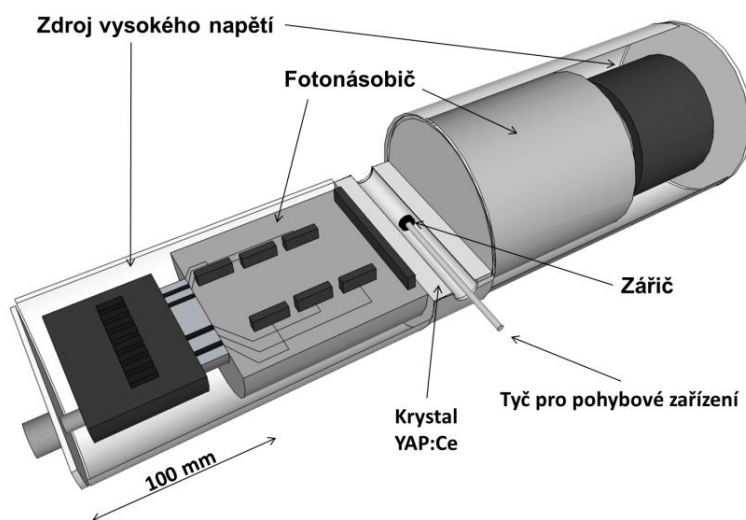
Pro detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV byl použit scintilační detektor. Tento detektor využívá jako scintilační krystal tenký NaI:Tl (jodid sodný, dopovaný Thalliem) se světlo odraznou vrstvou pro zvýšení počtu viditelných fotonů, které dopadnou do fotonásobiče. Tento krystal byl zvolen pro jeho velkou světelnou výtěžnost a také pro kvalitní odlišení energií 14,4 keV od nežádoucího charakteristického záření o energii 6,3 keV, které ^{57}Co vyzařuje. Scintilační krystal je připevněn světlo-vodivou pastou na jednopalcový fotonásobič R6095 (HAMAMATSU). Fotonásobič je zapojen do říditelného zdroje vysokého napětí C9028-01 (HAMAMATSU), s integrovanou patičí.

Zdroj vysokého napětí je říditelný pomocí rozhraní I²C, přes vytvořený software pro nastavení detektoru. Signál z detektoru je zesílen ve dvou za sebou umístěných zesilovačích. První zesilovač (předzesilovač) má pevné zesílení 80×, druhý zesilovač je nastavitelný v rozsahu až do zesílení 81×. Toto zesílení je ovládáno přes software pro nastavení detektoru. Zesílení je řízeno pomocí digitálního potenciometru AD5252 (Analog Devices), který v sobě obsahuje možnost řízení přes komunikační rozhraní I²C [19]. Software pro nastavení detektoru je vytvořen v LabVIEW a využívá USB/I²C převodník pro komunikaci s detektorem. Celý detektor je plně říditelný a je možné jej nastavit pro co nejlepší energetické rozlišení. Při nastavení detektoru je snahou maximalizovat odstup pro měření zajímavých gama-fotonů od ostatních signálů.

3.2 Detekce gama-fotonů 122,1 keV

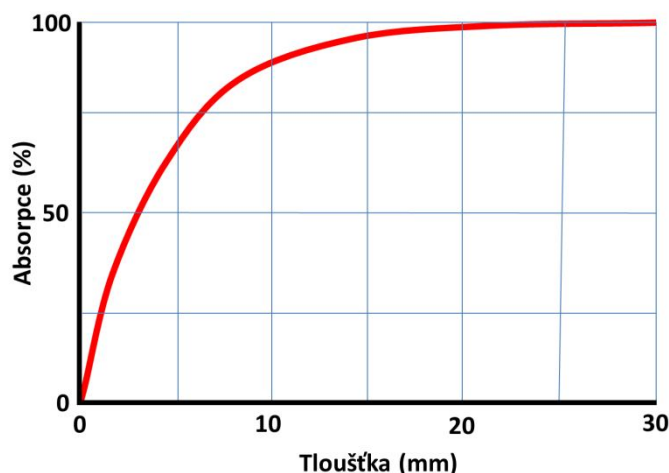
Detekční soustava pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV je navržena a sestavena jako kompaktní měřicí jednotka. Tvar detektoru byl navržen pro maximalizaci počtu detekcí v celém prostoru okolo zářiče, jak bylo popsáno na počátku kapitoly 3. Detekční část je složena ze dvou detektorů, označených A a B. Každý z nich obsahuje scintilační krystal YAP:Ce (YAlO₃ perovskite dopovaný cerem) o celkovém vnějším rozměru: průměr 50 mm a délka 20 mm. Tyto krystaly jsou k sobě přiloženy přes napařenou odraznou hliníkovou vrstvu, jsou tedy navzájem opticky odděleny. Mezi krystaly je vybroušen příčný tunel o průměru 17 mm, viz obrázek 4 c). Tento tunel zajišťuje možnost pohybu se zářičem na jedné straně a zároveň detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV na straně druhé. V tunelu je umístěna hliníková vložka tloušťky 0,5 mm, pro odfiltrování gama-

fotonů o nižších energiích (ty hliníkovou stěnou neprojdou). Detektor je tedy optimalizován na detekci gama-fotonů o energiích 30 keV až 1 MeV. Každý z krystalů má vlastní fotonásobič, dělič napětí, zdroj vysokého napětí a je magneticky stíněn. Celá detekční soustava je umístěna v jednotném kompaktním pouzdře. Každý z detektorů A a B má svůj vlastní (BNC, Canon D9) konektor pro sledování signálu a pro nastavení úrovně vysokého napětí. Celá detekční soustava váží 2 kg, je 456 mm dlouhá, o průměru 65 mm, je schematicky znázorněna na obrázku 5.



Obrázek 5. Schematické znázornění v řezu vnitřního uspořádání detekční soustavy.

Použité scintilační krystaly jsou navrženy tak, aby dosahovaly maximální detekční účinnosti ve sledované energetické oblasti. Z hlediska geometrie v modelovém případě umístění bodového zářiče do středu tunelu, detektor by pokryl 94,82 % prostoru okolo zářiče. Při návrhu tloušťky scintilačních krystalů bylo využito znalosti absorpčních vlastností, znázorněných na obrázku 6. V grafu je vynesena účinnost absorpce scintilačního krystalu YAP:Ce, v závislosti na jeho tloušťce.



Obrázek 6. Závislost absorpce gama-fotonů o energii 122,1 keV na tloušťce scintilačního krystalu YAP:Ce.²

Scintilační krystaly jsou světlo-vodivou pastou opticky spojeny s fotonásobiči R1306 (HAMAMATSU), které jsou napojeny přes napěťové děliče na zdroje vysokého napětí. Vysoké napětí zajišťuje zdroj C4900-51 (HAMAMATSU), který je říditelný úrovní přiváděného napětí v rozsahu 0 V až 5 V a výsledná úroveň je 250× vyšší.

Výstupy z obou fotonásobičů detektorů A a B jsou zesíleny stejným zesilovačem, jako výstupy z detektoru pro detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV. Díky tomu je dosaženo stejného rozsahu amplitud a tvarů impulzů pro všechny sledované signály. Pro zpracování signálu měřicí kartou je nezbytné, aby signál z obou detektorů A i B byl detekován jedním měřicím kanálem. Pro tyto účely byl navržen sumační prvek.

3.3 Zpracování signálů z detektorů

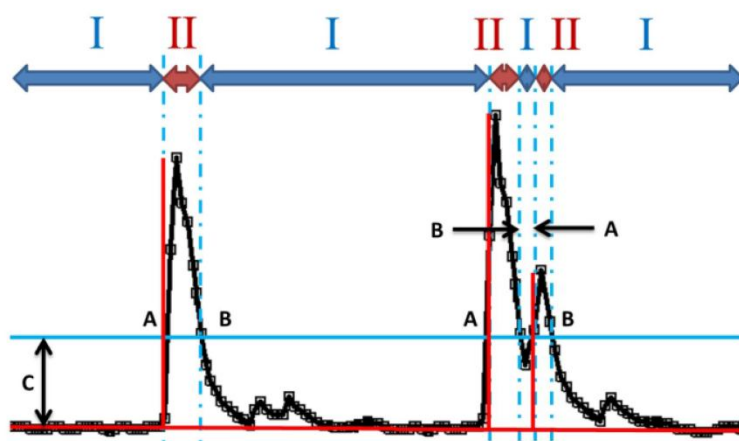
V experimentech jaderné fyziky je používána velká škála detekčních systémů, založených na různých principech. Výstupem z detektoru je signál obsahující impulzy, kdy tyto impulzy mají většinou amplitudu odpovídající energii dopadajícího záření do detektoru. U těchto detekovaných impulzů jsou pro měření zásadní dvě informace a to o čase přiletu gama-fotonu do detektoru, o amplitudě impulzu, která odpovídá energii detekovaného gama-fotonu a o čase přiletu gama-fotonu do detektoru. Přesná hodnota amplitudy umožňuje kvalitnější diskriminaci podle energie a tedy správný výběr platných impulzů. Na určení doby přiletu gama-fotonu do detektoru jsou v koincidenčních měřeních kladeny extrémní nároky a

² Závislost absorpce gama-fotonů o energii 122,1 byla dodána firmou CRYTUR, spol. s.r.o. (Turnov, ČR).

je požadována maximální přesnost. Problematice přesného určení amplitudy impulzů a doby příletu gama-fotonu do detektoru se věnuje velké množství publikací [20]–[26]. Zpracování signálu z detektoru lze provádět dvěma přístupy, hardwarově, nebo softwarově.

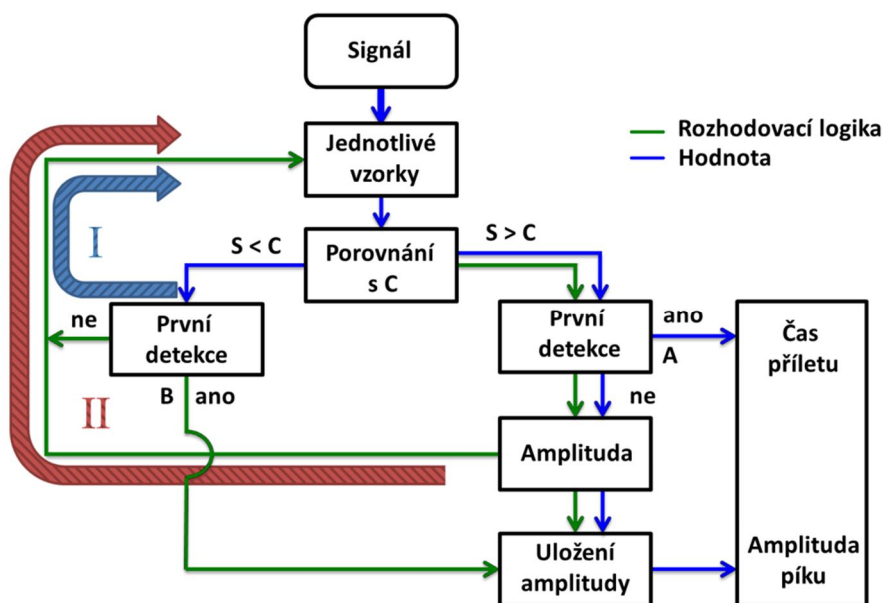
Při použití konceptu virtuální instrumentace, tedy softwarového řešení, dostáváme z detektoru pouze zesílené nezpracované signály. Tyto signály jsou pomocí měřicí karty digitalizovány a veškeré zpracování signálu provádí počítač. Volbou a nastavením měřicí karty ovlivníme rychlost vzorkování měřeného signálu a jeho amplitudové rozlišení. Pro softwarové zpracování signálů z detektorů je nezbytné, vhodně navrhnout algoritmus pro zpracování signálu, kdy hlavní požadavky jsou rychlost algoritmu a přesnost určení doby příletu gama-fotonu do detektoru. Tématem optimálního vyhodnocení tvaru signálu z detektoru se zabývá několik studií [20]. Analýze amplitud signálu a jejich době příletu se věnuje také [27]. Systémům se zaměřením na dobu příletu a využitím v koincidenčních systémech se věnuje [21].

Pro precizní analýzu signálu z detektoru byl vytvořen algoritmus v programovacím prostředí LabVIEW. Algoritmus se zaměřuje na klíčový parametr impulzu a to na jeho dobu příletu [28]. Tento algoritmus byl nazván FPPA (z anglického názvu „Fast Pulse Processing Algorithm“). Dále je také optimalizovaný pro eliminaci dvou na sebe načtených impulzů (tzv. pile-up efektu). Systém detekce je znázorněn na obrázku 7.



Obrázek 7. Systém analýzy signálu z detektoru v čase. Černá křivka znázorňuje zaznamenaný signál. Červená křivka znázorňuje již vyhodnocený signál s určením amplitudy a doby příletu gama-fotonů. (Převzato z [28])

Signál je rozdělen pomocí úrovně, ta je v obrázku 7 znázorněna jako parametr **C**, na dva možné stavy **I** pod úrovní a **II** nad úrovní. V bodě **A**, což je bod překročení úrovně směrem nahoru, je do paměti uložena informace o poloze (době příletu) gama-fotonu. Následně po zpětném překročení pod práh nastaveného parametru **C**, na obrázku znázorněno bodem **B**, je do polohy bodu **A** uložena informace o maximální amplitudě, které signál dosáhl během fáze **II**. Proces detekce je schematicky znázorněn na obrázku 8.

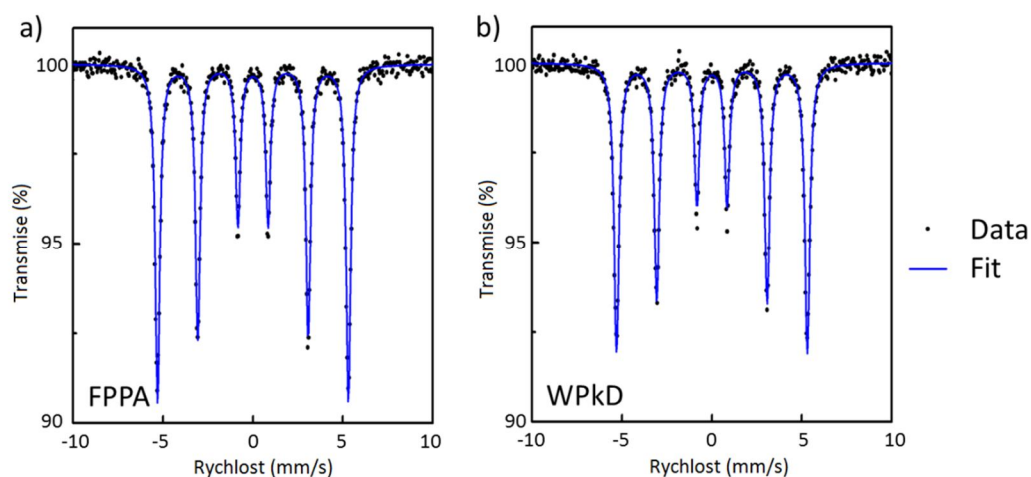


Obrázek 8. Blokový diagram zpracování signálu pomocí FPPA. (Převzato z [28])

Tento detekční algoritmus nevyniká pouze rychlostí zpracování, ale také v případě dvou částečně na sebe superponovaných impulzů jsou oba rozlišeny. V případě použití funkcí založených na prokládání tvarem, mohou být impulzy chybně považovány za jeden. U metod proložení impulzu typickým tvarem, zvláště u nižších vzorkovacích frekvencí, dochází také k velmi nepřesnému určení doby příletu gama-fotonu.

V publikaci [28] byl tento algoritmus porovnáván s funkcí obsaženou v prostředí LabVIEW pro detekci píku v signálu, která pracuje na základě prokládání impulzů typickým tvarem. Tato funkce je známá pod zkratkou WPkD (z anglického názvu Waveform Peak Detection).

Pro další porovnání navrženého algoritmu FPPA a WPkD bylo použito měření transmisního Mössbauerova spektra. Jako vzorek byla použita kalibrační folie α -Fe. Na obrázku 9 jsou zobrazena naměřená spektra.



Obrázek 9. Naměřená spektra vzorku α -Fe a) s použitím navrženého algoritmu FPPA b) s použitím funkce WPkD. (Převzato z [28])

Obě prezentovaná spektra na obrázku 9 byla znormována na stejný čas. V případě použití funkce FPPA jsme dosáhli o 13,6 % většího nárůstu počtu platných detekovaných impulzů. Tento parametr také zásadním způsobem ovlivnil efekt měření, kdy s FPPA bylo dosaženo o 14,3 % lepšího efektu měření (z 8,4 % na 9,8). Při vyhodnocení spekter bylo také prokázáno zúžení spektrálních čar o 6,3 % u funkce FPPA (z 0,33 mm/s na 0,31 mm/s). Toto zúžení spektrálních čar bylo přisouzeno preciznějšímu určení doby příletu gama-fotonu do detektoru.

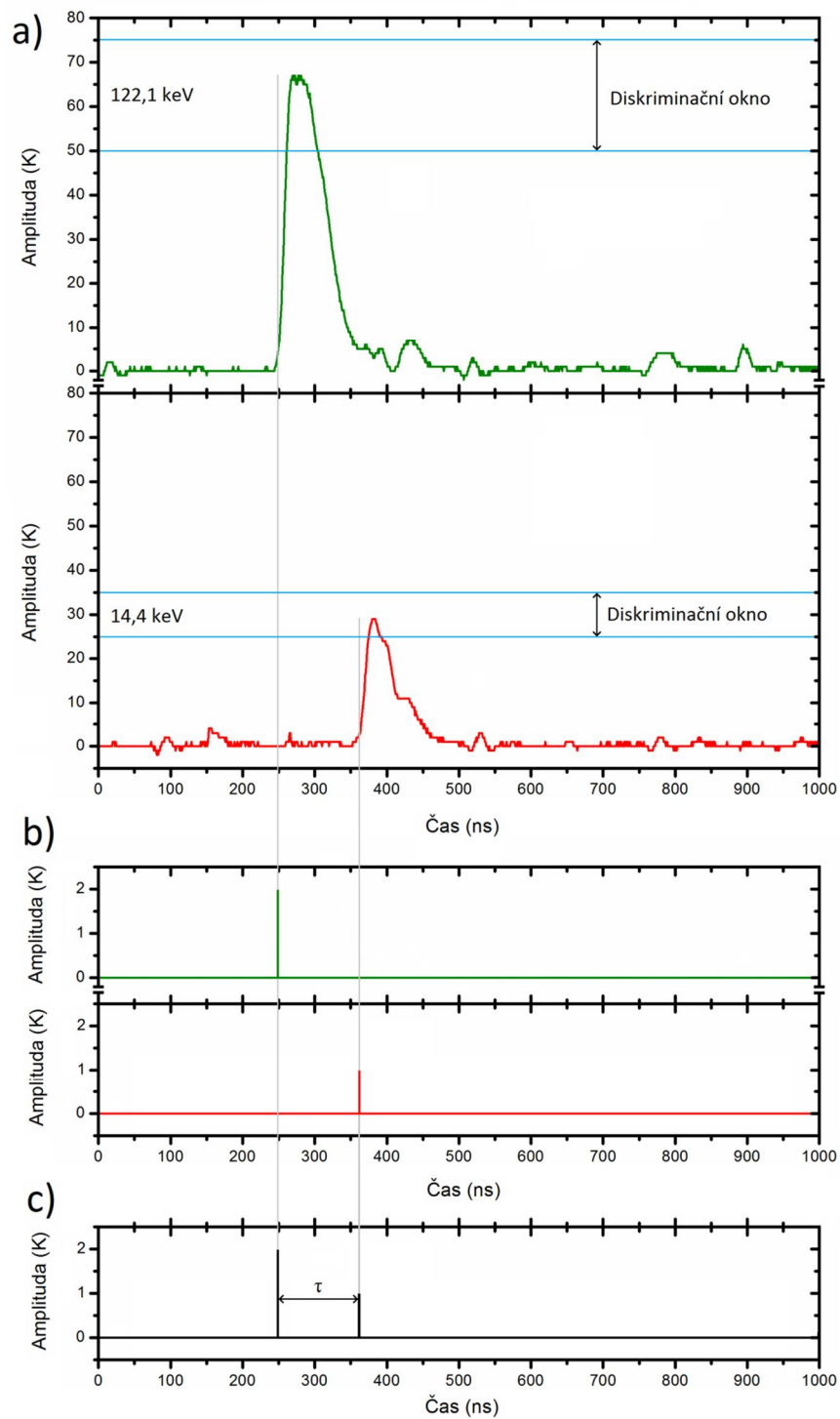
4 Vyhodnocení koincidenčních signálů

Získaný signál z detektoru je načten měřicí kartou do počítače, kdy v počítači získáme tento signál ve formátu datového pole. Datové pole obsahuje dvě řady čísel, kdy každá řada reprezentuje digitalizovaná data z jednoho kanálu měřicí karty. Tato získaná data jsou měřicí kartou načítány paralelně a není mezi nimi žádný časový posuv. Námi používaná měřicí karta NI PCI-5152 dokáže vzorkovat milion vzorků po jedné nanosekundě, pro dva měřicí kanály současně. Veškeré další zpracování a vyhodnocení provádí software.

4.1 Analýza koincidenčních gama-fotonů

Pro správné nalezení koincidenčních gama-fotonů je nezbytné kvalitní vyhodnocení získaného signálu. Tuto analýzu provádí algoritmus popsany v podkapitole 3.3, který digitalizovaný signál přepracuje pro další zpracování. Reálný naměřený signál je znázorněn na obrázku 10 a) pro oba kanály, kdy algoritmus určí pro každý impuls dobu příletu, jeho amplitudu a následně provede diskriminaci. Pokud impuls splňuje diskriminační podmínky, je v případě detektoru pro detekci gama-fotonů o energii 14,4 keV přepracována jeho amplituda na hodnotu jedna a veškerý další signál na hodnotu nula.

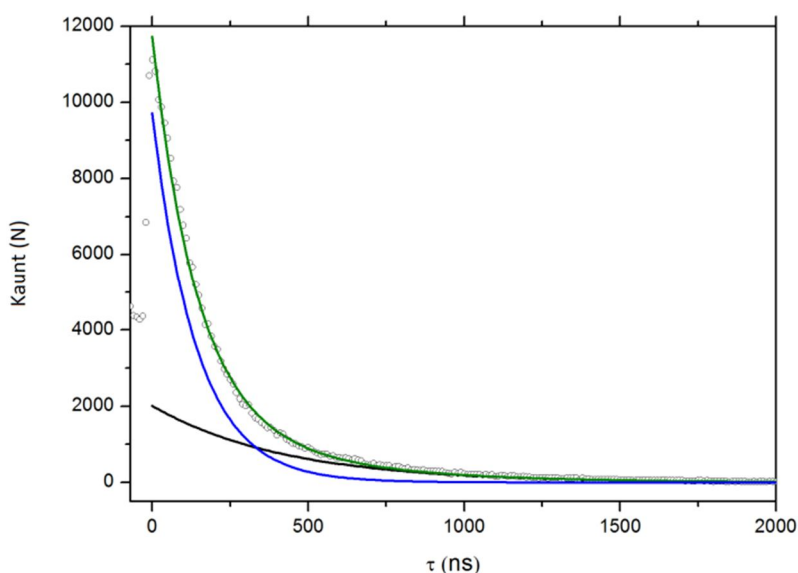
Takto upravený signál je připravený pro další zpracování běžným virtuálním Mössbauerovým spektrometrem, který čítá impulsy do integračního spektra bez časové filtrace. Gama-fotony o energii 122,1 keV jsou zpracovány stejným algoritmem, kdy sledovaná amplituda je v bodě příletu nahrazena hodnotou dva, jak je znázorněno na obrázku 10 b). Transformované signály znázorněné na obrázku 10 b) jsou následně složeny do jednoho signálu na obrázku 10 c), kdy v celém datovém poli jsou pouze hodnoty nula, jedna a dva. Pole obsahující pouze hodnoty jedna a nula (dolní část obrázku 10b)) je paralelně použito pro čítání běžného integračního Mössbauerova spektra. Dalším krokem je určení vzdálenosti (času) mezi těmito impulsy, označené jako τ , na obrázku 10 c). Spouštěcí událost pro hledání je impuls 122,1 keV transformovaný na číslo dva. Za tímto impulzem je oblast pro určení koincidence, kterou je možné nastavit (omezit) typicky na hodnotu 200 ns. Software čeká na případnou hodnotu jedna (gama-foton o energii 14,4 keV) v signálu a určí hodnotu τ . Určená hodnota τ je použita pro rozřazení gama-fotonů 14,4 keV do jednotlivých koincidenčních spekter, nebo pro měření doby života studovaného zářiče.



Obrázek 10. Posloupnost detekce signálu a nalezení koincidenčních párů a) digitalizovaný signál z detektorů, b) přepracovaný signál, c) signál připravený pro naměření doby života na první excitované hladině.

4.2 Měření doby života na první excitované hladině

Získaná hodnota τ nese informaci o době života jádra sledovaného atomu na první excitované hladině, jak bylo rozepsáno v podkapitole 2.1, včetně znázorněného rozpadového schématu ^{57}Co . Dobu života je možné měřit s různou vzorkovací rychlostí, kdy na obrázku 11 je zobrazena naměřená doba života s rozlišením jedné nanosekundy. Naměřená data jsou fitována pomocí tří znázorněných exponenciál v obrázku 11. Šedá exponenciála znázorňuje náhodné páry nekoincidenčních gama-fotonů. Tyto nekoincidenční gama-fotony jsou obsaženy vždy v měřeních doby života, kdy principiálně není možné u všech gama-fotonů správně přiřadit koincidenční pár. Modrá exponenciála označuje dobu života jader ^{57}Fe , kdy došlo k nalezení koincidenčního páru gama-fotonů. Z naměřených dat byla určena střední doba života těchto jader na 142 ns.



Obrázek 11. Měřená data doby života ^{57}Fe , kde zelená křivka odpovídá nafitování měřených dat exponenciálou, modrá křivka odpovídá koincidenčním gama-fotonům a šedá náhodným koincidencím.

Měření doby života je při samotné konstrukci Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením velmi užitečný nástroj z hlediska ověření a kalibrace časové osy. V důsledku různosti detektorů a jejich napojení na měřicí kartu, dochází v obou linkách k různému zpoždění signálů. Toto zpoždění je možné softwarově, nebo délkou linky, kompenzovat díky

získané poloze bodu s časem nula, z vyhodnocených dat měření doby života. Na obrázku 11 je časová osa posunuta do bodu nula, a na základě tohoto vyhodnocení.

4.3 Rozdělení do spekter podle τ , doby života

Proces měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením vyžaduje navržení optimálního nastavení časových intervalů, ve kterých budeme jednotlivá spektra čítat. Naše experimentální uspořádání využívá měřicí kartu, která nabízí možnost měření s rozlišením až na jednu nanosekundu. Nabízí se tedy možnost provádět měření s časovým rozlišením pro jednotlivá spektra po jedné nanosekundě. Tak jemné rozlišení nepřináší žádné nové informace, naopak dochází k nárůstu mrtvé doby v důsledku vysoké vzorkovací rychlosti a přesunu velkého množství dat v počítači. Také velký počet čítaných spekter vede k delšímu trvání měření pro získání optimální statistiky.

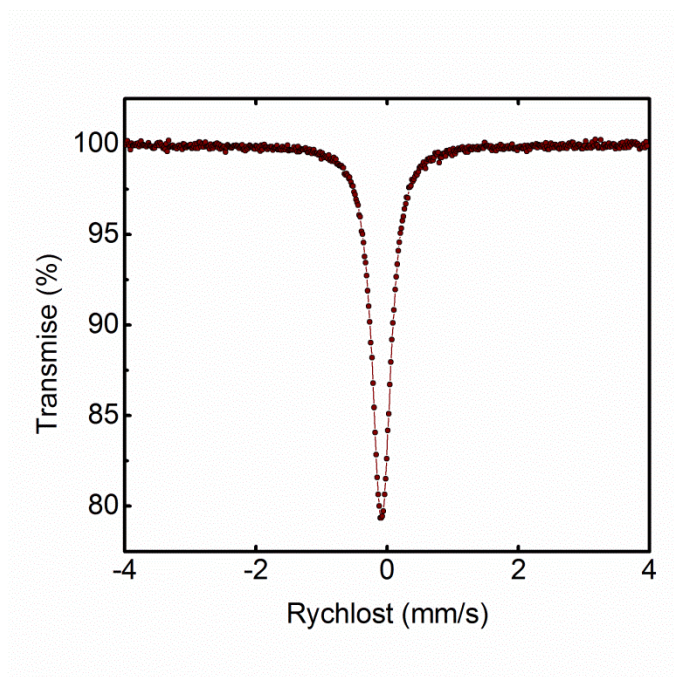
Triftshauser použil v publikaci [18] čtyři časová okna 4–43, 43–86, 86–146 a 146–200 ns. Watanabe a kolektiv použili v [8] časová okna 0–20, 20–75 a 75–140 ns. Naše měření byla prováděna s časovými okny 0–25, 26–50, 51–75, 76–100, 101–125, 126–150, 151–175 a 176–200 ns a také 0–50, 51–100, 101–150 a 151–200 ns. Toto rozřazení do jednotlivých spekter je prováděno na základě hodnoty τ .

Z hlediska zkrácení doby měření je efektivnější provádět měření v menším množství časových oblastí, získáme tak lepší statistiku.

5 Měření Mössbauerových spekter s časovým rozlišením

Realizovaná měřicí aparatura byla použita pro měření v režimu TDMS pro několik vzorků, za účelem testování vlastností aparatury a sledování projevů časového rozlišení pro různé komponenty. Snahou bylo nalezení optimálního časového okna pro maximální využití potenciálu časového rozlišení. Pro měření byly použity 3 vzorky, kdy každý obsahoval pouze jednu spektrální komponentu (singlet, dublet a sextet).

Měřený vzorek³ byl $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$, byl již od výroby obohacen ^{57}Fe a úroveň obohacení byla $0,25 \text{ mg/cm}^2$. Má jedinou spektrální komponentu a tou je singlet. Na obrázku 12 je znázorněno sumační transmisní mössbauerovské spektrum tohoto vzorku. Znázorněné spektrum je čítáno současně se spektry v režimu časového rozlišení.



Obrázek 12. Vzorek $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ měřený v konfiguraci transmisního Mössbauerova spektrometru bez časové filtrace.

Studovaný vzorek má isomerní posun $-0,09 \text{ mm/s}$ a šířku čáry $0,33 \text{ mm/s}$ při měření bez časového rozlišení.

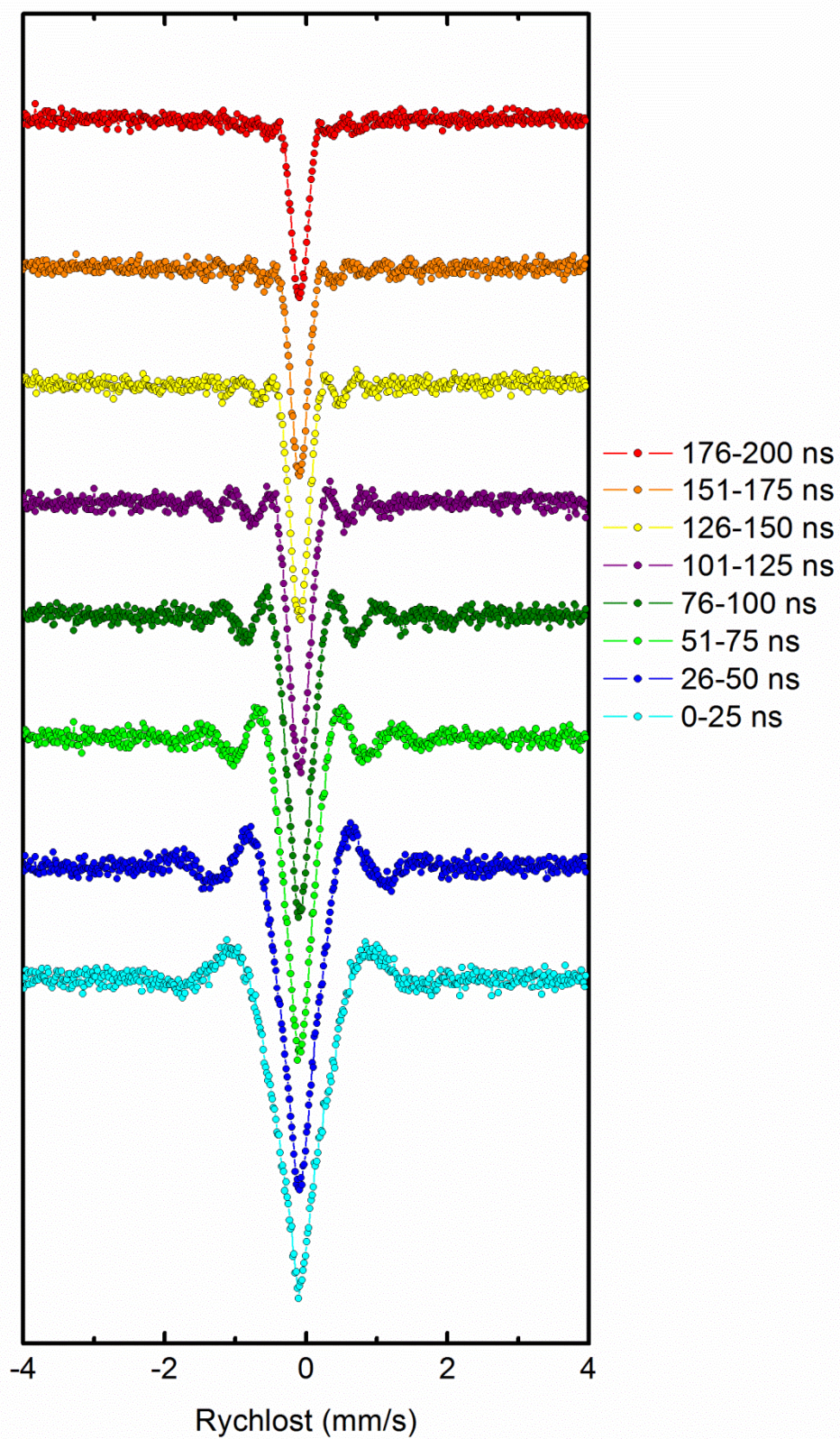
V případě měření spekter s časovým rozlišením dojde pro různá časová okna ke změně šířky spektrální čáry. Ve spektrech znázorněných na obrázku 13 je možné pozorovat zužování

³Vzorek $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ byl dodán firmou Ritverc.

čáry v závislosti na zvětšujícím se τ . Následně jsou přesné hodnoty hyperjemných parametrů vypsány v tabulce 1.

Na okrajích spektrálních čar lze pozorovat typický efekt zvlnění, zejména pro kratší časové zpoždění. Vzniklé vlny se vyskytují v důsledku selekce časového intervalu, který je spojen s Fourierovou transformací spektrálního tvaru, v energetické (rychlostní) doméně. Proto spektra spíše než jednoduchý Lorentzovský tvar [5], vykazují tvar $\sin(x) / x$, který je Fourierovou transformací pravoúhlého pulsu [29]–[31]. Ve spektrech na okrajích čar jsou pozorovatelné vlny, kdy jejich tvar odpovídá zvolenému časovému oknu.

Měřená spektra, byla prováděna pomocí zářiče ^{57}Co s aktivitou 1 MBq.

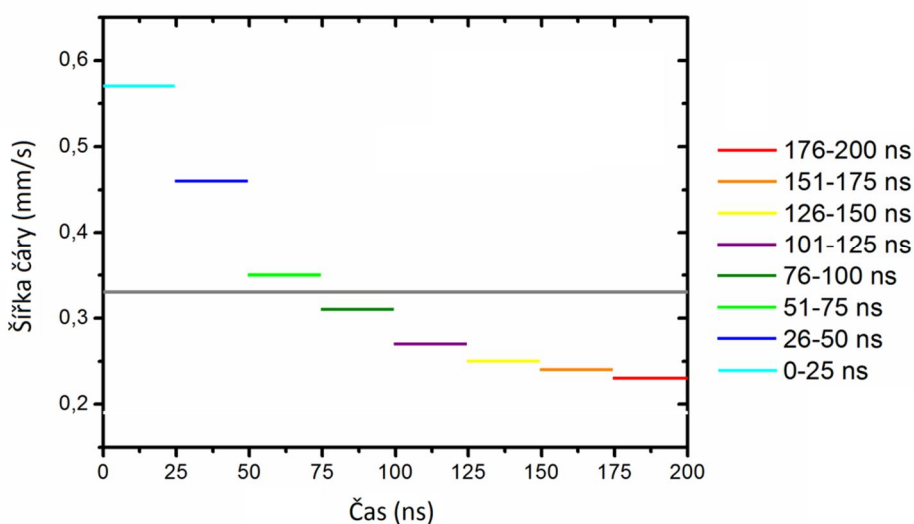


Obrázek 13. Vzorek $\text{K}_2\text{MgFe}(\text{CN})_6$ měřený v konfiguraci Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením.

Tabulka 1. Vyhodnocený isomerní posuv a šířka čáry spekter s časovým rozlišením znázorněných na obrázku 13. Pro všechna spektra byla jako kalibrace použita folie α -Fe.

Časové okno (ns)	0–25	26–50	51–75	76–100	101–125	126–150	151–175	176–200	sumační spektrum
šířka čáry (mm/s)	0,57	0,46	0,35	0,31	0,27	0,25	0,24	0,23	0,33
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$
isomerní posuv (mm/s)	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09	-0,09
	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$	$\pm 0,01$

Na obrázku 14 je vykreslena závislost změny šířky čáry na časovém okně. V levé části je hodnota šířky spektrální čáry vyšší pro krátké časy a následně se její hodnota snižuje.



Obrázek 14. Závislost šířky čáry u vzorku $K_2MgFe(CN)_6$ na časovém rozlišení. Šedá čára znázorňuje šířku spektrální čáry pro sumační spektrum.

U časového intervalu pro τ 176 až 200 ns byla změřena šířka čáry 0,23 mm/s, oproti integrálnímu spektru, u kterého je šířka čáry 0,33 mm/s, se tedy jedná o zúžení o 30 %. Další měřené vzorky jsou uvedeny v dizertační práci, také zde bylo pozorováno zúžení spektrální čáry.

7 Závěr

V rámci předložené práce byla popsána realizace sestavy Mössbauerova spektrometru s časovým rozlišením. Tato konstrukce je vytvořena na konceptu virtuální instrumentace. Virtuální instrumentace v dané sestavě zajišťuje celou posloupnost měřicího řetězce, od načtení dat z detektorů, až po samotné čítání a ukládání spekter. Pro tento typ experimentu je realizace založená na softwarovém řešení naprosto unikátní.

Při vlastní konstrukci popsané sestavy bylo realizováno několik vylepšení, která byla úspěšně implementována do běžných Mössbauerových spektrometrů, používaných v našich laboratořích. Například možnost měření za nízkých teplot v zalévacím kryostatu, který je plněn kapalným dusíkem. Také byly provedeny a publikovány vylepšení v oblasti snižování mrtvé doby virtuálních spektrometrů. Z hlediska detekční oblasti byl navržen algoritmus pro rychlé a přesné softwarové zpracování signálů z detektorů záření gama. Algoritmus je zaměřen na přesné určení amplitudy a doby příletu gama-fotonu, což je klíčové v koincidenčních experimentech. Tato vylepšení byla publikována a případně zaregistrována na úřadu průmyslového vlastnictví. Na nosné publikace a patenty je v textu odkazováno a jsou umístěny v přílohách práce.

Z hlediska konstrukce sestavy byly jednotlivé mechanické komponenty optimalizovány, případně byly nově navrženy a zakázkově vyrobeny. Nejzásadnější částí je detekční soustava pro detekci gama-fotonů o energii 122,1 keV, která byla navržena s maximální možnou optimalizací pro tuto experimentální sestavu. Tato detekční soustava zásadním způsobem ovlivňuje možnosti a účinnost celé měřicí aparatury a to jak z hlediska samotného měření TDMS, tak možnosti aplikovat sestavu v dalších typech koincidenčních experimentů.

V závěrečné části jsou předvedeny vlastnosti experimentální sestavy při měření spekter v režimu TDMS. Jsou zde také diskutovány možnosti a výhody měření při různých rozsazích časových (koincidenčních) oken, z hlediska doby a přesnosti měření. Následně je na jednotlivých spektrech demonstrován vliv časové filtrace. Nejvýraznějším efektem je zúžení spektrální čáry pro časová okna 176 – 200 ns, kdy oproti běžnému nekoincidenčnímu měření je spektrální čára zúžená o 30 % u vzorku $K_2MgFe(CN)_6$. Z hlediska konstrukce a následné aplikace sestavy TDMS byly všechny vytyčené cíle dosaženy.

Reference

- [1] F. Vagizov, V. Antonov, Y. V Radeonychev, R. N. Shakhmuratov, and O. Kocharovskaya, "Coherent control of the waveforms of recoilless γ -ray photons.," *Nature*, vol. 508, no. 7494, pp. 80–3, Apr. 2014.
- [2] S. Deisenroth, H. Spiering, D. L. Nagy, and P. Gutlich, "Lamb-Mössbauer factor of electronically excited molecular states measured by time-differential Mössbauer emission spectroscopy," *Hyperfine Interact.*, vol. 113, pp. 351–355, 1997.
- [3] M. R. Bhat, "Nuclear data sheets for $A = 109$," *Nucl. Data Sheets*, vol. 6, pp. 1–37, 1971.
- [4] R. E. Holland, F. J. Lynch, G. J. Perlow, and S. S. Hanna, "Time spectra of filtered resonance radiation of Fe57," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 4, no. 4, pp. 181–182, 1960.
- [5] F. J. Lynch, R. E. Holland, and M. Hamermesh, "Time dependence of resonantly filtered gamma rays from Fe57," *Phys. Rev.*, vol. 120, no. 2, pp. 513–520, 1960.
- [6] R. L. R. Grimm, P. Gütlich, E. Kankleit, "Time and temperature dependence of aftereffects in [57Co(phen)3] (ClO4)2 2H2O from time-differential Mössbauer emission spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 67, no. 12, pp. 5491–5500, 1977.
- [7] Watanabe Y; Endo K; Sano H, "Relaxation of Short-Lived 57Fe-Species in 57Co-Labeled Co(IO3)2 Studied by Time-Resolved Emission Mössbauer Spectroscopy," *Bull. Chem. Japan*, vol. 61, no. 8, pp. 2785–2790, 1988.
- [8] Y. Watababe, M. Nakada, K. Endo, H. Nakahara, and H. Sano, "Coincidence Moessbauer spectroscopic study of 57Co-labelled CoSeO4 and CoSeO4H2O.," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 10. pp. 2790–2796, 1990.
- [9] R. E. Kokh R, "Relaxation processes in the time-dependent differential Mössbauer spectra of ZnS-57Co," *Am. Inst. Phys.*, vol. 30, no. 11, pp. 679–682, 1979.
- [10] E. I. Vapirev, P. S. Kamenov, V. Dimitrov, and D. Balabanski, "Resonance detectors for time experiments," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. 219, no. 2. pp. 376–383, 1984.
- [11] Z. Kajcsos, M. Alflen, H. Spiering, P. Gütlich, R. Albrecht, R. Schulze, and R. Kurz, "A time-differential Mössbauer emission spectrometer with high efficiency and high time resolution," *Hyperfine Interact.*, vol. 29, no. 1–4, pp. 1551–1554, 1986.
- [12] T. F. Albrecht R, Alflen M, Gutlich P, Kajcsos Z, Spiering R, "A NEW SPECTROMETER FOR TIME-DIFFERENTIAL MÖSSBAUER EMISSION SPECTROSCOPY (TDMES)," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A-Accelerators Spectrom. Detect. Assoc. Equip.*, vol. 257, no. 2, pp. 209–214, 1987.
- [13] M. Nakada, N. M. Makaki, M. Saeki, C. Sagawa, Y. Aratono, and K. Endo, "A new system of time differential emission Mössbauer spectroscopy with event-by-event mode," *Hyperfine Interact.*, vol. 92, no. 1, pp. 1183–1188, 1994.
- [14] J. Pechousek and M. Mashlan, "Mössbauer spectrometer as a virtual instrument in the PXI/Compact PCI modular system," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 55, no. 7. pp. 853–863, 2005.

- [15] J. Pechousek, R. Prochazka, D. Jancik, J. Frydrych, and M. Mashlan, “Universal LabVIEW-powered Mössbauer spectrometer based on USB, PCI or PXI devices,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 217, p. 012006, 2009.
- [16] V A Evdokimov; M Mashlan; D Zak; A A Fyodorov; A L Kholmetskii; O V Misevich, “Mini and micro transducers for Mijssbauer spectroscopy,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. B*, vol. 95, pp. 278–280, 1995.
- [17] P. Kohout, L. Kouřil, J. Navařík, P. Novák, and J. Pechoušek, “Optimized linear motor and digital PID controller setup used in Mössbauer spectrometer,” *AIP Conf. Proc. Mössbauer Spectrosc. Mater. Sci. - 2012*, vol. 50, pp. 50–57, 2014.
- [18] W. Triftshäuser and P. P. Craig, “Time dependence of recoil-free resonance following electron capture in Co57,” *Phys. Rev.*, vol. 162, no. 2, pp. 274–285, 1967.
- [19] J. Navařík, P. Novák, J. Pechoušek, L. Machala, D. Jančík, and M. Mašláň, “Precise Compact System For Ionizing Radiation Detection And Signal Processing With Advanced Components Integration And Electronic Control,” *J. Electr. Eng.*, vol. 66, no. 4, pp. 220–225, 2015.
- [20] P.-A. Söderström, J. Nyberg, and R. Wolters, “Digital pulse-shape discrimination of fast neutrons and rays,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 594, no. 1, pp. 79–89, 2008.
- [21] M. Streun, G. Brandenburg, H. Larue, E. Zimmermann, K. Ziemons, and H. Halling, “Coincidence detection by digital processing of free-running sampled pulses,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 487, no. 3, pp. 530–534, 2002.
- [22] Alberto D; Bussa M P; Falletti E; Ferrero L; Garello R; Grasso A; Grecoa M; Maggiora M; “Digital filtering for noise reduction in nuclear detectors,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 594, no. 3, pp. 382–388, 2008.
- [23] S. T. F. Augusto C R A, Navia C E. Lopes do Valle R, “Digital signal processing for time of flight measurements of muons at sea level,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, vol. 612, no. 1, pp. 212–217, 2009.
- [24] M. Nakhostin, K. Ishii, Y. Kikuchi, S. Matsuyama, H. Yamazaki, and a. E. Torshabi, “Time resolution improvement of Schottky CdTe PET detectors using digital signal processing,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 606, no. 3, pp. 681–688, 2009.
- [25] M. D. Aspinall, B. D’Mellow, R. O. Mackin, M. J. Joyce, N. P. Hawkes, D. J. Thomas, Z. Jarrah, A. J. Peyton, P. J. Nolan, and A. J. Boston, “Verification of the digital discrimination of neutrons and rays using pulse gradient analysis by digital measurement of time of flight,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 583, no. 2–3, pp. 432–438, 2007.
- [26] M. Riva, B. Esposito, and D. Marocco, “A new pulse-oriented digital acquisition system for nuclear detectors,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 82, no. 5–14, pp. 1245–1250, 2007.
- [27] J. Pechousek, R. Prochazka, V. Prochazka, and J. Frydrych, “Virtual instrumentation technique used in the nuclear digital signal processing system design: Energy and time measurement tests,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 637, no. 1, pp. 200–205, 2011.

- [28] P. Novak, J. Navarik, J. Pechousek, V. Prochazka, L. Machala, and J. Tucek, “Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer,” *J. Instrum.*, vol. 9, no. 01, pp. T01001–T01001, Jan. 2014.
- [29] Z. K. W. M. M. Alflen, H. Spiering, “Evaluation of accidental coincidences for time-differential Mössbauer-spectroscopy,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. A*, vol. 356, no. 94, pp. 356–361, 1995.
- [30] D. L. Balabanski, P. S. Kamenov, V. Dimitrov, and E. Vapirev, “A note on the time-dependence of Mössbauer scattered radiation,” *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 16, no. 1, pp. 100–105, 1986.
- [31] D. L. Balabanski, A. Proykova, and P. S. Kamenov, “The time-dependence of resonantly filtered recoilless gamma-radiation: An approach to the numerical problem,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 16, no. 4–5, pp. 434–438, 1986.

Seznam publikační činnosti

- Pechoušek J., Jančík D., Frydrych J., Navařík J., **Novák P.** „Setup of Mössbauer Spectrometers at RCPTM“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1489, str. 186-193, 2012.
- Navařík J., **Novák P.**, Pechoušek J., Machala L. „Víceúčelový zalévací kryostat s multifunkční měřicí celou“ CZ27816; 2015-02-25; 2014-30185 *Úřad průmyslového vlastnictví*, UP Olomouc, 2014.
- **Novák P.**, Pechoušek J., Malina O., Navařík J., Machala L. „Liquid Nitrogen Cryostat for the Low-Temperature Mössbauer Spectra Measurements“ *AIP Conference Proceedings: Mössbauer Spectroscopy in Materials Science* sv. 1622, str. 67-71, 2014.
- Pechoušek J., **Novák P.**, Navařík J., Kohout P., Machala L. „Mössbauer Spectroscopy System with Increased Performance and Flexibility - Utilization in Material Research“ *Journal of Electrical Engineering* sv. 64 č. 6 str. 386-389, 2013.
- Paralı L., Sabikoglu I., Tucek J., Pechousek J., **Novak P.**, Navarik J. „Dielectric behaviors at microwave frequencies and Mossbauer effects of chalcedony, agate, zultanite“ *Chines Physics B*, sv 24, č. 5, 2015.
- Marková Z., **Novák P.**, Kašík J., Plachtová P., Brazdová M., Jancula D., Machalová Šišková K., Machala L., Maršálek B., Zbořil R., Varma R. „Iron(II,III)–Polyphenol Complex Nanoparticles Derived from Green Tea with Remarkable Ecotoxicological Impact“ *ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY & ENGINEERING* sv. 2, č. 1, str. 1674-1680.
- Navařík J., **Novák P.**, Pechoušek J., Machala L., Jančík D. Mašláň M. „Precise Compact System For Ionizing Radiation Detection And Signal Processing With Advanced Components Integration And Electronic Control“ *Journal of Electrical Engineering*, sv. 66, č. 4, str. 220–225, 2015.
- **Novák P.**, Navařík J., Pechoušek J., Procházka V., Machala L., Tuček J. „Development of fast pulse processing algorithm for nuclear detectors and its utilization in LabVIEW-based Mössbauer spectrometer“ *Journal of Instrumentation* sv. 9, č. T01001.
- **Novák P.**, Pechoušek J., Procházka V., Navařík J., Machala L., „Time Differential ^{57}Fe Mössbauer Spectrometer with unique 4π YAP:Ce 122.06 keV gamma-photon detector“ *Journal of Instrumentation* (v recenzi)