



Servicios de Apoyo
a la Investigación
Universidad Zaragoza

SIC-MF-2011.09.13-I22

INFORME TÉCNICO SOBRE EL USO DE LA OPCIÓN FOSH EN LOS EQUIPOS MPMS-5S Y MPMS-XL

INFORME DIRIGIDO A LOS USUARIOS DE LOS
MAGNETÓMETROS SQUID

SIC-MF-2011.09.13-I22

Medidas Físicas
Olivier Roubeau

1. Introducción

La opción Fiberoptic Sample Holder (FOSH) de los equipos MPMS-5S o MPMS-XL es una varilla de transporte que contiene una guía óptica que permite iluminar la muestra con una fuente externa de luz (no forma parte de la opción). La opción de la que se dispone trabaja en el rango Ultravioleta-Visible. Puede utilizarse en el rango de campo y temperaturas que permiten los equipos MPMS, excepto a temperaturas superiores a 300 K debido a que algunos componentes podrían despegarse.

Las muestras, en polvo o en pastilla, se colocan en un portamuestras de cuarzo que presenta una señal paramagnética de aproximadamente 10^{-4} emu a 5 Tesla y 300 K.

La instalación del portamuestras (cambio de muestra) se tiene que realizar a temperatura ambiente para evitar contracciones y dilataciones excesivas de los componentes de la opción.

No es compatible con la opción RSO ni con la opción horno.

2. Instalación

2.1. Descripción del portamuestras

La fibra de la opción consta de dos partes (ver Figura1): una fibra óptica flexible de unos 2 m y una fibra óptica rígida. La fibra óptica flexible se conecta por un lado a la fuente de luz y por el otro a la fibra óptica rígida. La fibra óptica rígida está dentro de la varilla de transporte y baja, pasando por el final de la varilla de transporte, hasta el centro del tubo portamuestras.

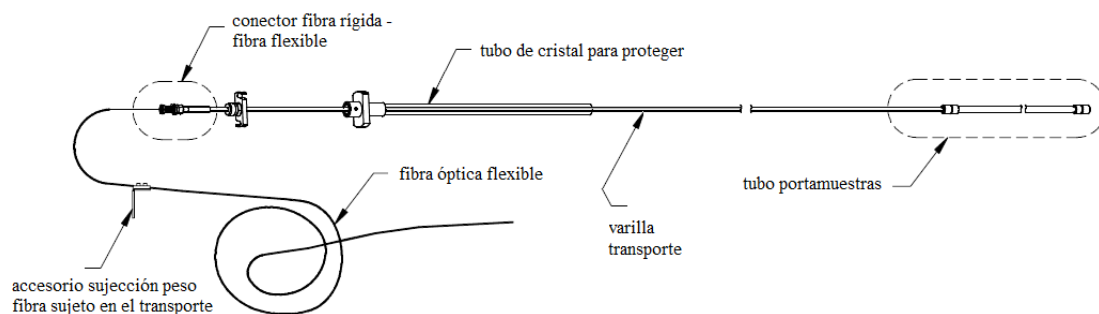


Figura1. Varilla de la opción FOSH.

El tubo portamuestras de cuarzo (ver Figura2) va roscado al final de la varilla de transporte y protege la fibra óptica rígida, que lo atraviesa y llega hasta aproximadamente el centro del tubo, donde va alojado el portamuestras. A continuación, y hasta el final del tubo portamuestras, se aloja un cilindro de cuarzo que rellena el tubo para hacer el portamuestras simétrico (ver Figura2).

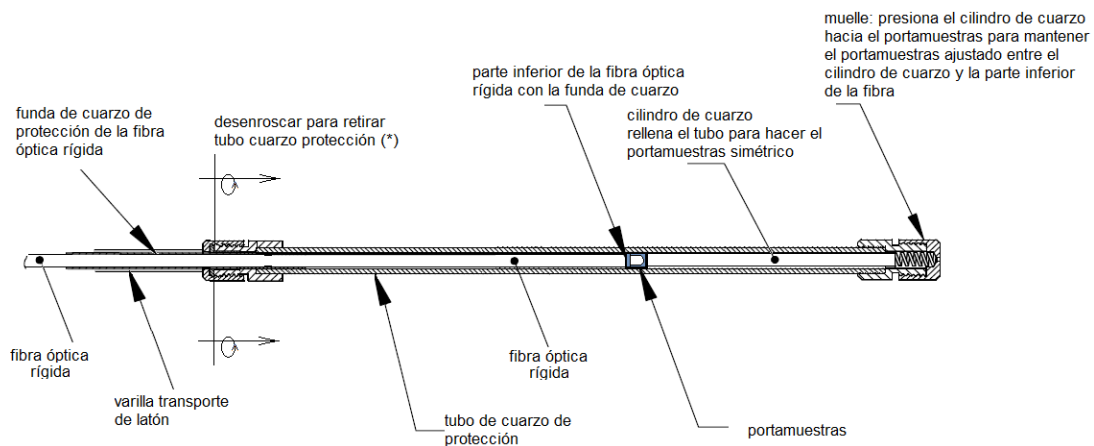


Figura2. Tubo portamuestras de la opción FOSH.

(*)Al desenroscar y retirar el tubo de cuarzo de protección la fibra óptica rígida queda al aire.

El portamuestras queda sujeto, para evitar que se mueva durante la medida, por un muelle ubicado en la parte inferior del tubo de cuarzo, que presiona el cilindro inferior de cuarzo hacia la fibra óptica (no llega a tocarla, contacta con la funda de cuarzo que la protege).

El portamuestras (ítem 2, Figura3) y su tapa (ítem 1, Figura3) son de cuarzo. El hueco tiene unas dimensiones interiores de 1.6 mm de diámetro interior y 1.6 mm de altura. La muestra puede ser en forma de polvo (Figura3(a)) o en forma de pastilla (Figura3(b)). El diámetro máximo de la pastilla puede ser de hasta 3 mm.

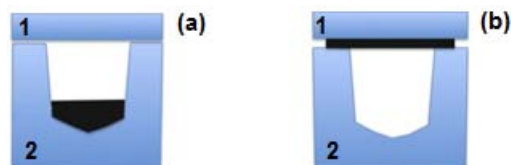


Figura3. Portamuestras de la opción FOSH con una muestra en polvo (a) y en pastilla (b).

2.2. Preparación e instalación de la muestra

Es recomendable durante el proceso de instalación y desinstalación de la muestra realizarlo sobre una superficie plana con bordes que eviten que las piezas rueden y caigan. Desenroscar el tubo de cuarzo de protección de la varilla de transporte (ver Figura4 (a)) y retirar el tubo de cuarzo de protección, con cuidado. El extremo inferior de la fibra óptica rígida quedará al aire.

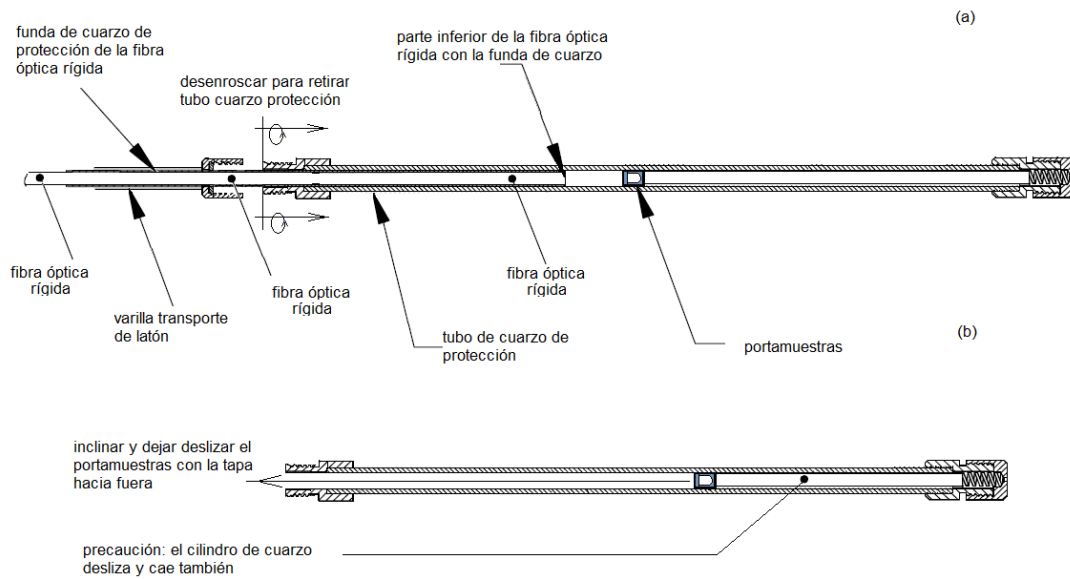


Figura4. Proceso de retiro del tubo de cuarzo de protección de la fibra rígida para liberar el portamuestras.

Inclinarse ligeramente el tubo de cuarzo de protección para dejar caer, deslizando, el portamuestras (el cilindro de cuarzo desliza y puede caer también).

Una vez montada la muestra en el portamuestras (ítem 2, Figura3), colocar la tapa (ítem 1, Figura3) sobre ella. Introducir de nuevo el cilindro de cuarzo en el tubo de cuarzo de protección si se ha retirado. Colocar verticalmente el tubo de cuarzo de protección y dejar caer, deslizando, el portamuestras con la tapa. Con frecuencia el porta y/o la tapa no caen perfectamente y se quedan inclinados dentro del tubo; utilizar entonces un palillo, o mover el montaje, para que cojan buen ángulo y deslicen sin dificultad.

Introducir, con mucho cuidado de no tocar el extremo final de la fibra, la fibra óptica rígida dentro del tubo de cuarzo de protección. Roscar de nuevo a la varilla de transporte sin ejercer mucha presión.

Aunque el tubo portamuestras se instala y desinstala como una muestra habitual, el equipo debe estar a 300 K para evitar dilataciones y contracciones muy rápidas que puedan romper los componentes de cuarzo de la opción.

En el cabezal de transporte debe instalarse un accesorio para sujetar el peso de la fibra flexible.

Desconectar siempre primero la fibra óptica flexible antes de sacar la varilla de transporte.

3. Calibración

3.1. Contribución del portamuestras

El hueco del portamuestras presenta una contribución débil positiva ('antidiamagnética', dentro del conjunto de cuarzo diamagnético).

Las isothermas que se muestran en la Figura4, indican que el portamuestras tiene una susceptibilidad de 1.985×10^{-9} emu/Oe y 2.899×10^{-9} emu/Oe a 300 K y 10 K, respectivamente.

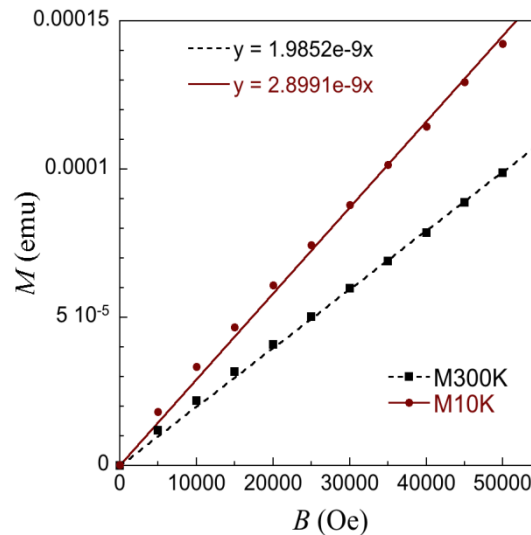


Figura5. Isothermas a 300 K y 10 K del portamuestras vacío.

3.2. Medida de una muestra “patrón”

Para comprobar el funcionamiento de la opción se han realizado una serie de medidas en un compuesto conocido de transición de spin, cuyo comportamiento ya ha sido caracterizado en la literatura. Los resultados obtenidos, así como la descripción del procedimiento y caracterización han sido proporcionados por Olivier Roubeau.

Se trata del $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ (mtz = 1-methyl-tetrazole). Presenta una conversión de la mitad de los iones Fe(II) de un estado de alto espín $S = 2$, a alta temperatura, a un estado de bajo espín $S = 0$. La otra mitad de Fe(II) tiene un estado fundamental HS $S = 2$ en todo el rango de temperaturas. La transición de spin está centrada en 75 K.

Por debajo de la temperatura de transición tenemos la mitad de los iones Fe(II) en el estado LS y la otra mitad en el estado HS. Por tanto en este compuesto, a baja T ($T < 75$ K), se puede excitar el estado LS a un estado metaestable HS con luz verde (banda 1A_1 a 1T_1), así como el estado HS a un estado metaestable LS con luz roja (banda 5T_2 a 5E).

Para limitar efectos de penetración de la luz en la muestra, se realiza una pastilla fina de 3 mm de diámetro a partir de polvo microcristalino. Se rompe la pastilla en varios trozos, y se coloca un trozo en la parte superior del porta-muestra (Figura3(b)). La masa del trozo usado es de 0.65 mg. Aunque se centra bien a 0.1 T, se usa 0.5 T para tener una señal 5 veces mayor que la del portamuestras vacío.

Primero, se mide la imanación en función de la temperatura, sin irradiar, enfriando desde 300 K hasta 10 K. A 10 K, se irradia la muestra con luz en el verde, para excitar el estado LS al estado HS. Sin irradiar, se mide la imanación calentando, hasta 100 K, recuperando el estado inicial.

De nuevo se mide la imanación en función de la temperatura, sin irradiar, enfriando hasta 10 K. A 10 K se irradia la muestra, esta vez con luz en el rojo, para excitar el estado HS al estado LS. Sin irradiar, se mide la imanación calentando.

La irradiación se realiza con una lámpara Xenón (equipada de un obturador) y filtros. La lámpara se conecta a la fibra flexible de la opción FOSH. Para irradiar con luz verde se han utilizado los filtros SPF650 y LPF500 y con luz roja los SPF900 y LPF800 (SPF = Short Pass Filter, LPF = Long Pass Filter).

La imanación en función de la temperatura midiendo enfriando se muestra en la Figura6.

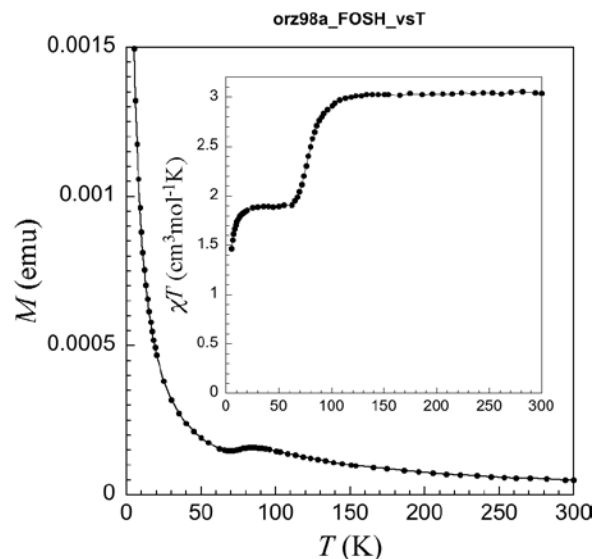


Figura6. $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ presenta una conversión de un estado HS a un estado LS en torno a 75 K.

Se observa claramente la transición de spin en torno a 75 K del 50% de los iones Fe(II) de acuerdo con los resultados de la literatura. La opción permite entonces detectar la transición de $S=2$ a $S=0$ de 4×10^{-7} moles de Fe(II).

Los datos se han corregido de la señal del portamuestras teniendo en cuenta una variación lineal en temperatura deducida de las medidas a 300 K y 10 K. El acuerdo de los datos así corregidos con lo reportado en la literatura para ese compuesto (valores de χT a alta y baja

temperatura, "plateau" en χT por encima de la transición de spin) indican que esa corrección es razonable.

A 10 K se ilumina con luz verde. Como se observa en la Figura7, al quitar el obturador se observa primero una disminución de la imanación, debida al calentamiento local de la muestra, de acuerdo con la ley de Curie. Seguidamente la imanación M aumenta rápidamente, llegando a saturación en unos 25 minutos. Al colocar de nuevo el obturador, M aumenta debido esta vez al enfriamiento local de la muestra, de nuevo de acuerdo con la ley de Curie.

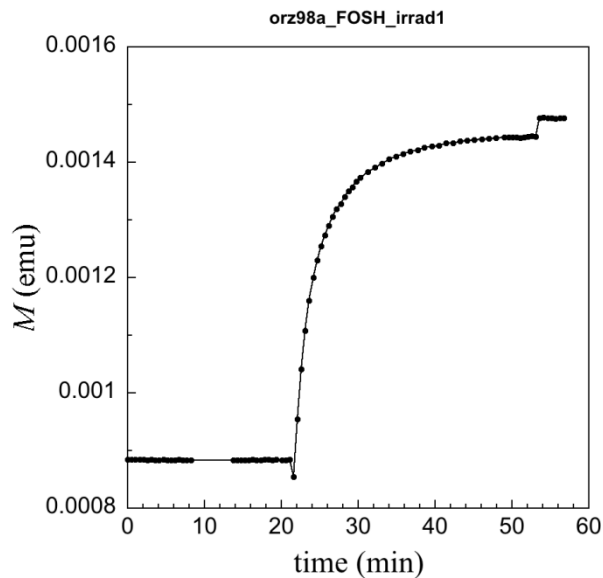


Figura7. La irradiación a 10 K de $[\text{Fe}(\text{mtz})_6](\text{BF}_4)_2$ con luz verde promueve el atrapamiento del estado LS al estado metaestable HS (estable a 10 K).

Se trata del llamado efecto LIESST, que provoca el atrapamiento del estado metaestable HS $S=2$, partiendo del estado fundamental LS $S=0$. El estado excitado es estable a 10 K.

A continuación se mide calentando hasta 100 K, provocando primero la relajación del estado metaestable y luego, solapándose, la conversión de spin (ver Figura9).

De nuevo se vuelve a medir enfriando hasta 10 K, a 5 K/min. Ahora el valor de la imanación a 10 K es ligeramente más elevado que anteriormente, lo que se puede deber a un enfriamiento demasiado rápido y a un atrapamiento parcial del estado HS.

A 10 K se ilumina esta vez con luz roja. Como se observa en la Figura8 con la irradiación de luz roja se observa una disminución de M . Se trata del efecto inverso (o reverse-LIESST) que atrapa un estado metaestable LS de $S=0$ partiendo de un estado fundamental HS $S=2$.

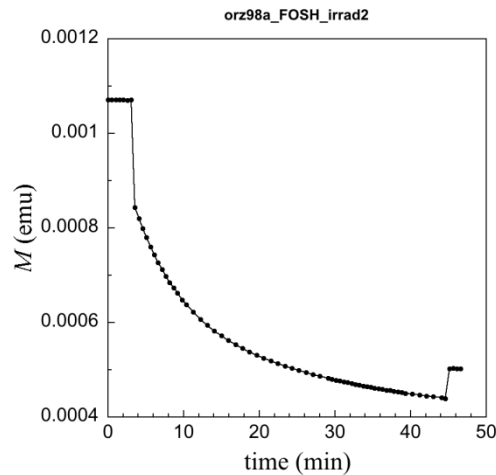


Figura 8. La irradiación, a 10 K, de $[Fe(mtz)_6](BF_4)_2$ con luz roja promueve el atrapamiento del estado metaestable LS, partiendo del estado HS.

De nuevo, se observa al quitar y volver a poner el obturador el efecto del calentamiento y enfriamiento local de la muestra. La excitación es bastante más lenta en este caso, principalmente por dos motivos previamente observados: i) peor penetración de la luz roja y ii) la irradiación en este rango también provoca el efecto LIESST (banda 1A_1 a 3T_1) que, aunque con menos eficiencia, entra en competición. Antes de llegar a saturación, se detiene la irradiación.

En la Figura 9 se resumen los procesos: (i) el enfriamiento sin irradiar que atrapa el 50% de los Fe(II) en LS dejando el otro 50% en HS, (ii) el efecto LIESST a 10 K tras la irradiación con luz verde que promociona del estado LS al HS, (iii) la recuperación al estado inicial calentando sin irradiar (iv) el enfriamiento sin irradiar que atrapa, de nuevo, el 50% de los Fe(II) en LS dejando el otro 50% en HS y (v) el efecto reverse-LIESST al irradiar a 10 K con luz roja.

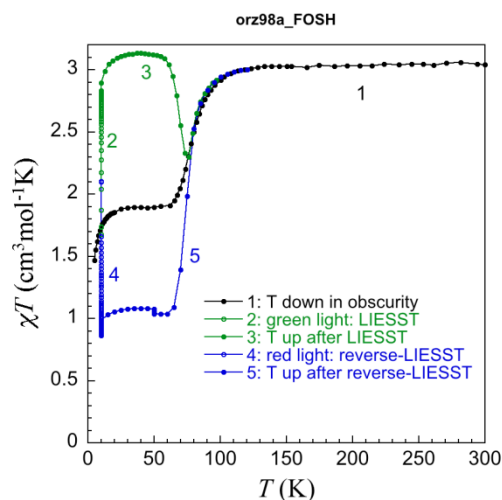


Figura 9. Resumen de los procesos de excitación de los estados HS y LS de $[Fe(mtz)_6](BF_4)_2$.