

ESTUDIO DE PROCESOS DE IONIZACIÓN
MÚLTIPLE EN CAPAS ATÓMICAS
INTERNAS MEDIANTE ESPECTROSCOPIA
DE RAYOS X

POR PABLO DANIEL PÉREZ

DIRECTOR: DR. JORGE C. TRINCAVELLI

TESIS PRESENTADA ANTE LA FACULTAD DE MATEMÁTICA, ASTRONOMÍA, FÍSICA Y
COMPUTACIÓN COMO PARTE DE LOS REQUERIMIENTOS PARA LA OBTENCIÓN DEL
GRADO DE DOCTOR EN FÍSICA DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA



2016



Estudios de procesos de ionización múltiple en capas atómicas internas mediante espectroscopía de rayos x por Pablo Daniel Pérez se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución 2.5 Argentina](#).

A mis abuelas
y a mis viejos.

Resumen

El espectro de emisión de rayos x de una dada sustancia presenta un conjunto de líneas intensas llamadas líneas de diagrama, que son utilizadas en diversas técnicas espectroscópicas convencionales. Conjuntamente, existen numerosas líneas de menor intensidad que pueden deberse a transiciones prohibidas por las reglas de selección dipolar, a la formación de orbitales moleculares en compuestos y a efectos de ionización múltiple; en estos casos reciben el nombre de líneas satélites. El estudio de este espectro satélite es importante para corroborar teorías de orbitales moleculares, por su aplicación en la especiación de compuestos y para el estudio de los procesos de ionización múltiple.

En esta tesis se realizó un estudio de las líneas satélites abarcando la descripción de los cambios en el espectro K producidos por diferentes entornos químicos en el átomo de S y en el espectro L del átomo de Fe, incluyendo también la determinación de parámetros de interés como energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea en los espectros K de S y en el espectro L de Fe y Ni. Estos resultados fueron obtenidos gracias a la utilización de programas complejos para el ajuste de espectros, a análisis hechos en base a simulaciones Monte Carlo y a discusiones apoyadas en información publicada por otros autores. Además, la correcta descripción de los espectros medidos exigió la determinación de la eficiencia de los detectores dispersivos en longitud de onda utilizados.

Finalmente, con el objetivo de medir secciones eficaces de procesos de baja probabilidad de ocurrencia, como los procesos de ionización múltiple, se realizó primero un análisis sobre la validez del método de muestra gruesa pues el método de muestra delgada resulta impracticable en este caso. Los buenos resultados obtenidos en las secciones eficaces de ionización K de Si y L de Ag utilizando esta técnica permitieron extender la metodología para ser aplicada a la obtención de secciones eficaces de ionización doble y triple en Si.

PACS: 07.85.Nc ; 34.80.Dp ; 34.80.Gs ; 32.30.-r ; 33.70.-w ; 32.70.-n.

Palabras clave: espectroscopía de rayos x de alta resolución; espectrómetro dispersivo en longitudes de onda; líneas satélites; sección eficaz de ionización simple y múltiple.

Abstract

The X-ray emission spectrum of a given substance shows a set of intense lines called diagram lines, which are used by several conventional spectroscopic techniques. Together with the diagram lines, there are many low intensity lines that might be caused by forbidden transitions in the dipolar scheme, the formation of molecular orbitals in compounds or by multiple ionization effects; in these cases they are called satellite lines. The study of this satellite spectrum is important to check molecular orbital theories, for its application in compound speciation and in the understanding of multiple ionization processes.

In this thesis, a study of satellite lines was carried out, covering the description of the changes in the K and L spectra caused by different chemical environment in the S and Fe atoms, respectively, including also the determination of parameters like characteristic energies, relative transition probabilities and linewidths in the K spectrum of S and in the L spectrum of Fe and Ni. These results were obtained thanks to the utilization of complex spectrum fitting programs, analysis based on Monte Carlo simulations and information published by other authors. The right description of the measured spectra required the determination of the efficiency of the wave-dispersive spectrometers used.

Finally, aiming to the measurement of cross sections for low probability phenomena, such as multiple ionization, the validity of the thick sample method was tested. It should be noted that the thin sample method is impractical in these cases. The good results obtained for the K and L ionization cross section in Si and Ag using the thick sample method allowed its extension to the determination of double and triple ionization cross sections in Si.

PACS: 07.85.Nc ; 34.80.Dp ; 34.80.Gs ; 32.30.-r ; 33.70.-w ; 32.70.-n.

Keywords: high resolution x-ray spectrometry; wave dispersive spectrometer; satellite lines; simple and multiple ionization cross section.

Índice general

Resumen	5
Abstract	6
Prólogo	11
1. Introducción	15
1.1. Espectroscopía de rayos x	15
1.2. Sección eficaz de ionización	19
1.3. Líneas satélites	21
1.4. Medición de secciones eficaces de producción de líneas satélites	25
2. Herramientas instrumentales y de cálculo	27
Herramientas instrumentales	28
2.1. Irradiación con electrones	28
2.2. Irradiación con protones	31
2.3. Sistemas de detección de rayos x dispersivos en energías - EDS	34
2.3.1. Eficiencia intrínseca ϵ_{intr}	36
2.3.2. Ángulo sólido $\Delta\Omega$	37
2.4. Sistema de detección dispersivo en longitudes de onda - WDS	39
2.4.1. Tamaño del paso del cristal y superposición de cuentas	41
2.4.2. Integración de un pico en WDS	43
2.4.3. Eficiencia efectiva ϵ^*	43
2.4.4. Determinación absoluta de la eficiencia efectiva	46

Herramientas de ajuste y simulaciones	48
2.5. Parameter optimisation for Electron Probe Microanalysis - POEMA	48
2.5.1. Transiciones Auger Radiativas (RAE)	50
2.5.2. Unidad de graficado	50
2.5.3. Procedimientos y estrategias de ajuste	51
2.6. Simulaciones Monte Carlo - PENELOPE	53
2.6.1. Ángulo sólido de colección de fotones	55
2.6.2. Ejecución de simulaciones en lote	55
2.6.3. Interrupción de simulación al alcanzar errores relativos satisfactorios	56
2.6.4. Reducción de varianza	58
3. Caracterización de la radiación de fondo en PIXE	63
3.1. Introducción	63
3.2. Mecanismos de producción de <i>bremstrahlung</i> en PIXE	66
3.3. Materiales y métodos	69
3.4. Procesamiento de los espectros	70
3.5. Resultados	73
3.6. Conclusión	75
4. Líneas satélites	77
4.1. Efectos químicos en el espectro Fe-L en films de nitruros de hierro	78
4.1.1. Introducción	78
4.1.2. Preparación y caracterización de muestras	79
4.1.3. Resultados	81
4.1.4. Conclusión	83
4.2. Líneas satélites en los espectros de Fe y Ni	84
4.2.1. Introducción	84
4.2.2. Experimental	85
4.2.2.1. Parámetros $\Delta\Omega$ y ϵ_{int} del detector EDS	86
4.2.2.2. Curva de eficiencia	86
4.2.3. Procesamiento del espectro	88
4.2.4. Resultados y discusión	89

4.2.4.1.	Líneas de diagrama	91
4.2.4.2.	Líneas satélites	93
4.2.5.	Conclusión	93
4.3.	Efectos del entorno químico en el espectro de emisión K de S	95
4.3.1.	Introducción	95
4.3.2.	Experimental y procedimiento de ajuste	99
4.3.3.	Resultados y discusión	102
4.3.3.1.	Líneas de diagrama $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$	104
4.3.3.2.	Línea $K\alpha_{22}$	104
4.3.3.3.	Líneas satélites $K\alpha L^1$	105
4.3.3.4.	Líneas satélites $K\alpha L^2$	106
4.3.3.5.	Línea de diagrama $K\beta_{1,3}$	107
4.3.3.6.	Procesos RAE $K\beta$ y línea satélite $K\beta_x$	108
4.3.3.7.	Línea satélite $K\beta'$	110
4.3.3.8.	Líneas satélites $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$	110
4.3.3.9.	Línea satélite $K\beta''$	111
4.3.4.	Comparación con otros elementos	111
4.3.5.	Conclusión	115
5.	Secciones eficaces de ionización	117
5.1.	Sección eficaz simple y múltiple en Si- $K\alpha$	118
5.1.1.	Introducción	118
5.1.2.	Experimental	121
5.1.3.	Resultados	123
5.1.3.1.	Sección eficaz de producción de rayos x por ionización simple	125
5.1.3.2.	Sección eficaz de producción de rayos x por ionización múltiple	127
5.1.4.	Conclusiones	129
5.2.	Sección eficaz de ionización L en Ag	131
5.2.1.	Introducción	131
5.2.2.	Experimental	132
5.2.3.	Procesamiento de los espectros	133

5.2.4. Resultados	136
5.2.5. Conclusiones	141
6. Conclusiones y perspectivas futuras	143
Apéndices	147
.1. RBS	147
.2. SIMNRA	150
Bibliografía	153

Prólogo

El objetivo general de esta tesis es contribuir al conocimiento de los procesos de interacción de electrones y protones con la materia a partir del estudio de diferentes parámetros atómicos. Se planteó alcanzar este objetivo a partir del estudio del espectro de rayos x de líneas satélites producido por procesos de ionización múltiple en capas atómicas internas o por la formación de orbitales moleculares (efectos químicos), por impacto de electrones y protones. En este sentido se propusieron como objetivos específicos la determinación de parámetros atómicos relacionados, tales como energías características de líneas satélites, anchos naturales, probabilidades relativas de transición y secciones eficaces de ionización múltiple y la comparación de los resultados obtenidos a partir de blancos gruesos con determinaciones realizadas en blancos delgados.

Como queda claro de estos objetivos, el eje principal de esta tesis es el estudio de las líneas satélites de un espectro de rayos x y de los parámetros atómicos relacionados mediante la utilización de técnicas espectroscópicas como el microanálisis con sonda de electrones (EPMA, por sus siglas en inglés) y la emisión de rayos x inducidos por partículas (PIXE, por sus siglas en inglés). Para alcanzar estos objetivos es necesario contar con una precisa caracterización de los espectrómetros utilizados, la realización de una correcta deconvolución de las estructuras correspondientes (líneas de diagrama, emisiones Auger radiativas y líneas satélites) y además disponer de una descripción analítica confiable del fondo sobre el que se montan estas estructuras. Estos temas junto con la descripción de las herramientas utilizadas, quedan plasmados en los primeros dos capítulos de la tesis, formando así la base y punto de partida para llevar a cabo las investigaciones detalladas en los capítulos siguientes (del 3 al 5). Además, las investigaciones descritas en los primeros cuatro capítulos permitieron avanzar sobre la materia del capítulo 5, la determinación de secciones eficaces de ionización, con una base sólida en conceptos y con las herramientas necesarias para ello.

A continuación se describe brevemente el contenido de cada capítulo de esta tesis.

Capítulo 1: Este capítulo es la introducción al área de investigación: la espectroscopía

de rayos x y las líneas satélites. Contiene también la definición de secciones eficaces de ionización y una breve descripción de los métodos empleados actualmente para su determinación.

Capítulo 2: Aquí están detalladas algunas de las herramientas que fueron utilizadas, optimizadas y/o desarrolladas durante el transcurso de la tesis. En primer lugar se encuentran descriptos los equipamientos y técnicas de irradiación con electrones y protones que fueron utilizados. Además se detalla la utilización del software de ajuste de espectros, dentro del cual se mejoraron algunas de sus funcionalidades; la descripción de los espectrómetros utilizados, dispersivos en energías y dispersivos en longitudes de onda y sus respectivas caracterizaciones. Por último, se describe la herramienta de simulación Monte Carlo y cómo fue empleada en esta tesis.

Capítulo 3: Aquí se encuentra la investigación realizada respecto de la caracterización de la radiación de fondo producido por elementos livianos en PIXE. Inicialmente se expone una breve revisión de los estudios teóricos existentes a la fecha. El resultado de la investigación presentada es un modelo que describe de manera semi-empírica la radiación de fondo emitida por blancos livianos que es importante en la determinación de cualquier parámetro atómico que pueda obtenerse del análisis de las líneas del espectro.

Capítulo 4: En este capítulo se desarrollan estudios realizados en el área de líneas satélites. Se comienza con la descripción básica del espectro Fe-L obtenido por impacto de electrones en muestras delgadas de Fe_xN_y y en el reconocimiento de cambios producidos por diferentes entornos químicos. Luego, en un estudio más específico, se describen los procedimientos seguidos para obtener parámetros atómicos de interés como energías características, anchos naturales de línea y probabilidades relativas de transición en el espectro L de Fe y Ni, obtenidos a partir de irradiación con electrones en blancos gruesos. Finalmente, se estudian las líneas satélites presentes en los espectros $K\alpha$ y $K\beta$ de S, obtenidos por impacto de electrones en distintas muestras gruesas, y se analizan los cambios producidos en los parámetros atómicos a causa de los diferentes entornos químicos, su dependencia con el número atómico y su posible aplicación en la especiación química.

Capítulo 5: Las investigaciones relacionadas con la obtención de secciones eficaces de ionización por impacto de electrones utilizando muestras gruesas se encuentran detalladas en este capítulo. Esto involucra primero la obtención de secciones eficaces de ionización de capas internas en procesos de ionización simple a partir del análisis de líneas características en los espectros Si-K y Ag-L. Se realiza un análisis del rango

de validez del método a partir de la comparación de estos datos con los existentes en bibliografía. Luego, el método es extendido y es aplicado a la obtención de secciones eficaces de ionización doble y triple en Si.

Conclusiones y Perspectivas En cada capítulo se describen las conclusiones específicas del tema. En este capítulo se describen las conclusiones generales de la tesis como un todo y los posibles caminos que podrían continuar la investigación en el futuro.

Apéndices: En los apéndices están descriptas brevemente las técnicas de espectroscopía por retrodispersión Rutherford y el código SIMNRA utilizado para los análisis de las muestras delgadas analizadas en esta tesis.

Esta tesis se desarrolló en los laboratorios LAMARX (FaMAF-UNC), LabMEM (UNSL) y *Laboratorio de Implantação de Ions* (Porto Alegre - Brasil). Para acceder a todos estos laboratorios fue necesaria la inmersión de la tesis en proyectos del CONICET y de la UNC y proyectos conjuntos de investigación del MERCOSUR (SPU-CAPES). Gracias a estos proyectos fue posible realizar el viaje a LabMEM para utilizar el microscopio de la UNSL, costear las mediciones hechas en el laboratorio LAMARX y realizar la estadía de 4 meses en Porto Alegre (RS-Brasil) durante el cual se realizaron cursos específicos y las mediciones con el acelerador de partículas como también algunas mediciones en SEM. La mayoría de las investigaciones realizadas en esta tesis fueron presentadas en congresos nacionales e internacionales, generales y específicos del área, y publicadas en revistas internacionales (al inicio de cada sección se aclara su forma de presentación).

Capítulo 1

Introducción

1.1. Espectroscopía de rayos x

En términos generales, las técnicas espectroscópicas de rayos x consisten en irradiar una muestra con algún proyectil y analizar los rayos x que provienen de ella. Estos proyectiles pueden interactuar de distintas formas produciendo los siguientes fenómenos:

- Ionización. Al interactuar con los átomos la radiación ionizante puede producir este fenómeno. Se denomina radiación ionizante a toda radiación con la suficiente energía como para ionizar un átomo. Este puede ser el caso de fotones, electrones, protones y iones pesados. En particular, cuando el interés está puesto en la creación de vacancias en las capas internas del átomo (K, L o M), las partículas ionizantes pueden ser fotones de energía entre 1 y 100 keV, electrones entre 1 y 300 keV, protones entre 0,5 MeV y 10 MeV¹. Este tipo de radiación al interactuar con un átomo le extrae un electrón de una capa interna, dejando el átomo en un nivel inestable. Al decaer de ese nivel hacia otro, el sistema puede emitir un fotón cuya energía $h\nu$ está dada por la diferencia de energía entre los niveles inicial y final ΔE , ver Figura (1.1). Las energías de estos niveles dependen de cada átomo y por lo tanto los fotones emitidos por este proceso son característicos de cada elemento. Cuando el decaimiento del átomo se da entre dos niveles que satisfacen las reglas de selección dipolar, las líneas formadas por estos fotones son llamadas líneas características o de diagrama y se corresponden con los picos más intensos en el espectro.
- Dispersión elástica (y retrodispersión): se denomina así cuando el proyectil emerge de la interacción con la misma energía con la que incidió, es decir que se conserva

¹Estos valores dependen del número atómico y de la capa que se quiera analizar, obviamente. Los intervalos dados son los utilizados convencionalmente en las técnicas espectroscópicas más conocidas.

su energía. Cuando el proyectil es una partícula cargada, ésta interactúa con el núcleo de un átomo a través de fuerzas coulombianas produciéndole al proyectil una deflexión de su trayectoria original. En general esta dispersión es de bajo ángulo pero pueden ocurrir deflexiones de hasta 180° , en particular en el caso de electrones. En este último caso se habla de retrodispersión, efecto que también puede darse como consecuencia de varias deflexiones a ángulos menores. Debido a su alta dependencia con el número atómico del núcleo, la detección de estos electrones retrodispersados trae consigo una buena sensibilidad química.

- Radiación de frenado (*bremstrahlung*): esta forma de radiación se produce a través de un proceso inelástico entre partículas cargadas. Cuando el proyectil interactúa con el campo coulombiano de un núcleo se puede emitir un fotón de *bremstrahlung*², producido por un cambio en la velocidad del proyectil. Cuando el proyectil entrega toda su energía cinética en la colisión, se emite un fotón con la máxima energía posible mediante este mecanismo. Este límite es conocido como límite de Duane-Hunt. Cuando el proyectil es un protón existen más formas de producir radiación de frenado, como por ejemplo el llamado *atomic bremsstrahlung* (procesos que serán detallados en el capítulo 3).
- Dispersión Rayleigh. Cuando los proyectiles son fotones, el campo oscilante asociado a ellos puede hacer que partículas polarizables en la muestra oscilen a la misma frecuencia incidente. Estas partículas se convierten entonces en dipolos oscilantes que emiten radiación de la misma energía. La radiación producida de esta manera se denomina radiación Rayleigh o coherente.
- Efecto Compton. Si el proyectil incidente sobre la muestra es un fotón, puede interactuar con un electrón externo de un átomo y producirse una dispersión Compton. En este tipo de interacción el fotón pierde un poco de su energía y se la entrega en forma de energía cinética al electrón. Este fenómeno produce un pico ancho, llamado pico Compton, en la zona de bajas energías del pico asociado a la radiación coherente.

Estos efectos, entre otros, contribuyen a formar un espectro de rayos x como el que se muestra a modo de ejemplo en la figura 1.2 obtenido al irradiar una muestra de Mn puro con electrones de 15 keV. En este espectro se puede ver cómo los picos característicos están montados sobre el fondo continuo. Además, figuran los picos producidos por distinto tipo de transiciones, transiciones hacia la capa K ($K\alpha$ y $K\beta$) o L ($L\alpha$). El análisis de este tipo

²También se puede decir radiación continua o radiación de fondo. En esta tesis se utilizarán estos términos indistintamente.

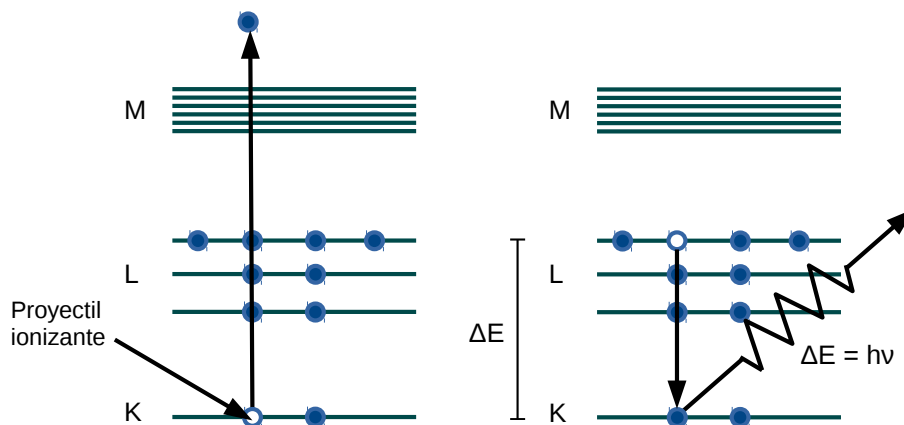


Figura 1.1: Esquemas de niveles atómicos ilustrando el proceso de ionización (creación de vacancia) y el posterior decaimiento radiativo.

de espectros puede dar resultados tan variados como la identificación de los elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo), la determinación de la concentración de cada elemento (análisis cuantitativo), la obtención de valores de parámetros atómicos (coeficientes de producción de fluorescencia, probabilidades de transición, etc.) y secciones eficaces (de ionización, de producción de rayos x, de bremsstrahlung, etc.) e incluso puede permitir la especiación de los compuestos que componen la muestra.

Algunas de las técnicas asociadas al análisis del espectro de rayos x son el microanálisis con sonda de electrones o EPMA (*Electron Probe MicroAnalysis*), la emisión de rayos x inducida por partículas cargadas o PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission*) y la fluorescencia de rayos x o XRF (*X-Ray Fluorescence*), y difieren en la partícula utilizada para irradiar la muestra y las configuraciones experimentales. Cada técnica posee ventajas y desventajas relativas, como regiones de alta sensibilidad, costos de los equipamientos, complejidad de análisis, etc. Dependiendo de estos factores, el análisis será hecho con una u otra técnica.

Un aspecto muy importante en el análisis del espectro, en todas las técnicas, es la correcta sustracción de la radiación de fondo de los distintos picos, y al mismo tiempo la deconvolución de los distintas líneas que aparecen. En el caso de EPMA, existen distintos programas que pueden realizar esta tarea, cada uno con distintos enfoques y aplicaciones. Entre ellos se pueden nombrar *OriginLab* y *AXIL*. El enfoque del primero es meramente matemático, la sustracción del fondo se hace con funciones simples (constantes o lineales) y permite el ajuste de múltiples picos de tipo gaussianos o lorentzianos. En el caso del programa *AXIL*, se consideran algunos aspectos de carácter físico³. En él se disponen de diferentes funciones para el ajuste del fondo, puede ser considerada la eficiencia del

³Aunque originalmente fue diseñado para aplicaciones en análisis por fluorescencia de rayos x también se puede utilizar en EPMA.

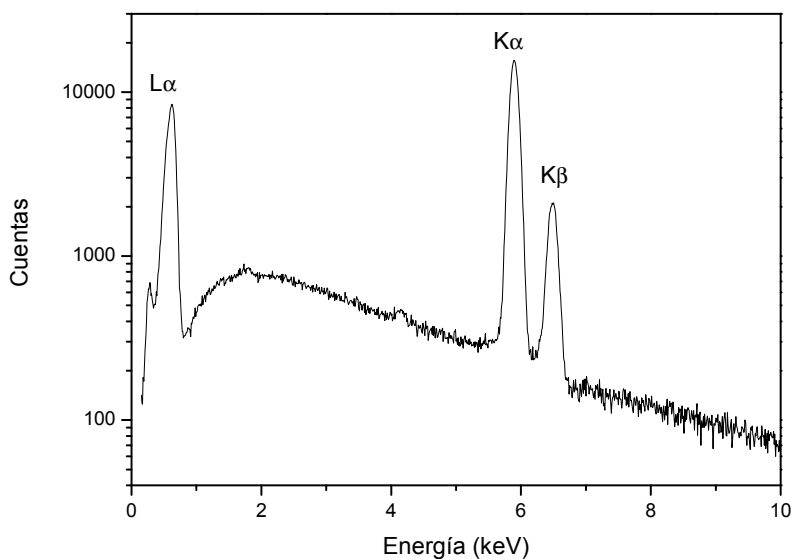


Figura 1.2: Espectro de rayos x (EDS) obtenido irradiando una muestra de Mn puro con electrones de 15 keV.

detector⁴, se pueden aplicar correcciones por absorción y reforzamiento por fluorescencia (denominado comúnmente como correcciones ZAF), dispone de una base de datos con las energías de líneas características junto con fracciones de líneas y fenómenos como pico de escape y picos suma, entre otras características. En esta tesis se utilizó y se modificó un código alternativo a estos dos⁵ cuyo enfoque físico es mucho más completo ya que además considera modelos para la emisión de radiación de fondo, la posibilidad de análisis con detectores dispersivos en longitudes de onda, modelos para la distribución de ionizaciones, perfiles Voigt y realiza el ajuste mediante un método de optimización de parámetros similar al bien conocido método Rietveld para difracción de rayos x [1]. En el caso de PIXE, también es importante la sustracción del fondo para realizar tanto cuantificaciones como para aplicaciones en física básica. Para ello existen programas como GUPIX y GeoPIXE, entre otros. Análogamente al contexto presentado por los programas disponibles para EPMA, los modelos empleados para el ajuste de la radiación de fondo por estos códigos comerciales son funciones de base matemática. De manera general, estos modelos producen resultados positivos, pero en algunas situaciones específicas no resultan óptimos. En este sentido, en esta tesis se desarrolló un modelo semiempírico para el ajuste de la radiación de fondo en PIXE⁶.

El análisis del espectro involucra el conocimiento de las secciones eficaces de ionización,

⁴Sólo para detectores dispersivos en energías.

⁵Este código se encuentra descrito con más detalle en la sección 2.5.

⁶Este trabajo es detallado en el capítulo 3.

ya sea en el caso de técnicas analíticas sin estándares, como en aplicaciones médicas o de física básica. Estos parámetros son fundamentales para la predicción de las intensidades de las distintas líneas y la posterior cuantificación de los valores de interés, como la dosis depositada o las concentraciones de los elementos.

1.2. Sección eficaz de ionización

La sección eficaz de ionización representa la probabilidad de que un proyectil deje ionizado el átomo luego de alguna interacción. Como fue mencionado anteriormente, el átomo ionizado puede decaer emitiendo rayos x característicos, por lo tanto la intensidad de las líneas características depende fuertemente de las secciones eficaces de ionización. Estas secciones eficaces son utilizadas en los algoritmos para realizar los cálculos de cuantificación en técnicas analíticas (como en EPMA, PIXE y XRF), en la simulación del transporte de partículas aplicables a la ciencia de materiales y en los cálculos de depósito de dosis en ciencias médicas. Estas aplicaciones y recientes publicaciones en física atómica [2–9] demuestran la importancia de la determinación certera de estas cantidades. Con el paso del tiempo, el funcionamiento y la velocidad de los detectores ha sido mejorada y junto con las metodologías más depuradas pueden ser usadas para corroborar los modelos teóricos que son utilizados para predecir las secciones eficaces [3, 5, 10], que por otro lado son cada vez más sofisticados y realistas. Por lo tanto la búsqueda de nuevos procedimientos que mejoren o complementen los métodos ya existentes es un tema de gran interés.

A modo ilustrativo, en la figura 1.3 se muestra la sección eficaz de ionización L_3 de Au por impacto de electrones en función del sobrevoltaje U definido como el cociente entre la energía de incidencia E_0 y el borde de ionización I de la capa en cuestión ($U = E_0/I$). Apenas por encima del borde de ionización la sección eficaz crece de forma abrupta y luego del máximo decrece de forma lenta. A diferencia del caso de irradiación con fotones, donde el máximo se produce inmediatamente por encima del borde, el máximo de la sección eficaz de ionización por electrones se ubica aproximadamente en $2U$. Existen diversas expresiones analíticas generales para predecir la sección eficaz de ionización, entre ellas se encuentra la dada por Campos *et al.* para la sección eficaz de ionización σ_q de la capa q (K, L_1 , L_2 o L_3) en función de la energía de incidencia y del número atómico Z del material irradiado:

$$\sigma_q(U) = \frac{A_q}{B_q + U} \ln(U) \quad (1.1)$$

donde A_q y B_q son parámetros que dependen del número atómico (obtenidos a partir del

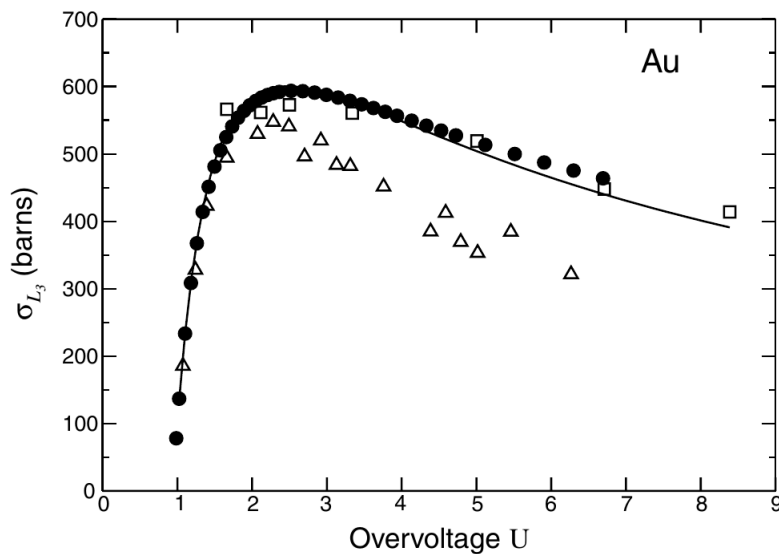


Figura 1.3: Sección eficaz de ionización L_3 de Au por impacto de electrones, gráfico comparativo extraído de [11]. La línea sólida representa los resultados obtenidos por la ecuación (1.1), los círculos sólidos son resultados teóricos obtenidos bajo el régimen DWBA, los cuadrados y triángulos son resultados experimentales obtenidos en [12] y [13].

ajuste sobre muchas curvas de secciones eficaces). Esta expresión da buenos resultados siempre que $4 \leq Z \leq 79$ y $U < 10$. Sin embargo, en el caso particular de Au- L_3 puede verse que existe dispersión entre distintas mediciones y predicciones teóricas.

El método más utilizado para la determinación experimental de las secciones eficaces de ionización de capas internas es el de muestra delgada, ya sea que se trate de impacto con electrones o protones. Consiste en irradiar una muestra delgada y medir los rayos x emitidos por ella. La aproximación de muestra delgada establece que la muestra debe ser lo suficientemente fina para que el proyectil interactúe a lo sumo una vez con ella. Bajo esta aproximación, la sección eficaz se deduce de manera directa utilizando una expresión muy simple que la relaciona con el espesor de la muestra, la intensidad de rayos x característicos medida y la eficiencia del detector, entre otras constantes. Esta metodología da buenos resultados cuando se pueden construir muestras delgadas autosoportadas⁷ y para sobrevoltajes altos. La gran mayoría de los datos experimentales publicados hasta el momento para incidencia de electrones fue obtenida siguiendo este método.

A pesar de los numerosos modelos teóricos, semiempíricos y determinaciones experimentales de secciones eficaces de ionización por impacto de electrones [10, 11, 14, 15] y protones [16] que se han llevado a cabo hasta el momento, la gran dispersión de datos en algunos casos y la escasez de resultados en otros (particularmente para las capas L y más

⁷Construir este tipo de muestras no es trivial y, en algunos casos, su posterior caracterización puede presentar complicaciones.

aun para las M) hacen necesario un estudio sistemático que permita completar una base de datos confiable. Además de abordar este problema, en esta tesis se encara como uno de los objetivos centrales, el estudio más específico de las secciones eficaces de ionización múltiple.

Cabe destacar que tanto para la determinación de secciones eficaces de ionización simple como para la de ionización múltiple es muy importante la determinación de la eficiencia del detector. Esta es una de las razones por la cual en muchos artículos se publican valores relativos de secciones eficaces. Para obtener valores absolutos, en esta tesis se invirtió mucho tiempo en una correcta determinación de la eficiencia. Los desarrollos referidos en este tema se encuentran detallados en las secciones 2.3 para detectores dispersivos en energía y 2.4 para los dispersivos en longitud de onda⁸.

1.3. Líneas satélites

En casos particulares, en el espectro de rayos x son visibles las líneas satélites además de las líneas características. Estas líneas pueden ser originadas por transiciones prohibidas por las reglas de selección dipolar, o por transiciones provenientes de orbitales moleculares (formados en algunos compuestos) y por efectos de ionización múltiple. En experimentos con impacto de electrones o fotones estas líneas son de muy baja intensidad, menor o igual al 10% de la línea principal, debido a que los procesos que las originan ocurren con baja probabilidad. El entorno químico y las ionizaciones múltiples producen ligeras variaciones en la distribución de carga de los átomos y por lo tanto leves cambios en los niveles energéticos. El decaimiento posterior produce entonces fotones con energías muy cercanas a las de diagrama. Esto se puede ver en la figura 1.4 donde se esquematiza el caso particular de ionización doble. El conjunto de estas líneas puede clasificarse según su origen de la siguiente forma:

- Transiciones prohibidas. Se trata de transiciones de probabilidad despreciable en la aproximación dipolar para las transiciones radiativas; es decir, que no cumplen las llamadas reglas de selección dipolar. Por ejemplo, la transición cuadrupolar $1s \rightarrow 3s$. La línea correspondiente usualmente está enmascarada por el decaimiento dipolar $K\beta_{1,3}$, mucho más probable; sin embargo, esta línea satélite puede observarse claramente en el espectro de magnesio, donde no hay electrones $3p$. Otro ejemplo es la línea $K\beta_5$ proveniente de una transición $K \rightarrow M_{4,5}$, particularmente intensa en

⁸La mejor resolución de este tipo de detector es la que permite la observación de líneas satélites para números atómicos bajos e intermedios.

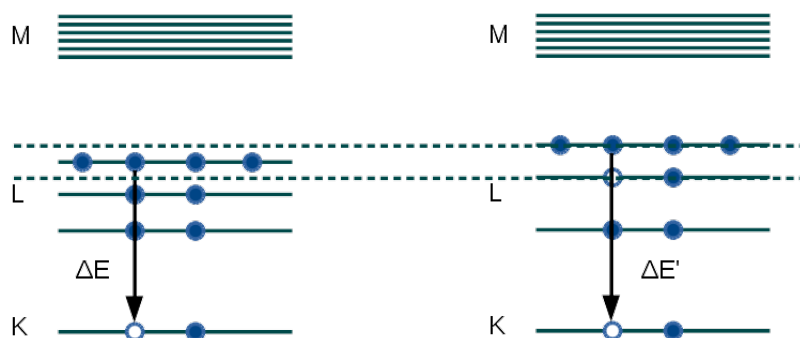


Figura 1.4: Esquema de niveles atómicos con una vacancia en la capa K y con una doble vacancia (una en la capa K y otra en la capa L). La energía $\Delta E'$ de un fotón emitido por un átomo doblemente ionizado es levemente diferente a la energía ΔE de un fotón emitido por átomo con una sola vacancia.

elementos cercanos a $Z=24$. La determinación de la probabilidad relativa de este decaimiento en metales de transición del cuarto período es de gran interés en vista de las importantes discrepancias entre los datos experimentales disponibles [17].

- Orbitales moleculares. La presencia de ciertas líneas satélites en compuestos ha sido explicada en virtud de la distorsión de los niveles de energía cuando el átomo principal está ligado a otros. Estos orbitales distorsionados se pueden describir mediante la teoría de orbitales moleculares [18–20]. Por ejemplo, la línea $K\beta'$ se hace presente sólo en compuestos y su energía está relacionada con el tipo de átomo ligado [18, 21–24]. Variaciones más pequeñas se producen en los orbitales más internos que son visibles en algunos espectros de línea $K\alpha$, como se ve en los corrimientos del pico $K\alpha_{1,2}$ y en los cambios producidos en las probabilidades de transición de las líneas $K\alpha_{3,4}$ en los trabajos [25, 26].
- Ionización doble indirecta. El efecto Auger radiativo (RAE) fue descubierto por Åberg y Utrianen [27] y su base teórica investigada posteriormente por Åberg [28]. En este proceso, una vacancia creada en una capa interna es llenada por el decaimiento de un electrón de una capa más externa resultando en la emisión de un fotón y un electrón Auger. El fotón emitido comparte así su energía con el electrón eyectado y, por lo tanto, tiene una energía menor que la correspondiente línea de diagrama. Como el electrón eyectado puede tener cualquier energía entre cero y la diferencia de energía entre la transición electrónica inicial y el nivel desde donde el electrón es eyectado, el pico resultante es muy ancho y suele referirse como banda.
- Ionización doble directa. Estos procesos pueden a su vez subdividirse en cuatro: TS1 (two-step-one), TS2 (two-step-two), autoionización (shake-off) y autoexcitación (shake-up) [29]. Los dos primeros son los denominados procesos de dos pasos; en el

TS1, el electrón eyectado como consecuencia de la colisión de una partícula incidente, interactúa con otro electrón ligado arrancándolo del átomo. En el proceso TS2, en cambio, es la misma partícula incidente la que después de eyectar el primer electrón colisiona nuevamente en el mismo átomo arrancando otro electrón. Obviamente, los procesos TS2 no pueden ser desencadenados por fotones, ya que en el rango de energía de interés se supone que son absorbidos luego de una interacción. Los otros dos procesos se originan debido al cambio abrupto del potencial que ocurre tras la ionización primaria. El mecanismo de relajación puede completarse mediante la eyección de un electrón al continuo (autoionización) o a un estado ligado superior libre (autoexcitación).

- Ionización múltiple. Las líneas producidas por ionizaciones triples y de orden superior son visualizadas fácilmente utilizando protones y iones pesados como fuente de excitación. En este último caso las líneas satélites son muy intensas, en algunos casos incluso superando la línea de diagrama, debido a la mayor probabilidad de producir vacancias múltiples por partículas pesadas [30, 31]. En el caso de múltiples ionizaciones que involucren una vacancia en la capa K e i vacancias en la capa L, el corrimiento de la energía de este grupo $K\alpha L^i$ respecto de la línea de diagrama $K\alpha$, expresado en eV puede ser descripto mediante [2]

$$\Delta E(K\alpha L^i) = i \times 1,530[Z + 0,5(i - 1) - 6,828] \quad (1.2)$$

donde Z es el número atómico del átomo. La energía de estas líneas no depende del proyectil, por lo que esta expresión también es aplicable en experimentos de impacto con electrones o fotones.

Un caso particular interesante de los procesos de doble ionización directa es el que va acompañado de la emisión de líneas hipersatélites. Estas transiciones ocurren cuando las dos vacancias creadas pertenecen al nivel $1s$ [32, 33]. En ese caso, la distorsión de niveles energéticos es tan grande que la energía de la transición subsiguiente se modifica sustancialmente y el corrimiento con respecto a la línea de diagrama asociada puede ser de varios cientos de eV [30].

En las figuras 1.5 y 1.6 se muestran a modo de ejemplo dos espectros donde son evidentes algunos tipos de líneas satélites. En el primer caso, se muestra el espectro $K\beta$ obtenido mediante impacto de electrones en una muestra de Cr. En él se puede observar la línea de diagrama $K\beta_{1,3}$ y a sus lados se pueden ver líneas satélites originadas por distintos efectos: en el lado de baja energía se pueden observar los picos asociados a eventos RAE en las bandas $KM_{2,3}KM_1$ y $KM_{2,3}M_{4,5}$; en ambos lados del pico principal se pueden ver una

línea producida por una transición desde un orbital molecular (pico $K\beta'$) y una transición cuadrupolar (pico $K\beta_5$); y por último del lado de alta energía se pueden ver los picos de muy poca intensidad $K\beta^{\text{III}}$ y $K\beta^{\text{IV}}$ producidos por transiciones en átomos doblemente ionizados, una vacancia en la capa K y un hueco espectador en la capa L. Los procesos de ionización múltiple producen líneas en el lado de alta energía del pico principal. Mientras mayor sea el número de vacancias producidas en el átomo, mayor será el desplazamiento de las líneas del pico principal (como puede verse de la expresión 1.2). Esto puede observar en la figura 1.6 donde se muestra el espectro Mg- $K\alpha$ obtenido mediante impacto con iones de He. Allí, la notación KL^i indica una vacancia en la capa K e i huecos espectadores en la capa L; y en el eje de las abscisas se encuentra graficada la posición de las distintas líneas satélites relativa al pico principal.

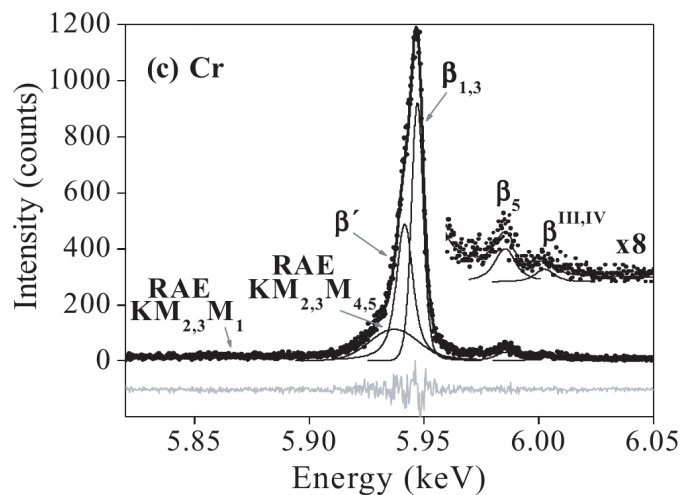


Figura 1.5: Espectro de líneas satélites Cr- $K\beta$. Extraído de [34].

El estudio de las líneas satélites es importante en técnicas analíticas basadas en emisiones de rayos x. Su predicción y medición puede ser aplicada a la especiación de compuestos y a la validación de teorías de orbitales moleculares [34–37]. Por otra parte, una descripción adecuada de las líneas satélites de ionización múltiple es de interés para técnicas espectrométricas de caracterización de materiales, ya que sin una correcta deconvolución espectral que incluya todas las líneas es posible caer en errores importantes cuando se pretende cuantificar elementos que se presentan en baja concentración.

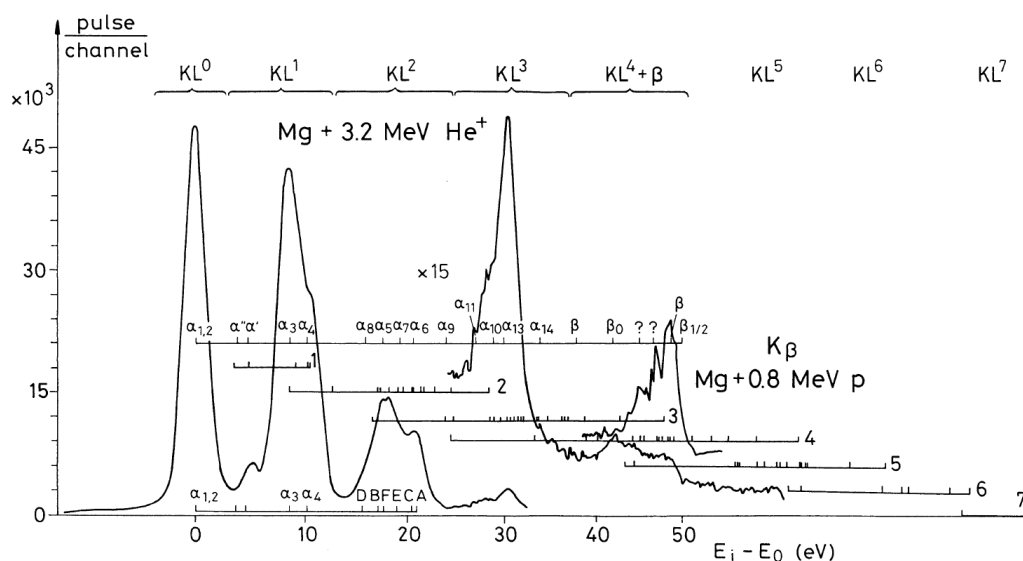


Figura 1.6: Espectro de líneas satélites en una muestra de Mg irradiada con iones de He (espectro $K\alpha$) y con protones (espectro $K\beta$). Extraído de [2].

1.4. Medición de secciones eficaces de producción de líneas satélites

La medición de secciones eficaces de fenómenos de baja probabilidad, como los procesos de ionización múltiple, ha merecido la atención y esfuerzo de muchas investigaciones [25, 29, 38–40] por su aplicación a la descripción del espectro de emisión de rayos X.

Debido a la baja probabilidad de ocurrencia de los procesos que producen líneas satélites, los métodos de muestra delgada resultan impracticables para la determinación de sus secciones eficaces ya que involucrarían tiempos de medición demasiado grandes. Por ello, actualmente se está explorando la determinación de estas secciones eficaces utilizando muestras gruesas. En una muestra gruesa el electrón incidente tiene un volumen de interacción más amplio aumentando considerablemente la cantidad de eventos de múltiple ionización por partícula incidente, lo que resulta en una mayor estadística del pico medido. La desventaja de esta metodología consiste básicamente en que el electrón pierde energía a medida que penetra en la muestra y tener en cuenta este fenómeno en los cálculos de la sección eficaz es una tarea no trivial que lleva a la resolución del denominado problema inverso. Varios artículos han sido publicados al respecto y afrontan el problema desde distintos enfoques:

- Kavčič [33] obtiene secciones eficaces de ionización múltiple a partir de la relación de intensidades con los picos principales, es decir que obtiene secciones eficaces de múltiple ionización relativas a las de simple ionización existentes en bibliografía.

- Mauron y Dousse [29] calculan una energía promedio de excitación para cada energía incidente utilizada, luego esta energía promedio es asignada a la sección eficaz de ionización doble. La energía promedio es calculada en función de la sección eficaz propiamente dicha, por lo que en este trabajo siguen un proceso iterativo para llegar al resultado final. Además, realizan una corrección sobre las intensidades medidas para considerar los posibles reacomodamientos que lleven al átomo a un estado de doble ionización que produzca una línea satélite. De manera análoga, en un experimento con protones, Kavčič [31] transforma las intensidades medidas con muestras gruesas en un equivalente a muestras delgadas teniendo en cuenta el poder de frenado y calculando un factor de corrección que también involucra las mismas secciones eficaces de ionización simple y doble, para lo cual recurre a cálculos teóricos para obtener este factor.
- Para el caso de secciones eficaces de simple ionización, An *et al.* [41] aplican el método inverso en la ecuación integral que relaciona las intensidades medidas con la sección eficaz de ionización. Además, mediante el empleo de métodos de regularización, obtienen los valores óptimos que ajustan la curva de intensidades y sus incertezas.

Las correcciones hechas sobre las intensidades medidas en los dos primeros métodos nombrados exigen el conocimiento de muchos parámetros atómicos, como los coeficientes de producción de fluorescencia ω de varias capas, coeficientes de peso w_{L_i} de las capas L_i , probabilidades Coster-Kronig $f_{i,j}$, los anchos τ de los niveles involucrados, etc. Además involucran el conocimiento de la misma sección eficaz que se quiere averiguar, por lo cual en un caso los autores recurren a predicciones teóricas y en otro siguen métodos iterativos. Además, los resultados que se obtienen con estos procedimientos son relativos a la sección eficaz de ionización simple. En cambio, el método explicado en [6, 41] es un procedimiento experimental simple que no requiere recurrir a valores relativos o a predicciones teóricas sobre parámetros atómicos. Por ello, esta metodología fue la discutida y aplicada en esta tesis para la determinación de secciones eficaces de ionización simple y múltiple, tema abordado en el capítulo 5.

Capítulo 2

Herramientas instrumentales y de cálculo

En este capítulo se detallan algunas de las herramientas que fueron utilizadas, optimizadas y/o desarrolladas durante el transcurso de la tesis. En primer lugar se encuentran descriptos los equipamientos y técnicas de irradiación utilizados junto con los espectrómetros EDS y WDS y la caracterización de sus eficiencias. En la segunda sección se detalla la utilización del software de ajuste de espectros, dentro del cual se mejoraron algunas de sus funcionalidades, y luego se describe la herramienta de simulación Monte Carlo y cómo fue empleada en esta tesis.

Herramientas instrumentales

2.1. Irradiación con electrones

En una microsonda electrónica o también en un microscopio electrónico de barrido (ver esquema en figura 2.1) los electrones son generados a partir de un filamento de tungsteno por el cual circula corriente. Este filamento puede trabajar en el régimen termoiónico o por efecto túnel. En el primer caso la corriente que circula calienta el filamento, de tal forma que los electrones del metal son emitidos por efecto termoiónico, es decir cuando la energía térmica de los electrones es suficiente como para superar la función trabajo del metal. En el caso de trabajar en el régimen de emisión por efecto túnel, el filamento debe tener una punta muy fina. En esa zona se configura un campo eléctrico intenso (de ahí las siglas FEG que denotan en inglés *Field Emission Gun* o emisión de campo intenso) en alto vacío. Estas configuraciones disminuyen significativamente la barrera de potencial que separa a los electrones del metal del exterior, con lo cual la emisión por efecto túnel se intensifica.

Luego de ser extraídos del filamento, los electrones son guiados a través de una diferencia de potencial hacia una zona donde se presentan campos magnéticos de distinta intensidad. Estos campos son configurados de tal forma que se comportan como un sistema de lentes magnéticas que van demagnificando el objeto (la punta del filamento) sucesivamente hasta llegar a formar un haz fino sobre la muestra. El tamaño del haz puede llegar a ser de unas cuantas décimas de nanómetros.

Para la correcta alineación entre el haz, la muestra y los detectores, se suele trabajar a una distancia fija entre la pieza polar (última pieza de la columna óptica) y la superficie de la muestra, esta distancia se denomina distancia de trabajo. En las mediciones se debe tener cuidado de mantener estas condiciones, lo cual se puede lograr barriendo zonas pequeñas de la muestra ($\sim 10 \mu m$) y realizando un foco adecuado sobre la superficie.

Para la medición de la cantidad de carga (o corriente) que incide sobre la muestra existen diferentes métodos, los más utilizados son:

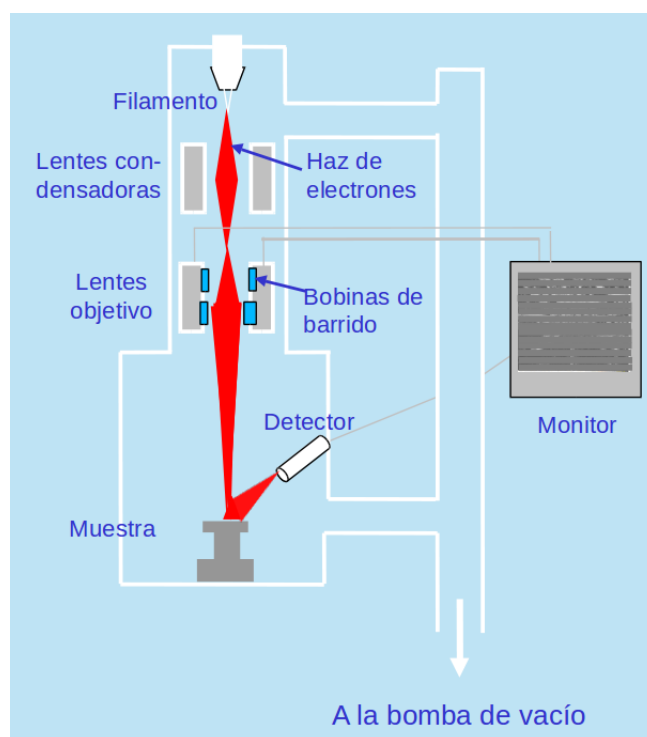


Figura 2.1: Esquema de una microsonda electrónica.

- **Copa de Faraday.** Este método es el más antiguo y quizás el más confiable cuando la corriente del haz es lo suficientemente estable en un período de tiempo mayor al de la medición. Consiste en mover el portamuestra para hacer incidir el haz de electrones sobre una cavidad cilíndrica (generalmente ubicada en algún borde del portamuestra), rodeada de material conductor, de tal manera que todos los electrones del haz que ingresan en la cavidad sean absorbidos por el metal, incluso los que son retrodispersados en el fondo o en los bordes de la cavidad. La corriente del haz se mide entonces mediante un amperímetro entre la muestra y la conexión a tierra del portamuestra. La medición se hace antes y después de la irradiación del material que se quiere analizar. Luego, si el haz es lo suficientemente estable, el promedio entre los valores obtenidos al inicio y al final de la medición del espectro es un valor bien representativo de la corriente de haz¹.
- **Señal de electrones retrodispersados.** Algunos equipamientos más modernos realizan la medición de la corriente de haz interceptándolo totalmente a la altura de la columna del microscopio con una lámina de oro patrón y luego registrando los

¹En algunos casos, como en la medición de un espectro con un sistema dispersivo en longitud de onda, puede ser necesario realizar normalizaciones con parámetros más elaborados que el promedio con dos puntos para tener en cuenta la dependencia de la corriente con el tiempo de forma más precisa.

electrones que son retrodispersados por ella. Esta señal es calibrada con una copa de Faraday durante el montaje del equipo y esto permite finalmente la inferencia de la corriente del haz. De esta manera la corriente del haz puede ser medida sin mover la muestra, con lo que se disminuye considerablemente el tiempo de operación del equipo y se disminuyen también posibles errores sistemáticos en la re-ubicación de la muestra.

- Corriente de espécimen. El registro de la corriente de espécimen se hace durante la irradiación de la muestra, mediante un amperímetro entre el portamuestra (que se encuentra en contacto eléctrico con la muestra de alguna forma) y la conexión a tierra. La corriente medida de esta manera no representa directamente la corriente del haz porque hay electrones que son emitidos por la muestra hacia arriba (electrones retrodispersados y secundarios) que no son medidos. Sin embargo, esta medición puede ser útil para corroborar la estabilidad del haz y/o la integridad de la muestra (una variación en la corriente de espécimen podría indicar un cambio en la conductividad o en la composición de la muestra ocasionado por algún daño).

La energía con la que los electrones inciden sobre la muestra también es controlada por el equipamiento. En el caso de una microsonda electrónica, se puede modificar la energía desde 1 keV hasta 30 keV manteniendo un haz estable con una corriente satisfactoria. En microscopios de transmisión la energía de los electrones puede llegar hasta 300 keV. Vale destacar que cuando se cambia la energía de aceleración de los electrones, cambia la alineación entre la fuente de electrones y el eje óptico de las lentes magnéticas en la columna del equipo. Por lo tanto, cada vez que se modifica este parámetro debe realizarse una alineación del haz cambiando los parámetros de posición (*shift*)² e inclinación (*tilt*)² del cañón de electrones hasta obtener una configuración óptima de máxima corriente de haz³. Este proceso demanda tiempo de operación pero debe realizarse para garantizar estabilidad del haz y por lo tanto una buena señal.

La dosis depositada sobre la muestra por los electrones puede ocasionar algún daño sobre la misma, comprometiendo la medición del espectro. Por ello siempre debe existir un contacto eléctrico entre la muestra y tierra para permitir el drenaje de esa energía. La conducción de las cargas excedentes hacia tierra se realiza fluidamente cuando la muestra es conductora. En cambio, cuando la muestra es de baja conductividad es preciso realizar un bañado con algún material conductor para permitir la circulación de los electrones. Este bañado se hace usualmente mediante deposición (*sputtering*) con algún material. La

²Los nombres de los parámetros pueden variar según el equipamiento utilizado.

³Cuando todos los elementos están correctamente alineados, se obtiene la máxima corriente de haz.



Figura 2.2: Fotografía del acelerador de iones del *Laboratório de Implantação Iônica* (Porto Alegre - Brasil).

elección del elemento a ser depositado depende del objetivo del trabajo. Para la realización de imágenes de la muestra se utiliza Au que es buen conductor y aumenta la producción de electrones secundarios con los que se forman la imagen. Por otra parte, permite una deposición de buena calidad, sin granulación y alta penetración en los distintos relieves de la muestra. Si se desea analizar el espectro de emisión se suele utilizar C, ya que presenta una baja absorción de rayos x provenientes de elementos más pesados y sus líneas características raramente interfieren con la medición de las líneas de los elementos del resto de la tabla periódica. Una forma de corroborar que la dosis depositada sobre la muestra no esté dañando su integridad es controlar que la corriente de espécimen se mantenga estable, como ya fue mencionado anteriormente. Una forma alternativa sería la de realizar un registro de la intensidad de rayos x en el máximo de una línea característica y corroborar que el conteo (cuentas por unidad de tiempo) se mantenga constante.

Los equipamientos para generar rayos x mediante impacto de electrones utilizados en esta tesis fueron tres: el microscopio electrónico disponible en LabMEM de la Universidad Nacional de San Luis, la microsonda electrónica disponible en LAMARX de la Universidad Nacional de Córdoba y el microscopio *IonBeam* disponible en el *Laboratorio de Conformação Nanométrica* de la *Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (Porto Alegre - Brasil).

2.2. Irradiación con protones

Para irradiar muestras con protones, en esta tesis se utilizó el acelerador de iones Tandem 3 MV disponible en el *Laboratório de Implantação Iônica* de la *Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (Porto Alegre - Brasil), ver figura 2.2.

Con el objetivo de obtener iones negativos se utiliza una fuente de radiofrecuencia, para iones livianos, y a través de *sputtering*, para los iones más pesados:

- La fuente de radiofrecuencia más común consiste en una cámara de vacío donde se

inyecta un gas del elemento de interés (H_2 o He, por ejemplo) y en el interior de la misma se coloca una antena que emite una onda electromagnética de radiofrecuencia; este campo oscilante ioniza las partículas del gas y en las colisiones con los electrones terminan produciendo los iones negativos buscados.

- La fuente de iones de *sputtering* consiste en acelerar iones de Ga sobre la superficie de un blanco (que se mantiene frío) hecho con el material del que se busca obtener iones (C o Fe, por ejemplo). Los iones de Ga al impactar con el material extraen iones positivos o partículas neutras⁴ que al salir del material atraviesan una fina capa de Ga condensado que le entrega electrones (el Ga es uno de los elementos más electropositivos de la tabla periódica) y se obtienen los iones negativos buscados.

Una vez obtenidos los iones negativos, son dirigidos hacia una cámara de vacío cilíndrica a través del eje longitudinal. En el centro de la cámara se coloca un ánodo y entre éste y la superficie de la cámara se establece una diferencia de potencial (ver figura 2.3). El ánodo consiste de un film delgado de C que funciona como intercambiador de carga (*electron stripper*)⁵. Los iones negativos son acelerados hacia el intercambiador y luego de atravesarlo los iones quedan cargados positivamente con lo cual siguen siendo acelerados hacia el otro extremo de la cámara. De esta manera, el ion sale de la cámara habiendo sido acelerado dos veces por la misma diferencia de potencial, de aquí el nombre de *tandem* de este tipo de aceleradores. Esta diferencia de potencial es obtenida mediante un generador de Van der Graaf, que consiste en una cinta giratoria que en un extremo es cargada de manera electrostática mediante rozamiento con un cepillo y en el otro extremo el exceso de carga es removido por un contacto eléctrico.

A partir de allí los iones son dirigidos por un imán seleccionador hacia la línea donde se encuentra el instrumental de la técnica de análisis correspondiente. Usualmente en esas líneas se encuentran las siguientes técnicas:

- PIXE (*Particle-Induced X-ray Emission Analysis*). En esta técnica se estudian los rayos x emitidos por la muestra cuando es irradiada con protones o partículas α de 1 a 5 MeV. El espectro de emisión obtenido en PIXE es muy similar al obtenido en un experimento con irradiación con electrones, en el sentido que el espectro también está formado por líneas características, líneas satélites, radiación de fondo (bremsstrahlung) y por fenómenos particulares asociados a la detección de rayos x. De forma similar a EPMA, con esta técnica se pueden realizar cuantificaciones

⁴La carga de la mayoría de las partículas extraídas depende del material que se esté utilizando.

⁵También existen intercambiadores de carga de gas y de materiales nanoestructurados que son utilizados dependiendo el haz de iones que se quiera obtener.

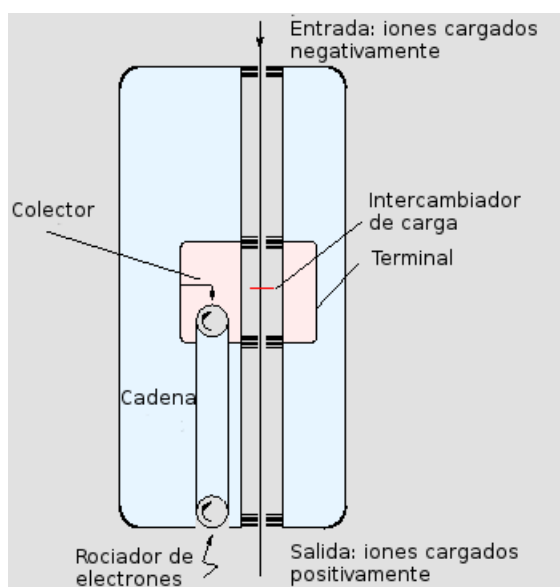


Figura 2.3: Esquema del acelerador de iones tipo tandem.

de la muestra, siendo particularmente importante la cuantificación de elementos traza, y también se pueden obtener parámetros atómicos de importancia teórica y práctica. Ya sea en la aplicación analítica o en la teórica, en PIXE es muy importante contar con un correcto ajuste del fondo, como se detallará en el capítulo 3, donde se desarrolla un modelo semi-empírico de la radiación de fondo emitida por un sustrato de carbono.

- RBS (*Rutherford BackScattering Analysis*). Esta técnica de análisis por retrodispersión Rutherford consiste en irradiar la muestra con protones o partículas α con energías de 1 hasta 12 MeV y detectar las partículas retrodispersadas. Esta técnica se utiliza mayormente para la confección de perfiles composicionales en función de la profundidad. Esto se hace registrando la energía con la cual los iones son retrodispersados y considerando el poder de frenado de los iones en los distintos materiales. Debido a que esta técnica permite la caracterización del espesor másico de muestras delgadas, es muy importante en la determinación de secciones eficaces de ionización. Para más detalles sobre esta técnica, referirse al apéndice .1.
- ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*). Es similar a la técnica RBS pero irradiando la muestra con iones pesados (C, O o N, por ejemplo) y detectando los iones livianos que son dispersados. De esta manera se puede hacer una cuantificación de elementos livianos, como H y He.
- NRA (*Nuclear Reaction Analysis*). Irradiando la muestra con protones de energías

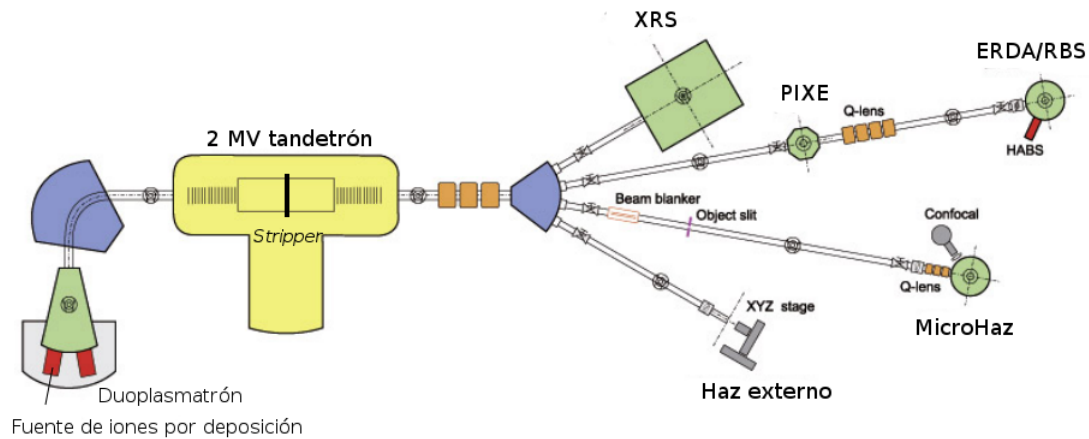


Figura 2.4: Esquema del acelerador de iones tipo tandem.

características se puede excitar ciertas reacciones nucleares de forma resonante. En esta técnica, se analizan los rayos γ emitidos en estas transiciones y se puede cuantificar algunos elementos de bajo número atómico como H, He y O.

- μ PIXE (*Particle-Induced X-ray Micro Analysis*). El haz de protones utilizado en la técnica de PIXE puede ser focalizado mediante campos eléctricos y magnéticos hasta tamaños micrométricos, el espectro de rayos x emitido de esta forma permite realizar un análisis en zonas pequeñas. Incluso puede hacerse un barrido sobre una zona de la muestra y construir un mapa de concentraciones elementales, análogamente a los obtenidos con electrones en un microscopio electrónico.

Los mecanismos de medición de corriente de haz son similares a los descritos en la sección 2.1 para la microsonda electrónica. Es decir que se dispone de la copa de Faraday, señal de iones retrodispersados (utilizando la cámara de irradiación como colectora de carga) y la corriente de espécimen. Como un haz de iones tiene diferentes propiedades que las de un haz de electrones, el diseño de estos elementos varía levemente. Por ejemplo, la copa de Faraday es mayor pues los haces de iones son más extensos.

2.3. Sistemas de detección de rayos x dispersivos en energías - EDS

El objetivo de estos dispositivos, esquematizados en la figura 2.5, es convertir la energía del fotón incidente (1) en un pulso de carga, que es una cantidad fácil de medir y contabilizar. Esto es llevado a cabo utilizando un cristal semiconductor (usualmente Si dopado con

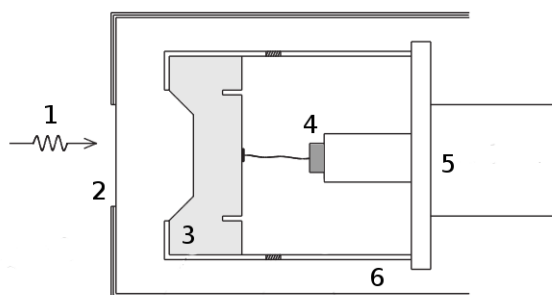


Figura 2.5: Diagrama esquemático de un detector EDS: 1) Fotón incidente 2) Ventana de Be 3) Cristal detector (usualmente Si dopado con Li) 4) Transistor de efecto campo (FET) 5) Conductor térmico en contacto con un reservorio de baja temperatura 6) Cámara al vacío.

Li). Cuando el fotón llega al cristal (3) va depositando su energía en sucesivas interacciones con los electrones en la banda de valencia. Estas interacciones promueven electrones hacia la banda de conducción, generando pares electrón-hueco que se desplazan a causa de una diferencia de potencial aplicada entre los extremos del cristal. Mientras más energía tenga el fotón, más pares electrón-hueco generará en el cristal. La señal obtenida a partir de la recolección de las cargas producidas en el semiconductor es transformada sucesivamente en un pulso de corriente y luego en un pulso de voltaje que es posteriormente amplificado. Finalmente, este pulso es llevado hacia un analizador multicanal. Debido a que las relaciones entre las señales involucradas en los distintos procesos⁶ son lineales, se puede establecer una correspondencia lineal entre la energía del fotón incidente y el número de canal adonde el pulso de voltaje fue dirigido. Es importante remarcar que esto significa que el proceso de detección de la llegada de un fotón se realiza simultáneamente con la determinación de su energía, por ello este tipo de espectrómetros se conoce como dispersivo en energía.

Para disminuir el ruido causado por agitaciones térmicas y conservar las propiedades semiconductoras del cristal, se monta el dispositivo sobre un reservorio térmico a baja temperatura (5), usualmente nitrógeno líquido, aunque cada vez más frecuentemente se utilizan dispositivos refrigerados mediante efecto Peltier.

El interior del detector debe mantenerse al vacío (6), para conservar las propiedades del cristal, por lo que se coloca una ventana delgada (2) en el frente. Dicha ventana provoca una atenuación en los rayos x incidentes, particularmente importante para fotones de bajas energías. En el pasado se utilizaban ventanas de Be pero entorpecían el estudio de

⁶Desde la cantidad de pares electrón-hueco generados por la llegada del fotón al detector hasta el analizador multicanal.

elementos livianos. Actualmente se pueden utilizar ventanas ultradelgadas hechas de un polímero especial. En este último caso, debe tomarse especial cuidado pues estas ventanas son más sensibles a las diferencias de presión elevadas por lo que suele colocarse una grilla de Si para ayudar al soporte de la ventana.

La ventana delgada, los contactos eléctricos en los extremos del cristal y la capa muerta del semiconductor⁷ provocan atenuaciones en los fotones incidentes por lo que todos estos factores terminan influyendo en conjunto sobre la eficiencia de detección, como se verá en la sección 2.3.1.

La eficiencia de un espectrómetro es importante para un análisis cuantitativo en EP-MA o cualquier técnica de análisis, ya que el espectro medido siempre está modulado por este factor. También es muy importante en la determinación absoluta de secciones eficaces de ionización, como se verá en el capítulo 5. La eficiencia de todos los equipamientos utilizados en esta tesis fueron determinadas experimentalmente. Dependiendo de la situación y la disponibilidad de datos, se utilizó un método u otro para dicha determinación. En las siguientes secciones se detallan los conceptos básicos respecto de la eficiencia de un detector de rayos x y en cada capítulo se darán más detalles sobre el detector específico utilizado.

La eficiencia de detección ϵ de un espectrómetro dispersivo en energías usualmente se escribe como el producto de la eficiencia intrínseca ϵ_{intr} por la fracción de ángulo sólido $\Delta\Omega/4\pi$ de la ventana visto desde el punto de impacto del haz:

$$\epsilon(E) = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \epsilon_{intr}(E). \quad (2.1)$$

2.3.1. Eficiencia intrínseca ϵ_{intr}

La eficiencia intrínseca de un espectrómetro se define como la probabilidad de que un fotón que llegue a la ventana del detector sea detectado. Es decir, como el cociente entre los fotones detectados sobre los que llegaron a la ventana. Teniendo en cuenta la atenuación del haz incidente en todas las capas anteriores a la capa activa del cristal se puede escribir la eficiencia intrínseca como:

$$\epsilon_{intr}(E) = (0,33e^{-\mu_p t_p} + 0,77) (1 - e^{-\mu_{Si} t_{Si}}) \prod_i e^{-\mu_i t_i} \quad (2.2)$$

donde la productoria recorre el índice i que denota las distintas capas del detector, t_i es el espesor másico de la capa i , μ_i es el coeficiente de atenuación másico de la capa i que

⁷Una fina capa no apta para la detección.

depende de la energía del fotón E , el subíndice Si refiere a la zona activa del cristal y el subíndice p a la grilla de Si en el frente del detector. El primer factor en la expresión (2.2) es colocado para tener en cuenta la absorción en la parrilla de Si que ocupa un 33% del frente del cristal. El segundo factor en la expresión (2.2) contabiliza los fotones que son absorbidos en la capa activa del cristal, es decir, los fotones que son detectados. Mediante la utilización de esta expresión, existen varias alternativas para determinar la eficiencia. En esta tesis se utilizaron las siguientes metodologías:

- Si los espesores t_i y las composiciones de las distintas capas son conocidas, la expresión (2.2) junto con los valores de μ_i obtenidos de tablas dan de forma directa los valores de la eficiencia intrínseca en todo el rango de energías de interés.
- En el caso que los valores de t_i no estén disponibles, se puede obtener la eficiencia intrínseca de forma experimental a partir de una optimización de parámetros. El procedimiento consiste en medir el espectro de emisión de una muestra conocida, cuya producción de *bremsstrahlung* sea simple (el de una muestra pura de carbono, por ejemplo) y luego realizar un ajuste del espectro con una predicción teórica que incluya la expresión 2.2, las concentraciones de la muestra, un modelo para la emisión de *bremsstrahlung* y los parámetros atómicos correspondientes. La eficiencia intrínseca se obtiene realizando la optimización dejando todos los parámetros fijos salvo los espesores de las distintas capas del detector. En este procedimiento es recomendable concentrar el ajuste en la zona de bajas energías, entre 0 y 1 keV, pues en esa zona es donde el espectro es más sensible a los cambios en los espesores de las distintas capas del detector.

2.3.2. Ángulo sólido $\Delta\Omega$

El ángulo sólido $\Delta\Omega$ que subtiende la ventana del detector desde el punto de impacto del haz en la muestra (ver figura 2.6) puede obtenerse de distintas formas. Durante el desarrollo de esta tesis se utilizaron, según era conveniente, las siguientes metodologías:

- Determinación mediante simulaciones Monte Carlo. En este método se mide el espectro de una muestra conocida en una región que se encuentre libre de picos (el espectro de aluminio está libre de picos entre 3 y 6 keV, por ejemplo). Luego, la radiación de fondo I_{med} en esa región se normaliza por la cantidad de electrones incidentes n_e y por la eficiencia intrínseca del detector ϵ_{intr} . Ese resultado se compara con la radiación de fondo I_{MC} predicha por una simulación Monte Carlo. El

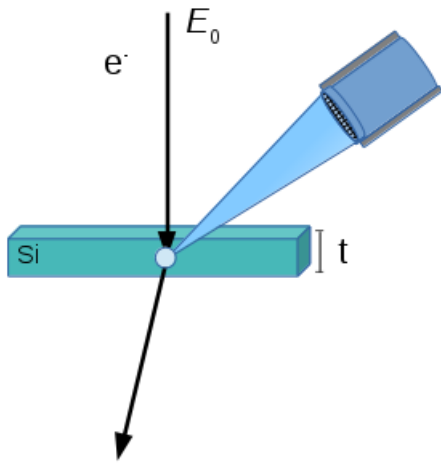


Figura 2.6: Esquema del ángulo sólido subtendido por la ventana del detector.

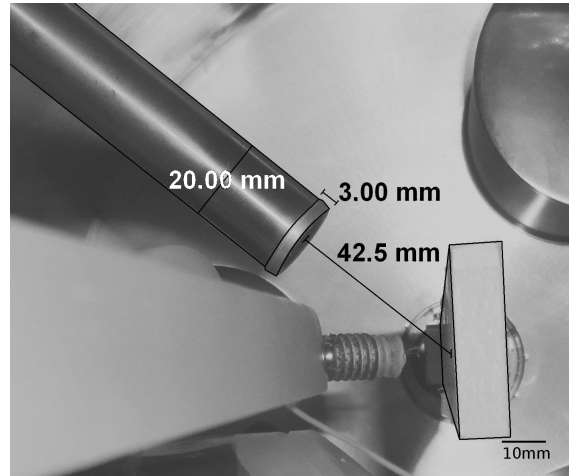


Figura 2.7: Determinación geométrica del ángulo sólido subtendido por la ventana del detector.

cociente de estas dos cantidades da como resultado la fracción de ángulo sólido:

$$\frac{\Delta\Omega}{4\pi} = \frac{I_{med}}{n_e \epsilon_{intr}} / \frac{I_{MC}}{\frac{\Delta\Omega_{MC}}{2\pi} \Delta E_{MC}} \quad (2.3)$$

donde $\Delta\Omega_{MC}$ es el ángulo sólido de detección simulado y ΔE_{MC} es la resolución del histograma simulado. Estos últimos factores son colocados para normalizar correctamente los resultados de la simulación.

- **Determinación geométrica.** Cuando el acceso a la cámara de medición está disponible, una determinación geométrica puede dar buenos resultados. Para ello se coloca una cámara fotográfica dentro del recinto y se toma una fotografía donde se pueda visualizar la superficie de la muestra (o el portamuestra), el lugar de impacto del haz y el frente del detector (ver figura 2.7). Además se debe disponer en el campo de visión (y en el mismo plano haz-ventana) un elemento que sirva como patrón de medición (una regla, por ejemplo). Realizando un procesamiento digital a partir de la medición del patrón se pueden obtener las dimensiones de interés. En el caso de la figura 2.7, estas dimensiones son el diámetro d de la ventana (para obtener el área de la ventana) y la distancia r entre el punto de impacto del haz sobre la muestra y el frente de la ventana. De esta manera, el ángulo sólido queda dado por

$$\Delta\Omega = \frac{\text{área}}{r^2}. \quad (2.4)$$

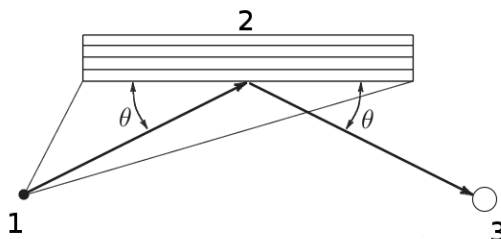


Figura 2.8: Trazado de un haz de rayos x sobre un cristal analizador: 1) Fuente emisora 2) Cristal analizador 3) Detector (contador proporcional o EDS)

2.4. Sistema de detección dispersivo en longitudes de onda - WDS

Un sistema dispersivo en longitud de onda (WDS - *Wavelength Dispersive Spectrometer*) utiliza la ley de Bragg para seleccionar la energía del fotón detectado. En una versión simple, los fotones emitidos por la muestra inciden con un cierto ángulo θ sobre un cristal analizador plano y sólo los fotones que cumplan la relación $2d \sin \theta = n\lambda$ serán difractados en el ángulo θ , donde d es el espacio interplanar del cristal, n es el orden de la reflexión y λ la longitud de onda reflejada, ver figura 2.8. De esta manera, se pueden medir los fotones con una determinada energía y todo el espectro emitido se obtiene variando el ángulo θ . Este barrido angular hace que el espectrómetro funcione detectando de a una longitud de onda por vez, en un intervalo acotado, por ello, el registro del espectro es mucho más lento que con un detector EDS. La ventaja del sistema WDS es la alta resolución en energías. La utilización de este tipo de espectrómetro es fundamental en el estudio de líneas satélites pues permite resolver las pequeñas diferencias en energías entre éstas y las líneas de diagrama⁸.

Para registrar los fotones difractados por el cristal, se suele utilizar un contador proporcional gaseoso. Este detector es utilizado, a pesar de su baja resolución en energía, pues la selección de la energía del fotón por detectar ya está dada por la configuración geométrica. Por otro lado, la resolución en energía dada por el contador gaseoso es la suficiente como para lograr discernir las reflexiones de orden superior que podrían distorsionar el espectro.

Para aumentar la señal reflejada en cada longitud de onda, suele utilizarse una geometría diferente, apelando a cristales curvos. En estos casos, el barrido en longitudes de onda exige un movimiento sincronizado entre el cristal analizador y el detector de fotones

⁸Esta diferencia es del orden de unos pocos eV y su detección es compleja en muestras de bajo número atómico irradiadas con electrones o fotones.

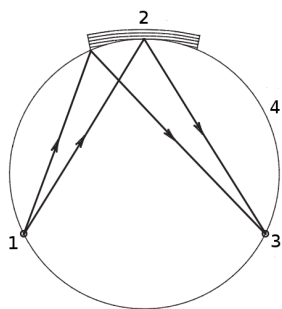


Figura 2.9: Geometría de Johansson: 1) Fuente emisora 2) Cristal analizador curvado en $2R$ y pulido a R 3) Detector (contador proporcional o EDS) 4) Círculo de Rowland.

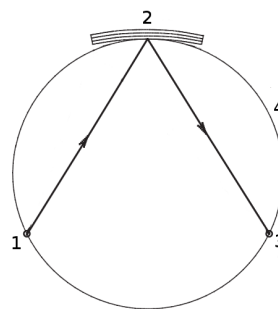


Figura 2.10: Geometría de Johann: 1) Fuente emisora 2) Cristal analizador curvado en $2R$ sin pulir 3) Detector (contador proporcional o EDS) 4) Círculo de Rowland.

a lo largo de una trayectoria llamada círculo de Rowland para mantener así la condición de Bragg. De esta manera, cuando el cristal es movido un ángulo θ , el detector es movido un ángulo 2θ sobre el círculo de Rowland. Solo las posiciones de estos dos elementos son modificadas, pues el movimiento de la muestra requeriría mover la fuente de irradiación y además cambiaría el camino seguido por los fotones al salir hacia el espectrómetro, lo cual modificaría la magnitud de la autoabsorción en cada longitud de onda complicando seriamente el análisis del espectro. El tamaño del círculo de Rowland está determinado por la resolución y estadística requeridas y por la capacidad de deformación del cristal. Los valores típicos del radio R del círculo de Rowland varían entre 10 y 25 cm.

La resolución obtenida con esta configuración puede ser aproximadamente 20 ó 30 veces mejor (~ 5 eV) que la lograda con un EDS. Esta propiedad a veces resulta enmascarada por la pobre estadística ocasionada por el bajo número de fotones detectados. Utilizando geometrías especiales se puede mejorar este aspecto. Con este objetivo, el cristal analizador es curvado y pulido para que la cantidad de fotones que cumplan la relación de Bragg sea mayor. En particular, si el cristal es curvado en un radio R y pulido en $2R$ la geometría resultante es denominada Johansson (ver figura 2.9). Con esta geometría se logra que todos los fotones incidentes sobre el cristal cumplan la ley de Bragg. Sin embargo, el pulido con estas características resulta impracticable en algunos materiales, como por ejemplo, en el caso de los cristales orgánicos; en estos casos se utiliza la geometría de Johann (ver figura 2.10), que consiste simplemente en curvar el cristal con un radio $2R$ (sin pulir).

Al igual que en el caso de detectores dispersivos en energías, cuando se trabaja con espectrómetros dispersivos en longitudes de onda también es importante la medición o caracterización de su eficiencia de detección. En esta tesis se obtuvieron valores de eficiencia absolutos y no-absolutos, dependiendo del objetivo específico de la investigación. Se refiere por valores de eficiencia no-absolutos a los valores de eficiencia que son dados

a menos de una constante de proporcionalidad. Es decir que se describe correctamente la dependencia de la eficiencia con la energía pero su valor está dado a menos de un factor de escala.

En las siguientes subsecciones se abarcan los aspectos a tener en cuenta para determinar la eficiencia de un detector WDS. En 2.4.1 y 2.4.2 se explican dos aspectos fundamentales para la obtención de valores absolutos⁹. En la sección 2.4.3, se define la eficiencia efectiva y se repasan los métodos utilizados para obtenerla. Finalmente, en 2.4.4 se detalla el método utilizado para la determinación absoluta de la eficiencia.

2.4.1. Tamaño del paso del cristal y superposición de cuentas

Sea $I(E)$ la salida del espectrómetro que da el número de fotones detectados entre E y $E + \Delta E$, donde ΔE está relacionado con la resolución del espectrómetro y sea $\overline{\Delta E}$ la diferencia de energía entre dos posiciones sucesivas del cristal analizador (ver figura 2.11). En un EDS $\overline{\Delta E}$ es igual a ΔE , por lo que la intensidad de un pico puede ser calculada simplemente sumando las intensidades de cada canal que esté involucrado en el pico¹⁰. En el caso de un WDS, los intervalos son diferentes, de tal forma que la intensidad total de un pico medido no puede ser obtenida de la misma forma. Si $\Delta E \geq \overline{\Delta E}$, la superposición de cuentas podría distorsionar la intensidad característica registrada. Por otro lado, si $\Delta E \leq \overline{\Delta E}$ algunos fotones no serían tenidos en cuenta en una sumatoria de canales (los fotones con energía entre los puntos A y B en la figura 2.11, por ejemplo). Esta última condición es preferida de todas formas, ya que no distorsiona el espectro, solo hay que contar los fotones de un pico de forma apropiada.

Para los trabajos detallados en la sección 4.2 y en el capítulo 5 fue preciso realizar una corroboración de que la condición $\Delta E \leq \overline{\Delta E}$ era satisfecha. Para ello, varios espectros $K\alpha$ de una muestra de Si fueron medidos mediante impacto con electrones de 8 keV. Estos espectros fueron medidos utilizando diferentes tamaños del paso $\overline{\Delta E}$ del cristal analizador, desde $15 \mu\text{m}$ a $90 \mu\text{m}$ (ver figura 2.12). Puede verse que describen aproximadamente la misma curva, lo que demuestra que incluso con el paso de $15 \mu\text{m}$ la medición era hecha en un régimen sin superposición. Por lo tanto, se consideró que la configuración $\overline{\Delta E}=30\mu\text{m}$ establecía un buen compromiso entre tiempos de medición razonables y buena estadística.

⁹En la sección 2.4.1, se explica cómo se chequeó que se estaba trabajando en un régimen donde no había superposición (*overlap*) entre las intensidades medidas en dos canales consecutivos. La sección 2.4.2 da una explicación detallada sobre cómo obtener el área $I'_{q,WDS}$.

¹⁰Una vez substraído el fondo.

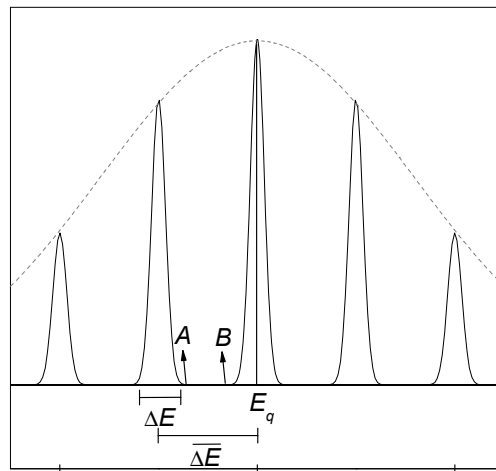


Figura 2.11: Esquema demostrando los parámetros ΔE y $\overline{\Delta E}$.

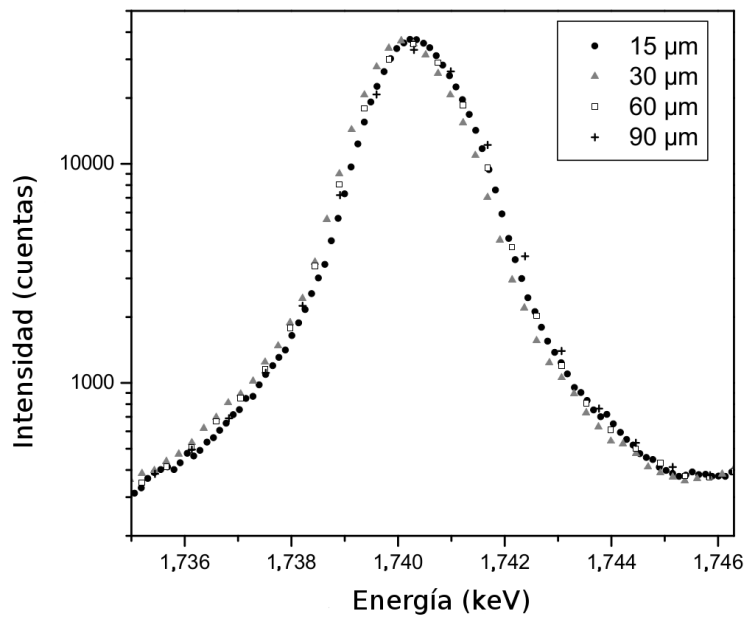


Figura 2.12: Espectros $K\alpha_{1,2}$ de silicio obtenidos con electrones de 8 keV y diferentes tamaños de paso para el cristal analizador PET.

2.4.2. Integración de un pico en WDS

Como fue mencionado en la sección anterior, en una medición con WDS hay que tener especial cuidado para obtener la intensidad de rayos x de un pico pues los canales no se encuentran inmediatamente adyacentes. En el caso de una medición en EDS la intensidad del pico es calculada simplemente sumando las intensidades de los canales que involucraban el pico. Sin embargo, en el caso de una medición en WDS, esta suma varía con la elección particular del paso $\overline{\Delta E}$ de una medición. Por lo tanto, si se desea obtener un valor absoluto, la intensidad de un pico no puede ser obtenida mediante la suma de las intensidades registradas en los canales correspondientes. Por otro lado, el área de un pico no depende de la elección particular del paso $\overline{\Delta E}$, como puede verse de la figura 2.12. Entonces, el área $I'_{q,WDS}$ del pico localizado en la energía E_q , correspondiente a la línea q , se define como el área por debajo de la curva descrita por los puntos experimentales. De esta manera

$$I'_{q,WDS} = \int_{E_q-w}^{E_q+w} I(E) dE \quad (2.5)$$

donde $I(E)$ es la salida del espectrómetro para el canal correspondiente a la energía E , w es una energía tal que el intervalo entre $E_q - w$ y $E_q + w$ abarca todos los fotones emitidos para la transición considerada. Es claro que $I'_{q,WDS}$ posee unidades de energía y es proporcional al número total de fotones característicos P_q emitidos por el blanco. Este hecho da pie a la definición de la eficiencia efectiva que será utilizada en esta tesis.

2.4.3. Eficiencia efectiva ϵ^*

La eficiencia de un detector dispersivo de longitudes de onda depende de varios factores. Entre ellos se pueden nombrar la ventana de entrada a la cámara del espectrómetro (*slit*), la reflectividad del cristal analizador, la transmitancia de la ventana del contador proporcional, la eficiencia intrínseca del contador de fotones, etc. La alta complejidad de estos parámetros y la dificultad en obtener todos sus valores hace que la deducción de una expresión analítica para la eficiencia a partir de estos parámetros sea poco práctica¹¹. Una forma de salvar estas dificultades es obteniendo la eficiencia de forma empírica, definiendo una eficiencia efectiva ϵ^* que abarque todos los parámetros cuya determinación individual sea muy compleja. Así, ϵ^* difiere en la definición de eficiencia para el caso EDS, ya que es un factor de proporcionalidad que tiene unidades de energía, que relaciona la intensidad medida con la intensidad de rayos x emitida por la muestra, y que contiene todos los factores geométricos, de reflectividad, etc. Por lo tanto, la eficiencia efectiva en la energía

¹¹Y excede los objetivos de esta tesis.

E_q correspondiente al pico q puede escribirse como

$$\epsilon^*(E_q) \equiv \frac{I'_{q,WDS}}{n_{WDS} P_q} \quad (2.6)$$

donde P_q es la cantidad de fotones de la línea q emitidos por la muestra por electrón incidente y n_{WDS} el número de electrones incidentes.

En el transcurso de esta tesis se ensayaron varios procedimientos para obtener ϵ^* . Básicamente, estos procedimientos consistieron en realizar una comparación entre alguna cantidad medida con el sistema WDS con la misma cantidad pero determinada por otra vía, ya sea mediante métodos teóricos o experimentales. A partir de dicha comparación se despejó la eficiencia del detector WDS en cada caso.

Sea I_d la intensidad medida con el detector d normalizada por el número de electrones incidentes e I_{MC} la intensidad obtenida mediante simulación Monte Carlo¹², entonces los procedimientos experimentados se pueden resumir en la siguiente igualdad

$$\frac{I_{WDS}}{\epsilon^*_{WDS}} = \frac{I_{EDS}}{\frac{\Delta\Omega_{EDS}}{4\pi} \epsilon_{EDS}} = \frac{I_{MC}}{\frac{\Delta\Omega_{MC}}{2\pi}} \quad (2.7)$$

donde $\Delta\Omega_d$ es ángulo sólido subtendido por el detector d . A partir de esta relación, se ensayaron los siguientes procedimientos:

1. Obtención de la eficiencia efectiva mediante la comparación de la radiación de fondo entre una medición WDS y otra EDS. En este caso se utilizó la igualdad entre el primer y segundo miembro en la ecuación (2.7) aplicado a la radiación continua producida por una muestra. El procedimiento consiste en agrupar y sumar las intensidades de canales de la medición WDS para construir un canal equivalente a una medición EDS. La eficiencia obtenida con este procedimiento es no-absoluta, es decir, la dependencia con la energía es correcta a menos de un factor de escala. Sin embargo, los resultados obtenidos con este método fueron suficientes para los objetivos de la sección 4.3, donde se buscaban descripciones cualitativas y resultados relativos. El procedimiento se encuentra descrito con más detalle en [42, 43].
2. Obtención de la eficiencia efectiva mediante la comparación entre la radiación de fondo medida con un sistema WDS y las predicciones para esta cantidad hechas con simulaciones Monte Carlo. Como la producción de radiación de fondo es un evento de probabilidad relativamente baja, este procedimiento conlleva dos complicaciones. Por un lado la medición lleva demasiado tiempo pues un sistema WDS presenta

¹²El código empleado para realizar simulaciones Monte Carlo se encuentra detallado en la sección 2.6

una baja tasa de conteo (en comparación con un detector EDS). Por otro lado, la simulación Monte Carlo de la radiación de fondo exige tiempos de cómputo grandes por lo cual hubo que considerar métodos de reducción de varianza, detallados en la sección 2.6.4.

3. Relación entre las intensidades de una línea característica medida con WDS con la misma intensidad predicha por simulaciones Monte Carlo. A pesar de que el código PENELOPE es muy versátil, este procedimiento requiere utilizar las bases de datos del código que contemplen secciones eficaces de ionización, coeficientes de intensidad fluorescente w_i y factores Coster Kronig f_{ij} , que en algunos elementos y líneas se conocen con poca precisión. Además, el código no contempla ionizaciones múltiples ni procesos Auger radiativos, que pueden sumar un porcentaje considerable del pico principal.
4. Obtención de la eficiencia efectiva mediante la equiparación entre las intensidades de picos medidos en WDS e intensidades de los mismos picos medidos con un sistema EDS. Esta elección conlleva el beneficio de que no es necesario el conocimiento de las composiciones del material irradiado, a diferencia de los dos métodos anteriores.

Cabe destacar que estos procedimientos fueron puestos a prueba utilizando varias muestras, en distintas regiones del espectro y que además en las simulaciones fue considerada la dependencia de las cantidades con el ángulo azimutal¹³.

El procedimiento 1, como fue dicho anteriormente, se utilizó para obtener resultados relativos, pero deja sin determinar un factor de escala que impide obtener valores absolutos para secciones eficaces a partir de él¹⁴.

Los resultados obtenidos mediante los procedimientos 2 y 3 no fueron satisfactorios, produciendo resultados incoherentes, ya sea cuando se cotejaban los resultados con eficiencias obtenidas con otros métodos o con su aplicación en cálculos de secciones eficaces de ionización. Probablemente, las incoherencias encontradas hayan estado relacionadas con las características específicas del sistema WDS, ya sea por las tasas de conteo o la integración de fotones. Además, la menor estadística presentada por un sistema WDS en comparación con una medición en EDS posiblemente ocasionó que los procedimientos arrojen resultados incorrectos al estar enmascarados por grandes incertezas.

Finalmente, la determinación de la eficiencia a partir del método 4 produjo resultados absolutos satisfactorios. Este método es descrito con mayor detalle a continuación.

¹³Este tema será más detallado más adelante.

¹⁴Pues considera la suma entre las intensidades de los canales WDS y no las integrales, como es planteado en la sección 2.4.2.

2.4.4. Determinación absoluta de la eficiencia efectiva

Según lo planteado en el procedimiento 4 introducido en la subsección anterior, se determinó ϵ^* de manera absoluta a partir de una comparación entre líneas características medidas con ambos espectrómetros (WDS y EDS). Como la intensidad de rayos x P_q emitida por la muestra es la misma, la única diferencia entre las dos mediciones son los factores geométricos, el número de electrones incidentes y las eficiencias de detección. Luego, en una medición EDS se puede escribir

$$P_q = \sum_i \frac{I_{\text{EDS}}(E_i)}{\frac{\Delta\Omega_{\text{EDS}}}{4\pi} \epsilon_{\text{intr}}(E_i) n_{\text{EDS}}} \quad (2.8)$$

donde el subíndice i recorre los canales que abarca el pico, $I_{\text{EDS}}(E_i)$ es la intensidad medida con un EDS en el canal i correspondiente a la energía E_i , $\Delta\Omega_{\text{EDS}}$ y ϵ_{intr} son el ángulo sólido y la eficiencia intrínseca del EDS, respectivamente, y n_{EDS} es el número de electrones incidentes en la medición EDS. Por otro lado, en una medición WDS se puede escribir

$$P_q = \frac{I'_{q,\text{WDS}}}{n_{\text{WDS}} \epsilon^*(E_q)} \quad \text{con} \quad I'_{q,\text{WDS}} = \int_{E_q-w}^{E_q+w} I(E) dE. \quad (2.9)$$

donde $I(E)$ es la intensidad medida por el espectrómetro WDS en el canal correspondiente a la energía E , $I'_{q,\text{WDS}}$ es el área del pico q medido con un WDS¹⁵, w es tal que el pico queda contenido entre $E_q - w$ y $E_q + w$ y n_{WDS} es el número de electrones incidentes en el experimento WDS. Por lo que del cociente entre estas dos últimas expresiones se obtiene

$$\epsilon^*(E_q) = \frac{I'_{q,\text{WDS}}}{n_{\text{WDS}}} \left(\sum_i \frac{I_{\text{EDS}}(E_i)}{\frac{\Delta\Omega_{\text{EDS}}}{4\pi} \epsilon_{\text{intr}}(E_i) n_{\text{EDS}}} \right)^{-1}. \quad (2.10)$$

Debe notarse, como ya fue mencionado, que la eficiencia efectiva así definida tiene unidades de energía pues $I'_{q,\text{WDS}}$ por definición tiene unidades de energía. Esta expresión permite obtener la eficiencia efectiva del espectrómetro si se conocen ϵ_{intr} y $\Delta\Omega_{\text{EDS}}$, que pueden ser obtenidos por alguno de los métodos explicados en la sección 2.3. Utilizando (2.10) y midiendo varios picos q en un amplio rango de energías se puede obtener una curva de eficiencia efectiva $\epsilon^*(E)$ para todo el cristal utilizado. Para ello se pueden utilizar varios patrones de elementos puros, de compuestos o incluso de muestras desconocidas, ya que el único requerimiento es que el pico q pueda ser resuelto en ambos espectrómetros. Cabe recalcar que, una vez obtenida la eficiencia efectiva, el número de fotones emitidos por la

¹⁵Se asume que ϵ^* se mantiene constante en el ancho de pico.

muestra por electrón incidente en un pico x puede obtenerse a partir de (2.6) como

$$P_x = \frac{I'_{x,\text{WDS}}}{n_{\text{WDS}} \epsilon^*(E_x)}. \quad (2.11)$$

El desarrollo de este procedimiento fue necesario para llegar a obtener secciones eficaces de ionización absolutas, uno de los objetivos de esta tesis. Esta tarea llevó un tiempo considerable ya que, como fue mencionado anteriormente, se ensayaron varios métodos cuyos resultados fueron utilizados en distintas ocasiones. Además, cabe recalcar que se obtuvo la eficiencia efectiva en todo el rango de energía de dos cristales, lo que implicó la medición de muchas muestras. Las eficiencias obtenidas durante esta tesis incluyen las asociadas con el cristal TAP (aplicado al trabajo hecho en Fe y Ni que se presenta en la sección 4.2) y PET (aplicado en los trabajos en Si y Ag del capítulo 5), ambos disponibles en la microsonda de LAMARX [44]. El buen acuerdo existente entre los resultados obtenidos aquí y los publicados por otros autores para las secciones eficaces de ionización, mostrados en la sección 4.2 y el capítulo 5, permiten afirmar que la metodología para la determinación de la eficiencia efectiva es satisfactoria.

Herramientas de ajuste y simulaciones

2.5. Parameter optimisation for Electron Probe Microanalysis - POEMA

La investigación experimental de líneas características y de líneas satélites requiere de una metodología depurada para el procesamiento de los espectros. En este sentido, un sistema de análisis espectral basado en el refinamiento de parámetros fue desarrollado por investigadores del grupo [45–47]. Su funcionamiento es análogo al método de Rietveld utilizado en difracción de rayos x [48, 49]. Este método consiste en minimizar las diferencias cuadráticas entre un espectro experimental y un modelo teórico que lo predice. Este modelo consiste en una función analítica que tiene en cuenta los picos característicos, la radiación continua y distintos efectos de detección, entre otras cosas. Este algoritmo, llamado POEMA en su implementación para EPMA, parte de ciertos valores iniciales para los diferentes parámetros involucrados que luego son optimizados mediante un proceso numérico iterativo. Luego, si estos parámetros son agrupados en el vector \mathbf{p} , la función que es minimizada se puede escribir como

$$\chi(\mathbf{p}) = \sqrt{\sum_i \frac{I_{exp}^2(E_i) - I_{mod}^2(E_i, \mathbf{p})}{N - P}} \quad (2.12)$$

donde I_{exp} y I_{mod} son las intensidades de fotones medidos y modelados para el canal i correspondiente a la energía E_i , respectivamente, N la cantidad de canales medidos y P la cantidad de parámetros por optimizar (igual a la dimensión de \mathbf{p}).

Utilizando este programa es posible extraer información del espectro sobre diversos parámetros atómicos tales como probabilidades relativas de transición en capas atómicas internas [5, 46, 50], secciones eficaces de producción de rayos x, anchos naturales de línea

[47] y energías características [46], además de parámetros específicos de las líneas satélites [46]. Para ello es necesario haber caracterizado el sistema de detección utilizado [43, 51]. Por otro lado, cuando se conocen todos estos parámetros con la precisión suficiente, es posible obtener por refinamiento las concentraciones másicas; en ese caso, el programa es utilizado como una herramienta de análisis cuantitativo.

El programa además posee una rutina para estimar las incertezas en los parámetros optimizados. Para el cálculo se supone que I_{exp} son variables estocásticas que siguen la estadística de Poisson con valores medios $\langle I_{exp} \rangle$ y desviación estándar $\sigma(I_{exp}) = \sqrt{I_{exp}}$. Si \mathbf{p}^0 es el vector de parámetros “verdaderos”, en las cercanías de \mathbf{p}^0 se puede asumir una relación lineal entre \mathbf{p}^0 y \mathbf{p}

$$\mathbf{I}_{mod} = \mathbf{I}_{mod}(\mathbf{p}^0) + D(\mathbf{p} - \mathbf{p}^0) \quad (2.13)$$

donde \mathbf{I}_{mod} es el vector que contiene todas las intensidades $I_{mod}(E_i, \mathbf{p})$ y los elementos de la matriz D están definidos como

$$D_{ij} = \left(\frac{\partial I_{mod}(E_i, \mathbf{p})}{\partial p_j} \right)_{\mathbf{p}^0}. \quad (2.14)$$

Utilizando estas últimas expresiones y minimizando (2.12) [52] se llega a que la matriz de correlación V_p puede escribirse como

$$V_p = (D^T V_{I_{exp}}^{-1} D)^{-1} \quad (2.15)$$

donde $V_{I_{exp}}$ es la matriz de correlación de las intensidades experimentales. Como las intensidades experimentales son consideradas independientes, su matriz de correlación resulta diagonal. Luego, las incertezas $\sigma(p_j)$ pueden evaluarse como las raíces cuadradas de los elementos de la diagonal $(V_p)_{jj}$. Los elementos de la matriz D son estimados a partir de una derivación numérica evaluada en la mejor aproximación a \mathbf{p}^0 producida por el proceso de optimización.

A lo largo de esta tesis se realizaron algunas modificaciones al código de este programa para el mejor desarrollo de las investigaciones. En las subsecciones 2.5.1 y 2.5.2 se describen estos cambios. En la subsección 2.5.3 se detallan algunas de las estrategias seguidas para realizar los ajustes de los espectros analizados.

2.5.1. Transiciones Auger Radiativas (RAE)

Como puede verse en las publicaciones [4, 53], el perfil gaussiano resulta aparentemente suficiente para el ajuste de picos correspondientes a transiciones RAE. Sin embargo, este tipo de perfil conlleva un error en la asignación de la energía del pico¹⁶, pues el perfil natural de una transición RAE es asimétrico. Por lo tanto, en algunas situaciones específicas, puede considerarse la expresión dada por Enkicsh *et al.* [54, 55] que resulta más adecuada. Luego, si I_{RAE} es la densidad de fotones emitidos por unidad de energía por causa de un evento RAE, ésta puede escribirse en función de la energía del fotón emitido E como

$$I_{\text{RAE}}(E) = \frac{I_0 e^{d(E-E_0)}}{1 + e^{(E-E_0)/w}} \quad (2.16)$$

donde d y w caracterizan la caída lenta del lado de baja energía y la caída rápida del lado de alta energía, respectivamente, y E_0 es la energía característica de la transición. Esta densidad debe ser convolucionada con la respuesta del detector, normalmente gaussiana, para poder describir el pico en el espectro medido. Luego, una mejor aproximación a la función que describe un pico correspondiente a una transición RAE está dada por

$$R_{\text{RAE}}(E) = \int I_{\text{RAE}}(E - E') e^{-\frac{(E'-E)^2}{\sigma^2}} dE'. \quad (2.17)$$

donde E' es una variable muda de integración y σ es el ensanchamiento característico debido al detector.

Durante el desarrollo de esta tesis, particularmente para los trabajos publicados en el capítulo 5, se escribió el código necesario en el programa POEMA para la implementación de este nuevo perfil para picos provenientes de RAE.

2.5.2. Unidad de graficado

El programa POEMA, en una versión anterior, disponía de una unidad de graficado que se había tornado obsoleta. Como parte de las actividades llevadas a cabo en esta tesis se actualizó los métodos de graficado de esta unidad. Aunque esta actividad no aportó de forma directa a los objetivos, la correcta visualización de un espectro de forma global y local es muy importante para lograr un buen ajuste final.

Específicamente, se modificó la interfaz gráfica relacionada con la visualización del espectro, ajuste y líneas satélites. Esto implicó la adaptación de la salida del programa

¹⁶Consecuentemente, en su intensidad y en su ancho también.

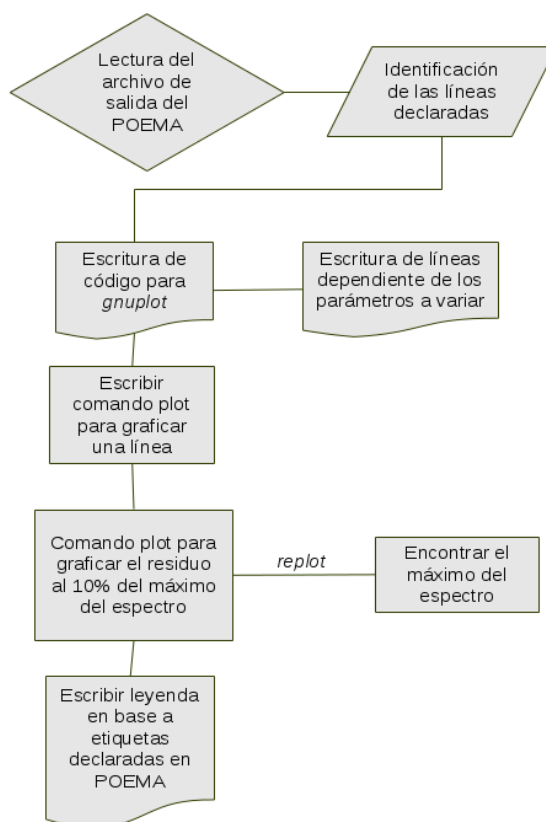


Figura 2.13: Diagrama de flujo del código desarrollado para adaptar la salida de POEMA al programa de graficado *gnuplot*.

para que sea compatible con las bibliotecas de graficado del programa *gnuplot*¹⁷. A partir de esta adaptación, el programa grafica el espectro medido junto con el ajuste y el residuo. A partir de esta actualización con el programa *gnuplot*, se habilitó que el código POEMA disponga de las funciones de “acercamiento” (*zoom*) sobre el gráfico. Esta característica es muy importante en la optimización de parámetros porque permite ver el detalle fino de los ajustes de una manera muy rápida. El algoritmo que permite adaptar la salida del programa POEMA a las bibliotecas *gnuplot* se encuentra esquematizado en la figura 2.13.

2.5.3. Procedimientos y estrategias de ajuste

Realizar el ajuste correcto de un espectro medido no es una mera actividad automática usando el código POEMA. El programa requiere la supervisión por parte del operador, que debe establecer estrategias y tomar decisiones a lo largo del procedimiento de ajuste. Esto sucede pues el código puede dar por finalizada una optimización al arribar a un mínimo local del multiespacio de $\chi^2(\mathbf{p})$, cuyos parámetros \mathbf{p} no resultan en un ajuste totalmente

¹⁷Para más información, ver <http://www.gnuplot.info/>.

adecuado o no satisfacen condiciones físicas que algunos parámetros deben cumplir. El algoritmo de minimización AMOEBA (implementado en POEMA) finaliza cuando la diferencia entre los dos valores de χ^2 de las últimas dos iteraciones es menor que un valor fijo, denominado parámetro de corte o tolerancia P_{tol} , por lo tanto no distingue entre un mínimo local o un mínimo global. Para evitar esto se pueden definir procedimientos o estrategias de optimización que pueden involucrar ya sea la elección de los parámetros iniciales, o la definición de un orden para optimizar algunos parámetros (por ej. optimizar primero solo las energías características), etc. A lo largo de esta tesis, según la conveniencia del momento, algunas de las estrategias empleadas fueron:

- **Calibración.** Un procedimiento muy común en todos los ajustes es comenzar por la calibración del espectro, es decir la optimización de los parámetros “cero” y “ganancia” del espectrómetro. En el caso de espectrómetros WDS, esto puede hacerse utilizando la ley de Bragg para obtener los valores iniciales: la posición inicial del cristal para el “cero”) y tomando como “ganancia” la distancia entre dos posiciones consecutivas del cristal¹⁸. Una vez configurados estos datos como valores iniciales, es recomendable disponer de un conjunto de picos bien definidos con energías características bien determinadas en tablas (como mínimo dos) que permitan acomodar los parámetros de calibración correctamente durante su optimización. Una vez optimizados estos valores, se van agregando los siguientes picos cuyas energías no están bien definidas y se corrigen las intensidades de los picos principales. A partir de esta instancia, es conveniente dejar fijos los parámetros de calibración para no volver inestable y lenta la optimización y poder ajustar los detalles del espectro como intensidad de la radiación de fondo y anchos de picos.
- **Intensidad de picos principales.** Para avanzar progresivamente en el ajuste del espectro, se pueden optimizar primero las probabilidades de transición de las líneas más intensas y vincular a ellas las líneas satélites (o simplemente dejarlas fijas). Esto permite que los picos menos intensos no finalicen la optimización con intensidades demasiado pequeñas (o muy altas pero de ancho exagerado), intentando reproducir radiación de fondo. Una vez que se tiene una buena aproximación de los picos más intensos, se pueden fijar sus energías y optimizar los parámetros correspondientes a los más pequeños.
- **Espectros con estadística pobre y líneas poco intensas.** En las ocasiones donde los espectros son medidos con bajo conteo, la optimización de las intensidades de picos

¹⁸El termino distancia empleado aquí es utilizado en sentido amplio, pues en realidad la unidad de la ganancia es longitud de onda por canal y los distintos equipamientos especifican la posición del cristal en varias unidades distintas.

con mucho ruido no lleva a una correcta descripción del mismo. En estos casos puede ser útil dar valores iniciales para las probabilidades de transición por encima de lo que se espera, de esta manera el algoritmo AMOEBA avanza hacia el mínimo desde esa dirección y en general el valor final que encuentra resulta satisfactorio.

- Parámetros altamente correlacionados. En algunos espectros, líneas muy cercanas entre sí provocan que algunos parámetros de un pico estén muy correlacionados con los del otro pico. Esto no conduce a buenos ajustes y en general producen incertezas muy grandes en los parámetros finales. Un procedimiento que se puede seguir para este tipo de situaciones es el de evitar optimizar simultáneamente estos parámetros muy correlacionados, sino hacerlo secuencialmente. Se procede a optimizar sólo uno de los parámetros primero y luego sólo el otro. El procedimiento se repite hasta alcanzar la convergencia.
- Intensidades de los picos $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ en Si y S. Un caso particular del ítem anterior fue la alta correlación encontrada entre las probabilidades de transición de las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, provocada por la cercanía entre ellas. La optimización de estos dos parámetros simultáneamente finalizaba con valores que no cumplían con el vínculo físico predicho por la teoría, $\frac{K\alpha_2}{K\alpha_1} \sim 0,5$. En estos casos, fue necesario seguir un procedimiento que respetara este vínculo físico. El procedimiento consistió básicamente en optimizar iterativamente un pico a la vez pero también considerando el aporte de las líneas satélites al cociente teórico. En la sección 4.3 se explica más detalladamente.
- Parámetro de finalización de optimización. Para los primeros pasos del ajuste de un espectro, suele buscarse simplemente una primera aproximación a la solución. Por ello es aconsejable utilizar un valor grande de P_{tol} durante las primeras optimizaciones, 10^{-5} por ejemplo. Luego, más cerca del ajuste final, se puede configurar a un valor más aceptable, como 10^{-7} . De esta forma, se disminuye considerablemente el tiempo de cómputo, y por lo tanto de operación.

2.6. Simulaciones Monte Carlo - PENELOPE

El paquete de subrutinas PENELOPE [56] es un sistema de códigos para la simulación Monte Carlo de transporte de electrones y fotones en materiales arbitrarios en un rango amplio de energías, desde unos cuantos eV hasta alrededor de 1 GeV. El transporte de los fotones se representa por medio del esquema de simulación detallada estándar, es decir que todas las interacciones son simuladas en una sucesión cronológica. Las historias de los

electrones y positrones son generadas en base a un procedimiento mixto, que combina simulaciones detalladas de eventos duros con simulaciones condensadas de eventos blandos. Entre todos los fenómenos que son considerados en la simulación se encuentran:

Interacción de fotones: efecto fotoeléctrico, dispersión coherente Rayleigh, dispersión incoherente Compton, producción de pares electrón-positrón y dispersión de fotones polarizados.

Interacción de electrones/positrones: colisiones elásticas (secciones eficaces parciales, modelo Wentzel), colisiones inelásticas (interacciones duras lejanas, colisiones duras cercanas, emisión de electrones secundarios), ionización de capas internas, emisión de *bremsstrahlung* y aniquilación de positrones.

Relajación atómica: Luego de la creación de una vacancia en un átomo por cualquiera de las partículas incidentes anteriormente nombradas, el proceso de relajación del átomo también es simulado detalladamente. Procesos de migración de vacancias en forma radiativa y no radiativa son tenidos en cuenta.

Para poder realizar las simulaciones en tiempos razonables, el promedio del número de interacciones por trayectoria debe ser chico (de unos cuantos como máximo). Esto ocurre solo para electrones de energía cinética inicial pequeña o en muestras finas. Sin embargo el número de interacciones experimentadas por un electrón o positrón antes de ser efectivamente frenado aumenta con su energía inicial y, por lo tanto, una simulación detallada se vuelve poco práctica. Por ello, se contempla una mecánica de transporte para los electrones y positrones, separándolas en dos tipos de colisiones: duras y blandas. De esta manera se pueden emplear separadamente, donde convenga, las teorías de dispersión elástica múltiple, simulación mixta de dispersiones elásticas, pérdida de energía y dispersión combinada.

Este código tiene importantes aplicaciones en dosimetría de radiaciones. Al considerar varios parámetros macroscópicos entre los resultados de las simulaciones, la transformación a factores de mayor interés en dosimetría es bastante directa.

En el área de espectroscopía de rayos x este programa es muy importante pues permite simular espectros de rayos x a partir de la irradiación con fotones o electrones, de una sola energía definida o de un rango dado, con muestras puras o compuestos. Además, cabe destacar que como las historias de las partículas son seguidas desde que ingresan al material hasta que egresan, se pueden diferenciar y analizar los aportes de cada efecto/partícula al espectro final. Esta última característica no está contemplada por defecto en el código pero se puede obtener a partir de ligeras modificaciones.

Dependiendo de la aplicación, el código PENELOPE dispone de ciertas unidades más específicas que optimizan los resultados y cálculos según el objeto de estudio. Las unidades PENCYL y PENSLAB¹⁹ suelen ser las utilizadas para aplicaciones en espectroscopía de rayos x.

A lo largo de esta tesis, el código PENELOPE se utilizó para corroborar resultados, modificar metodologías e incluso para obtener factores de corrección a mediciones. En algunas ocasiones se implementaron códigos externos para disminuir tiempos de operación, tiempo computacional o para obtener resultados específicos que no estaban contemplados en el código PENELOPE. Algunos de ellos se describen en las siguientes subsecciones.

2.6.1. Ángulo sólido de colección de fotones

Por defecto, las unidades PENCYL y PENSLAB consideran los fotones como “detectados” cuando son emitidos por la muestra hacia un semiespacio, es decir cuando salen del material cualquiera sea el ángulo de emisión dentro del semiespacio considerado. Esto es así pues en muchas aplicaciones no es necesaria la discriminación con el ángulo de salida, sino que es suficiente simplemente con registrar cuántos fotones y con qué energía son emitidos. Por otro lado, en algunos estudios específicos es preciso tener en cuenta la variación de intensidad de los fotones emitidos en función del ángulo de salida.

En esta tesis fue necesario considerar esta dependencia para simular de manera precisa lo que es “detectado” en una ventana angular entre 35° y 45°, relativo a la superficie de la muestra. Para esto fue necesario modificar el código PENCYL en las unidades *Continuous distributions (default output)* perteneciente a *Counters* y en *Energy distribution of emerging particles*. Se agregó una sentencia condicional para que discrimine y considere sólo los fotones emitidos entre 35° y 45°. En los casos estudiados, existía simetría cilíndrica, por lo cual las salidas de las simulaciones fueron colectadas en un anillo que abarcaba todos los ángulos azimutales. Esta integración favorece la estadística del espectro.

2.6.2. Ejecución de simulaciones en lote

Para evaluar algunas correcciones y/o investigar el efecto de algún fenómeno particular, es necesario realizar un conjunto grande de simulaciones. Por ej., el estudio detallado del comportamiento de líneas características en función de la energía de incidencia y del espesor de la muestra. La inicialización de estas simulaciones requiere de un tiempo de

¹⁹Recientemente se desarrolló un programa principal de aplicaciones generales que abarca estas dos unidades, llamado penEasy [57].

operación significativo y además, extraer los resultados de muchos archivos de salida también puede demandar un tiempo considerable.

En esta tesis se desarrolló un código externo a PENELOPE para solucionar este problema. El código escribe el archivo de inicialización necesario para PENCYL de acuerdo a los parámetros que se quieran variar y crea las carpetas necesarias para que los resultados de la simulación no se sobrescriban. Luego, ejecuta las simulaciones secuencialmente, habilitando de esta manera los procesadores restantes del computador para realizar otras actividades. Cuando las simulaciones finalizan, el código lee los datos que se quieren obtener, calcula las incertezas si es necesario, y los organiza en un archivo de salida. Utilizando este código, las simulaciones que debían realizarse en lote fueron hechas con poco tiempo de operación empleado en la inicialización y en la extracción de los datos. Este código, además, podrá ser usado en otros trabajos que requieran ejecutar un conjunto de simulaciones de manera similar.

En la figura 2.14 se esquematiza el algoritmo de funcionamiento del programa.

2.6.3. Interrupción de simulación al alcanzar errores relativos satisfactorios

Una situación que se presenta comunmente al realizar simulaciones Monte Carlo es que se precisa de mucho tiempo de cómputo para alcanzar valores con una estadística satisfactoria (tiempos de simulación muy cortos producen incertezas grandes). Usualmente, el tiempo de simulación extra se puede estimar sabiendo que los errores relativos cambian en función de \sqrt{t} donde t es el tiempo de simulación. Pero esto es un valor estimativo y además requiere datos de una simulación inicial (con estadística lo suficientemente estable) para poder realizar la estimación. Para evitar este proceso de estimación, se programó un código externo, que fue agregado al explicado en la subsección anterior. El objetivo de este código es ejecutar una simulación y detenerla automáticamente cuando sea satisfecha alguna condición sobre los errores relativos resultantes.

El código ejecuta una simulación por un período corto (de 10 min, por ej.) y luego analiza una cantidad de interés en los archivos de salida (la intensidad de la línea característica de interés, por ej.). A partir de allí calcula el error relativo y si éste no es satisfactorio (mayor que 5 %, por ej.) ejecuta la simulación por unos nuevos 10 min; si ya es satisfactorio, detiene la simulación y resume la cantidad de interés. Esto permite ejecutar la simulación por el tiempo que sea necesario sin necesidad de estimaciones de tiempos de simulación.

El agregado de este código al del ítem anterior hace que la ejecución de simulaciones

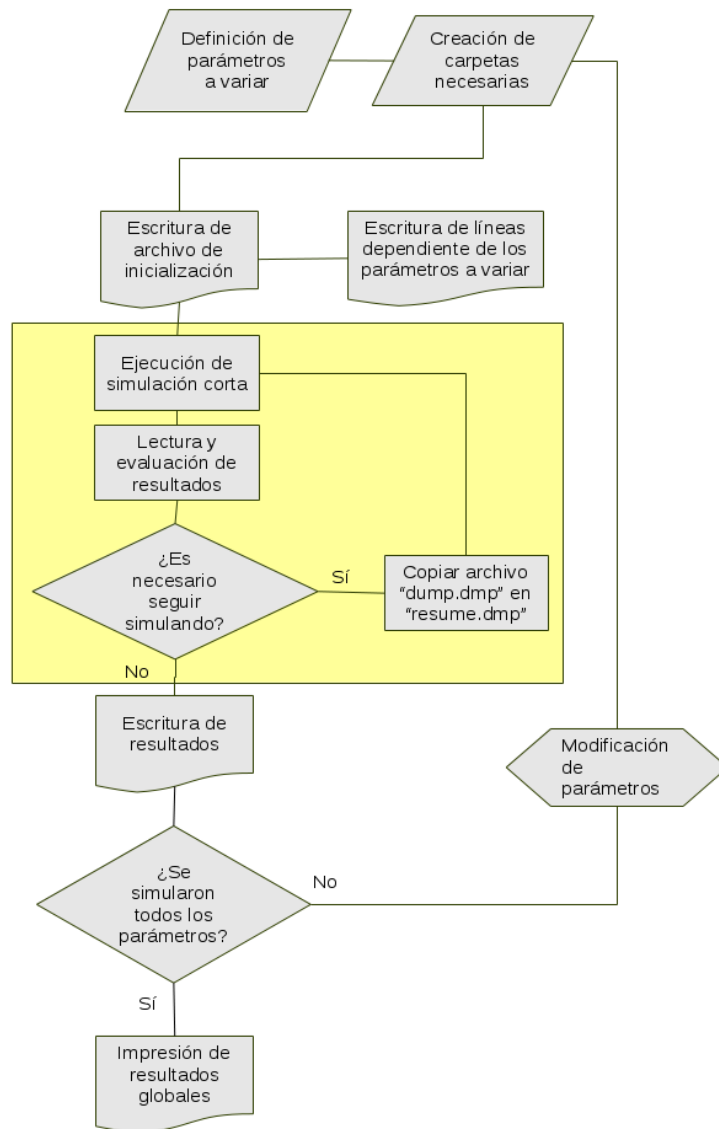


Figura 2.14: Diagrama de flujo del código desarrollado para realizar simulaciones en lote. El algoritmo del recuadro amarillo (central) se encuentra explicado en la subsección 2.6.3.

sea bien automatizada y que los tiempos de operación sean mínimos. Al igual que el código del ítem anterior, este código puede seguir utilizándose en otras aplicaciones. El algoritmo de funcionamiento de este código es muy simple y se corresponde con el recuadro amarillo de la figura 2.14.

2.6.4. Reducción de varianza

Algunos eventos son naturalmente poco probables y en una simulación Monte Carlo esto se ve reflejado en las desviaciones de los resultados que dependen directamente de ellos. Particularmente, en un típico espectro de rayos x por impacto de electrones, las desviaciones presentadas por la radiación continua siempre son mucho mayores que las desviaciones de los parámetros asociados a fenómenos más probables (como la emisión de líneas características, por ej.). Por lo tanto, cuando el interés de la investigación está puesto en la radiación de fondo, los tiempos computacionales necesarios para obtener desviaciones pequeñas son muy elevados. En algunos casos las simulaciones pueden llegar a superar el máximo de partículas simuladas establecido por el código PENELOPE (2×10^9). El código provee algunos métodos, denominados de reducción de varianza, para solucionar este problema. Entre ellos se puede nombrar a *Interaction forcing* y *Splitting and russian roulette*²⁰, entre otros. Todos estos métodos reducen la varianza sin aumentar tiempo de cómputo pero su aplicación depende altamente del objetivo del estudio. Además cada caso debe evaluarse para saber si el método realmente presenta mejoras significativas en el tiempo de cómputo final²¹.

A continuación se detallan los principios de funcionamiento del método de reducción de varianza utilizado en esta tesis y se presenta un ejemplo de aplicación a modo ilustrativo.

Forzamiento de la interacción (*Interaction forcing*)

Para algunos estudios realizados en esta tesis, se utilizó el método de reducción de varianza *Interaction forcing*, que permitió reducir las incertezas en la radiación de fondo en tiempos de cómputo razonables. Básicamente, este método consiste en forzar o modificar directamente las probabilidades de los eventos y luego considerar la proporción de modificación en el promedio del resultado final.

En otras palabras, se aumenta artificialmente la probabilidad de interacción del proceso

²⁰En realidad *Splitting and russian roulette* son dos técnicas diferentes, pero usualmente utilizadas en conjunto, por eso se suele nombrarla como si fuera una sola.

²¹En algunas situaciones, el tiempo de operación y preparación de la simulación con alguna técnica de reducción de varianza termina superando el tiempo de cómputo de una simulación sin reducción de varianza

A de interés, es decir se fuerza las interacciones tipo A para que sucedan más frecuentemente que el proceso real. La forma en que lo realiza el código PENELOPE es disminuyendo el camino libre medio λ_A a $\lambda_{A,f}$. Para evitar que la simulación dé resultados finales ficticios luego de este forzamiento, se consideran las siguientes correcciones:

- Se define un peso $w = 1$ para cada partícula primaria. A las partículas secundarias producidas por interacciones forzadas de una partícula con peso w se le asocia un peso $w_s = w/\mathcal{F}$ (donde $\mathcal{F} = \lambda_A/\lambda_{A,f}$). A las partículas secundarias que no son generadas por forzamiento (es decir, de eventos distintos de A) se les asigna el mismo peso que la partícula madre, que las generó.
- Las interacciones forzadas son simuladas para determinar la pérdida de energía y posibles emisiones de radiación secundaria, pero las variables de estado de la partícula que interactúa son alteradas según la probabilidad $1/\mathcal{F}$. Es decir, la energía E y la dirección de movimiento $\hat{\mathbf{d}}$ del proyectil son cambiadas sólo cuando un número aleatorio ξ cae por debajo de $1/\mathcal{F}$, de lo contrario E y $\hat{\mathbf{d}}$ no se modifican.
- Un peso $w_E = w/\mathcal{F}$ es asignado a la energía depositada (y a toda alteración del medio como por ej., acumulación de carga) que resulta de una interacción forzada de una partícula con peso w . En el caso de interacciones no-forzadas se asigna $w_E = w$.

Sean $w_{i,1}$ y $f_{i,1}$ el peso y la contribución al conteo de la partícula primaria i -ésima y sean $w_{i,j}$ y $f_{i,j}$ ($j > 1$) los pesos y contribuciones al conteo de la partícula secundaria j -ésima generada por la partícula primaria i -ésima. Entonces la estimación Monte Carlo de un observable F obtenida de las N historias simuladas es

$$\bar{F} = \frac{1}{N} \sum_{i,j} w_{i,j} f_{i,j} \quad (2.18)$$

Evidentemente, los promedios \bar{F} obtenidos mediante forzamiento y por una simulación estándar son iguales (en sentido estadístico, es decir, cuando $N \rightarrow \infty$ la diferencia tiende a cero). La desviación estándar está dada por

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{1}{N} \left[\frac{1}{N} \sum_i \left(\sum_j w_{i,j} f_{i,j} \right)^2 - \bar{F}^2 \right]}. \quad (2.19)$$

Entonces, las cantidades relacionadas directamente con interacciones forzadas van a tener una reducción en la desviación estadística, debido al aumento en el número de estas interacciones. Sin embargo, para un dado tiempo de simulación, otras cantidades pueden

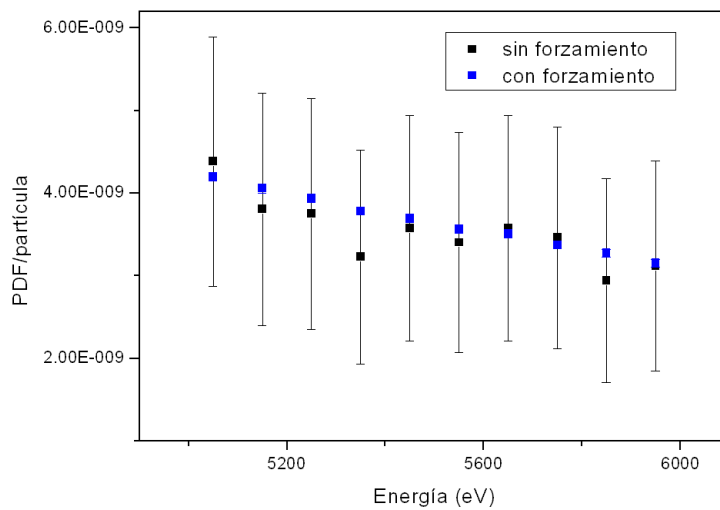


Figura 2.15: Distribuciones de probabilidad de emisión de rayos x simuladas con forzamiento y sin forzamiento para una muestra semi-infinita de Al irradiada con electrones de 15 keV.

exhibir incertezas más grandes que las que exhibirían en una simulación estándar, debido al tiempo empleado en simular las interacciones forzadas.

Esta técnica de reducción de varianza resulta muy útil en algunos casos específicos, en particular para los casos de emisión de radiación secundaria (como radiación de frenado). Sin embargo, como esta técnica no conserva la energía, no puede utilizarse para obtener espectros de deposición de energía.

Para corroborar el correcto funcionamiento de este método en las aplicaciones de esta tesis, se realizó paralelamente una simulación estándar y una simulación con *Interaction forcing* para obtener el espectro de emisión de rayos x de una muestra de Al irradiada con electrones de 15 keV. En la figura 2.15 se muestran los resultados de ambas simulaciones, se puede ver que la simulación estándar parece converger hacia los resultados obtenidos por forzamiento pero existe una gran diferencia en las incertezas presentada por los distintos casos y también en el tiempo de cómputo de cada uno.

Para este caso particular, el comando de entrada colocado en el archivo de entrada del código PENCYL fue:

```
Iforce 1,1,1,4,-2,0,1 [Interaction forcing]
```

donde los primeros dos valores se corresponden con el cilindro 1 de la capa 1 (muestra infinita), el tercer valor con el tipo de partícula (electrones) y el cuarto valor (4) es el código que corresponde al tipo de interacción a ser forzada (interacción inelástica de

radiación de frenado), el quinto número es el factor de forzamiento \mathcal{F}^{22} y los dos últimos valores son los límites inferior y superior del intervalo de pesos donde se va a aplicar el forzamiento.

²²Se asume que un valor negativo, $-\mathcal{F}$, en este campo fuerza a que cada partícula deba interactuar en promedio y aproximadamente \mathcal{F} veces en una distancia igual al rango de una partícula con la energía de incidencia.

Capítulo 3

Caracterización de la radiación de fondo en PIXE

El modelado del *bremsstrahlung* de un espectro de rayos x emitido por bombardeo con protones es un aspecto importante para la determinación de cualquier parámetro atómico que pueda obtenerse a partir del análisis de las líneas del espectro, como la caracterización de líneas satélites o la obtención de secciones eficaces de ionización. La substracción de esta radiación de fondo de las líneas presentes en el espectro es usualmente hecha a través de un ajuste matemático en el caso de impacto de protones. El propósito del trabajo presentado en este capítulo es desarrollar una función analítica para modelar el espectro continuo generado en un experimento de PIXE para diferentes energías de haz en blancos gruesos de carbono. Con este propósito, espectros de una muestra de carbono fueron medidos utilizando un acelerador de protones. El análisis de los espectros fue hecho teniendo en cuenta los principales efectos subyacentes a la producción de radiación continua. Los resultados muestran que la forma de los espectros correspondientes a muestras gruesas, corregidos por algunos efectos, son similares al comportamiento funcional presentado para muestras delgadas. Vale mencionar que los avances logrados durante esta investigación fueron presentados en un congreso internacional específico del área y posteriormente publicados en una revista científica internacional.

3.1. Introducción

La espectroscopía por PIXE es una técnica analítica que consiste en irradiar una muestra con iones p^+ o He^+ y analizar el espectro de rayos x emitido. De este análisis pueden obtenerse las concentraciones de los elementos presentes en la muestra y varios parámetros atómicos de interés. La técnica se vuelve especialmente importante en la cuantificación de elementos presentes en concentraciones traza ($\leq 10\text{ppm}$) pues la emisión de *bremsstrahlung* es mucho menor comparada con otras técnicas como EPMA y XRF

convencional, lo que disminuye significativamente el límite de detección mínima de la técnica. La baja intensidad de la radiación continua queda en evidencia si se considera la primera aproximación a la sección eficaz de emisión de *bremsstrahlung* σ_{rad} [58]

$$\sigma_{rad} \propto \frac{Z^2}{137} \left(\frac{(ze)^2}{m_p c^2} \right) \text{cm}^2/\text{núcleos} \quad (3.1)$$

donde Z es el número atómico del blanco dispersor, ze la carga del proyectil, c la velocidad de la luz y m_p la masa del proyectil. Como $m_p \approx 1800m_e$ en el caso de incidencia de protones (diferencia acentuada todavía más con iones más pesados), la intensidad de la radiación continua producida en PIXE es en primera aproximación tres millones de veces más chica que con electrones (EPMA). Sin embargo, en PIXE aparecen otras formas de emisión de *bremsstrahlung*¹ y remover estas emisiones para obtener las intensidades de los picos medidos es clave para la cuantificación. La baja concentración de los elementos conlleva picos de muy poca intensidad que son muy sensibles al tipo de sustracción del fondo que se utilice. Por lo tanto, la sustracción del fondo debe llevarse a cabo cuidadosamente para no transferir las desviaciones al resultado final de la cuantificación. En algunos experimentos específicos, como en la medición de secciones eficaces de ionización por impacto de protones, la sustracción de la radiación continua también puede presentar dificultades. Esto sucede por ejemplo cuando algún máximo de radiación continua está ubicado cerca de la energía del pico característico que se quiere analizar, dificultando la discriminación entre fondo y pico.

Usualmente, la sustracción del fondo en PIXE es llevada a cabo mediante ajustes matemáticos [59]. Los códigos modernos proveen la posibilidad de encarar este problema de dos formas: funciones analíticas y empíricas para describir el espectro en su totalidad y la remoción del fondo mediante operaciones matemáticas. Por ejemplo, en el código de cuantificación GUPIX [60], uno de los más populares, se opta por la segunda categoría. El fondo es separado de los picos mediante un filtro *top-hat* antes de realizar las operaciones de cuantificación [61]. Este filtro separa el fondo del pico teniendo en cuenta las variaciones lentas del fondo de las variaciones de alta frecuencia asociadas a un pico. Por un lado, este método permite remover el fondo en todo el rango de energías sin la necesidad de utilizar polinomios de alto orden que pueden volverse inestables. Por otro lado, el comportamiento del fondo a los lados de los picos debe ser lineal para el mejor funcionamiento de este filtro. En la mayoría de los casos, este procedimiento lleva a resultados satisfactorios. Sin embargo, como fue mencionado en el párrafo anterior, existen situaciones donde la remoción del fondo presenta dificultades y estos métodos no permiten

¹Los distintos mecanismos de producción de *bremsstrahlung* se comentarán más adelante en la sección 3.2.

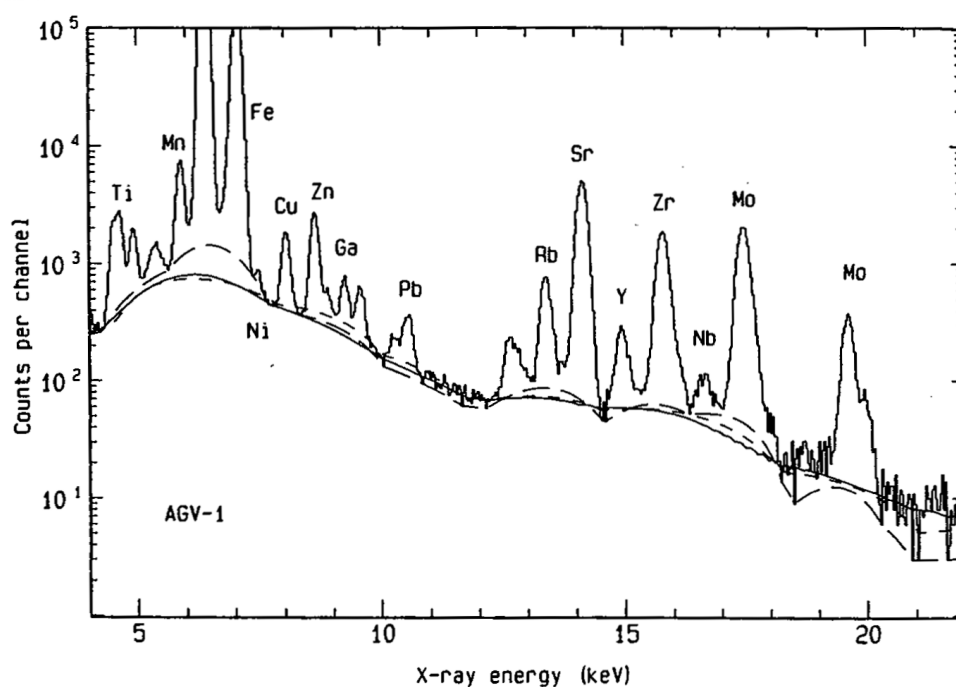


Figura 3.1: Espectro PIXE, producido por un estándar vítreo de estudios geológicos AGV-1, cuyo espectro de radiación continua es complicado de ajustar. Extraído de [69].

distinguir si las cuentas pertenecen a un pico o al continuo. A modo de ejemplo, en la figura 3.1 se muestra el espectro producido por un estándar vítreo de estudios geológicos AGV-1 donde la radiación de fondo ha sido ajustada con distintos modelos. Puede verse que los distintos modelos producirían distintos resultados en la cuantificación. En este caso y en otros similares, es importante contemplar otras formas de ajustar el fondo. Por otro lado, en muchas publicaciones [62–68] el estudio de la radiación continua es encarado desde el punto de vista teórico. En ellas se estudian las colisiones entre iones livianos y los átomos de la muestra bajo diferentes esquemas: PWBA (*Plane Wave first Born Approximation*), DWBA (*Distorted Wave first Born Approximation*), BEA (*Binary Encounter Approximation*), etc., e incluso se realizaron programas simuladores de espectros utilizando estos modelos. Todo esto deja en claro que la medición del espectro continuo y su análisis son muy importantes desde el punto de vista tanto práctico como teórico.

El propósito del trabajo plasmado en este capítulo es el de desarrollar una función analítica semi-empírica para modelar el espectro continuo generado en un experimento de PIXE con muestras gruesas de carbono. Analizar un blanco de bajo número atómico conlleva aplicaciones prácticas pues ellos son usualmente seleccionados como sustratos en la deposición de muestras delgadas². En esta configuración, la radiación continua generada

²Como ya fue mencionado, las muestras delgadas son muy importantes para la medición de secciones

es principalmente debida al *bremsstrahlung* proveniente del sustrato. Para el desarrollo de este modelo se midieron varios espectros con distinta energía incidente y para su procesamiento se consideraron la eficiencia de detección, la carga total incidente sobre la muestra, los distintos mecanismos de producción de *bremsstrahlung* y la autoabsorción de rayos x en la muestra. De esta manera, se llevó la intensidad de rayos x producida en una muestra gruesa a un análogo de intensidad de fotones emitidos por una muestra delgada, más precisamente, una intensidad de fotones emitidos por unidad de profundidad de muestra.

3.2. Mecanismos de producción de *bremsstrahlung* en PIXE

Usualmente, cuatro mecanismos de producción de *bremsstrahlung* son tenidos en cuenta en experimentos de irradiación con iones livianos [65, 70, 71]. Estos mecanismos se encuentran esquematizados en la figura 3.2 y son:

- *Quasi Free Electron Bremsstrahlung* (QFEB). Se denomina así a la emisión que surge de una interacción de un proyectil de número atómico Z_P con un electrón de una capa externa de un átomo de número atómico Z_T . La velocidad del electrón es tal que puede despreciarse frente a la del proyectil, es decir, que el electrón puede considerarse libre y en reposo. El fotón QFEB es emitido cuando el electrón es dispersado por el campo coulombiano del proyectil. Para el análisis suele tomarse como centro de referencia al proyectil. Desde este referencial, el proyectil está quieto y el electrón se dirige hacia él con energía cinética $(1/2)m_e V_p^2$, donde m_e es la masa del electrón y V_p la velocidad inicial del proyectil. La máxima energía que puede transferir el electrón al protón es igual a la máxima energía posible del fotón emitido mediante este proceso y se puede escribir como $T_{QFEB} = m_e E_p / m_p$, donde E_p es la energía cinética inicial del proyectil.
- *Secondary Electron Bremsstrahlung* (SEB). En la emisión de un fotón tipo SEB, el proyectil eyecta un electrón de un átomo de la muestra y este electrón secundario al ser dispersado por el campo coulombiano de otro átomo emite un fotón de *bremsstrahlung*. La máxima energía que el proyectil puede transferir al electrón, y por lo tanto la máxima energía posible del fotón de *bremsstrahlung* que este último puede emitir, está dada por $T_{SEB} = 4m_e E_p / m_p = 4T_{QFEB}$.

eficaces de ionización.

- *Atomic Bremsstrahlung* (AB). En este caso, el proyectil promueve un electrón al continuo y luego éste decae hacia la vacancia creada anteriormente³, en el decaimiento emite un fotón tipo AB de energía $\hbar\omega_{AB}$. La intensidad de esta emisión depende de la capa atómica donde se crea la vacancia. De esta manera, la capa K y la capa L (etc.) aportan al espectro de AB en distinta magnitud. Usualmente, las secciones eficaces de este proceso son obtenidas a partir de las aproximaciones de onda plana (PWBA) y de encuentro binario (BEA) [72]. Según Ishii [67], la emisión AB tiene como energía límite a

$$\hbar\omega_{AB} \leq \frac{2m_e c^2 \alpha Z_T V_p / c}{\left[\frac{Z_p Z_T m_e}{m_p} \left(1 - \frac{m_p Z_T}{m_T Z_p} \right) \right]^{1/4}}. \quad (3.2)$$

donde α es la constante de estructura fina.

- *Nuclear Bremsstrahlung* (NB). La emisión NB se corresponde con la emisión de *bremsstrahlung* más convencional, es decir un proyectil dispersado por el campo coulombiano de un núcleo en la muestra. Este tipo de emisión se hace notable en el espectro de rayos x cuando el proyectil tiene una energía incidente mayor que 2 MeV y es notable sólo cuando las otras contribuciones desaparecen (en el rango de energías mayores a $10keV$). Según Ishii [67], los fotones NB de energía $\hbar\omega_{NB}$ no pueden superar cierto límite:

$$\hbar\omega_{NB} \leq \frac{m_T}{m_T + m_p} E_p. \quad (3.3)$$

donde E_p es la energía cinética del proyectil.

Estos mecanismos se acomodan en una estructura de capas, donde cada una está limitada por las energías nombradas anteriormente. Esta estructura se puede ver en el esquema de la figura 3.3. Esta estructura cambia, en intensidad o en energía, con la energía del proyectil y con el número atómico de la muestra.

Algunas expresiones teóricas para los diferentes mecanismos de producción de espectro continuo fueron desarrolladas por otros autores [73]. Las expresiones resultantes son muy complejas incluso cuando los blancos se asumen delgados y planos; expresiones aproximadas fueron dadas en [68]. El modelo desarrollado en esta tesis para la predicción del fondo generado en un blanco grueso de carbono encara el problema desde un punto de vista semi-empírico, lo que puede llegar a ser de gran utilidad práctica y teórica, como ya fue planteado.

³Cuando el electrón no decae, el átomo queda ionizado.

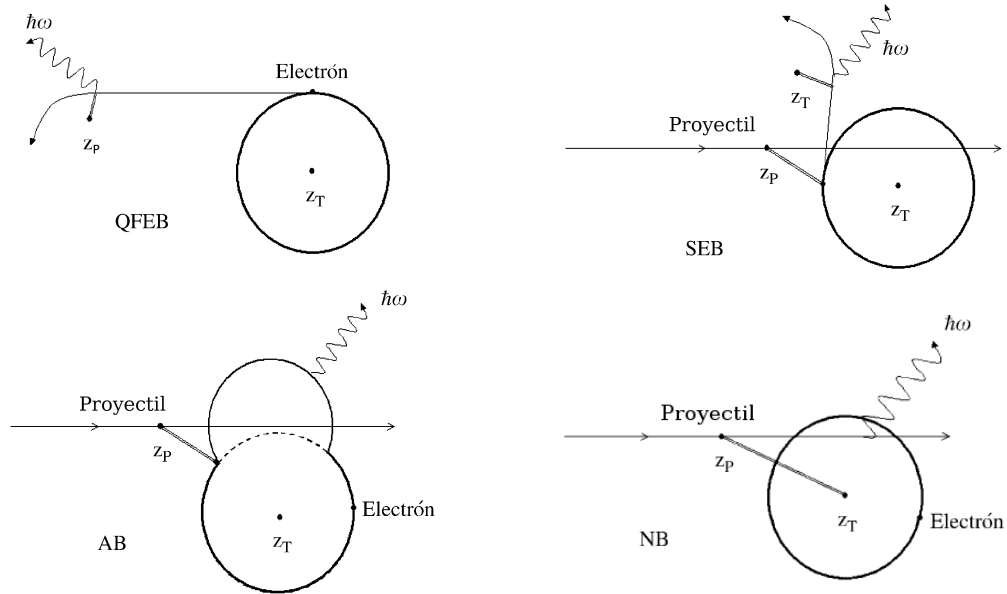


Figura 3.2: Ilustraciones de diferentes mecanismos de producción de *bremsstrahlung*.

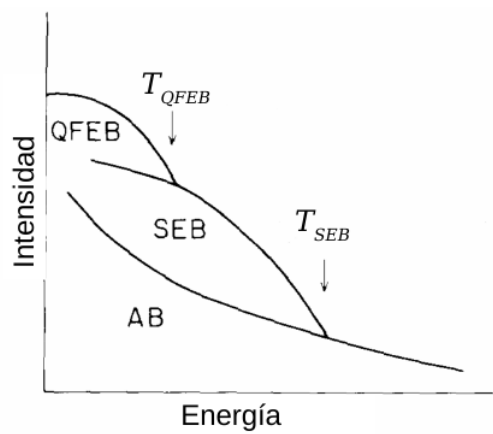


Figura 3.3: Esquema de la contribución de cada efecto al espectro continuo de rayos x en PIXE. Extraído de [69].

3.3. Materiales y métodos

Varios espectros de rayos x fueron medidos usando el acelerador de iones *High Voltage Engineering Tandetron* 3 MV del *Laboratório de Implantação Iônica* de la *Universidade Federal do Rio Grande do Sul* (Porto Alegre - Brasil). El equipamiento está descrito en la sección herramientas instrumentales 2.2.

Los espectros fueron medidos usando un blanco grueso de carbono mediante impacto de protones con energías de incidencia E_0 igual a 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,2, 1,5, 1,8 y 2 MeV. El blanco de carbono utilizado fue una planchuela pura de propósitos analíticos, por lo tanto, su espectro estaba casi libre de líneas de rayos x debidos a impurezas.

Los rayos x emitidos fueron colectados por un espectrómetro EDS con detector de Si(Li). No se utilizó ningún filtro agregado sobre él para no incrementar las incertezas a la predicción del *bremsstrahlung* generado. Por otro lado, el tiempo muerto de detección fue mantenido siempre por debajo del 5 % para evitar el efecto de apilamiento de cuentas (*pulse pile-up*) y cualquier otro tipo de fenómeno asociado con la detección que pudiera perjudicar el análisis de los espectros. Por esta razón, se utilizaron corrientes de haz muy bajas, con valores que variaron entre 0,03 y 0,42 nA. La carga eléctrica total colectada Q varió entre 0,02 y 0,25 μC .

La eficiencia intrínseca fue obtenida siguiendo el primer procedimiento descrito en la sección 2.3.1 ya que el fabricante puso a disposición el detalle de los componentes del detector:

- La ventana está conformada por un film de Be de 12,5 μm de espesor nominal⁴
- El contacto es una capa fina de Ni y el cristal no posee una capa muerta, pero sí una capa de reflexión de cargas (*charge reflection*) cuyos efectos finales de atenuación son tenidos en cuenta asumiendo el espesor de la capa de Ni como de 12 nm.
- La capa activa del cristal es lo suficientemente gruesa como para evitar considerar la transmisión de fotones a través del detector.

El ángulo sólido se determinó de forma geométrica según el procedimiento detallado en la sección 2.3.2. La fotografía mostrada en la figura 3.4 junto con la medición de la profundidad del portamuestra, permitieron obtener la distancia detector-muestra ($R=(44\pm 1)$ mm). Según el fabricante, el área de cristal disponible en el frente es $\text{área}=63,6$

⁴Esta ventana se considera demasiado gruesa en las técnicas analíticas modernas pero usualmente se utiliza en este tipo de equipamiento para proteger los componentes internos de las partículas retrodispersadas.

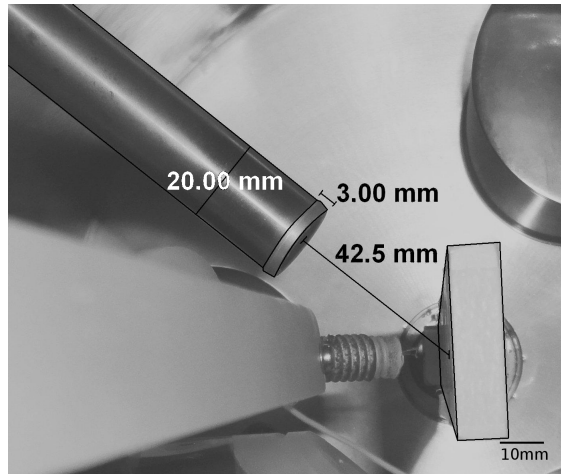


Figura 3.4: Fotografía utilizada para obtener el ángulo sólido subtendido por la ventana del detector.

mm². Asumiendo una incerteza de 0,1 mm² en *área*, el valor obtenido para el ángulo sólido fue de $(0,032 \pm 0,001)$ str.

Los espectros medidos, normalizados por la carga incidente, se encuentran graficados en la figura 3.5.

3.4. Procesamiento de los espectros

Los espectros medidos fueron procesados considerando la carga colectada, la eficiencia del detector y la absorción de rayos x en la muestra. La carga colectada fue utilizada para obtener el número de protones incidentes y normalizar los espectros. La eficiencia de detección involucra dos aspectos: el ángulo sólido subtendido por la ventana del detector y la eficiencia intrínseca. En cuanto a la absorción de rayos x en la muestra, se consideraron los siguientes aspectos.

Como fue mencionado anteriormente, cada mecanismo que contribuye al espectro continuo presenta una energía de corte que se corresponde con la máxima energía que un protón puede entregar a un electrón en una colisión directa. En el rango de energías estudiadas en este trabajo, T_{QFEB} es aproximadamente igual a 1 keV o menor. Por lo tanto, la emisión QFEB fue despreciada pues el grosor de la ventana de Be inhibe la detección de rayos x en la región de bajas energías. Por otro lado, T_{SEB} para protones incidentes de 2 MeV es igual a 4,36 keV. Debe notarse que la probabilidad de que un protón transfiera la máxima energía T_{SEB} a un electrón y también de que este electrón transfiera toda su energía cinética a radiación de *bremssstrahlung* es muy baja. Estas razones permitirían

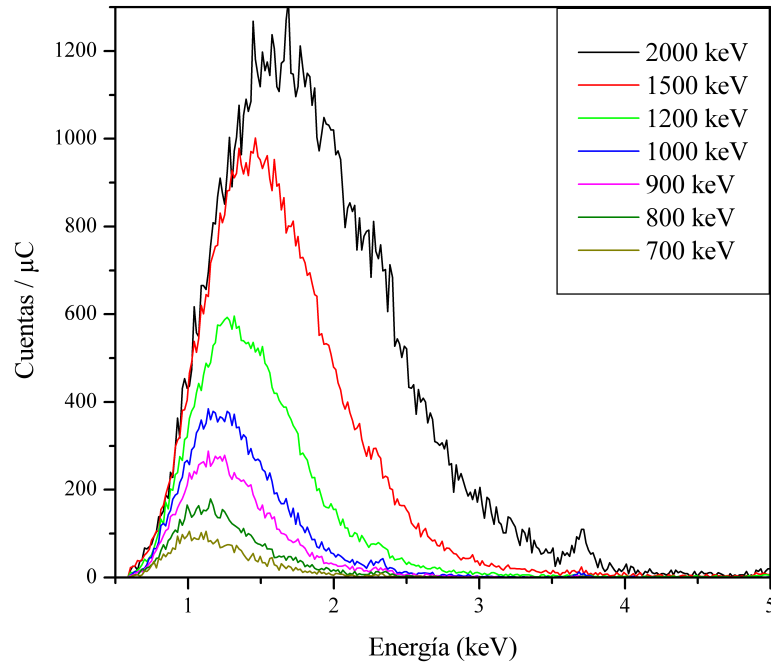


Figura 3.5: Todos los espectros de rayos x obtenidos por impacto de protones (normalizados por la carga incidente).

despreciar SEB frente a AB y por lo tanto considerar que AB es la contribución más importante al espectro continuo. Sin embargo, ambos mecanismos, AB y SEB, están ligados a la creación de vacancias en capas internas del átomo, por lo cual las aproximaciones que se detallarán más adelante son válidas considerando sólo AB o en conjunto con SEB.

Teniendo en cuenta que el proceso de AB involucra el decaimiento de un electrón a una vacancia atómica, fue asumido que el número de fotones de AB generados en la muestra es proporcional al número de átomos ionizados. Esta aproximación permite relacionar la función distribución de ionizaciones en profundidad con las distintas zonas de la muestra donde se genera *bremstrahlung*. De acuerdo con Ishii *et al.* [72], la principal contribución al AB por encima de la energía del pico K es debido a los electrones de la capa K. Por lo tanto, el número de átomos ionizados N como función de la profundidad de penetración z puede ser considerado proporcional a la sección eficaz de ionización K $\sigma(E)$:

$$N(z) \propto \sigma(E(z)). \quad (3.4)$$

Además, la energía E del protón puede relacionarse con z mediante el poder de frenado $S = -(1/\rho)dE/dz$:

$$E(z) = E_0 - \rho \int_0^z S(z') dz' \quad (3.5)$$

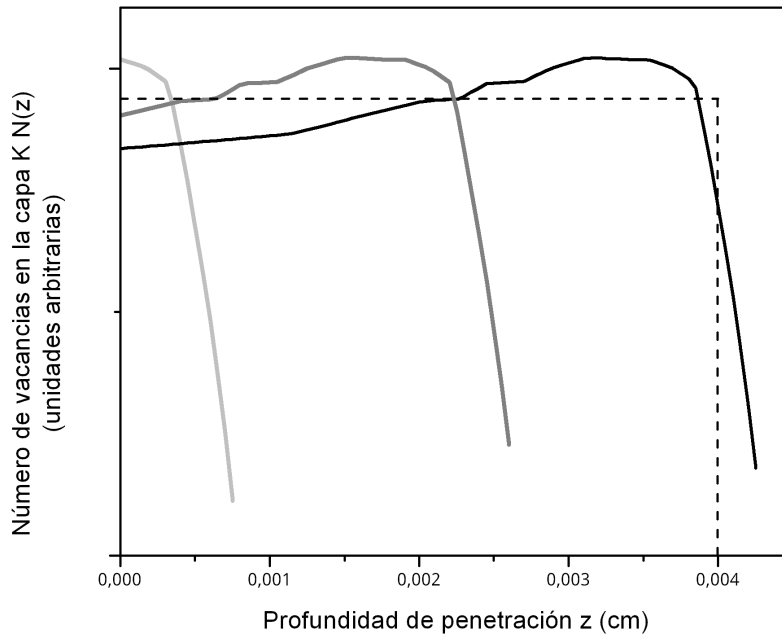


Figura 3.6: Número de vacancias en la capa K en función de la profundidad de penetración de protones con E_0 igual a 700 (línea gris clara), 1500 (línea gris) y 2000 keV (línea negra).

donde ρ es la densidad del material y z' la profundidad de penetración como variable muda de integración.

Utilizando datos de σ y S dados por Lapicki [74] y Berger [75], respectivamente, junto con la expresión (3.4) se obtuvo $N(z)$ ⁵; los resultados están graficados en la figura 3.6. Como puede verse, la dependencia del número de vacancias con la profundidad de penetración puede ser razonablemente aproximada por una función escalón cuyo borde concuerde con el rango de penetración del protón. Por lo tanto, si $B_g(z)$ es el espectro continuo, por unidad de profundidad, generado dentro de una capa delgada ubicada en una profundidad z :

$$B_g(z) = \begin{cases} B_g & 0 \leq z \leq z_{max} \\ 0 & z_{max} \leq z \end{cases} \quad (3.6)$$

donde z_{max} es el rango de penetración del protón incidente.

Si se desprecia el reforzamiento por fluorescencia de rayos x en la muestra, la intensidad de radiación de fondo B_e emitida desde la superficie de la muestra (mediante el mecanismo

⁵Más precisamente, se obtuvo una función proporcional a $N(z)$.

de AB, y eventualmente por SEB) puede ser descripta por:

$$B_e = \int B_g(z)A(z)dz \quad (3.7)$$

donde $A(z) = \exp[-(\mu/\rho)(\rho z)\text{cosec}(\psi)]$ es el factor de atenuación correspondiente cuando el detector es colocado formando un ángulo ψ con la superficie de la muestra y μ es el coeficiente de atenuación de rayos x en carbono. Asumiendo el modelo escalón para $B_g(z)$ (3.6) y despejando B_g , el *bremsstrahlung* generado puede ser obtenido de los datos experimentales a partir de:

$$B_g = \frac{\mu\text{cosec}(\psi)}{1 - \exp[-(\mu/\rho)(\rho z_{max})\text{cosec}(\psi)]} B_e \quad (3.8)$$

donde z_{max} es la profundidad obtenida con el método explicado anteriormente. Vale recordar que B_e puede ser obtenido de la intensidad del fondo B_m medida por el detector, normalizando por la carga incidente y la eficiencia del detector:

$$B_e = \frac{B_m}{Q\epsilon\Delta\Omega/4\pi}. \quad (3.9)$$

3.5. Resultados

Los espectros generados dentro de la muestra, obtenidos a partir de los espectros experimentales utilizando las expresiones (3.8) y (3.9) están graficados en la figura 3.7. En escala logarítmica son ajustados correctamente por funciones lineales $\log(B_g) = A + B*\hbar\omega$, donde $\hbar\omega$ es la energía de los rayos x. Los parámetros A y B muestran un comportamiento suave con E_0 , ver figura 3.8.

De acuerdo con Murozono *et al.* [68] la sección eficaz diferencial de producción de rayos x por *Atomic Bremsstrahlung* σ_{AB} puede ser expresada como:

$$\sigma_{AB} = \exp(P_{1AB} + P_{2AB}\hbar\omega) + \exp(P_{3AB} + P_{4AB}\hbar\omega) \quad (3.10)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón generado, los coeficientes P son constantes para cada energía incidente. Las dos exponenciales consideran las contribuciones de la capas atómicas K y L.

Como fue mencionado anteriormente, en este caso sólo la capa K debe ser considerada, con lo cual, la ecuación anterior podría ser rescrita en forma aproximada como

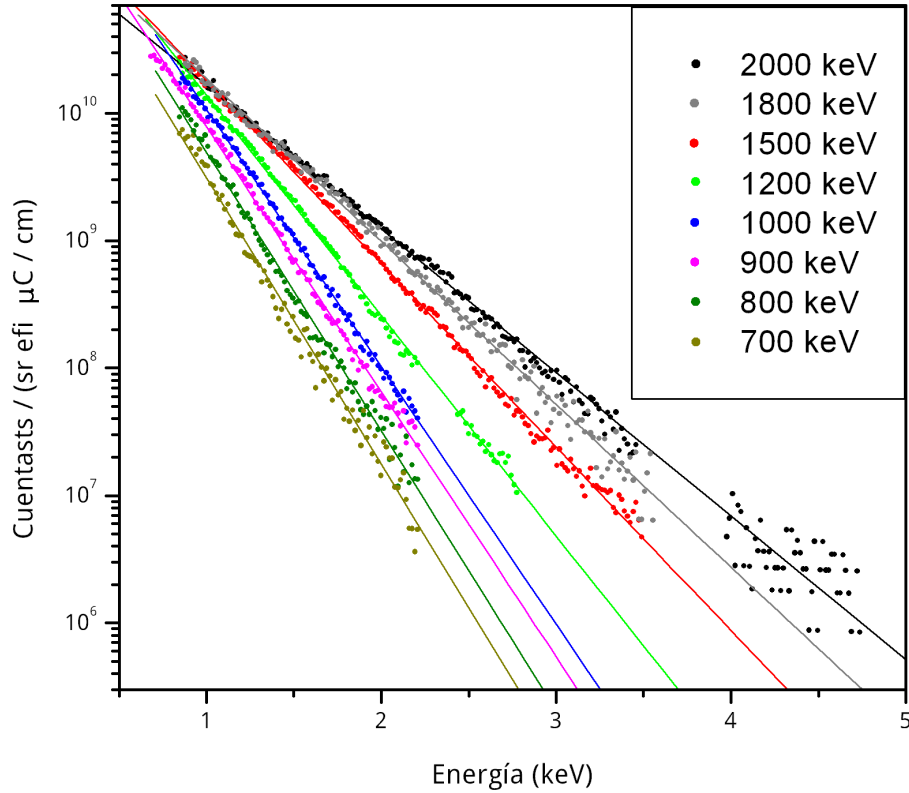


Figura 3.7: Todos los espectros medidos, corregidos como es explicado en la subsección 3.4.

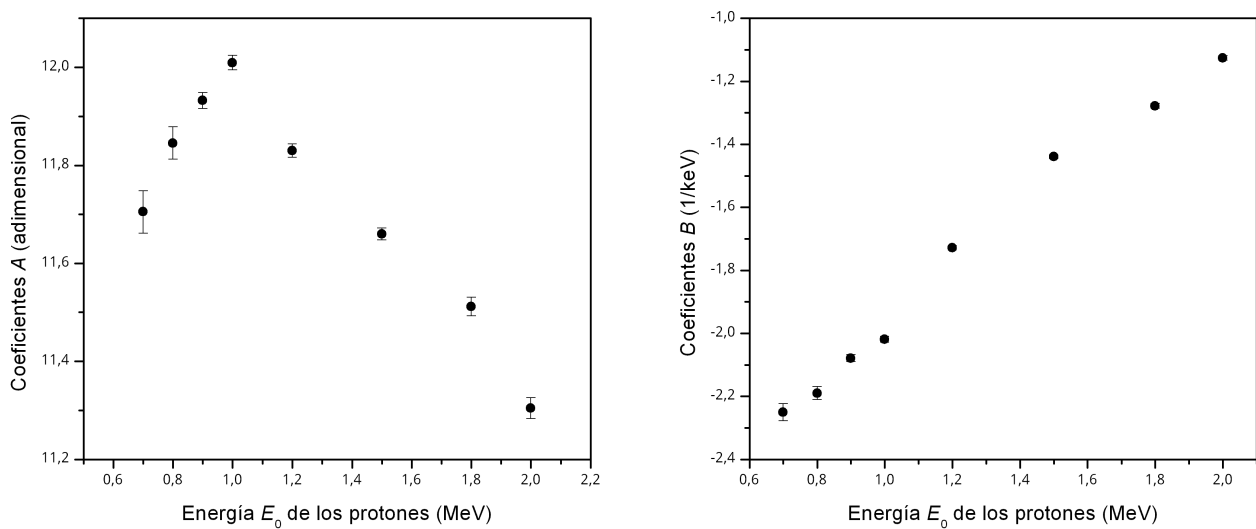


Figura 3.8: Coeficientes A y B del modelo propuesto, expresión (3.12).

$$\ln(\sigma_{AB}) = P_{1AB} + P_{2AB}\hbar\omega \quad (3.11)$$

Tomando como base la ecuación precedente, el siguiente modelo es propuesto para predecir el espectro continuo generado:

$$\log(B_g) = A + B\hbar\omega \quad (3.12)$$

donde A y B son constantes y \log es el logaritmo de base 10. Este comportamiento lineal (en escala logarítmica) queda en buen acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, ver figura 3.7.

Aunque la expresión propuesta por Murozono *et al.* es obtenida para predecir el espectro continuo producido por muestras delgadas, se observó que la tendencia puede ser extendida a muestras gruesas si el espectro es modificado como lo establece la sección 3.4. Dicho de otra manera, teniendo en cuenta las modificaciones al espectro establecidas en este trabajo, podemos obtener un equivalente a la intensidad producida por muestras delgadas a partir de mediciones en muestras gruesas.

Es interesante hacer una comparación entre los espectros medidos y los predichos por el modelo propuesto. Para este fin, los espectros generados dentro del blanco, predichos por la ecuación 3.12, deben ser integrados después de ser multiplicados por el factor de atenuación $A(z)$ (definido debajo de la ecuación 3.7); luego se deben considerar la eficiencia intrínseca de detección ϵ (dada por la ecuación (2.2)), el ángulo sólido medido $\Delta\Omega/4\pi$ y la carga incidente total Q . En la figura 3.9, se encuentran graficados los espectros experimentales y predichos para protones incidentes de 1,5 MeV, a modo de ejemplo. Puede verse que existe un buen acuerdo entre ambos. Vale recalcar que no fue introducido ningún factor de escala adicional.

3.6. Conclusión

En este capítulo se presentó un modelo semi-empírico para predecir el *bremsstrahlung* en blancos gruesos por incidencia de protones. Los resultados obtenidos muestran la misma tendencia que los cálculos teóricos de secciones eficaces de *bremsstrahlung*.

Por otra parte, se provee un modelo de absorción de la radiación emergente para describir el espectro continuo emitido por la superficie de la muestra. La corrección de este espectro por la eficiencia de detección permite predecir el espectro continuo efectivamente medido. Los resultados predichos coinciden muy bien con los espectros experimentales en

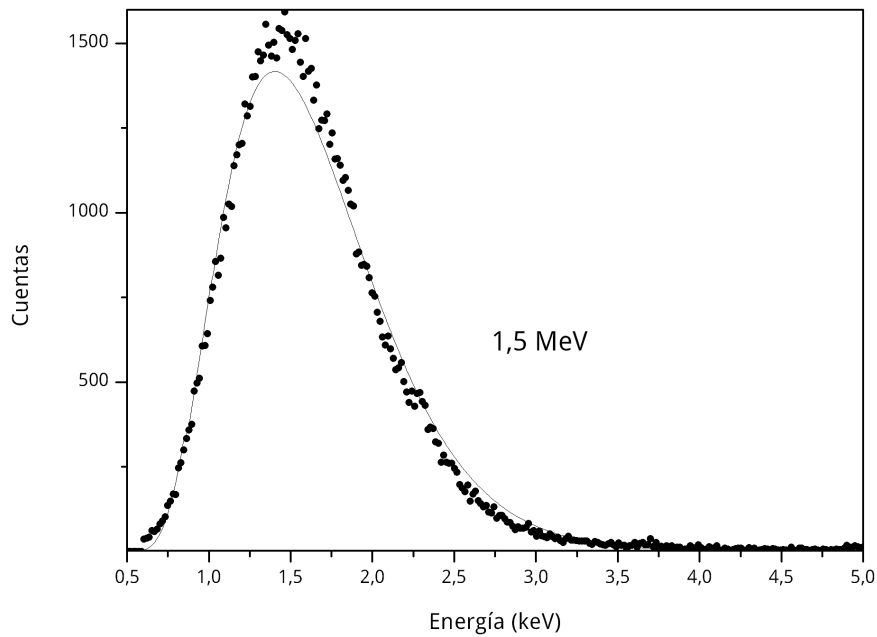


Figura 3.9: Comparación entre medición y el modelo.

el amplio rango de energías incidentes estudiado.

El modelo obtenido para carbono puede ser útil para el caso más común de muestras delgadas soportadas por sustratos de carbono. En particular, espectros de PIXE obtenidos en muestras delgadas depositadas sobre una lámina polimérica (Mylar) han sido correctamente ajustados con este modelo para el continuo [76]. Otros elementos de número atómico bajo o compuestos usualmente utilizados como sustratos deberían ser investigados para generalizar el presente modelo a diferentes configuraciones experimentales.

Este modelo puede ser utilizado en la cuantificación de muestras incógnitas o en la determinación experimental de secciones eficaces de ionización por impacto de protones u otros parámetros atómicos de interés. De hecho, el modelo se implementó con éxito en un nuevo código de cuantificación para PIXE, PAMPA [77], actualmente en desarrollo.

Capítulo 4

Líneas satélites

En este capítulo se muestran las investigaciones relacionadas con el análisis de líneas satélites y los cambios que pueden generarse en diferentes entornos químicos. Está separado en tres secciones donde se muestran los estudios realizados en los espectros de Fe, Ni y S. La primera sección es un estudio básico e introductorio de los efectos químicos en las líneas de diagrama de Fe-L. En la segunda sección, una colaboración hecha con colegas, se realizó un análisis más detallado del espectro de Fe-L para focalizar el estudio en las líneas satélites, a lo cual se agregó el análisis del espectro Ni-L. En la tercera sección, se encuentra un detalle más exhaustivo del análisis de las líneas satélites del espectro K en S y de los cambios que producen los distintos entornos químicos. Las tres secciones contienen sus conclusiones individuales y específicas. Vale mencionar que las investigaciones de las primeras dos secciones fueron realizadas como una colaboración con otros autores y fue presentada en un congreso internacional específico del área. Las investigaciones de la tercera sección fueron publicadas en una revista científica internacional.

4.1. Efectos químicos en el espectro Fe-L en films de nitruros de hierro

Las fases de los nitruros de hierro han sido estudiadas por un largo tiempo, debido a sus aplicaciones a la grabación magnética y sus propiedades en reducción de desbaste cuando es utilizado como revestimiento de superficie. Estas fases pueden ser obtenidas mediante varios métodos. En este trabajo dos films de nitruros de hierro fueron obtenidos con diferentes atmósferas de deposición utilizando pulverización catódica reactiva por magnetrón (*reactive magnetron sputtering*) en un equipo de alto vacío. La composición de la fase de los films fue caracterizada utilizando Reflectometría de Rayos X (XRR) y su composición elemental fue determinada por espectroscopía de retrodispersión Rutherford (RBS). Los espectros de emisión L de Fe de los dos films y de un estándar grueso fueron adquiridos utilizando un microscopio equipado con un detector dispersivo en energías SDD y con una microsonda equipada con un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda. Los espectros fueron ajustados con funciones lorentzianas y sus parámetros fueron analizados en función de la fase de Fe, es decir de la cantidad de nitrógeno. Los parámetros más sensibles al entorno químico son propuestos como un método alternativo para el reconocimiento de fases de nitruros de hierro.

4.1.1. Introducción

La fabricación de films de nitruro de hierro es importante pues presenta aplicaciones en áreas como la grabación magnética y la reducción del desbaste en metalurgia (*wear reduction*). Su caracterización es un tema no trivial y es expuesta en [78]. En este trabajo, varias técnicas fueron aplicadas para caracterizar dos films diferentes de Fe_xN_y . Estos fueron producidos mediante deposición reactiva por magnetrón (*reactive magnetron sputtering*). Otros autores [79] analizaron el espectro K de Fe para la caracterización química. En la presente tesis, una microsonda electrónica equipada con un detector de rayos x dispersivo en longitudes de onda (WDS) fue utilizada para determinar el efecto químico en el espectro L de Fe. Este tipo de cambios producidos en el espectro L por diferentes entornos químicos ya fue investigado para otros metales de transición cercanos, por ejemplo para Cr [80].

Cabe recalcar aquí que un detector EDS, con un ancho total a media altura (FWHM) de 60 eV en el pico Fe- $L\alpha$, no es suficiente para resolver algunas de las líneas L [81]; en cambio, mediante la utilización de un detector WDS en el espectro L se observan separadamente todas las líneas de diagrama. Con este detector se analizaron los cambios provocados por el entorno químico, por el aumento del contenido de nitrógeno en los distintos recubrimientos.



Figura 4.1: Equipamiento de deposición con magnetrón del LCN-UFRGS.

4.1.2. Preparación y caracterización de muestras

Dos films de nitruros de hierro de aproximadamente 10 nm de espesor fueron depositados en *wafers* de Si y planchuelas de C (*Ted Pella*) en un equipamiento de deposición con magnetrón (*magnetron sputtering*) AJA International Orion 8 UHV (ver figura 4.1) en el *Laboratório de Conformação Nanométrica LCN* (IF-UFRGS). Para obtener distintas composiciones o estequiometrías de los films resultantes se utilizaron las siguientes atmósferas durante la deposición:

- Fe_xN_y1 con 80 vol % N_2 , 20 vol % Ar
- Fe_xN_y2 con 40 vol % N_2 , 60 vol % Ar.

La caracterización de la muestra, es decir la determinación de alguna cantidad representativa de su espesor, fue hecha de dos formas; mediante *X-Ray Reflectometry* (XRR) [82] y mediante *Rutherford Backscattering Spectrometry* (RBS). Esta última técnica y la aplicación utilizada para el análisis de los resultados se encuentran resumidas en los apéndices .1 y .2. Las condiciones particulares de cada experimento se resumen a continuación:

XRR Se utilizó un equipo Shimadzu XRD6000 con un tubo de Cu y un adjunto para films delgados. La geometría de este equipamiento es la de Bragg-Brentano y el ángulo de variación de 2θ fue entre $0,5^\circ$ y 5° . Para la determinación del espesor, se analizaron los reflectogramas utilizando el código *Xpert Reflectivity* (Panalytical). Las transformadas de Fourier de los patrones XRR mostraron un pico intenso en 18 nm para la muestra Fe_xN_y1 y en 17nm para Fe_xN_y2 . La incerteza fue asignada a partir del ancho de este pico. Los reflectogramas obtenidos están graficados en la figura 4.2.

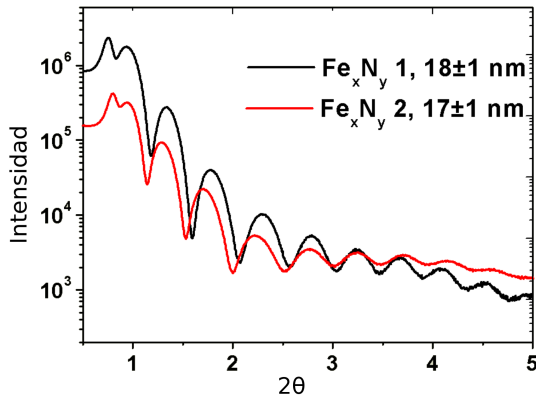


Figura 4.2: Reflectogramas de rayos x utilizados para determinar el espesor de los films.

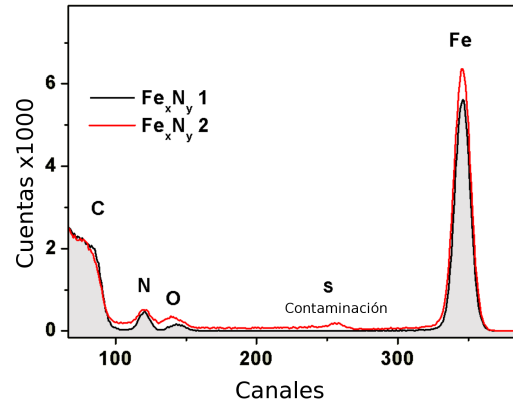


Figura 4.3: Espectros RBS de los dos films estudiados.

RBS Se utilizó un acelerador 3 MV Tandetron (*High Voltage Engineering*), empleado también en los experimentos del capítulo 3 y descrito en la sección 2.2. Se irradiaron los films con partículas α de 1 MeV y se utilizó el código SIMNRA para el análisis de los espectros y obtener de ellos los espesores másicos y sus composiciones. El programa SIMNRA fue configurado para que simule doble dispersión (*dual scattering*), fenómeno importante cuando se dispone de elementos de alto número atómico sobre sustratos de bajo número atómico [83] (ver Apéndice .2), y se obtuvieron los resultados de espesor másico $1,63 \times 10^{17}$ at/cm² para Fe_xN_y1 y $1,87 \times 10^{17}$ at/cm² para Fe_xN_y2. El cociente N/Fe hallado fue de 0,88 para Fe_xN_y1 y 0,56 para Fe_xN_y2, sin embargo, la incerteza asociada al nitrógeno fue de 30 %. Los espectros RBS se encuentran en la figura 4.3.

Los espectros de rayos x Fe-L de los films de nitruros de hierro y de un estándar grueso de hierro fueron adquiridos usando un haz de electrones de 5 keV en un SEM equipado con un detector SDD (JEOL-FIB dual beam, LCN-IF-UFRGS), ver figura 4.4, y en una microsonda electrónica (JEOL JXA 8230 en LAMARX [44]). Un cristal analizador TAP (100), con espaciamento $2d = 25,76 \text{ \AA}$, fue utilizado en el WDS adosado a la microsonda. En la figura 4.4 se puede ver cómo la resolución alcanzada con el detector EDS no es suficiente para resolver las líneas $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$, que son resueltas utilizando el detector WDS. Además, en el espectro obtenido con WDS son visibles también las líneas $L\ell$, $L\eta$ y $L\beta_{3,4}$. Todos los espectros obtenidos con el detector WDS se encuentran en la figura 4.5 y los distintos picos que son visibles fueron ajustados con 5 funciones lorentzianas, utilizando el conocido código Origin6TM. Los parámetros característicos de estas funciones se corresponden con el centro del pico ubicado en la energía xc_i , el ancho del pico w_i y el área A_i .

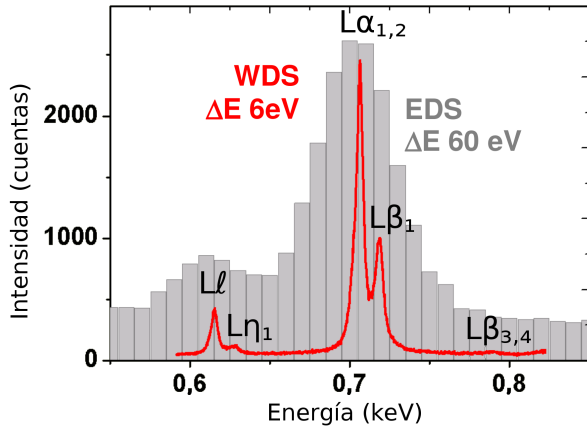


Figura 4.4: Comparación de los anchos de las líneas Fe-L con los dos espectrómetros utilizados.

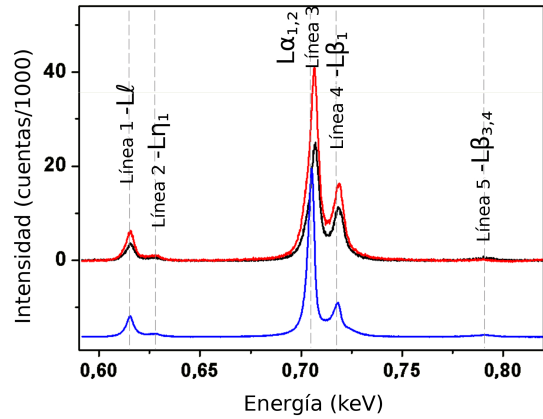


Figura 4.5: Espectros WDS de los dos films de FeN (en negro $\text{Fe}_x\text{N}_y 1$ y en rojo $\text{Fe}_x\text{N}_y 2$) y del estándar de hierro (azul).

4.1.3. Resultados

Las capas atómicas del átomo de Fe libre están llenas hasta $[\text{Ar}]3d^{5+1-}4s^{1+1-}$ [1] [78], mientras que idealmente Fe^{3+} se corresponde a $[\text{Ar}]3d^{5+}$ y Fe^{2+} a $[\text{Ar}]3d^{5+1-}$. En hierro metálico la densidad promedio de estados se convierte en $[\text{Ar}]3d^{4,8+,2,6-}4s^{0,3+,0,3}$ [1] [78]. Las líneas más sensibles a los cambios en el entorno químico son las líneas originadas en los niveles más externos del átomo, que son los niveles que aportan los electrones de valencia¹. De las configuraciones electrónicas mencionadas para los distintos átomos o iones de Fe, se puede ver que las capas 3d y 4s son las más externas. Sin embargo, una transición del nivel 4s a la capa L no está permitida por las reglas dipolares de selección. Esto deja a las transiciones $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$ como las líneas más susceptibles a cambios en el entorno químico.

Muchos nitruros estequiométricos y no-estequiométricos son posibles, por ejemplo Fe_{2-3}N , $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ y FeN. Dependiendo del tipo y cantidad del nitruro formado, el espectro de rayos x Fe-L presenta diferentes características o cambios. Esto puede verse cualitativamente en la figura 4.5, donde la posición de la línea 1 ($L\ell$) no es alterada, mientras que las líneas 3 ($L\alpha_{1,2}$) y 4 ($L\beta_1$) se desplazan hacia energías más altas. Luego, se corrobora que las líneas más sensibles al contenido de nitrógeno son aquellas emitidas cuando la vacancia en la capa L es llenada por electrones 3d ($M_{IV,V}$), es decir $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$ (ver tabla 4.1).

De la comparación entre los parámetros resultantes del ajuste (ver tabla 4.1 y figura 4.6), se puede ver que el contenido de nitrógeno afecta el cociente de áreas A4/A3: la línea $L\beta_1$ se volvió más intensa en los nitruros al compararla con la línea $L\alpha_{1,2}$, y ambas,

¹Este fenómeno se presentará nuevamente en la sección 4.3

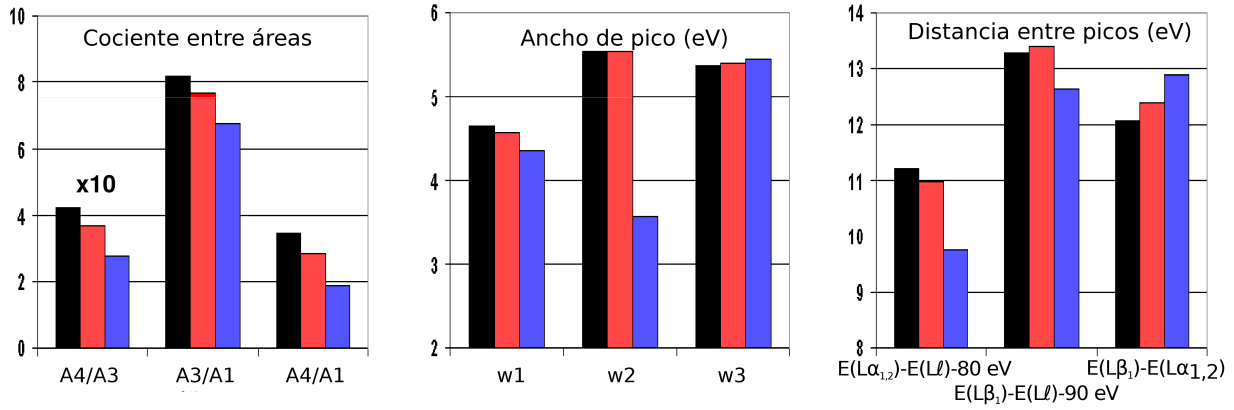


Figura 4.6: Correlación entre los parámetros de los ajustes de las líneas 1, 3 y 4. La línea 1 ($L\ell$) no es afectada por la formación de nitruros, la línea 3 es la línea principal $L\alpha_{1,2}$, y la línea 4 se corresponde con la transición $L\beta_1$, del estándar (azul) y de los films de nitruros (en negro Fe_xN_y1 y en rojo Fe_xN_y2).

Línea/ Transición	Fe_xN_y1			Fe_xN_y2			Estándar		
	E (eV)	w (eV)	A (%)	E (eV)	w (eV)	A (%)	E (eV)	w (eV)	A (%)
$L\ell - L_{III}M_I$	615.41(4)	4,6(1)	12.2(2)	615.30(4)	4,6(1)	13.0(2)	615.24(4)	4,4(1)	14.7(2)
$L\eta - L_{II}M_I$	12.0(3)	4,3(9)	1.6(2)	12.4(3)	4,6(8)	1.8(2)	12.1(4)	5,6(9)	2.3(2)
$L\alpha_{1,2} - KL_{II,III}$	91.21(7)	5,53(2)	100(3)	90.98(6)	5,53(2)	100(3)	89.74(4)	3,57(2)	100.0(2)
$L\beta_1 - L_{II}M_{IV}$	103.29(2)	5,36(5)	42.4(3)	103.37(2)	5,40(5)	42.4(3)	102.62(3)	5,40(5)	27.4(3)
$L\beta_{3,4} - L_{I}M_{II,III}$	174.6(3)	5(1)	1.8(2)	174.6(1)	5(1)	0.1(1)	175.3(6)	5(1)	2.4(3)

Tabla 4.1: Resultados de los ajustes de las distintas líneas que conforman el espectro Fe-L, datos extraídos del artículo [84]. Los resultados incluyen la energía (E), ancho (w) y área (A) de los distintos picos.

$L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$, se incrementan en comparación con $L\ell$ (A3/A1 y A4/A1) con el aumento de nitrógeno en la molécula.

Por otro lado, el ancho del pico $L\alpha_{1,2}$ (w3) aumentó en los nitruros respecto del estándar de hierro, mientras que los anchos de las líneas $L\ell$ y $L\beta_1$ (w1 y w4, respectivamente) son mínimamente afectados con el entorno químico.

La distancia entre la línea $L\ell$ y $L\alpha_{1,2}$ no cambió demasiado entre los distintos nitruros (alrededor de 1 eV de variación) pero hay una importante diferencia con el estándar (~ 2 eV). Además, el pico $L\alpha_{1,2}$ se desplazó alrededor de 1,5 eV hacia el lado de energías más altas a medida que aumenta el nitrógeno, ver la distancia xc3-xc1 en la figura 4.6. La línea $L\beta_1$ fue desplazada en menor cantidad, de tal manera que la distancia entre $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$ (xc4-xc3) se hizo menor en los nitruros.

4.1.4. Conclusión

Una diversidad de efectos químicos fueron observados en las líneas L de hierro causadas por las ligaduras con los átomos de nitrógeno. La alteración de las posiciones de los picos $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$ (desplazamiento químico), el aumento del ancho de la línea $L\alpha_{1,2}$, y la alteración del cociente de áreas $L\beta_1/L\alpha_{1,2}$ fueron analizados con respecto a la cantidad de nitrógeno.

Para obtener una mejor curva de calibración del contenido de nitrógeno en las muestras (utilizando efectos químicos en el espectro Fe-L) habría que aumentar el conjunto de datos, es decir, construir más films de Fe_xN_y utilizando atmósferas distintas a las empleadas en este trabajo.

Los resultados presentados en esta sección ilustran la riqueza de información que puede inferirse de las líneas de diagrama del espectro, particularmente las líneas que involucran niveles atómicos más externos. Esto es razonable pues los niveles más externos son los más afectados por los cambios en el entorno químico, dando información no sólo del átomo en cuestión sino también de los átomos ligados a él. Las mediciones hechas para esta sección y la resolución del espectrómetro WDS, no fueron suficientes para visualizar líneas satélites entre las líneas de diagrama. Mediciones de tiempos más largos, con el paso del cristal analizador más pequeño y un procesamiento espectral más detallado, tal vez puedan explicar cambios en el ancho del doblete $L\alpha_{1,2}$ por la aparición o modificación de líneas satélites no apreciables en este estudio. De hecho, como se verá en la próxima sección, un estudio más cuidadoso del espectro L de Fe permite observar la existencia de una línea satélite debida a ionizaciones múltiples y una estructura RAE asociadas a este doblete y otra línea satélite causada por ionización múltiple asociada a la transición $L\beta_1$. El estudio de estas líneas puede brindar información más sensible al cambio del entorno químico pues en la mayoría de los casos involucran orbitales más externos o de valencia. Incluso, en la tercera sección de este capítulo, se explora las líneas satélites de los espectros $K\alpha$ y $K\beta$ de azufre con el objetivo de obtener parámetros como probabilidades de transición, anchos naturales de línea y energías características que puedan presentar más sensibilidad al cambio del entorno químico.

4.2. Líneas satélites en los espectros de Fe y Ni

Se analizaron espectros de emisión de rayos x de muestras gruesas de Fe y Ni excitados por bombardeo con electrones. Los rayos x del espectro L de estos elementos fueron medidos utilizando una microsonda electrónica equipada con espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (con un cristal analizador TAP). Se llevó a cabo un procesamiento del espectro basado en un método de refinamiento de parámetros con el objetivo de estudiar las líneas satélites. Se obtuvieron, además, energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea para las transiciones de diagrama $L\alpha_{1,2}$, $L\beta_1$, $L\beta_4$, $L\ell$ y $L\eta$. El detallado procesamiento espectral llevado a cabo permitió analizar las líneas satélites y estructuras Auger radiativas, que son líneas muy débiles que se ubican en las cercanías de las líneas $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$. De esta manera, se detectaron tres líneas satélites: una banda RAE y dos líneas provenientes de ionizaciones múltiples ($L\alpha_{3,4}$ y $L\beta'_1$ - $L\beta''_1$). Estas últimas son consecuencia de la deformación de los niveles atómicos a causa de una vacancia en la capa L y un hueco espectador en la capa M.

4.2.1. Introducción

Los parámetros que describen las líneas de un espectro de rayos x, tales como las energías características, probabilidades relativas de transición (PRT) y anchos naturales de línea, toman un papel muy importante en la caracterización de procesos fundamentales que gobiernan la interacción de los electrones con la materia. Por esta razón, un método confiable para procesar los espectros experimentales es necesario para encarar la determinación de dichos parámetros. Con este fin, todas las contribuciones espectrales deben ser tenidas en cuenta: picos característicos, el continuo debido a *bremsstrahlung*, bandas satélites o picos satélites, estructuras de emisiones radiativas tipo Auger (RAE) y *artifacts* de detección. Cualquier avance en el conocimiento de los parámetros mencionados constituye una contribución al campo de la física atómica y es de interés práctico para varias técnicas analíticas espectroscópicas. Esto es particularmente importante en el caso de las líneas L en elementos de transición del cuarto período debido a la escasez de datos disponibles en la literatura. En el caso de Fe y Ni, los elementos estudiados en este trabajo, los datos disponibles, según nuestro conocimiento, son las determinaciones experimentales llevadas a cabo por Bearden [85] y Cauchois y Sénémaud [86] para las energías características. Por otro lado, cálculos teóricos fueron llevados a cabo por Indelicato *et al.* [87] y Deslattes *et al.* [88] para las energías características, y por Scofield [89] para las probabilidades relativas de transición (PRT). Estos parámetros también son predichos por Perkins *et al.* [90] para todos los elementos y transiciones. Finalmente, un conjunto de anchos naturales de línea compilados por Campbell y Papp [91] también está disponible para un gran número de transiciones para elementos desde Na hasta U.

En este trabajo, la estructura del espectro de emisión de rayos x L inducido por electrones es estudiada para Fe y Ni, apuntando en particular a investigar las características de las líneas satélites presentes. A partir de la medición de estos espectros con un detector dispersivo en longitudes de onda, las PRTs, las energías características y anchos naturales de línea fueron determinados para varias transiciones, incluyendo las líneas de diagrama $L\alpha_{1,2}$, $L\beta_1$, $L\beta_4$, $L\ell$ y $L\eta$. Los espectros medidos fueron procesados utilizando un robusto procedimiento de ajuste basado en el método de refinamiento de parámetros, que toma en cuenta todas las contribuciones al espectro anteriormente nombradas. Este procesamiento fue muy importante pues permitió revelar las líneas satélites más débiles que se ubican en las cercanías de las líneas $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$. De esta manera, las estructuras satélites que se detectaron fueron una banda RAE y dos líneas satélites provenientes de ionizaciones múltiples ($L\alpha_{3,4}$ y $L\beta'_1-L\beta''_1$). Esta última es consecuencia de una deformación de los niveles atómicos luego de una doble ionización del átomo, que deja una vacancia en la capa L_3 y un hueco espectador en la capa $M_{4,5}$, como se infiere de resultados obtenidos para metales más pesados [92, 93].

La asignación de los distintos picos observados en el espectro a las distintas líneas satélites encontradas en bibliografía se realizó observando su ubicación en energía respecto del pico principal y su intensidad relativa. Algunas estructuras no se encuentran en la misma energía que las publicadas en bibliografía, sin embargo esta asignación es válida ya que este desplazamiento puede deberse a leves variaciones químicas en la muestra o diferentes procesamientos espectrales. Además, es sabido que las estructuras Auger se ubican en la zona de baja energía del pico principal pues la energía del fotón del pico principal es compartida entre un electron Auger y el fotón emitido.

4.2.2. Experimental

Los espectros de Fe y Ni fueron medidos utilizando una microsonda electrónica JEOL JXA 8230, equipada con espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS) en geometría Johansson. Los espectros L de estas muestras fueron registrados mediante el cristal analizador TAP y un contador proporcional de flujo de P10, ubicados a un ángulo de salida (*take-off*) de 40° , relativo a la superficie de la muestra. La energía de los electrones incidentes fue configurada en 5 keV. Las corrientes de haz y tiempos de adquisición fueron 100,8 nA y 256,1 min para Fe, mientras que para Ni fueron 102,0 nA y 125,0 min. Las muestras fueron tomadas de un conjunto de estándares puros y gruesos (SPI #2753).

Vale remarcar que también fueron medidos espectros inducidos por electrones de 20 keV. Sin embargo, la intensidad inducida por estos electrones en la emisión de fotones

del espectro K fue tal que se detectaron sus picos de órdenes 8°, 9° y 10° difractados por el cristal analizador en la región de interés. Para evitar la producción de incertezas en el espectro L a causa de este efecto, en este trabajo se analizaron sólo los espectros inducidos por electrones de 5 keV. Este fenómeno de difracción de órdenes superiores fue considerado en trabajos posteriores, durante el desarrollo de esta tesis, teniéndolos en cuenta en la configuración de parámetros del *Pulse High Analyser* (PHA) (ver sección 5.1).

4.2.2.1. Parámetros $\Delta\Omega$ y ϵ_{int} del detector EDS

Como fue dicho anteriormente, para la determinación de la eficiencia efectiva del espectrómetro WDS a partir del procedimiento explicado en la subsección 2.4.4, es preciso determinar $\Delta\Omega$ y ϵ_{int} del detector EDS.

La eficiencia intrínseca $\epsilon_{int}(E)$ fue determinada a partir de los espesores de las capas que componen el detector, siguiendo el procedimiento explicado en [45] y se corresponde con el segundo método detallado en la subsección 2.3.1. En este caso, se utilizó para la optimización de los espesores del detector, una medición de un espectro de TiO_2 .

Para encontrar $\Delta\Omega$ varios espectros de radiación de *bremstrahlung* fueron medidos y luego comparados con sus correspondientes simulaciones Monte Carlo, siguiendo la metodología detallada en Limandri *et al.* [5] y descrita como el primer método en la subsección 2.3.2. El procedimiento se siguió para muestras de Si, Zr y Au irradiadas con electrones de 8 y 20 keV. El ángulo sólido obtenido fue de $(1,15 \pm 0,05) \times 10^{-4}$ sr. La figura 4.7 muestra, a modo de ejemplo, una comparación entre un espectro experimental de una muestra de Au y su correspondiente simulación Monte Carlo, rescaleada con el ángulo sólido resultante.

4.2.2.2. Curva de eficiencia

Para la correcta determinación de las intensidades relativas de los picos y estructuras presentes en los espectros, es necesario tener un buen conocimiento de la eficiencia del espectrómetro. Como fue discutido en la subsección 2.4.3, la determinación analítica de esta curva, teniendo en cuenta todos los parámetros involucrados, es muy compleja. Por ello existen diferentes métodos para determinarla de manera experimental, varios de los cuales están descritos y discutidos en el capítulo mencionado. En este trabajo, se utilizaron las emisiones características de varios elementos medidas con ambos espectrómetros, WDS y EDS, es decir, siguiendo el método descrito en la subsección 2.4.4. Este procedimiento está basado en que los parámetros que involucran el detector EDS (el ángulo sólido $\Delta\Omega$ y

la eficiencia intrínseca ϵ_{int}) pueden determinarse de alguna forma, tema que es abordado más adelante en esta sección.

El valor de la eficiencia efectiva ϵ^* fue obtenido mediante la medición de los espectros de emisión L de estándares puros de Fe, Co, Ni y Cu. Además, muestras de fluorita (CaF_2) y tugtupita ($\text{Na}_4\text{AlBe}(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}$) fueron medidas para obtener los espectros de emisión K de F y Na, respectivamente. La inclusión de todos estos elementos permitieron abarcar todo el rango de energías de interés en este trabajo (espectros L de Fe y Ni). Los patrones puros y de minerales fueron irradiados con electrones de 8 keV de energía. Debido a las diferentes resoluciones entre los distintos espectrómetros, un pico medido en EDS puede contener varias emisiones L que, en cambio, son resueltas en la medición WDS. En este sentido y para evitar realizar mediciones demasiado largas en el caso de WDS, sólo las emisiones más intensas, $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta$ (incluso $L\eta$ en algunos casos) fueron medidas. Las intensidades de líneas más débiles fueron consideradas mediante la utilización de las fracciones de línea encontradas en literatura [94].

Los resultados para ϵ^* y su curva de ajuste se encuentran en la figura 4.7. Los resultados incluyen energías entre 0,5728 keV ($\text{Cr-L}\alpha$) y 1,0412 keV ($\text{Na-K}\alpha$). Vale notar que este rango de energía es aproximadamente el rango completo de operación del cristal. La curva de eficiencia obtenida permitió realizar ajustes adecuados para ambos espectros de Fe y Ni, como puede verse en las figuras 4.8a-b.

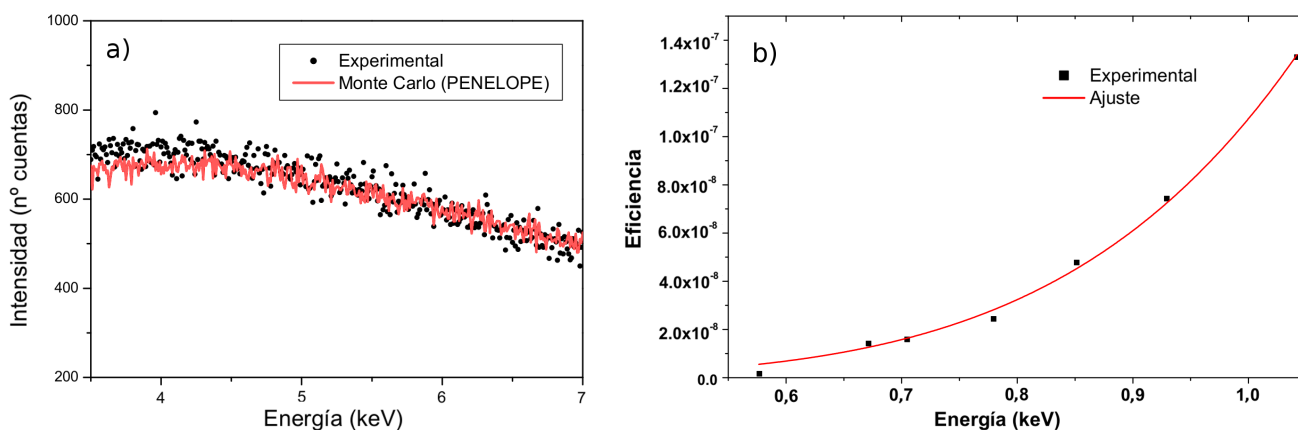


Figura 4.7: a) Espectro experimental y espectro Monte Carlo reescalado luego del ajuste de $\Delta\Omega$ para el detector EDS. b) Eficiencia efectiva ϵ^* para el espectrómetro WDS-TAP.

4.2.3. Procesamiento del espectro

El procesamiento espectral fue llevado a cabo utilizando el código POEMA [45], basado en un método de optimización de parámetros atómicos y experimentales, comentado en la sección 2.5. Este procesamiento involucra el ajuste de una expresión analítica \bar{I}_i que describe la intensidad como una función de la energía E_i del canal i [46], es decir

$$\bar{I}_i = B(E_i) + \sum_q P_q S_q(E_i), \quad (4.1)$$

donde B es la radiación de fondo y S_q es una función que toma en cuenta el perfil de cada pico q presente. Este último es un perfil voigteano para las líneas características [47] y en este trabajo se utilizó un perfil gaussiano para líneas satélites y RAE. El área del pico es descripta por

$$P_q = \beta \sigma_l^x p_q (ZAF)_q \varepsilon(E_q), \quad (4.2)$$

donde β es una constante proporcional al número de electrones incidentes, σ_l^x es la sección eficaz de producción de rayos x para las subcapas l , es decir el producto de sección eficaz de producción de vacancias final \tilde{Q}_l y la intensidad fluorescente ω_l ; p_q es la correspondiente probabilidad relativa de transición y ZAF son los factores de corrección por número atómico, absorción y reforzamiento por fluorescencia [95].

Las secciones eficaces de producción de rayos x \tilde{Q}_{L_1} asociadas a transiciones hacia estados con vacancias en la capa L, como las estudiadas en esta sección pueden escribirse como

$$\begin{aligned} \tilde{Q}_{L_1} &= \sigma_{L_1}, \\ \tilde{Q}_{L_2} &= \sigma_{L_2} + f_{1,2} \tilde{Q}_{L_1}, \\ \tilde{Q}_{L_3} &= \sigma_{L_3} + f_{1,3} \tilde{Q}_{L_1} + f_{2,3} \tilde{Q}_{L_2}, \end{aligned} \quad (4.3)$$

donde σ_l es la sección eficaz de ionización para la subcapa l y $f_{k,j}$ es la probabilidad de transición Coster-Kronig para el estado inicial con una vacancia en la subcapa L_k y un estado final con una vacancia en la subcapa L_j .

El método de optimización, introducido en la sección 2.5, consiste en minimizar las diferencias cuadráticas entre las intensidades experimentales I_i y la función analítica \bar{I}_i , es decir

$$\chi(\mathbf{p})^2 = \frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^N \frac{(\bar{I}_i - I_i)^2}{I_i}, \quad (4.4)$$

donde N es el número de canales y P es el número de parámetros a ser refinados (con

\mathbf{p} se denota los parámetros agrupados en un vector). Las incertezas relacionadas con los parámetros obtenidos fueron estimadas mediante propagación de los errores de las intensidades experimentales de cada canal por diferenciación numérica [52]. Para llevar a cabo este cálculo, todos los modelos involucrados en esta descripción analítica del espectro (\bar{I}_i) son asumidos como exactos; esta aproximación es razonable, ya que las principales contribuciones a las incertezas resultantes son debidas a los errores estadísticos experimentales, que son mucho más determinantes en el caso de líneas débiles.

La utilización del código POEMA, con los perfiles de línea utilizados, permitió obtener los anchos naturales de las líneas características ya que el perfil voigtiano separa el ensanchamiento experimental del ancho natural de línea de cada línea característica. Además, como se verá más adelante, el procesamiento hecho mediante este código permitió ajustar líneas satélites y estructuras RAE, objetivo principal de esta sección.

Relacionado con las estrategias de optimización mencionadas en la subsección 2.5.3, la ganancia (*gain*) en la calibración del espectrómetro fue tomada como la diferencia entre dos posiciones consecutivas el cristal analizador², mientras que la ubicación del cero de las energías (parámetro *zero*) fue ajustada de tal manera que la energía del pico más intenso (el doblete $L_3M_{4,5}$) en cada espectro coincida con la correspondiente energía reportada por Bearden [85]. Luego, la influencia de posibles fluctuaciones térmicas del cristal o algún desfase (*offset shifts*) del goniómetro en la determinación de líneas características es minimizada. Para estimar la incerteza para cada energía de transición, el error del ajuste fue sumado en cuadratura con el error reportado por Bearden [85] para la línea tomada como referencia.

Las incertezas de los anchos de las transiciones involucradas fueron sumadas cuadráticamente junto con las incertezas de las capas más internas involucradas. En el primer caso, las incertezas utilizadas fueron extraídas de la tabla 4.2; y en el segundo caso la incerteza fue estimada a partir de los valores compilados por Campbell y Papp [91].

4.2.4. Resultados y discusión

Todos los picos observados en los espectros fueron identificados como líneas de diagrama, transiciones satélites o estructuras RAE. En las figuras 4.8a-b, todas las transiciones de diagrama son indicadas encima de los picos correspondientes y sus resultados detallados en la subsección 4.2.4.1. Las estructuras satélites y RAE son discutidos en la subsección 4.2.4.2 y graficadas de manera más visible en las figuras 4.10a-b.

²Las posiciones del cristal son parámetros de salida del equipamiento.

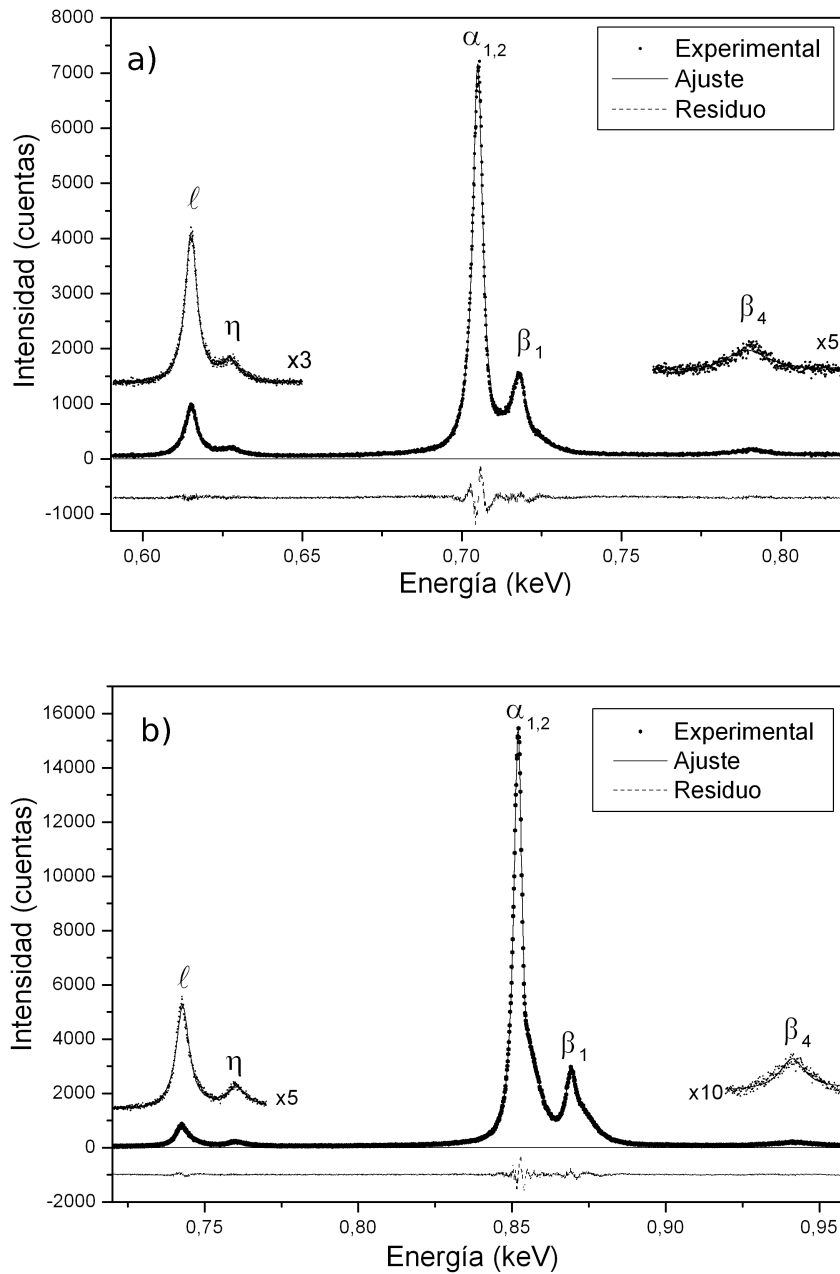


Figura 4.8: Espectros L de Fe (a) y Ni (b) obtenidos mediante irradiación con electrones de 5 keV. Los *insets* muestran vistas magnificadas de las regiones con picos débiles.

4.2.4.1. Líneas de diagrama

En la tabla 4.2 se encuentran resumidos todos los parámetros obtenidos para las líneas de diagrama analizadas, las cuales se corresponden con las transiciones $L\alpha_{1,2}$ ($L_3 \rightarrow M_{4,5}$), $L\beta_1$ ($L_2 \rightarrow M_4$), $L\beta_4$ ($L_1 \rightarrow M_2$), $L\ell$ ($L_3 \rightarrow M_1$) y $L\eta$ ($L_2 \rightarrow M_1$). En la tabla 4.2 y las figuras 4.9a-b están comparados los resultados de esta tesis con los datos reportados por otros autores: Scofield [89] y Perkins *et al.* [90] para las PRTs; Bearden [85], Cauchois y Sénémaud [86], Perkins *et al.* [90] y Deslattes [88] para las energías características; y por último Perkins *et al.* [90] y Campbell y Papp [91] para los anchos naturales de línea γ . En los ejes horizontales se encuentran las distintas transiciones, en el mismo orden que figuran en las tablas.

Como puede verse, existe en general un buen acuerdo entre los datos obtenidos aquí y los disponibles en la literatura. Sin embargo, en el caso de los datos publicados por Perkins *et al.* para PRT y energías características, el acuerdo con los otros autores y los resultados aquí es pobre.

Por otra parte, en esta sección se reportan los anchos de línea de las líneas $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$, que no fueron hallados en la literatura. Además, a partir de los anchos de estas transiciones ($L_3M_{4,5}$ y L_2M_4) fue posible obtener los anchos de las capas M_4 y M_5 , usando los valores correspondientes para las subcapas L más internas que son conocidas con más precisión [91]. Los anchos obtenidos para los niveles de Fe M_4 y M_5 fueron 4,7(2) y 3,15(9) eV, respectivamente. En el caso de Ni se obtuvo 4,2(2) y 3,4(1) eV, para los mismos niveles. En el caso de las energías características, puede verse de la figura 4.9 que hay un buen acuerdo entre los datos presentes con los valores experimentales obtenidos por otros autores [85, 86]. Sin embargo, las predicciones de Perkins *et al.* [90] y las evaluaciones teóricas de Deslattes *et al.* [88] generalmente sobreestiman los tres conjuntos de datos experimentales, excepto para los decaimientos $L_1M_{2,3}$ ($\beta_{3,4}$) para ambos elementos, que son fuertemente subestimados por Perkins *et al.*.

Trans.	Fe			Ni		
	PRT	ΔE (keV)	γ (eV)	PRT	ΔE (keV)	γ (eV)
L_3M_1 ($L\ell$)	0,156(2)	0,6152(8)	4,42(5)	0,134	0,7426(2)	5,2 (2)
$L_3M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	0,844(6)		3,56(3)	0,866(4)		3,96(5)
L_2M_1 ($L\eta$)	0,072(4)	0,6273(9)	6,3 (3)	0,104	0,7600(2)	7,9 (7)
L_2M_4 ($L\beta_1$)	0,928(9)	0,7178(8)	5,8(1)	0,896	0,8693(2)	5,14(9)
L_1M_2 ($L\beta_4$)		0,7891(9)	17,6(6)		0,9416(3)	10,2(5)

Tabla 4.2: Probabilidades relativas de transición (PRT), diferencias relativas al pico principal $L\alpha_{1,2}$ (ΔE) y anchos naturales de línea γ obtenidas para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican las incertezas estimadas en el último dígito.

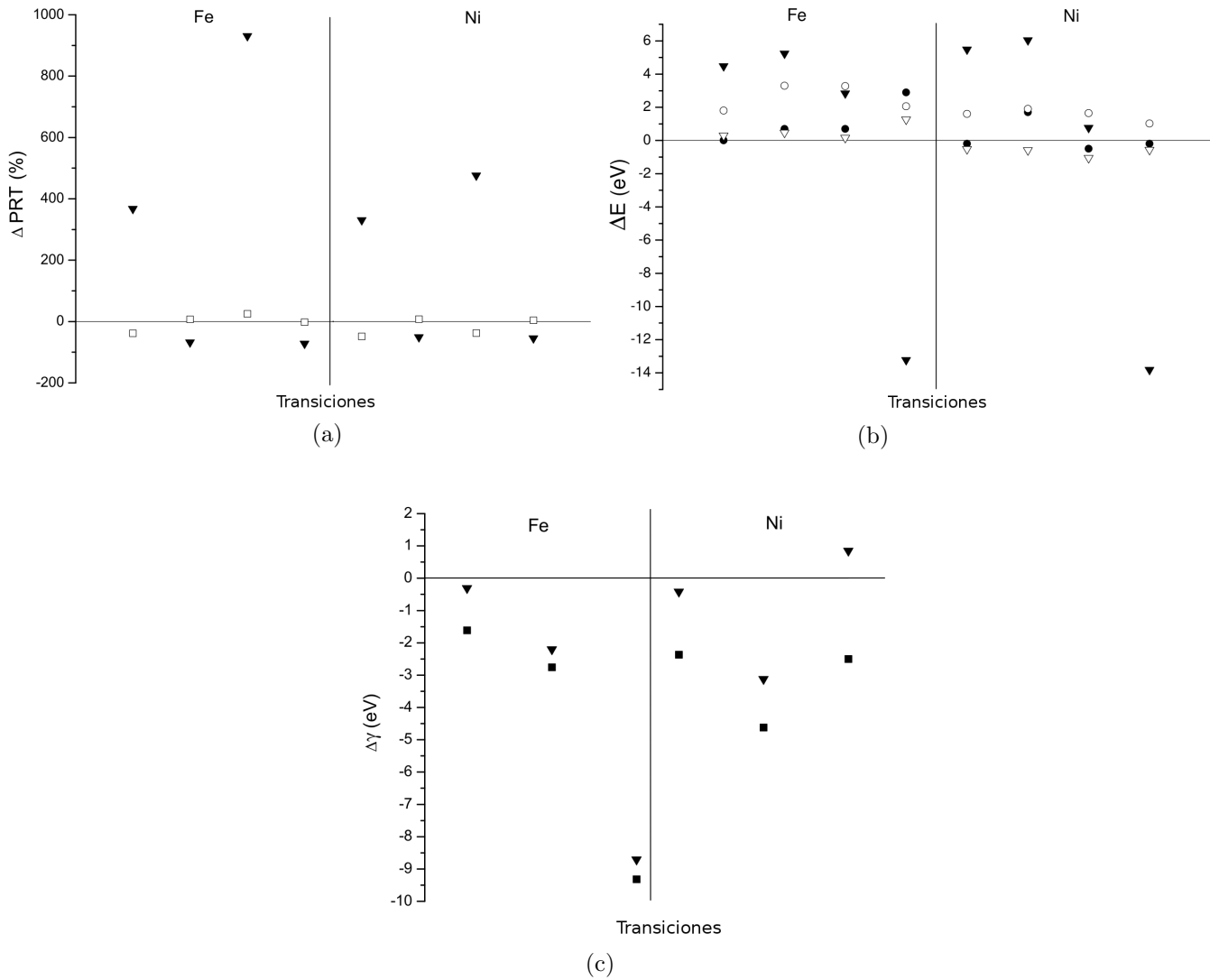


Figura 4.9: a) Diferencias porcentuales para los datos de PRT reportados por otros autores relativo a los valores obtenidos en este trabajo. Las transiciones mostradas en el eje x están en el mismo orden que en 4.2. Triángulos sólidos: Ref. [90], cuadrados abiertos: Ref. [89]. b) Diferencias en las energías características reportadas por otros autores respecto de los valores obtenidos en este trabajo. Las transiciones mostradas en el eje x están en el mismo orden que en 4.2. Círculos sólidos: Ref. [85], triángulos sólidos: Ref. [90], triángulos abiertos: Ref. [86], círculos abiertos: Ref. [88]. c) Diferencias $\Delta\gamma$ en los anchos naturales de línea reportados por otros autores respecto de los valores obtenidos en este trabajo. Triángulos sólidos: Ref. [90], cuadrados sólidos: Ref. [91].

4.2.4.2. Líneas satélites

En la tabla 4.3 se encuentran resumidas las áreas y los corrimientos en energías de las bandas satélites y estructuras RAE estudiadas. Los desplazamientos en energía se dan respecto a la línea de diagrama asociada y las áreas son relativas a la línea de diagrama correspondiente más las líneas satélites asociadas a ella. La nomenclatura de cada línea está asociada a la transición más importante y más cercana del elemento correspondiente. De esta manera, las líneas provenientes de ionizaciones múltiples $L\alpha_3$, $L\alpha_4$, $L\beta'$ y $L\beta''$ deben su nombre a las líneas de diagrama correspondientes $L\alpha_{1,2}$ y $L\beta_1$, según la notación sugerida por Cauchois y Sénémaud [86]. En las figuras 4.10a y b donde se magnifican las regiones alrededor de estos picos, pueden verse las líneas satélites encontradas. En estas figuras se muestran la curva de ajuste, las distintas contribuciones de las líneas satélites y las estructuras RAE. Ambos tipos de líneas fueron ajustados con perfiles gaussianos. Observando estos espectros magnificados, y gracias al detallado procesamiento del espectro que se llevó a cabo, puede notarse que estas estructuras son efectivamente necesarias para lograr un buen ajuste del espectro y que los perfiles utilizados resultaron satisfactorios para los objetivos de este trabajo.

En la tabla 4.3 también se encuentran los datos publicados por Cauchois y Sénémaud [86]. Puede verse que se logró asignar las líneas encontradas aquí a algunas de las listadas por las autoras. Las diferencias que se observan en las correspondientes energías pueden deberse a las diferentes resoluciones de los espectrómetros utilizados, y a que en el trabajo de Gwinner (citado por Cauchois y Sénémaud) las líneas de ionización doble son claramente visibles pues utiliza iones como fuente de irradiación. Sin embargo, cabe resaltar que no existen datos en bibliografía acerca de las estructuras RAE y de dos líneas satélites extra encontradas en el caso de Ni y que la detección de estas estructuras fue hecha en experimentos con impacto de electrones, y no con iones.

4.2.5. Conclusión

En esta sección se identificaron las líneas correspondientes al espectro L de los elementos Fe y Ni. Gracias al ajuste más detallado de estos espectros, en comparación con la sección anterior, se detectó la presencia de líneas satélites y estructuras RAE, que eran el objetivo de esta sección. Efectivamente, para llegar al mejor ajuste, fue necesario agregar estas líneas, luego, la presencia de líneas provenientes de ionizaciones múltiples fue corroborada con datos de bibliografía.

Los anchos naturales de las líneas características y sus probabilidades relativas de transición fueron medidos. En particular, los anchos de las líneas características $L\alpha_{1,2}$

Elemento	Estruct.	Línea de diagrama asociada	ΔE (eV)		Área relativa (%)
			Este trabajo	Ref.[86]	Este trabajo
Fe	Sat.	$L_3M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	8,5	6,43	1,3
	Sat.	L_2M_4 ($L\beta_1$)	7,2	6,46	12,0
	RAE	$L_3M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	-3,4		3,1
Ni	Sat.	$L_3M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	3,9	-	2,9
	Sat.	$L_3M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	5,7	-	6,7
	Sat.	$L_3M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	8,7	9,97	5,7
	Sat.	L_2M_4 ($L\beta_1$)	4,6	3,85	31
	RAE	$L_3M_{4,5}$ ($L\alpha_{1,2}$)	-1,7	-	3,2

Tabla 4.3: Energías relativas y áreas de líneas satélites y estructuras RAE. Debido a la alta correlación de los parámetros asociados a las líneas satélites, todavía no se ha podido realizar una estimación de las incertezas involucradas.

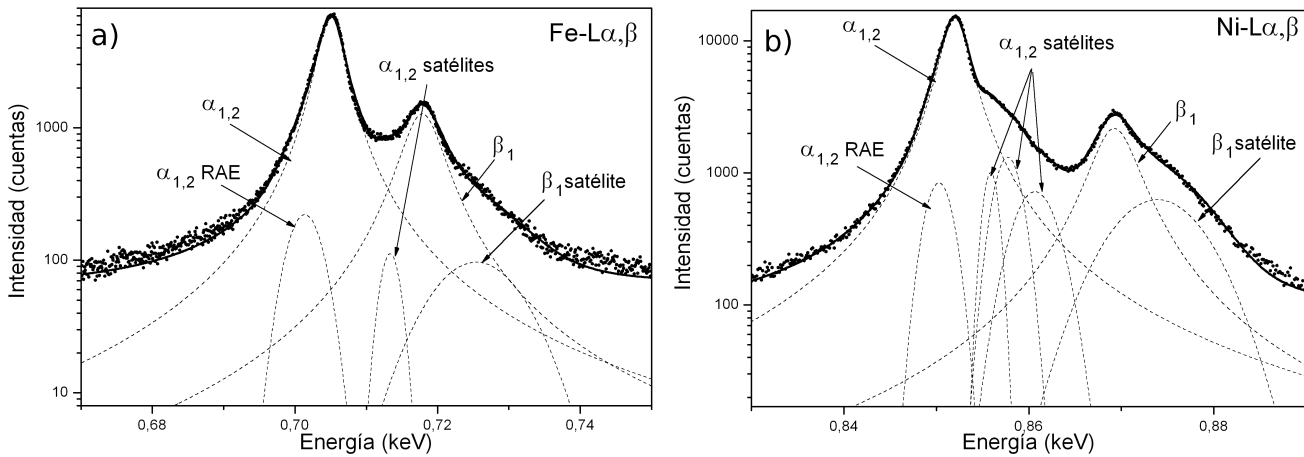


Figura 4.10: a) Espectro de rayos x L de Fe b) Espectro de rayos x L de Ni. Líneas satélites de ionización múltiple y estructuras RAE en la región $L\alpha$ y $L\beta$ ($E_0 = 5$ keV). Puntos: espectro experimental; línea sólida: ajuste espectral; línea discontinua: contribución de cada línea de diagrama, satélites y transición RAE.

y $L\beta_1$ no fueron halladas en literatura por lo que el trabajo presentado en esta sección contribuye a completar la base de datos de líneas L en esta región de números atómicos. En términos generales, existe un acuerdo entre los datos registrados aquí y los datos existentes en bibliografía, salvo para el caso de los datos publicados por Perkins, que difieren considerablemente de los restantes valores.

El estudio presentado en esta sección constituye un análisis más exhaustivo del espectro en busca de líneas satélites, lo que lo vuelve complementario de las investigaciones de la sección anterior, cuyo objeto de estudio también era el espectro L pero focalizado en la observación de cambios con el entorno químico de los elementos estudiados.

4.3. Efectos del entorno químico en el espectro de emisión K de S

En esta sección de la tesis fue estudiada la emisión de rayos x K en muestras de azufre puro, anhídrido (CaSO_4) y esfalerita (ZnS). Las ionizaciones fueron inducidas por impacto de electrones y los espectros fueron registrados con un detector dispersivo en longitud de onda. El procesamiento de los espectros fue hecho mediante una metodología basada en la optimización de parámetros. Las energías e intensidades de líneas de diagrama y satélites fueron determinadas para varias transiciones de las regiones $K\alpha$ y $K\beta$. Las líneas estudiadas aquí fueron: $K\alpha_{22}$, $K\alpha_2$, $K\alpha_1$, $K\alpha'$, $K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\alpha_5$, $K\alpha_6$, $K\beta_{1,3}$, $K\beta\text{-RAE}$, $K\beta^{\text{III}}$, $K\beta^{\text{IV}}$, $K\beta^x$, $K\beta'$ y $K\beta''$. Las principales diferencias entre los espectros correspondientes a los tres estados de oxidación del azufre fueron analizadas, considerando la influencia de los átomos ligandos. Los resultados fueron comparados con los datos publicados por otros autores y el origen de ciertas líneas fue discutido en base a lo existente en bibliografía.

4.3.1. Introducción

La estructura fina del espectro de emisión de rayos x contiene información valiosa acerca de la existencia y naturaleza de algunos procesos y también de la influencia de efectos moleculares, como fue mencionado en la sección 1.3. Además, algunos de los cambios en las líneas de diagrama y líneas satélites observados entre elementos puros y compuestos son típicamente atribuidas a enlaces químicos, como se vio en la primera sección de este capítulo. Por estas razones, hay un interés creciente en el estudio de las líneas satélites K que aparecen en el espectro de emisión de rayos x de elementos del tercer y cuarto período.

Varios procesos han sido atribuidos a la emisión de los diferentes tipos de líneas satélites K, como ionizaciones múltiples [29, 32, 54, 96–105], interacción de intercambio (*exchange interaction*) [106], excitación de plasmones [107–109], efecto Auger radiativo [69, 96, 110–118] y orbitales moleculares [119, 120]. En relación a este efecto, la estructura del espectro de rayos x característicos emitidos por un elemento es influenciada por el entorno químico de los correspondientes átomos. En el caso del azufre, esta influencia es más importante en la región $K\beta$ que en la región $K\alpha$, dado que las líneas $K\beta$ surgen de transiciones que involucran la capa 3p, que es más externa que la capa 2p relacionada con las líneas $K\alpha$. La teoría de orbitales moleculares ha sido aplicada satisfactoriamente para explicar la distorsión de los espectros de rayos x debidos a enlaces químicos en elementos del tercer período [24, 35, 121], para los compuestos formados por elementos del cuarto período el cambio en la estructura del espectro fue atribuido a interacciones de intercambio 3p3d (*exchange interaction*) [53, 122] y efectos de transferencia de carga (*charge transfer effects*)

[123].

Las intensidades relativas, anchos naturales de línea, y energías características de líneas de diagrama, prohibidas y satélites $K\beta$ emitidas por un elemento (del tercer período) dependen del estado de oxidación del átomo correspondiente. Incluso existen transiciones que sólo pueden darse en compuestos (no son observadas en elementos puros). En la región $K\alpha$, aunque la influencia de enlaces químicos no es tan importante, algunas variaciones en las intensidades relativas y algunos pequeños corrimientos de todo el grupo fueron observadas como consecuencia del entorno químico [36]. El conocimiento de estos parámetros y su dependencia con el estado de oxidación es clave para el mejor entendimiento de los efectos de correlación entre electrones intra-atómicos, dinámica de excitación, relajación, y otros efectos atómicos [4, 25, 29, 32, 34, 124–127] y moleculares [119, 120].

Para elementos del tercer período, conocer detalladamente el espectro de emisión K es de interés práctico debido a las aplicaciones en especiación química. En algunas situaciones, ésta provee información acerca del grado de reactividad del elemento con el ambiente. En el caso particular del azufre, la información acerca de algunas transiciones es escasa o no está disponible en la literatura, ya que un estudio completo de la emisión de rayos x K inducida por incidencia de electrones no ha sido hecho hasta el momento. Sin embargo, su estudio posee interés en aplicaciones ambientales [35, 128–130], pues por ejemplo, el azufre puede ser beneficioso para las plantas (en estado puro) o puede contribuir a la formación de lluvia ácida (en SO_3) dependiendo el compuesto que forme. Además, la especiación química del azufre tiene aplicaciones geológicas [36, 131].

La estructura del espectro de los elementos del tercer período involucra varias líneas que pueden ser agrupadas en dos regiones: $K\alpha$ y $K\beta$. En la primera región, las líneas de diagrama $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ pueden ser observadas junto con las líneas satélites $K\alpha_{22}$, $K\alpha'$, $K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$ (ver esquema en figura 4.11):

Líneas $K\alpha'$, $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$: Estas líneas satélites están asociadas a procesos de doble ionización y a la subsecuente modificación de los niveles atómicos debido al hueco espectador en la capa L; estas transiciones son usualmente denotadas como líneas $K\alpha L^1$. Vale recordar que los procesos responsables de la creación de huecos espectadores son los de *shake-off* (autoionización), *shake-up* (autoexcitación), *two-step-one* (TS1, dos pasos con una interacción) y *two-step-two* (TS2, dos pasos con dos interacciones) [34]³.

Líneas $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$: De manera similar al ítem anterior, estas líneas satélites son referidas como líneas $K\alpha L^2$, pues son originadas por decaimientos producidos en presencia

³Mecanismos explicados en 1.3.

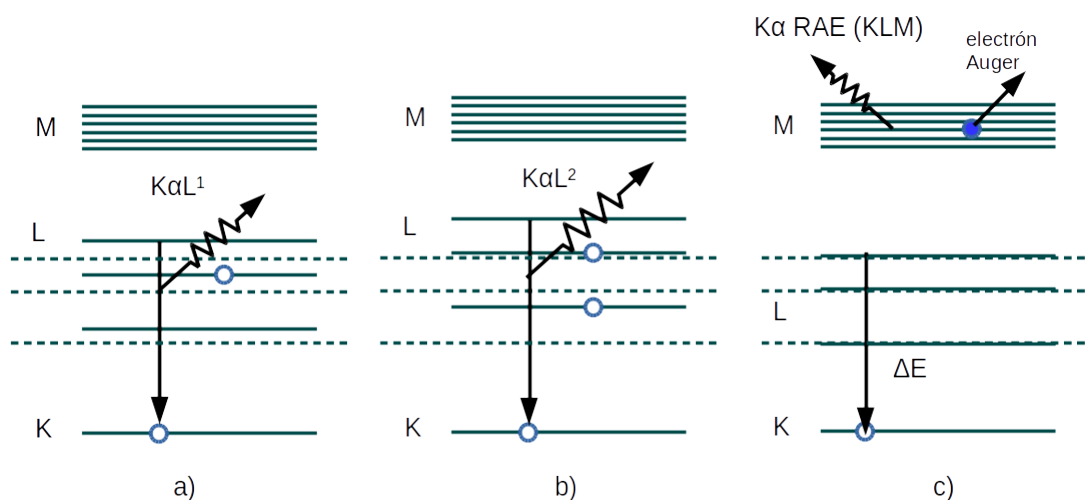


Figura 4.11: Esquema de niveles atómicos y transiciones que dan lugar a algunos tipos de líneas satélite en la región $K\alpha$: a) $K\alpha L^1$, b) $K\alpha L^2$, c) Proceso Auger radiativo KLM. La línea punteada denota los niveles atómicos sin perturbación debido a múltiples ionizaciones u orbitales moleculares. Los círculos vacíos simbolizan vacancias.

de dos huecos espectadores en la capa L, es decir, en un átomo ionizado triplemente.

Línea $K\alpha_{22}$: La línea satélite $K\alpha_{22}$ es producida por una emisión Auger radiativa KLM, en la cual el átomo es también doblemente ionizado [4]. En algunas ocasiones este mecanismo es denominado ionización doble indirecta.

Como fue mencionado previamente, la región $K\beta$ del espectro de azufre presenta una mayor sensibilidad según el estado de oxidación del átomo que las líneas $K\alpha$. A los lados del pico principal $K\beta_{1,3}$ pueden observarse varias líneas satélites: $K\beta'$, dos emisiones radiativas KMM, $K\beta''$, $K\beta^{\text{III}}$ y $K\beta^{\text{IV}}$:

Línea $K\beta_{1,3}$: En azufre puro, la transición principal $K\beta_{1,3}$ se corresponde con un doblete formado por dos líneas debido a orbitales moleculares que relacionan diferentes niveles de la molécula S^8 [39] (ver esquema en figura 4.12a). En óxidos, la línea $K\beta_{1,3}$ es asociada a la transición desde un orbital molecular compuesto por los orbitales atómicos S3p y O2p al orbital S1s, donde S denota el átomo de azufre y O el átomo de oxígeno (ver esquema en figura 4.13).

Línea $K\beta'$: Esta línea satélite puede ser explicada por la transición desde un orbital molecular compuesto por los orbitales atómicos S3p y O2s hacia el orbital S1s. Luego, la diferencia entre las transiciones $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$ surge del orbital atómico

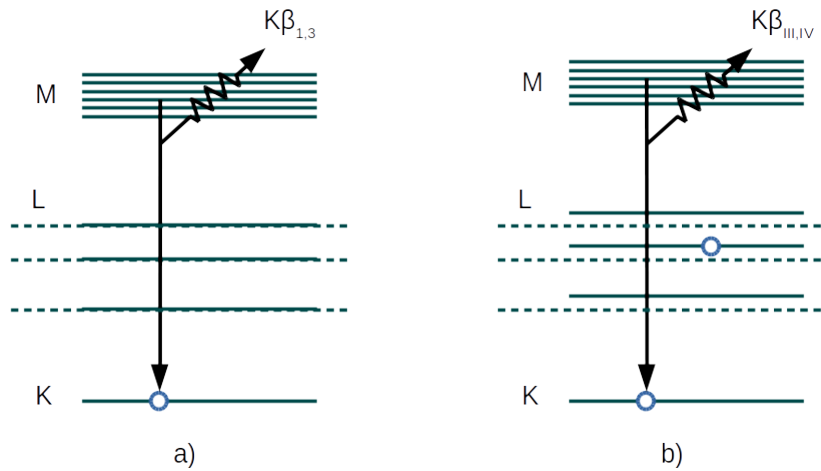


Figura 4.12: Esquema de niveles atómicos y transiciones que dan lugar a la línea de diagrama $K\beta_{1,3}$ (a) y a las líneas satélites $K\beta_{III}$ y $K\beta_{IV}$ (b).

del ligando involucrado (ver esquema en figura 4.13). Por esta razón, la diferencia de energía entre esas líneas es aproximadamente dada por la diferencia entre las energías de los orbitales 2s y 2p del ligando, que es 15 eV en el caso del oxígeno [35].

Línea $K\beta_x$: De acuerdo con diferentes autores [132, 133], esta línea está asociada a un decaimiento desde un orbital molecular formado por los orbitales S3s y O2s y es muy cercana a la línea $K\beta_{1,3}$. Esta estructura también ha sido atribuida a una emisión Auger radiativa KMM en otros elementos del tercer período [38]. El origen de esta línea todavía es poco claro.

Línea $K\beta''$: Esta línea satélite que aparece en el lado de altas energías del grupo $K\beta$, se corresponde con una transición desde un orbital molecular que involucra los orbitales atómicos O2p, S3p y S3s [35].

Líneas $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$: La interpretación de estas líneas es más directa. Su origen está relacionado con la modificación de los niveles atómicos en la presencia de un hueco espectador 2p (ver esquema en figura 4.12). Debido a la escasez de datos acerca de la intensidad de estas líneas y la mayor disponibilidad de datos para las líneas $K\alpha_{3,4}$, la búsqueda de una relación entre ellas es de gran interés en la actualidad. Sin embargo, asumir que las probabilidades de emisión $K\alpha$ y $K\beta$ no son afectadas por la presencia de un hueco espectador, es decir, que los cocientes $K\alpha_{3,4}/K\alpha$ y $K\beta^{III,IV}/K\beta$ son similares, es una primera aproximación.

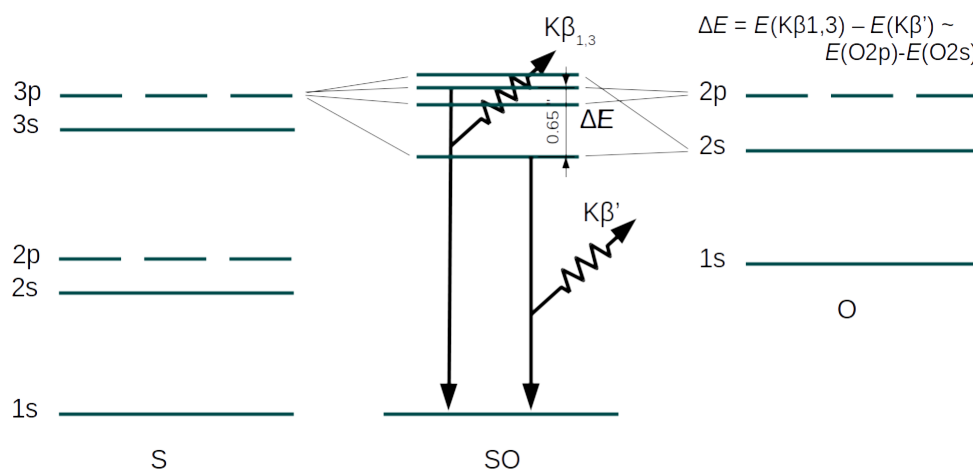


Figura 4.13: Esquema de niveles atómicos, orbitales moleculares y transiciones que dan lugar a las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$. ΔE denota la diferencia entre las energías de las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$, que es aproximadamente igual a la diferencia entre las energías de los orbitales O2p y O2s.

En esta sección se analiza la estructura de emisión de líneas K de azufre en muestras con azufre en diferentes estados de oxidación; particularmente, se determinaron probabilidades de transición relativas y energías características. Con este propósito, varios espectros de emisión de rayos x inducidos por incidencia de electrones fueron medidos en azufre puro, anhídrita (CaSO_4) y esfalerita (ZnS) por medio de un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS) adosado a un microscopio electrónico de barrido. El espectro obtenido fue ajustado con el código POEMA⁴. Los parámetros atómicos obtenidos fueron analizados y comparados con datos de la literatura (cuando eran disponibles), para diferentes compuestos. Además, el comportamiento de ciertos parámetros con el número atómico fue estudiado, complementando los resultados de publicaciones previas [4, 34].

4.3.2. Experimental y procedimiento de ajuste

Muestras de azufre puro y de anhídrita (CaSO_4) fueron preparadas para la medición de rayos x K emitidos por incidencia de electrones. Además, una muestra de esfalerita (ZnS) tomada de un conjunto de estándares de referencia SPI # 2753 fue utilizada. Las tres muestras fueron recubiertas con carbono debido a su baja conductividad eléctrica. Las mediciones fueron hechas con un espectrómetro INCA WAVE 700 WDS adosado al microscopio electrónico de barrido LEO 1450VP del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la Universidad Nacional de San Luis (UNSL), Argentina.

⁴Detallado en la sección 2.5.

Muestra	Intervalo medido (keV)	Espectros $K\alpha$		Espectros $K\beta$	
		Corriente de haz promedio (nA)	Tiempo de medición (min)	Corriente de haz promedio (nA)	Tiempo de medición (min)
Esfalerita	2,2936	83,6(2)	8	84,1(4)	13
	2,3366				
Azufre puro	2,2919	104,9(2)	16	105,4(5)	15
	2,3483				
Anhidrita	2,2936	83,3(1)	8	83,9(1)	13
	2,3366				

Tabla 4.4: Corriente de haz promedio y tiempo vivo de adquisición de los espectros. Los números entre paréntesis indican la incerteza estimativa en la última cifra significativa.

Ambos espectros $K\alpha$ y $K\beta$ fueron obtenidos con un cristal analizador PET (*pentaerythrite*) en geometría Johansson. La energía de la línea $K\alpha_1$ para azufre puro dada por Bearden (2,30784 keV) [85] fue utilizada como referencia para la calibración del espectrómetro. Las corrientes de haz utilizadas están resumidas en la tabla 4.4. El tamaño de la abertura colimadora (*slit*) de 0,50 mm y la corriente de haz fueron elegidos de tal manera de obtener el mejor compromiso entre una buena resolución en energías y una tasa de conteo alto, pero teniendo en cuenta el posible daño a la muestra. Específicamente, la resolución instrumental (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) y la tasa de conteo en el pico $K\alpha_{1,2}$ de azufre puro fue de 2 eV y 70000 s^{-1} , respectivamente. Las muestras fueron excitadas por un haz de electrones de 20 keV y los espectros fueron medidos en un ángulo de salida (*take-off*) de 29° desde la superficie de la muestra.

El procesamiento de los espectros fue hecho por medio del código POEMA. En cuanto a los perfiles utilizados para la descripción de las líneas, vale recalcar que la elección de ellos es muy importante pues las áreas y anchos de los picos dependen marcadamente de ellos y por lo tanto también las probabilidades de transición obtenidas para las correspondientes líneas. Para describir las líneas de emisión medidas fueron utilizados perfiles Voigt [47], con la excepción de la línea $K\beta_{1,3}$ para la cual dos funciones Voigt fueron necesarias⁵. Por otro lado, las dos bandas satélites encontradas en el espectro $K\beta$ de azufre puro, relacionadas con procesos RAE, fueron descritas por perfiles gaussianos de manera satisfactoria⁶. Estas estructuras están ubicadas en el lado de bajas energías de la línea principal $K\beta_{1,3}$. Las líneas $K\beta^{\text{III}}$ y $K\beta^{\text{IV}}$ no fueron observadas en anhidrita debido a que el conteo no fue

⁵Una función Voigt es una convolución de una función gaussiana, que describe apropiadamente el ensanchamiento instrumental, y una lorentziana, asociada con el ancho natural de las líneas características. Este perfil se vuelve muy útil en el análisis de espectros medidos con WDS, ya que las resoluciones instrumentales son comparables a los anchos naturales de las líneas características.

⁶Para los objetivos específicos de los estudios de esta sección no fue necesaria la utilización del perfil dado por Enkisch y comentado en la sección 2.5.1.

suficiente en esa zona del espectro.

Las energías de las líneas características, las probabilidades relativas de transición y los anchos naturales de línea fueron obtenidos como resultado del procedimiento de ajuste del espectro junto con algunos parámetros experimentales. Durante el procedimiento de optimización, ciertos vínculos fueron impuestos debido a su significado físico. Específicamente, se tuvo en cuenta que las intensidades de las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ no pueden tomar cualquier valor sino que están ligadas entre ellas. Luego, la intensidad relativa R_1 , correspondiente a la línea $K\alpha_1$ y líneas satélites asociadas con las transiciones $L_3 \rightarrow K$, fue forzada mediante un proceso iterativo [4] para coincidir con el cociente correspondiente R_1^{teor} predicho por Scofield para ionización simple [134]. Este procedimiento fue llevado a cabo teniendo en cuenta que la intensidad relativa R_1 tiene dos contribuciones: la intensidad relativa R_1^{exp} asociada con la línea principal $K\alpha_1$, y la fracción correspondiente de líneas satélites. Si se asume que la presencia de huecos espectadores no modifica la probabilidad de un decaimiento particular (desde L_2 o L_3) hacia la capa K, aquella fracción puede ser calculada como el producto $R_1^{teor} R_{sat}^{exp}$, donde el segundo factor es la intensidad relativa de todas las transiciones satélites en el grupo $K\alpha$. Por lo tanto

$$R_1 = R_1^{exp} + R_1^{teor} R_{sat}^{exp}. \quad (4.5)$$

El algoritmo del procedimiento iterativo se puede resumir en los siguientes pasos:

1. Realizar una optimización del espectro, registrar R_1^{exp} y R_{sat}^{exp} de los parámetros resultantes.
2. Con los valores de R_1^{exp} , R_{sat}^{exp} , obtenidos del paso 1., y el valor teórico R_1^{teor} [57], obtener mediante (4.5) el nuevo valor de R_1^{exp} , R_1 (que satisface el vínculo físico). El vínculo es obtenido multiplicando las PRT por el cociente entre la probabilidad relativa de transición $K\alpha_1$ teórica y la probabilidad relativa de transición $K\alpha_1$ modificada según (4.5). De esta manera, las nuevas probabilidades de transición satisfacen el vínculo predicho.
3. Realizar una optimización del espectro con las nuevas PRT obtenidas de 2. como parámetros iniciales de ajuste.
4. Si la diferencia entre R_1^{exp} obtenido en 1. y 3. no es despreciable, repetir el procedimiento desde el paso 1. Si no, finalizar con el R_1^{exp} del paso 1 de esta iteración.

Este algoritmo fue seguido también para el grupo $K\alpha_2$.

La eficiencia efectiva del detector WDS utilizada aquí fue obtenida según el primer

método explicado en la sección 2.4.3, desarrollado por Trincavelli *et al.* [135]⁷. Como fue mencionado en dicha sección, este método describe en primera aproximación la dependencia con la energía de la eficiencia del detector, pero no así el valor absoluto. Sin embargo, esta descripción fue suficiente para los objetivos de esta investigación, que se basaban en la descripción relativa de los distintos parámetros atómicos obtenidos.

4.3.3. Resultados y discusión

En la figura 4.14 se muestran algunos de los espectros medidos junto con sus correspondientes ajustes, a modo de ejemplo. La región del espectro $K\alpha$ no exhibe diferencias importantes en las distintas especies de azufre (excepto para la región $K\alpha L^1$, ver tabla 4.5). Por esta razón, esta región del espectro se muestra sólo para azufre puro (ver figura 4.14(a)). En cambio, el grupo $K\beta$ muestra diferencias significativas para algunos picos en las distintas especies, que pueden ser modificaciones en las energías, intensidades y/o anchos naturales (ver figuras 4.14(b)-(d)). Incluso, ciertas líneas pueden ser observadas sólo en algunas especies (por ejemplo, $K\beta'$ en anhidrita). La resolución en energía del espectrómetro utilizado permitió separar las líneas $K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\alpha_5$, $K\alpha_6$, $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$, y ajustarlas como líneas separadas (ver tablas 4.5 y 4.6). Sin embargo, en el análisis de los resultados, fueron agrupados en un triplete $K\alpha L^1$ y en un doblete $K\alpha L^2$ para poder compararlos con datos de la literatura. Con este fin, la energía del multiplete fue considerada como el promedio de las energías de sus componentes pesado por la probabilidad de transición relativa de cada una, y la intensidad fue tomada como la suma de las intensidades de las componentes.

Las incertezas de los resultados fueron estimadas por propagación de errores de las incertezas de las intensidades registradas por el espectrómetro para todos los canales, que fueron tomadas como variables estocásticas con desviación estándar dada por la raíz cuadrada de su valor medio.

Grupo $K\alpha$

Las energías características obtenidas del procesamiento de los espectros de la región S- $K\alpha$ son presentados en la tabla 4.5 junto con las correspondientes PRT para azufre puro, esfalerita y anhidrita.

⁷Se recuerda que este método consistía básicamente en la comparación entre la radiación de fondo medida con dos detectores distintos, WDS y EDS, siendo conocida la eficiencia de este último.

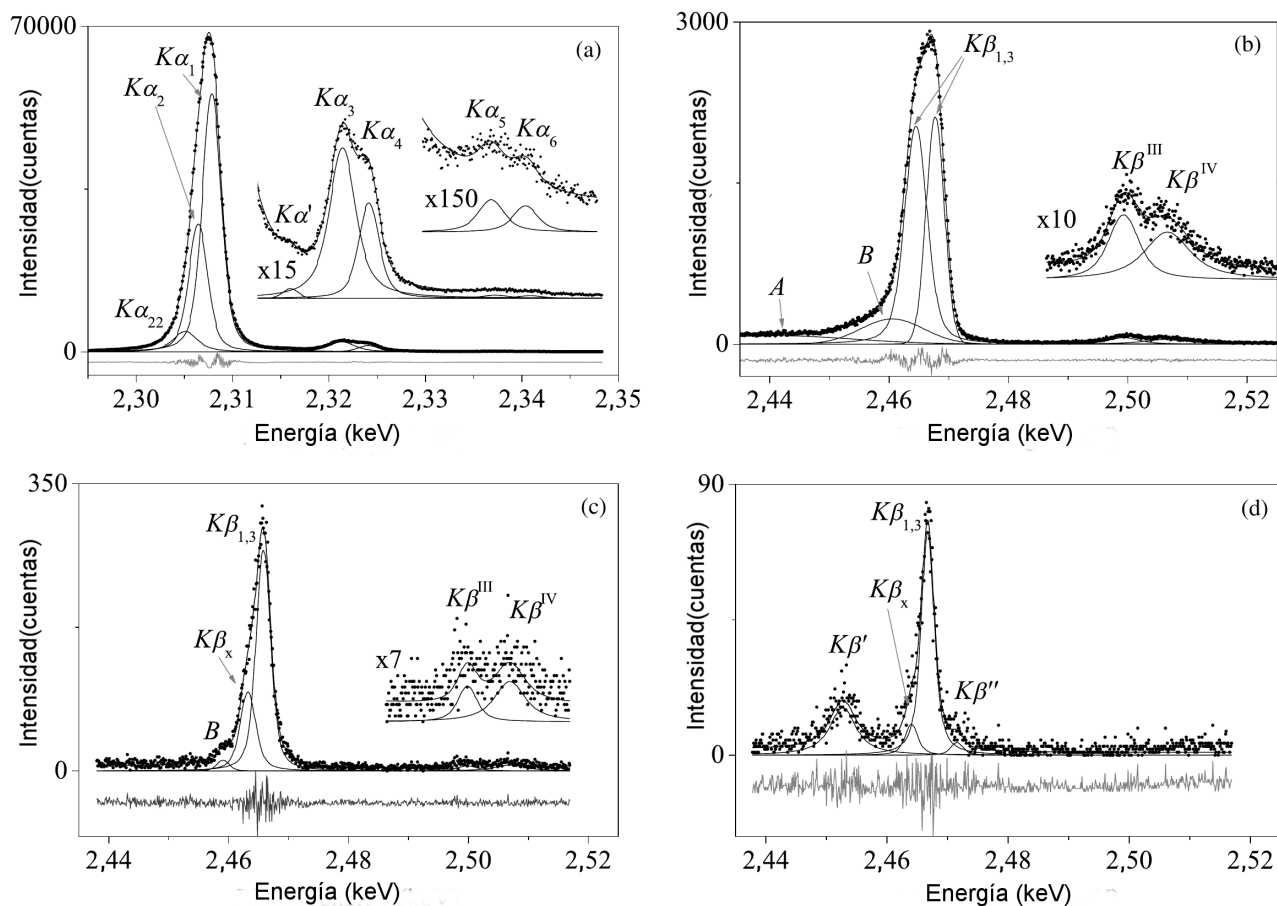


Figura 4.14: Espectros de rayos x de S en distintos estados de oxidación. a) S puro, región $K\alpha$ b) S puro, región $K\beta$ c) Esfalerita, región $K\beta$ d) Anhidrita, región $K\beta$. Puntos: espectro experimental; línea negra: ajuste espectral; línea gris: contribución de las líneas de diagrama, satélites y RAE.

Transición	Zn (S^{-2})		S puro (S^0)		CaSO ₄ (S^6)	
	Energía (keV)	PRT	Energía (keV)	PRT	Energía (keV)	PRT
$K\alpha_{22}$	2,3046(5)	0,063(4)	2,30519(5)	0,074(1)	2,3060(6)	0,085(4)
$K\alpha_2$	2,30606(2)	0,2909(5)	2,30646(2)	0,2885(6)	2,30739(4)	0,276(3)
$K\alpha_1$	2,30735(1)	0,5931(5)	2,30784(1)	0,585(3)	2,30864(1)	0,573(4)
$K\alpha'$	2,3155(6)	0,0015(7)	2,3159(4)	0,0010(3)	2,3173(9)	0,002(1)
$K\alpha_3$	2,3211(7)	0,029(2)	2,3213(1)	0,0346(8)	2,3223(3)	0,041(5)
$K\alpha_4$	2,32363(7)	0,023(1)	2,32407(4)	0,0157(5)	2,3251(1)	0,023(5)
$K\alpha_5$			2,3409(9)	0,0007(2)		
$K\alpha_6$			2,3409(8)	0,0005(1)		

Tabla 4.5: Energía y probabilidades relativas de transición (PRT) de las líneas S- $K\alpha$ para azufre puro y compuestos basados en azufre. Los números entre paréntesis indican la incerteza estimativa en la última cifra significativa.

4.3.3.1. Líneas de diagrama $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$

Las líneas de diagrama $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, correspondientes a los decaimientos $K \rightarrow L_3$ y $K \rightarrow L_2$, respectivamente, son las principales transiciones en el grupo $K\alpha$. Estos picos son adecuadamente descritos por funciones voigtianas, como puede verse de la figura 4.14(a). Se observaron corrimientos en energía de estos picos para distintos estados de oxidación. Como puede verse de la tabla 4.5, la línea $K\alpha_1$ se mueve 0,5 eV hacia el lado de bajas energías para esfalerita (S^{-2}), mientras que se mueve 0,8 eV para el lado de altas energías para anhídrita (S^6). Además, la misma tendencia fue observada para todas las transiciones estudiadas (ver tabla 4.5). Todas las líneas $K\alpha$ de azufre medidas en esfalerita tienen energías entre 0,2 y 0,6 eV más bajas que las correspondientes a azufre puro, mientras que en anhídrita están desplazadas 0,8 y 1 eV para el lado de altas energías respecto de las líneas de azufre puro, con la excepción del pico $K\alpha'$, cuyo incremento es 1,4 eV. El efecto completo puede describirse como un desplazamiento global hacia el lado de altas energías con el aumento del estado de oxidación del azufre. Publicaciones anteriores muestran la utilización de este hecho empírico para la especiación química del azufre en muestras geológicas. Por ejemplo, algunos autores [134, 136] hallaron una tendencia similar del desplazamiento en energía del pico $K\alpha_{1,2}$ con el estado de oxidación del azufre. El cuidadoso procesamiento de los espectros presentados en esta sección permitió obtener energías absolutas para las líneas $K\alpha_1$ (en compuestos). En la figura 4.15, el presente resultado es comparado con los escasos datos disponibles en literatura [26, 128, 137]. Puede verse que para todos los datos mostrados en la figura, las energías de las líneas características se incrementan. Este comportamiento puede interpretarse teniendo en cuenta que el radio atómico aumenta con el estado de oxidación, incrementando la diferencia entre las energías de las capas K y L, y por lo tanto, desplazando las líneas $K\alpha_1$ hacia el lado de alta energía del espectro.

4.3.3.2. Línea $K\alpha_{22}$

Como puede verse de la figura 4.14(a), una estructura surge en el lado de bajas energías de la línea $K\alpha_2$, etiquetada como $K\alpha_{22}$. Para elementos con $Z > 20$, varios autores han atribuido esta estructura a transiciones Auger radiativas [117, 118, 138]. Para azufre ($Z=16$), de acuerdo con cálculos de Scofield [134], la producción total de estados multivacancia, por efecto Auger, relativa a la producción de vacancias simples K debe ser de 9,5%. Este valor puede ser renormalizado con respecto a todo el grupo $K\alpha$ para permitir la comparación con los resultados de este trabajo. Luego, la producción de estados multivacancia representa el 8,7% de la producción total de vacancias (simples y múltiples). Este valor

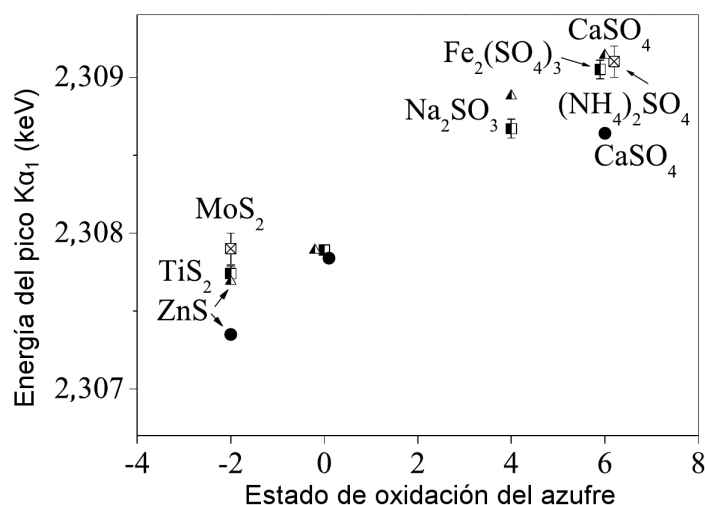


Figura 4.15: Energías del pico $K\alpha_1$ en función del estado de oxidación de S. El punto correspondiente a S^0 fue tomado de la literatura [85]. La forma del punto indica el tipo de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) y protones (cuadrados). Círculos completos: resultados de este trabajo; cuadrados llenos a la mitad: [128]; cuadrados cruzados: [26]; triángulos llenos a la mitad: [137]. Las incertezas en los resultados de este trabajo son aproximadamente del tamaño del punto.

está en acuerdo con nuestros resultados para la intensidad de la línea $K\alpha_{22}$ (que es el 7,4% del grupo $K\alpha$), teniendo en cuenta que las transiciones KMM no están involucradas en la estructura $K\alpha_{22}$, mientras que los cálculos llevados a cabo por Scofield involucran las contribuciones RAE KLL, KLM y también KMM. Esta comparación con los valores teóricos reafirma la hipótesis de que $K\alpha_{22}$ es originada por estados de vacancia múltiple.

4.3.3.3. Líneas satélites $K\alpha L^1$

Los cocientes de las intensidades $K\alpha_3/K\alpha_4$ de azufre para los tres estados de oxidación estudiados (S^{-2} , S^0 y S^6) están presentados en la figura 4.16, junto con los datos publicados por Kavčič *et al.* [128] para impacto de protones, por Mauron *et al.* [126] para impacto de fotones y por Parrat [139] para impacto de electrones. Es bien sabido que la probabilidad de doble ionización inducida por impacto de protones es más alta que mediante impacto de electrones, que a su vez es más alta que para incidencia de fotones; particularmente, los procesos TS2 no son posibles para fotones. Este hecho explica la dependencia de la intensidad de las líneas satélites $K\alpha L^1$ con la fuente de excitación. En particular, para la probabilidad de transición de todo el grupo $K\alpha L^1$ relativo al espectro $K\alpha$, valores entre 0,013 [140] y 0,044 [141] han sido reportados para fotones, entre 0,050 (presente trabajo) y 0,068 [139] para electrones, y el valor de 0,081 [128] para protones. Sin embargo, el comportamiento del cociente $K\alpha_3/K\alpha_4$ con el estado de oxidación para las diferentes fuentes

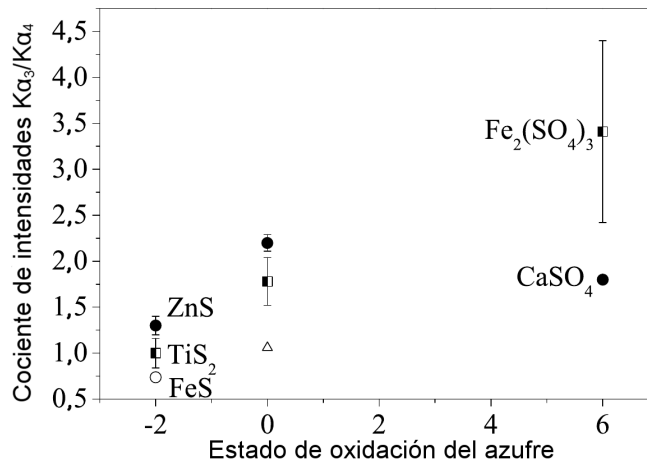


Figura 4.16: Cociente de intensidades $K\alpha_3/K\alpha_4$ en función del estado de oxidación de S. La forma del punto indica el tipo de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) y protones (cuadrados). Círculos completos: resultados de este trabajo; círculos vacíos: [139]; triángulos vacíos: [126]; cuadrados llenos a la mitad: [128].

de excitación no pueden ser inferidas de las probabilidades de doble ionización. De hecho, se puede ver en la figura 4.16 que el cociente $K\alpha_3/K\alpha_4$ se comporta de manera diferente para protones y para electrones, como función del estado de oxidación. Particularmente, para S^{-2} este cociente es significativamente diferente del que se obtiene para S^0 . Este hecho puede ser importante para la especiación química (porque otros parámetros asociados al grupo $K\alpha$ presentan sólo pequeñas diferencias entre estos dos estados), incluso cuando la región $K\beta$ es claramente más sensible al estado de oxidación.

Finalmente, el pico $K\alpha'$ también fue detectado (ver figura 4.14(a)) aunque su probabilidad de transición es un orden de magnitud más bajo que la correspondiente a otras líneas satélites $K\alpha L^1$. Su energía e intensidad fueron determinados y se encuentran en la tabla 4.5.

4.3.3.4. Líneas satélites $K\alpha L^2$

Gracias al detallado procesamiento de los espectros, las débiles líneas $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$ también fueron analizadas para azufre puro, a pesar de la baja tasa de conteo alcanzado en esa región (ver figura 4.14(a)). Sus energías y probabilidades de transición fueron obtenidas y los resultados se encuentran en la tabla 4.5. Estos resultados no pudieron ser comparados con datos previos pues no fueron hallados en la literatura.

Transición	Zn (S ⁻²)		S puro (S ⁰)		CaSO ₄ (S ⁶)	
	Energía (keV)	PRT	Energía (keV)	PRT	Energía (keV)	PRT
RAE KM ₁ M ₁ 2 ⁸			2,4407(8)	0,09(1)		
RAE KM _{2,3} M _{2,3} 2 ⁹	2,459(2)	0,023(6)	2,4605(4)	0,11(1)		
Kβ _{1,3} - 1	2,46579(2)	0,60(1)	2,46449(6)	0,41(3)	2,46672(9)	0,6(1)
Kβ _{1,3} - 2			2,46773(2)	0,30(2)		
Kβ ^{III}	2,4998(2)	0,05(1)	2,4993(2)	0,042(5)		
Kβ ^{IV}	2,5069(6)	0,09(1)	2,5066(3)	0,049(5)		
Kβ'					2,4527(2)	0,28(1)
Kβ _x	2,463(2)	0,24(1)			2,464(3)	0,1(1)
Kβ''					2,4716(6)	0,07(4)

Tabla 4.6: Energía y probabilidades relativas de transición (PRT) de las líneas S-Kβ para azufre puro y compuestos basados en azufre. Los números entre paréntesis indican la incerteza estimativa en la última cifra significativa. En el caso de S puro, el pico principal Kβ_{1,3} está compuesto de dos picos: β_{1,3} - 1 y β_{1,3} - 2.

Grupo Kβ

Las energías características de las líneas S-Kβ y las correspondientes PRT, obtenidas para azufre puro, esfalerita y anhidrita, son presentadas en la tabla 4.6.

4.3.3.5. Línea de diagrama Kβ_{1,3}

Aunque el espectro Kβ de azufre suele ser más sensible al estado de oxidación que el espectro Kα, presentando cambios más visibles en los diferentes compuestos, se observaron desplazamientos más grandes para Kα₁ que para Kβ_{1,3} (ver figura 4.15 y 4.17). El máximo desplazamiento de energía obtenido (entre S⁻² y S⁶) para Kα₁ es de 1,30 eV mientras que para Kβ_{1,3} es 0,93 eV.

De acuerdo con Kavčič *et al.* [39], la transición Kβ_{1,3} de azufre puro está compuesta por dos líneas angostas, cada una de ellas originada en un orbital molecular de la molécula de S₈. Las mediciones hechas aquí revelaron esta estructura consistente de dos líneas (Kβ_{1,3} - 1 y Kβ_{1,3} - 2), de similares intensidades y separados por 3,2 eV (o 2,5 eV según Kavčič *et al.* [39]) como puede verse de la figura 4.14(b) y en la tabla 4.6. La energía de la línea S⁰-Kβ_{1,3} graficada en la figura 4.17 es el promedio pesado por la RTP de ambos picos.

Por otro lado, en los espectros de esfalerita y anhidrita, el pico principal Kβ_{1,3} fue descrito correctamente con una sola línea. En el caso de anhidrita, este pico se ha atribuido a la transición desde un orbital molecular principalmente compuesto por los orbitales atómicos S3p y O2p [35].

⁸Estructura A en la figura 4.14b.

⁹Estructura B en la figura 4.14b.

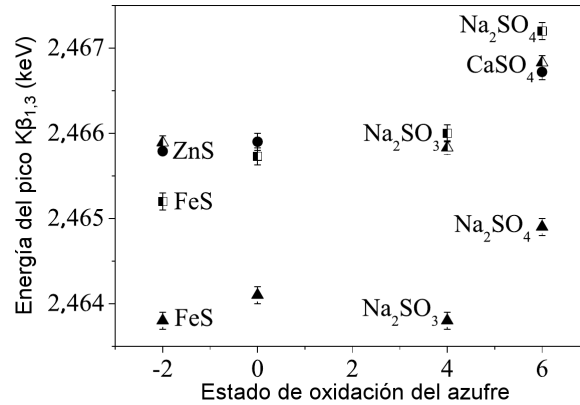


Figura 4.17: Energías del pico $K\beta_{1,3}$ en función del estado de oxidación de S. La forma del punto indica el tipo de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) y protones (cuadrados). Círculos completos: resultados de este trabajo; triángulos sólidos: [35]; triángulos llenos a la mitad: [142]; cuadrados llenos a la mitad: [39].

4.3.3.6. Procesos RAE $K\beta$ y línea satélite $K\beta_x$

Varios efectos pueden contribuir a la estructura que surge en la zona de bajas energías del pico $K\beta_{1,3}$. La importancia de cada uno de estos efectos depende del número atómico y del estado de oxidación. Las características de los espectros en esta región fueron analizados para azufre puro, esfalerita y anhidrita. Pueden apreciarse notables diferencias entre los espectros correspondiente a los diferentes estados de oxidación (ver figuras 4.14(b)-(d)).

Para azufre puro, dos bandas anchas fueron detectadas. Sus orígenes son asociados a procesos RAE, en los que un electrón Auger y un fotón comparten la energía de la transición. La asignación de la transición KMM específica para cada una de estas bandas no es directa. De acuerdo con Chung y Jenkins [143], la mayor energía posible para el fotón saliente puede ser expresada como

$$E_e = E(K, Z) - 0,5 \times [E(M_i, Z) + E(M_j, Z)] - 0,5 \times [E(M_i, Z + 1) + E(M_j, Z + 1)], \quad (4.6)$$

donde $E(K, Z)$ y $E(M_q, Z)$ son las energías de ligadura de las capas K y M_q para el elemento Z , respectivamente. Para $M_i=M_{2,3}$ y $M_j=M_{2,3}$, (4.6) puede escribirse como

$$E_e = E(K\beta_{1,3}, S) - E(M_{2,3}, Cl) \quad (4.7)$$

donde $E(K\beta_{1,3}, S)$ es la energía característica de la transición $K\beta_{1,3}$ para azufre y $E(M_{2,3}, Cl)$ es la energía de ligadura de la capa $M_{2,3}$ para el átomo de cloro. E_e se corresponde con la energía de la línea RAE cuando el electrón Auger es eyectado de la capa $M_{2,3}$ con

cero energía cinética. De (4.7), se puede deducir que la diferencia de energía entre el pico RAE y la línea principal $K\beta_{1,3}$ no puede superar el borde $E(M_{2,3}, Cl)$; más aun, la energía del máximo del pico RAE E_m debe estar cerca de este valor, debido a que la mayor energía E_e coincide aproximadamente con la transición RAE más probable. Luego, la capa específica desde donde el electrón Auger es eyectado puede ser determinada tomando en cuenta este caso particular y la comparación con la energía del máximo de la banda obtenida del análisis del espectro. En el caso de la estructura denotada por B en la figura 4.14(b), la diferencia entre E_m y $E(K\beta_{1,3})$ es $\Delta E_B = (-5,4 \pm 0,4)$ eV, mientras que el borde de absorción $M_{2,3}$ para cloro es 6,8 eV [144]. Debe mencionarse que la capa $M_{4,5}$ no está ocupada en el estado fundamental del azufre; además, si en (4.6), la transición $KM_1M_{2,3}$ es considerada, el valor de energía límite es 16,05 eV [144], que está muy lejos de ΔE_B . Por lo tanto, puede asumirse que la estructura B está asociada con el proceso radiativo Auger $KM_{2,3}M_{2,3}$. Una segunda banda RAE puede ser atribuida a la estructura A que aparece a $(25,2 \pm 0,8)$ eV por debajo de $K\beta_{1,3}$. Esta banda puede asociarse a una transición RAE KM_1M_1 . De hecho, utilizando (4.7) y el hecho que $E(K\beta_{1,3}, S) = E(K, S) - E(M_{2,3}, S)$, puede verse fácilmente que la diferencia entre E_m y $E(K\beta_{1,3})$ debe estar cerca de $E(M_{2,3}) - E(M_1, S) - E(M_1, Cl) = -25,3$ eV.

Con respecto al espectro de esfalerita, pueden observarse diferencias significativas con respecto al de azufre puro (ver figura 4.14(c)). La estructura A no aparece, mientras que B es más angosta, menos intensa y ligeramente desplazada a la región de bajas energías. La intensidad relativa de la estructura B es alrededor de 25 % del valor correspondiente en azufre puro. Por otro lado, la diferencia en energía entre la estructura B y el pico $K\beta_{1,3}$ es 7 eV (ver tabla 4.6) lo que significa que esta estructura también puede ser asignada a transiciones RAE $KM_{2,3}M_{2,3}$.

En el caso del espectro de anhidrita, un pequeño pico aparece en la zona de bajas energías del pico $K\beta_{1,3}$ (ver figura 4.14d). Este pico está demasiado cerca de la línea principal como para ser asociado con una banda RAE. De acuerdo con Torres Deluigi y Riveros [35], esta estructura, denotada por $K\beta_x$, puede ser propiamente descrita para varios sulfatos por una transición desde un orbital molecular principalmente compuesto por los orbitales atómicos S3s y O2s. Dado que el desplazamiento de energías para el pico (alrededor de 3 eV, ver tabla 4.6) concuerda con el valor obtenido en [35], es razonable asignar este pico a la transición $K\beta_x$. Por otro lado, el espectro de esfalerita exhibe un pico en la misma energía (también referido como $K\beta_x$, ver figura 4.14c y tabla 4.6). Como no existe un átomo de oxígeno en este compuesto, este pico puede atribuirse a la transición desde un orbital molecular compuesto por orbitales de átomos de azufre y zinc. Este orbital molecular podría estar compuesto por los orbitales atómicos Zn3d y S3p, pues

sus energías son muy similares (alrededor de 8 eV), lo que favorece la formación de la ligadura.

4.3.3.7. Línea satélite $K\beta'$

En el espectro de anhídrita, una estructura singular puede ser vista en el lado de bajas energías del pico principal (ver figura 4.14(d)). Es sabido que este pico, usualmente referido como $K\beta'$, se corresponde con la transición desde un orbital molecular compuesto por los orbitales atómicos S3p y O2s [35]. Por otro lado, como fue mencionado en la subsección 4.3.3.5, la línea $K\beta_{1,3}$ está relacionada con la transición desde un orbital molecular formado por los orbitales S3p y O2p. Luego, la diferencia entre ambas transiciones se debe principalmente al orbital del átomo ligando de oxígeno; por lo tanto, la diferencia de energía entre las líneas $K\beta_{1,3}$ y $K\beta'$ (ΔE) puede ser relacionada con la diferencia entre los bordes de absorción O2p y O2s:

$$\Delta E = E(K\beta_{1,3}) - E(K\beta') \sim E(O2p) - E(O2s). \quad (4.8)$$

Esta aproximación funciona bien si los orbitales del átomo ligando de oxígeno contribuyen de forma similar a ambos orbitales moleculares. La diferencia de energía ΔE obtenida en este trabajo fue de $(14,0 \pm 0,2)$ eV (ver tabla 4.6) que está en buen acuerdo con los datos de literatura para otros sulfatos, $(14,2 \pm 0,4)$ eV [35].

4.3.3.8. Líneas satélites $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$

Las líneas satélites $K\beta^{III}$ y $K\beta^{IV}$ son claramente observadas en azufre puro (S^0) y esfalerita (S^{-2}) (ver figuras 4.14b-c). Las diferencias de energía entre el doblete $K\beta^{III,IV}$ y el pico $K\beta_{1,3}$ son muy cercanas entre estas dos muestras: $(2,5032 \pm 0,0003)$ keV (S^0) y $(2,5044 \pm 0,0005)$ keV (S^{-2}). Este resultado era esperable pues estas líneas satélites son causadas por la presencia de un hueco espectador S2p, que no es significativamente influenciado por el entorno químico.

Debido a la escasez de datos disponibles para el cociente de intensidades $K\beta^{III,IV}/K\beta$, los resultados obtenidos por otros autores [34] fueron comparados con los cocientes $K\alpha_{3,4}/K\alpha$ determinados en [4]. Realizando la gruesa aproximación que las probabilidades de emisión $K\alpha$ y $K\beta$ no son afectadas por la presencia de un hueco espectador 2p, la comparación tiene sentido para un análisis cualitativo. En ambos casos, se observó un decrecimiento del cociente de intensidades con el número atómico. Sin embargo, se halló que los valores de $K\beta^{III,IV}/K\beta$ estaban sistemáticamente arriba de los cocientes $K\alpha_{3,4}/K\alpha$. Es-

te comportamiento fue observado también aquí para azufre puro: $K_{\alpha_{3,4}}/K_{\alpha}=0,0502$ y $K_{\beta^{III,IV}}/K_{\beta}=0,091$ (ver tablas 4.5 y 4.6). Por lo tanto, Los comportamientos generales de los cocientes $K_{\beta^{III,IV}}/K_{\beta}$ y $K_{\alpha_{3,4}}/K_{\alpha}$ como funciones del número atómico son similares, pero la aproximación mencionada no es adecuada para una comparación cuantitativa. De hecho, un hueco espectador 2p modifica la probabilidad de transición desde la capa L en mayor medida que para la capa M. Particularmente, inhibe los decaimientos desde la capa L, resultando en un cociente $K_{\alpha_{3,4}}/K_{\alpha}$ más chico que el correspondiente cociente $K_{\beta^{III,IV}}/K_{\beta}$.

4.3.3.9. Línea satélite $K_{\beta''}$

La línea $K_{\beta''}$ fue detectada solamente para anhídrita (ver figura 4.14(d)). Su energía e intensidad relativa fueron determinadas a partir del procesamiento del espectro. Los resultados se muestran en la tabla 4.6. En base a cálculos teóricos hechos para sulfitos [133], Torres Deluigi y Riveros [35] sugieren que esta transición puede ser atribuida al decaimiento desde un orbital molecular principalmente compuesto por los orbitales atómicos O2p, S3p y S3s. Por otro lado, el espectro teórico calculado por Uda *et al.* [132] no predice esta transición en sulfatos pues la presencia de ciertos cationes (por ejemplo, Na^+ y K^+) ligados a aniones $(\text{SO}_4)^{2-}$ distorsiona la red cristalina. Este hecho muestra que es necesario considerar, en las predicciones teóricas, la simetría C_{3v} de los sulfitos, que es más baja que la simetría T_d de los sulfatos.

El desplazamiento en energía con respecto a la línea principal $K_{\beta_{1,3}}$ obtenida aquí para sulfato de calcio de $\Delta E = (4,9 \pm 0,6)$ eV (ver tabla 4.6) concuerda razonablemente con los valores encontrados por Torres Deluigi y Riveros para otros sulfatos (cuyas energías varían desde 4,9 eV hasta 6,8 eV, con promedio de $\sim(6,0 \pm 0,3)$ eV [35]).

El pico $K_{\beta''}$ también fue observado por otros autores en varios elementos y con diferentes interpretaciones. En el caso de cobre, por ejemplo, su origen es atribuido a la modificación de los niveles atómicos que surge de la presencia de un hueco espectador 3d [54, 103, 105, 145]. En titanio y cromo, algunos autores explican la transición por medio de excitación de plasmones [109]. Sin embargo, estas explicaciones no se aplican para el azufre ya que no posee electrones 3d en el estado fundamental y por su carácter de aislante eléctrico.

4.3.4. Comparación con otros elementos

Aunque este trabajo está focalizado en el estudio del espectro de rayos x del azufre, es de interés aprovechar las mediciones presentes para observar la tendencia con el número

atómico. Con este fin, las energías e intensidades de las líneas satélites de azufre puro en las regiones $K\alpha$ y $K\beta$ fueron graficadas en las figuras 4.18 y 4.19, respectivamente, junto con resultados anteriormente publicados y compilados en [4, 34], como funciones del número atómico. Como puede verse, las energías e intensidades obtenidas aquí (para $Z=16$) siguen la tendencia marcada por los datos de la literatura.

Se puede ver que no existen datos para la región entre Si y Ar para elementos puros, excepto para $K\alpha_{3,4}$. En este sentido, los resultados obtenidos aquí para S pueden ser útiles para la interpolación de datos en elementos difíciles de medir en estado puro tales como Cl y Ar.

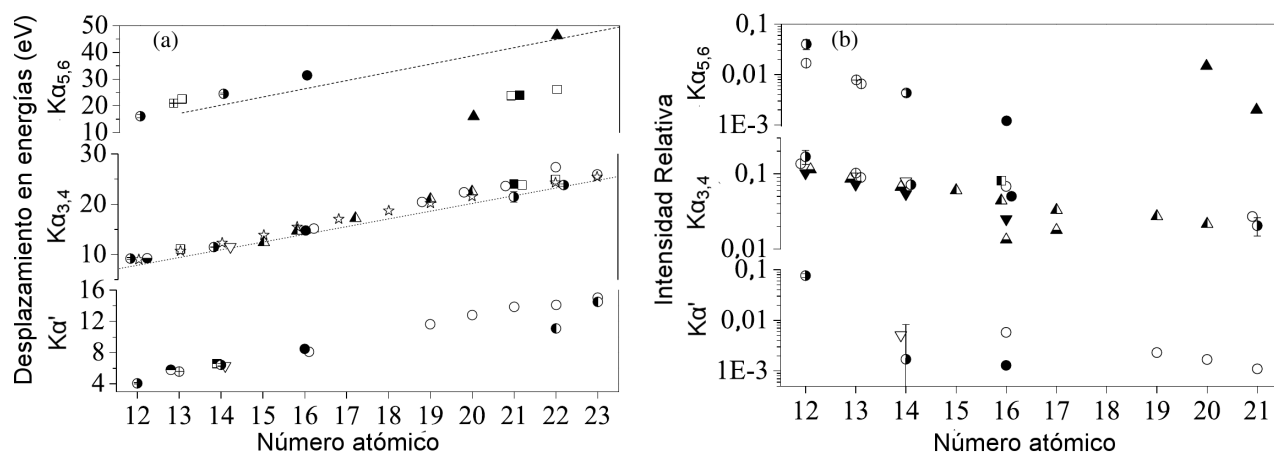


Figura 4.18: Energías (a) e intensidades (b) de los picos $K\alpha'$, $K\alpha_{3,4}$ y $K\alpha_{5,6}$ relativos al pico $K\alpha_{1,2}$ en función del número atómico. Los datos denotados con círculos vacíos provienen de mediciones con compuestos de azufre. La forma del punto indica el tipo de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) y protones e iones pesados (cuadrados). $E(K\alpha_{5,6})$: círculos sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [4]; triángulos llenos: [110]; cuadrados cruzados: [143]; cuadrados vacíos: [144]; cuadrados sólidos: [97]; y línea discontinua: [145]. $E(K\alpha_{3,4})$: círculos sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [4]; círculos llenos por la mitad de abajo: [32]; círculos vacíos [138]; estrellas vacías: datos teóricos extraídos de [146]; triángulos vacíos [147]; triángulos llenos por la mitad izquierda: [140]; cuadrados vacíos [144]; y cuadrados sólidos: [97]. $E(K\alpha')$: círculos sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [4]; círculos llenos por la mitad de arriba: [2]; círculos llenos por la mitad izquierda: [148] ($Z = 22$ y 23); círculos cruzados: [100]; círculos vacíos [138]; triángulos abiertos: [147]; y cuadrados llenos por la mitad de arriba: [149]. $I(K\alpha - 5, 6)$: círculos sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [4]; círculos tachados por la vertical: [145]; círculos cruzados [100]; y triángulos sólidos: [110]. $I(K\alpha_{3,4})$: círculos sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenados por la mitad derecha: [4]; círculos tachados por la vertical: [32]; círculos cruzados: [100]; círculos vacíos [138]; triángulos sólidos: [126]; triángulos llenos por la mitad de abajo: [139]; triángulos vacíos: [147]; y triángulos llenos por la mitad izquierda: [140]. $I(K\alpha')$: círculos sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [4]; triángulos vacíos: [147]; y círculos vacíos [138].

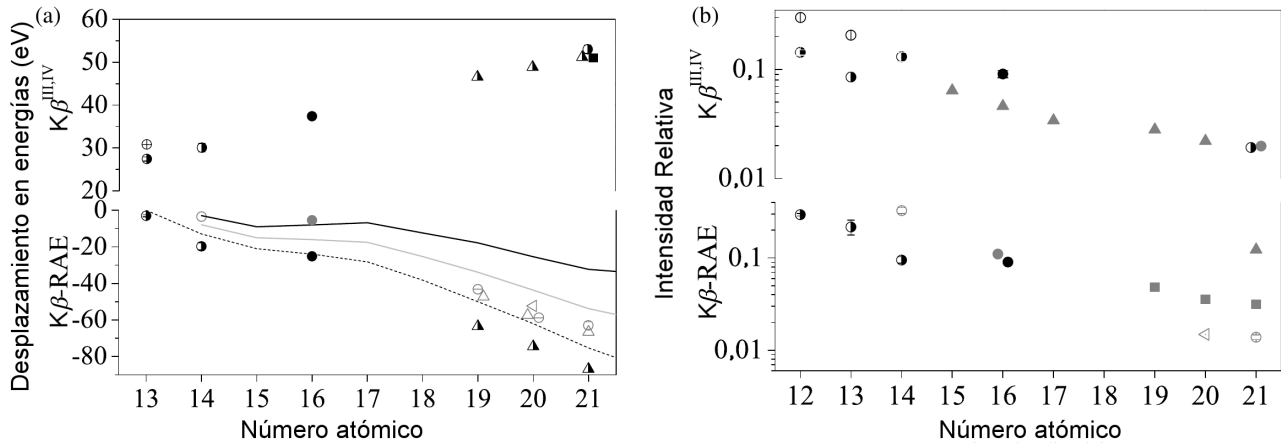


Figura 4.19: Energías (a) e intensidades (b) de los picos $K\beta$ -RAE y $K\beta^{\text{III,IV}}$ relativos al pico $K\beta_{1,3}$ en función del número atómico. La forma del punto indica el tipo de excitación: electrones (círculos), fotones (triángulos) y protones e iones pesados (cuadrados), mientras que su color denota la transición específica RAE KM_1M_1 (símbolos negros), $KM_1M_{2,3}$ (símbolos vacíos grises) y $KM_{2,3}M_{2,3}$ (símbolos sólidos grises). $E(K\beta^{\text{III,IV}})$: círculos sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [34]; círculos cruzados: [45]; triángulos llenos por la mitad derecha: [96]; y cuadrados negros sólidos: [97]. $E(K\beta\text{-RAE})$: círculos sólidos negros y grises: resultados del presente trabajo; círculos negros llenos por la mitad derecha: [34]; triángulos negros llenos por la mitad derecha: [96]; círculos vacíos grises: [34]; círculos grises tachados por la horizontal: [112]; triángulos vacíos grises: [96]; y triángulos vacíos grises: [110]. Las líneas están relacionadas a la energía del borde M (ver texto): $E(M_{2,3}) - 2E(M_1)$ (línea discontinua); $-E(M_1)$ (línea continua gris); y $-E(M_{2,3})$ (línea continua negra). $I(K\beta^{\text{III,IV}})$: los símbolos grises se corresponden a los datos experimentales de la intensidad $K\alpha_{3,4}$ relativa al grupo $K\alpha$. Círculos negros sólidos: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [34]; círculos sólidos grises: [138]; círculos tachados por la vertical: [32]; y triángulos sólidos grises: [140]. $I(K\beta\text{-RAE})$: círculos sólidos negros y grises: resultados del presente trabajo; círculos llenos por la mitad derecha: [34]; círculos vacíos grises: [34]; triángulos vacíos grises: [110]; triángulos sólidos grises: [111]; y cuadrados sólidos grises: [69].

4.3.5. Conclusión

La emisión de rayos x en transiciones atómicas a la capa K de azufre fue estudiada en muestras de azufre puro, esfalerita y anhidrita. La emisión de rayos x fue inducida por impacto de electrones y registrada por un sistema dispersivo en longitud de onda. Un cuidadoso análisis de los espectros fue hecho por medio del código POEMA. A partir de él, se determinaron las energías de líneas características y sus probabilidades relativas de transición.

Se obtuvieron resultados para 13 transiciones en azufre puro (8 en la región $K\alpha$ y 5 en la región $K\beta$), 11 transiciones en esfalerita (6 en la región $K\alpha$ y 5 en la $K\beta$) y 10 transiciones en anhidrita (6 para $K\alpha$ y 4 para $K\beta$). Según nuestro conocimiento, no existe información previa en la literatura acerca de las líneas satélites $K\alpha_{5,6}$ y las líneas satélite $K\beta$ para azufre puro y tampoco datos experimentales para la línea $K\beta_x$ para S^{-2} , para irradiación con electrones.

Las características de los espectros más sensibles al estado de oxidación fueron la energía de la línea $K\alpha_1$ (con desplazamientos de -0,5 eV para esfalerita y +0,8 eV para anhidrita, con respecto a azufre puro), el cociente de intensidades $K\alpha_3/K\alpha_4$ (con valores de 1,26, 2,20, 1,78, para esfalerita, azufre puro y anhidrita, respectivamente) y la presencia o ausencia de la línea $K\beta'$ (claramente notable en anhidrita pero ausente en esfalerita y en azufre puro). Estas características espectrales sensibles pueden ser útiles como herramientas para el análisis del estado de oxidación del azufre en la caracterización de materiales.

La línea $K\beta_{1,3}$ para azufre puro mostró una estructura interna previamente observada por otros autores, y consistente en dos picos de intensidades similares. Las energías e intensidades de ambos picos fueron determinadas a partir del procesamiento del espectro. Esta estructura no fue hallada en esfalerita o anhidrita.

Los resultados de estudios experimentales acerca de la emisión de rayos x por átomos en diferentes estados de oxidación son útiles para evaluar modelos teóricos que intentan describir efectos de correlación electrónica intra-atómica, dinámica de excitación y relajación, etc. En el presente caso, la estructura del espectro de emisión K fue estudiado experimentalmente para azufre en tres estados de oxidación. Los detalles finos de los espectros fueron caracterizados por un código específico desarrollado que permitió describir finamente los espectros y obtener magnitudes de interés físico.

Capítulo 5

Secciones eficaces de ionización

Este capítulo contiene los resultados obtenidos en esta tesis respecto de secciones eficaces de ionización (simple y múltiple). Está dividido en 2 secciones: en la primera se encuentra la determinación de secciones eficaces de ionización múltiple en Si utilizando muestras gruesas (uno de los objetivos específicos de la tesis), resultados publicados en una revista internacional, y en la segunda, se presenta una aplicación del método de muestra gruesa elaborado para Si-K, aplicado a las ionizaciones de capa L en Ag, una colaboración con otros autores cuyos resultados son preliminares y todavía no fueron enviados para su publicación.

5.1. Sección eficaz simple y múltiple en Si-K α

Las secciones eficaces de ionización son usualmente determinadas utilizando muestras delgadas, especialmente cuando el estudio está enfocado en la región de altos sobrevoltajes. La simplicidad del formalismo involucrado en este método es muy llamativa pero algunas complicaciones experimentales surgen en la preparación de muestras delgadas. El método de muestra gruesa, es una alternativa que actualmente está siendo reexplorado por varios autores. En este trabajo, el método de muestra gruesa fue utilizado para medir la sección eficaz de ionización K de Si por impacto de electrones. El buen acuerdo entre los resultados obtenidos para ionización simple y los valores reportados en la literatura validaron el método y los parámetros utilizados. Las ventajas y desventajas del método son discutidas y su aplicación es extendida a la determinación de secciones eficaces de ionización múltiple en Si, donde la muy baja tasa de emisión (alrededor de dos órdenes de magnitud más baja que la de ionización simple) hace que la utilización de muestras delgadas sea impracticable.

5.1.1. Introducción

Como fue mencionado en la sección 1.2, la determinación experimental de secciones eficaces de ionización de capas internas es materia de investigación continua por su interés tanto en física teórica como en sus aplicaciones [3–10, 17, 56]. Además, la medición de secciones eficaces de fenómenos de baja probabilidad, como los procesos de ionización múltiple por ejemplo, ha merecido la atención y esfuerzo de varios investigadores [25, 29, 34–40].

Tradicionalmente, las secciones eficaces de ionización son determinadas usando muestras delgadas [10, 150, 151], particularmente para altos sobrevoltajes. Este método está basado en la aproximación de muestra delgada, en la cual el electrón incidente interactúa en promedio como máximo una vez. Luego, el número de fotones $N_x(E_0)$ característicos detectados cuando el film es irradiado con electrones de energía E_0 puede ser escrito como [152]

$$N_x(E_0) = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \epsilon n_e(E_0) \frac{N_A}{A} \rho t \sigma_x(E_0) f, \quad (5.1)$$

donde $\Delta\Omega$ es el ángulo sólido subtendido por la ventana del detector desde el punto de impacto de los electrones, ϵ es la eficiencia intrínseca del detector a la energía del fotón detectado, $n_e(E_0)$ es el número de electrones incidentes, N_A el número de Avogadro, A el peso atómico del elemento analizado, t el espesor de la muestra y ρ su densidad másica, f representa la probabilidad relativa de transición correspondiente a la línea medida y $\sigma_x(E_0)$ representa la sección eficaz de producción de rayos x. Debe notarse que la ecuación (5.1) es válida solo para decaimientos a la capa K; para decaimientos a capas más externas la situación es más complicada por los subsiguientes reacondicionamientos de los

electrones entre las diferentes capas. Esta expresión es matemáticamente muy simple pero los requerimientos experimentales, para que la aproximación de muestra delgada sea satisfecha, pueden ser muy rigurosos. Para satisfacer esta aproximación, el film debe ser muy delgado (~ 10 nm en el caso de Si y otros elementos de número atómico similar), incluso cuando son considerados sobrevoltajes altos y elementos livianos. La preparación de un film de espesores nanométricos puede ser un desafío tecnológico más o menos complicado dependiendo del material; particularmente debido a que su espesor debe ser conocido con un alto grado de precisión para permitir la determinación precisa de secciones eficaces de ionización. Otro requerimiento difícil de obtener es que la densidad másica debe ser homogénea. Para alcanzar estas condiciones deben usarse técnicas especiales para la fabricación de la muestra (como *magnetron sputtering*) y la caracterización de su espesor (como espectroscopía de Retrodispersión Rutherford). Además, las muestras delgadas son usualmente depositadas sobre un sustrato cuyas emisiones pueden interferir el análisis, pues puede emitir rayos característicos o fotones de *bremstrahlung* que pueden excitar la muestra y/o ser registrados por el detector. Todos estos aspectos, junto con la baja tasa de emisión producida por una muestra delgada, conllevan incertezas indeseadas que son propagadas al resultado final de la sección eficaz.

Por otro lado, el estudio de ionizaciones múltiples presenta aun más dificultades, ya que las líneas satélites presentan una muy baja tasa de conteo pues las ionizaciones múltiples producidas por impacto de electrones son procesos de muy baja probabilidad en comparación con los eventos de ionización simple. Como fue detallado en la sección 1.3, este tipo de líneas satélites es causado por pequeñas variaciones en los niveles atómicos inducidos por perturbaciones en la distribución electrónica del átomo cuando es ionizado más de una vez, por ejemplo, en el caso de líneas $K\alpha$, una vacancia en la capa K y otra en la capa L (llamado hueco espectador [31, 153]). Los diferentes decaimientos posibles para una dada vacancia inicial combinada con las varias posibilidades para la ubicación del hueco espectador originan una estructura espectral compleja. Los procesos de doble ionización por bombardeo con electrones se originan principalmente en la eyección de dos electrones sin el reacomodamiento interno de electrones ligados. Estos eventos pueden ser clasificados como procesos *shake*, mecanismos *two-step-one* (TS1) y *two-step-two* (TS2) [29].

Teniendo en cuenta la baja probabilidad de un evento de múltiple ionización, la determinación de la correspondiente sección eficaz usando muestras delgadas produciría incertezas excesivamente altas, lo que vuelve este método impracticable en estos casos. Una alternativa plausible es la utilización de una muestra gruesa, como fue propuesto en [6]. El método de muestra gruesa presenta algunas ventajas prácticas: la muestra es

fácil de preparar, no son requeridas mediciones del espesor de la muestra, los fotones son registrados con una tasa de conteo mucho más alta por el mayor volumen de interacción involucrado, y no hay contribuciones del sustrato.

La principal desventaja de este método es la complejidad de la ecuación que relaciona $N_x(E_0)$ con la sección eficaz de ionización. Además, dos suposiciones son hechas en este formalismo: se considera que los electrones viajan siguiendo trayectorias rectas y se desprecian las emisiones debido a partículas secundarias. Bajo estas aproximaciones $N_x(E_0)$ puede ser escrito como

$$N_x(E_0) = \frac{N_a \Delta\Omega}{A 4\pi} \epsilon n_e(E_0) f \int_0^R \sigma_x(E(\rho x)) \exp \left[-\mu_x \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \int_0^{\rho x} d(\rho x') \right] d(\rho x) \quad (5.2)$$

donde R es el rango de los electrones con energía suficiente para ionizar la capa de interés, μ_x es el coeficiente de atenuación másico de los rayos x característicos dentro de la muestra, y α y β son, respectivamente, los ángulos de incidencia y de salida medidos desde la normal a la muestra. Es útil escribir (5.2) como función del poder de frenado de los electrones $S(E)$, que es una cantidad bien conocida y tabulada [154],

$$S(E) = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dx}, \quad (5.3)$$

que puede ser convenientemente reemplazada en (5.2), llevando a

$$\frac{N_x(E_0)}{n_e(E_0)} = \frac{N_a \Delta\Omega}{A 4\pi} \epsilon f \int_I^{E_0} \frac{dE}{S(E)} \sigma_x(E) \exp \left[-\mu_x \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \int_E^{E_0} \frac{dE'}{S(E')} \right], \quad (5.4)$$

donde I es la energía del borde de ionización. La ecuación (5.4) puede ser derivada con respecto a la energía del electrón incidente E_0 utilizando la regla de Leibniz para derivación, dado que la variable involucrada está presente en los límites de integración y en el integrando. Despejando $\sigma_x(E_0)$ se llega a:

$$\sigma_x(E_0) = \frac{A 4\pi}{N_a \Delta\Omega \epsilon f} \left[S(E_0) \frac{d}{dE_0} \left(\frac{N_x(E_0)}{n_e(E_0)} \right) + \frac{N_x(E_0)}{n_e(E_0)} \mu_x \frac{\cos \alpha}{\cos \beta} \right]. \quad (5.5)$$

Con esta expresión, la sección eficaz $\sigma_x(E_0)$ puede ser obtenida de la medición de $N_x(E_0)/n_e(E_0)$ para varias energías excitación E_0 . Una desventaja de este método es que involucra la derivación de puntos experimentales $N_x(E_0)$, con sus incertezas asociadas. Una forma de lidiar con esta dificultad es utilizando el algoritmo de regularización de Tikhonov [41, 155]. Sin embargo, en este trabajo, las incertezas del conteo de los fotones fueron reducidas considerablemente de tal manera que la diferenciación analítica de la

curva de ajuste a $N_x(E_0)/n_e(E_0)$ resulta lo suficientemente estable. Efectivamente, el número de fotones medidos para diferentes valores de E_0 , mostró un comportamiento suave, lo que justificó la omisión de la regularización de Tikhonov.

Es útil escribir la ecuación (5.5) en términos del número de fotones emitidos por la muestra P_x , es decir

$$\sigma_x(E_0) = \frac{A}{N_a} \frac{1}{f} \left[S(E_0) \frac{d}{dE_0} \left(\frac{P_x(E_0)}{n_e(E_0)} \right) + \frac{P_x(E_0)}{n_e(E_0)} \mu_x \frac{\cos(\alpha)}{\cos(\beta)} \right] \quad (5.6)$$

donde P_x puede ser expresado por

$$P_x = \frac{4\pi}{\Delta\Omega\epsilon} N_x(E_0). \quad (5.7)$$

Estas dos últimas fórmulas son especialmente útiles cuando las mediciones son hechas utilizando un espectrómetro WDS.

En la presente investigación, el método de muestra gruesa fue utilizado en primer lugar para medir la sección eficaz de ionización K de Si. Esta forma de encarar el problema fue validada mediante la comparación de los resultados obtenidos con los valores disponibles en la bibliografía. Luego, el procedimiento fue extendido para la determinación de las secciones eficaces de producción de rayos x por ionización doble y triple en Si (ionizaciones involucrando simultáneamente las capas K y L) donde el método de muestra delgada es impracticable.

5.1.2. Experimental

Los espectros fueron obtenidos por impacto de electrones en un estándar de Si puro utilizando una microsonda electrónica modelo JEOL 8230. Esta microsonda involucra un espectrómetro dispersivo en energías (EDS) y tres espectrómetros dispersivos en longitud de onda (WDS). El uso de un WDS fue esencial para medir las líneas producidas por procesos de ionización múltiple por la buena resolución de este tipo de espectrómetros. Para las mediciones presentes, se utilizó un cristal PET ($2d = 8,742 \text{ \AA}$), ubicado en un círculo de Rowland con un radio de 140 mm (en geometría Johannson), adjunto a un contador proporcional de Xe sellado. El "paso" entre dos posiciones sucesivas del cristal elegido fue de $30 \mu\text{m}$, de acuerdo con los criterios explicados en la sección 2.4.1. Varios espectros con diferentes E_0 fueron medidos, y la posición del cristal fue variada desde 223,400 mm a 230,330 mm, cubriendo energías entre 1,72457 keV y 1,77814 keV. Una configuración de incidencia normal fue utilizada ($\alpha = 0^\circ$), con un ángulo de salida de $\beta = 50^\circ$.

Para minimizar las incertezas asociadas al número de cuentas, el tiempo de colección de algunas mediciones fue lo más extenso posible. De hecho, los espectros tomados a sobrevoltajes muy cercanos a uno fueron medidos durante ~ 12 hs (ver Tabla 5.1). Por esta razón, el espectro fue tomado realizando un barrido de diferentes puntos de forma acumulativa para evitar daño sobre la muestra, es decir la muestra fue irradiada sobre una grilla de $(x \times y)$ puntos y el tiempo de medición de cada punto fue mantenido debajo de 15 min. Tiempos de exposición más largos causaban una variación significativa (más del 5%) en la corriente de espécimen. Estas variaciones no son debidas ni a inestabilidades del haz ni a fluctuaciones estadísticas en el proceso de detección, sino que este efecto ocurría por sobrecargado de la muestra y/o modificación de sus propiedades físicas inducidas por el haz de electrones. El tiempo total acumulado por canal es $t_d \times (x \times y)$, donde t_d es el tiempo de permanencia en cada punto (*dwelt time*). Por ejemplo, el espectro de 8 keV fue medido 16 veces (una grilla de 4×4) con un tiempo de permanencia de 3 seg/canal, llevando a un tiempo total acumulado de 48 seg/canal.

La corriente de haz fue medida inmediatamente antes y después de la medición de cada punto y su estabilidad durante la medición fue chequeada mediante la grabación de la corriente de espécimen.

Algunas regiones espectrales requerían tiempos de medición más grandes que otras, dependiendo del número de cuentas registradas; por ejemplo, el rango de energía que cubre la zona de doble ionización requería más tiempo que la zona de simple ionización. Para reducir las incertezas en estos rangos específicos, fueron medidos separadamente. Para obtener el espectro resultante $I_{\text{sum}}(E)$, se efectuó un promedio pesado dando prioridad a los espectros con tiempos de medición más grandes. Luego, si $I_a(E)$ y $I_b(E)$ son dos espectros con distintos tiempos de medición por canal (y por lo tanto con distintas incertezas estadísticas), el espectro resultante fue calculado como

$$I_{\text{sum}}(E) = I_a(E) \frac{\sqrt{t_a}}{\sqrt{t_a} + \sqrt{t_b}} + I_b(E) \frac{\sqrt{t_b}}{\sqrt{t_a} + \sqrt{t_b}}$$

donde t_a y t_b son los tiempos de medición por canal de los espectros a y b , respectivamente. Las raíces cuadradas son introducidas de tal manera que los pesos sean el recíproco de las correspondientes incertezas estadísticas.

El valor máximo de cuentas por segundo del contador proporcional fue mantenido por debajo de 10^4 cuentas/seg, bajo recomendación del fabricante, con el propósito de despreciar pérdidas por coincidencia. Teniendo esto en cuenta, y recordando la dependencia de la sección eficaz de ionización con la energía del electrón en la zona de bajo sobrevoltaje, los espectros correspondientes a valores más altos de E_0 fueron irradiados con corrientes

E_0 (keV)	Tiempo (seg/canal)	Nº de canales	E_0 (keV)	Tiempo (seg/canal)	Nº de canales
2.1	320	146	3.5	90	232
2.2 ¹	360	146	4.0	90	232
2.3 ²	360	146	5.0	90	232
2.4	300	146	6.0	75	232
2.6	300	146	8.0	48	232
2.8	90	232	15.0	36	232
3.0	90	232	20.0	36	232

Tabla 5.1: Tiempo total acumulado por canal.

de haz menores que las utilizadas para los espectros de bajo E_0 : el espectro de 20 keV fue medido con una corriente de 30 nA y el espectro de 15 keV con una corriente de 40 nA, mientras que los otros espectros fueron medidos con una corriente de 100 nA.

De la ecuación (5.5), es claro que para obtener un valor absoluto de la sección eficaz de ionización, la eficiencia del detector debe ser conocida de forma precisa, porque sus incertezas son directamente propagadas al resultado final de la sección eficaz. El procedimiento seguido para medir la eficiencia del detector está detallado en la sección 2.4.4. El resultado final utilizado para la eficiencia efectiva en el rango de energías estudiados es $(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-8}$ keV.

En una medición WDS, rayos x de mayor orden pueden distorsionar el espectro, causando errores en la determinación de la intensidad de los picos, especialmente en transiciones débiles. Para evitar este problema, la electrónica del contador proporcional fue modificada, específicamente, los parámetros de *zero* y *gain* del analizador de altura de pulsos (*Pulse High Analyzer* PHA) fueron configurados para aceptar una ventana angosta alrededor de la energía del fotón de tal manera que rayos x de alto orden no fueran contabilizados.

5.1.3. Resultados

Un ejemplo de los espectros de Si obtenidos está mostrado en la figura 5.1 para $E_0 = 8$ keV, donde diferentes grupos de líneas son claramente visibles. Los picos más intensos, correspondientes a las líneas de ionización simple $K\alpha_1$ and $K\alpha_2$ aparecen en la zona de bajas energías. Son usualmente denotados como pertenecientes al grupo $K\alpha L^0$, es decir, líneas $K\alpha$ con ninguna vacancia espectadora en la capa L. Por otro lado, en el lado de altas energías, se aprecian los grupos $K\alpha L^1$ y $K\alpha L^2$, causados respectivamente

¹El tiempo total en la región $K\alpha L^1$ fue 510 s/canal.

²El tiempo total en la región $K\alpha L^1$ fue 402 s/canal.

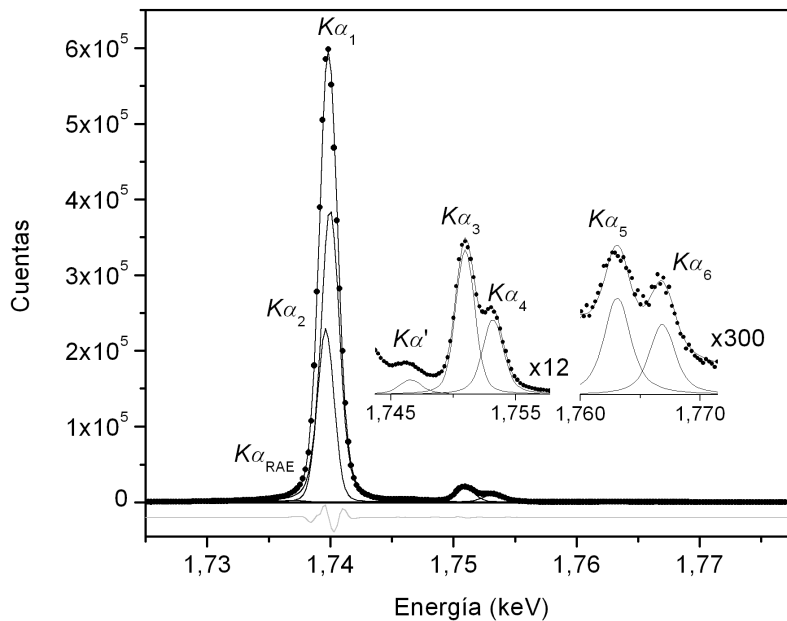


Figura 5.1: Espectro de Si obtenido mediante impacto de electrones de 8 keV. Puntos: datos experimentales, línea sólida negra: ajuste espectral, línea sólida gris: contribuciones de cada pico.

por doble ionización (un hueco espectador en la capa L) y triple ionización (dos huecos espectadores en la capa L). De acuerdo con Cauchois y Sénémaud [86], las líneas de doble ionización $K\alpha'$, $K\alpha_3$ y $K\alpha_4$ están ubicadas 7,79, 11,3 y 13,2 eV, respectivamente, por encima de la energía del pico principal $K\alpha_{1,2}$, y las de triple ionización $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$ en 23,8 y 26,3 eV, respectivamente. Estos valores están en buen acuerdo con los picos medidos en el lado de altas energías del pico principal, desplazados de él en $(6,7 \pm 0,2)$, $(11,10 \pm 0,05)$, $(13,32 \pm 0,04)$, $(23,2 \pm 0,4)$ y $(26,9 \pm 0,5)$ eV. Las cuatro últimas líneas pueden ser unívocamente identificadas con $K\alpha_3$, $K\alpha_4$, $K\alpha_5$ y $K\alpha_6$, respectivamente; en el caso de $K\alpha'$, hay diferencia entre los resultados obtenidos en este trabajo y [86], aunque en una investigación más reciente basada en excitación con protones [31], fue hallado un desplazamiento $K\alpha'$ de $(6,57 \pm 0,03)$ keV, que está en acuerdo con nuestro resultado. Además, una estructura probablemente causada por una emisión radiativa Auger KLM (RAE) fue también identificada en el grupo $K\alpha L^0$ (ver figura 5.1) [4].

Los espectros fueron ajustados utilizando el código de optimización de parámetros POEMA [46], descrito en la sección 2.5. En vista de la cercanía entre las líneas $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, éstas fueron tratadas especialmente, porque el espectrómetro no puede resolverlas por completo. Luego, algunos parámetros como el ancho natural de línea, energía y pro-

babilidad de transición están muy correlacionados. Para evitar este obstáculo, se siguió la estrategia basada en mantener constante un cociente entre las intensidades de K α_1 y α_2 , detallada en la subsección 2.5.3 [4, 37]. Un perfil Voigt [47] fue utilizado para cada línea excepto la estructura RAE, para cual se usó una convolución entre la expresión dada por Enkisch [54] y un perfil gaussiano (ver subsección 2.5.1).

El número de fotones emitidos P_x de la ecuación (5.6) fue obtenido a partir del área del pico deconvolucionado I'_x como se explica en las subsecciones 2.4.2 y 2.4.4. Entonces, recordando la definición de eficiencia efectiva, se puede escribir (5.7) como

$$P_x = \frac{I'_x(E_0)}{\epsilon^*(E_0)}. \quad (5.8)$$

Los valores del poder de frenado de los electrones y los coeficientes de atenuación másico fueron tomados de las plataformas ESTAR [156] y XCOM [157].

5.1.3.1. Sección eficaz de producción de rayos x por ionización simple

Los resultados obtenidos para I'_x correspondientes a decaimientos de simple ionización (doblete K $\alpha_{1,2}$) para varias energías de incidencia E_0 son graficados en la figura 5.2. Debe notarse que los puntos describen una curva muy suave debido a los bajos errores estadísticos obtenidos a partir de las mediciones de tiempo largo, como fue mencionado en la sección 5.1.2. Este hecho lleva a resultados confiables sin la necesidad de métodos de regularización.

Para realizar la derivación involucrada en la ecuación (5.6), se utilizó una expresión analítica para $I'_x(E_0)$:

$$I'_x(E_0) = e^{[c_1(E_0 - c_2) - c_3]}(c_4 E_0^{-c_5} - c_6) \quad (5.9)$$

donde los parámetros c_i se obtuvieron a partir de un ajuste por cuadrados mínimos. Esta función junto con su derivada fue utilizada en la ecuación (5.6) para obtener la sección eficaz de producción de rayos x mostrada en la figura 5.3.

La incerteza del área $I'_x(E_0)$ fue estimada mediante propagación de la expresión (2.5), considerando que el error en $I(E)$ es $\sqrt{I(E)}$. Por otro lado, una cota superior para la incerteza en la derivada involucrada en la ecuación (5.6) fue estimada calculando la derivada como el cociente incremental entre dos valores experimentales consecutivos de $I'_x(E_0)$ y propagando las incertezas involucradas. La variación en la corriente del haz fue considerada como la incerteza del número de electrones incidentes $n_e(E_0)$. Los errores estimados para el poder de frenado son cercanos a 10% en la región analizada [158]. En el caso

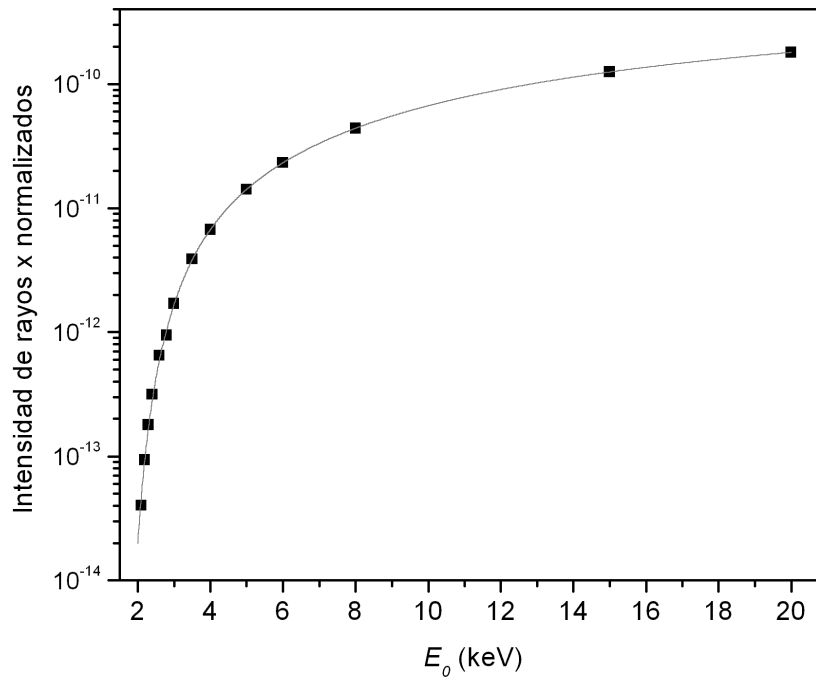


Figura 5.2: Área del pico I'_x para el pico principal $K\alpha L^0$ (ionización simple) como función de la energía incidente E_0 . Puntos: datos experimentales; línea sólida: ajuste analítico. Las barras de error son menores que el tamaño del punto.

del coeficiente de atenuación, la incerteza fue también de alrededor de 10 %, pues es muy cercana al borde de absorción [159]. Para la probabilidad relativa de transición f , su valor fue tomado como $0,967 \pm 0,005$, considerando los resultados dados en [4, 160].

Las incertezas asociadas con los ángulos α y β fueron hallados como despreciables al ser comparados con los otros valores. Finalmente, las incertezas de los valores de la sección eficaz de producción de rayos x fueron obtenidos mediante propagación de errores en la ecuación (5.6).

Puede verse de la figura 5.3 que existe un buen acuerdo entre los valores de la sección eficaz de producción de rayos x obtenidos con el método de muestra gruesa y los obtenidos por otros autores utilizando muestras delgadas [5]. Este acuerdo valida el método presentado en esta sección, es decir, la eficiencia del espectrómetro obtenida, la integración del pico llevada a cabo, la expresión de ajuste para $I'_x(E_0)$, la deconvolución espectral y la expresión (5.6) pueden ser utilizadas consistentemente. Sin embargo, algunas discrepancias fueron observadas para sobrevoltajes muy bajos y altos; puede decirse que aun cuando la aproximación de muestra delgada es más confiable en altas energías de haz, el método de muestra gruesa es más confiable en la zona más crítica de bajos sobrevoltajes, donde la

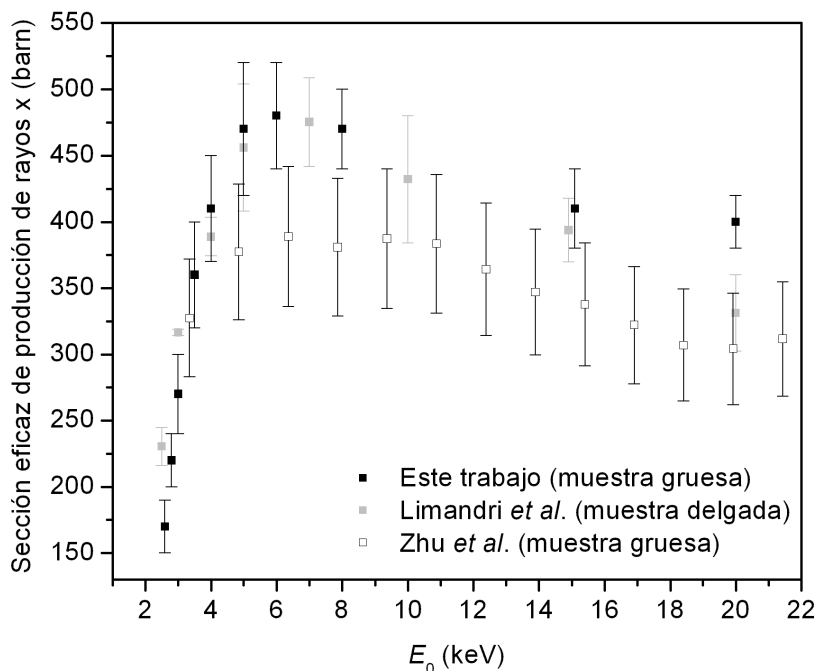


Figura 5.3: Sección eficaz de producción de rayos x por simple ionización en la capa K. Puntos negros: resultados presentes; puntos grises: valores obtenidos a partir del método de muestra delgada por Limandri *et al.* [5] y cuadrados vacíos obtenidos a partir de muestra gruesa en [6].

hipótesis de film delgado asumida es difícilmente alcanzada.

El buen acuerdo obtenido para las secciones eficaces de ionización simple de Si permitió extender con seguridad el procedimiento de muestra gruesa a la determinación de secciones eficaces de ionización múltiple, donde no hay alternativa experimental disponible.

5.1.3.2. Sección eficaz de producción de rayos x por ionización múltiple

La muy baja probabilidad relacionada con los eventos de ionización múltiple inhibe la utilización de muestras delgadas para determinar secciones eficaces de múltiple ionización. El uso de una muestra gruesa en cambio resulta indicado para este propósito. Para determinar las secciones eficaces de doble ionización $\sigma_x(K\alpha L^1)$, el grupo $K\alpha L^1$ fue considerado. Los resultados obtenidos pueden asociarse con la probabilidad de producir una vacancia en la capa K y otra en la capa L, sin determinar qué subcapa L específica está involucrada. Análogamente, el grupo $K\alpha L^2$ fue considerado para obtener la sección eficaz de producción de rayos x $\sigma_x(K\alpha L^2)$ para ionización triple, es decir, la probabilidad de producir una vacancia en la capa K y dos huecos espectadores en la capa L (en cualquier

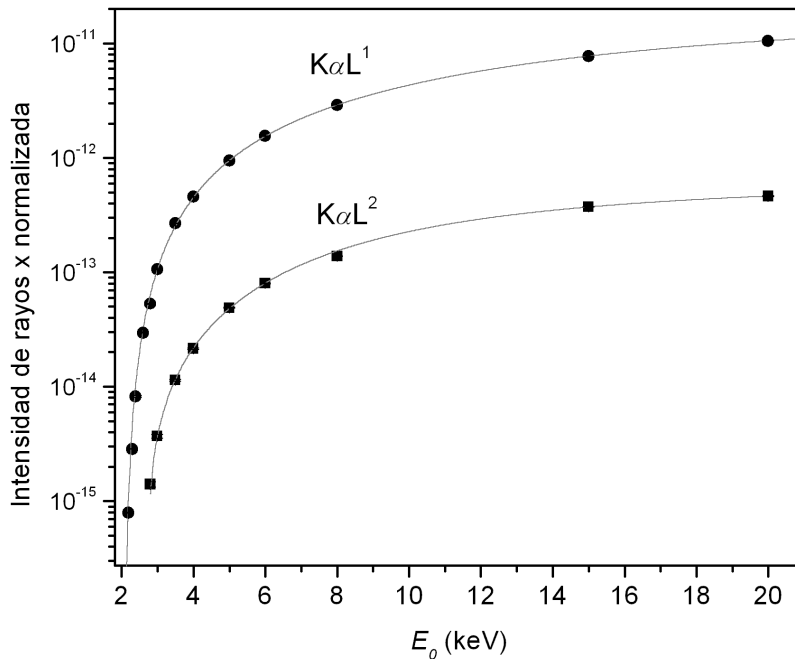


Figura 5.4: Área del pico I'_x como función de la energía de incidencia E_0 . Círculos sólidos: grupo $K\alpha L^1$ (ionización doble); cuadrados sólidos: $K\alpha L^2$ (ionización triple). Las barras de error son más chicas que el tamaño del punto.

subcapa), normalizada por el número de átomos por unidad de área. Las áreas de los picos $I'_x(K\alpha L^1)$ y $I'_x(K\alpha L^2)$ obtenidas para los grupos $K\alpha L^1$ y $K\alpha L^2$ para varias energías de incidencia se grafican en la figura 5.4.

Estos datos también fueron ajustados utilizando el comportamiento funcional dado por la expresión (5.9), y la función resultante fue reemplazada en la ecuación (5.6). Los valores obtenidos para las secciones eficaces de producción de rayos x por ionización múltiple son mostrados en la figura 5.5 y detallados en la tabla 5.2. Estos valores no pudieron ser comparados con otros resultados pues la única información cuantitativa para secciones eficaces de ionización múltiple por impacto de electrones disponible es restringida a intensidad de picos satélites relativos a un valor de referencia, por ejemplo a la intensidad del pico principal, y no son corregidos por autoabsorción o por la pérdida de energía de los electrones, como los datos presentados aquí.

Las tendencias seguidas por $\sigma_x(K\alpha L^0)$, $\sigma_x(K\alpha L^1)$ y $\sigma_x(K\alpha L^2)$ son muy similares. En todos los casos, la probabilidad máxima de ionización (simple o múltiple) se alcanzan para energías entre 6 y 7 keV. Notablemente, $\sigma_x(K\alpha L^2)$ muestra un decrecimiento pronunciado desde el máximo a 6 keV en adelante, llegando a tomar valores menores que para bajas

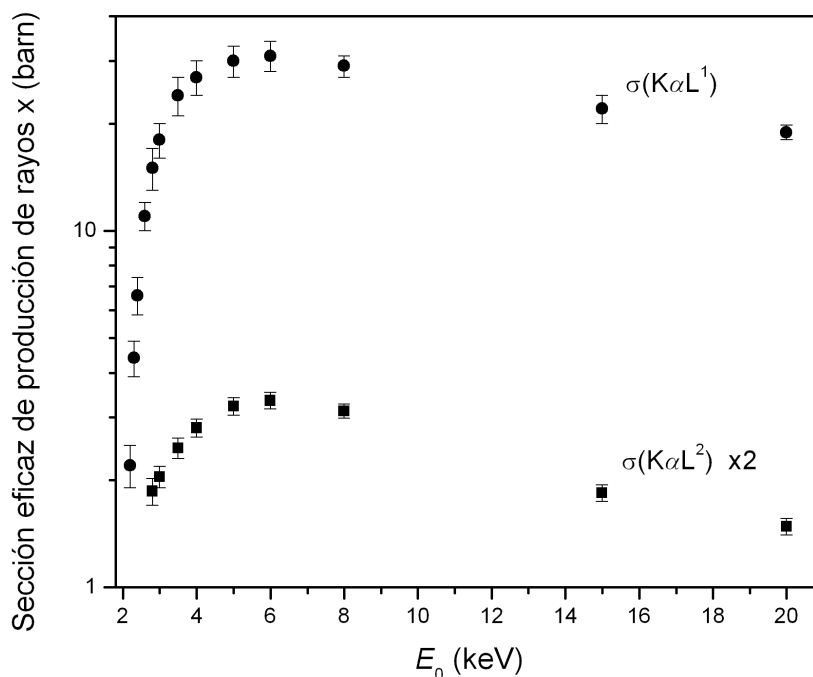


Figura 5.5: Secciones eficaces de producción de rayos x en silicio para líneas K con un hueco espectador en la capa L (círculos sólidos) y con dos huecos espectadores en la capa L (cuadrados sólidos) como función de la energía de incidencia E_0 .

energías.

Como fue mencionado en la introducción, los procesos TS2 no son posibles con incidencia de fotones. Estas características permiten establecer una relación entre la sección eficaz de doble ionización total y la contribución particular debido a procesos TS2: de acuerdo con Mauron *et al.* [29] el cociente de estos valores es proporcional a Z , de manera que usando los resultados obtenidos aquí para silicio, se corresponderían con una contribución TS2 entre 35 % y 40 %. Una medición con fotones sería muy conveniente, para confirmar esta tendencia.

5.1.4. Conclusiones

El valor absoluto de la sección eficaz de ionización de la capa K para Si por impacto de electrones fue determinado, en el rango de energías entre 2,1 y 20 keV, siguiendo el método de muestra gruesa. La confiabilidad de todo el procedimiento fue evidenciada por el buen acuerdo entre los resultados obtenidos aquí para ionización simple y los disponibles en literatura. El acuerdo demuestra que la eficiencia del detector obtenida, los tiempos largos

E_0 (keV)	σ_x ($K\alpha L^0$) (barn)	σ_x ($K\alpha L^1$) (barn)	σ_x ($K\alpha L^2$) (barn)
2,1	36 ± 4	-	-
2,2	58 ± 6	$2,2 \pm 0,3$	-
2,3	83 ± 9	$4,4 \pm 0,5$	-
2,4	110 ± 10	$6,6 \pm 0,8$	-
2,6	170 ± 20	11 ± 1	-
2,8	220 ± 20	15 ± 2	$0,93 \pm 0,08$
3,0	270 ± 30	18 ± 2	$1,02 \pm 0,07$
3,5	360 ± 40	24 ± 3	$1,23 \pm 0,08$
4,0	410 ± 40	27 ± 3	$1,40 \pm 0,08$
5,0	470 ± 50	30 ± 3	$1,61 \pm 0,09$
6,0	480 ± 40	31 ± 3	$1,67 \pm 0,09$
8,0	470 ± 30	29 ± 2	$1,56 \pm 0,07$
15,0	410 ± 30	22 ± 2	$0,92 \pm 0,05$
20,0	400 ± 20	$18,9 \pm 0,9$	$0,74 \pm 0,04$

Tabla 5.2: Secciones eficaces de producción de rayos x en Si para ionización simple, doble y triple obtenidas por medio del método de muestra gruesa.

de medición utilizados para reducir incertezas, la deconvolución correcta de intensidades de picos y las curvas analíticas utilizadas para ajustarlos como función de la energía de incidencia, fueron usados consistentemente para producir los valores de sección eficaz utilizando la ecuación (5.6). No fue necesaria la aplicación de métodos de regularización en el caso especial estudiado aquí (Si con sobrevoltajes entre 1 y 10), debido a que las incertezas fueron minimizadas.

Se puede afirmar que los métodos de muestra delgada y gruesa son complementarios: para altos sobrevoltajes, la primera aproximación es más confiable que las trayectorias rectas de los electrones asumidas en la última; por otro lado, el método de muestra gruesa es más indicado para bajos sobrevoltajes, donde la hipótesis de film delgado no es satisfecha fácilmente y la baja estadística inherente obstaculiza las determinaciones experimentales.

El método de muestra gruesa fue extendido para la determinación de secciones eficaces de ionización doble y triple. Se puede afirmar que estos datos no fueron previamente publicados para incidencia de electrones. Debe enfatizarse que estas secciones eficaces no pueden ser determinadas utilizando una muestra delgada, debido a las bajas probabilidades involucradas.

El procedimiento descrito aquí podría ser aplicado en situaciones similares de bajas probabilidades de los eventos involucrados. Este es, por ejemplo, el caso de la determinación de las secciones eficaces de producción de rayos x asociadas con líneas hipersatélites.

5.2. Sección eficaz de ionización L en Ag

En esta sección se describen los avances obtenidos en la determinación de las secciones eficaces de ionización de la capa L de Ag por impacto de electrones en una muestra gruesa. Estos estudios fueron encarados como una aplicación del procedimiento desarrollado en la sección anterior pero esta vez en ionizaciones producidas en la capa L. El procedimiento incluye la determinación de la eficiencia efectiva del espectrómetro WDS, la integración de líneas en un espectro WDS y la aplicación del método de muestra gruesa para resolver el problema inverso. Se obtuvieron las secciones eficaces de producción de rayos x para transiciones hacia las subcapas L_1 , L_2 y L_3 , para sobrevoltajes entre 3 y 10. A partir de los coeficientes Coster-Kronig se obtuvieron también las secciones eficaces de ionización de dichas capas. Los datos son comparados con los existentes en la literatura y de esta comparación se concluye que en este caso el método de muestra gruesa obtiene resultados satisfactorios para sobrevoltajes entre 3 y 6. Se proponen algunas modificaciones para extender el rango de aplicación del método.

5.2.1. Introducción

Como fue mencionado en la sección anterior, la determinación de secciones eficaces de ionización es importante tanto por su interés en física básica teórica como por sus posibles aplicaciones en distintos ámbitos prácticos, ya sea en técnicas analíticas o en física médica. Las actuales bases de datos son muy completas en un amplio rango de energías de excitación abarcando gran parte de la tabla periódica. Sin embargo, en algunos elementos los datos son escasos para las secciones eficaces de ionización de capas L y en otros casos existe mucha dispersión entre los valores publicados. Este hecho puede deberse a que el espectro L es más complejo que el espectro K, ya que hay más posibilidades para las transiciones.

Los análisis realizados en la sección anterior demuestran que los distintos métodos para determinar secciones eficaces, de muestra delgada y de muestra gruesa, presentan cada uno sus ventajas y desventajas. La elección por uno de ellos dependerá de los objetivos de la investigación en cuestión. En esta sección de la tesis, se busca explorar el funcionamiento del método de muestra gruesa en el espectro L, específicamente en Ag.

El método de muestra gruesa consiste en obtener las secciones eficaces de producción de rayos x σ_x a partir de la medición del número de fotones generados en la irradiación de una muestra gruesa, recordando 5.6:

$$\sigma_x(E_0) = \frac{A}{N_a} \frac{1}{f} \left[S(E_0) \frac{d}{dE_0} \left(\frac{P_x(E_0)}{n_e(E_0)} \right) + \frac{P_x(E_0)}{n_e(E_0)} \mu_x \frac{\cos(\alpha)}{\cos(\beta)} \right] \quad (5.10)$$

donde en este caso P_x se refiere a los fotones generados por transiciones a una subcapa L.

Debido a que existen varias líneas que provienen de decaimientos a una dada subcapa, se deben sumar las intensidades de esas líneas y entonces (5.10) da la sección de producción de la subcapa estudiada³. Como se mostró en la sección anterior, (5.10) puede utilizarse sin necesidad de métodos de regularización siempre y cuando la tendencia descrita por $P_x(E_0)$ sea lo suficientemente suave como para que su derivada sea estable.

En esta sección, se presentan las secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L de Ag por impacto de electrones a partir del método de muestra gruesa para sobrevoltajes entre 1,2 y 7,5⁴. A partir de la comparación de estos resultados con los existentes en bibliografía, se realizó un análisis del rango de validez de las aproximaciones involucradas en el método de muestra gruesa. Además, a partir de los distintos conjuntos de datos para las probabilidades Coster-Kronig, se obtuvieron las secciones eficaces de ionización por subcapa. Finalmente se proponen modificaciones al método para tener en cuenta otros efectos. Cabe resaltar que este trabajo exigió la determinación de la eficiencia efectiva del espectrómetro utilizado (al igual que el trabajo de la sección anterior), en este caso involucró la determinación en un amplio rango de energías de la eficiencia efectiva del espectrómetro con el cristal analizador PET.

5.2.2. Experimental

Se utilizó una microsonda JEOL 8230 equipada con detectores EDS y WDS. El cristal analizador utilizado para medir el espectro Ag-L fue PET ($2d = 8,742 \text{ \AA}$), cuya posición fue variada para detectar el espectro de rayos x desde 2,5755 keV hasta 3,0739 keV, con un paso de $50 \mu\text{m}$ en un radio de Rowland de 14 cm. Los ángulos de incidencia α y de take-off β en este equipamiento son 0° y 50° , respectivamente.

La energía de incidencia de los electrones se varió desde 4 hasta 25 keV, lo que se traduce en sobrevoltajes U desde 1,2 a 7,5, si se toma el borde L_3 como referencia ($E_{L_3} = 3,35 \text{ keV}$). Los tiempos de medición por canal, las corrientes de haz utilizadas y las cargas resultantes están detalladas en la tabla 5.3. Estos parámetros fueron configurados de tal manera de obtener un balance entre una buena estadística en el espectro, evitar la saturación del contador del WDS y provocar el mínimo daño posible a la muestra⁵. Teniendo en cuenta este último punto, algunas de las mediciones fueron realizadas en varios puntos formando una grilla sobre la superficie de la muestra. El tiempo que figura en la tabla 5.3 es el tiempo total acumulado por canal (la suma de los tiempos de cada punto de la

³Aquí se hace la aproximación de que los fotones de las distintas líneas involucradas se atenúan de la misma forma.

⁴Tomando el borde de la subcapa L_3 como referencia.

⁵La integridad de la muestra fue chequeada corroborando la estabilidad de la corriente de espécimen.

E_0 (keV)	Corriente (nA)	Tiempo total por canal(seg)	Carga total (C)	E_0 (keV)	Corriente (nA)	Tiempo total por canal(seg)	Carga total (C)
4	19,98	33,6	6,713E-07	13	35,02	2,5	8,755E-08
4,2	19,98	33,6	6,713E-07	14	30,03	2,5	7,507E-08
4,4	19,99	33,6	6,716E-07	15	50,12	1,4	7,016E-08
4,6	20	33,6	6,72e-7	16	50,05	1,4	7,007E-08
4,8	20,01	33,6	6,723E-07	17	20,02	1,4	2,8e-8
5	20,04	33,6	6,733E-07	18	19,99	3	6e-8
6	50,07	9	4,506E-07	19	20	3	6e-8
6,5	60,04	7,2	4,322E-07	20	20	3	6e-8
7	69,97	3	2,099E-07	21	19,99	3	6e-8
8	70,06	2,8	1,961E-07	22	19,98	3	5,994E-08
9	69,6	2,5	1,74e-07	23	17,98	3	5,394E-08
10	49,8	2,5	1,245E-07	24	17,01	3	5,1e-8
11	50	2,5	1,25e-07	25	15,99	3	4,8e-8
12	40,01	2,5	1e-07				

Tabla 5.3: Energía de incidencia, corriente, tiempo total acumulado por canal y carga resultante de cada espectro.

grilla).

Para la determinación de la eficiencia efectiva, se siguió el procedimiento descrito en la sección 2.4.4, que consiste en la comparación entre las intensidades de dos picos correspondientes a la misma transición pero medida con los espectrómetros WDS (cuya intensidad es calculada como un área) y EDS (cuya intensidad se calcula con una sumatoria). Para obtener valores de $\epsilon^*(E)$ en todo el rango de energías de funcionamiento del cristal analizador (y de la región de interés), se repitió el procedimiento para las líneas K o L de K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ru, Pd, Cd, Sn y Te. Estos espectros fueron obtenidos mediante irradiación con electrones de 15 keV. La eficiencia y el ángulo sólido del detector EDS fueron obtenidas mediante los procedimientos descritos en 2.3.1 (segundo método) y 2.3.2, respectivamente, utilizando un espectro de una muestra de TiO_2 irradiada con electrones de 8 keV. Los resultados obtenidos para $\epsilon^*(E)$ están graficados en la figura 5.6.

5.2.3. Procesamiento de los espectros

Los espectros fueron ajustados utilizando el código POEMA cuyo funcionamiento fue descrito en las secciones 2.5 y 4.2. A modo de ejemplo, en la figura 5.7 se muestran los resultados obtenidos para el espectro $Ag-L$ medido con electrones incidentes de 10 keV. En ella se encuentran etiquetadas las distintas líneas utilizadas para los ajustes. Las líneas de diagrama $L\alpha_{1,2}$, $L\gamma_{2,3}$, $L\gamma_1$, $L\beta_2$, $L\gamma_5$, $L\beta_1$, $L\beta_6$, $L\eta$ y $L\ell$ fueron ajustadas con perfiles voigtianos y sus líneas satélites con perfiles gaussianos. Las débiles líneas encontradas a los lados de los picos $L\alpha_{1,2}$, $L\beta_1$ y $L\beta_2$ son líneas satélites provenientes de ionizaciones

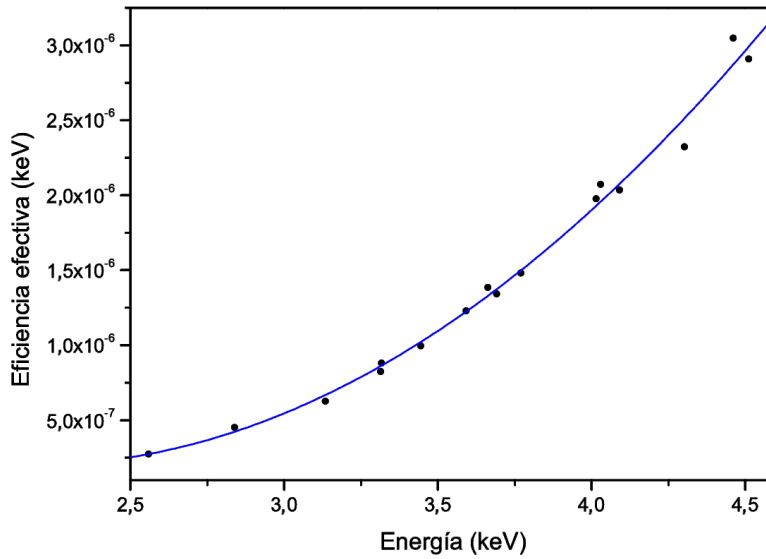


Figura 5.6: Eficiencia efectiva del espectrómetro WDS-PET.

múltiples. En el lado de alta energía se encuentran: $L\alpha_3$, $L\alpha_4$, $L\beta'_1$, $L\beta''_1$, $L\beta'''_1$, $L\beta^{IV}_1$ y $L\beta''_2$, según [86]. En la zona de bajas energías de $L\gamma_1$ se encuentra $L\gamma'_1$ y emisiones Auger radiativas. Debido a la complejidad del espectro y el amplio rango de energías abarcado, la radiación de fondo no pudo ser ajustada satisfactoriamente con el modelo disponible en el código POEMA, por lo que se modificó para que realice las optimizaciones utilizando tres funciones lineales.

Una vez deconvolucionados los picos se obtuvo el área de cada uno de ellos mediante las integrales numéricas detalladas en la subsección 2.4.2. Las intensidades de los picos fueron agrupadas de acuerdo a la subcapa de destino de las transiciones, es decir, los picos $L\alpha_{1,2}$, $L\beta_2$, $L\beta_6$ y $L\ell$ asociados a la capa L_3 , los picos $L\beta_1$, $L\gamma_1$, y $L\eta$ asociados a la capa L_2 y por último los picos $L\beta_4$ y $L\gamma_{2,3}$ asociados a la capa L_1 [161]. Las intensidades de estos grupos de líneas fueron sumadas teniendo en cuenta la eficiencia del espectrómetro, considerando el valor de la eficiencia efectiva en cada canal, es decir

$$I'_x(E_o) = \int_{E_x-w}^{E_x+w} \frac{I(E)}{\epsilon^*(E)} dE, \quad (5.11)$$

donde w es un valor de energía tal que todas las contribuciones del pico posicionado en E_x son tenidas en cuenta. Luego, estas áreas, o número de fotones emitidos por la muestra, fueron introducidas en la expresión (5.10), teniendo en cuenta (5.8). El resultado es la sección eficaz de producción de rayos x por subcapa. La función analítica utilizada para el ajuste de las áreas en función de las energías de incidencia coincide con la empleada en

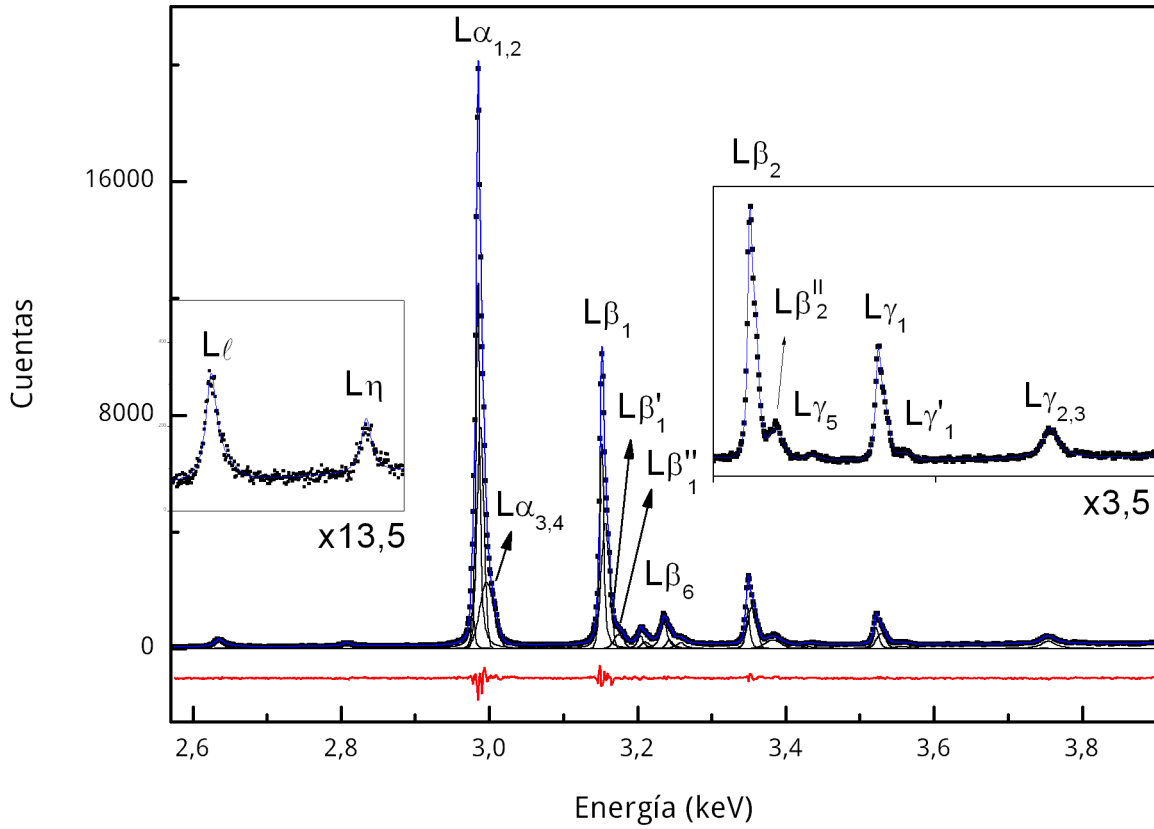


Figura 5.7: Espectro de rayos x de Ag-L obtenido mediante impacto de electrones de 10 keV. Puntos: espectro experimental; línea azul: ajuste espectral; líneas grises: contribución de cada línea por separado; línea roja: residuo. Los gráficos más pequeños son magnificaciones en la misma escala horizontal, con la escala vertical modificada por el valor indicado.

la sección anterior, (5.9), es decir

$$I'_x(E_o) = e^{[c_1(E_o - c_2)^{-c_3}]}(c_4 E_o^{-c_5} - c_6). \quad (5.12)$$

Para mejorar el procedimiento, tener más control sobre el proceso de minimización y distribuir mejor las dispersiones a lo largo del espectro, se realizó el ajuste por un método de optimización similar al incluido en el código POEMA, en contraposición a los cuadrados mínimos realizados por el programa OriginLab. Brevemente, este código de optimización para ajuste de datos, consiste en la minimización de una función χ^2 mediante la variación de parámetros utilizando el algoritmo AMOEBA (método Nelder–Mead *Simplex*) [162].

5.2.4. Resultados

Los resultados obtenidos para el número de fotones emitidos por las distintas subcapas en función de la energía de incidencia se muestran en la figura 5.8 junto con sus curvas de ajuste. Puede verse que, gracias a la cantidad de mediciones realizadas y al tiempo empleado en cada una de ellas, los datos presentan un comportamiento suave, por lo que las derivadas de sus curvas de ajustes pueden considerarse estables. Como se mencionó antes esto permite prescindir de la utilización de métodos de regularización. Las derivadas fueron realizadas analíticamente sobre la expresión (5.12) y calculadas con los resultados obtenidos para los parámetros c_i .

Los valores de poder de frenado $S(E)$ fueron extraídos de [156] y los coeficientes de atenuación de rayos x para las energías de las distintas líneas, de [157].

Con todo este conjunto de datos y resultados, se obtuvo la sección eficaz de producción de rayos x L para cada subcapa L a partir de (5.10), ver tabla 5.4. En la figura 5.9(a) se muestra a modo de ejemplo la sección eficaz de producción obtenida para la capa L_1 . La comparación de estos valores con las predicciones teóricas existentes en bibliografía debe realizarse cuidadosamente ya que están involucrados los coeficientes Coster-Kronig $f_{i,j}$ y los coeficientes de producción de fluorescencia ω_{L_i} para poder obtener, a partir de la sección eficaz de ionización teórica σ_{L_i} de cada subcapa, una sección eficaz de producción de rayos x σ_{X_i} . Esta transformación se hizo a partir de las expresiones (4.3), que pueden reescribirse como

$$\begin{aligned}
 \sigma_{X1} &= \sigma_{L1}\omega_{L1}, \\
 \sigma_{X2} &= (\sigma_{L2} + f_{1,2}\sigma_{L1})\omega_{L2}, \\
 \sigma_{X3} &= (\sigma_{L3} + f_{2,3}\sigma_{L2} + (f_{1,3} + f_{1,2}f_{2,3})\sigma_{L1})\omega_{L3}.
 \end{aligned}
 \tag{5.13}$$

En el caso de Ag, los conjuntos de los coeficientes ω_{L_i} y $f_{i,j}$ más utilizados son los publicados por Campbell [163] y por Perkins [90], que son muy diferentes entre sí. Se eligieron estos datos para comparar con secciones eficaces de ionización teóricas obtenidas por Campos *et al.* (ajuste a valores teóricos) [11] y por Bote [164]. La combinación de estos valores da como resultado cuatro conjuntos de secciones eficaces que fueron comparadas con las obtenidas en este trabajo, ver figura 5.9(b). En el caso de las secciones eficaces correspondientes a la capa L_1 no se observan cuatro curvas muy diferentes, ya que la sección eficaz de ionización L_1 es muy similar según [11] y [164], la mayor diferencia entre las curvas de secciones eficaces de producción de rayos x mostradas es debida a los distintos valores de ω_{L_i} utilizados.

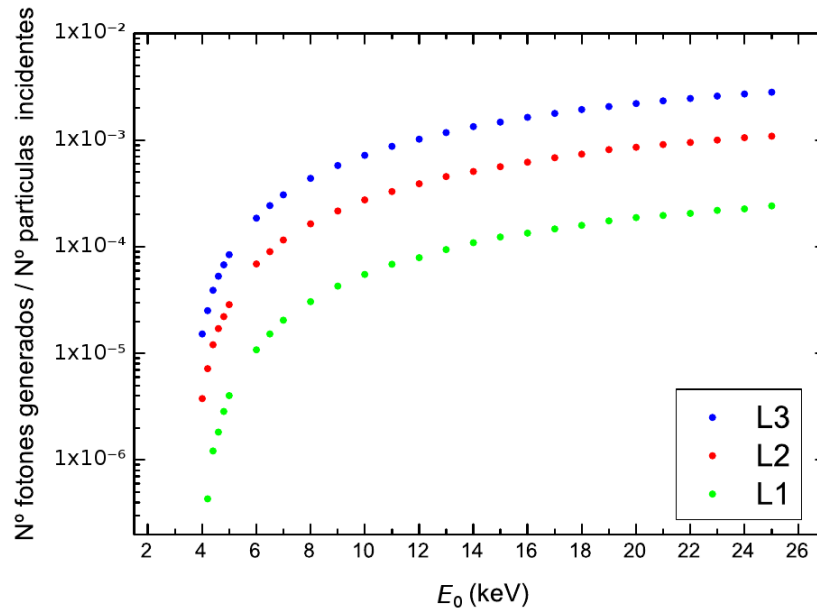


Figura 5.8: Número de fotones emitidos por partícula incidente en función de la energía de incidencia E_0 para cada una de las subcapas L_i . La incerteza es del tamaño del punto.

En la comparación de estos datos debe tenerse en cuenta que las curvas teóricas presentan incertezas mayores al 10 % pues están involucradas las incertezas de los coeficientes $f_{i,j}$ y ω_{L_i} , que pueden llegar a valores del 25 % para ω_{L_1} y 30 % para $f_{1,3}$, por ejemplo. En este contexto, puede verse que existe un buen acuerdo en la región entre 5 y 10 keV. Sin embargo, los valores para altos sobrevoltajes presentan diferencias mucho mayores y que tienen un comportamiento sistemático. Esto se debe a que en esta región las aproximaciones hechas para llegar a (5.10) no son válidas, pues las emisiones secundarias dejan de ser despreciables y las trayectorias de los electrones no son bien aproximadas por rectas. Este comportamiento se repite de forma más importante para las subcapas L_2 y L_3 (ver figura 5.9b para el caso de la subcapa L_3).

En la última columna de la tabla 5.4 se presenta el valor de la sección eficaz de producción de rayos x L, obtenido simplemente sumando las contribuciones de cada subcapa. Estos resultados se comparan en la figura 5.10 con los valores teóricos y con resultados experimentales obtenidos utilizando un espectrómetro EDS y con el método de muestra delgada [165]. Puede observarse un muy buen acuerdo entre los dos conjuntos de datos experimentales en el rango de validez del método de muestra gruesa, indicado más arriba. Este acuerdo es esperable si se tiene en cuenta que para comparar datos experimentales con teóricos hay que apelar a algún conjunto de valores de coeficientes Coster-Kronig y de producción de fluorescencia, mientras que entre datos experimentales esto no es necesario.

Es importante aclarar que los resultados obtenidos en esta sección son considerados

E_0 (keV)	Sección eficaz de producción de rayos x σ_x			
	L ₁ (barn)	L ₂ (barn)	L ₃ (barn)	L total (barn)
4	4.5	59	180	240
4,2	9.4	75	220	300
4,4	13	88	250	350
4,6	16	99	270	380
4,8	18	107	290	410
5	20	114	300	440
6	26	136	360	520
6,5	28	142	370	540
7	30	146	380	560
8	32	152	400	580
9	33	155	410	590
10	34	158	410	600
11	36	162	420	620
12	36	164	430	630
13	37	167	430	640
14	39	170	440	650
15	40	173	450	660
16	41	177	460	680
17	42	181	470	690
18	43	185	480	710
19	44	189	490	720
20	46	193	500	740
21	46	197	510	750
22	48	202	520	770
23	49	206	530	780
24	50	210	540	800
25	51	214	550	810

Tabla 5.4: Secciones eficaces de producción de rayos x por subcapa y total. Las incertezas en las secciones eficaces por subcapa están estimadas en 10% y en la sección eficaz total en 15%.

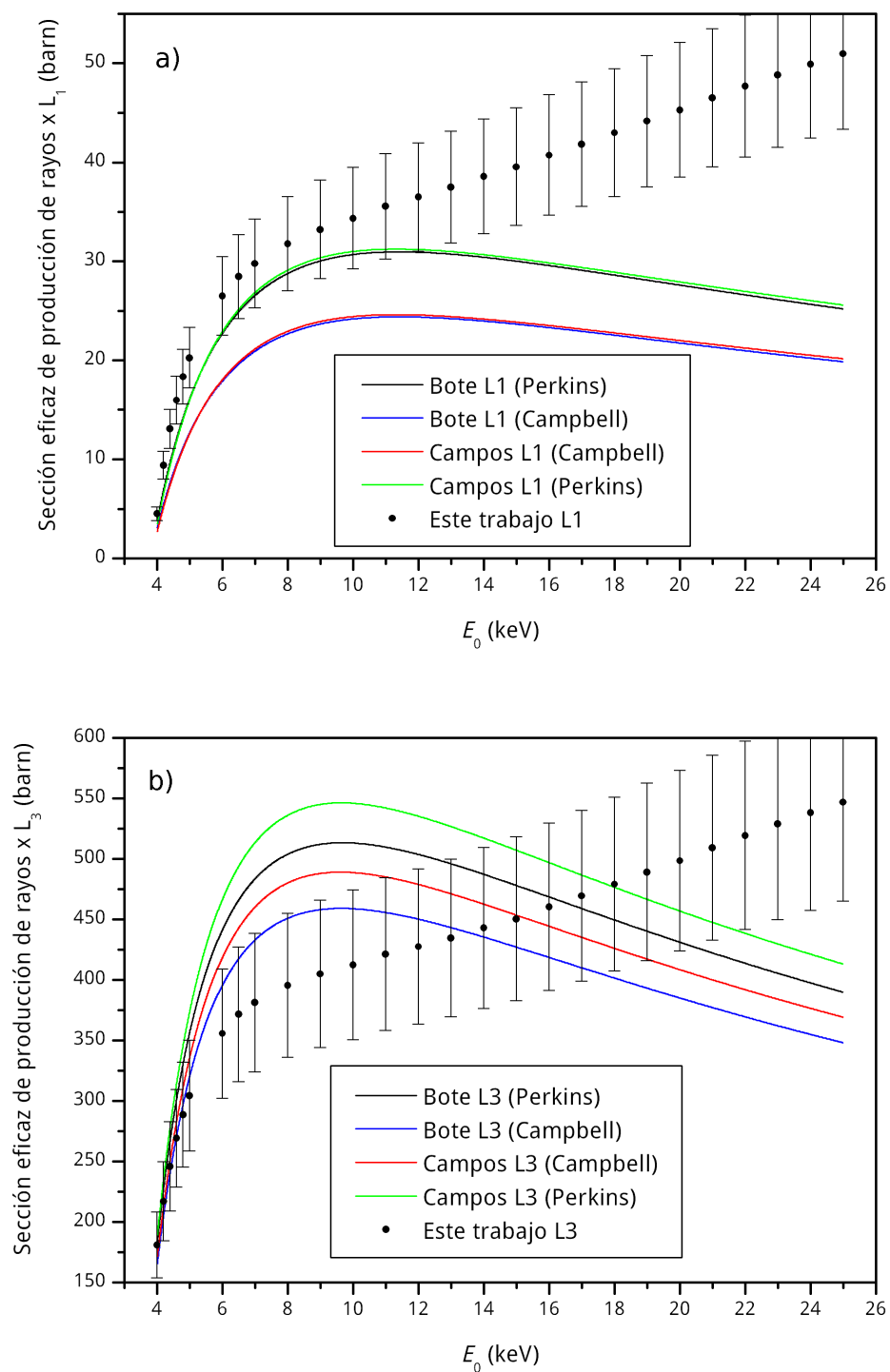


Figura 5.9: Sección eficaz de producción de rayos x por subcapa. a) Subcapa L1. b) Subcapa L3.

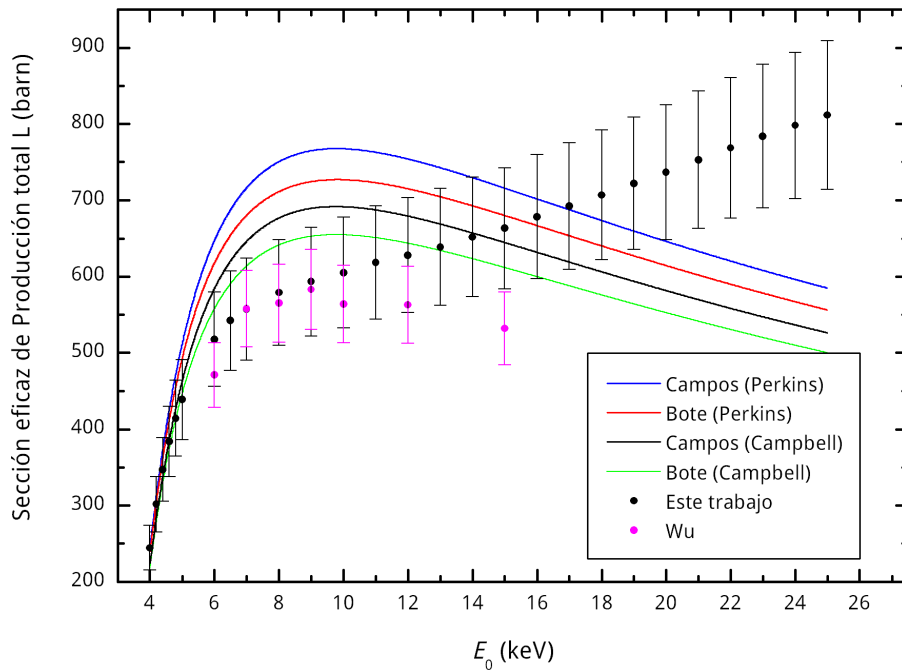


Figura 5.10: Sección eficaz de producción de rayos x total L.

como preliminares, ya que es necesario efectuar una corrección para considerar las fallas en las hipótesis del método de muestra gruesa, particularmente para altos sobrevoltajes, que aún está en desarrollo. Por ello, las incertezas asociadas a las distintas secciones eficaces de producción de rayos x que figuran en la tabla 5.4 y figuras 5.9a-b y 5.10 son valores estimativos. Para la presentación hecha aquí, se consideró que las incertezas más importantes estaban asociadas a la eficiencia efectiva que, considerando los resultados de la sección anterior, puede ser estimada en 4%; y además se consideró las incertezas asociadas al poder de frenado (10%), a los coeficientes de atenuación (10%), y a las derivadas numéricas y número de fotones emitidos (5%). Por lo tanto, por propagación de incertezas, la cota superior para la incerteza de las secciones eficaces de producción de rayos x por subcapa se estimó en un 15%. La incerteza para la sección eficaz total se obtuvo por propagación de errores, dando como resultado un 12%.

Para ampliar el rango de validez del método de muestra gruesa, como se indica más arriba, se han ideado algunas correcciones que podrían realizarse en el futuro. Por ejemplo, se podría obtener un factor de corrección a partir del cociente entre el número de fotones obtenido mediante simulaciones MC y el dado por (5.4) calculando con la misma base de datos (secciones eficaces de ionización, coeficientes de atenuación y poder de frenado) utilizada en las simulaciones. Este factor podría multiplicar la expresión 5.4 para obtener las secciones eficaces “corregidas” a partir de las mediciones.

5.2.5. Conclusiones

A partir del método de muestra gruesa se obtuvieron resultados válidos en la región entre 5 y 10 keV para las secciones eficaces de producción de rayos x L. Este rango de validez es obtenido a partir de la comparación con datos experimentales obtenidos de la literatura. Las diferencias encontradas entre los datos teóricos es posible que se deban a las dispersiones existentes en los coeficientes Coster-Kronig y coeficientes de producción de fluorescencia utilizados al obtener secciones eficaces de producción de rayos x a partir de las secciones eficaces de ionización teórica.

Se propone para investigaciones futuras una forma de corrección al método de muestra gruesa para ampliar su rango de validez para otros sobrevoltajes. El mismo se basa en la comparación de la ecuación (5.4) con simulaciones MC de intensidades de rayos x.

Se puede concluir que efectivamente el método de muestra gruesa funciona adecuadamente pero su rango de validez debe ser analizado cuidadosamente en cada caso y, si es posible, ser extendido mediante correcciones. El empleo de este método conlleva aplicaciones muy importantes como la medición de secciones eficaces de líneas débiles, la determinación de secciones eficaces de ionización múltiple (sección anterior) o particularmente, las asociadas a líneas hipersatélites.

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas futuras

El objetivo principal de esta tesis fue la determinación de secciones eficaces de ionización múltiple. Para alcanzar dicho objetivo, algunas actividades fueron realizadas en forma de colaboraciones con otros autores (en el mismo laboratorio o en otros), lo que aportó a la tesis diferentes puntos de vista. Todas estas investigaciones, descritas en las distintas secciones del cuerpo de la tesis, fueron muy importantes para llegar a la instancia final donde se obtuvieron las secciones eficaces de ionización múltiple. Las diferentes secciones de la tesis contienen sus conclusiones específicas, en esta sección se describen las conclusiones de manera general, observando la tesis como un todo.

Para realizar la mayoría de los estudios presentados aquí fue necesaria la caracterización de los espectrómetros WDS utilizados, sin los cuales el análisis del espectro puede resultar erróneo. En esta tesis se determinó la eficiencia del espectrómetro WDS-PET del LABMEM (UNSL) y la eficiencia efectiva de los espectrómetros WDS-PET y WDS-TAP del LAMARX (UNC). Su determinación llevó un tiempo considerable pero sus resultados fueron muy positivos pues sus valores eran imprescindibles para obtener valores absolutos de secciones eficaces. Por las indagaciones hechas en la literatura y por la experiencia adquirida con otros laboratorios, podemos decir que obtener estos datos de forma absoluta es una tarea compleja que lleva tiempo. Para obtener las eficiencias mencionadas se llevó a cabo la medición de muchos espectros tanto WDS como EDS que fueron complementados, cuando fue necesario, con simulaciones Monte Carlo.

Un paso muy importante y complejo en la determinación de secciones eficaces (o cualquier característica obtenida a partir de un pico) es la remoción del fondo. En este sentido, durante el transcurso de la tesis se realizó un modelo para predecir el *bremstrahlung* generado por protones, como AB y/o SEB, en un experimento de PIXE sobre sustratos gruesos de elementos livianos. El modelo resultante reprodujo la tendencia predicha por

otros autores en muestras delgadas. Esto, junto con el hecho de que el modelo actualmente provee buenos resultados en un código para cuantificaciones en PIXE, demuestra que el modelo es robusto y confiable, dentro de las condiciones experimentales trabajadas en esta tesis.

Antes de encarar la medición de líneas satélites producidas por ionizaciones múltiples, se realizaron estudios para identificar y caracterizar estructuras satélites originadas por transiciones RAE, producidas por transiciones desde orbitales moleculares y particularmente, por ionización múltiple. De esta manera, en esta tesis se estudiaron los espectros L de compuestos de FeN y muestras puras de Fe y Ni; y espectros K en compuestos de S. Además de los parámetros como energías características, anchos naturales de línea y probabilidades relativas de transición obtenidos para muestras puras, en estas investigaciones se pudo analizar la dependencia del espectro con el entorno químico del átomo en cuestión. Con el conocimiento que fue necesario adquirir para estudiar este tipo de espectros satélites, se pudo encarar con buen fundamento la determinación de las secciones eficaces de ionización múltiple.

En el caso de irradiación con electrones o fotones de baja energía, la determinación de secciones eficaces de ionización múltiple conlleva un problema importante que es la baja probabilidad de ocurrencia de los eventos involucrados. Además, es sabido que la fabricación y caracterización de muestras lo suficientemente delgadas, e incluso la posterior medición del espectro de rayos x, es muy delicada y compleja. Teniendo en cuenta esto, en esta tesis se utilizó el método de muestra gruesa para la determinación de secciones eficaces producción de rayos x en Si-K y Ag-L. El funcionamiento del método fue corroborado en un rango de validez específico para cada caso. Este hecho permitió extender confiablemente su aplicación a las secciones eficaces de ionización múltiple a partir del análisis de los grupos de líneas $K\alpha L^1$ y $K\alpha L^2$ en Si. Cabe resaltar que estos valores de secciones eficaces absolutos no existían en la literatura hasta el momento.

Respecto de los objetivos planteados al inicio de la tesis, consideramos que se han cumplido satisfactoriamente. A partir de los métodos desarrollados y puestos a prueba en esta tesis queda abierto el camino para futuros experimentos con otros elementos u otras aplicaciones. Consideramos además que se hicieron aportes al conocimiento científico general, por los métodos desarrollados para la determinación de eficiencias de espectrómetros WDS, por la exploración y extensión del método de muestra gruesa y, específicamente, por la publicación de parámetros de emisiones hasta ahora no caracterizadas.

Perspectivas futuras

Los experimentos realizados para el modelado del fondo en PIXE fueron llevados a cabo para el caso particular de carbono, pues es un sustrato comúnmente utilizado en muchas áreas, no sólo de física básica sino también de ciencias de materiales. Sin embargo, sería interesante extender las investigaciones a otros sustratos como por ejemplo, el silicio, que es otro sustrato con aplicaciones prácticas importantes.

Aprovechando este modelo para el fondo en PIXE, pueden medirse secciones eficaces de ionización de elementos cuyas emisiones estén ubicadas en algún rango de energías que dificulte la extracción del fondo. Además, este modelo puede utilizarse en el programa de cuantificación que está siendo desarrollado por otros autores . Se prevé que este código también sea utilizado en la determinación experimental de secciones eficaces de ionización por impacto de protones.

Como fue dicho durante el desarrollo de la tesis, una aplicación importante del método de muestra gruesa es la determinación de secciones eficaces de ionización doble que dan lugar a líneas hipersatélites. Para que los electrones incidentes produzcan doble ionización en la capa K deben utilizarse sobrevoltajes altos. En estas condiciones, la aproximación realizada en el método de muestra gruesa sobre las trayectorias rectas de los proyectiles, se cumple mejor. Sin embargo, debería investigarse la influencia de las emisiones secundarias.

Para extender el rango de funcionamiento del método de muestra gruesa pueden realizarse correcciones mediante la utilización de simulaciones Monte Carlo. En las regiones de sobrevoltajes donde el método no funciona, las emisiones secundarias no son despreciables y las trayectorias de los proyectiles no pueden ser consideradas como rectas. Realizando simulaciones Monte Carlo en las regiones de bajo y alto sobrevoltaje se puede observar para qué sobrevoltaje las aproximaciones asumidas en el método de muestra gruesa dejan de cumplirse. Además, como fue mencionado en la segunda sección del capítulo 5, se puede confeccionar un factor de corrección al método de muestra gruesa experimental también mediante simulaciones Monte Carlo. Estas modificaciones al método deben ser exploradas para muchos elementos y deben ser puestas a prueba con los experimentos correspondientes.

Publicaciones asociadas a esta tesis

A partir de las investigaciones realizadas en esta tesis, se publicaron los siguientes trabajos:

- “*Structure of the sulfur K x-ray emission spectrum: Influence of the oxidation state*”, en la revista “*Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*”. Año 2012, volumen 45, número 2, artículo 025004. Autores: P. Pérez, A. Carreras y J. Trincavelli. doi:10.1088/0953-4075/45/2/025004.
- “*Bremsstrahlung in Carbon thick targets by proton incidence*”, en la revista “*Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*”, correspondiente al *proceedings* del congreso “*13th International Conference on Particle Induced X-ray Emission*”. Autores: P. D. Pérez, A. P. L. Bertol, T. P. Rodriguez, M. A. Z. Vasconcelos y J. Trincavelli. Año 2014, volumen 318, Parte A, páginas 23-26. doi:10.1016/j.nimb.2013.06.048
- “*Experimental determination of multiple ionization cross sections in Si by electron impact*” en la revista “*Physical Review A*”. Año: 2015, volumen 92, artículo 062708. Autores: P. D. Pérez, A. Sepúlveda, G. Castellano y J. Trincavelli. doi:10.1103/PhysRevA.92.062708.

Apéndices

.1. RBS

En este apéndice se explicará de manera resumida, la técnica de espectroscopía por retrodispersión Rutherford (RBS). La síntesis está basada principalmente a partir de los contenidos que figuran en [83]. Como fue mencionado en la sección 2.2, la técnica RBS es muy utilizada para la caracterización de materiales. En el caso específico de las investigaciones sobre secciones eficaces de ionización se utiliza RBS para la determinación del espesor de una muestra delgada.

Básicamente, la técnica consiste en irradiar la muestra con protones o partículas alfa con energías E_0 entre 1 a 15 MeV y analizar el espectro de las partículas retrodispersadas, de energía E_1 . La energía con la que el proyectil es retrodispersado viene dada por el factor cinemático:

$$K_{1,2} \equiv \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(1 - (m_1/m_2)^2 \sin^2(\theta))^{1/2} + (m_1/m_2) \cos(\theta)}{1 + m_1/m_2} \right]^2 \quad (1)$$

donde m_1 y m_2 son la masa del proyectil y del núcleo dispersor, respectivamente, θ el ángulo de dispersión, ver figura 1. De esta manera, el registro de la energía de retrodispersión permite discriminar con qué átomo interactuó el proyectil, es decir, el registro de E_1 determina m_2 . Si los iones incidieran sobre una capa monoatómica, la señal recolectada se vería como picos caracterizados por m_2 , ver figura 2. Se debe considerar también que el proyectil pierde energía a medida que penetra en la muestra y cuando sigue su camino hacia el detector. Esta pérdida de energía puede calcularse a partir del poder de frenado del proyectil en la muestra. Esta última tarea requiere el conocimiento de las composiciones del material, por lo cual el proceso de cuantificación puede llevarse a cabo iterativamente.

En la figura 3 puede verse el espectro de una muestra simple que consiste en un film fino de Au depositado sobre un sustrato de Si. Como fue mencionado anteriormente, si el film estuviese compuesto por un sola capa de átomos de Au, la estructura ubicada en 800

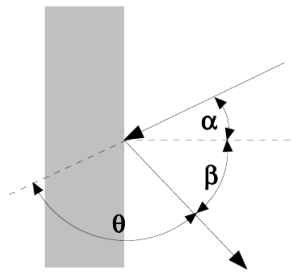


Figura 1: Consideraciones geométricas del experimento de RBS.

keV debería observarse como una línea. Como el film está compuesto por varias capas de átomos, la estructura ubicada por debajo de 900 keV forma una ventana correspondiente a los proyectiles de menor energía que fueron retrodispersados en alguna capa más profunda, que perdieron energía hasta llegar hasta ese punto y que también perdieron energía al salir de la muestra. Por lo tanto, puede verse que el ancho de esta estructura está fuertemente correlacionado con el espesor del film. La estructura ubicada por debajo de 450 keV se corresponde con los proyectiles que fueron retrodispersados en el sustrato de silicio. Esta estructura se ubica allí pues los átomos de Si producen un factor cinemático más chico que los de Au, además los proyectiles debieron atravesar el film primero hasta llegar al sustrato, con lo cual interactúan en la capa de silicio con una energía menor. De la misma forma que lo ocurrido en el film superior, el proyectil retrodispersado en el sustrato también pierde energía al salir hasta el detector porque la estructura que se forma en el espectro es una ventana.

Otro caso particular se encuentra en la figura 4, donde se muestra el espectro obtenido al irradiar un film delgado de óxido de Cu. La estructura correspondiente a las interacciones con los átomos de oxígeno se ubica en la zona de bajas energías pues los proyectiles son retrodispersados menos eficientemente por átomos livianos, es decir, con menos energía.

Los procesos que gobiernan las interacciones entre proyectiles y núcleos dispersores son procesos cuánticos, por lo cual la probabilidad de interacción está dada por la sección eficaz correspondiente. Luego, la altura e intensidad (el área) de las estructuras del espectro están determinadas por estas probabilidades y por la concentración de los elementos. De esta manera, a partir del área se puede obtener la concentración de los elementos que componen el film y mediante el cociente de intensidades entre distintas estructuras se pueden obtener las relaciones estequiométricas. En la figura 4 se puede ver, por ejemplo, espectros de muestras de Cu con distinto estado de oxidación. En el caso denotado con color azul, la relación de intensidades implica Cu_2O , y en el caso denotado en color negro la relación entre intensidades indica CuO .

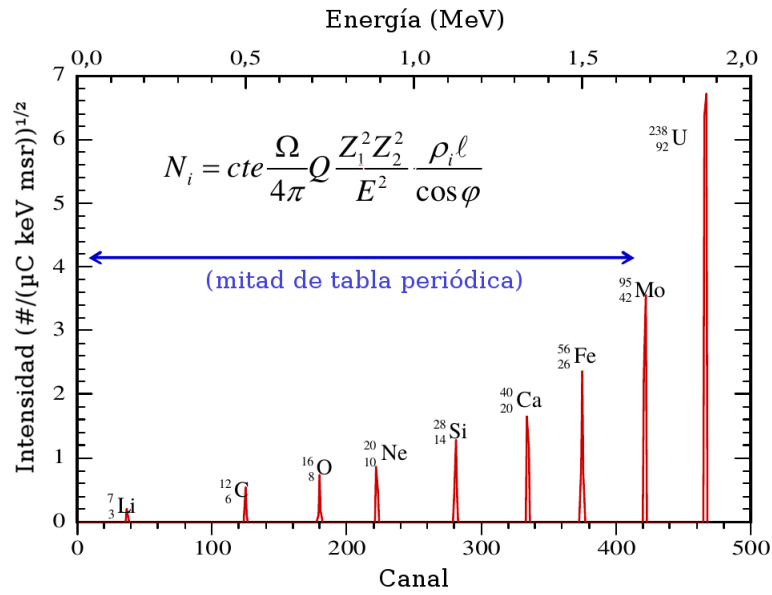


Figura 2: Señal recolectada en el caso ideal de partículas alfa de 2 MeV retrodispersados por una capa monoatómica de un elemento de número atómico Z_2 ; E la energía del ión y N_i la señal detectada.

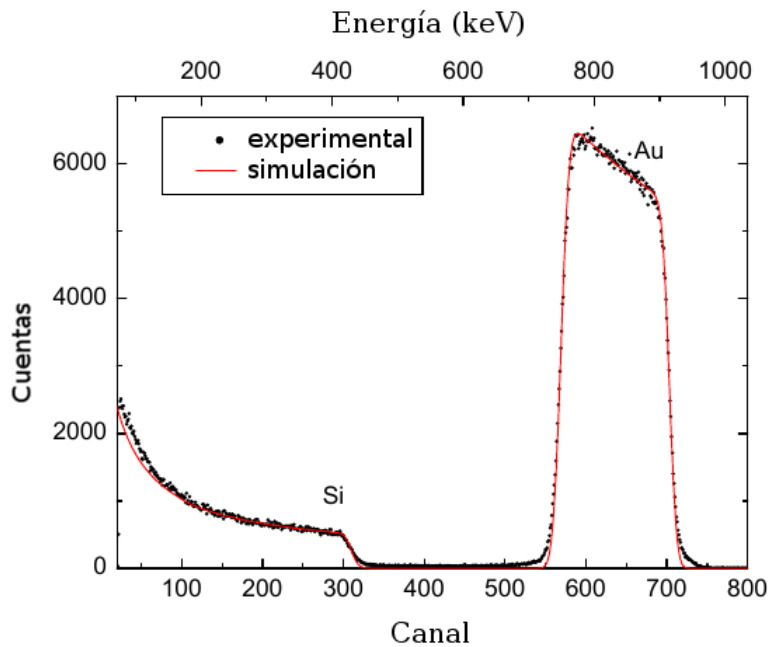


Figura 3: Espectro RBS de un experimento simple de un film de Au sobre un sustrato de Si, irradiado con iones ^4He de 1 MeV y ángulo de dispersión $\theta = 165^\circ$.

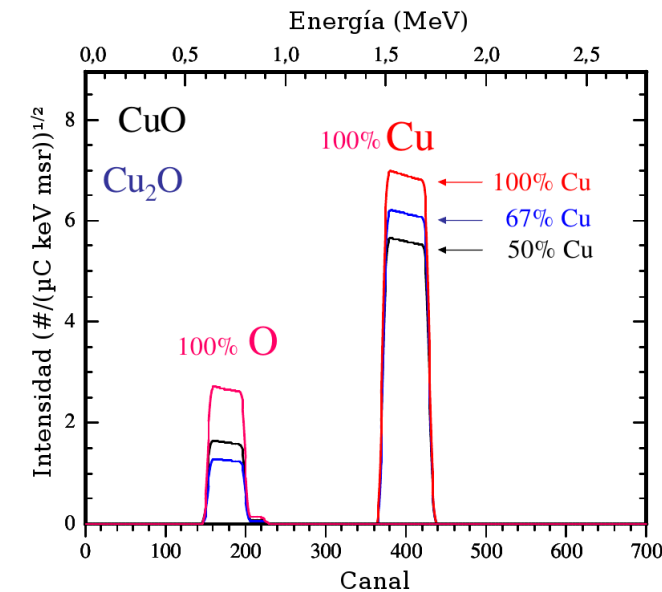


Figura 4: Varios espectros de RBS obtenidos en muestras con un estrato Cu puro y en muestras de óxido de cobre en distintas estequiometrías.

.2. SIMNRA

Uno de los programas más utilizados en el mundo para el análisis de los espectros RBS es SIMNRA [83], que también puede ser utilizado para el análisis de espectros obtenidos mediante experimentos similares, como en el caso la técnica *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA).

El programa realiza simulaciones del espectro producido por una muestra propuesta por el operador¹. Mediante la comparación con el espectro medido encuentra, de forma iterativa, la combinación de parámetros que mejor se acerca a la medición. Para ello tiene incluida una base de datos muy completa de reacciones nucleares para protones, deuterones, iones ^3He y ^4He ; además tiene en cuenta la pérdida de energía por *straggling*.

Para las simulaciones, SIMNRA utiliza trayectorias rectas para las partículas incidentes y salientes conectadas por un evento de dispersión simple. Para un ajuste más realista estas trayectorias pueden ser conectadas por eventos de dispersión múltiple de menor ángulo, ver figura 5, lo cual puede llegar a duplicar el tiempo de cómputo. En la figura 6 puede verse una comparación entre simulaciones hechas con dispersiones simples y con doble dispersión.

Dependiendo del objetivo de la investigación, SIMNRA permite obtener los espesores y la rugosidad de los distintos estratos de la muestra, las concentraciones de los elementos

¹La configuración experimental y las condiciones de irradiación también deben ser especificadas.

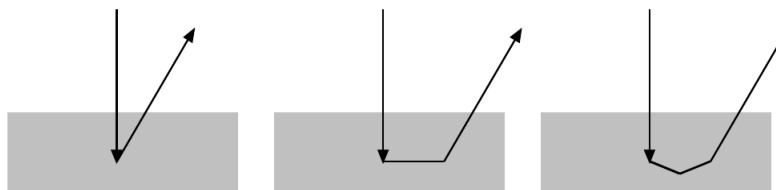


Figura 5: Trayectorias de una partícula incidente y saliente conectadas por un evento de dispersión simple o por varias dispersiones.

e incluso la razón estequiométrica de algunos óxidos.

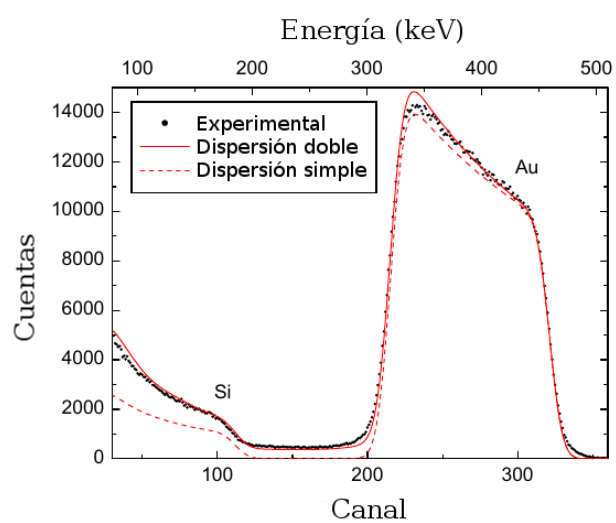


Figura 6: Comparación entre simulaciones considerando dispersión simple y dispersión doble para ajustar el espectro obtenido al irradiar un film de Au sobre Si con iones ^4He de 0,5 meV.

Bibliografía

- [1] H. M. Rietveld. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type $M_3\text{UO}_6$. *Acta Crystallographica*, 20(4):508–513, 1966.
- [2] I. Török, T. Papp y S. Raman. Energy systematics of the $K\alpha$ Li satellite transitions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 150(1–4):8 – 13, 1999.
- [3] Y.-K. Kim y P. M. Stone. Ionization of silicon, germanium, tin and lead by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40:1597, 2007.
- [4] S. P. Limandri, R. D. Bonetto, A. C. Carreras y J. C. Trincavelli. $K\alpha$ satellite transitions in elements with $12 \leq Z \leq 30$ produced by electron incidence. *Phys. Rev. A*, 82:032505, 2010.
- [5] S. P. Limandri, M. A. Z. Vasconcellos, R. Hinrichs y J. C. Trincavelli. Experimental determination of cross sections for K -shell ionization by electron impact for C, O, Al, Si, and Ti. *Phys. Rev. A*, 86:042701, 2012.
- [6] J. Zhu, Z. An, M. Liu y L. Tian. Measurements of the K -shell ionization cross sections of si by 3-25-keV electron impact using the thick-target method. *Phys. Rev. A*, 79:052710, 2009.
- [7] J. P. Santos, F. Parente y Y.-K. Kim. Cross sections for K -shell ionization of atoms by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 36(21):4211, 2003.
- [8] J. M. Fernández-Varea, M. N. Martins, M. V. Manso Guevara, N. L. Maidana, V. R. Vanin, J. A. García-Alvarez, S. F. Barros, J. Takahashi, A. L. Malafrente, A. A. Bonini y R. R. Lima. Ionización de capas K y L por electrones de 10 a 100 keV. page 17, Argentina, 2014. Latin American Seminar of Analysis by X-ray Techniques SARX. Conferencia plenaria.

- [9] J. M. Fernández-Varea, V. Jahnke, N. L. Maidana, A. A. Malafrente y V. R. Vanin. Cross sections of K-shell ionization by electron impact, measured from threshold to 100 keV, for Au and Bi. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 47(15):155201, 2014.
- [10] X. Llovet, C. Powell, F. Salvat y A. Jablonski. Cross sections for inner-shell ionization by electron impact. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 43(1):013102, 2014.
- [11] C. Campos, M. Vasconcellos, J. Trincavelli y S. Segui. Analytical expression for K-and L-shell cross sections of neutral atoms near ionization threshold by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40(19):3835, 2007.
- [12] D. Davis, V. Mistry y C. Quarles. Inner shell ionization of copper, silver and gold by electron bombardment. *Physics Letters A*, 38(3):169 – 170, 1972.
- [13] H. Schneider, I. Tobehn, F. Ebel y R. Hippler. Absolute cross sections for inner shell ionization by lepton impact. *Phys. Rev. Lett.*, 71:2707–2709, 1993.
- [14] J.-L. Pouchou y F. Pichoir. Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model “PAP”. pages 31–75, 1991.
- [15] S. Segui, M. Dingfelder y F. Salvat. Distorted-wave calculation of cross sections for inner-shell ionization by electron and positron impact. *Physical Review A*, 67(6):062710, 2003.
- [16] J. Miranda y G. Lapicki. Experimental cross sections for L-shell x-ray production and ionization by protons. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 100(3):651 – 780, 2014.
- [17] I. Török, T. Papp, J. Pálinkás, M. Budnar, A. Mühleisen, J. Kawai y J. Campbell. Relative intensity of the $K\beta_5$ x-ray line. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 114(1):9–14, 1996.
- [18] D. Urch. The origin and intensities of low energy satellite lines in x-ray emission spectra: a molecular orbital interpretation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(6):1275, 1970.
- [19] D. S. Urch. Bonding in minerals: the application of PAX (photoelectron and x-ray) spectroscopy to the direct determination of electronic structure. *Mineralogical Magazine*, 53(370):153–164, 1989.

- [20] S. A. Ceppi. *Espectroscopía de emisión $K\beta$ de rayos X de alta resolución. Instrumentación y aplicaciones*. tesis de doctorado, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, 2012.
- [21] F. Gianturco. Inner-shell double ionization and chemical bonding II. satellite lines. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 1(4):614, 1968.
- [22] E. Esmail, C. Nicholls y D. Urch. The detection of light elements by x-ray emission spectroscopy with use of low-energy satellite peaks. *Analyst*, 98(1171):725–731, 1973.
- [23] D. Urch, C. R. Brundle y A. D. Baker. Electron spectroscopy. theory, techniques and applications. *Academic Press, Nueva York*, 3:1–39, 1979.
- [24] M. T. Deluigi, E. Perino, R. Olsina y A. R. de la Vega. Sulfur-and phosphorus- $K\beta$ spectra analyses in sulfite, sulfate and phosphate compounds by x-ray fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 58(9):1699–1707, 2003.
- [25] M. Kavčič, A. Karydas y C. Zarkadas. Chemical state analysis of sulfur in samples of environmental interest using high resolution measurement of $K\alpha$ diagram line. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 222(3–4):601 – 608, 2004.
- [26] T. Tada, H. Fukuda, J. Hasegawa y Y. Oguri. Application of a wavelength-dispersive particle-induced x-ray emission system to chemical speciation of phosphorus and sulfur in lake sediment samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 65(1):46 – 50, 2010.
- [27] T. Åberg y J. Utriainen. Evidence for a radiative Auger effect in x-ray photon emission. *Physical Review Letters*, 22(25):1346, 1969.
- [28] T. Åberg. Theory of the radiative Auger effect. *Physical Review A*, 4(5):1735, 1971.
- [29] O. Mauron y J.-C. Dousse. Double KL ionization in Al, Ca, and Co targets bombarded by low-energy electrons. *Phys. Rev. A*, 66:042713, 2002.
- [30] R. Watson, V. Horvat y Y. Peng. $K\alpha$ x-ray satellite and hypersatellite spectra of vanadium metal and oxides excited in heavy-ion collisions. *Physical Review A*, 78(6):062702, 2008.

- [31] M. c. v. Kavčič. $K\alpha$ x-ray satellite lines of Si induced in collisions with 1-3-MeV protons. *Phys. Rev. A*, 68:022713, 2003.
- [32] O. Keski-Rahkonen, E. Mikkola, K. Reinikainen y M. Lehtonen. The $K\beta$ x-ray satellite spectra in sodium, magnesium and aluminium: the Kah hypersatellite spectrum in aluminium. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18(14):2961, 1985.
- [33] K. Fennane, J.-C. Dousse, J. Hozowska, M. Berset, W. Cao, Y.-P. Maillard, J. Szlachetko, M. Szlachetko y M. Kavčič. Double K -shell ionization of Al induced by photon and electron impact. *Phys. Rev. A*, 79:032708, 2009.
- [34] S. P. Limandri, A. C. Carreras, R. D. Bonetto y J. C. Trincavelli. $K\beta$ satellite and forbidden transitions in elements with $12 \leq z \leq 30$ induced by electron impact. *Phys. Rev. A*, 81:012504, 2010.
- [35] M. T. Deluigi y J. Riveros. Chemical effects on the satellite lines of sulfur $k\beta$ x-ray emission spectra. *Chemical Physics*, 325(2-3):472 – 476, 2006.
- [36] M. C. Rowe, A. J. Kent y R. L. Nielsen. Determination of sulfur speciation and oxidation state of olivine hosted melt inclusions. *Chemical Geology*, 236(3-4):303 – 322, 2007.
- [37] P. D. Pérez, A. C. Carreras y J. C. Trincavelli. Structure of the sulfur K x-ray emission spectrum: influence of the oxidation state. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 45(2):025004, 2012.
- [38] J. Hozowska, J.-C. Dousse, J. Szlachetko, Y. Kayser, W. Cao, P. Jagodziński, M. Kavčič y S. H. Nowak. First observation of two-electron one-photon transitions in single-photon K -shell double ionization. *Phys. Rev. Lett.*, 107:053001, 2011.
- [39] M. Kavčič, J.-C. Dousse, J. Szlachetko y W. Cao. Chemical effects in the $K\beta$ x-ray emission spectra of sulfur. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 260(2):642 – 646, 2007.
- [40] K. Fennane, J.-C. Dousse, J. Hozowska, M. Berset, W. Cao, Y.-P. Maillard, J. Szlachetko, M. Szlachetko y M. Kavčič. Double K -shell ionization of Al induced by photon and electron impact. *Phys. Rev. A*, 79:032708, 2009.
- [41] Z. An y Q. Hou. Inverse problem in the thick-target method of measurements of inner-shell ionization cross sections by electron or positron impact. *Phys. Rev. A*, 77:042702, 2008.

- [42] S. P. Limandri. *Estudio de parámetros atómicos y moleculares en espectroscopía de rayos x. Aplicación a la cuantificación sin estándares*. tesis de doctorado. FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, 2011.
- [43] J. Trincavelli, S. Limandri, A. Carreras y R. Bonetto. Experimental method to determine the absolute efficiency curve of a wavelength dispersive spectrometer. *Microscopy and Microanalysis*, 14(04):306–314, 2008.
- [44] LAMARX. Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, Córdoba, Argentina. <http://lamarx.famaf.unc.edu.ar>.
- [45] R. Bonetto, G. Castellano y J. Trincavelli. *X-Ray Spectrometry*, 30:313, 2001.
- [46] S. P. Limandri, J. C. Trincavelli, R. D. Bonetto y A. C. Carreras. Structure of the Pb, Bi, Th, and U M x-ray spectra. *Phys. Rev. A*, 78:022518, 2008.
- [47] S. P. Limandri, R. D. Bonetto, H. O. Di Rocco y J. C. Trincavelli. Fast and accurate expression for the Voigt function. Application to the determination of uranium M linewidths. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(9):962–967, 2008.
- [48] H. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22(1):151–152, 1967.
- [49] H. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969.
- [50] G. Castellano, R. Bonetto, J. Trincavelli, M. Vasconcellos y C. Campos. Optimization of K-shell intensity ratios in electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrometry*, 31(2):184–187, 2002.
- [51] C. Visñovezky, S. Limandri, M. Canafoglia, R. Bonetto y J. Trincavelli. *Spectrochim. Acta B*, 62:492–498, 2007.
- [52] R. Bonetto, A. Carreras, J. Trincavelli y G. Castellano. L-shell radiative transition rates by selective synchrotron ionization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(7):1477, 2004.
- [53] S. Limandri, S. Ceppi, G. Tirao, G. Stutz, C. Sánchez y J. Riveros. High resolution study of $K\beta'$ and $K\beta_{1,3}$ x-ray emission lines from Mn-compounds. *Chemical Physics*, 367(2–3):93 – 98, 2010.

- [54] H. Enkisch, C. Sternemann, M. Paulus, M. Volmer y W. Schülke. 3d spectator hole satellites of the Cu $K\beta_{1,3}$ and $K\beta_{2,5}$ emission spectrum. *Phys. Rev. A*, 70:022508, 2004.
- [55] A. Paredes Mellone. *Estudio de la evolución de la estructura satélites con hueco espectador 3d en el espectro de emisión Zn $K\beta_{1,3}$* . trabajo final de licenciatura, FaMAF, Universidad Nacional de Córdoba, 2013.
- [56] F. Salvat, J. M. Fernández-Varea y J. Sempau. PENELOPE 2011 – a code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport. (*Paris: Issy-les-Moulineaux*) *OECD/NEA Data Bank*, 2011.
- [57] J. Sempau, A. Badal y L. Brualla. A PENELOPE-based system for the automated Monte Carlo simulation of clinacs and voxelized geometries—application to far-from-axis fields. *Med. Phys.*, 38:5887 – 5895, 2011. Available at <http://dx.doi.org/10.1118/1.3643029>.
- [58] R. Van Grieken y A. Markowicz. *Handbook of X-ray Spectrometry*. Marcel Dekker, INC. CRC Press, 2001.
- [59] D. D. Cohen, E. Stelcer, R. Siegele, M. Ionescu y M. Prior. Experimental bremsstrahlung yields for mev proton bombardment of beryllium and carbon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266(8):1149–1153, 2008.
- [60] J. Campbell, N. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick y J. Maxwell. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(20):3356 – 3363, 2010.
- [61] J. Maxwell, J. Campbell y W. Teesdale. The guelph PIXE software package. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 43(2):218 – 230, 1989.
- [62] F. Folkmann, J. Borggreen y A. Kjeldgaard. Sensitivity in trace-element analysis by p, α and ^{16}O induced x-rays. *Nuclear Instruments and Methods*, 119:117–123, 1974.
- [63] F. Folkmann, C. Gaarde, T. Huus y K. Kemp. Proton induced x-ray emission as a tool for trace element analysis. *Nuclear Instruments and Methods*, 116(3):487–499, 1974.

- [64] J. Hansteen, O. Johnsen y L. Kocbach. Predictions of inner-shell coulomb ionization by heavy charged particles. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 15(4):305–317, 1975.
- [65] K. Ishii y S. Morita. Continuum x rays produced by light-ion-atom collisions. *Physical Review A*, 30(5):2278, 1984.
- [66] K. Ishii y S. Morita. Continuous backgrounds in PIXE. *International Journal of PIXE*, 1(01):1–29, 1990.
- [67] K. Ishii. High energy limit of atomic bremsstrahlung. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 99(1):163–165, 1995.
- [68] K. Murozono, K. Ishii, H. Yamazaki, S. Matsuyama y S. Iwasaki. PIXE spectrum analysis taking into account bremsstrahlung spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 150(1):76–82, 1999.
- [69] S. A. Johansson, J. L. Campbell y K. G. Malmqvist. *Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*, volume 133. John Wiley & Sons, 1995.
- [70] K. Ishii y S. Morita. Theoretical estimation of PIXE detection limits. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 34(2):209–216, 1988.
- [71] K. Ishii, H. Yamazaki, S. Matsuyama, W. Galster, T. Satoh y M. Budnar. Contribution of atomic bremsstrahlung in PIXE spectra and screening effect in atomic bremsstrahlung. *X-Ray Spectrometry*, 34(4):363–365, 2005.
- [72] K. Ishii, S. Matsuyama, H. Yamazaki, Y. Kikuchi, G. Momose y T. Satoh. Atomic bremsstrahlung of Al, Ag and Au targets bombarded with 1.5 MeV protons. *X-Ray Spectrometry*, 37(2):121–124, 2008.
- [73] K. Ishii. Continuous x-rays produced in light-ion–atom collisions. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(10):1135–1163, 2006.
- [74] G. Lapicki. Cross sections for K-shell x-ray production by hydrogen and helium ions in elements from beryllium to uranium. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18(1):111–218, 1989.

- [75] M. Berger. NISTIR 4999 National Institute of Standards and Technology. *Gaithersburg, MD*, 1993.
- [76] T. Rodríguez Cabello, P. D. Pérez, A. Lamberti Bertol, M. Vasconcellos y J. Trincavelli. Método de evaluación de parámetros para análisis mediante PIXE. *Presentación en formato póster en la 98ª Reunión de Física Argentina*, 2013.
- [77] T. Rodríguez Cabello, P. D. Pérez y J. Trincavelli. Análisis semi-cuantitativo sin estándares mediante PIXE. *Presentación en formato póster en el XIV Seminario Latinoamericano de Análisis por Técnicas de rayos X (SARX)*, 2014.
- [78] J. C. Mallinson. *The Foundations of Magnetic Recording 2E*. Academic press, 2012.
- [79] T. Mukoyama, H. Kaji y K. Yoshihara. Chemical effect on the K x-ray intensity ratios for 4d transition metals. *Physics Letters A*, 118(1):44 – 46, 1986.
- [80] J. Lihara, T. Omori, K. Yoshihara y K. Ishii. Chemical effects in chromium L x-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 75(1):32 – 34, 1993.
- [81] K. Kaur y R. Mittal. Relative K x-ray energy shifts in Fe, Cu and Zn metals and their compounds with EDXRF set-up. *Radiation Physics and Chemistry*, 83:28 – 33, 2013.
- [82] M. Yasaka. X-ray thin film measurement techniques. *The Rigaku Journal*, 26:2, 2010.
- [83] M. Mayer. SIMNRA user's guide. *Max-Planck-Institut für Plasmaphysik Garching, Germany*, 1997.
- [84] R. Hinrichs, A. Bertol, S. Jacobsen, G. Castellano y M. Vasconcellos. Chemical effects correlated to nitrogen content of iron nitride films observed in the Fe L-shell x-rays induced by 5-keV electrons. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 318, Part A:15 – 18, 2014. The 13th International Conference on Particle Induced X-ray Emission (PIXE 2013).
- [85] J. A. Bearden. X-ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.*, 39:78–124, 1967.
- [86] Y. Cauchois y C. Sénémaud. *Tables of wavelengths of X-ray emission lines and absorption edges (International Tables of Selected Constants 18)*. Pergamon Press, Oxford, 1978.

- [87] P. Indelicato, S. Boucand y E. Lindroth. *Europhys.*, 3:24–41, 1998.
- [88] R. D. Deslattes, E. G. Kessler Jr., P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth y J. Anton. *Rev. Mod. Phys.*, 75:35–99, 2003.
- [89] J. H. Scofield. *Atomic Data and Nuclear Data Tables.*, 14:121, 1974.
- [90] S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. H. Hubbell, J. Rathkopf y J. H. Scofield. *Lawrence Livermore National Laboratory Report.*, 30, 1991.
- [91] J. L. Campbell. *T. Papp. Atomic Data and Nuclear Data Tables.*, 77:1, 2001.
- [92] J.-M. Mariot, C. Hague y G. Dufour. The two-hole [3d²] configuration in the $L\alpha$ satellite spectrum and the L_3 - $M_{4,5}$ $M_{4,5}$ Auger spectrum of silver. In *Inner-Shell and X-Ray Physics of Atoms and Solids*, pages 513–516. Springer, 1981.
- [93] U. Misra y N. Kumar. Origin of the x-ray satellite $L\alpha_4$ for $48 < Z < 56$. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 43:341–344, 2005.
- [94] J. H. Scofield. Radiative decay rates of vacancies in the K and L shells. *Physical Review*, 179(1):9, 1969.
- [95] S. J. B. Reed y S. J. B. Reed. *Electron microprobe analysis*, volume 2. Cambridge University Press Cambridge, 1975.
- [96] S. S. Raju, B. S. Reddy, M. V. R. Murti y L. Mombasawala. A study of K x-ray hyper-satellites and KMM radiative auger effect (RAE) of the elements $19 < Z < 25$ by photon excitation. *X-Ray Spectrometry*, 36(1):35–41, 2007.
- [97] B. Hodge, R. Kauffman, C. F. Moore y P. Richard. Scandium $K\alpha$ and $K\beta$ diagram, satellite and hypersatellite x-rays. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 6(11):2468, 1973.
- [98] M. Kavčič, M. Budnar, A. Mühleisen y I. Török. High resolution study of the K x-ray spectra from low Z elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 136–138:173 – 178, 1998. Ion Beam Analysis.
- [99] M. Uršič, M. Kavčič y M. Budnar. Second order radiative contributions in the $K\beta_{1,3}$ x-ray spectra of 3d transition metals and their dependence on the chemical state of the element. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 211(1):7 – 14, 2003.

- [100] D. W. Fischer y W. L. Baun. Diagram and nondiagram lines in K spectra of aluminum and oxygen from metallic and anodized aluminum. *Journal of Applied Physics*, 36(2), 1965.
- [101] S. Soni. Single L-vacancy, double M-vacancy and radiative auger satellites in the high energy region of $K\beta$ spectrum of metallic cobalt. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57(12):1831 – 1837, 1996.
- [102] J. A. Bearden y C. H. Shaw. Shapes and wavelengths of K series lines of elements Ti 22 to Ge 32. *Phys. Rev.*, 48:18–30, 1935.
- [103] M. Deutsch, G. Hölzer, J. Härtwig, J. Wolf, M. Fritsch y E. Förster. $K\alpha$ and $K\beta$ x-ray emission spectra of copper. *Phys. Rev. A*, 51:283–296, 1995.
- [104] Y.-F. Song, S.-B. Lee y C.-N. Chang. The Cu K x-ray emission spectra of Cu metal and YBCO superconductor. *Chinese Journal of Physics*, 33(6):671–680, 1995.
- [105] M. Deutsch, E. Forster, G. Holzer, J. Hartwig, K. Hamalainen, C. Kao, S. Huotari y R. Diamant. X-ray spectrometry of copper: new results on an old subject. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109(1):75–98, 2004.
- [106] K. Tsutsumi, H. Nakamori y K. Ichikawa. X-ray Mn $K\beta$ emission spectra of manganese oxides and manganates. *Phys. Rev. B*, 13:929–933, 1976.
- [107] K. S. Srivastava, S. Singh, A. K. Srivastava, R. S. Nayal, A. Chaubey y P. Gupta. Electron-electron interaction in transition-metal x-ray emission spectra. *Phys. Rev. A*, 25:2838–2844, 1982.
- [108] A. Koster y H. Mendel. X-ray $K\beta$ emission spectra and energy levels of compounds of 3d- transition metals-I. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 31(11):2511 – 2522, 1970.
- [109] B. G. Gokhale, S. Rai y S. D. Rai. New plasmon satellite in $K\beta$ x-ray emission from metallic titanium and chromium. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 7(2):299, 1977.
- [110] H. R. Verma. A study of radiative Auger emission, satellites and hypersatellites in photon-induced K x-ray spectra of some elements in the range $20 \leq Z \leq 32$. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 33(17):3407, 2000.

- [111] E. Marageter, W. Wegscheider y K. Müller. Radiative Auger transitions and their consideration in deconvolution of energy dispersive x-ray spectra. *X-Ray Spectrometry*, 13(2):78–82, 1984.
- [112] O. R. Ford. Survey of the K -satellites. *Phys. Rev.*, 41:577–587, 1932.
- [113] A. Servomaa y O. Keski-Rahkonen. K to M_2 radiative Auger effect in transition metals. I. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(23):4124, 1975.
- [114] O. Keski-Rahkonen y J. Ahopelto. The K to M_2 radiative Auger effect in transition metals. II. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(4):471, 1980.
- [115] M.-M. Bé, M.-C. Lépy, J. Plagnard y B. Duchemin. Measurement of relative x-ray intensity ratios for elements in the $22 \leq Z \leq 29$ region. *Applied Radiation and Isotopes*, 49(9–11):1367 – 1372, 1998.
- [116] N. Maskil y M. Deutsch. X-ray $K\alpha$ satellites of copper. *Phys. Rev. A*, 38:3467–3472, 1988.
- [117] S. J. Cipolla. K x-ray production cross sections, $K\beta/K\alpha$ ratios, and radiative auger ratios for protons impacting low- Z elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 422(1–3):546 – 550, 1999.
- [118] C. Herren y J.-C. Dousse. Experimental evidence for the K -LM radiative Auger effect in medium-mass atoms. *Phys. Rev. A*, 56:2750–2758, 1997.
- [119] D. S. Urch. The origin and intensities of low energy satellite lines in x-ray emission spectra: a molecular orbital interpretation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3(6):1275, 1970.
- [120] D. Urch. X-ray spectroscopy and chemical bonding in minerals. In F. Berry y D. Vaughan, editors, *Chemical Bonding and Spectroscopy in Mineral Chemistry*, pages 31–61. Springer Netherlands, 1985.
- [121] K. Gysels, F. Deutsch y R. V. Grieken. Characterisation of particulate matter in the Royal Museum of Fine Arts, Antwerp, Belgium. *Atmospheric Environment*, 36(25):4103 – 4113, 2002.
- [122] G. Peng, F. Degroot, K. Hämäläinen, J. Moore, X. Wang, M. Grush, J. Hastings, D. Siddons y W. Armstrong. High-resolution manganese x-ray fluorescence spectroscopy. oxidation-state and spin-state sensitivity. *Journal of the American Chemical Society*, 116(7):2914–2920, 1994.

- [123] J. Kawai, M. Takami y C. Satoko. Multiplet structure in Ni- $K\beta$ x-ray fluorescence spectra of nickel compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 65:2193–2196, 1990.
- [124] K. Ślabkowska y M. Polasik. Effect of L- and M-shell ionization on the shapes and parameters of the K x-ray spectra of sulphur. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 205:123 – 127, 2003. 11th International Conference on the Physics of Highly Charged Ions.
- [125] D. F. Anagnostopoulos, G. Borchert, D. Gotta, K. Rashid, D. H. Jakubassa-Amundsen y P. A. Amundsen. High-resolution study of ion-induced $K\alpha_{1,2}$ x-ray spectra from high-Z elements. *Phys. Rev. A*, 58:2797–2814, 1998.
- [126] O. Mauron, J.-C. Dousse, J. Hozzowska, J. P. Marques, F. Parente y M. Polasik. L-shell shake processes resulting from $1s$ photoionization in elements $11 \leq Z \leq 17$. *Phys. Rev. A*, 62:062508, 2000.
- [127] S. Nishikida y S. Ikeda. Chemical shifts of sulfur KLL Auger electron energies in its compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 51(7):1996–2001, 1978.
- [128] R. Harrison y R. Van Grieken. Atmospheric particles, volume 5 of IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems, 1998.
- [129] S. Soni. X-ray $K\beta^{III,IV}$ satellite and $K\alpha_{2h}$ hypersatellite spectrum of silicon. *Physics Letters A*, 237(1–2):48 – 52, 1997.
- [130] C. C. Chuang, J. E. Penner, K. E. Taylor, A. S. Grossman y J. J. Walton. An assessment of the radiative effects of anthropogenic sulfate. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 102(D3):3761–3778, 1997.
- [131] M. Carroll y M. J. Rutherford. Sulfur speciation in hydrous experimental glasses of varying oxidation state—results from measured wavelength shifts of sulfur x-rays. *American Mineralogist*, 73(7):845–9, 1988.
- [132] U. Eiichirou, K. Jun y M. Uda. Calculation of sulfur $K\beta$ x-ray spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 75(1):24 – 27, 1993.
- [133] M. Mogi, A. Ota, S. Ebihara, M. Tachibana y M. Uda. Intensity analysis of S $K\beta$ emission spectra of Na_2SO_3 by the use of DV- $X\alpha$ MO method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 75(1–4):20 – 23, 1993.

- [134] J. H. Scofield. Exchange corrections of K x-ray emission rates. *Phys. Rev. A*, 9:1041–1049, 1974.
- [135] J. Trincavelli y G. Castellano. The prediction of thick target electron bremsstrahlung spectra in the 0.25–50 keV energy range. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(1):1 – 8, 2008.
- [136] W. P. J y C. I. S. E. *Am. Mineral.*, 79:161, 1994.
- [137] R. A. Mori, E. Paris, G. Giuli, S. G. Eeckhout, M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, L. G. M. Pettersson y P. Glatzel. Electronic structure of sulfur studied by x-ray absorption and emission spectroscopy. *Analytical Chemistry*, 81(15):6516–6525, 2009. PMID: 19572693.
- [138] A. N. Nigam y S. N. Soni. Origin of low-energy satellites in K x-ray spectra. I. α -region. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(8):1567, 1980.
- [139] L. G. Parratt. $K\alpha$ satellite lines. *Phys. Rev.*, 50:1–15, 1936.
- [140] K. Yokoi, H. Oohashi, Y. Ito, T. Tochio y T. Shoji. $K\alpha_{3,4}$ satellites in Mg-Cl elements. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(11):1461 – 1464, 2006. Proceedings of the 20th International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes 4-8 July 2005, Melbourne, Australia Proceedings of the 20th International Conference on X-ray and Inner-Shell Processes.
- [141] G. R. Babu, V. Gopalakrishna, M. L. N. Raju, K. Parthasaradhi, V. R. K. Murty, M. V. R. Murthy y K. S. Rao. $K\alpha$ x-ray satellites of P, S, Cl, K, and Ca excited by photons. *Phys. Rev. A*, 36:386–389, 1987.
- [142] R. A. Mori, E. Paris, G. Giuli, S. G. Eeckhout, M. Kavčič, M. Žitnik, K. Bučar, L. G. M. Pettersson y P. Glatzel. Sulfur-metal orbital hybridization in sulfur-bearing compounds studied by x-ray emission spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 49(14):6468–6473, 2010. PMID: 20553025.
- [143] M. Chung y L. Jenkins. Auger electron energies of the outer shell electrons. *Surface Science*, 22(2):479 – 485, 1970.
- [144] K. D. Sevier. *Low energy electron spectrometry*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
- [145] R. E. LaVilla. Double-vacancy transitions in the copper $K\beta_{1,3}$ emission spectrum. *Phys. Rev. A*, 19:717–720, 1979.

- [146] A. R. Knudson, D. J. Nagel, P. G. Burkhalter y K. L. Dunning. Aluminum x-ray satellite enhancement by ion-impact excitation. *Phys. Rev. Lett.*, 26:1149–1152, 1971.
- [147] K. A. Jamison, C. W. Woods, R. L. Kauffman y P. Richard. $K\alpha$ satellite x rays in Al, Sc, and Ti following bromine-ion bombardment. *Phys. Rev. A*, 11:505–508, 1975.
- [148] M. Deutsch. Energy and screening in the $K\alpha$ x-ray satellite spectra. *Phys. Rev. A*, 39:3956–3959, 1989.
- [149] G. Graeffe, J. Juslen y M. Karras. Si $K\alpha$ x-ray emission spectra of Si, SiC, SiO₂ and Si₃N₄. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 10(16):3219, 1977.
- [150] C. S. Campos, M. A. Z. Vasconcellos, X. Llovet y F. Salvat. Measurements of L -shell x-ray production cross sections of W, Pt, and Au by 10-30 keV electrons. *Phys. Rev. A*, 66:012719, 2002.
- [151] A. Sepúlveda, A. P. Bertol, M. A. Z. Vasconcellos, J. Trincavelli, R. Hinrichs y G. Castellano. Silver L_1 , L_2 and L_3 cross-sections for ionization and x-ray production by electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 47(21):215006, 2014.
- [152] S. Limandri, A. Carreras y J. Trincavelli. *Microsc. Microanal.*, 16:583–593, 2010.
- [153] T. Åberg. Theory of x-ray satellites. *Phys. Rev.*, 156:35–41, 1967.
- [154] H. Paul y A. Schinner. Judging the reliability of stopping power tables and programs for protons and alpha particles using statistical methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 227(4):461 – 470, 2005.
- [155] J. Weese. A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Computer Physics Communications*, 69(1):99 – 111, 1992.
- [156] Z. Berger, M.J., Coursey, J.S. y Chang, J. ESTAR, PSTAR, and ASTAR: Computer Programs for Calculating Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions (version 1.2.3). <http://physics.nist.gov/Star>, 2005. [Online; accessed Sep-2014].

- [157] M. J. Berger, J. Hubbell, S. Seltzer, J. Chang, J. Coursey, R. Sukumar, D. Zucker y K. Olsen. XCOM: Photon Cross Section Database (version 1.5). <http://physics.nist.gov/xcom>, 2010. [Online; accessed Sep-2014].
- [158] *Stopping Powers for Electrons and Positrons*. International Commission on Radiation Units and Measurements. ICRU Report 37, 1984.
- [159] C. T. Chantler. Theoretical form factor, attenuation, and scattering tabulation for $Z=1-92$ from $E=1-10$ eV to $E=0.4-1.0$ MeV. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(1), 1995.
- [160] S. I. Salem, T. H. Falconer y R. W. Winchell. $\frac{K\beta}{K\alpha}$ radiative-transition-probability ratios for elements of low atomic numbers in amorphous and crystal forms. *Phys. Rev. A*, 6:2147–2150, 1972.
- [161] G. H. Zschornack. *Handbook of X-ray Data*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [162] J. A. Nelder y R. Mead. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, 7(4):308–313, 1965.
- [163] J. Campbell. Fluorescence yields and Coster–Kronig probabilities for the atomic L subshells. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 85(2):291 – 315, 2003.
- [164] D. Bote, F. Salvat, A. Jablonski y C. J. Powell. Cross sections for ionization of K, L and M shells of atoms by impact of electrons and positrons with energies up to 1 geV: Analytical formulas. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 95(6):871 – 909, 2009.
- [165] Y. Wu, Z. An, M. T. Liu, Y. M. Duan, C. H. Tang y Z. M. Luo. Measurements of L-shell x-ray production cross-sections of au and ag by low energy electron impact. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37(22):4527, 2004.