

---

Determinación de secciones eficaces y  
probabilidades de transición en capas  
atómicas internas mediante microsonda  
de electrones

---



TESIS DOCTORAL

Andrés Humberto Sepúlveda Peñaloza

Facultad de Matemática, Astronomía y Física

Universidad Nacional de Córdoba

Marzo 2017



Determinación de secciones eficaces y probabilidades de transición en capas atómicas internas mediante microsonda de electrones por Andrés Humberto Sepúlveda Peñaloza se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.



Determinación de secciones eficaces y  
probabilidades de transición en capas  
atómicas internas mediante microsonda de  
electrones

*Trabajo de tesis que presenta para optar al título de Doctor en Física*

**Andrés Humberto Sepúlveda Peñaloza**

*Dirigida por el Doctor*

**Gustavo Castellano**

**Facultad de Matemática, Astronomía y Física  
Universidad Nacional de Córdoba**

**Marzo 2017**



*En memoria del Dr.  
José Roberto  
Morales Peña*



# Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que me han acompañado en esta importante etapa de mi vida, ya que sin ellos no hubiese podido lograr esta gran meta.

Al Dr. Gustavo Castellano, por atreverse a ser director de tesis de un desconocido, por haber confiado siempre en nuestro trabajo, por mantenerse siempre presente y dispuesto cuando lo necesité. Le agradezco haberme mostrado que es posible ser un buen investigador y una gran persona a la vez.

Al Dr. Jorge Trincavelli, que junto con Gustavo trabajó siempre conmigo. Gracias por todo el apoyo, la amistad y sobre todo, por toda la alegría que siempre me entregó.

Al Dr. Alberto Riveros, por acogernos a Tabatha y a mi en el grupo y preocuparse siempre de nosotros. Gracias por la oportunidad.

A mis compañeros y amigos del doctorado, gracias por el cariño que siempre me mostraron, lograron hacer de Córdoba mi segundo hogar. Agradezco haber podido conocer a gente de tan buen corazón.

A los no docentes de la facultad, gracias por su buena disposición siempre que acudí a ellos.

A mi familia, que a la distancia siempre me hicieron sentir su amor y apoyo incondicional. Gracias por no dudar nunca de mi capacidad.

No quiero dejar de agradecer y dedicar este logro al Dr. José Roberto Morales, quien confió en mí desde el primer momento y me incentivó a seguir con mis estudios fuera de mi país. Siempre lo llevaré en mis recuerdos.

A Tabatha, mi compañera de oficina, de trabajo, de la vida. Gracias por estar siempre conmigo, por darme fuerzas, por hacerme mejor persona.

Por último, agradezco a todas las instituciones que hicieron posible poder llevar a cabo mi tesis de doctorado: CONICET, UNC, FaMAF, IFEG y CODEPO.



# Resumen

En este trabajo de tesis se analizaron espectros de rayos x de muestras puras y extensas de Ru, Ag, Te, Fe y Ni, generados por impacto de electrones y colectados con un sistema dispersivo en longitudes de onda que cuenta con una gran resolución en energía, la cual permite discriminar de manera adecuada las transiciones radiativas asociadas a los decaimientos generados por estados de vacancia de las capas L de los elementos mencionados. De este modo se determinaron energías características, probabilidades relativas de transición hacia las capas atómicas internas, anchos naturales de línea y de niveles atómicos. Por otro lado, se caracterizaron las estructuras satélites y bandas de emisiones Auger radiativas (RAE). Para el estudio de los espectros de Fe y Ni fue necesario además introducir un modelo que considerara la atenuación asimétrica de los fotones asociados a una emisión próxima a algún borde de absorción.

Todos los procesamientos espectrales fueron realizados con un robusto programa de análisis de espectros de rayos x generados por impacto de electrones llamado POEMA, el cual fue desarrollado por investigadores de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC). Este programa fue utilizado y modificado a lo largo de este trabajo de tesis, incorporando algunas mejoras en los modelos implementados para la predicción de la intensidad de los picos característicos, así como también en la forma funcional de los mismos.

Se realizaron estudios de las secciones eficaces de ionización y producción de rayos x de elementos puros. En una primera etapa, se analizaron espectros provenientes de una muestra delgada de Ag ( $\sim 10$  nm). En este régimen se asume que los electrones interactúan en la muestra a lo sumo una vez, lo que simplifica la predicción del espectro experimental y la consecuente determinación de las secciones eficaces. Se determinaron las secciones eficaces de ionización de las subcapas  $L_1$ ,  $L_2$  y  $L_3$  junto con la sección eficaz de producción total de rayos x de la capa L, y se compararon con aproximaciones teóricas, obteniendo un buen acuerdo desde el punto de vista funcional. Otros valores experimentales encontrados en la literatura para la sección eficaz de producción total de rayos x fueron considerados en la comparación.

En este enfoque surgen dos desventajas importantes: la dificultad en la fabricación de las muestras delgadas y la baja emisión de fotones característicos. Por este motivo se abordó la determinación de secciones eficaces en muestras gruesas ( $\sim 1$  cm) estudiando los casos particulares de la capa K de Si y las subcapas L de Ag y Sn. Se realizaron comparaciones de los distintos métodos propuestos, considerando los resultados obtenidos en virtud de sus alcances y dificultades de implementación.

El apropiado análisis de todos los espectros de rayos x utilizados para llevar a cabo estos estudios, pudo realizarse gracias a la caracterización previa de todos los sistemas de detección. Las estrategias para determinar los parámetros instrumentales involucrados así como los valores obtenidos para los mismos, también formaron parte de este trabajo de tesis.

**PACS:** 07.85.Nc ; 07.85.Fv ; 32.30.Rj ; 32.70.-n; 34.80.Dp.

**Keywords:** espectro de rayos x; espectrómetro dispersivo en longitudes de onda; espectrómetro dispersivo en energía; líneas satélites; bandas RAE; sección eficaz de ionización; sección eficaz de producción de rayos x.

# Abstract

In this thesis work we analyzed x-ray spectra from Ru, Ag, Te, Fe and Ni pure bulk samples, generated by electron impact and collected with a wavelength dispersive system that has a high resolution in energy, which allows to adequately discriminate the radiative transitions associated with the decays generated by L-shell vacancy states of the previously mentioned elements. In this way characteristic energies, relative probabilities for transitions to inner atomic shells, natural line widths and atomic levels widths were determined. On the other hand, satellites structures and radiative Auger emissions (RAE) bands were characterized. For the study of the Fe and Ni spectra, it was also necessary to introduce a model that considered the asymmetric attenuation of the photons associated with an emission close to an absorption edge.

All the spectral processing was done with a robust program for the analysis of x-ray spectra generated by electron impact called POEMA, which was developed by researchers from the “Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF)” of the “Universidad Nacional de Córdoba (UNC)”. This program was used and modified through this thesis work, incorporating some improvements in the models implemented for the prediction of the intensity of the characteristic peaks, as well as its functional shape.

The ionization and x-ray production cross sections for pure elements were also faced along this thesis work. In a first step, spectra from a thin Ag sample were analyzed ( $\sim 10$  nm). In this approach it is assumed that the electrons interact in the sample at most once, which simplifies the prediction of the experimental spectrum and the consequent determination of the cross sections. The ionization cross sections for  $L_1$ ,  $L_2$  and  $L_3$  subshells were determined together with the total L shell x-ray production cross section, and were compared with theoretical approximations, obtaining a good agreement from the functional point of view. Other experimental values found in the literature for the total x-ray production cross-section were considered in the comparison.

In this approach, two important disadvantages arise: the difficulty in manufacturing the thin samples and the low emission of characteristic photons. For this reason the determination of cross sections in thick samples ( $\sim 1$  cm) was carried out by studying the particular cases of the Si K shell and the Ag and Sn L subshells. Comparisons of the different methods proposed were made, considering their scope and implementation difficulties.

The appropriate analysis of all the x-ray spectra used to carry out these studies could be done thanks to the previous characterization of all the detection systems. The strategies to determine the instrumental parameters involved as well as the values obtained for them were also part of this thesis work.

**PACS:** 07.85.Nc ; 07.85.Fv ; 32.30.Rj ; 32.70.-n; 34.80.Dp..

**Palabras clave:** espectro de rayos x; espectrómetro dispersivo en longitudes de onda; espectrómetro dispersivo en energía; líneas satélites; bandas RAE; sección eficaz de ionización; sección eficaz de producción de rayos x.

# Índice

<b>Agradecimientos</b>	<b>VII</b>
<b>Resumen</b>	<b>IX</b>
<b>Abstract</b>	<b>XI</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Interacción de los electrones con la materia . . . . .	5
2.1.1. Estructura del átomo . . . . .	5
2.1.2. Descripción cuántica . . . . .	6
2.1.3. Clasificación de las interacciones . . . . .	7
2.2. Espectro de rayos x característicos . . . . .	8
2.2.1. Energías características . . . . .	9
2.2.2. Líneas presentes en los espectros de rayos x . . . . .	9
2.2.3. Probabilidades de transición y producción de fluorescencia . . . . .	11
2.2.4. Sección eficaz de ionización . . . . .	12
2.3. Determinación de la intensidad de las líneas características . . . . .	13
2.3.1. Líneas características en muestras delgadas . . . . .	13
2.3.2. Líneas características en muestras gruesas . . . . .	14
<b>3. Equipamiento y Métodos</b>	<b>17</b>
3.1. Caracterización de materiales con sonda de electrones . . . . .	17
3.1.1. Sistema dispersivo en energías . . . . .	19
3.1.2. Sistema dispersivo en longitudes de onda . . . . .	23
3.2. El código de simulaciones Monte Carlo PENELOPE . . . . .	25
3.3. El programa de análisis espectral POEMA . . . . .	26
3.3.1. Modelo para la generación de <i>bremstrahlung</i> . . . . .	27
3.3.2. Perfiles de las transiciones observadas en un espectro de rayos x . . . . .	27
3.4. Métodos para determinación de parámetros atómicos . . . . .	29
3.4.1. Muestra delgada . . . . .	29

---

3.4.2. Muestra gruesa . . . . .	30
3.4.2.1. Método integro-diferencial . . . . .	31
3.4.2.2. Aplicación de la función distribución de ionizaciones $\phi(\rho z)$ . . . . .	32
<b>4. Estudio de parámetros experimentales</b>	<b>35</b>
4.1. Determinación de la eficiencia de un espectrómetro EDS . . . . .	35
4.2. Determinación de la eficiencia de un espectrómetro WDS . . . . .	36
<b>5. Estudio de parámetros atómicos en Ag, Te y Ru</b>	<b>39</b>
5.1. Motivación . . . . .	39
5.2. Configuración experimental . . . . .	40
5.3. Metodología . . . . .	41
5.4. Resultados y discusión . . . . .	42
5.4.1. Energías características . . . . .	42
5.4.2. Probabilidades relativas de transición . . . . .	45
5.4.3. Anchos naturales . . . . .	45
5.4.4. Líneas satélites y estructuras RAE . . . . .	49
5.5. Conclusiones . . . . .	52
<b>6. Estudio de parámetros atómicos en Fe y Ni</b>	<b>55</b>
6.1. Motivación . . . . .	55
6.2. Configuración experimental . . . . .	56
6.2.1. Curva de eficiencia . . . . .	56
6.3. Metodología . . . . .	58
6.4. Resultados y discusión . . . . .	60
6.4.1. Energía características, PRT y anchos naturales de línea . . . . .	61
6.4.2. Líneas satélites y estructuras RAE . . . . .	62
6.5. Conclusiones . . . . .	64
<b>7. Determinación de la SEI en una muestra delgada y pura de Ag</b>	<b>67</b>
7.1. Motivación . . . . .	67
7.2. Configuración experimental . . . . .	68
7.3. Metodología . . . . .	69
7.3.1. Sección eficaz de ionización . . . . .	69
7.3.2. Correcciones del método: simulaciones Monte Carlo . . . . .	70
7.4. Resultados y discusión . . . . .	71
7.5. Conclusiones . . . . .	76
<b>8. SEP en muestras extensas: Método integro-diferencial</b>	<b>79</b>
8.1. Motivación . . . . .	79
8.2. SEP de la capa K de Si: método integro-diferencial . . . . .	80

8.2.1. Configuración experimental . . . . .	80
8.2.2. Resultados y discusión . . . . .	81
8.3. SEI de las subcapas L en Ag: método integro-diferencial . . . . .	83
8.3.1. Configuración experimental . . . . .	84
8.3.2. Resultados y discusión . . . . .	85
8.4. SEI de las subcapas L en Ag: Método integro-diferencial corregido . . . . .	89
8.4.1. Conclusiones . . . . .	93
<b>9. Determinación de la SEP con la función <math>\phi(\rho z)</math></b>	<b>95</b>
9.1. Motivación . . . . .	95
9.2. Configuración experimental . . . . .	96
9.3. Resultados y discusión . . . . .	97
9.4. Conclusiones . . . . .	100
<b>10. Conclusiones y perspectivas futuras</b>	<b>101</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>103</b>
<b>Índice alfabético</b>	<b>109</b>
<b>Lista de acrónimos</b>	<b>109</b>



# Índice de figuras

2.1. Esquema de niveles o capas utilizado para representar la estructura atómica. . . . .	6
2.2. Representación de los distintos tipos de decaimientos posibles luego de la ionización de un átomo . . . . .	8
2.3. Esquema de las transiciones de diagrama más comunes junto con las distintas notaciones incorporadas en esta tesis. . . . .	10
2.4. Función distribución de ionizaciones $\phi(\rho z)$ . . . . .	14
3.1. Microscopio electrónico . . . . .	18
3.2. Detector de Si(Li). . . . .	20
3.3. Esquema de un SDD. . . . .	21
3.4. Comparación de la función respuesta de un detector con buena resolución y otro con mala resolución. . . . .	22
3.5. Esquema de un sistema dispersivo en longitudes de onda con geometría tipo Johansson. . . . .	24
3.6. Rango de elementos que pueden ser analizados por cada tipo de cristal. . . . .	24
4.1. Esquema representativo de los parámetros $\Delta E$ y $\overline{\Delta E}$ . . . . .	37
5.1. Espectros L del Ru, la Ag y del Te medidos a 20 keV . . . . .	44
5.2. Diferencias entre los anchos naturales obtenidos en este trabajo de tesis y los valores reportados por otros autores . . . . .	48
5.3. Espectros de rayos x del Ru, la Ag y el Te en las regiones $L\alpha$ y $L\beta_{2,15}$ . . . . .	50
6.1. Eficiencia del EDS de la microsonda utilizada . . . . .	57
6.2. Curva de eficiencia TAP-WDS . . . . .	58
6.3. Espectro L del Fe medido a 5 keV . . . . .	60
6.4. Espectro L del Ni medido a 5 keV . . . . .	60
6.5. Espectro de rayos x en la región $L\alpha$ - $L\beta$ del Fe y Ni . . . . .	64
7.1. Simulaciones Monte Carlo de las emisiones características L de Ag generadas por impacto de electrones de 8 keV para distintos espesores del blanco de 1 a 15 nm .	70

7.2. Función corrección correspondiente a una muestra de 9,6 nm como la usada en este trabajo . . . . .	71
7.3. Espectro L de la Ag generado por electrones incidentes de 9 keV adquirido con un espectrómetro EDS . . . . .	72
7.4. SEI para las subcapas $L_1$ , $L_2$ y $L_3$ obtenidas con dos conjuntos de valores de referencia, comparadas con modelos teóricos de DWBA . . . . .	75
7.5. Sección eficaz de producción total de rayos x para la capa L de la Ag . . . . .	76
8.1. Espectro de Si obtenido mediante impacto de electrones de 8 keV . . . . .	81
8.2. $T_k(E_o)$ para el pico principal $K\alpha$ en función de la energía incidente $E_o$ . . . . .	82
8.3. Sección eficaz de producción de rayos x de la capa K del Si . . . . .	83
8.4. Eficiencia absoluta del espectrómetro WDS-PET . . . . .	85
8.5. Espectro de rayos x de las emisiones L de la Ag obtenido mediante el impacto de electrones de 10 keV . . . . .	85
8.6. Número de fotones totales generados por partícula incidente $T(E_o)$ para cada subcapa L . . . . .	86
8.7. Sección eficaz de producción de rayos x de las subcapas $L_1$ , $L_2$ y $L_3$ comparadas con determinaciones teóricas DWBA de Campos <i>et al</i> y Bote <i>et al</i> , calculadas con dos conjuntos de valores de referencia . . . . .	88
8.8. Sección eficaz de producción de rayos x total comparada con determinaciones teóricas DWBA para $\sigma_{Lx}$ de Campos <i>et al</i> y Bote <i>et al</i> calculadas con dos conjuntos de valores de referencia . . . . .	89
8.9. Comparación entre la intensidad calculada $P_{cal}(E_o)$ y la intensidad simulada $P_{sim}(E_o)$ , para las subcapas $L_1$ , $L_2$ y $L_3$ (izquierda). Función corrección para el grupo $L_1$ , $L_2$ y $L_3$ (derecha) . . . . .	90
8.10. Número de fotones totales generados por partícula incidente $T(E_o)$ para cada subcapa L sin corrección y con corrección . . . . .	91
8.11. Secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L, comparadas con determinaciones teóricas DWBA de Campos <i>et al</i> y Bote <i>et al</i> calculadas con dos conjuntos de valores de referencia . . . . .	92
8.12. Sección eficaz de producción total de rayos x comparada con determinaciones teóricas DWBA de Campos <i>et al</i> y Bote <i>et al</i> calculadas con dos conjuntos de valores de referencia . . . . .	93
9.1. Espectro de líneas L de Sn obtenido mediante el impacto de electrones de 20 keV . . . . .	97
9.2. Secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L de la Ag (izquierda) y del Sn (derecha), comparadas con determinaciones teóricas DWBA de Campos <i>et al</i> y Bote <i>et al</i> calculadas con el conjunto de parámetros de Campbell . . . . .	98
9.3. Secciones eficaces de producción total de rayos x de la capa L de la Ag y del Sn . . . . .	99

# Índice de Tablas

5.1.	Energías características (en keV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito. . . . .	43
5.2.	Probabilidades relativas de transición. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito. . . . .	46
5.3.	Anchos naturales de línea (en eV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito. . . . .	47
5.4.	Anchos de niveles atómicos (en eV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito. . . . .	48
5.5.	Energías relativas y áreas de bandas satélites . . . . .	51
5.6.	Energías relativas y áreas de estructuras RAE. . . . .	52
6.1.	Energías características (en keV) obtenidas para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito. . . . .	61
6.2.	Probabilidades relativas de transición obtenidas para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito. . . . .	62
6.3.	Anchos naturales de línea (en eV) obtenidos para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito. . . . .	62
6.4.	Energías relativas y áreas de líneas satélites y bandas RAE. . . . .	63
7.1.	Coefficientes de producción de fluorescencia y probabilidades Coster-Kronig usadas en este estudio . . . . .	73
7.2.	Secciones eficaces de ionización (en barns) de las diferentes subcapas L obtenidas a partir de los conjuntos de valores de referencia . . . . .	73
7.3.	Secciones eficaces de ionización efectiva $\sigma_{L_i}^{\text{eff}}$ (en barns) para las diferentes subcapas $L_i$ y secciones eficaces de producción total de rayos x $\sigma_{\text{XL}}$ , obtenidas a partir de los conjuntos de valores de referencia . . . . .	74
8.1.	Tiempo total acumulado por canal. . . . .	81
8.2.	Energía de incidencia, corriente y tiempo total acumulado por canal para cada espectro. . . . .	84
9.1.	Energía de incidencia, corriente y tiempo total acumulado por canal, para el Sn. . . . .	96



# Capítulo 1

## Introducción

La predicción analítica de espectros en técnicas de espectroscopía de rayos x, requiere un buen conocimiento de muchos parámetros fundamentales como energías características, probabilidades relativas de transición, producciones de fluorescencia, anchos naturales de línea, secciones eficaces de ionización y producción de rayos x, etc. Por lo tanto, un conjunto adecuado de datos experimentales para estos parámetros, así como una buena descripción de las líneas de satélites y de las estructuras de emisión Auger radiativas (RAE) se convierte en crucial para una aplicación provechosa de técnicas como el microanálisis con sonda de electrones, fluorescencia de rayos x o la emisión de rayos x por impacto de partículas. Por otra parte, los rayos x emitidos contienen información útil relacionada con la estructura atómica y con efectos moleculares y del estado sólido. Todo lo anteriormente expuesto motivó el presente trabajo de tesis, que tiene como objetivo principal contribuir al conocimiento de los procesos básicos de interacción de electrones con la materia a partir del estudio de parámetros atómicos.

Debido a la dificultad que presentan las determinaciones experimentales de los parámetros atómicos mencionados, la bibliografía existente es escasa, sobre todo en lo referente a los parámetros involucrados en las transiciones radiativas de decaimientos hacia las capas L. Los espectros de rayos x característicos asociados a dichas transiciones son más complejos que los de líneas K, ya que poseen un mayor número de estructuras que comúnmente se aprecian superpuestas.

Existen microscopios basados en sonda de electrones que cuentan con sistemas dispersivos en longitudes de onda (WDS, por sus siglas en inglés) para la adquisición de los espectros generados. Estos espectrómetros permiten un análisis más detallado de las líneas L ya que poseen una mejor resolución que los detectores de rayos x dispersivos en energía (EDS) basados en un semiconductor de Si, utilizados habitualmente en los microscopios electrónicos para la detección de los fotones. Esta característica es muy importante si se quiere analizar las líneas características L de manera separada, permitiendo determinar parámetros atómicos con mayor precisión. Un ejemplo de esto son los anchos naturales de línea, los cuales son imposibles de determinar con un EDS ya que la incerteza del proceso de colección de los fotones hace despreciable el aporte de este parámetro al ancho total de los picos que son órdenes de magnitud mayor en un EDS en relación a los WDS. Sin

embargo, debido a la poca estadística que se obtiene en los espectros adquiridos con un WDS y la compleja tarea que representa caracterizarlos de manera absoluta en comparación con los EDS, es muy favorable contar con ambos sistemas de detección con el fin de aprovechar al máximo las ventajas que entrega cada uno y permitiendo de esta manera realizar determinaciones confiables de los parámetros atómicos estudiados. En relación a lo anterior, uno de los objetivos específicos planteados fue el estudio de la emisión L de rayos x característicos generada por impacto de electrones en materiales puros y homogéneos, a través del refinamiento de parámetros para la predicción de espectros obtenidos en una microsonda mediante EDS y WDS.

Se utilizaron equipos que cuentan con ambos sistemas de detección, para la determinación de energías características, probabilidades relativas de transición hacia las capas atómicas internas, anchos naturales de línea y de niveles atómicos, a partir del análisis de espectros de rayos x de muestras puras y extensas de Ru, Ag, Te, Fe y Ni, generados por impacto de electrones. Los análisis fueron llevados a cabo con un robusto programa de análisis de espectros de rayos x generados por impacto de electrones llamado POEMA, que permite obtener información relevante de la muestra irradiada a partir del ajuste de los parámetros atómicos y experimentales involucrados, utilizados para la elaboración de un modelo analítico del espectro de rayos x. Estos estudios dieron lugar a las contribuciones “*Structure of the Ru, Ag and Te L X-ray emission spectra*” [1] y “*Structure of the Fe and Ni L x-ray spectra*” [2] que son desarrollados en los capítulos 5 y 6, respectivamente.

Otro objetivo específico propuesto en esta tesis fue la determinación de secciones eficaces de ionización y producción de rayos x en patrones de composición conocida implementando el método de refinamiento de parámetros. La completa descripción obtenida para el espectro de Ag realizada con un WDS junto con mediciones hechas con un EDS para un número importante de energías de incidencia en una muestra delgada y pura de Ag, permitieron la determinación de las secciones eficaces de ionización (SEI) y producción de rayos x (SEP) para las subcapas L de manera separada, utilizando la aproximación de muestra delgada. Estos resultados dieron paso a la publicación “*Silver  $L_1$ ,  $L_2$  and  $L_3$  cross-sections for ionization and x-ray production by electron impact*” [3]. El análisis y desarrollo del estudio es presentado en el capítulo 7.

Continuando con la determinación de secciones eficaces, en el capítulo 8 se desarrolla el método integro-diferencial para la determinación de secciones eficaces de producción en muestras puras y extensas. En particular, en una primera etapa se obtuvo la sección eficaz de producción para la capa K de Si. Estos resultados son parte de la contribución “*Experimental determination of multiple ionization cross sections in Si by electron impact*” [4]. Luego de esto, se aplicó el mismo método para la determinación de las secciones eficaces de las subcapas L de Ag, en donde se apreció una disminución importante en el rango de validez del método. Este hecho motivó la realización de correcciones que permitieran ampliar dicho rango, las cuales fueron aplicadas a los resultados obtenidos para Ag.

Finalmente, en el capítulo 9, se trabajó en la implementación del programa POEMA como herramienta de análisis de los espectros medidos en muestras extensas. El programa cuenta con un modelo para la función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$  que permite predecir el número de fotones emitidos en una muestra extensa. El uso de este modelo transforma a la sección

---

eficaz de ionización de cada subcapa atómica en un factor de escala que puede ser modificado por el programa para lograr el mejor ajuste del espectro experimental, y en consecuencia, su determinación. Para comprobar la eficacia de este método en la obtención de las secciones eficaces de producción, se irradió una muestra de Sn a diferentes energías (de 4.7 a 30 keV) registrando en cada caso un espectro de rayos x mediante un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS PET). Estos espectros, junto con los de Ag, fueron procesados con el programa POEMA obteniendo secciones eficaces de producción de rayos x en acuerdo con los valores experimentales y teóricos más confiables existentes en la literatura, permitiendo de esta manera validar el uso del programa POEMA para la determinación de estos parámetros atómicos en muestras puras y extensas.



# Capítulo 2

## Marco Teórico

**RESUMEN:** En este capítulo se presentan las definiciones de las magnitudes más importantes para poder llevar a cabo la correcta comprensión de la tesis. Primero se desarrollará una descripción y clasificación de los procesos de la interacción de los electrones con la materia. Luego se abordarán los parámetros y procesos involucrados en la generación de las líneas características presentes en los espectros de rayos x, explicando el origen de las transiciones que se pueden apreciar en dichos espectros. Finalmente se expondrán las aproximaciones utilizadas para modelar las intensidades de las transiciones presentes en los espectros de rayos x, considerando las características de la muestra analizada.

### 2.1. Interacción de los electrones con la materia

#### 2.1.1. Estructura del átomo

Toda la materia que nos rodea está compuesta por átomos y existen diversas formas de representarlos. Una de las más comúnmente utilizada en física atómica es considerar una esfera con carga positiva llamada núcleo atómico, con electrones cargados negativamente orbitando alrededor de este. La energía de estos electrones es característica de cada elemento y de cada capa atómica. En la Figura 2.1 se muestra un esquema de niveles en el que se considera que a medida que el electrón se aleja del núcleo se encuentra menos ligado al átomo.

Los núcleos atómicos están compuestos por protones (partículas subatómicas con carga positiva) y neutrones (partículas sin carga). Las masas de estas dos partículas son aproximadamente iguales y 1836 veces mayores que la de un electrón. El movimiento de cualquiera de estas partículas está definido por su energía  $E$  y el momento  $\mathbf{P}$ , siendo  $\mathbf{P} = m\mathbf{v}$ , donde  $m$  representa la masa de la partícula y  $\mathbf{v}$  su velocidad. Algunos de los fenómenos relacionados con las partículas subatómicas pueden ser explicados de manera adecuada considerando solamente su naturaleza corpuscular; sin embargo, en algunos casos es necesario además tomar en cuenta su naturaleza ondulatoria. Lo anterior ha llevado a proponer la dualidad onda-partícula (actualmente bien comprobada empíricamente), debido a la cual una partícula además de estar caracterizada con una

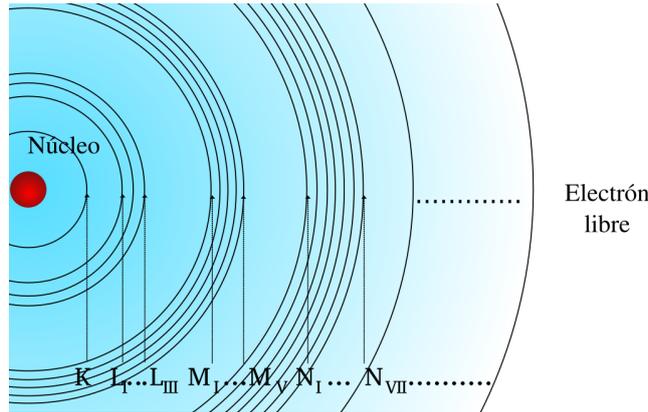


Figura 2.1: Esquema de niveles o capas utilizado para representar la estructura atómica.

energía  $E$  y un momento  $\mathbf{P}$ , posee una longitud de onda  $\lambda$  asociada y una frecuencia  $\nu = |\mathbf{v}|/\lambda$ . Existe una relación directa entre la longitud de onda y el momento de la partícula dada por  $\lambda = h/P$ , donde  $P = |\mathbf{P}|$  y  $h = 6,6256 \times 10^{-34}$  J·s es la constante de Planck.

En esta tesis las energías de los fotones y de las partículas subatómicas se expresan en electrón volts (eV) y sus múltiplos (keV, MeV, etc). Se define como un electrón volt a la energía que adquiere un electrón sometido a un potencial eléctrico de 1 Volt; se tiene que  $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19}$  J.

### 2.1.2. Descripción cuántica

La descripción del movimiento de los electrones en un átomo implica resolver un sistema de muchos cuerpos, que puede llevarse a cabo considerando cada electrón bajo un campo electrostático generado por todos los demás electrones y el núcleo. De esta forma, el problema de muchos cuerpos se reduce a la solución de las ecuaciones de Schrödinger de un solo electrón bajo un potencial efectivo. Este último se genera por la distribución de la carga de todos los demás electrones de una manera auto-consistente. Esta idea se formaliza de manera rigurosa en el método de Hartree-Fock [5] y en la teoría del funcional de la densidad [6].

En la aproximación no relativista el movimiento del electrón en un campo central está completamente descrito por el momento angular orbital ( $l = 0, 1, 2, 3, \dots$ ), la proyección de este momento en una dirección determinada ( $l_z = m = l, l-1, \dots, -l$ ) y por la energía del electrón asociada con el número cuántico principal  $n$ . La dependencia entre  $n$  y los estados energéticos caracterizados por  $n$  para el átomo de hidrógeno tienen la forma

$$E_n = -\frac{Z^2 e^4 m_e}{8h^2 \varepsilon_0^2} \frac{1}{n^2}, \quad (2.1)$$

donde  $Z$  es el número atómico,  $e$  es la carga elemental,  $m_e$  es la masa en reposo del electrón y  $\varepsilon_0$  es la constante dieléctrica.

Para caracterizar completamente el estado de un electrón, además del número cuántico principal  $n$ , el momento angular orbital  $l$  y su proyección  $l_z$ , a cada electrón se le asocia un *spin*. El spin  $s$  y su proyección  $s_z$  en una dirección seleccionada no están conectados con el movimiento

del electrón y no tienen una analogía clásica. Considerando la interacción magnética entre el momento angular orbital y el electrón y el acoplamiento de los momentos magnéticos conectados con éste, el momento angular total resulta

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s}$$

con valor absoluto

$$j = |l \pm s|.$$

La consecuencia es que cada nivel de energía del electrón  $nl$  debe ser descrito adicionalmente por el momento angular total del electrón (división del nivel de la estructura fina). Para cada nivel de energía del electrón  $nlj$  existen  $(2l + 1)$  subniveles, que sólo se distinguen por el valor de las proyecciones del momento angular total ( $m_j = l_z + s_z$ ).

Considerando la descripción anterior, en la siguiente sección, se describen las diferentes interacciones que pueden originarse entre un electrón libre (proyector) y los átomos constituyentes de un material.

### 2.1.3. Clasificación de las interacciones

Cuando los electrones atraviesan un material sufren diversas interacciones con los átomos del mismo, las cuales pueden generar desvíos en relación a su trayectoria inicial y pérdidas de energía, llegando incluso a provocar su detención total. Los electrones incidentes pueden interactuar tanto con los electrones del material como con sus núcleos, principalmente en colisiones coulombianas. La interacción con estos centros dispersores puede clasificarse, según la pérdida de energía que sufra el electrón, en colisiones elásticas o inelásticas.

#### Interacciones elásticas

**Con los electrones atómicos:** Son importantes cuando la energía del electrón incidente es menor a 100 eV, es decir, es menor que la energía de excitación más baja de los electrones en el átomo. El electrón incidente puede ser desviado de su trayectoria elásticamente por el campo creado por los electrones del átomo [7, 8]. En el rango de energías en que se desarrollan los trabajos de esta tesis esta interacción es muy poco probable en comparación con las interacciones inelásticas (con los electrones o núcleos atómicos) no generando ningún efecto sobre los procesos de interés.

**Con los núcleos atómicos:** El electrón incidente se defleca por interacción coulombiana con la carga del núcleo atómico y puede desviarse de su trayectoria a cualquier ángulo entre 0 y 180°; sin embargo generalmente las deflexiones son pequeñas (entre 2° a 5°), lo que significa que en la mayoría de los choques elásticos el electrón mantiene su dirección original, habiendo solo unos pocos que son desviados fuertemente de su trayectoria. En este tipo de interacción el electrón incidente pierde sólo la energía cinética necesaria para conservar el momento, no produciéndose excitación en el núcleo atómico ni radiación.

## Interacciones inelásticas

**Con los electrones atómicos:** Parte de la energía del electrón incidente se transfiere a los electrones ligados en el átomo blanco. Puede ir desde una fracción hasta unos miles de eV, incluso entregando toda su energía al átomo, dependiendo del tipo de proceso. Algunos de estos procesos son excitación de plasmones, excitación de fonones, excitación de electrones secundarios e ionización de capas internas. Este último, de mucha importancia en esta tesis, es provocado cuando los electrones incidentes colisionan con los electrones de las capas más cercanas al núcleo, provocando que estos últimos sean eyectados dejando al átomo en un estado excitado. Cuando el átomo relaja, puede producir un rayo x característico o un electrón Auger. La probabilidad de ionizar una capa atómica interna se caracteriza mediante la sección eficaz de ionización (SEI) y será abordada con más detalle en la sección 2.2.4.

**Con los núcleos atómicos:** Cuando el electrón incidente interactúa con el campo coulombiano del núcleo puede deflectarse emitiendo un fotón y perdiendo la energía cinética equivalente. La radiación generada se conoce como *Bremsstrahlung* (radiación de frenado) y tiene un rango continuo de energía que va desde cero hasta la energía del electrón incidente.

## 2.2. Espectro de rayos x característicos

Como se mencionó en la sección 2.1, cuando el electrón incidente interactúa inelásticamente con un electrón de las capas más internas de un átomo blanco, puede arrancarlo generando una vacancia, si su energía es mayor que la energía de ligadura de la capa atómica donde se encuentra dicho electrón. El tiempo de vida medio  $\tau$  del estado excitado en el que queda la capa atómica está relacionado con la incerteza energética  $\Gamma_{A_i}$  de la misma a través de la relación  $\Gamma_{A_i} \approx \hbar/\tau$  derivada del principio de incerteza de Heisenberg.

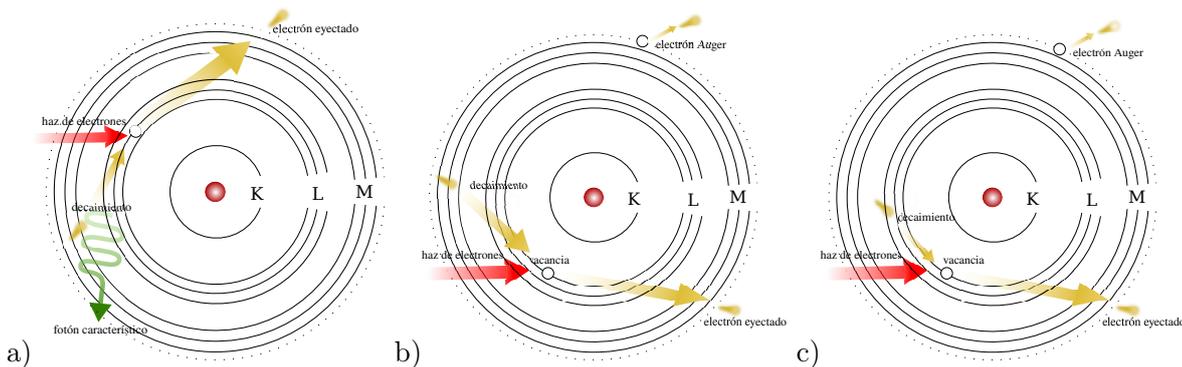


Figura 2.2: Representación de los distintos tipos de decaimientos posibles luego de la ionización de un átomo: a) Fluorescencia b) Efecto Auger c) Transición Coster-Kronig.

Cuando un electrón de una capa más externa llena la vacancia, la energía excedente generada puede dar lugar a diferentes mecanismos de decaimiento, de los cuales los dos principales son la emisión de un fotón (fluorescencia) y la emisión de un electrón (efecto Auger o transiciones Coster-Kronig). La figura 2.2 muestra un esquema representativo de cada una de las transiciones

mencionadas.. Para el caso de las emisiones Auger, un electrón de una capa más externa  $B_l$  llena la vacancia de la capa interna  $A_i$ , y junto con esto un electrón de una capa más externa es eyectado llevándose la energía restante como energía cinética. Un caso particular de las emisiones Auger son las transiciones Coster-Kronig (CK) en donde la vacancia se transfiere dentro de la misma capa atómica, es decir, la vacancia de la subcapa  $A_i$  se transfiere a la subcapa  $A_j$ . Para el caso en que el decaimiento del electrón es acompañado por la emisión de un fotón, se dice que este es un fotón característico, debido a que su energía está determinada por la diferencia energética de los niveles involucrados, que es diferente para cada par de niveles y para cada elemento.

### 2.2.1. Energías características

Las energías de los fotones generados en un decaimiento radiativo están determinadas por la diferencia de energía entre la subcapa  $A_i$  que posee la vacancia y la subcapa  $B_l$  de la cual proviene el electrón que viene a ocupar dicha vacancia. El ancho natural  $\Gamma$  que representa la incerteza energética de la transición radiativa queda determinado por la suma de  $\Gamma_{A_i}$  y  $\Gamma_{B_l}$ .

Usualmente en espectroscopía de rayos x, los niveles de energía determinados por los números cuánticos  $nlj$  ( $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3s_{1/2}$ , etc.) son descritos con la notación de Barkla ( $K$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$ ,  $M_1$ , etc). A partir de esto, los fotones o líneas características de diagrama son agrupadas de acuerdo con la capa o subcapa hacia la que decae el electrón (grupo K, grupo L, grupo M, etc). En relación a los nombres asignados a estas transiciones radiativas, existen dos notaciones comúnmente usadas: La notación de Siegbahn, en la que se utiliza una letra mayúscula para indicar la capa donde se creó la vacancia, una letra griega que denota la intensidad relativa de la línea y en ocasiones un subíndice con números naturales que dan cuenta de los desdoblamientos existentes en algunas transiciones. La segunda notación utilizada es la de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). En esta notación, primero se escribe la subcapa donde se creó la vacancia y luego la subcapa desde donde proviene el electrón. En la figura 2.3 se muestra un esquema de transiciones de los grupos K y L con la notación de Siegbahn, junto con la notación asociada a las capas atómicas.

### 2.2.2. Líneas presentes en los espectros de rayos x

Dentro del espectro de rayos x característicos existen distintas emisiones que tienen su origen principal en el decaimiento de un electrón de una capa superior a la ionizada. Las líneas características o también conocidas como líneas de diagrama, están determinadas por la diferencia de energía entre los niveles involucrados, y están regidas por las reglas de selección dipolar [9]. A partir de estas, las transiciones permitidas son aquellas que satisfacen las siguientes condiciones para los números cuánticos:  $\Delta n \geq 1$ ,  $\Delta l = \pm 1$  y  $\Delta j = 0$  ó  $\pm 1$ .

#### Líneas satélites

En algunos espectros de rayos x generados por impacto de electrones es posible observar, si se cuenta con un detector que posea la resolución necesaria, distorsiones en la forma de las líneas de diagrama o incluso líneas que no se encuentran clasificadas dentro de las mismas.



casos este proceso es acompañado con la emisión de un fotón junto con la de otro electrón de una capa atómica externa; el fotón y el electrón comparten la energía disponible. Es claro que el fotón generado bajo este proceso tiene una energía menor a la de la línea de diagrama correspondiente, debido a que parte de la energía es utilizada para liberar el electrón eyectado. Las estructuras RAE tienen una distribución asimétrica de energías [12] y se observan en los espectros de rayos x junto a una línea principal, generando una cola hacia la zona de bajas energías.

Cuando la energía de relajación de una transición  $A_i B_l$  se comparte entre un fotón de energía  $h\nu$  y un electrón Auger eyectado de la capa  $C_q$  con energía cinética  $E_{el}$ , el balance de energía se puede escribir como:

$$h\nu + E_{el} = E(A_i) - E(B_l) - E(C_q), \quad (2.2)$$

donde los términos del lado derecho de la ecuación corresponden a las energías de enlace de  $A_i$ ,  $B_l$  y  $C_q$  respectivamente. El borde RAE,  $E_{edge}$ , es la energía máxima del fotón que puede ser emitida en un proceso RAE, correspondiente a un electrón Auger eyectado con energía cinética cero; de esta forma

$$E_{edge} = E(A_i) - E(B_l) - E(C_q). \quad (2.3)$$

Este borde es por lo tanto la diferencia entre la energía de la línea de diagrama  $E(A_i) - E(B_l)$  y la energía de borde del electrón Auger  $E(C_q)$ . La energía máxima de la banda RAE,  $E_m$ , está siempre cerca y por debajo de este borde. De esta forma la ecuación (2.3) se puede escribir como

$$E_m \lesssim E_{edge} = E(A_i B_l) - E(C_q), \quad (2.4)$$

donde  $E(A_i B_l)$  es la energía de la transición  $A_i B_l$ . Por lo tanto el corrimiento de energía de una estructura RAE con respecto a la línea principal debe cumplir que

$$E(A_i B_l) - E_m \gtrsim E(C_q). \quad (2.5)$$

### 2.2.3. Probabilidades de transición y producción de fluorescencia

Cuando se produce una vacancia en la subcapa  $A_i$  del átomo blanco, existe una probabilidad de transición absoluta  $P_{A_i B_l}$  de que esta vacancia sea llenada por el decaimiento de un electrón de una capa atómica específica  $B_l$ . La probabilidad relativa de transición PRT de un decaimiento desde una subcapa  $B_l$  a una subcapa  $A_i$  representa el cociente entre la probabilidad de transición absoluta de ese decaimiento y la suma de las probabilidades absolutas de todos los decaimientos posibles hacia la subcapa  $A_i$ . En general, la PRT de la línea  $k$  de un elemento se denota como  $F_k$ .

Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente, el llenado de la vacancia en la subcapa  $A_i$  puede estar acompañado con la emisión de un fotón, por lo cual es útil definir la producción de fluorescencia  $\omega_{A_i}$  como el número de fotones característicos producidos por decaimientos al nivel  $A_i$  dividido por el número de vacancias primarias que se generaron en ese nivel, sin importar la subcapa de la cual provenga el electrón. Para el caso de las transiciones Coster-Kronig la probabilidad de que la vacancia de la subcapa  $A_i$  se transfiera a la subcapa  $A_j$  se denota como  $f_{ij}$ .

Es importante destacar que tanto las probabilidades relativas de transición, producción de fluorescencia y probabilidades Coster-Kronig son independientes de la partícula que generó la vacancia.

#### 2.2.4. Sección eficaz de ionización

La sección eficaz de ionización (SEI) representa la probabilidad de que el electrón incidente, luego de interactuar con un átomo del blanco, genere una ionización. La probabilidad de que dicha ionización finalice con la emisión de un fotón característico, está asociada con la sección eficaz de producción de rayos x (SEP). Ambas magnitudes son función de la energía del electrón incidente  $E_0$ . Si se considera la naturaleza corpuscular de las partículas subatómicas, es posible describir la sección eficaz de ionización como la razón entre el número  $n$  de electrones incidentes que ionizaron la muestra y el número  $n_0$  de electrones que incidieron. Debido a que es útil contar con una magnitud que sea independiente de la cantidad de centros dispersores (átomos) presentes en el material irradiado, la sección eficaz de ionización se puede escribir como:

$$\sigma = \frac{n}{n_0} \frac{1}{n_c/A}$$

siendo  $n_c/A$  el número de centros dispersores del blanco por unidad de área. A partir de esta definición se tiene que  $[\sigma] = \text{cm}^2$ ; sin embargo, la unidad comúnmente usada es el barn ( $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{cm}^2$ ) que se encuentra en la escala de los procesos atómicos estudiados en esta tesis.

Cuando la ionización se produce en una capa atómica múltiple (L, M, N, etc.), las vacancias primarias pueden reordenarse a través de transiciones Coster-Kronig [13]. Este proceso modifica la emisión de los rayos x característicos, por lo que es conveniente definir secciones eficaces de ionización efectivas ( $\sigma_{A_i}^{\text{eff}}$ ) a partir de las secciones eficaces de ionización primarias  $\sigma_{A_i}$  asociadas a la capa  $A_i$ . Para el caso de las subcapas L se tiene que

$$\begin{aligned} \sigma_{L_1}^{\text{eff}} &= \sigma_{L_1} \\ \sigma_{L_2}^{\text{eff}} &= \sigma_{L_2} + f_{12} \sigma_{L_1} \\ \sigma_{L_3}^{\text{eff}} &= \sigma_{L_3} + f_{23} \sigma_{L_2} + (f_{13} + f_{12}f_{23}) \sigma_{L_1} , \end{aligned} \quad (2.6)$$

donde  $\sigma_{L_1}$ ,  $\sigma_{L_2}$ ,  $\sigma_{L_3}$  son las secciones eficaces de ionización primaria por impacto de electrones para cada subcapa L y  $f_{12}$ ,  $f_{23}$ ,  $f_{13}$  son las probabilidades de transición Coster-Kronig correspondientes. Con estas definiciones, la SEP para cada subcapa L y total para la capa L queda determinada como

$$\begin{aligned} \sigma_{XL_i} &= \sigma_{L_i}^{\text{eff}} \omega_{L_i} \\ \sigma_{XL} &= \sigma_{XL_1} + \sigma_{XL_2} + \sigma_{XL_3} , \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde  $\omega_{L_i}$  es el rendimiento de fluorescencia para la correspondiente subcapa  $L_i$ . La SEP se utiliza a menudo en la literatura [14, 15, 16] y es proporcional a la probabilidad de emisión de un fotón de rayos x característico L, independientemente de qué otras capas estén implicadas en el decaimiento.

## 2.3. Determinación de la intensidad de las líneas características

Los espectros de rayos x generados por impacto de electrones pueden ser utilizados, entre otras cosas, para estudiar propiedades atómicas de materiales puros. Entre los tipos de muestras que pueden ser utilizadas para llevar a cabo los experimentos están las muestras delgadas ( $\sim 10$  nm), que en muchas ocasiones son fabricadas sobre un sustrato más grueso (elegido de manera que no modifique en gran medida el espectro generado). En el otro extremo se tienen las muestras extensas ( $\sim 1$  cm), de fabricación más sencilla, pero que representan otras dificultades desde el punto de vista del análisis espectral. Para cada una de estas configuraciones experimentales existen ventajas y desventajas que deben ser tomadas en cuenta a la hora de utilizarlas, y contar con una metodología adecuada de análisis en cada caso es de vital importancia si se quieren obtener parámetros atómicos confiables a partir del estudio de los espectros de rayos x característicos generados bajo estos regímenes.

### 2.3.1. Líneas características en muestras delgadas

Cuando los electrones de un haz atraviesan una muestra interactuando a lo sumo una vez, podemos decir que se está en presencia de una muestra delgada. Esta condición está directamente relacionada con  $E_o$  y con el espesor másico  $\Delta(\rho z)$  del material irradiado. Bajo estas condiciones, se tiene que la intensidad de una línea característica es proporcional a  $\sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E_o)$  y al número de electrones incidentes  $N_e$ .

En ocasiones, la necesidad de obtener muestras con espesores de muy pocos nanómetros torna su fabricación muy compleja, sobre todo cuando ya no es posible hacerlas autosoportantes[17, 18]. Una de las estrategias para sortear esta dificultad es utilizar un sustrato más grueso de otro material que permita depositar en él la película del elemento de interés. Uno de los materiales más usados para este propósito es el carbono, ya que al tener un bajo número atómico genera poca radiación de frenado. Junto con esto, su única línea característica  $K\alpha$  está en la zona de bajas energías del espectro, por lo que casi no interfiere con el resto del mismo.

A partir de lo anterior, podemos escribir una expresión general para la intensidad detectada de una línea característica  $k$  como

$$P_k = N_e \Delta(\rho z) \frac{N_A}{A} F_k \omega_{A_i} \sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E_o) \varepsilon_{\text{abs}} \Phi_{oC} , \quad (2.8)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $A$  es el peso atómico del material.  $P_k$  expresada de esta manera es proporcional a la eficiencia absoluta  $\varepsilon_{\text{abs}}$ , la que será abordada en detalle en la sección 4.1. El término  $\Phi_{oC}$  se define como la ionización superficial y es una función que incluye el efecto de que los electrones retrodispersados en el sustrato ionizan la película [19].

A medida que la energía de incidencia de los electrones va disminuyendo, las películas delgadas comienzan a abandonar este régimen y la intensidad de las líneas ya no puede ser descrita por (2.8). Como resulta difícil definir con exactitud los límites de la validez de esta expresión, con frecuencia se recurre al uso de algún software [20] que permita realizar simulaciones de interacción de partículas con la materia con el fin de determinar dichos límites o realizar correcciones al modelo para poder extenderlos cuando se considere necesario.

### 2.3.2. Líneas características en muestras gruesas

El análisis de la intensidad de las líneas características en una muestra gruesa basado en primeros principios representa sin duda un gran desafío, ya que requiere de un conocimiento preciso de cada uno de los procesos involucrados tanto en la generación como en la detección de los rayos x. Debido a estas dificultades es que existen diversos modelos semiempíricos orientados principalmente a la determinación de concentraciones en muestras multielementales a partir del cociente entre las intensidades de rayos x característicos de la muestra incógnita y los mismos picos de un patrón de concentración conocida, medido en similares condiciones de operación. El uso de este cociente tiene la ventaja de que algunos parámetros atómicos como las PRT, SEI y producción de fluorescencia, y factores instrumentales como el ángulo sólido subtendido por el detector y la eficiencia intrínseca del mismo, se cancelan. En primera aproximación, la razón de intensidades es proporcional al cociente de las concentraciones entre la muestra incógnita y el estándar, por lo que los modelos existentes se enfocan en predecir los efectos de matriz producidos por la retrodispersión de los electrones, el frenado de los electrones, la absorción de rayos x y la fluorescencia secundaria al interior de las muestras analizadas, que hacen que la razón de intensidades difiera del cociente de las concentraciones. En este enfoque, se han desarrollado métodos para calcular y modelar correcciones que consideren todos los procesos involucrados con los efectos de matriz; las correcciones **ZAF** [21] (corrección: **Z** por número atómico, **A** por absorción y **F** por fluorescencia) y métodos basados en la función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$  [22]. En los estudios desarrollados en esta tesis, se hace uso de la función  $\phi(\rho z)$  con el fin de predecir el número de fotones generados en una muestra extensa. Esta función está definida como el número de fotones característicos primarios producidos por electrón en una capa delgada a la profundidad  $\rho z$ , normalizada con respecto al número de fotones del mismo tipo originados en una capa aislada de composición y espesor idéntico. En la figura 2.4 se observa la forma que tiene  $\phi(\rho z)$ .

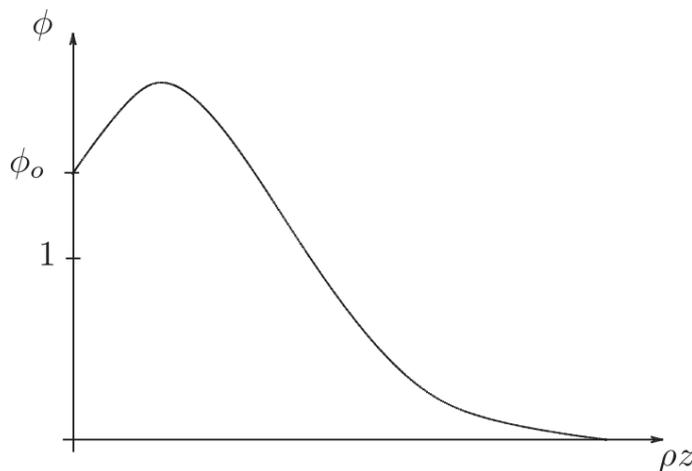


Figura 2.4: Función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$

La primera característica a destacar es que la ionización superficial  $\phi_0$  es mayor que 1. Esto se debe a que en la capa superficial, la intensidad generada por los electrones incidentes resulta

igual a la generada en una capa aislada, pero es además reforzada por los electrones retrodispersados que viajan hacia fuera de la muestra con energía suficiente para producir ionizaciones. El crecimiento inicial de la curva es debido al aumento de la deflexión angular que sufren los electrones que penetran en la muestra, lo que hace que recorran una longitud mayor en cada capa elemental  $d(\rho z)$ , lo que se traduce en un aumento de la probabilidad de ionizar los átomos que se encuentran un poco más alejados de la superficie. Finalmente la intensidad de fotones generados va disminuyendo a medida que se absorben los electrones en la muestra. Cabe destacar que cuando la energía de incidencia  $E_o$  aumenta, la forma de  $\phi(\rho z)$  es esencialmente la misma, sólo se expande a lo largo del eje  $\rho z$  debido al aumento en la profundidad media que pueden alcanzar los electrones.

En la literatura existen diversos modelos que consideran las correcciones por efecto de matriz utilizando la función  $\phi(\rho z)$ . En esta tesis se implementó el modelo de gaussiana modificada que Packwood y Brown [22] propusieron en 1981. Este se basa en la hipótesis de que los electrones realizan una caminata al azar dentro del material irradiado. Para tener en cuenta que cerca de la superficie las trayectorias no están isotropizadas, se corrige la gaussiana centrada en el origen con una función exponencial. De esta forma

$$\phi(\rho z) = \gamma e^{-\alpha^2(\rho z)^2} \left[ 1 - \frac{\gamma - \phi_o}{\gamma} e^{-\beta \rho z} \right], \quad (2.9)$$

donde  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\phi_o$  son parámetros determinados a partir de modelos empíricos o semiempíricos. Posteriormente otros autores realizaron correcciones a los modelos propuestos originalmente para estos parámetros [21, 23, 24]. A partir de la distribución de ionizaciones es posible obtener la intensidad de rayos x primarios generados en una muestra extensa como la suma de las contribuciones correspondientes a las distintas capas en las que se divide la muestra

$$Z_k = n_g \int_0^\infty d(\rho z) \phi(\rho z), \quad (2.10)$$

donde  $n_g$  corresponde al número de ionizaciones generadas en una capa aislada de espesor másico unitario y está dada por

$$n_g = N_e \frac{N_A}{A} F_k \omega_{A_i} \sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E_o). \quad (2.11)$$

Asimismo, se puede determinar la intensidad de los fotones que son detectados, sumando todas las contribuciones de cada capa ubicada a una profundidad  $z$ , atenuadas adecuadamente, esto es

$$P_k = n_g \varepsilon_{\text{abs}} \int_0^\infty d(\rho z) \phi(\rho z) e^{-\mu(E_k) \rho z \text{ cosec } \theta_t}, \quad (2.12)$$

siendo:  $\theta_t$ , el ángulo formado entre la superficie de la muestra y el detector (también conocido como *take-off*);  $E_k$ , la energía de la línea característica estudiada, y  $\mu(E_k)$ , el coeficiente de atenuación másico de la muestra a dicha energía. En algunas ocasiones es conveniente separar de manera artificial la generación de fotones de la absorción de los mismos, con el fin de considerar los casos en que la absorción de los fotones de una línea característica no es simétrica en su distribución natural (Lorentziana). Esta separación se logra definiendo

$$A(E_i) = \frac{\int_0^\infty d(\rho z) \phi(\rho z) e^{-\mu(E_i) \rho z \text{ cosec } \theta_t}}{\int_0^\infty d(\rho z) \phi(\rho z)}, \quad (2.13)$$

en donde  $A(E_i)$  representa la fracción de fotones de energía  $E_i$  que son absorbidos dentro de la muestra. Cuando la energía del fotón característico se encuentra lejos de la energía crítica  $E_c$  del nivel atómico asociado a su decaimiento, la función  $A(E_i)$  es prácticamente constante en todo el intervalo de energía del fotón característico, por lo que  $A(E_i) = A(E_k) = A_k$ . En estos casos la intensidad  $P_k$  puede ser reescrita como

$$P_k = \varepsilon_{\text{abs}} Z_k A_k . \quad (2.14)$$

Los valores para las funciones  $Z_k$  y  $A_k$  pueden ser derivados a partir de la ecuación (2.9) y los modelos para los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\phi_o$  han sido publicados en [21, 23, 24].

## Capítulo 3

# Equipamiento y Métodos

**RESUMEN:** En este capítulo se presentan las características principales de los equipos utilizados para la generación y detección de los espectros de rayos x, que se analizan durante el desarrollo de este trabajo de tesis. Se incluye una descripción de los espectrómetros, definiendo algunos de los parámetros que son necesarios para la correcta determinación de las magnitudes físicas que se estudian en los capítulos siguientes. Además, se describen los programas y metodologías implementadas para el estudio de los parámetros experimentales de interés, presentando los diferentes enfoques utilizados dependiendo de las características de la muestra analizada.

### 3.1. Caracterización de materiales con sonda de electrones

El microanálisis con sonda de electrones (EPMA, por sus siglas en inglés) es una de las herramientas más utilizadas en el campo de la microscopía debido a las diversas señales que genera la interacción de los electrones con la materia, entregando cada una de ellas información relevante de la muestra estudiada. Entre las señales más utilizadas están los electrones secundarios, que entregan información de la morfología superficial; los electrones retrodispersados, que revelan diferencias en la composición química mediante contraste en las imágenes generadas; los electrones difractados, usados principalmente en cristalografía; y los rayos x característicos, que permiten estudiar la composición química de la muestra y parámetros atómicos de los elementos que la componen. El foco central de esta tesis está puesto justamente en la señal de rayos x característicos, que puede ser obtenida en microscopios electrónicos de barrido y en microsondas de electrones, ambos equipos basados en el análisis con sonda de electrones.

Ya sea en un microscopio electrónico de barrido [25] orientado a la obtención de imágenes, o en una microsonda de electrones enfocada a la determinación de composiciones químicas, el proceso de generación y enfoque del haz de electrones es básicamente el mismo, por lo que en adelante se hablará de microscopio electrónico para hacer referencia a cualquiera de los dos equipos.

Para la generación del haz de electrones en un microscopio electrónico, se utiliza frecuentemente un generador electrónico de emisión termoiónica, el cual está compuesto por un filamento

(comúnmente de tungsteno) que actúa como cátodo, un cilindro de Wehnelt que posee un orificio circular en el centro y tiene un potencial más negativo que el cátodo, y un ánodo que se encuentra debajo del cilindro de Wehnelt (figura 3.1a).

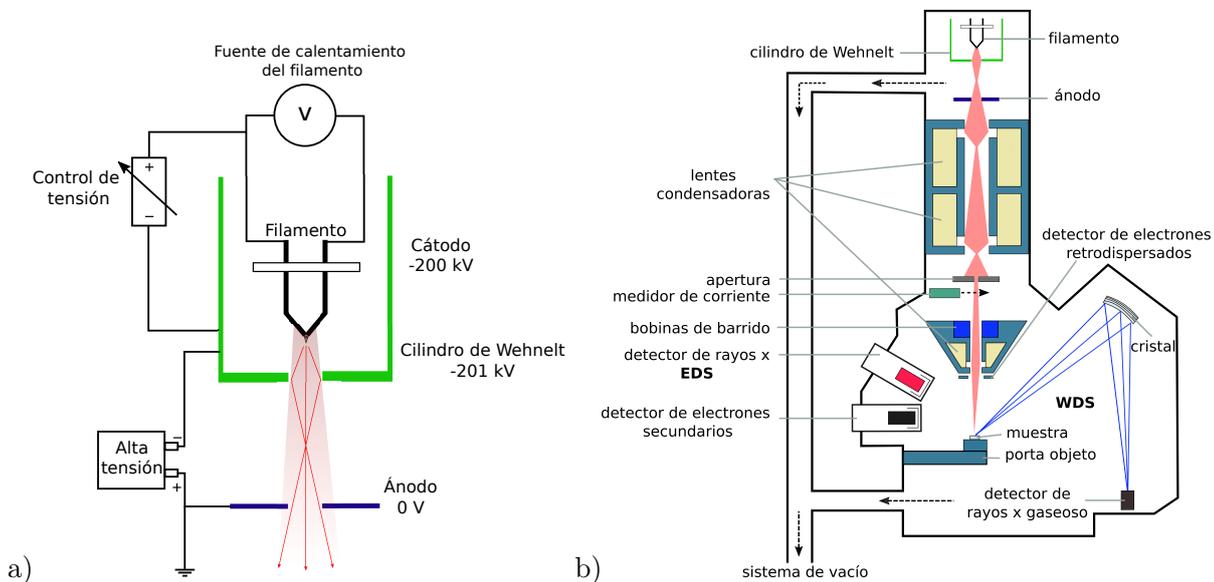


Figura 3.1: Microscopio electrónico: a) Generador termoiónico b) Diagrama general.

Para generar los electrones se hace pasar una corriente por el filamento de tal manera que la energía térmica alcanzada por los electrones de la superficie sea suficiente para sobrepasar la barrera energética que los mantiene ligados (efecto termoiónico). Los electrones generados termoiómicamente en el cátodo son atraídos por el fuerte potencial positivo del ánodo y son obligados por el potencial negativo del cilindro de Wehnelt a estrecharse para pasar por el pequeño orificio de éste, concentrando de esta manera el haz de electrones. Si se modifica el voltaje aplicado al cilindro de Wehnelt, es posible controlar la intensidad de emisión.

Los electrones que atraviesan el ánodo son enfocados por campos electromagnéticos de manera análoga a como se enfoca la luz en un microscopio óptico, demagnificando el tamaño del haz logrando llegar hasta unas decenas de nanómetros. En la figura 3.1b) se presenta un esquema de las componentes más relevantes que conforman un microscopio electrónico de barrido.

Como se mencionó anteriormente, existen diversas señales que se producen cuando se irradia una muestra con un haz de electrones. Cada señal es detectada con un sistema diferente, diseñado especialmente para ese propósito. En particular, para los rayos x generados ya sea en un microscopio electrónico de barrido o una microsonda de electrones, existen dos sistemas de detección que pueden estar presentes; los sistemas dispersivos en energía (EDS) y los sistemas dispersivos en longitudes de onda (WDS). A continuación se señalan las características más importantes de cada uno de ellos.

### 3.1.1. Sistema dispersivo en energías

El principal componente de los sistemas dispersivos en energía es un detector que permite discriminar la energía del fotón y clasificarla en intervalos de energía. Existen diferentes tipos de detectores que trabajan bajo esta premisa, entre los cuales destacan los detectores de centelleo, que utilizan materiales que producen una señal luminosa por la incidencia de un fotón y un tubo fotomultiplicador para transformar esta señal en un pulso de voltaje. Estos detectores son utilizados con más frecuencia en espectroscopía de rayos  $\gamma$  debido a que pueden ser construidos en tamaños grandes y poseen buena eficiencia en el rango de energía de estos fotones. Por otro lado, existen los detectores semiconductores, generalmente fabricados con Ge o Si, que poseen una mejor resolución que los detectores de centelleo. En particular, en los microscopios electrónicos se utilizan detectores de Si, ya en que este material las secciones eficaces de efecto fotoeléctrico en el rango de las energías de los rayos x característicos son mayores.

El Si por ser un semiconductor, posee una separación muy pequeña entre la banda de valencia y la banda de conducción, por lo que un electrón puede ser llevado fácilmente desde la primera hasta la segunda, teniendo la posibilidad de conducir una corriente eléctrica. Debido a que al promover un electrón a la banda de conducción se crea un hueco en la banda de valencia, se tienen dos tipos de portadores de carga: el electrón y el hueco. Este par electrón-hueco puede ser creado térmicamente. El Si es un semiconductor tipo *p*, es decir, contiene impurezas aceptoras, por lo que para obtener las regiones neutras necesarias para su uso como detector, es necesario contaminarlo con impurezas donadoras. La forma más sencilla de crear estas zonas compensadas es depositando en un extremo del cristal la impureza donadora y hacer que difundan en este aplicando campos eléctricos, quedando en el extremo original una región *n*. Las impurezas donadoras más útiles para este propósito son los metales alcalinos; el más usado es el Li, que da origen al más común de los detectores, el de Si(Li).

Cuando un fotón entra en el cristal e interactúa con sus electrones, se crea un número de pares electrón-hueco a lo largo de su trayectoria. Para poder producir un par se necesita de una energía  $\epsilon_o$  conocida como energía de ionización promedio, que en el Si tiene un valor de 3,76 eV. A partir de esto, es posible relacionar el número de pares electrón-hueco con la energía del fotón incidente. Al aplicar una diferencia de potencial en los contactos óhmicos que se encuentran en la cara frontal y final del cristal, los huecos y los electrones viajarán a sus correspondientes electrodos generando una señal cuya magnitud es directamente proporcional a la energía del fotón incidente. Esta señal es transformada en un pulso de corriente y luego en un pulso de voltaje, el cual es posteriormente amplificado y clasificado en un analizador multicanal. Debido a que la movilidad del Li en el Si es importante, los detectores de Si(Li) deben permanecer enfriados a bajas temperaturas (cercas a las del nitrógeno líquido) para disminuir el ruido causado por agitaciones térmicas.

Los detectores dispersivos en energías (EDS) basados en un cristal de Si(Li), utilizados en los microscopios electrónicos, están conformados básicamente por un colimador, una trampa de electrones, una ventana, el cristal de Si(Li) propiamente dicho, un transistor FET, un dedo frío y un amplificador (ver figura 3.2).

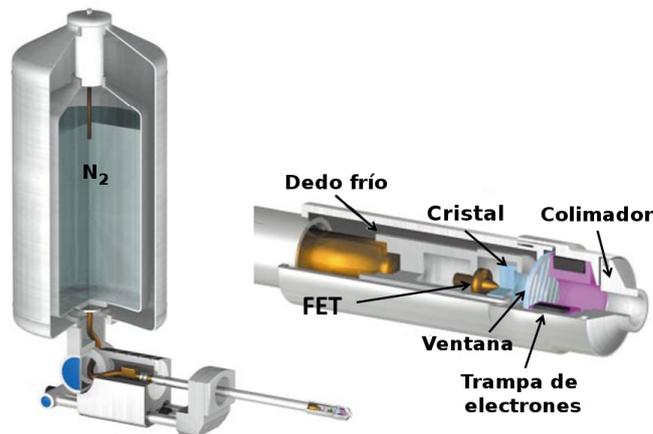


Figura 3.2: Detector de Si(Li).

El colimador tiene la función de filtrar los rayos x que son detectados, de manera que solo los generados en el área de interés puedan llegar a la superficie del cristal, mientras que la trampa de electrones es un imán que impide que estos ingresen al detector.

La función de la ventana es mantener el vacío dentro del detector. Las que se utilizan comúnmente son de berilio y tienen la ventaja de ser resistentes a los cambios bruscos de presión; sin embargo, debido al espesor en el que pueden fabricarse, generan una fuerte absorción de los fotones característicos de elementos con  $Z$  menor que 12. Otro tipo de ventanas que pueden encontrarse son hechas a base de polímeros, lo que permite fabricarlas ultradelgadas de tal manera de poder detectar fotones de menor energía y consecuentemente, elementos más livianos. Debido a su mayor fragilidad, suelen ser montadas sobre una rejilla para darle más rigidez, aumentando su resistencia a los cambios de presión a los que puede ser sometida.

En relación al cristal de Si(Li), como ya fue mencionado, es utilizado para transformar el fotón detectado en una cantidad de carga proporcional a la energía del mismo. La metodología empleada en el proceso de fabricación del cristal, genera una capa superficial que queda sin aportes de la difusión de litio, que se conoce como *capa muerta*; un fotón que interactúa en esta región del cristal es rápidamente absorbido y no genera pares electrón-hueco, y en consecuencia, no es considerado en el conteo. Por otro lado, debido a la transmisión para altas energías, algunos fotones pueden atravesar el detector sin interactuar, disminuyendo notablemente la probabilidad de detección por encima de  $\simeq 15$  keV.

El transistor FET se coloca detrás del cristal y su trabajo es medir la carga liberada en el mismo cristal y convertirla en un pulso de voltaje. El dedo frío tiene como función minimizar el ruido electrónico, enfriando tanto el cristal como el FET. La temperatura del dedo frío ronda los 77 K cuando se utiliza nitrógeno líquido.

El amplificador es de tipo lineal y se utiliza para amplificar y dar forma al pulso de voltaje entregado por el FET. La señal de salida del amplificador es enviada a un convertor analógico digital (ADC) que transforma la señal recibida en un número proporcional a la energía del fotón.

En los últimos años se han desarrollado detectores EDS que poseen una tasa de conteo mucho mayor que los convencionales. Uno de ellos, llamado SDD (*silicon drift detector*) utiliza el mismo principio físico descrito anteriormente pero difieren en los componentes y geometría utilizados. El SDD se fabrica a partir de un silicio de alta pureza con una gran área de contacto en el lado que enfrenta a los rayos x entrantes. En la cara opuesta hay un pequeño ánodo central rodeado por un conjunto de electrodos de deriva concéntricos (Figura 3.3).

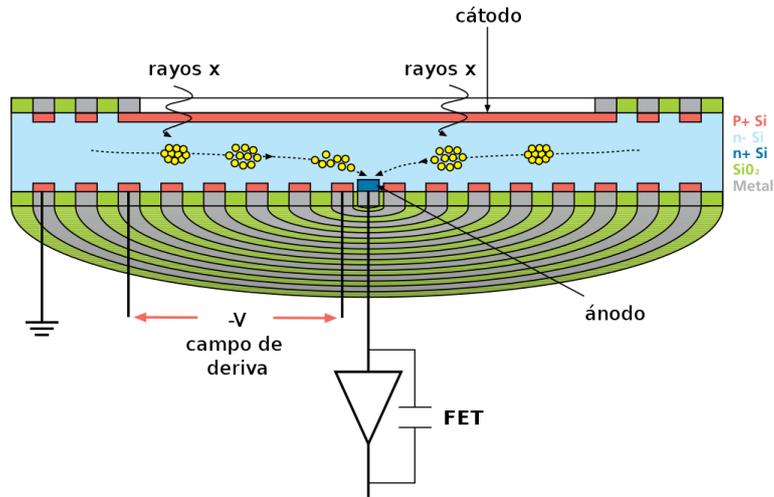


Figura 3.3: Esquema de un SDD.

Luego de aplicarse un voltaje de polarización entre el lado frontal y el posterior del SDD, este es expuesto a los rayos x, convirtiendo cada rayo x detectado en una nube de electrones con una carga que es proporcional a la energía característica de cada fotón. Estos electrones son elevados a la banda de conducción del semiconductor de Si y dejan atrás a los agujeros que se comportan como cargas positivas libres dentro del detector. Los electrones son entonces desplazados por un gradiente de voltaje aplicado entre los anillos de deriva y colectados en el ánodo que posee una capacitancia pequeña, prácticamente independiente del área activa del detector, lo que permite un conteo más rápido de los fotones incidentes (disminuye el tiempo muerto de colección). Este tipo de detectores es enfriado por efecto Peltier, por lo que no se necesita utilizar nitrógeno.

### Eficiencia de un espectrómetro dispersivo en energías (EDS)

La eficiencia absoluta  $\varepsilon_{\text{abs}}$  de un detector de rayos x se puede definir como la razón entre el número de fotones detectados y el número de fotones que fueron emitidos por la muestra. Para un detector EDS esta eficiencia puede ser expresada en función de dos parámetros; el ángulo sólido subtendido por el detector  $\Delta\Omega$  y la eficiencia intrínseca  $\varepsilon$ . Por lo que  $\varepsilon_{\text{abs}}$  queda determinada a partir de la expresión

$$\varepsilon_{\text{abs}} = \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon .$$

Si la generación de fotones fuera isotrópica en relación a un punto central,  $\Delta\Omega/4\pi$  representaría la fracción de fotones emitidos que llegan hasta el detector. La eficiencia intrínseca  $\varepsilon$  da

cuenta de la fracción de fotones que efectivamente son detectados de todos los fotones que llegan hasta la superficie del detector, ya que muchos de estos pueden ser absorbidos en las distintas capas con las que cuenta el mismo antes de llegar a la zona activa del cristal. Si se considera un detector que no cuenta con un soporte para la ventana, se puede escribir una eficiencia  $\varepsilon_a$  como

$$\varepsilon_a = e^{-(\mu\rho\Delta x)_V} e^{-(\mu\rho\Delta x)_{C.O}} e^{-(\mu\rho\Delta x)_{C.M}} \left[ 1 - e^{-(\mu\rho\Delta x)_{Si(Li)}} \right], \quad (3.1)$$

donde  $(\mu\rho\Delta x)_i$  es el producto del coeficiente de absorción másico, la densidad y el espesor  $\Delta x$  de la capa  $i$  del detector. El primer factor de la ecuación (3.1) representa la atenuación de los fotones incidentes en la ventana, el segundo considera las pérdidas de fotones en el contacto óhmico, el tercero da cuenta de la absorción en la capa muerta y el último término caracteriza la probabilidad de que un fotón sea absorbido en la zona activa del detector. En el caso de que el detector cuente con una ventana ultradelgada hay que considerar además la rejilla de soporte que posee una fracción de área abierta  $S_a$  por la que los fotones pasan sin interactuar con esta; de esta forma, la eficiencia intrínseca del detector queda definida como

$$\varepsilon = S_a \varepsilon_a + (1 - S_a) \varepsilon_a e^{-(\mu\rho\Delta x)_{soporte}}, \quad (3.2)$$

donde el primer término de la ecuación (3.2) considera los fotones que pasan por el área abierta del soporte, mientras que el segundo da cuenta de los fotones que llegan al detector atravesándolo.

### Resolución en energía de un espectrómetro EDS

La resolución de un espectrómetro está relacionada con la función respuesta que se observa al coleccionar un conjunto de fotones de una fuente mono-energética. En la figura 3.4 se presenta la función respuesta de un detector con buena resolución y otro con mala resolución.

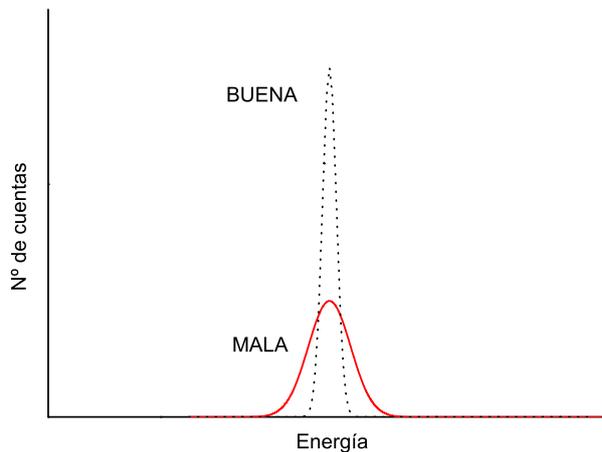


Figura 3.4: Comparación de la función respuesta de un detector con buena resolución y otro con mala resolución.

Pese a que la energía coleccionada corresponde a la de una fuente mono-energética, existe una distribución simétrica de energías. Esta distribución es generada, entre otras cosas, por la creación de

cargas libres en el detector que obedece a una distribución de Poisson, lo que genera un ensanchamiento estadístico en la distribución observada. Sin embargo, la medición de la resolución ha permitido descubrir que los detectores entregan mejores valores que los obtenidos a partir de esta suposición, por lo que se ha definido el factor de fano  $F = (\text{variancia observada}/\text{variancia de Poisson})$  para considerar el aporte de este fenómeno al ancho total de la distribución generada, y tiene un valor de  $\sim 0,1$  en los detectores de Si(Li). En general, en los sistemas dispersivos en energía, el ensanchamiento asociado al sistema de detección puede modelarse como

$$\sigma_{\text{det}} = \sqrt{\sigma_{\text{elec}}^2 + \epsilon_o F E_k} \quad (3.3)$$

donde  $\sigma_{\text{elec}}$  es la contribución al ancho debido al ruido electrónico generado por el proceso de amplificación.

En los espectros colectados con un EDS el canal  $i$  asignando a una energía dada, guarda una relación lineal con la misma, lo que permite calibrar los espectros con una simple relación dada por

$$E = G i + Z_o,$$

donde  $G$  representa la ganancia del espectrómetro y  $Z_o$  el parámetro *cero*.

### 3.1.2. Sistema dispersivo en longitudes de onda

Algunos equipos basados en microscopía con sonda de electrones además de emplear un detector EDS para hacer análisis de espectros de rayos x, cuentan con un sistema dispersivo en longitudes de onda (WDS) cuyo funcionamiento está basado en la difracción que sufren los fotones al incidir en un cristal curvo, la cual está gobernada por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{sen}(\theta)$$

donde  $n$  es un número entero que representa el orden de la difracción,  $d$  es la distancia interplanar del cristal y  $\theta$  es el ángulo que forma la trayectoria del fotón incidente de longitud de onda  $\lambda$  con el plano de reflexión. Una de las geometrías que presentan este tipo de detectores es la tipo Johansson, en donde el cristal analizador es curvado en  $2R$  y pulido en  $R$ , siendo  $R$  el radio del círculo de Rowland [8] en el cual se disponen el cristal, el emisor y un contador de fotones para conformar todo el sistema de detección (Figura 3.5). Esta geometría asegura que todos los rayos x procedentes del punto irradiado en la muestra, que se difractan a lo largo de una amplia región de la superficie del cristal, se centren en el mismo punto del detector, maximizando así la eficiencia de recolección del espectrómetro. El cristal analizador y el contador se mueven conjuntamente dentro del círculo de Rowland para seguir cumpliendo con la condición de Bragg para cada ángulo seleccionado y de esta manera poder barrer con el rango completo de longitudes de onda (energías) de interés. El contador destinado a detectar finalmente los fotones difractados es generalmente de tipo gaseoso y genera una señal que es proporcional a la energía del fotón incidente.

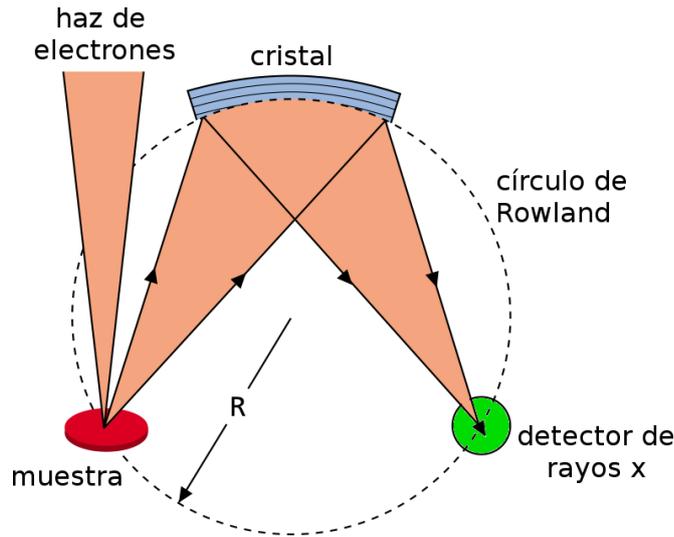


Figura 3.5: Esquema de un sistema dispersivo en longitudes de onda con geometría tipo Johansson.

Los WDS tienen la posibilidad de elegir entre un conjunto de cristales analizadores en donde cada uno cuenta con las propiedades adecuadas para funcionar de manera más óptima en un rango específico de longitudes de onda. La figura 3.6 resume los cristales analizadores más comunes disponibles en un WDS con su rango de funcionamiento y distancia interplanar.

	2d (nm)	6 C	14 Si	22 Ti	30 Zn	38 Sr	46 Pd	54 Xe	62 Sm	70 Yb	78 Pt	86 Rn
<b>TAP</b>	2.576	8O	16P	24Cr	41Nb	48Pd	79Au					
<b>TAPH</b>	2.576	9F	13Al	24Cr	35Br	47Ag	70Yb					
<b>PET</b>	0.8742	13Al	25Mn	36Kr	66Tb	70Yb						
<b>PETH</b>	0.8742	14Si	22Ti	37Rb	56Ba	72Hf						
<b>LIF</b>	0.4027	19K	37Rb	48Cd								
<b>LIFH</b>	0.4027	20Ca	31Ga	50Sn	79Au							

$K_{\alpha,\beta}$	$L_{\alpha,\beta}$	$M_{\alpha,\beta,\gamma}$
--------------------	--------------------	---------------------------

Figura 3.6: Rango de elementos que pueden ser analizados por cada tipo de cristal.

### Eficiencia de un WDS

Debido a la complejidad de los procesos y a la cantidad de parámetros involucrados en la detección de los rayos x en un WDS, definir una eficiencia absoluta  $\epsilon_{abs}$  a partir de la caracterización de cada uno de estos por separado, de forma análoga a lo realizado en un EDS, resulta poco viable. Por este motivo, en la sección 4.2 se describe una metodología para llevar a cabo esta

tarea con el fin de poder obtener información absoluta de los espectros de rayos x característicos analizados con este tipo de sistemas de detección.

### Resolución en energía de un WDS

Una de las características más importantes de estos sistemas de detección es la excelente resolución que presentan, siendo el ancho instrumental  $\sigma_{\text{det}}$  comparable con el ancho natural de las transiciones radiativas presentes en los espectros de rayos x. Sin embargo  $\sigma_{\text{det}}$  es mucho más complejo de predecir teóricamente. De manera resumida, se puede considerar que  $\sigma_{\text{det}}$  es gobernado por la divergencia angular  $\Delta\theta$  del cristal analizador y puede ser derivado de la ley de Bragg obteniendo

$$\sigma_{\text{det}} = \Delta\theta E_k \sqrt{\left(\frac{2d}{hc} E_k\right)^2 - 1} \quad (3.4)$$

siendo  $h$  la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. La ecuación (3.4) representa el límite inferior de la resolución experimental, ya que existen otros parámetros experimentales que contribuyen al ensanchamiento del pico (divergencia del haz incidente, movimientos de coordinación del sistema emisor-cristal-detector, entre otros).

La calibración en energía de los espectros colectados en estos sistemas de detección se realiza de manera similar que para los detectores EDS, ya que se cumple que

$$\lambda = G i + Z_o,$$

por lo que la energía en este caso queda determinada por

$$E = \frac{hc}{G i + Z_o},$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz.

## 3.2. El código de simulaciones Monte Carlo PENELOPE

Una de las herramientas computacionales utilizada a lo largo de esta tesis es el conjunto de rutinas PENELOPE, que permite realizar simulaciones de transporte de electrones y fotones en materiales con diversas geometrías utilizando el método Monte Carlo [20]. El código emplea un procedimiento mixto para la simulación de las interacciones de los positrones y electrones (dispersiones elásticas, inelásticas y emisión de *bremstrahlung*). Por un lado simula los eventos “duros” de manera detallada (es decir, aquellos con ángulo de deflexión y/o pérdida de energía mayor que los puntos de corte pre-seleccionados), mientras que las interacciones “blandas” se calculan a partir de enfoques de dispersión múltiple más sintetizadas. También se simulan de manera detallada las interacciones de los fotones (dispersión de Rayleigh, Compton, efecto fotoeléctrico y producción de pares de electrón-positrón) y la aniquilación de positrones.

A partir de estas simulaciones se pueden predecir espectros de rayos x característicos generados por impacto de electrones, en particular, en el rango de energías de interés de esta tesis, que va desde algunos cientos de eV hasta unas decenas de keV. Gracias a que la historia de

cada partícula es guardada durante todo su recorrido por el material, modificando levemente el código es posible identificar los aportes independientes de cada proceso y/o partícula al espectro de rayos x generado. Cuando el modelo teórico de un proceso específico incluido en el programa (producción de rayos x característicos, generación de *bremssstrahlung*, etc) ha sido validado por determinaciones experimentales, puede ser utilizado para obtener parámetros experimentales desconocidos a partir de la comparación de espectros simulados (con un número suficientemente grande de historias de partículas) con espectros obtenidos experimentalmente. Un ejemplo de esta aplicación es la determinación del ángulo sólido de un detector EDS realizada en la sección 4.1).

Los resultados de las simulaciones también pueden ser usados para verificar los límites de algunas aproximaciones semiempíricas (subsección 7.3.2) y cuando es posible, realizar correcciones a modelos teóricos a partir de la comparación de las intensidades de los picos característicos simulados y las intensidades de los mismos obtenidas mediante determinaciones teóricas (sección 8.3.2).

### 3.3. El programa de análisis espectral POEMA

El programa POEMA [26] (**p**arameter **o**ptimisation for **e**lectron probe **m**icro**a**nalysis), es un programa de análisis de espectros de rayos x generados por impacto de electrones que permite obtener información relevante del material de estudio a partir del ajuste de los parámetros atómicos y experimentales involucrados, utilizados para la elaboración de un modelo analítico del espectro de rayos x. La función de mérito implementada en el programa para evaluar el buen acuerdo entre el espectro experimental y el predicho es la función  $\chi^2$  dada por

$$\chi^2 = \frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N \frac{(\bar{I}_i - I_i)^2}{I_i} \quad (3.5)$$

donde  $N$  representa el número de canales que tiene el espectro analizado,  $P$  es el número de parámetros ajustados,  $I_i$  representa el n° de fotones del canal  $i$  del espectro experimental mientras que  $\bar{I}_i$  simboliza la intensidad calculada por el programa en el mismo canal. La función utilizada para estimar la intensidad  $\bar{I}_i$  en el intervalo de energía  $[E_i, E_i + \Delta E]$  asociada al canal  $i$ -ésimo es

$$\bar{I}_i = \alpha_B B(Z, E_o, E_i) + \sum_{j,k} P_{j,k} H_{j,k}(E_i) , \quad (3.6)$$

donde  $B$  es una función analítica que caracteriza la emisión de *bremssstrahlung* y que depende del número atómico  $Z$ , de la energía incidente  $E_o$  y de la energía del fotón  $E_i$  [27]. El parámetro  $\alpha_B$  es un factor de escala que considera, entre otras cosas, el número de partículas incidentes en el blanco durante su irradiación. La intensidad y el perfil de cada transición  $k$  de un elemento  $j$  del material estudiado están representadas por  $P$  y  $H$  respectivamente. A partir de un procedimiento numérico robusto [28] se minimiza la expresión (3.5) modificando los parámetros incluidos en el modelo de  $\bar{I}_i$ . Cuando la muestra estudiada es de un material puro la intensidad de los picos  $P_{j,k} = P_k$  se determina a partir de las ecuaciones 2.8 o 2.14 según corresponda.

### 3.3.1. Modelo para la generación de *bremsstrahlung*

El programa POEMA utiliza un modelo para la radiación de frenado [29] que se produce cuando el electrón incidente interactúa inelásticamente con el campo coulombiano de los núcleos atómicos generando la pérdida de energía cinética correspondiente. La energía de estos fotones va desde cero hasta la energía del electrón incidente (límite de Duane-Hunt). Para una muestra pura, la función  $B$  viene dada por

$$B(Z, E_o, E_i) = C(E_o, E_i) \sqrt{Z} \frac{E_o - E_i}{E_i} \left( -73,90 - 1,2446E_i + 36,502 \ln Z + \frac{148,5E_o^{0,1293}}{Z_i} \right) \\ \times \left[ 1 + (-0,006624 + 0,0002906E_o) \frac{Z}{E_i} \right],$$

siendo  $C(E_o, E_i)$  una función que considera la absorción de los fotones en la muestra y las pérdidas debidas a la retrodispersión de los electrones.

### 3.3.2. Perfiles de las transiciones observadas en un espectro de rayos x

La forma de las transiciones observadas en un espectro de rayos x característicos está determinada por dos factores; el origen de la transición y el sistema de detección utilizado. A continuación se presentan los perfiles implementados en el programa POEMA para cada una de las situaciones posibles.

#### Perfiles en un espectro adquirido en un EDS

Como ya fue mencionado en la subsección 3.1.1, el proceso de detección de los fotones en un EDS genera un ensanchamiento  $\sigma_{\text{det}}$  de los picos observados. Debido a que el ancho natural de las transiciones radiativas es despreciable en comparación con el ancho instrumental, en el programa POEMA el perfil de los picos característicos es representado con una gaussiana normalizada centrada en la energía característica  $E_k$ , cuyo ancho considera sólo el aporte del sistema de detección, es decir,

$$G(E_k - E) = \frac{1}{\sigma_{\text{det}} \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(E_k - E)^2}{2\sigma_{\text{det}}^2} \right]. \quad (3.7)$$

Debido a la baja resolución que presentan los EDS, no es posible discriminar líneas satélites en los espectros de rayos x, ya que en general se encuentran superpuestas con las líneas de diagrama a las que están asociadas, observándose todo como una sola transición. Por otra parte, por su baja probabilidad de ocurrencia son casi imperceptibles de manera que no crean cambios significativos en la forma del pico.

#### Perfiles en un espectro adquirido en un WDS

La naturaleza estadística de los decaimientos radiativos de las líneas de diagrama puede ser representada por una distribución de Lorentz centrada en la energía de la línea característica y

descrita por la ecuación

$$L(E_k - E) = \frac{1}{\pi} \left[ \frac{\gamma_L}{(E_k - E)^2 + \gamma_L^2} \right], \quad (3.8)$$

siendo  $\gamma_L = \Gamma/2$ . Por su parte, el proceso de detección trae consigo una distribución aleatoria que puede ser modelada a través de una distribución gaussiana. Como en un WDS estos procesos tienen anchos comparables es necesario introducir un perfil que los considere de manera adecuada. En el código POEMA los picos característicos de los espectros adquiridos con un WDS son ajustados con un perfil tipo Voigt, que resulta de la convolución de una función gaussiana con una lorentziana

$$V_k(E_k - E) = \int G(E') L_k((E_k - E) - E') dE', \quad (3.9)$$

donde  $G(E')$  se describe de la misma forma que en (3.7) siendo en este caso  $\sigma_{\text{det}}$  el asociado al WDS.

Con el fin de disminuir el tiempo de ajuste debido al cálculo de integraciones sucesivas en el programa POEMA, para la evaluación de esta integral se utilizan aproximaciones alternativas de la función Voigt que no implican una integración numérica (ver [30] para más detalles).

Para las líneas satélites que presentan una distribución simétrica, el programa POEMA permite utilizar tanto un perfil gaussiano como una Voigt, ya que en algunos casos una sola función gaussiana es suficiente para describir incluso un conjunto de transiciones satélites, mientras que en otros, es necesario una descripción más cercana a la de una transición radiativa de diagrama.

En el caso de las bandas RAE, es posible utilizar un perfil gaussiano si su intensidad es pequeña en relación al pico principal a la cual están asociadas, y si su distribución de energía es lo suficientemente simétrica [1]. De lo contrario, puede considerarse una expresión que describe la asimetría de estas transiciones, dada por Enkisch [12]

$$I_{\text{Enkisch}}(E_k - E) = \frac{I_0 e^{d(E_k - E)}}{1 + e^{(E_k - E)/w}},$$

donde  $d$  y  $w$  caracterizan la caída lenta del lado de baja energía y la caída rápida del lado de alta energía, respectivamente. Para poder describir el pico medido en el espectro, esta densidad debe ser convolucionada con la respuesta gaussiana del detector, obteniendo así un nuevo perfil que tiene en cuenta la forma asimétrica de estas estructuras, esto es

$$R_k(E_k - E) = \int I_{\text{Enkisch}}((E_k - E) - E') e^{-\frac{((E_k - E) - E')^2}{\sigma_{\text{det}}^2}} dE'. \quad (3.10)$$

Como ya se mencionó en la subsección 2.3.2, los fotones característicos se ven afectados por la absorción cuando abandonan una muestra extensa. En la mayoría de los picos, el factor de absorción  $A(E_i)$  puede considerarse uniforme dentro del estrecho intervalo de energía involucrado en el ancho de línea. Sin embargo, cuando un pico está muy cerca de su borde de absorción correspondiente, a una diferencia de energía menor que la resolución del espectrómetro, se puede observar una importante asimetría como un escalón notable en el lado de altas energías, debido a una absorción diferencial a lo largo del pico. Esto es debido a que la corrección por absorción

modifica la forma del perfil lorentziano que llega al espectrómetro, y  $A(E_i)$  ya no puede considerarse como una constante. Para tener en cuenta este efecto, durante el trabajo de tesis se implementó un nuevo perfil que considera la corrección por absorción dentro de la convolución

$$S_k(E_k - E) = \int G(E') L_k((E_k - E) - E') A((E_k - E) - E') dE'. \quad (3.11)$$

Es necesario aclarar que con esta definición para  $S_k$ , el factor de absorción en la ecuación (2.14) debe ser excluido, a fin de no tenerlo en cuenta dos veces en la ecuación (3.6).

Las incertezas de los parámetros determinados con el programa POEMA son calculadas por propagación de los errores estadísticos determinados por la intensidad de los picos involucrados en el ajuste [31]. No se consideran los errores asociados a los modelos implementados ni tampoco a la base de datos utilizada (secciones eficaces de ionización, bordes de absorción, producciones de fluorescencia, etc).

Entre los parámetros que el programa POEMA permite modificar en el proceso de ajuste se encuentran: energías de los picos, anchos naturales, probabilidades relativas de transición, parámetros de calibración del espectro (ganancia y *cero*), factor de escala del fondo y parámetros de la función respuesta del detector ( $\sigma_{\text{elec}}$  y  $F$ ).

### 3.4. Métodos para determinación de parámetros atómicos

A partir de los espectros de rayos x generados por el impacto de electrones, utilizando la aproximación adecuada, es posible obtener información valiosa de los elementos que constituyen la muestra irradiada. La información que puede ser extraída de los espectros está determinada principalmente por el sistema de detección utilizado (EDS o WDS) y por la geometría de la muestra (delgada o extensa). En relación a esto último, como ya fue presentado en 2.3, existen aproximaciones teóricas diferentes para cada una de estas configuraciones, de las cuales surgen metodologías orientadas a la determinación de algunos de los parámetros involucrados en dichos modelos analíticos. A continuación se detallan los métodos utilizados a lo largo de esta tesis para la determinación de parámetros atómicos y experimentales a partir de espectros de rayos x en muestras puras.

#### 3.4.1. Muestra delgada

La utilización de muestras delgadas para generar espectros de rayos x tiene la gran ventaja de que la mayor parte de los parámetros involucrados en el modelo que gobierna la intensidad de las líneas características son proporcionales dicha intensidad, lo que simplifica en gran medida cualquier estudio que se lleve a cabo bajo esta configuración. Sin embargo, existen tres aspectos negativos a considerar. El primero está relacionado con la producción de un *film* delgado, que implica contar con equipos especializados para su fabricación. Además, no todos los materiales son adecuados para su fabricación en láminas delgadas autosoportantes, lo que obliga a la utilización de sustratos de otros materiales como soporte [17, 18] (C, Al, etc). La segunda dificultad que presentan las muestras delgadas es la baja emisión de rayos x debido a que los electrones interactúan en la muestra a lo sumo una vez, condicionando en alguna medida el sistema de detección

a usar. Los WDS poseen un sistema selectivo de detección, es decir, colectan los fotones de una longitud de onda a la vez, por lo que necesitan tiempos de irradiación extensos (en algunos casos hasta días) que se traducen en un daño mayor a la muestra; en cambio los EDS, al colectar todas las energías de manera simultánea, disminuyen estos tiempos en órdenes de magnitud. Es por este motivo que las determinaciones experimentales realizadas con una muestra delgada en este trabajo de tesis, fueron llevadas a cabo utilizando un sistema dispersivo en energía. La tercera dificultad se centra en la necesidad de determinar el espesor de la muestra con precisión si se quiere obtener algunas magnitudes de manera absoluta (como las secciones eficaces de ionización). Esto obliga a utilizar técnicas de análisis que se llevan a cabo en equipos de disponibilidad limitada (como espectroscopía de Retrodispersión Rutherford) [32].

Utilizando en el programa POEMA la ecuación (2.8) que modela la intensidad de los picos  $P_k$  en una muestra delgada (sección 2.3), se puede describir de manera adecuada un espectro de rayos x generado bajo este régimen, siempre y cuando se utilice una base de datos confiable. Una de las magnitudes más importantes y que determina en gran medida la intensidad de los picos característicos, es la sección eficaz de ionización efectiva  $\sigma_{A_i}^{\text{eff}}$ , que en esta aproximación es proporcional al número de fotones detectados. Para poder determinar las secciones eficaces utilizando el programa POEMA, se introdujeron factores de corrección que multiplican a las secciones eficaces de ionización teóricas  $\sigma_{A_i}^{\text{teo}}$  incluidas en su base de datos [33], de manera que dichos factores puedan ser ajustados en el proceso de minimización. De esta manera la sección eficaz  $\sigma_{A_i}$  de cada capa atómica queda definida como

$$\sigma_{A_i} = \alpha_{A_i} \sigma_{A_i}^{\text{teo}} . \quad (3.12)$$

Esta metodología es utilizada en el capítulo 7 para determinar la  $\sigma_{L_i}$  de todas las subcapas L de la Ag.

### 3.4.2. Muestra gruesa

Contrariamente a las muestras delgadas, las muestras extensas se pueden conseguir de forma más sencilla y generan espectros de mucha intensidad, no obstante el análisis de los espectros generados es más complejo debido a que los electrones incidentes interactúan muchas veces durante su recorrido depositando toda su energía en la muestra, realizando múltiples ionizaciones y desviando su trayectoria de manera aleatoria generando todo un volumen de interacción [7]. La dificultad para describir la intensidad de las transiciones radiativas considerando todos los procesos involucrados en la interacción de los electrones con la materia en una única expresión teórica, ha llevado al desarrollo de diversas metodologías orientadas a simplificar el proceso de análisis de estos espectros.

Dependiendo del parámetro que se quiera estudiar, existen procedimientos que permiten realizar determinaciones experimentales confiables de magnitudes físicas, independientes de la calidad de los modelos utilizados para la intensidad de los picos. En este sentido, el programa POEMA es una potente herramienta que permite determinar energías características, anchos naturales y PRT, ya que estos parámetros atómicos sólo dependen del buen conocimiento que se tenga del sistema de detección utilizado. En el caso de las PRT al ser un parámetro relativo, se cancelan

todas las magnitudes asociadas a las intensidades de los picos (sección eficaz efectiva, producción de fluorescencia, etc.) que son comunes en un grupo asociado a una capa en particular, por lo que los parámetros más determinantes serán los relacionados con el sistema de detección. Partiendo de valores iniciales para cada parámetro que será ajustado, el programa realiza múltiples iteraciones variando el valor de cada uno hasta conseguir el mínimo valor posible para  $\chi^2$ . En general un buen ajuste entrega un valor de  $\chi^2$  cercano a 1. En los capítulos 5 y 6 se presentan investigaciones realizadas con este procedimiento.

Una de las magnitudes más importantes involucradas en la producción de radiación x característica es la SEI, y determinarla de manera experimental representa un desafío importante cuando se utilizan muestras extensas, ya que la energía del electrón incidente va disminuyendo a medida que penetra en el material y la SEI es una función de esta energía. A continuación se presentan dos metodologías que permiten encarar esta tarea.

### 3.4.2.1. Método integro-diferencial

Esta aproximación consiste en la derivación numérica de una expresión analítica para la intensidad de fotones característicos detectados. La formulación de la expresión para  $P_k$  en este formalismo se basa en dos suposiciones: (1) el electrón incidente realiza un recorrido recto dentro de la muestra ignorando las desviaciones que pueden producirse, y (2) las emisiones generadas por partículas secundarias son despreciadas. Considerando lo anterior se tiene que la intensidad de fotones detectados por partícula incidente  $P'_k(E_o) = P_k(E_o)/N_e(E_o)$  se expresa como [34]

$$P'_k(E_o) = \frac{N_A}{A} F_k \omega_{A_i} \varepsilon_{\text{abs}} \int_0^R d(\rho z) \sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E(\rho z)) \exp \left[ -\mu(E_k) \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_t} \int_0^{\rho z} d(\rho z') \right], \quad (3.13)$$

donde  $R$  es el rango de los electrones con energía suficiente para ionizar la capa de interés y  $\alpha$  es el ángulo de incidencia medido desde la normal a la muestra. Se observa que en esta aproximación, a diferencia de la expresión (2.12) de la subsección 2.3.2,  $\sigma_{A_i}^{\text{eff}}$  no es una constante sino una función de la energía del electrón a la profundidad  $\rho z$ .

Es útil escribir (3.13) como función del poder de frenado de los electrones [35]

$$S(E) = -\frac{1}{\rho} \frac{dE}{dz}, \quad (3.14)$$

quedando expresada  $P'_k(E_o)$  como

$$P'_k(E_o) = \frac{N_A}{A} F_k \omega_{A_i} \varepsilon_{\text{abs}} \int_{E_c(A_i)}^{E_o} \frac{dE}{S(E)} \sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E) \exp \left[ -\mu(E_k) \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_t} \int_E^{E_o} \frac{dE'}{S(E')} \right]. \quad (3.15)$$

Es posible derivar la ecuación (3.15) con respecto a la energía del electrón incidente  $E_o$  utilizando la regla de Leibniz, dado que la variable involucrada está presente en los límites de integración y en el integrando. A partir de esta derivada puede escribirse una ecuación para  $\sigma_{A_i}^{\text{eff}}$  en función de la energía incidente  $E_o$ , esto es

$$\sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E_o) = \frac{N_A}{A} \frac{1}{F_k \omega_{A_i} \varepsilon_{\text{abs}}} \left[ S(E_o) \frac{d}{dE_o} (P'_k(E_o)) + P'_k(E_o) \mu(E_k) \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_t} \right]. \quad (3.16)$$

En esta ecuación se aprecia la necesidad de conocer no sólo  $P'_k(E_o)$  si no también su derivada. Esto obliga a realizar una derivación numérica de datos experimentales considerando también sus incertezas. Una de las estrategias propuestas en [34] es utilizar el algoritmo de regularización de Tikhonov [36]; no obstante, en los estudios realizados en esta tesis se optó por transferir la dificultad en la determinación de la derivada a encontrar una función analítica diferenciable de manera exacta que representara adecuadamente a  $P'_k(E_o)$ , ya que de esta forma el cálculo de la derivada no aporta en el valor final de los errores en la determinación de  $\sigma_{A_i}^{\text{eff}}$ . Este método se puede aplicar siempre y cuando se midan espectros con mucha intensidad, que logren disminuir considerablemente el error estadístico, permitiendo así un ajuste suave de dicha función analítica. Es importante para la implementación de este método contar con mediciones realizadas a muchas energías de incidencia diferentes ya que esto permite que el modelo analítico utilizado para realizar el ajuste  $P'_k(E_o)$  en función  $E_o$  sea lo más representativo posible.

En algunos casos es conveniente dejar expresada la ecuación (3.16) en función de la intensidad de fotones emitidos por la muestra por electrón incidente:

$$T_k(E_o) = \frac{P'_k(E_o)}{\varepsilon_{abs}}, \quad (3.17)$$

quedando la ecuación (3.16) reescrita como

$$\sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E_o) = \frac{N_A}{A} \frac{1}{F_k \omega_{A_i}} \left[ S(E_o) \frac{d}{dE_o} (T_k(E_o)) + T_k(E_o) \mu(E_k) \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_t} \right]. \quad (3.18)$$

Con  $\sigma_{A_i}^{\text{eff}}(E_o)$  escrita de esta manera, el valor a ajustar con una función analítica es  $T_k(E_o)$ . En esta tesis se eligió la expresión

$$\bar{T}_k(E_o) = \exp [c_1(E_o - c_2)^{-c_3}] (c_4 E_o^{-c_5} - c_6), \quad (3.19)$$

donde los parámetros  $c_i$  se obtienen a partir de un ajuste por mínimos cuadrados. En el capítulo 8 se implementa este método para la determinación de secciones eficaces de Si, Ag y Sn, haciendo un análisis de los alcances y limitaciones de esta aproximación.

#### 3.4.2.2. Aplicación de la función distribución de ionizaciones $\phi(\rho z)$

Retomando el uso del programa POEMA como herramienta de análisis espectral para el caso de las muestras extensas, se destaca el hecho de que también es posible utilizarlo en la determinación de las SEI. Implementando la ecuación (2.14) de la subsección 2.3.2 que describe la intensidad de los picos detectados en una muestra gruesa, es posible determinar la SEI con un procedimiento análogo al descrito en la subsección 3.4.1 para muestras delgadas. La principal diferencia radica en la confianza que se puede tener en el modelo para  $P_k$ , ya que como se ha mencionado anteriormente, en las muestras gruesas la descripción de las múltiples interacciones que tiene el electrón incidente durante su recorrido se vuelve más compleja. En este sentido, el modelo introducido en el código POEMA para la función  $\phi(\rho z)$ , utilizada como eje principal de la predicción de la intensidad  $P_k$ , ya fue puesto a prueba en un estudio presentado por Riveros *et al* [37] donde también se analizan otras aproximaciones para  $\phi(\rho z)$ . Para llevar a cabo dicha

investigación se midieron espectros de 1547 muestras binarias de distintas combinaciones de números atómicos y de composición conocida, y se calculó el cociente entre la intensidad de los picos experimentales de los espectros medidos y la intensidad predicha por el modelo, obteniendo valores cercanos a 1, lo que representa una muy buena predicción del espectro experimental. Estos resultados entregan un respaldo sólido que motiva el uso de la función distribución de ionizaciones implementada en el programa POEMA como método alternativo para la determinación de la SEI. En particular, en el capítulo 8.3 se obtuvieron las SEI de las subcapas L de la Ag y del Sn con esta metodología, llevando a cabo comparaciones con el método integro-diferencial y aproximaciones teóricas, analizando en cada caso las ventajas y dificultades que presenta.



## Capítulo 4

# Estudio de parámetros experimentales

**RESUMEN:** En este capítulo se explican las metodologías utilizadas para determinar las eficiencias absolutas de los sistemas de detección de los espectros de rayos x, que fueron usados en los estudios que se llevan a cabo en este trabajo de tesis. Primero se presenta la determinación de la eficiencia de un espectrómetro dispersivo en energías (EDS), la cual puede dividirse en la eficiencia intrínseca  $\varepsilon$  y el ángulo sólido  $\Delta\Omega$ . Luego, se describe la metodología para el cálculo de la eficiencia absoluta de un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS) a partir de la eficiencia de un EDS dispuesto en el mismo equipo.

### 4.1. Determinación de la eficiencia de un espectrómetro EDS

#### Eficiencia intrínseca $\varepsilon$

Como ya se mencionó en la subsección 3.1.1, la eficiencia absoluta  $\varepsilon_{\text{abs}}$  de un detector EDS puede determinarse a través del producto de la eficiencia intrínseca  $\varepsilon$  y la fracción de ángulo sólido  $\Delta\Omega/4\pi$ . Para obtener  $\varepsilon$  se necesita conocer los espesores de los distintos componentes del detector tal como lo muestra la ecuación 3.1; sin embargo, en muchas ocasiones la información entregada por el fabricante en relación a estos parámetros es poco precisa o inexistente. Estas condiciones llevan a la búsqueda de algún método indirecto para determinar dichos espesores. Una de las estrategias para encarar este problema es hacer uso del programa POEMA. El método consiste en coleccionar un espectro de un elemento puro y extenso, que no posea picos observables en la zona de bajas energías del detector ( $<3$  keV), que es la más afectada por la absorción, de manera que sólo se aprecie la contribución del fondo de *bremsstrahlung*. Al analizar la curva del fondo se evidencian saltos justo en las energías de los bordes de absorción de los elementos que constituyen cada capa del detector, cuyas alturas guardan directa relación con el espesor de las mismas. Gracias al confiable modelo utilizado en el programa POEMA para el fondo [27] es posible predecir el espectro experimental ajustando los espesores que se desean conocer. Parámetros como la corriente, el tiempo de medición y el ángulo sólido del detector, participan también en el ajuste como un único factor de escala al modelo utilizado.

## Ángulo sólido $\Delta\Omega$

La configuración espacial que presentan los detectores EDS dentro de los microscopios dificulta la determinación directa del ángulo sólido a partir del área frontal del detector y la distancia de este a la muestra. Una de las formas empleadas para obtener  $\Delta\Omega$  de manera indirecta consiste en la comparación de un espectro experimental y simulaciones Monte Carlo realizadas con el programa principal PENCYL ofrecido con el paquete de rutinas PENELOPE.

Sea  $b(E, \Delta E_{\text{sim}}, E_o, \Delta\Omega_{\text{sim}})$  el número de fotones de *bremsstrahlung* por unidad de energía y por partícula incidente, que emerge de la muestra con energía entre  $E$  y  $E + \Delta E_{\text{sim}}$  a un ángulo de *take-off*  $\theta_t$  y detectados en un ángulo sólido  $\Delta\Omega_{\text{sim}}$ , para una energía de incidencia  $E_o$ . La relación entre el número de fotones de *bremsstrahlung* medidos  $I(E)$  en el mismo ángulo  $\theta_t$ , en el rango de energía entre  $E$  y  $E + \Delta E$ , por intervalo de energía y  $b(E, \Delta E_{\text{sim}}, E_o, \Delta\Omega_{\text{sim}})$  puede escribirse como

$$I(E) = \frac{N_e}{\Delta E} \varepsilon \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \times b(E, \Delta E_{\text{sim}}, E_o, \Delta\Omega_{\text{sim}}) \Delta E_{\text{sim}} \left( \frac{\Delta\Omega_{\text{sim}}}{4\pi} \right)^{-1}. \quad (4.1)$$

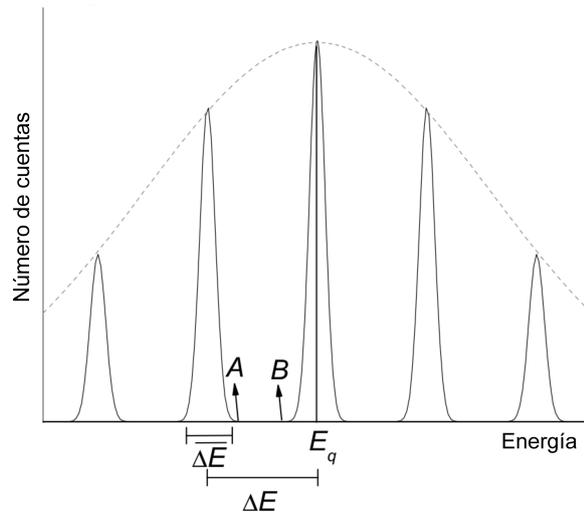
Vemos que a partir de esta expresión es posible determinar el valor de  $\Delta\Omega$  del detector utilizado si se conocen todos los otros parámetros de (4.1).

La determinación del ángulo sólido es fundamental si se quieren obtener parámetros atómicos como las secciones eficaces de ionización de manera absoluta (ver capítulo 7). Además, la eficiencia de un espectrómetro EDS puede ser usada para determinar de manera indirecta la eficiencia absoluta de un sistema dispersivo en longitudes de onda, como será mostrado en la sección siguiente.

## 4.2. Determinación de la eficiencia de un espectrómetro WDS

Para definir de manera correcta la eficiencia de un espectrómetro WDS es necesario primero reconocer las diferencias existentes entre este tipo de detectores y los EDS convencionales. Una de las principales características que los diferencia es la manera de cómo barren las energías (longitudes de onda) de los fotones que detectan. En el caso de los EDS, los fotones de todas las energías son colectados durante un mismo intervalo de tiempo, es decir, cada vez que llega un fotón lo clasifica según su energía en algún intervalo definido por la ganancia del detector. En el caso de los WDS, las mediciones se realizan de a una energía a la vez, por lo que sólo los fotones de la energía seleccionada son colectados por el detector. Es claro que esta forma de medir hace que cada energía sea colectada en forma independiente no generando ningún tipo de influencia en el número de fotones detectados en las energías vecinas. En relación a lo mismo, se observa otra de las diferencias entre los dos sistemas de detección; mientras que en los EDS los intervalos de energía son inmediatamente adyacentes, en un WDS la admisión en energía  $\overline{\Delta E}$  de cada posición seleccionada para la detección de una energía específica, es independiente del intervalo de energía  $\Delta E$  elegido para barrer todo el rango de energías del espectro de rayos x.

La figura 4.1 muestra un esquema para el número de fotones  $I(E)$  detectado entre  $E$  y  $E + \overline{\Delta E}$ . Para el caso de los detectores dispersivos en energía  $\overline{\Delta E} = \Delta E$  y la eficiencia se


 Figura 4.1: Esquema representativo de los parámetros  $\Delta E$  y  $\overline{\Delta E}$ .

calcula a partir de la suma del número de fotones detectados en todos los canales relacionados con el pico. En el caso del WDS se tiene que el número total de fotones asociados a un pico, obtenidos como la suma de las intensidades de los canales implicados, dependerá del  $\Delta E$  usado para barrer el espectro, por lo que no es posible definir la eficiencia de la misma manera que en un EDS. En el caso que  $\overline{\Delta E} \geq \Delta E$ , habría fotones que serían contados más de una vez, y que distorsionarían la intensidad característica registrada; si  $\overline{\Delta E} \leq \Delta E$ , habría fotones que no serían tomados en cuenta (entre los puntos A y B de la Fig. 4.1, por ejemplo). Evaluaciones razonables realizadas para diferentes  $\Delta E$  [4] demostraron que el área bajo la curva de un pico es prácticamente constante al cambio de intervalo. Este hecho motiva la definición de la intensidad de un pico centrado en  $E_k$  como el área geométrica encerrada por este como

$$P_k = \int_{E_k - w}^{E_k + w} I(E) \, dE, \quad (4.2)$$

donde  $w$  es una energía tal que el intervalo entre  $E_k - w$  y  $E_k + w$  cubre todos los fotones emitidos por la transición considerada. Está claro que esta integral tiene unidades de energía y es proporcional al número total de fotones característicos detectados.

Considerando el análisis anterior, la eficiencia absoluta  $\varepsilon_{\text{abs}}$  en un WDS se puede definir como un factor de proporcionalidad entre  $P_k$  y el número de fotones *emitidos* por la muestra por electrón incidente  $\bar{P}_k$ ,

$$\varepsilon_{\text{abs}}(E_k) = \frac{P_k}{N_e \bar{P}_k}.$$

Se ha de señalar que la eficiencia definida de esta manera tiene unidades de energía debido a que  $P_k$  también tiene unidades de energía. A partir de esta expresión, se deduce que para determinar  $\varepsilon_{\text{abs}}(E_k)$  se requiere  $\bar{P}_k$ , que puede obtenerse mediante el uso de un espectrómetro EDS cuya eficiencia esté bien establecida y tenga el mismo ángulo de *take-off*, a saber,

$$\bar{P}_k = \sum_i \frac{P_{EDS}(E_i)}{\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_i)}, \quad (4.3)$$

donde  $P_{EDS}$  es el número de fotones característicos medidos por el espectrómetro en la energía  $E_i$  por electrón incidente,  $\Delta\Omega$  es el ángulo sólido subtendido por la ventana del detector EDS,  $\varepsilon(E_i)$  es la eficiencia intrínseca del mismo e  $i$  corre sobre todos los canales asociados al pico. De esta manera la eficiencia de un WDS puede calcularse como

$$\varepsilon_{\text{abs}}(E_k) = \frac{P_k}{N_e} \left( \sum_i \frac{P_{EDS}(E_i)}{\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon(E_i)} \right)^{-1}. \quad (4.4)$$

## Capítulo 5

# Estudio de parámetros atómicos en Ag, Te y Ru

**RESUMEN:** En este capítulo se estudia la emisión de rayos x generada por transiciones de vacancias atómicas en la capa L de Ru, Ag y Te inducidas por la incidencia de electrones. Con este fin, los espectros L de rayos x se midieron con un WDS y se procesaron con el programa POEMA (ver sección 3.3). Se determinó un gran conjunto de parámetros atómicos correspondientes a las transiciones de diagrama, como las probabilidades relativas de transición, energías características y anchos naturales de línea de los tres elementos. Los resultados obtenidos se compararon con los datos disponibles encontrados en la literatura. En términos generales se observa un buen acuerdo con los cálculos recientes basados en el marco del problema de muchos cuerpos relativistas en los átomos.

También se analizaron las estructuras espectrales relacionadas con emisiones satélites y Auger radiativas, y se determinaron los cambios de energía y las intensidades relativas. Muchos de estos parámetros se determinaron por primera vez, lo cual fue posible gracias a la robustez del método de procesamiento espectral utilizado, incluso en los casos de transiciones superpuestas y picos débiles. Los resultados obtenidos en este capítulo dieron paso a la publicación [1].

### 5.1. Motivación

Como ya fue presentado en el capítulo 2, existen diversos procesos y parámetros involucrados en la interacción de los electrones con la materia y en particular, con la generación de radiación x característica (energías características, probabilidades relativas de transición, producción de fluorescencia, anchos naturales de línea, etc. [38, 39]), y su apropiado conocimiento es de vital importancia si se quiere realizar una predicción analítica de los espectros de rayos x. Muchas técnicas de espectroscopía utilizan dichos espectros para extraer información relevante relacionada con la composición, estructura atómica, efectos de uniones moleculares, entre otros. Por otro lado, en el campo de la física atómica es importante contar con datos experimentales que permitan poner a prueba modelos teóricos y en algunos casos, aproximaciones realizadas por los mismos.

En este sentido, la descripción completa del espectro, considerando líneas satélites y estructuras de emisión Auger radiativa (RAE), es muy importante, ya que estas estructuras pueden generar cambios en la distribución energética de las transiciones de diagrama, que si no son tomados en cuenta, pueden llevar a resultados erróneos en el estudio de las propiedades atómicas estudiadas. En relación a las líneas L, no existen muchos datos experimentales publicados en la literatura, por lo que cualquier aporte en este sentido se vuelve importante.

Incluso cuando la adquisición de espectros de estándares puros o de composición conocida irradiados con un haz de electrones, puede ser considerada como una tarea de rutina, un reto más difícil es obtener a partir de estos espectros información de confianza sobre los parámetros fundamentales relacionados con los procesos básicos implicados. Para este propósito, en el estudio desarrollado en este capítulo se utiliza el programa POEMA, que como ya fue explicado en la sección 3.3 permite analizar con mucha eficacia los espectros de rayos x generados por impacto de electrones.

Dentro de la información disponible en la literatura para los elementos estudiados en este capítulo se encuentran las determinaciones experimentales de energías características de Ru, Ag y Te compiladas por Cauchois y Sénémaud [40] y las de Bearden [41]. Para los anchos naturales de línea de Ru y Ag se encontraron los determinados por Ohno *et al* [42], PRT, anchos y energías de Ag dados por Parratt [43]. Por otro lado, Indelicato *et al* [44] y Deslattes *et al* [45] llevaron a cabo cálculos teóricos de energías características para todas las transiciones involucradas aquí, mientras que Scofield [46] previamente realizó evaluaciones de PRT. Perkins *et al* [47] también predijeron los parámetros recién mencionados, para todas las transiciones de diagrama. Finalmente, también se dispone de un conjunto de anchos naturales de línea compilados por Campbell y Papp [48] para un gran número de líneas de elementos desde Na a U. Sin embargo, para muchos de los parámetros de los elementos considerados en este estudio no se encontraron valores en la literatura.

En este capítulo se estudia la estructura de los espectros de emisión de rayos x de la capa L de Ru, Ag y Te inducida por impacto de electrones. Estos espectros se midieron con un WDS y se procesaron con el programa POEMA. El conjunto de datos de Ag publicados en el trabajo pionero de Parratt [43] se utilizó para comparar los resultados de las PRT de las líneas satélite obtenidas en este estudio. En vista del acuerdo alcanzado, se investigaron los mismos parámetros en Ru y Te, elementos para los cuales no se dispone de datos experimentales para las intensidades de las líneas satélite. Además, se caracterizaron las estructuras RAE reportando por primera vez valores numéricos para las intensidades relativas y corrimientos en energía. También fueron determinados algunos anchos naturales de los niveles  $N_{2-5}$  y  $O_1$ , para los cuales no existen datos experimentales. Complementariamente, se determinaron las PRT, energías características y anchos naturales de línea para una serie de transiciones atómicas de las subcapas L.

## 5.2. Configuración experimental

Los espectros analizados en este capítulo fueron medidos con un microscopio electrónico de barrido Leo 1450VP que cuenta con un WDS comercial, perteneciente a la Universidad Nacional de San Luis. La configuración del WDS es de tipo Johansson con un radio de Rowland de 21

cm. Para difractar los fotones se utilizó un cristal PET y para colectarlos se ocuparon dos contadores proporcionales que funcionan en tándem, el primero es un contador de flujo de P10 (90 %Ar-10 %CH<sub>4</sub>) y el segundo es un contador sellado de Xe. Se irradiaron patrones puros y extensos de Ru, Ag y Te que fueron recubiertos por una delgada capa de carbono a fin de evitar la acumulación de carga y los daños a la muestra que ello representa. El ángulo de *take-off* en el que se colectaron los fotones de todos los espectros medidos fue de 29°. El tiempo vivo de adquisición de todos los espectros estuvo en el rango de 110–160 minutos, mientras que la corriente usada estuvo entre 120–170 nA. Los tres elementos fueron irradiados con electrones de 20 keV.

En relación a las condiciones ambientales en las que fueron llevadas a cabo las mediciones, cabe destacar que la temperatura del laboratorio se mantuvo controlada con el fin de evitar cualquier fluctuación térmica que pudiera traducirse en un cambio en la calibración del espectrómetro debido a una alteración de las propiedades del cristal. Esto permite que la calibración pueda realizarse de manera sencilla ajustando solo un parámetro global asociado a cambios en el goniómetro, representado por el parámetro *cero*.

### 5.3. Metodología

El procesamiento espectral se realizó utilizando el *software* POEMA, introduciendo la expresión para la intensidad de las líneas características generadas en muestras gruesas presentada en la subsección 2.3.2. La eficiencia del espectrómetro utilizado para realizar las mediciones fue determinada experimentalmente por Trincavelli *et al* [49] y puesta a prueba posteriormente en [50] obteniendo muy buenos resultados. La metodología implementada en ese trabajo para la determinación de la curva de eficiencia, difiere de la presentada en la sección 4.2 pero se basa en el mismo principio de comparación de mediciones llevadas a cabo con un EDS de eficiencia conocida y mediciones hechas con el WDS del cual se quiere conocer su eficiencia.

Los parámetros globales refinados en el programa POEMA son: el factor de escala  $\alpha_B$  que participa en la predicción de la radiación de frenado, un factor de escala común para la intensidad de los picos que cubre la falta de precisión en la determinación de  $N_e$  (corriente del haz o tiempo vivo de medición), los parámetros de calibración del espectrómetro (ganancia y cero) y  $\Delta\theta$  que determina la descripción del ensanchamiento instrumental de los picos (ecuación 3.4, subsección 3.1.2).

Los parámetros individuales asociados a cada pico o a los grupos de picos específicos pueden ser también optimizados por el programa, tales como energías características, probabilidades relativas de transición, anchos naturales de línea, etc. Cada uno de estos representa los diferentes parámetros de la componente lorentziana del perfil Voigt, mientras que el coeficiente del ensanchamiento instrumental está relacionado con la componente gaussiana (subsección 3.3.2).

El procedimiento de refinamiento de parámetros se realizó a través de una secuencia de pasos de minimización prudente, con el fin de conseguir el mejor ajuste del espectro experimental, evaluando en cada paso la validez física de los resultados obtenidos para evitar mínimos locales en la función  $\bar{I}_i$  durante este proceso.

A grandes rasgos, la estrategia para el ajuste espectral parte con la asignación de valores

iniciales para todos los parámetros involucrados, que en el caso de los parámetros atómicos, son extraídos de determinaciones teóricas o experimentales. Los parámetros experimentales asociados al sistema de detección, se obtuvieron de estudios previos realizados con el mismo equipo. Para los casos en que no se cuenta con información anterior para algún parámetro, su valor inicial se asignó a partir de una primera inspección del espectro. Luego de este proceso, se refinaron secuencialmente los parámetros globales en una amplia región del espectro que incluye a todos los picos característicos. A continuación, se optimizaron por separado los parámetros individuales de las energías características, PRT y anchos naturales de línea, lo que permitió incluir en el proceso de ajuste el refinamiento de los parámetros relacionados con las líneas satélites y estructuras RAE, cuando correspondiese. Por último, todos los parámetros fueron optimizados de manera simultánea.

Las incertidumbres relacionadas con los parámetros obtenidos se estimaron mediante la propagación de los errores asociados a las intensidades de los canales experimentales por diferenciación numérica [31]. Este procedimiento tiene en cuenta la influencia de los errores estadísticos inherentes a las cuentas registradas en cada posición del espectrómetro en la incertidumbre estimada para cada parámetro optimizado. Para realizar estos cálculos, todos los modelos pertinentes que participan en la descripción analítica del espectro ( $\bar{I}_i$ ) se suponen exactos; esta aproximación es razonable, ya que las principales contribuciones a la incertidumbre de  $\bar{I}_i$  se deben a errores estadísticos experimentales, que son más relevantes en el caso de las líneas débiles.

## 5.4. Resultados y discusión

En la figura 5.1 se presentan los espectros experimentales de Ru, Ag y Te junto con las curvas de ajuste y el residuo. Se aprecia claramente que en los tres espectros analizados se logró un buen ajuste, lo que se ve reflejado en el valor de  $\chi^2$  que en todos los casos fue menor a 2. A continuación, en las siguientes secciones se resumen los resultados obtenidos para las energías características, probabilidades relativas de transición, anchos naturales de línea de las transiciones, además de corrimientos en energía e intensidades relativas de líneas satélites y estructuras RAE. Es importante resaltar que todas las estructuras observadas en los espectros fueron asociadas con alguna transición radiativa (línea de diagrama, satélite o RAE).

### 5.4.1. Energías características

Para validar la calibración y el proceso de optimización llevado a cabo en este estudio, se compararon las energías características obtenidas con los resultados publicados por Bearden [41], Cauchois y Sénémaud [40] y Deslattes *et al* [45] (ver tabla 5.1).

Los datos publicados por Perkins *et al* [47] no fueron considerados en la comparación ya que estos poseen diferencias considerables con los otros conjuntos de datos. Como ya fue mencionado anteriormente, el programa POEMA permite optimizar los parámetros de calibración del espectrómetro que relacionan la posición del cristal analizador con la longitud de onda del fotón detectado [50]. En esta ocasión el valor de la ganancia fue calculado a partir de la propiedad intrínseca del cristal ( $2d$ ) que entrega la calibración por defecto, mientras que el *cero* se ajustó

Transición	Ru			Ag			Te					
	Este estudio	Ref. [41]	Ref. [40]	Ref. [45]	Este estudio	Ref. [41]	Ref. [40]	Ref. [45]	Este estudio	Ref. [41]	Ref. [40]	Ref. [45]
$L_3M_1(I)$	2,2541(1)	2,25280	2,25270	2,254	2,6348(1)	2,63370	2,63363	2,634	3,3357(1)	3,33558	3,33545	3,335
$L_3M_4(\alpha_2)$	2,5543(3)	2,55431	2,55438	2,5542	2,9786(2)	2,97821	2,97824	2,979	3,7591(3)	3,75879	3,75870	3,760
$L_3N_1(\beta_6)$					3,2550(3)	3,25603	3,25584	3,258	4,1698(3)	4,17325	4,17314	4,174
$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	2,8358(2)	2,83600	2,83598	2,8383	3,34801(4)	3,34781	3,34783	3,3478	4,3011(1)	4,30170	4,30160	4,3017
$L_3O_1(\beta_7)$									4,3373(5)	4,32980	4,32999	
$L_2M_1(\eta)$	2,3819(2)	2,38197	2,38190	2,383	2,8069(2)	2,80610	2,80607	2,807	3,6057(2)	3,60590	3,60578	3,605
$L_2M_4(\beta_1)$	2,68324(3)	2,68323	2,68326	2,683	3,15101(2)	3,15094	3,15109	3,151	4,02919(7)	4,02963	4,02953	4,030
$L_2N_1(\gamma_5)$	2,8918(4)	2,89180	2,89179	2,896	3,4282(5)	3,42832	3,42819	3,430	4,4402(6)	4,44370	4,44359	4,445
$L_2N_4(\gamma_1)$	2,9645(2)	2,96450	2,96447	2,9666	3,51996(5)	3,51996(5)	3,51962	3,5193	4,5711(1)	4,57093	4,57084	4,571
$L_1M_2(\beta_4)$	2,74110(7)		2,74110	2,741	3,20343(7)	3,20346	3,20332	3,203	4,0684(1)	4,06952	4,06944	4,069
$L_1M_3(\beta_3)$	2,76326(6)	2,76340	2,76327	2,763	3,23416(5)	3,23446	3,23427	3,234	4,11917(9)	4,12048	4,12040	4,120
$L_1M_4(\beta_{10})$									4,3551(9)	4,35516	4,35499	4,356
$L_1M_5(\beta_9)$					3,4381(6)	3,43917	3,43901	3,438	4,3671(9)	4,36716	4,36698	4,366
$L_1N_2(\gamma_2)$	3,176(8)			3,176	3,7410(6)	3,74320	3,74965	3,746	4,807(1)			4,821
$L_1N_3(\gamma_3)$	3,181(2)	3,18090	3,18109	3,183	3,7484(3)	3,74980		3,748	4,8222(6)	4,82910	4,82905	4,823
$L_1O_{2,3}(\gamma_4)$									4,9327(7)	4,93690	4,93696	

Tabla 5.1: Energías características (en keV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

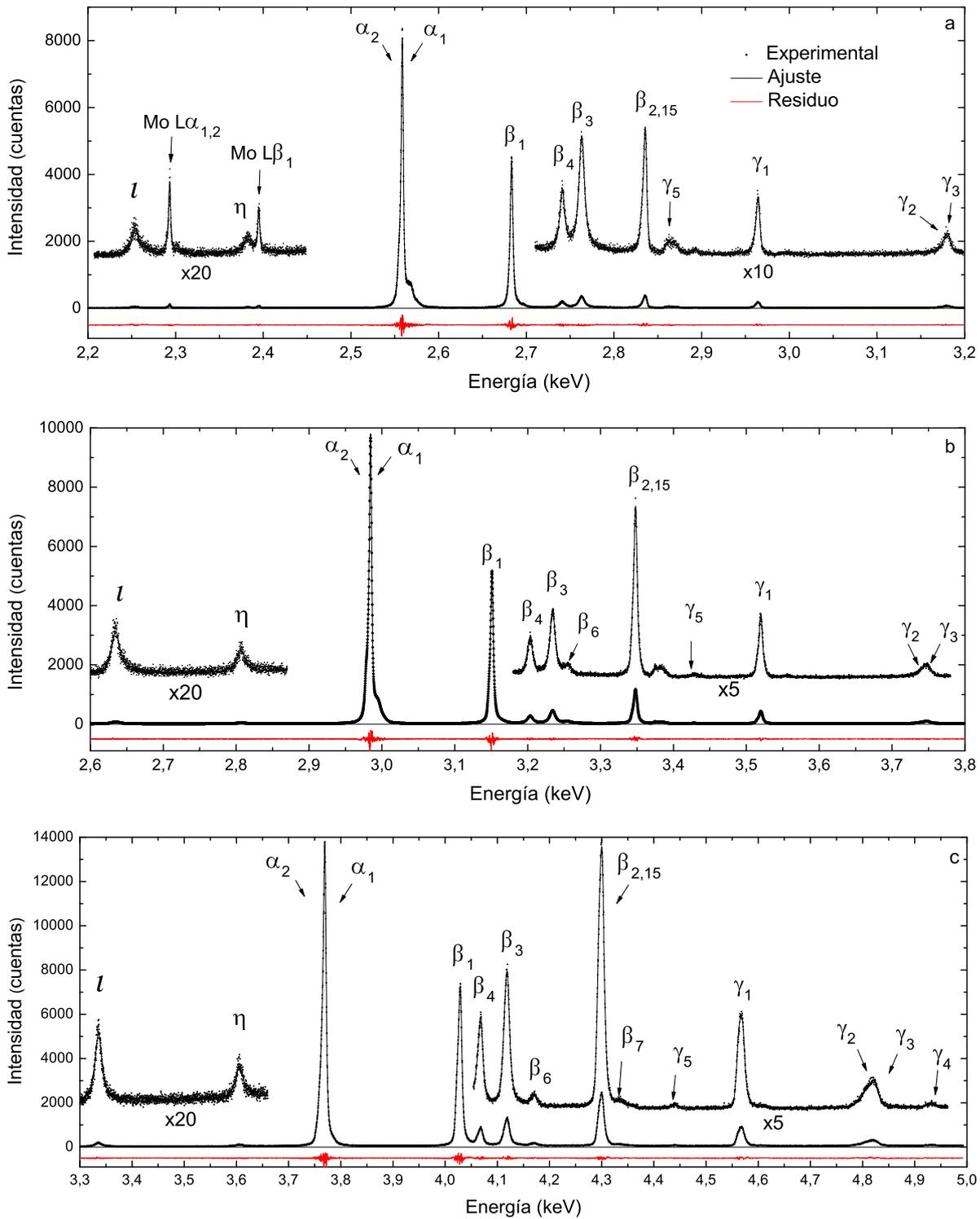


Figura 5.1: Espectros L medidos a 20 keV: a) Ru, b) Ag, c) Te. Los gráficos más pequeños son magnificaciones en la misma escala horizontal y la escala vertical modificada por el valor indicado.

hasta conseguir que la energía del pico  $L\alpha_1$  coincidiera con la reportada por Bearden en cada uno de los espectros. Este procedimiento elimina cualquier influencia que pudiera tener el *offset*

del goniómetro en la calibración. A las incertezas de las energías determinadas por el ajuste se le sumó en cuadratura el error reportado por Bearden para la línea  $L\alpha_1$ .

Un análisis detallado del acuerdo alcanzado entre las energías determinadas aquí y las energías de las referencias extraídas de la literatura, fue presentado por Rodríguez *et al* en [1], en donde se destaca que las diferencias encontradas entre los valores dados por otros autores y los determinados en este estudio están por debajo de 1,5 eV en el 80 % de los casos.

Un punto importante de resaltar es el buen acuerdo existente entre los valores encontrados y los datos experimentales previos [41] en la mayoría de las transiciones estudiadas. Este hecho permite inferir que las incertezas asociadas a la metodología escogida para la calibración pueden ser desestimadas, debido a que cualquier error en la calibración se vería reflejado como una desviación sistemática en todo el rango de energías de los espectros, influyendo de manera negativa en la exactitud de las energías características obtenidas. Sólo se considera en este caso la incerteza derivada de la propagación de errores explicada anteriormente.

#### 5.4.2. Probabilidades relativas de transición

En la tabla 5.2 se presentan las PRT obtenidas en este trabajo de tesis, junto con los datos reportados por Scofield [51], Perkins *et al* [47] y Parratt [43].

La determinación de las PRT se llevó a cabo normalizando a la unidad la suma de las intensidades de las transiciones asociadas a la misma subcapa, considerando sólo las transiciones que fueron posibles de observar experimentalmente. En el caso del Te, se encontró un número de transiciones igual al reportado por Scofield [51]. En relación a la Ag, no es posible observar en el espectro la transición  $L_1M_4$  que según los datos disponibles en la literatura [47, 51] sólo alcanza el 0,3 % de los decaimientos a la subcapa  $L_1$ .

En el Ru no se pudo determinar la intensidad de la línea  $L_3N_1$  ya que es una transición poco probable y se encuentra justo entre otras dos transiciones que son más importantes ( $L_1M_2$  y  $L_1M_3$ ); sin embargo, de acuerdo a predicciones teóricas previas [51] estas líneas representan alrededor del 0,6 % del grupo  $L_1$ .

Los resultados obtenidos para las PRT son estudiados con más detalle en [1], donde se resalta el buen acuerdo alcanzado en el caso de las líneas más intensas, particularmente con los datos teóricos de Scofield [51]. Hay que señalar que las PRT presentadas en este estudio son los primeros datos experimentales disponibles para los elementos Ru y Te.

#### 5.4.3. Anchos naturales

Los anchos naturales determinados en esta tesis se resumen en la tabla 5.3. Junto a estos resultados se presentan los anchos naturales de línea obtenidos de la suma de los anchos de los niveles atómicos involucrados en cada caso, reportados por Campbell y Papp [48] y también por Perkins *et al* [47]. Además se muestran los anchos naturales de algunas transiciones publicados por Ohno *et al* [42] y por Parratt [43]. Es importante señalar que los anchos naturales de las transiciones  $L_3O_1$  y  $L_1O_{2,3}$  de Te obtenidos en este estudio son los únicos reportados en la literatura para estas líneas.

Transición	Ru		Ag				Te			
	Este estudio	Ref. [51]	Ref. [47]	Este estudio	Ref. [43]	Ref. [51]	Ref. [47]	Este trabajo	Ref. [51]	Ref. [47]
$L_3M_1(l)$	0,0189(5)	0,0335	0,1158	0,0371(5)	0,0317	0,0329	0,1019	0,0411(4)	0,0320	0,0847
$L_3M_4(\alpha_2)$	0,106(8)	0,0924	0,0849	0,121(6)	0,0620	0,0895	0,0828	0,075(4)	0,0859	0,0812
$L_3M_5(\alpha_1)$	0,833(6)	0,8150	0,7530	0,752(4)	0,7198	0,7910	0,7341	0,763(3)	0,7620	0,7197
$L_3N_1(\beta_6)$				0,0093(4)	0,0040	0,0062	0,0066	0,0089(2)	0,0067	0,0069
$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	0,041(2)	0,0592	0,0463	0,0799(5)	0,0857	0,0805	0,0747	0,109(2)	0,1130	0,1068
$L_3O_1(\beta_7)$				0,0377(9)	0,0345	0,0262	0,0629	0,0029(3)	0,0009	0,0008
$L_2M_1(\eta)$	0,0196(9)	0,0276	0,0747	0,877(7)	0,8471	0,8857	0,8509	0,0344(8)	0,0243	0,0485
$L_2M_4(\beta_1)$	0,927(5)	0,9076	0,8698	0,0048(5)	0,0048	0,0050	0,0066	0,859(5)	0,8544	0,8319
$L_2N_1(\gamma_5)$	0,0068(6)	0,0051	0,0067	0,0802(9)	0,0752	0,0831	0,0795	0,0034(3)	0,0052	0,0064
$L_2N_4(\gamma_1)$	0,0462(9)	0,0597	0,0489	0,316(4)	0,3016	0,3166	0,3165	0,103(2)	0,1162	0,1132
$L_1M_2(\beta_4)$	0,288(5)	0,3157	0,3174	0,543(5)	0,5568	0,5267	0,5266	0,311(8)	0,3340	0,3113
$L_1M_3(\beta_3)$	0,597(6)	0,5351	0,5391	0,003(4)	0,0057	0,0052	0,0052	0,520(6)	0,5353	0,4987
$L_1M_4(\beta_{10})$				0,065(5)	0,0510	0,0565	0,0566	0,0041(6)	0,0046	0,0043
$L_1M_5(\beta_9)$	0,054(6)	0,0546	0,0528	0,0804	0,0804	0,0950	0,0951	0,0018(5)	0,0069	0,0064
$L_1N_2(\gamma_2)$				0,072(5)	0,0804	0,0950	0,0951	0,076(3)	0,1125	0,0641
$L_1N_3(\gamma_3)$	0,060(6)	0,0945	0,0906					0,080(3)	0,1049	0,1049
$L_1O_{2,3}(\gamma_4)$								0,0064(6)	0,0068	0,0103

Tabla 5.2: Probabilidades relativas de transición. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

Transición	Ru			Ag			Te		
	Este estudio Ref. [47]	Ref. [48]	Ref. [42]	Este estudio Ref. [47]	Ref. [48]	Ref. [42]	Este estudio Ref. [47]	Ref. [42]	Ref. [48]
$L_3M_1(\iota)$	8,1(3)	11,41	9,07	13,91	10,55	10,7	16,2(3)	15,79	12,82
$L_3M_4(\alpha_2)$	3,43(9)	2,020	2,46	2,42	2,45	2,2	3,9(2)	3,1	3,14
$L_3M_5(\alpha_1)$	2,25(2)	2,020	2,04	2,43	2,46	2,34	4,25(2)	3,11	3,14
$L_3N_1(\beta_6)$				12,5(7)	6,55	8,6	15,9(7)	16,03	5,02
$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	3,0(2)		5,3	4,32(8)		3,9	6,8(1)	2,76	2,79
$L_3O_1(\beta_7)$							11,2(4)		
$L_2M_1(\eta)$	7,8(5)	11,55	9,23	13,42	10,72	10,8	18,0(6)	16,01	13,04
$L_2M_4(\beta_1)$	2,74(3)	2,16	2,62	2,6	2,62	2,4	5,23(4)	3,32	3,36
$L_2N_1(\gamma_5)$	7,3(7)	18,48	5,93	6,8(5)	6,72	8,8	7,2(2)	16,25	5,24
$L_2N_4(\gamma_1)$	3,8(4)		5,5	4,4(1)		4,3	7,7(3)	2,76	3,01
$L_1M_2(\beta_4)$	6,5(2)	9,72	6,1	7,9(2)	6,25	5,9	8,4(4)	7,91	5,4
$L_1M_3(\beta_3)$	7,4(1)	9,9	6,1	8,1(1)	6,35	6,6	9,9(2)	8,33	6,1
$L_1M_4(\beta_{10})$							2,7(7)	3,78	2,72
$L_1M_5(\beta_9)$				5,3(9)	4,11	5,6	2,7(7)	3,79	2,72
$L_1N_2(\gamma_2)$	5,7(7)	11,63	7,1	13,4(8)	12,2	11,0	19,7(8)	28,47	
$L_1N_3(\gamma_3)$	9,4(9)	11,93	6,7	8,9(8)	11,8	10,2	14,1(6)	39,35	
$L_1O_{2,3}(\gamma_4)$							7,7(4)		

Tabla 5.3: Anchos naturales de línea (en eV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

Una comparación entre los anchos naturales de línea obtenidos y los valores de literatura presentados en la tabla 5.3 se muestra en la figura 5.2. En ella se puede apreciar un buen acuerdo en la mayoría de los casos, a excepción de los anchos de Perkins *et al* [47], con los cuales se encontraron diferencias de hasta 20 eV. Los anchos naturales de línea determinados en este estudio para las transiciones  $L_3N_{4,5}$  y  $L_2N_4$  son mayores al doble de los anchos de Campbell y Papp [48] y Perkins *et al* [47]; no obstante, hay que considerar que los anchos naturales de línea publicados por ambos, fueron calculados a partir de los anchos de los niveles  $N_4$  y  $N_5$  tabulados por Perkins *et al* [47] y de los anchos de los niveles L de cada referencia. Estos últimos, al ser conocidos con mayor precisión son similares en ambas bases de datos. Estos anchos L tienen mayor magnitud que los anchos N, por lo que son mucho más importantes en la suma. Esto genera que ambas determinaciones sean más próximas entre sí.

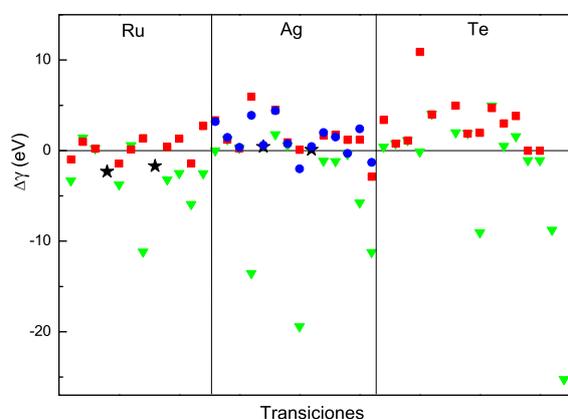


Figura 5.2: Diferencias entre los anchos naturales obtenidos en este trabajo de tesis y los valores reportados por otros autores. Triángulos: Ref. [47], estrellas: Ref. [42], círculos: Ref. [43], cuadrados: Ref. [48]. Las transiciones están ordenadas como en la tabla 5.3.

A partir de los anchos naturales de las líneas características determinados en esta investigación, más los anchos de los niveles L publicados por Campbell y Papp [48], es posible obtener los anchos naturales de los niveles involucrados en cada transición realizando la sustracción correspondiente. De esta manera se determinaron los anchos naturales de los niveles  $N_2$ ,  $N_3$ ,  $N_4$  y  $N_5$  de los elementos estudiados además del ancho del nivel  $O_1$  para el caso de Te, los que son mostrados en la tabla 5.4.

	$N_2$	$N_3$	$N_4$	$N_5$	$O_1$
Ru	2(1)	6(1)	1,8(5)	1,1(3)	
Ag	10(1)	5(1)	2,1(3)	2,2(2)	
Te	17,5(9)	11,9(7)	4,9(4)	4,2(3)	8,6(5)

Tabla 5.4: Anchos de niveles atómicos (en eV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

Es importante notar que los anchos naturales de estos niveles de energía no se encuentran disponibles en la literatura. Las incertezas presentadas en la tabla 5.4 fueron determinadas sumando cuadráticamente los errores de los anchos naturales de los picos involucrados (indicados en la tabla 5.3 y la estimación de los errores dada por Campbell y Papp [48] para los niveles L, tomando el valor más alto en los casos en que se sugiere un rango de error.

#### 5.4.4. Líneas satélites y estructuras RAE

En la figura 5.3 pueden ser observadas en detalle las regiones  $L\alpha$  (a) y  $L\beta_{2,15}$  (b) del Ru, la Ag y el Te, donde se aprecian algunas de las líneas satélites y estructuras RAE determinadas en este estudio.

En la figura se muestran los datos experimentales, las curvas de ajuste de cada transición de manera independiente y la intensidad total del modelo predicho. Para las líneas de diagrama se optó por un perfil Voigt para modelar su distribución en energía, que permitió ajustar estas transiciones de manera adecuada. Para las bandas satélite se utilizó un perfil gaussiano, que como se aprecia en la figura 5.3 resulta ser apropiado para ajustar las transiciones generadas con un agujero espectador, que en ocasiones pueden involucrar un conjunto de varias transiciones de energías próximas. Finalmente, cada estructura RAE fue descrita mediante una función gaussiana que tiene la ventaja de contar con muy pocos parámetros de ajuste. Aunque estas estructuras poseen una cola hacia el lado de bajas energías, una función gaussiana fue suficiente para alcanzar una buena descripción de las mismas. En todos los casos, el criterio adoptado para la inclusión de las transiciones consistió en conseguir un buen ajuste con la menor cantidad de líneas posibles.

Como se muestra en la figura 5.3, fue necesario incluir una o dos líneas satélites y una banda RAE para la línea  $L\beta_{2,15}$  de los tres elementos. Para el doblete  $L\alpha$  se ajustaron cuatro transiciones satélites y una estructura RAE en el caso del Ru y la Ag, mientras que en el espectro de Te se necesitó una satélite y dos RAE. Las dos bandas RAE observadas en este último fueron asignadas a las líneas  $L\alpha_1$  y  $L\alpha_2$ , lo que se tradujo en corrimientos similares de las estructuras RAE con respecto a la línea parental correspondiente, en concordancia con lo observado para los otros dos elementos.

Las líneas satélites y estructuras RAE asociadas a las líneas de diagrama que fueron determinadas en este estudio, son presentadas en las tablas 5.5 y 5.6, respectivamente. En la tabla 5.5 se muestran los corrimientos en energía  $\Delta E$  de las líneas satélites en relación con la transición principal con la que está ligada, el área relativa (calculada como la razón del área de cada pico particular con la suma del área de la línea principal y las áreas de todas las estructuras RAE y satélites asociadas a esta) y valores para los corrimientos y áreas relativas de referencia para algunas líneas satélites. En particular se cuenta con datos publicados por Cauchois y Sénémaud [40] para los tres elementos considerados y por Parratt [43] para la Ag.

En la tabla 5.5 se aprecia que todas las líneas satélites que se consideraron en este estudio pueden asociarse con alguna de las transiciones reportadas por Cauchois y Sénémaud [40] y por Parratt [43]. Particularmente para el Te, además de las líneas satélites presentadas aquí, en estas referencias se reportan otras líneas satélites que no logran ser apreciadas debido a su intensidad.

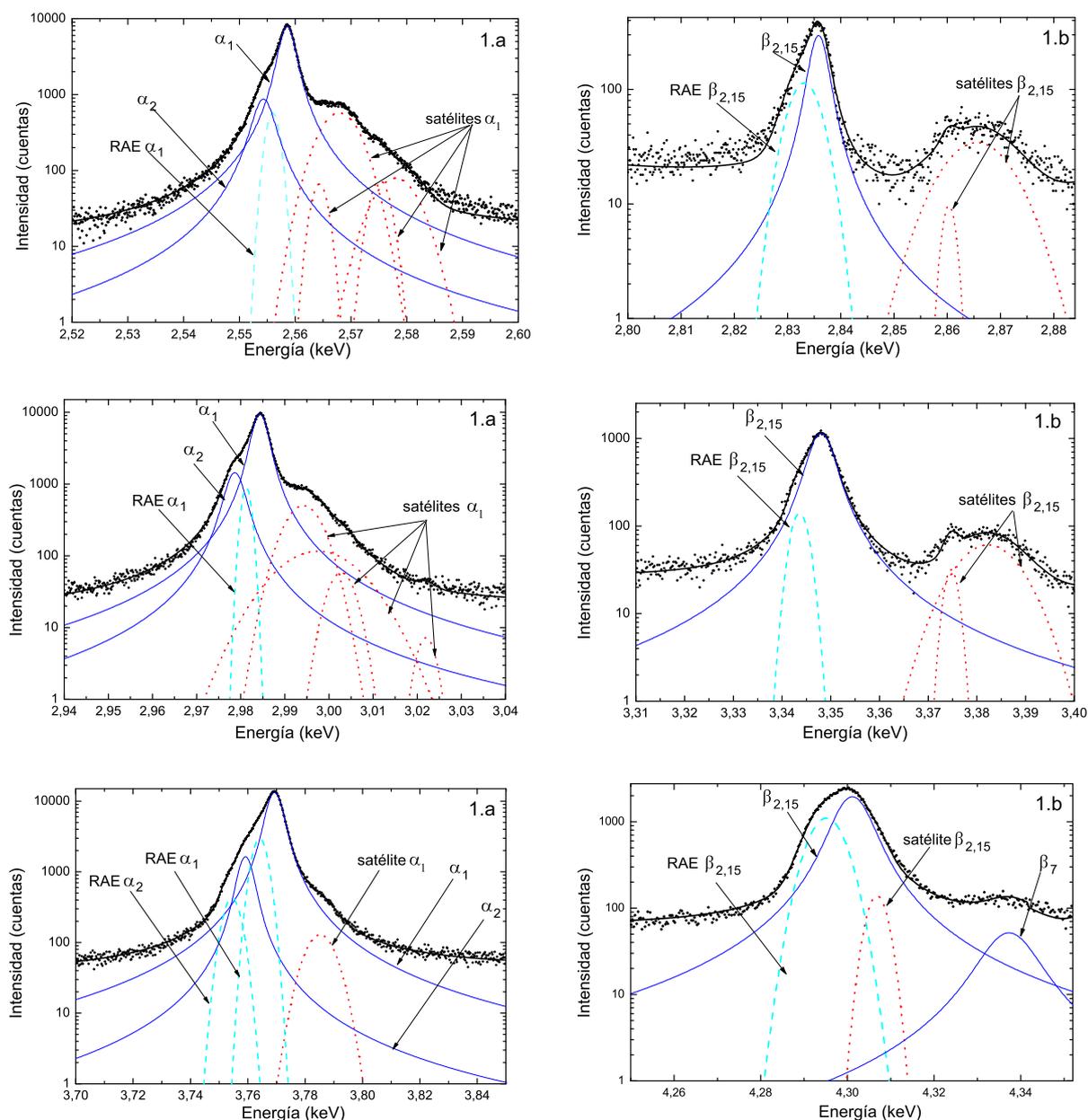


Figura 5.3: Espectros de rayos x del Ru (1), la Ag (2) y el Te (3) en las regiones  $L\alpha$  (a) y  $L\beta_{2,15}$  (b). Puntos: espectro experimental; línea sólida: ajuste; línea punteada: contribución de transiciones satélite; línea segmentada: RAE.

Se observa que en el caso de la Ag, la suma de las áreas relativas de las líneas satélites que se corresponden con la misma línea principal, alcanzan un muy buen acuerdo con los datos publicados por Parratt si se consideran todas las líneas satélite reportadas en ella, incluso cuando las áreas relativas de las líneas satélites analizadas de forma independiente presenten ciertas discrepancias.

En relación a las características que pueden exhibir las líneas satélites, asociadas al tipo de partícula incidente utilizado, se puede mencionar que la energía de las primeras puede ser consi-

	Línea de diagrama	$\Delta E$ (eV)			Área relativa (%)	
		Este estudio	Ref. [40]	Ref. [43]	Este estudio	Ref. [43]
Ru	L <sub>3</sub> M <sub>5</sub> ( $\alpha_1$ )	5,8(6)	6,85		0,53(7)	
		9,3(9)	9,51		11,2(3)	
		16,7(9)	16,51		0,70(5)	
		19,4(8)	20,16		1,66(6)	
	L <sub>3</sub> N <sub>4,5</sub> ( $\beta_{2,15}$ )	25(1)	24,13		1,4(4)	
		29,7(3)	29,29		25(2)	
	L <sub>2</sub> M <sub>4</sub> ( $\beta_1$ )	12,2(4)	13,16		2,3(2)	
Ag	L <sub>3</sub> M <sub>5</sub> ( $\alpha_1$ )	9,8(3)	10,71	10,66	7,8(1)	4,5
		13,1(6)	13,97	14,18	3,9(2)	2,7
		18,4(2)	18,99	18,73	0,64(7)	1,4
		37,7(3)			0,05(1)	
				12,5 <sup>a</sup>	10,5 <sup>a</sup>	
	L <sub>3</sub> N <sub>4,5</sub> ( $\beta_{2,15}$ )	26,6(4)	29,22	26,62	1,3(1)	3,7
		34,2(3)	33,84	32,47	11,5(3)	2,0
				12,9 <sup>a</sup>	13,0 <sup>a</sup>	
	L <sub>2</sub> M <sub>4</sub> ( $\beta_1$ )	12,5(7)	8,92	8,85	2,20(8)	1,6
			15,39	15,32		1,6
				2,2 <sup>a</sup>	4,0 <sup>a</sup>	
	L <sub>2</sub> N <sub>4</sub> ( $\gamma_1$ )	35,9(8)	35,70	35,24	2,6(3)	2,2
					2,6 <sup>a</sup>	3,6 <sup>a</sup>
Te	L <sub>3</sub> M <sub>5</sub> ( $\alpha_1$ )	15,9(3)	17,03		1,13(4)	
	L <sub>3</sub> N <sub>4,5</sub> ( $\beta_{2,15}$ )	5,7(3)	8,03		2,1(2)	

Tabla 5.5: Energías relativas y áreas de bandas satélites. <sup>a</sup>Suma de las áreas relativas de todas las satélites relacionadas al mismo grupo. En el caso de los datos tomados de Parratt [43], se consideraron también otras líneas reportadas en el trabajo original que no se muestran aquí.

derada independiente de la fuente que genere la excitación, no así las intensidades relativas. En particular, las líneas satélites generadas por agujeros espectadores múltiples son evidentemente más intensas cuando la muestra es irradiada con iones. En este sentido, el acuerdo encontrado con los datos publicados por Parratt es esperable ya que la energía de incidencia utilizada en su trabajo (15 keV) es muy próxima a los 20 keV que se usaron en el presente estudio. Ambas energías superan ampliamente muchas de las combinaciones de energía de doble y triple ionización necesarias para generar líneas satélites asociadas a esos estados de vacancia. Es importante destacar que, tal como se aprecia en la tabla 5.5, las áreas relativas para las bandas satélites de Ru y Te no habían sido determinadas anteriormente por otros autores.

En la subsección 2.2.2 se describió el proceso de emisión Auger radiativo, en el que se asocia cada estructura RAE con un borde de absorción de una capa más externa de la que se eyecta el electrón Auger. Utilizando la ecuación (2.5) es posible inferir que las energías de las estructuras

	Línea de diagrama	$\Delta E$ (eV)	Área relativa( % )
Ru	$L_3M_5(\alpha_1)$	-2,6(3)	3,9(2)
	$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	-2,7(8)	25(1)
	$L_2M_4(\beta_1)$	-2,4(4)	7,4(9)
	$L_2N_4(\gamma_1)$	-2,4(9)	21(3)
Ag	$L_3M_5(\alpha_1)$	-3,1(2)	3,7(1)
	$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	-4,4(6)	5,2(2)
	$L_2M_4(\beta_1)$	-3,8(4)	6,8(1)
	$L_2N_4(\gamma_1)$	-5,1(7)	5,3(4)
Te	$L_3M_4(\alpha_2)$	-4,8(3)	18,3(9)
	$L_3M_5(\alpha_1)$	-5,2(1)	13,6(1)
	$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	-6,0(3)	29(2)
	$L_2M_4(\beta_1)$	-5,6(1)	19,5(2)
	$L_2N_4(\gamma_1)$	-7,3(4)	45(1)
	$L_1M_2(\beta_4)$	-4,9(1)	19,0(9)
	$L_1M_3(\beta_3)$	-4,9(1)	16,3(5)

Tabla 5.6: Energías relativas y áreas de estructuras RAE.

RAE observadas están relacionadas con las energías de los bordes de absorción  $N_{4,5}$  en el caso de Ru, con la del borde  $N_{4,5}$  en Ag y con la del borde  $O_{2,3}$  en Te. Según Zschornack [52] estos bordes se encuentran en el rango de energías de 1,8 – 2,4, 3,0 – 3,6 y 2,0 – 2,6 eV, respectivamente, mientras que los valores de  $\Delta E$  obtenidos aquí (ver la tabla 5.6) están en los rangos 2,4 – 2,7, 3,1 – 5,1 y 4,8 – 7,3 eV respectivamente. Se observa que para el borde  $N_{4,5}$  del Ru y de la Ag, los rangos encontrados son similares a lo expuesto en [52], sin embargo, en el caso del borde  $O_{2,3}$  se evidencian discrepancias importantes, ya que se obtuvo un rango de energías mayores. Este hecho puede relacionarse con que el nivel de energía  $O_{2,3}$  está asociado a electrones que podrían formar parte de enlaces moleculares, que en el caso de un sólido metaloide se presentan como bandas de energía produciendo un aumento considerable en el intervalo de energías posibles para los niveles.

## 5.5. Conclusiones

En este capítulo se se presentan los principales resultados del estudio experimental de la emisión de rayos x asociada con los decaimientos atómicos en los estados de vacancia de las capas L de Ru, Ag y Te. Con este propósito los espectros generados por impacto de electrones fueron medidos con un WDS y procesados con el programa POEMA. Se estudiaron 12 transiciones de diagrama para Ru, 14 para Ag y 17 para Te. Las energías características y los anchos naturales de línea determinados en este estudio están en buen acuerdo con los reportados por otros autores en la mayoría de los casos, a excepción de los resultados publicados por Perkins *et al* [47], cuyas

energías características presentan grandes discrepancias tanto con los resultados presentados aquí como con los datos experimentales y teóricos disponibles en la literatura. Por otra parte, debido al acuerdo alcanzado de manera global entre los cálculos efectuados por Deslattes *et al* [45] y los resultados de este estudio, es posible concluir que estos últimos respaldan los cálculos realizados por los primeros, basados en el marco del problema relativista de muchos cuerpos en los átomos.

Se encontraron diferencias entre valores publicados por otros autores y los determinados en este estudio para algunas energías características de transiciones débiles y para los anchos naturales de las líneas  $L_3N_{4,5}$  y  $L_2N_4$  de Te; sin embargo, hay que señalar que los anchos naturales de línea publicados tanto en Perkins *et al* [47] y Campbell y Papp [48], elegidos para la presente comparación, se calcularon utilizando la misma base de datos para los anchos de los niveles N, por lo que el acuerdo entre ellos es esperable.

Para los anchos de línea reportados en este estudio para las transiciones  $L_3O_1$  y  $L_1O_{2,3}$  de Te no se encontraron datos en la literatura para poder someterlos a una evaluación comparativa. Por otro lado, fue posible determinar algunos anchos de niveles atómicos no publicados anteriormente a partir de anchos naturales de línea obtenidos en este trabajo y anchos de niveles atómicos dados por otros autores.

En relación a las líneas satélites de las líneas L de Ru, Ag y Te, se llevó a cabo un estudio detallado, en el cual las energías e intensidades relativas obtenidas se compararon con los pocos datos disponibles. Fue posible identificar la mayoría de las estructuras satélites que se encontraron en la presente investigación con algunas de las reportadas previamente, a pesar de las diferentes resoluciones de energía y métodos de procesamiento espectral de los diferentes estudios. Además, las áreas relativas que se determinaron aquí para Ru y Te no habían sido informadas en trabajos anteriores.

Finalmente, se investigó la emisión de Auger radiativa, lo que llevó a la caracterización de varias estructuras espectrales no estudiadas anteriormente. En cada caso, se determinó la energía correspondiente a la máxima intensidad y el área relativa a la línea principal, y se identificó el nivel atómico del electrón Auger. Estos análisis fueron posibles gracias a la robustez del método de procesamiento espectral implementado en el programa POEMA, lo que permitió una descripción detallada de todas las complejas estructuras que se pueden apreciar en los espectros de rayos x característicos generados por impacto de electrones.



## Capítulo 6

# Estudio de parámetros atómicos en Fe y Ni

**RESUMEN:** Se analizan espectros de rayos x inducidos por impacto de electrones en Fe y Ni. Las mediciones se realizaron utilizando muestras extensas y un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda. Las transiciones identificadas que participan en el análisis fueron las transiciones a la capa L. Se utilizó el programa POEMA para realizar el refinamiento de parámetros que permitió la determinación de energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea. También se analizaron las bandas satélites y estructuras Auger radiativas. Los resultados presentados en este capítulo fueron publicados en [2].

### 6.1. Motivación

El perfeccionamiento de las técnicas de espectroscopía orientadas al estudio de los espectros de rayos x generados por impacto de electrones, ha permitido expandir su rango de alcance en relación a la información que puede ser obtenida de los experimentos realizados. En particular, el desarrollo de las tecnologías de fabricación de los sistemas de detección de los microscopios con sonda de electrones, ha entregado nuevas herramientas para el estudio de algunas propiedades atómicas de los elementos de estudio. En este sentido, la mejora de la exactitud en la determinación de la energía de los fotones detectados, junto con la mayor precisión alcanzada, representada en la disminución de la dispersión energética intrínseca de los sistema de detección, han posibilitado un análisis más detallado de las energías de los niveles involucrados en los decaimientos radiativos y de los tiempos de vida media  $\tau$  de los estados de vacancia de los mismos, que se relacionan directamente con los anchos naturales  $\Gamma$  de los picos detectados. Este hecho ha permitido el estudio de las transiciones radiativas hacia las capas atómicas internas por vacancias generadas en las subcapas L de elementos con estructuras atómicas más complejas, como es el caso de los metales de transición  $3d$ , en los que algunos de los electrones que vienen a ocupar las vacancias primarias generadas por los electrones incidentes, provienen de niveles atómicos de

valencia que participan en los enlaces moleculares. En particular, en este capítulo se describe el estudio de los espectros L de Fe y Ni, en los cuales se aprecian fenómenos de asimetría en las líneas  $L_\alpha$  y  $L_\beta$  producto de la cercanía de los bordes de absorción de los niveles involucrados con las energías de dichas transiciones, además de líneas satélites generadas por ionización múltiple y algunas estructuras RAE.

La información disponible en la literatura es escasa, sobre todo en relación al origen de las bandas satélites, por lo que cualquier determinación experimental realizada se vuelve importante. Las energías características experimentales disponibles para el hierro y el níquel son mediciones realizadas por Bearden [41] y Cauchois y Sénémaud [40]. Por otro lado, existen cálculos teóricos de las energías características llevados a cabo por Indelicato *et al* [44] y Deslattes *et al* [45], y cálculos de las PRT por Scofield [46]. Estos parámetros también fueron predichos por Perkins *et al* [47] para todos los elementos y transiciones de diagrama. Por último, también está disponible un conjunto de anchos naturales de línea compilado por Campbell y Papp [48] para un gran número de transiciones.

En este capítulo se estudia la estructura de los espectros de emisión L de rayos x inducida por electrones para Fe y Ni, determinándose probabilidades relativas de transición, energías características y anchos naturales de línea para una serie de transiciones atómicas a los estados de vacancia de las subcapas L. Además, se analizan algunas líneas satélites de múltiple ionización y bandas RAE. Para realizar este estudio, de la misma manera que en el capítulo anterior, los espectros experimentales se procesan con el programa POEMA [26].

## 6.2. Configuración experimental

Los espectros de Fe y Ni se midieron con una microsonda de electrones JEOL JXA 8230, equipada con un WDS que cuenta con una geometría tipo Johansson. Los rayos x medidos fueron difractados por un cristal analizador TAP y registrados por un contador de flujo P10. Se irradiaron estándares puros y extensos a una energía de incidencia de 5 keV, utilizando una corriente de haz de 100,8 nA en el caso de Fe y una de 102,0 nA para el Ni. Los tiempos de adquisición de los espectros de Fe y Ni fueron de 256,1 min y 125,0 min, respectivamente. Todos los fotones fueron colectados en un ángulo de *take-off* de 40°.

Para llevar a cabo un correcto análisis de los espectros medidos, fue necesaria la determinación experimental de la eficiencia absoluta  $\varepsilon_{\text{abs}}$  del WDS utilizado. El procedimiento y resultado obtenido se detalla a continuación.

### 6.2.1. Curva de eficiencia

Gracias a que la microsonda cuenta con los sistemas de detección EDS y WDS, es posible utilizar el procedimiento explicado en el capítulo 4, para la determinación de  $\varepsilon_{\text{abs}}$ . Para este fin, se necesita conocer primero la eficiencia del espectrómetro EDS, que en este estudio, se obtuvo del producto entre la eficiencia intrínseca  $\varepsilon$  y la fracción de ángulo sólido  $\Delta\Omega/4\pi$ . La determinación de  $\varepsilon$  se llevó a cabo a partir de los espesores de las distintas capas que componen el detector

(ver sección 3.1.1). Debido a que dichos espesores no fueron informados por el fabricante, fue necesario obtenerlos de manera indirecta con el programa POEMA utilizando el procedimiento detallado en la sección 4.1, mediante el ajuste de un espectro de una muestra de  $\text{TiO}_2$  irradiada con electrones de 8 keV. En la figura 6.1 (izquierda) se muestra la curva de  $\varepsilon$  obtenida.

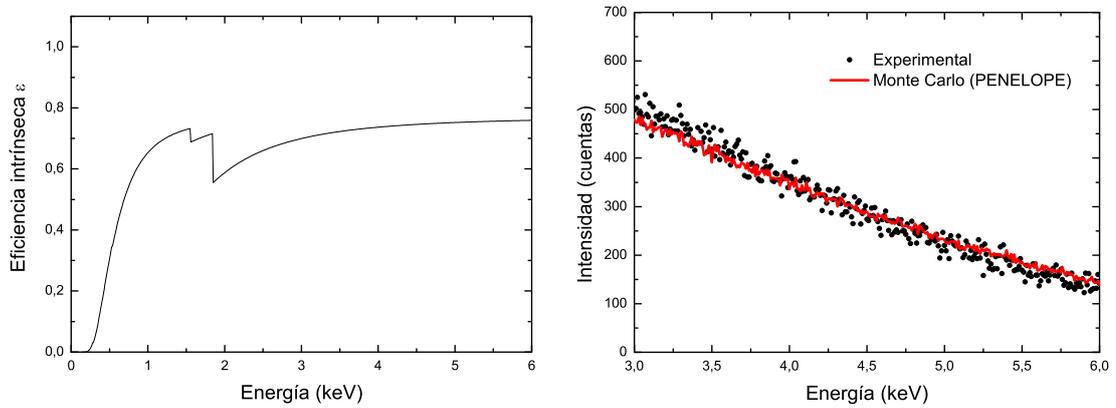


Figura 6.1: Eficiencia del EDS de la microsonda utilizada: Eficiencia intrínseca  $\varepsilon$  (izquierda). Espectro experimental de Zr a 8 keV y simulación del *bremstrahlung* Monte Carlo escalada con el  $\Delta\Omega$  obtenido (derecha).

Para determinar el ángulo sólido del EDS, se siguió la metodología explicada en la sección 4.1. Se realizaron simulaciones Monte Carlo por medio del programa principal PENCYL, que fue modificado para considerar sólo los fotones emitidos por la muestra en el ángulo de *take-off*  $40^\circ$  con una apertura angular de  $\pm 5^\circ$ . Para maximizar la estadística minimizando el tiempo de simulación, se integró la emisión de rayos x en todos los ángulos azimutales. Luego de esto, se compararon varios espectros de *bremstrahlung* medidos con sus correspondientes simulaciones Monte Carlo en la región entre 3 y 6 keV, para muestras de Si, Zr y Au irradiadas con electrones 8 keV y 20 keV. Finalmente se calculó un promedio con los ángulos sólidos obtenidos en cada comparación obteniendo un valor de  $(1,15 \pm 0,05) \times 10^{-4}$  sr. La figura 6.1 (derecha) muestra una comparación entre el espectro experimental de una muestra pura de Zr a 8 keV y la simulación correspondiente escalada con el ángulo sólido obtenido.

Una vez obtenidos  $\varepsilon$  y  $\Delta\Omega$  se procedió a la medición de espectros de emisión L de patrones puros de Fe, Co, Ni y Cu. Junto con estos, se midieron muestras de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) y tugtupita ( $\text{Na}_4\text{AlBe}(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}$ ) con el fin de obtener los espectros de emisión K del F y Na respectivamente. La inclusión de todos estos elementos permite tener en cuenta todo el intervalo de energías de interés de este estudio (espectros L de Fe y Ni). Las muestras se irradiaron con electrones de 8 keV y los espectros emitidos se midieron tanto con EDS como con WDS. El procesamiento de los espectros se realizó con el *software* POEMA. Para determinar los valores de eficiencia  $\varepsilon(E)$ , se aplicó la ecuación (4.4) para comparar las intensidades características medidas con ambos espectrómetros para las muestras mencionadas. Debido a las diferencias en la resolución entre ambos sistemas de detección, un pico medido con un EDS puede contener varias emisiones L que son resueltas perfectamente en una medición WDS. Para considerar estas diferencias, las intensidades características  $P_\alpha$  y  $P_\beta$  correspondientes a las líneas  $L\alpha$  y  $L\beta$  respectivamente,

registradas en el WDS fueron comparadas con las intensidades EDS considerando el grupo de líneas L ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ ,  $L\ell$  y  $L\eta$ ) como un solo pico, es decir

$$P_{\text{WDS}} = P_{\alpha} \left( 1 + \frac{p_{\ell}}{p_{\alpha}} \right) + P_{\beta} \left( 1 + \frac{p_{\eta}}{p_{\beta}} \right), \quad (6.1)$$

donde las probabilidades de transición  $p_i$  fueron tomadas de Scofield [46]. De esta forma, los valores de eficiencia  $\varepsilon$  quedan determinados por

$$\varepsilon(E) = \frac{P_{\text{WDS}}}{N_e} \left( \sum_i \frac{P_{\text{EDS}}(E_i)}{\frac{\Delta\Omega}{4\pi} \varepsilon_{\text{int}}(E_i)} \right)^{-1}. \quad (6.2)$$

Finalmente se ajustó una función cuadrática para determinar una curva de eficiencia a partir de los valores de  $\varepsilon$  obtenidos con el procedimiento anterior. Los resultados para la eficiencia en la energía de cada transición considerada y la curva de ajuste se grafican en la figura 6.2, donde los puntos experimentales tienen energías entre 0,6374 keV ( $\text{Mn-L}\alpha$ ) y 1,041 keV ( $\text{Na-K}\alpha$ ). Debe señalarse que este intervalo de energía comprende casi todo el rango de operación del cristal.

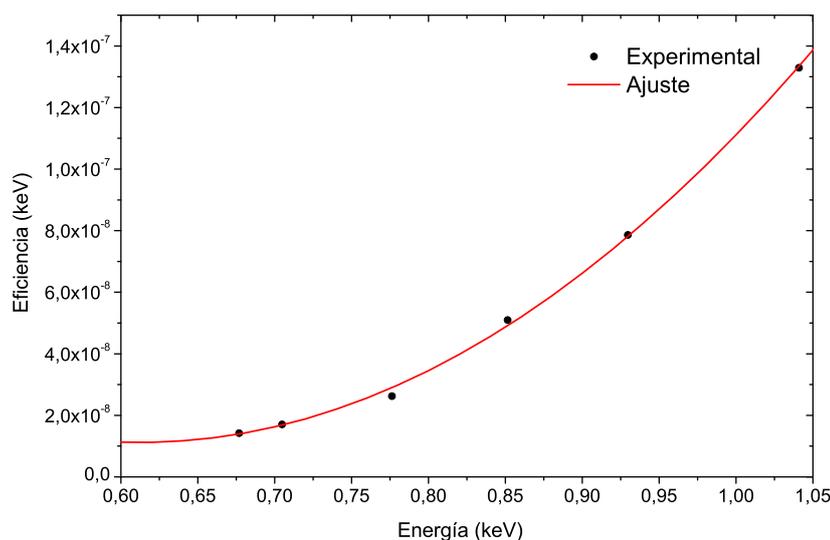


Figura 6.2: Curva de eficiencia TAP-WDS.

### 6.3. Metodología

El procesamiento espectral se realizó utilizando el *software* POEMA [26], tal como se detalla en la sección 3.3, de manera análoga a lo realizado en el capítulo anterior para Ru, Ag y Te. Sin embargo, debido a las características particulares que exhiben las estructuras que pudieron ser observadas en los espectros de Fe y Ni, fue necesario emplear perfiles diferentes a los utilizados anteriormente, a fin de obtener un mejor acuerdo con los datos experimentales. Para las líneas de diagrama  $L\alpha_{1,2}$  y  $L\beta_1$  de ambos elementos se utilizó el perfil  $S_k$  presentado en el capítulo 3 en la subsección 3.3.2. Este perfil fue desarrollado e implementado en este estudio debido a la necesidad de tomar en cuenta de manera apropiada la absorción asimétrica que pueden sufrir

algunas transiciones con energías cercanas a la del borde de absorción del cual provienen. En la sección siguiente se realiza un breve análisis en relación a este tema. A las líneas satélites que se encuentran lejos de los bordes de absorción se asignaron perfiles Voigt mientras que para las asociadas a las transiciones  $L\alpha_{1,2}$  y  $L\beta_1$ , por estar cerca de los bordes de absorción, se utilizó el perfil  $S_k$ . Por último, para las estructuras RAE fue necesario implementar el perfil  $R_k$  (ver 3.3.2) de manera de considerar la asimetría observada.

### Absorción asimétrica de líneas características

Como ya se discutió en la sección 2.3, cuando los fotones son generados en una muestra extensa, existe la probabilidad de que en su viaje hacia la superficie sean absorbidos. Debido a la naturaleza cuántica de estos procesos radiativos, las líneas características no se manifiestan como una delta sino que presentan una distribución lorentziana centrada en la energía dada por la diferencia de los niveles involucrados, y en general la absorción es constante dentro del intervalo de energías atribuido a los fotones de una transición particular. Sin embargo, en algunos casos uno de los niveles atómicos involucrados en la generación de la transición radiativa (llamados también bordes de absorción), tiene una energía muy próxima a esta, por lo que algunos de los fotones del pico presentan energías iguales o mayores a dicho nivel atómico, aumentando de manera considerable la probabilidad de ser absorbidos en su recorrido a través de la muestra. Este hecho se observa en el espectro detectado como una asimetría en la zona de altas energías de estas transiciones, decayendo bruscamente la intensidad de los fotones en esa zona. Este fenómeno se vuelve más importante al aumentar la energía de los electrones incidentes, ya el volumen de interacción se genera a una profundidad mayor, aumentando la probabilidad de que los fotones interactúen antes de abandonar la muestra.

La absorción de los fotones característicos en la muestra es considerada en el modelo implementado en el programa POEMA a través de la función absorción  $A(E)$  (ecuación (2.13)). Cuando una línea característica se encuentra lejos de los bordes de absorción, la función  $A(E)$  se considera como un factor en la intensidad total de la transición, que depende solo de la energía característica de la misma (ecuación (2.14)). En cambio, cuando está próxima a algún borde de absorción, es necesario evaluar la función  $A(E)$  canal por canal en todo el intervalo de energía donde se manifiesta la transición, por lo que es necesario incluir la función  $A(E)$  al perfil que representa la distribución de los fotones asociados al pico, ya que en este caso la distribución de los fotones que sale de la muestra ya no es lorentziana sino el producto de esta con la función  $A(E)$ . De esta manera, las líneas características así como también algunas bandas satélites que se encuentran afectadas por la proximidad a la energía de un borde de absorción, son caracterizadas en el programa POEMA con el perfil  $S_k$  dado por:

$$S_k(E_k - E) = \int G(E') L_k((E_k - E) - E') A((E_k - E) - E') dE' , \quad (6.3)$$

debiendo excluir en estos casos  $A(E)$  de la expresión dada para la intensidad de un pico en muestras gruesas presentada en 2.3.2, a fin de no considerar dos veces el efecto de la absorción de los fotones en el interior de la muestra.

Es importante destacar que, si bien en esta tesis sólo se analizaron muestras monoelementales, en una muestra multielemental puede generarse una absorción asimétrica de una línea debido a la cercanía con el borde de absorción de cualquier otro elemento presente.

## 6.4. Resultados y discusión

La curva de eficiencia obtenida junto con los perfiles utilizados, permiten producir un ajuste adecuado para ambos elementos, Fe y Ni, como se muestra en las figuras 6.3 y 6.4. Se aprecia que las predicciones espectrales fueron apropiadas en ambos casos, dando un valor de  $\chi^2 < 1,35$ .

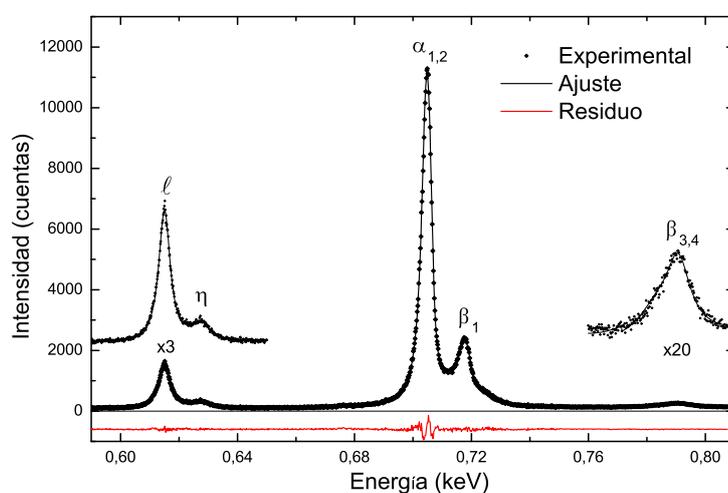


Figura 6.3: Espectro L del Fe medido a 5 keV. Los gráficos más pequeños son magnificaciones en la misma escala horizontal y la escala vertical modificada por el valor indicado.

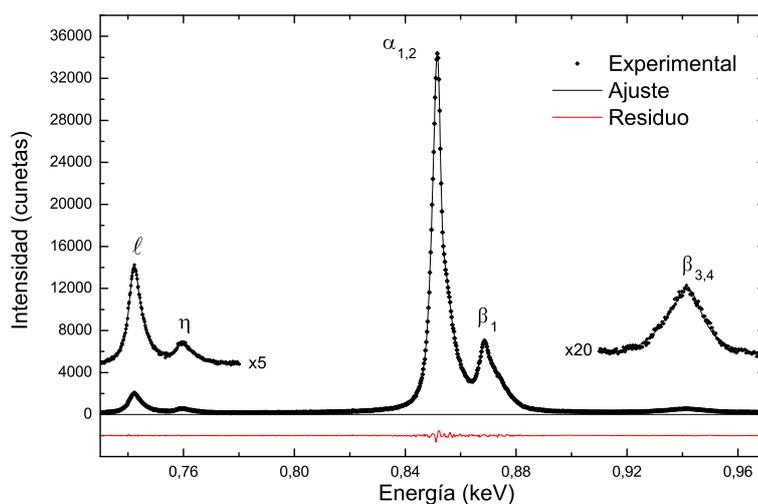


Figura 6.4: Espectro L del Ni medido a 5 keV. Los gráficos más pequeños son magnificaciones en la misma escala horizontal y la escala vertical modificada por el valor indicado.

### 6.4.1. Energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea

En ambos espectros analizados, fueron clasificadas todas las estructuras observadas, ya sea como líneas de diagrama, transiciones satélites o estructuras RAE. En las figuras 6.3 y 6.4, se indican los nombres de todas las transiciones de diagrama junto al correspondiente pico. Los hombros que pueden apreciarse cerca de algunos picos se deben a las estructuras satélite y RAE, las cuales se discuten en la sección 6.4.2.

En la tabla 6.1 se presentan las energías características obtenidas en este estudio, junto con resultados publicados por Bearden [41], Cauchois y Sénémaud [40] y Deslattes et al. [45]. Al igual que en capítulo 5, para el ajuste de los espectros, el valor de la ganancia del espectrómetro (*gain*) se tomó de la configuración de calibración por defecto, mientras que el parámetro cero del espectrómetro (*zero*) se obtuvo del proceso de ajuste, fijando la energía del pico más intenso (doblete  $L_3M_{4,5}$ ) al valor reportado por Bearden. Para estimar la incerteza en la energía de cada transición, se sumó cuadráticamente el error proporcionado por Bearden para la línea tomada como referencia, al error obtenido mediante el ajuste. Se puede apreciar un acuerdo general tanto con las determinaciones teóricas como con los valores experimentales usados en la comparación.

Transición	Fe			Ni				
	Este estudio	Ref. [41]	Ref. [40]	Ref. [45]	Este estudio	Ref. [41]	Ref. [40]	Ref. [45]
$L_3M_1$ ( $\ell$ )	0,6150(8)	0,6152(3)	0,61549	0,6170(12)	0,7421(2)	0,7427(4)	0,74238	0,7445(12)
$L_2M_1$ ( $\eta$ )	0,6273(8)	0,628(1)	0,62777	0,6306(17)	0,7594(3)	0,762(1)	0,75971	0,7622(17)
$L_2M_4$ ( $\beta_1$ )	0,7176(8)	0,7185(4)	0,71796	0,7211(7)	0,8685(4)	0,8688(4)	0,86824	0,8710(7)
$L_1M_2$ ( $\beta_3$ )	0,783(4)			0,7872(13)	0,936(3)			0,9391(15)
$L_1M_3$ ( $\beta_4$ )	0,7906(9)	0,792(1)	0,79037	0,7938(14)	0,9423(9)	0,9410(7)	0,94064	0,9443(16)

Tabla 6.1: Energías características (en keV) obtenidas para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

Los resultados obtenidos para PRT son mostrados en la tabla 6.2, junto con los datos reportados por Scofield [46] y por Perkins *et al* [47]. Para la normalización de las PRT se tomaron en cuenta todas las transiciones observadas experimentalmente asociadas al mismo nivel atómico, incluyendo líneas satélites y estructuras RAE.

La tabla 6.3 muestra los anchos naturales de línea obtenidos en este estudio, junto con datos calculados a partir de los anchos de los niveles de energía publicados por Perkins et al. [47] y por Campbell y Papp [48]. Para ambos casos los anchos naturales de línea se obtuvieron sumando los anchos correspondientes a los niveles de energía involucrados en cada transición. Debido a que estos autores no reportaron los anchos naturales de las subcapas  $M_4$  y  $M_5$ , no pudieron evaluarse los anchos de las líneas que involucran dichas capas. Se puede observar que hay discrepancias importantes entre los dos trabajos citados, y también con los valores obtenidos en este estudio. Sin embargo es importante considerar que los anchos naturales de línea presentados aquí son las primeras determinaciones experimentales reportadas para las líneas  $L_3M_1$ ,  $L_2M_1$ ,  $L_2M_4$ ,  $L_1M_2$  y  $L_1M_3$  de estos elementos. En el caso de la transición más intensa ( $L_3M_{4,5}$ ) de ambos elementos, existen en la literatura algunas determinaciones experimentales. Una compilación de

Transición	Fe			Ni		
	Este estudio	Ref. [46]	Ref. [47]	Este estudio	Ref. [46]	Ref. [47]
$L_3M_1$ ( $\ell$ )	0,1795(11)	0,08636	0,729	0,1200(11)	0,06321	0,577
$L_3M_{4,5}$ ( $\alpha_{1,2}$ )	0,821(4)	0,9136	0,271	0,880(3)	0,9368	0,423
$L_2M_1$ ( $\eta$ )	0,105(3)	0,08299	0,742	0,083(2)	0,05989	0,593
$L_2M_4$ ( $\beta_1$ )	0,90(5)	0,9170	0,258	0,92(4)	0,9401	0,407
$L_1M_2$ ( $\beta_3$ )	0,45(28)	0,3481	0,402	0,448(18)	0,3481	0,395
$L_1M_3$ ( $\beta_4$ )	0,55(24)	0,6519	0,598	0,552(15)	0,6519	0,605

Tabla 6.2: Probabilidades relativas de transición obtenidas para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

Transición	Fe			Ni		
	Este estudio	Ref. [47]	Ref. [48]	Este estudio	Ref. [47]	Ref. [48]
$L_3M_1$	4,6(5)	4,11	2,81	3,8(6)	4,78	2,83
$L_3M_{4,5}$	3,8(8)	-	-	2,3(8)	-	-
$L_2M_1$	7,5(6)	4,1	3,54	4,9(6)	4,78	3,28
$L_2M_4$	5,0(9)	-	-	4,5(9)	-	-
$L_1M_2$	19,1(19)	8,89	8,23	19,3(11)	11,1	7,7
$L_1M_3$	9,4(16)	8,89	8,23	12,2(11)	11,0	7,7

Tabla 6.3: Anchos naturales de línea (en eV) obtenidos para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

anchos naturales y energías características fue llevada a cabo por Haungs en el año 1986, donde reporta el ancho natural de la línea  $L\alpha_{1,2}$  de ambos elementos estudiados, con valores de 3,5 y 2,7 eV para Fe y Ni, respectivamente. Estos valores presentan un muy buen acuerdo con los determinados en este trabajo, validando de esta manera la correcta evaluación del ensanchamiento instrumental generado en el sistema de detección, así como también la adecuada implementación de la absorción y del perfil utilizado, dando un mayor respaldo al ancho natural de las otras líneas determinadas en el presente estudio. La influencia de la autoabsorción fue analizada también por Rémond *et al* para espectros de Fe[53], quienes señalan que no considerar la autoabsorción en cada energía del espectro puede llevar a la inclusión de líneas inexistentes para lograr obtener un óptimo ajuste del mismo, además de una determinación equivocada de los anchos naturales de línea de los picos principales estudiados.

Un análisis más detallado de las energías, PRT, y anchos naturales de línea obtenidos se puede encontrar en la contribución [2].

#### 6.4.2. Líneas satélites y estructuras RAE

Las múltiples estructuras que aparecen en los espectros experimentales de emisión de rayos x pueden ser atribuidas a diferentes causas. Una de ellas, particularmente importante en metales de transición  $3d$ , involucra la superposición de funciones de onda de los niveles internos y de valencia,

que en el caso de un agujero en el nivel interno  $s$  es debido a la interacción de intercambio de *spin* entre el agujero interno y los electrones de valencia[54]. Por otro lado, se sabe bien que las ionizaciones múltiples pueden distorsionar ligeramente los niveles de energía atómica, dando lugar a las llamadas líneas satélites generadas por un agujero espectador. Todas estas numerosas transiciones no siempre se pueden observar de manera separada debido a los anchos naturales de línea involucrados y a la resolución de energía finita del espectrómetro. Sin embargo, su efecto conjunto se puede describir fenomenológicamente incluyendo un número reducido de líneas satélites, cuyo origen puede ser una mezcla de diversas causas, de la misma manera de como fue realizado en el capítulo anterior. Por último, también fueron consideradas las emisiones Auger radiativas.

En la tabla 6.4 se muestran los corrimientos en energía y áreas relativas de las bandas satélites y estructuras RAE obtenidas en este estudio. Los corrimientos en energía  $\Delta E$  están definidos como las diferencias entre los centroides obtenidos en el ajuste y las correspondientes energías de los decaimientos de diagrama. Además se incluyen datos publicados por Cauchois y Sénémaud [40]. Cada área relativa reportada fue calculada como la razón del área del pico correspondiente con la suma del área de la línea principal y las áreas de todas las líneas satélite asociadas a ella. Para el caso del pico  $L_3M_{4,5}$  de Ni, también se consideró en la normalización la estructura RAE asociada.

Línea			$\Delta E$ (eV)		Área
principal			Este estudio	Ref. [40]	relativa(%)
Fe	$L_3M_{4,5}$	sat.	7,6	6,5 4,3	6,7
		$L_2M_4$	sat.	5,9	6,5 4,3
Ni	$L_3M_1$	sat.	2,1		46,1
		$L_3M_{4,5}$	sat.	3,0	4,2
		sat.	5,8	6,2	13,3
		sat.	9,8	9,2	3,11
		RAE	-1,3		5,75
	$L_2M_1$	sat.	3,1		42,3
	$L_2M_4$	sat.	3,2	3,9	21,4
		sat.	6,2	6,7	17,3
	sat.	9,8		6,71	

Tabla 6.4: Energías relativas y áreas de líneas satélites y bandas RAE.

Se aprecia que las energías de las líneas satélites encontradas están en un buen acuerdo con las reportadas por Cauchois y Sénémaud [40], pese a algunas diferencias menores. En relación a las líneas satélites determinadas en el espectro de Fe, fue necesaria sólo una de estas estructuras para obtener una descripción adecuada de los grupos  $L_3$  y  $L_2$ , debido a que el perfil  $S_K$  implementado también en estos picos, toma en cuenta de manera apropiada la atenuación cerca de los bordes de

absorción. Fue posible además determinar tres nuevas líneas satélites no reportadas anteriormente para el Ni asociadas con las líneas de diagrama  $L_3M_1$ ,  $L_2M_1$  y  $L_2M_4$  respectivamente.

Realizando un análisis análogo al hecho en el capítulo 5 para las estructuras RAE, la banda observada para el Ni puede relacionarse con el borde de absorción  $M_{4,5}$ , es decir, a una emisión Auger  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ . Esta asignación se plantea considerando el valor de  $1.6 \pm 0.4$  eV para el borde de absorción  $M_{4,5}$  dado por Bearden y Burr [55] para el Cu, mientras que el valor de  $\Delta E$  obtenido aquí es de 1.3 eV (tabla 6.4).

En la figura 6.5 se muestran las regiones  $L\alpha$ - $L\beta_1$  de los espectros de Fe y Ni, en donde se detallan la curva de ajuste, las contribuciones de las líneas de diagrama, las líneas satélites y estructuras RAE. Se aprecia que el espectro de Ni presenta una distribución más compleja que el espectro de Fe, observándose varias estructuras satélites adicionales. Cuando las energías de emisión están próximas al borde de absorción, algunos de los picos graficados muestran claramente (particularmente para el Fe) el efecto de la absorción diferencial considerado en el perfil de línea implementado.

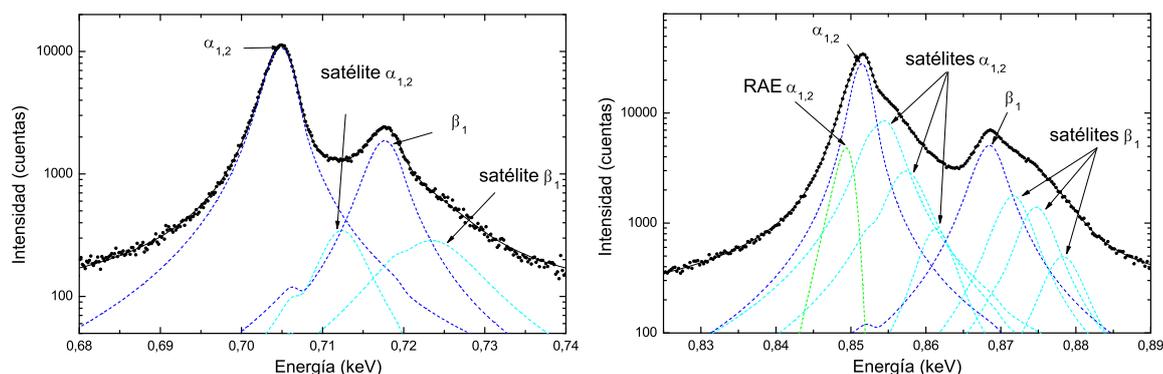


Figura 6.5: Espectro de rayos x en la región  $L\alpha$ - $L\beta$  del Fe (izquierda) y Ni (derecha). Puntos: espectro experimental; línea sólida: ajuste; línea punteada: contribución de cada transición de diagrama, satélite y RAE.

## 6.5. Conclusiones

En este capítulo se estudiaron las líneas L de dos metales de transición  $3d$ , Fe y Ni. En particular se determinaron cinco energías de línea de diagrama, seis PRT y seis anchos naturales de línea para cada elemento. Además, se estudiaron las líneas satélites presentes en los espectros, determinando dos para el Fe y nueve para el Ni. Una de estas últimas fue asignada a un proceso RAE  $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ .

En relación a las energías características, en términos generales los datos obtenidos están en buen acuerdo con otros resultados experimentales. En cuanto a las probabilidades relativas de transición, no se pudieron encontrar datos experimentales en la literatura para las líneas L de los elementos estudiados por lo que se realizaron comparaciones con cálculos teóricos e interpolaciones, obteniendo un mejor acuerdo con los primeros.

Los valores de los anchos naturales de línea reportados en este estudio se compararon con los obtenidos de la suma de los anchos de los niveles de energía que intervienen en cada transición. Sin embargo, esto no fue posible para las líneas  $L_3M_{4,5}$  y  $L_2M_4$ , debido a que los anchos de los niveles  $M_4$  y  $M_5$  no están disponibles en la literatura. Los anchos naturales de estas líneas fueron comparados con otras determinaciones experimentales que reportaron valores similares a los presentados aquí. Este hecho fue posible gracias a la adecuada caracterización de la forma de los picos, realizada mediante el perfil adoptado en este estudio, que considera la absorción diferencial que tiene lugar en la distribución de los fotones asociados a estos picos, producida en ambos lados de los bordes de absorción correspondientes.

Por otro lado, se encontraron tres líneas satélites para el Ni que no habían sido reportadas anteriormente, asociadas a las transiciones  $L_3M_1$ ,  $L_2M_1$  y  $L_2M_4$  y una estructura RAE. Cabe destacar que las intensidades de las líneas satélites de ambos elementos, relativas a sus líneas principales correspondientes, no podían compararse con ningún resultado anterior.

Finalmente es importante recalcar que debido a la gran cantidad de estructuras asociadas con cada línea de diagrama, un procesamiento espectral fiable es crucial para identificar un número razonable de picos, que esté en correspondencia con los anchos naturales de línea involucrados y con la resolución instrumental del sistema de medición utilizado. En este sentido, el programa POEMA se vuelve una herramienta eficaz para realizar tareas que impliquen determinar parámetros atómicos a partir del ajuste de espectros de rayos x característicos generados por impacto de electrones.



## Capítulo 7

# Determinación de la sección eficaz de ionización de las subcapas L en una muestra delgada y pura de Ag

**RESUMEN:** En este capítulo se lleva a cabo la determinación experimental de la sección eficaz de ionización y producción de rayos x por impacto de electrones para las subcapas L de Ag. La estructura del espectro es muy compleja debido a que contiene muchas bandas satélites, por este motivo se utilizó la información del estudio realizado anteriormente (ver capítulo 5), aprovechando la mejor resolución que presentan los espectros WDS. Se llevó a cabo un cuidadoso procesamiento espectral por medio del software POEMA descrito previamente, teniendo en cuenta los intervalos espectrales de energía, que incluyen las principales emisiones L de la Ag. Las secciones eficaces de ionización resultantes se compararon con modelos analíticos basados en cálculos de la aproximación de Born de ondas distorsionadas. Las determinaciones experimentales del presente trabajo fueron subestimadas por estas predicciones. Según nuestro conocimiento, esta es la primera vez que se presentan estas magnitudes en la literatura en este rango de energía. Las secciones eficaces de producción de las capas L también se comparan con los únicos datos experimentales anteriores encontrados, obtenidos con diferentes parámetros experimentales. Los resultados que aquí se presentan han sido publicados en [3].

### 7.1. Motivación

Existen diversos factores y procesos involucrados en la producción y posterior detección de los rayos x que se emiten por una muestra producto de la irradiación con electrones. Como ya se ha discutido anteriormente, entre estas cantidades se encuentran las secciones eficaces de ionización (SEI) y producción de rayos x (SEP) que representan la probabilidad de ionización de una capa atómica interna y de generación de radiación x característica producto de la misma, respectivamente.

El conocimiento adecuado de las secciones eficaces de ionización permite validar diferentes modelos teóricos en el marco de la física atómica. Por otro lado, la determinación experimental apropiada de estos parámetros es relevante para muchas aplicaciones que involucran la emisión de rayos x característicos o el poder de frenado de los electrones en materiales [56, 57, 58].

Varias técnicas analíticas espectroquímicas requieren un conocimiento preciso de las secciones eficaces de ionización de los elementos que constituyen los materiales del blanco, ya que las incertidumbres en estos parámetros se transfieren de manera directa a las concentraciones elementales determinadas. Esto se vuelve aun más importante en el caso de métodos de cuantificación absolutos (sin estándares) [59].

Se han desarrollado diferentes modelos teóricos para las secciones eficaces de ionización, basados en la aproximación de onda plana de Born [60, 61], cálculos de ondas distorsionadas (DWBA) [62, 14, 63, 64], el modelo de Bethe de encuentro binario [65, 66], etc. Sin embargo, las determinaciones experimentales son más bien inusuales, aunque son muy necesarias para la validación correcta de estos enfoques. Esta escasez de datos experimentales se debe principalmente a las dificultades inherentes al proceso de medición y la complejidad que presenta el procesamiento de los datos. En particular, son muy escasos los datos experimentales que se encuentran en la literatura para las secciones eficaces de ionización de las subcapas L separadas en el rango de energía que abarca este estudio [64]; para el caso de la plata, solamente se ha informado la sección eficaz de producción total de rayos x [67].

En la sección 2.3 se introdujo el enfoque de muestra delgada, en donde las intensidades de los picos característicos están proporcionalmente relacionadas con las secciones eficaces de ionización efectivas  $\sigma^{\text{eff}}$  (ecuación (2.8)), calculadas a partir de las secciones eficaces de ionización. Considerando sus ventajas y dificultades, en este capítulo se presentan los resultados de la determinación experimental de las secciones eficaces de ionización de las subcapas L de la Ag, utilizando como muestra una película delgada depositada sobre un sustrato grueso de C [19].

Las secciones eficaces se obtuvieron a partir de espectros adquiridos en un espectrómetro dispersivo en energía (EDS). Para este objetivo, se utilizó el programa de refinamiento de parámetros POEMA [26, 50], aplicándolo a diferentes conjuntos de datos generados a través del impacto de electrones a diferentes energías de incidencia. En la rutina de procesamiento espectral están involucrados varios parámetros instrumentales como la eficiencia intrínseca del detector y el ángulo sólido subtendido por el mismo, así como parámetros atómicos tales como las probabilidades relativas de transición (PRT), las energías de emisión características, la producción de fluorescencia  $\omega$ , y las probabilidades de transición Coster-Kronig  $f_{ij}$ . Los valores obtenidos son finalmente comparados con datos experimentales de la literatura, así como con las predicciones DWBA.

## 7.2. Configuración experimental

Se depositó una película de Ag en una placa de carbono vítreo (Ted Pella) con un *magnetron sputterer* (AJA International ATC ORION 8 UHV), utilizando un blanco ultra puro de Ag (99,999 %). El carbono fue elegido como sustrato debido a su baja retrodispersión. El espesor

másico  $\Delta(\rho z)$  se determinó por espectrometría de retrodispersión de Rutherford (RBS) utilizando partículas alfa de 1 MeV en un acelerador de iones (Tandatron 3MV) y el *software* SIMNRA [32] para ajustar los resultados experimentales. El espesor másico obtenido para la película de Ag fue  $(8,78 \pm 0,04) \times 10^{-6}$  g/cm<sup>2</sup> ( $\sim 9,6$  nm). Después del tratamiento de los espectros RBS, se encontró una capa de oxidación muy delgada con un valor de  $(1,30 \pm 0,02) \times 10^{-7}$  g/cm<sup>2</sup>.

Los espectros de rayos x de la muestra de Ag fueron generados en el SEM-FIB multi haz (JEOL JIB-4500) del Instituto de Física de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para la adquisición de los espectros se utilizó un EDS con un *silicon drift detector* (SDD Thermo Scientific Ultradry) con una resolución 150 eV (FWHM, ancho a media altura) en el pico Fe-K $\alpha$ . Según el proveedor, este detector cuenta con un área efectiva de 10 mm<sup>2</sup>, una ventana de polímero de 300 nm, un contacto óhmico de aluminio de 30 nm, y una capa muerta de 10 nm. La eficiencia del detector se reduce por un factor de 0,77 debido al área que cubre la rejilla que soporta la ventana ultrafina. Las mediciones se realizaron con un ángulo de *take-off* de 35° (con una distancia de trabajo de 18 mm), un tiempo vivo promedio de 300 s, una distancia muestra-detector de 58 mm, y corrientes de sonda cercanas a 2 nA, las que fueron medidas con una copa de Faraday. El ángulo sólido subtendido por la superficie activa del detector fue determinado por Limandri *et al* [19], donde se utilizó la metodología descrita en la sección 4.1. El valor encontrado para  $\Delta\Omega$  fue de  $(2,01 \pm 0,12) \times 10^{-3}$  sr.

El *magnetron sputterer* utilizado es conocido por producir muestras de espesor muy regular en áreas tan grandes como 100 cm<sup>2</sup>. La reproducibilidad de los espectros de rayos x tomados en diferentes posiciones en este tipo de muestras se ha demostrado en varias ocasiones en mediciones anteriores; por esta razón, en este estudio se adquirieron espectros individuales de 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20, y 25 keV de energía incidente sobre un área escaneada de  $10 \times 10$   $\mu\text{m}^2$ .

Debido a que el espectrómetro EDS no tiene la capacidad de discriminar muchas de las líneas de emisión L de la Ag, los valores de las energías características y de las probabilidades relativas de transición fueron fijadas a los valores determinados en el capítulo 5, que obtuvieron un buen acuerdo con los valores teóricos y experimentales disponibles en la literatura.

Es importante señalar que en las muestras delgadas se emite una señal muy débil, por lo que un espectro WDS estadísticamente aceptable requeriría corrientes de haz demasiado altas, las que podrían inducir daño en la muestra o tiempos de adquisición impracticablemente largos. Por esta razón, los espectros EDS fueron adquiridos por medio de un EDS-SDD, que debido a su forma de coleccionar los rayos x (ver sección 3.1.1), disminuye los tiempos de colección en órdenes de magnitud con respecto a un WDS (de días a minutos).

## 7.3. Metodología

### 7.3.1. Sección eficaz de ionización

Al igual que en los capítulos anteriores, se utilizó el programa POEMA para ajustar cada espectro. Manteniendo fijos los valores de las energías características y de las probabilidades relativas de transición, se ajustaron los espectros EDS inducidos por impacto de electrones con

energías incidentes de 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20 y 25 keV. Los parámetros de ajuste que participan en el refinamiento son la ganancia del detector y el *cero*, el factor de escala  $\alpha_B$  de la radiación de frenado y los factores de corrección  $\alpha_{L_i}$  explicados en detalle en la subsección 3.4.1. Para el proceso de calibración, se consideraron las líneas de emisión de Ag más intensas. Una vez que se completó esta calibración, se verificó el límite Duane-Hunt [8] para cada espectro con el fin de validar las energías incidentes nominales. Es importante resaltar que los valores de  $\sigma_{L_i}$  obtenidos por este método son independientes de que cuán apropiado sea el modelo elegido para  $\sigma_{L_i}^{\text{teo}}$ , ya que sólo el producto  $\alpha_{L_i} \sigma_{L_i}^{\text{teo}}$  es relevante.

### 7.3.2. Correcciones de la aproximación de film delgado mediante simulaciones Monte Carlo

La intensidad de los rayos x característicos emitidos es proporcional al espesor de la muestra, siempre que se cumpla la hipótesis de *film* delgado, es decir, (2.8) es válida solamente si los electrones del haz, así como aquellos retrodispersados en el sustrato de carbono, se someten a lo sumo a una interacción. Con el objetivo de comprobar la validez de esta hipótesis, se llevó a cabo un conjunto de simulaciones Monte Carlo para cada energía del haz, variando el espesor del blanco en un rango de 1-20 nm.

Para realizar esta tarea se utilizó el paquete de rutinas PENELOPE [68] mediante la modificación del programa principal PENCYL proporcionado en la distribución 2011, de modo que los rayos x emitidos tomados en cuenta correspondieran al ángulo de *take-off* de  $35^\circ$  del montaje experimental usado en las presentes mediciones. Para cada una de las energías incidentes mencionadas en la sección anterior, se simularon los espectros de rayos x variando el espesor de la película de plata en el rango de 1-20 nm. La figura 7.1 muestra un ejemplo relacionado con los resultados obtenidos para las intensidades netas  $L_3M_5+L_3M_4$  en función del espesor de la capa de Ag para un haz de electrones de 8 keV.

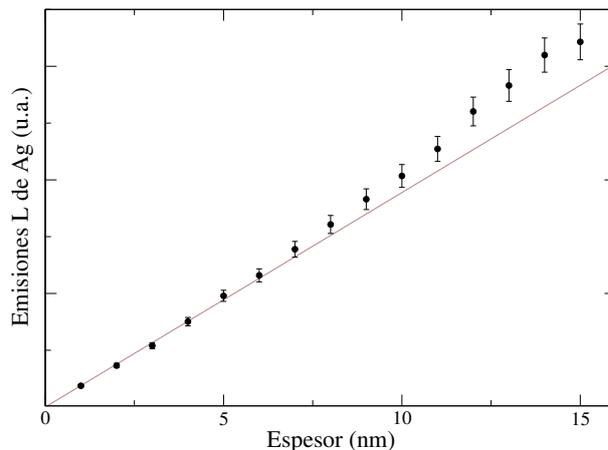


Figura 7.1: Simulaciones Monte Carlo de las emisiones características L de Ag generadas por impacto de electrones de 8 keV para distintos espesores del blanco de 1 a 15 nm: ● intensidades simuladas; — ajuste lineal de los datos en el régimen de película delgada. Las barras de error corresponden a incertidumbres estadísticas (3 desviaciones estándar).

En este caso, el régimen de película delgada es válido hasta alrededor de los 6 nm, por lo que se llevó a cabo un ajuste lineal hasta este espesor. Para los casos en que no se cumple la hipótesis de película delgada puede ser obtenido un factor de este procedimiento de ajuste para corregir las secciones eficaces de ionización derivadas de las intensidades experimentales.

Para el espesor de la muestra utilizada en este estudio (9,6 nm), se obtuvo un factor de corrección para cada energía estudiada. Para este espesor, el tiempo de CPU necesario para las simulaciones fue de varios días, tiempo necesario para reducir las incertidumbres estadísticas por debajo del 5 %. Los factores de corrección obtenidos se ajustaron en función de la energía del haz con el fin de suavizar las fluctuaciones estadísticas inherentes. La figura 7.2 muestra esta función ajustada, que se utilizó para incluir y considerar las desviaciones del régimen de película delgada.

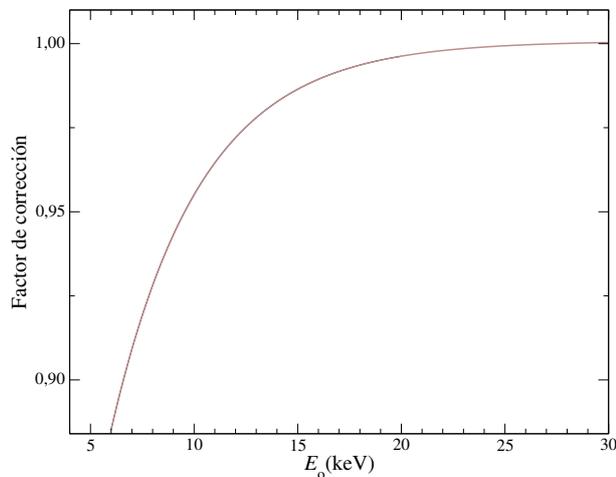


Figura 7.2: Función corrección correspondiente a una muestra de 9,6 nm como la usada en este trabajo, utilizada para tomar en cuenta la desviación del régimen de película delgada.

## 7.4. Resultados y discusión

En la figura 7.3 se muestra un espectro EDS para electrones de 9 keV en donde se indican las diferentes emisiones que son identificadas en el espectro WDS de la Ag del capítulo 5.

La inclusión de estas líneas permite mantener las energías de emisión y las intensidades relativas fijas a lo largo del proceso de refinamiento llevado a cabo en este trabajo. Esto es particularmente importante, ya que si no considera estas emisiones, que son difíciles de determinar en los espectros EDS medidos, se pueden modificar considerablemente las secciones eficaces obtenidas, debido a la fuerte superposición entre las líneas de decaimiento de diferentes subniveles.

Para cada una de las energías incidentes mencionadas en la sección 7.3.1, el procedimiento de refinamiento se llevó a cabo siguiendo una secuencia muy simple, ya que los parámetros de calibración del equipo utilizado (cero y ganancia) se han determinado varias veces con anterioridad, por lo que la estimación inicial para ellos es bastante precisa. Después de un examen visual de los espectros, se dio una estimación inicial al parámetro  $\alpha_B$ . A continuación, el proceso de refinamiento se completó permitiendo variar estos factores de escala junto con los parámetros

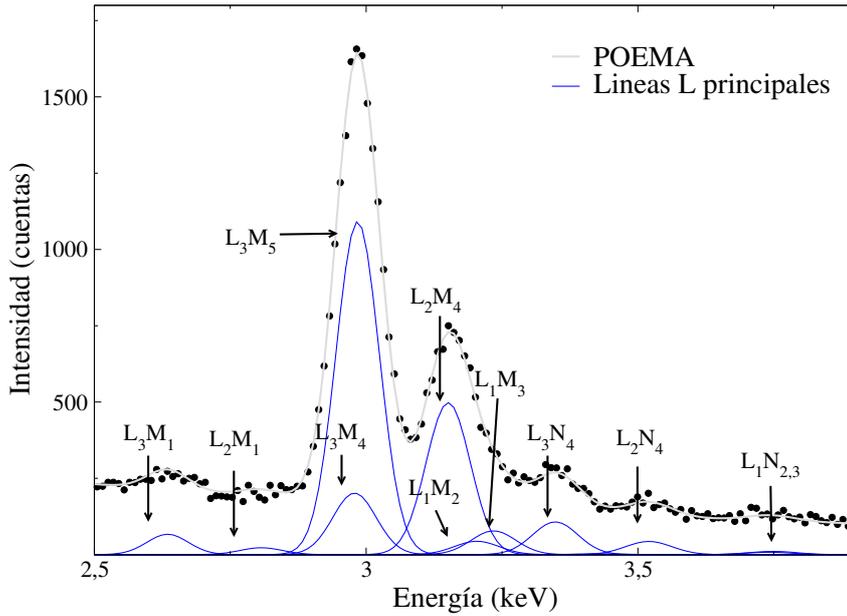


Figura 7.3: Espectro L de la Ag generado por electrones incidentes de 9 keV adquirido con un espectrómetro EDS. Se indican las principales transiciones consideradas en este estudio.

$\alpha_{L_i}$ , cuyos valores iniciales se establecieron en 1. Con el fin de corroborar los valores obtenidos, el procedimiento de refinamiento se repitió con diferentes estimaciones iniciales para cada uno de los parámetros refinados.

Los errores experimentales asociados con  $\sigma_{XL}$ , y por lo tanto con  $\sigma_{L_i}$ , se obtuvieron por propagación de errores a partir de (2.8) y (2.7). La contribución a estas incertidumbres debido al ángulo sólido  $\Delta\Omega$  es del 6%, el número de electrones incidentes tiene un error del 4%, la incertidumbre del espesor másico de la película de Ag es del 4% y la de la eficiencia del detector es de un 3%. Las incertidumbres asociadas con  $\omega_1$  (28%),  $\omega_2$  (9%) y  $\omega_3$  (9%) se estimaron de acuerdo a la dispersión de los datos presentados en la literatura (ver por ejemplo [52]), mientras que los asociados con  $f_{12}$  (38%),  $f_{13}$  (30%) y  $f_{23}$  (35%) se han obtenido a partir de [69]. Las incertidumbres estadísticas relacionadas con la determinación de los picos característicos dependen de la intensidad correspondiente a los principales picos asociados a cada subnivel y deben ser evaluados como la raíz cuadrada del número de cuentas registradas, en este caso, restando la intensidad de la radiación de frenado debajo de cada pico (la que influye fuertemente en los picos más pequeños). Las incertidumbres estadísticas promedio fueron de 1% para el subnivel  $L_3$ , 3% para el subnivel  $L_2$ , y 16% para el subnivel  $L_1$ . Considerando todo lo anterior, los errores promedio finales son de 38% para  $\sigma_{L_1}$ , 14% para  $\sigma_{L_2}$ , 19% para  $\sigma_{L_3}$  y 12% para  $\sigma_{XL}$ .

Las secciones eficaces de ionización determinadas dependen de la elección de los parámetros  $\omega_i$  y  $f_{ij}$ . Por esta razón, el procedimiento de refinamiento se llevó a cabo dos veces, teniendo como valores de referencia para  $\omega_i$  y  $f_{ij}$  en un caso, los reportados por Perkins *et al* [47], y en el otro, los recopilados por Campbell [69] (ver tabla 7.1).

La tabla 7.2 muestra los resultados obtenidos con los dos conjuntos de parámetros a través de este procedimiento; como se esperaba, las secciones eficaces de ionización obtenidas dependen en gran medida de los parámetros de referencia elegidos.

	Coeficientes de producción de fluorescencia			Probabilidades Coster-Kronig		
	$\omega_1$	$\omega_2$	$\omega_3$	$f_{12}$	$f_{13}$	$f_{23}$
a	0.014879	0.054703	0.057018	0.09211	0.6644	0.1604
b	0.016	0.051	0.052	0.068	0.57	0.141

Tabla 7.1: Coeficientes de producción de fluorescencia y probabilidades Coster-Kronig usadas en este estudio: a, Perkins *et al* [47]; b, Campbell [69].

$E_0$ (keV)	$\sigma_{L_1}$		$\sigma_{L_2}$		$\sigma_{L_3}$	
	a	b	a	b	a	b
6	2640	2458	3172	3504	6276	7566
7	3112	2893	3518	3891	7222	8681
8	2792	2597	4037	4433	8098	9564
9	3275	3045	3817	4211	7805	9324
10	3276	3048	3990	4396	8260	9817
12	3316	3086	4229	4652	8101	9645
15	2876	2666	3852	4232	7841	9259
20	2698	2512	3420	3758	7100	8383
25	2067	1923	3026	3316	6588	7680

Tabla 7.2: Secciones eficaces de ionización (en barns) de las diferentes subcapas L obtenidas a partir de los conjuntos de valores de referencia: a, Perkins *et al* [47]; b, Campbell [69].

Los valores determinados por este procedimiento permiten obtener la sección eficaz de producción de rayos x para cada energía incidente por medio de (2.6) y (2.7). La tabla 7.3 muestra los resultados de  $\sigma_{L_i}^{\text{eff}}$  y  $\sigma_{XL}$ , que permiten la comparación entre los diferentes conjuntos elegidos para  $\omega_i$  y  $f_{ij}$ . Se puede observar que a pesar del hecho de que cada  $\sigma_{L_i}^{\text{eff}}$  puede cambiar con la elección de estos parámetros, el valor final obtenido para  $\sigma_{XL}$  permanece inalterado, lo que tiene sentido, ya  $\sigma_{XL}$  representa la contribución total de las emisiones L, y es proporcional al número de eventos detectados en toda la región L del espectro.

La figura 7.4 muestra los valores obtenidos para las secciones eficaces de ionización de las tres subcapas L, comparadas con los modelos analíticos propuestos por Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70], ambos basados en cálculos DWBA.

Está claro que las determinaciones experimentales del presente estudio son siempre más altas que los valores predichos, independientemente de los valores escogidos para la producción de fluorescencia y las probabilidades de transición Coster-Kronig. No obstante, es importante mencionar que esta es la primera comparación realizada entre los cálculos DWBA y datos experimentales para la Ag en este rango de energía.

$E_0$ (keV)	$\sigma_{L_1}^{\text{eff}}$		$\sigma_{L_2}^{\text{eff}}$		$\sigma_{L_3}^{\text{eff}}$		$\sigma_{\text{XL}}$	
	a	b	a	b	a	b	a	b
6	2640	2458	3415	3671	8578	9485	715	720
7	3112	2893	3804	4088	9900	10907	819	822
8	2792	2597	4294	4610	10642	11695	883	885
9	3275	3045	4118	4418	10642	11682	881	882
10	3276	3048	4292	4603	11125	12204	918	918
12	3316	3086	4535	4862	11032	12090	926	926
15	2876	2666	4117	4413	10413	11401	862	861
20	2698	2512	3669	3929	9482	10369	781	780
25	2067	1923	3217	3446	8477	9262	690	688

Tabla 7.3: Secciones eficaces de ionización efectiva  $\sigma_{L_i}^{\text{eff}}$  (en barns) para las diferentes subcapas  $L_i$  y secciones eficaces de producción total de rayos x  $\sigma_{\text{XL}}$ , obtenidas a partir de los conjuntos de valores de referencia: a, Perkins *et al* [47]; b, Campbell [69].

Ambos conjuntos de predicciones ([33] y [70]) graficados en la figura 7.4 representan esencialmente el mismo enfoque teórico; las pequeñas discrepancias observadas entre ellos (por debajo del 5 %) pueden ser atribuidas a las diferentes aproximaciones introducidas. Es importante recalcar que el desacuerdo observado en estos gráficos entre la teoría y los experimentos ya se ha evidenciado en [64], donde las comparaciones de las determinaciones experimentales se han llevado a cabo en un rango más alto de energía [71, 72, 73]; para las mediciones realizadas en energías que se acercan a las implicadas en este estudio, las discrepancias exhibidas son similares a las actuales. A pesar de las dificultades experimentales subyacentes, las comparaciones mostradas sugieren que las aproximaciones DWBA producen subestimaciones sistemáticas en el rango de energía que se considera en este estudio.

Los valores de  $\sigma_{\text{XL}}$  obtenidos, se comparan con los de la literatura en la figura 7.5. Se puede ver que las presentes determinaciones son mucho mayores que los valores experimentales reportados por Wu *et al* [67]. Con el fin de realizar una comparación con las predicciones analíticas para  $\sigma_{L_i}$  dadas por Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70], es necesario elegir un conjunto de  $\omega_i$  para el cálculo de  $\sigma_{\text{XL}}$ . Con este fin se emplearon los conjuntos de datos de Perkins *et al* [47] y Campbell [69]. Las secciones eficaces de producción de rayos x predichas de esta manera se encuentran entre los presentes datos experimentales y los de [67].

Las discrepancias entre los dos conjuntos de datos experimentales pueden ser debidas a varias razones. En primer lugar, las resoluciones en energía son diferentes para los espectrómetros implicados, siendo mejor la resolución utilizada en este estudio ya que permite discriminar un mayor número de picos asociados con decaimientos a cada subcapa. Por otra parte, la presente elección de un sustrato de carbono redujo la contribución de ionizaciones generadas por los electrones retrodispersados en la película de Ag y la emisión de radiación de frenado, que en un sustrato de aluminio como el usado en [67] tienen mayor probabilidad. Por lo tanto, las

imprecisiones en la predicción de estas contribuciones en los datos presentados en este estudio son menos importantes.

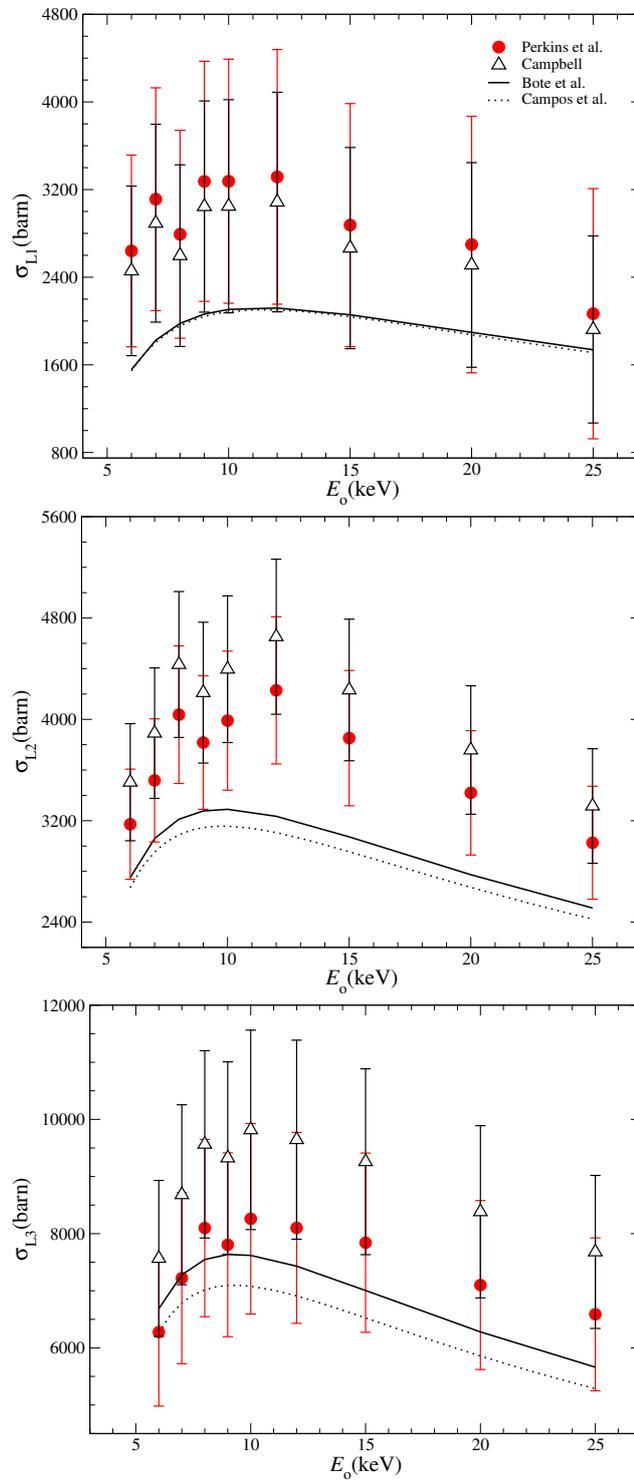


Figura 7.4: SEI para las subcapas L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub> obtenidas con dos conjuntos de valores de referencia, comparadas con modelos teóricos de DWBA: ● Perkins *et al* [47]; △ Campbell [69]; — Campos *et al* [33]; ..... Bote *et al* [70].

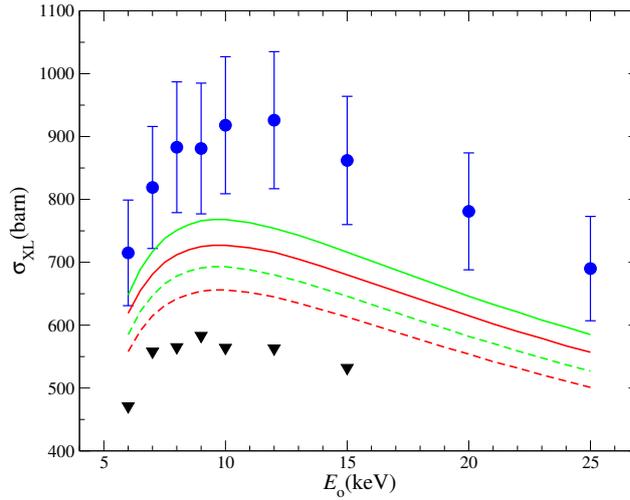


Figura 7.5: Sección eficaz de producción total de rayos x para la capa L comparada con los datos experimentales de Wu *et al* [67] y las determinaciones teóricas DWBA para  $\sigma_{XL}$  de Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70], calculadas con dos conjuntos de valores de referencia: ● este estudio; — Campos con Perkins *et al*; - - - Campos con Campbell; — Bote con Perkins *et al*; - - - Bote con Campbell; ▼ Wu *et al*.

## 7.5. Conclusiones

Se determinaron experimentalmente las secciones eficaces de ionización de cada subcapa L y la sección eficaz de producción total de rayos x de la capa L de la Ag, para electrones incidentes de energías entre 6-25 keV. Los valores obtenidos para  $\sigma_{L_i}$  representan una contribución importante, ya que esta es la primera vez que se presentan estas magnitudes para este rango de energías.

Los resultados obtenidos se compararon con las predicciones analíticas basadas en cálculos DWBA [33, 70], en los que se observó una tendencia similar, pese a que los valores predichos subestiman las determinaciones experimentales del presente estudio. En el caso de la sección eficaz de producción total de rayos x, los presentes resultados también se compararon con los únicos datos experimentales previos encontrados [67]; las discrepancias observadas pueden estar originadas en los diferentes parámetros experimentales de ambas investigaciones. La necesidad de contar con valores experimentales adicionales que sean concluyentes con respecto a la discrepancia entre los diferentes conjuntos de datos, motivó la realización de nuevas determinaciones de las secciones eficaces de las subcapas L de Ag, pero utilizando una muestra gruesa, que serán presentadas en el capítulo siguiente.

Una limitación importante para el procesamiento de los datos es la falta de fiabilidad y exactitud que se tiene para los parámetros  $\omega_i$  y  $f_{ij}$ . Dado que es imposible evitar el uso de estos parámetros, se debe trabajar para desarrollar metodologías que permitan determinarlos con mayor precisión.

Considerando que las muestras extensas ofrecen tasas de conteo más altas que las de las películas delgadas, en el próximo capítulo se realiza un estudio comparativo de algunas metodologías orientadas al análisis de experimentos realizados bajo este régimen. El uso de este enfoque

permite evitar las dificultades experimentales en la fabricación de blancos delgados, así como en la determinación de su espesor.



## Capítulo 8

# Determinación de la sección eficaz de producción de rayos x en muestras extensas: Método integro-diferencial

**RESUMEN:** En este capítulo se presenta el estudio de las secciones eficaces de producción de rayos x de muestras puras y extensas con el método integro-diferencial. Se realizaron determinaciones experimentales de la sección eficaz de producción de rayos x (SEP) de la capa K del Si, para la cual se obtuvo un buen acuerdo con los datos teóricos y experimentales utilizados para la comparación. Luego, se determinaron experimentalmente las SEP de las subcapas L de la Ag con el mismo método. En este caso el intervalo de acuerdo alcanzado con las referencias se vió reducido de manera apreciable. Debido a esto se realizaron correcciones al método a fin de extender el rango de validez del mismo. Se corrigieron las intensidades de los fotones detectados para cada subcapa L de la Ag y se calcularon nuevamente las SEP, obteniendo en esta ocasión un acuerdo con las curvas teóricas y datos experimentales en un intervalo de energía mayor al apreciado en las comparaciones con los resultados sin corrección. Parte de las determinaciones experimentales realizadas en este estudio son presentadas en la referencia [4].

### 8.1. Motivación

En el capítulo 7 se presentaron determinaciones experimentales de secciones eficaces de ionización y producción de rayos x generados en una muestra pura y delgada de Ag, analizando las dificultades y ventajas que presenta esta aproximación. En este capítulo se busca aprovechar las facilidades que presenta el estudio de espectros de rayos x generados en muestras extensas, que como se ha comentado en capítulos anteriores, son de fácil fabricación y generan una intensidad de radiación característica significativamente mayor que las muestras delgadas, evitando así dañar la muestra producto de los largos tiempos de exposición al haz de electrones o las altas

corrientes necesarias para obtener una estadística apropiada para la determinación confiable de parámetros atómicos.

Como ya fue presentado en la sección 3.4.2, existen diferentes procedimientos orientados a la determinación de secciones eficaces que permiten encarar el tratamiento de los espectros de rayos x generados bajo este régimen. Uno de ellos es el método integro-diferencial, cuya implementación, alcances y limitaciones son estudiados en profundidad a lo largo de este capítulo.

En las secciones siguientes se presentan resultados obtenidos, realizando comparaciones con los modelos teóricos DWBA, que han mostrado un mayor acuerdo con las determinaciones experimentales disponibles en la literatura para un gran número de elementos [64].

## 8.2. Sección eficaz de producción de rayos x de la capa K de Si: método integro-diferencial

En este estudio se determinó la SEP de la capa K del Si con el método integro-diferencial explicado en la sección 3.4.2, siendo el primer acercamiento a la implementación de esta metodología que permitió comprobar la validez de los resultados que se obtienen bajo esta aproximación.

### 8.2.1. Configuración experimental

Los espectros fueron generados en la microsonda JEOL 8230 utilizada anteriormente en el estudio de los espectros de Fe y Ni del capítulo 6. En esta ocasión se irradió un estándar de Si puro con diferentes energías  $E_0$  de los electrones en un ángulo de incidencia  $\alpha = 0^\circ$ . Para la selección y colección de las energías fueron usados el cristal PET ( $2d = 8,742 \text{ \AA}$ ) y un contador proporcional de Xe sellado, respectivamente. Todos los espectros se colectaron con un ángulo de *take-off* de  $40^\circ$ . Los tiempos de adquisición y corrientes de las irradiaciones variaron según la necesidad encontrada para cada energía, buscando en todo momento una estadística aceptable y al mismo tiempo disminuir al máximo el daño ocasionado a la muestra y las fluctuaciones de intensidad producto de posibles modificaciones a las propiedades de la misma, inducidas por el haz electrones. Por este motivo se realizaron irradiaciones acumulativas para cada energía de incidencia, barriendo consecutivamente áreas adyacentes formando una grilla, con el fin de evitar la irradiación excesiva en cada una. En la tabla 8.1 se presentan los tiempos de permanencia por canal (posición del cristal) y el número de canales de cada medición. Para las energías de incidencia de 15 y 20 keV se aplicaron corrientes de 40 y 30 nA, respectivamente, mientras que para las otras energías la corriente usada fue de 100 nA. Debido a la importancia que tiene el número de electrones incidentes  $N_e$  en la determinación final de la SEP, las corrientes del haz fueron registradas antes y después de cada medición con el objeto de chequear su estabilidad.

La eficiencia  $\varepsilon_{\text{abs}}$  del sistema de detección se determinó de la misma manera que para el cristal TAP del capítulo 6. En este caso, considerando que el intervalo de energías de los picos de interés es pequeño,  $\varepsilon_{\text{abs}}$  se asumió constante obteniendo un valor de  $(2,5 \pm 0,1) \times 10^{-8}$  keV.

$E_o$ (keV)	Tiempo por canal (s)	Nº de canales	$E_o$ (keV)	Tiempo por canal (s)	Nº de canales
2,1	320	146	3,5	90	232
2,2	360	146	4,0	90	232
2,3	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 8.1: Tiempo total acumulado por canal.

### 8.2.2. Resultados y discusión

En la figura 8.1 se presenta, a modo de ejemplo, un espectro de Si generado por electrones de 8 keV. Se pueden apreciar, además de las líneas de diagrama  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ , los grupos de líneas satélites originados por la doble y triple ionización de la capa L. Un estudio detallado de estas estructuras satélites se llevó a cabo en [74].

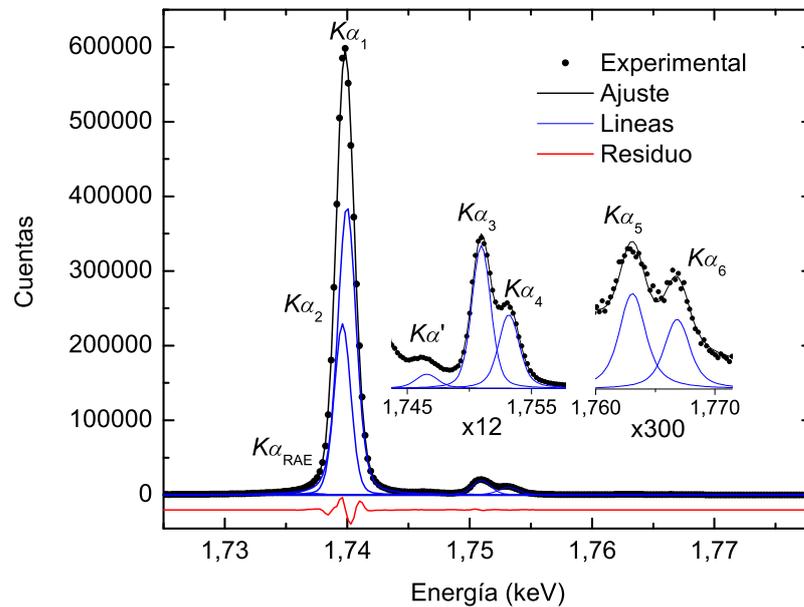


Figura 8.1: Espectro de Si obtenido mediante impacto de electrones de 8 keV. Los gráficos más pequeños son magnificaciones en la misma escala horizontal y la escala vertical modificada por el valor indicado.

Para el procesamiento de los espectros se utilizó nuevamente el programa POEMA, esta vez con el fin de obtener las intensidades de los picos por separado, que como ya fue explicado en capítulos anteriores, para los espectros detectados con un WDS están determinadas por sus áreas geométricas. Para todas las líneas presentes se utilizó el perfil  $V_k$  salvo para la estructura RAE

encontrada, para la cual se usó el perfil  $R_k$ . La metodología de ajuste se basó en mantener constante el cociente entre las intensidades de  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  cuyo valor es bien conocido [75, 76].

A partir de la intensidad de los picos detectados por partícula incidente  $P'_k(E_o)$  y  $\varepsilon_{\text{abs}}$ , se calculó  $T_k(E_o)$  para cada pico y energía incidente (ecuación (3.17)). El poder de frenado de los electrones y los coeficientes de atenuación másico necesarios para el cálculo de las SEP, fueron tomados respectivamente de las plataformas ESTAR y XCOM [77, 78]. En la figura 8.2 se muestran los valores de  $T_k(E_o)$  obtenidos de la suma de las intensidades de  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  y la estructura RAE incluida en el ajuste.

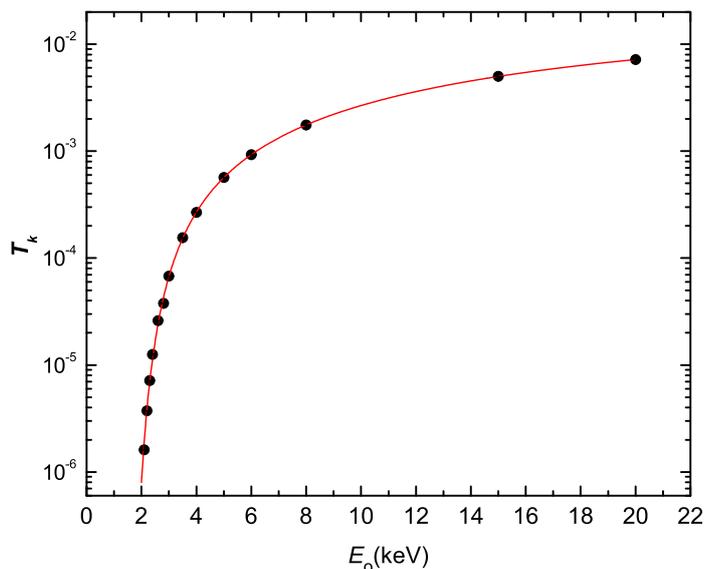


Figura 8.2:  $T_k(E_o)$  para el pico principal  $K\alpha$  en función de la energía incidente  $E_o$ . ● datos experimentales; — ajuste analítico. Las barras de error son menores que el tamaño del punto.

Es claro que los valores experimentales describen una curva suave gracias a los bajos errores estadísticos logrados por los largos tiempos de medición de cada espectro.

La función ajustada  $\bar{T}_k(E_o)$  dada por (3.19) resultó ser adecuada para describir el comportamiento de los valores experimentales determinados, tal como se aprecia en la figura 8.2. A partir de la curva  $\bar{T}_k(E_o)$  y su derivada analítica, se determinó la sección eficaz de producción  $\sigma_{\text{XK}}(E_o) = \omega_K \sigma_K^{\text{eff}}(E_o)$  para cada  $E_o$  utilizando la ecuación (3.18).

La incerteza asociada a  $\sigma_{\text{XK}}$  se determinó mediante la propagación de errores de la ecuación (3.18). Para la probabilidad relativa de transición  $F_k$  se consideró el valor  $0,967 \pm 0,005$  [75]. Los errores asociados al poder de frenado son cercanos al 10 % en la región de energía estudiada [79]. Para el coeficiente de atenuación se tomó una incerteza del 10 %, debido a la cercanía de las energías de los picos al borde de absorción K [80]. Para la estimación de la incerteza de  $T_k(E_o)$  se consideró el error de  $P'_k(E_o)$  como propagación de errores de la ecuación 8.1, tomando el error de la intensidad  $I(E)$  de cada canal como  $\sqrt{I(E)}$ . Para establecer una cota superior a la incerteza dada por la derivada, se calculó una derivada numérica como el cociente incremental entre dos valores experimentales consecutivos de  $T_k(E_o)$  y propagando las incertezas involucradas.

La variación en la corriente del haz registrada antes y después de cada medición, se definió como la incerteza de  $N_e(E_o)$ . Los errores de  $\alpha$  y  $\theta_t$  son despreciables en relación a los de los otros parámetros involucrados.

La figura 8.3 exhibe los resultados de este estudio junto con los valores de  $\sigma_{\text{XK}}$  determinados por otros autores a través del método integro-diferencial [81]. Se presentan también datos experimentales obtenidos a partir de la aproximación de muestra delgada [19] que ya habían sido sometidos a comparaciones con aproximaciones teóricas y semiempíricas [19], en donde se observó un excelente acuerdo con modelos basados en DWBA. En relación a los resultados de este estudio, se aprecia un muy buen acuerdo con ambos conjuntos de datos considerando las incertezas asociadas a cada uno. Sin embargo se evidencian ciertas discrepancias con los resultados obtenidos con muestras delgadas a muy bajas y altas energías. Según el trabajo publicado por An *et al* [82] las aproximaciones que se consideran en el régimen de la muestra gruesa son válidas hasta un sobrevoltaje  $E_o/E_c = U < 5-6$ , por lo que si consideramos que el borde K de Si tiene una energía crítica  $E_c$  de 1,840 keV [55], es esperable que con energías de incidencia sobre 10 keV las diferencias se vuelvan más evidentes.

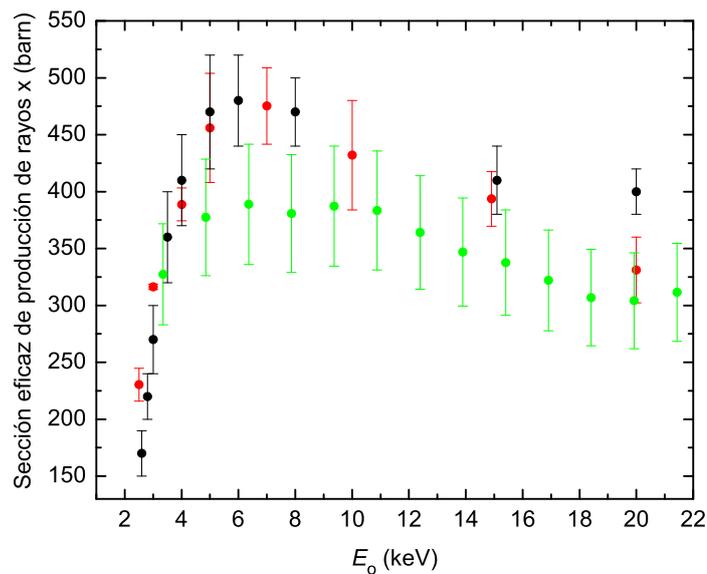


Figura 8.3: Sección eficaz de producción de rayos x de la capa K del Si. ● este estudio; ● valores obtenidos a partir del método de muestra delgada por Limandri *et al* [19]; ● valores obtenidos con el método integro-diferencial por Zhu *et al* [81].

### 8.3. Determinación de la SEI de las subcapas L en Ag: método integro-diferencial

Los buenos resultados alcanzados en la sección anterior para la SEP del Si, motivaron la continuación del estudio de las secciones eficaces de producción en otros elementos, explorando un poco más los límites de este método para altos y bajos sobrevoltajes.

Con el objeto de comparar los resultados obtenidos en el capítulo 7, en esta sección se determinaron nuevamente las secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L de la Ag implementando ahora el método integro-diferencial.

### 8.3.1. Configuración experimental

Las mediciones se realizaron en la microsonda JEOL 8230 con la misma configuración experimental utilizada en las mediciones de los espectros de Si (cristal, contador proporcional, ángulos  $\theta_t$  y  $\alpha$ ). Las energías de incidencia utilizadas en esta ocasión fueron desde los 4 hasta los 25 keV, y si se considera la energía del borde  $L_3= 3,35$  keV [55] como referencia, estas se traducen en sobrevoltajes que van desde 1,2 a 7,5. El criterio para determinar los tiempos de medición y corrientes usadas en las mediciones se basó en los mismos principios adoptados para el Si. En la tabla 8.2 se presentan las energías de incidencia, corrientes y tiempos de medición por canal.

$E_o$ (keV)	Corriente (nA)	Tiempo por canal (s)	$E_o$ (keV)	Corriente (nA)	Tiempo por canal (s)
4,0	19,98	33,6	13	35,02	2,5
4,2	19,98	33,6	14	30,03	2,5
4,4	19,99	33,6	15	50,12	1,4
4,6	20,00	33,6	16	50,05	1,4
4,8	20,01	33,6	17	20,02	1,4
5,0	20,04	33,6	18	19,99	3,0
6,0	50,07	9,0	19	20,00	3,0
6,5	60,04	7,2	20	20,00	3,0
7,0	69,97	3,0	21	19,99	3,0
8,0	70,06	2,8	22	19,98	3,0
9,0	69,60	2,5	23	17,98	3,0
10,0	49,80	2,5	24	17,01	3,0
11,0	50,00	2,5	25	15,99	3,0
12,0	40,01	2,5	-	-	-

Tabla 8.2: Energía de incidencia, corriente y tiempo total acumulado por canal para cada espectro.

Debido a que en esta oportunidad el rango de energías en el que se encuentran los picos de interés es mucho más amplio que para el caso del Si, fue necesario determinar  $\varepsilon_{\text{abs}}(E)$  en un intervalo y no sólo en un punto. Se aplicó el procedimiento propuesto en el capítulo 4, comparando los picos principales de K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Ru, Pd, Cd, Sn y Te (asociados a transiciones K o L) generados por electrones de  $E_o=15$  keV, medidos con el EDS ya caracterizado en el estudio realizado en el capítulo 6 y el WDS con el cristal PET. Los resultados obtenidos para  $\varepsilon_{\text{abs}}(E)$  se muestran en la figura 8.4. Es importante destacar que el intervalo de energía para el cual se determinó  $\varepsilon_{\text{abs}}(E)$  aborda casi completamente el rango de energías de uso del cristal PET.

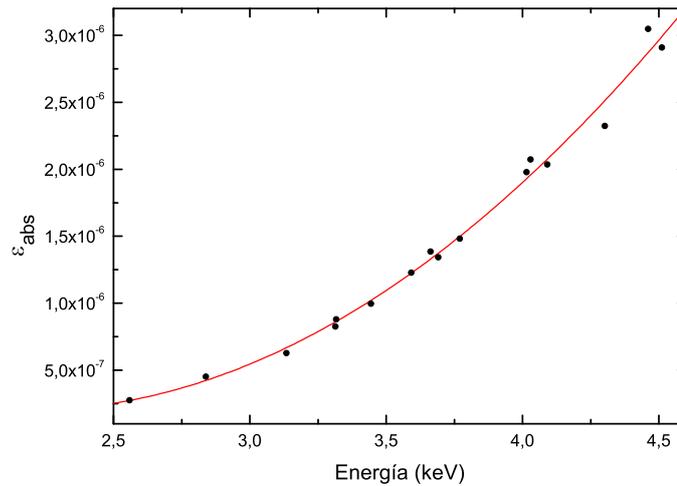


Figura 8.4: Eficiencia absoluta del espectrómetro WDS-PET. ● valores experimentales; — Curva de ajuste.

### 8.3.2. Resultados y discusión

Repitiendo el procedimiento utilizado en la sección 8.2 para el Si, los espectros fueron ajustados con el programa POEMA para conseguir deconvolucionar de manera apropiada todas las estructuras presentes, y poder determinar así las intensidades asociadas a cada una. En la figura 8.5 se muestra el espectro obtenido para electrones incidentes de 10 keV, con las transiciones consideradas en el ajuste. 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 Voigt mientras que las líneas satélites  $L\alpha_3$ ,  $L\alpha_4$ ,  $L\beta'_1$ ,  $L\beta''_1$ ,  $L\beta'''_1$ ,  $L\beta^{IV}_1$ ,  $L\beta''_2$  y  $L\gamma'_1$  se representaron con perfiles gaussianos.

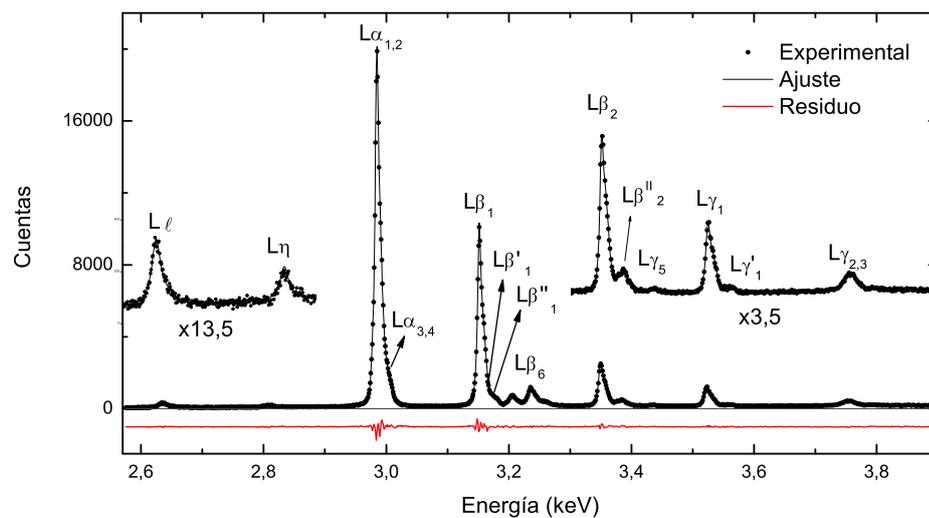


Figura 8.5: Espectro de rayos x de las emisiones L de la Ag obtenido mediante el impacto de electrones de 10 keV. Los gráficos más pequeños son magnificaciones en la misma escala horizontal y la escala vertical modificada por el valor indicado.

Para determinar las secciones eficaces de las subcapas L por separado, se agruparon todas las intensidades de los picos asociados a la misma subcapa. A diferencia de lo que se realizó para el Si, las intensidades de los picos fueron normalizadas por  $\varepsilon_{\text{abs}}(E)$  directamente en la integral de los canales que definen el área de cada uno, esto es

$$P'_k = T_k = \frac{1}{N_e} \int_{E_k-w}^{E_k+w} \frac{I(E)}{\varepsilon_{\text{abs}}(E)} dE, \quad (8.1)$$

de manera de introducir correctamente la eficiencia en cada canal del cristal. Es claro que definiendo la intensidad de esta manera,  $\varepsilon_{\text{abs}}(E)$  debe ser excluido de las ecuaciones 3.13–3.17 para no considerarlo dos veces en los cálculos. Luego de sumar todas las  $T_k(E_o)$  correspondientes a cada subcapa y energía de incidencia  $E_o$ , se ajustó el mismo modelo analítico utilizado para el Si, pero con un algoritmo de minimización diferente. Para este análisis el proceso de ajuste fue realizado con un código basado en el algoritmo AMOEBA (método simpletx de Nelder-Mead) [28], que es el mismo que incluye el programa POEMA para este fin. Este algoritmo minimiza la función  $\chi^2$  dada por

$$\chi^2 = \frac{1}{N-P} \sum_{i=1}^N \frac{(\bar{T}(i) - T(i))^2}{T(i)}, \quad (8.2)$$

siendo  $N$  el número de datos experimentales y  $P$  el número de parámetros a ajustar.

Los valores obtenidos para  $T(E_o)$  de cada subcapa L se muestran en la figura 8.6 junto con su correspondiente curva de ajuste  $\bar{T}(E_o)$ . Debido a la buena estadística alcanzada en los espectros medidos y la cantidad de energías de incidencia medidas, las funciones de ajuste  $\bar{T}(E_o)$  muestran una tendencia suave para cada uno de los grupos de líneas L, lo que permite también un comportamiento suave en su derivada analítica calculada a partir de los parámetros de ajuste encontrados en el proceso de minimización.

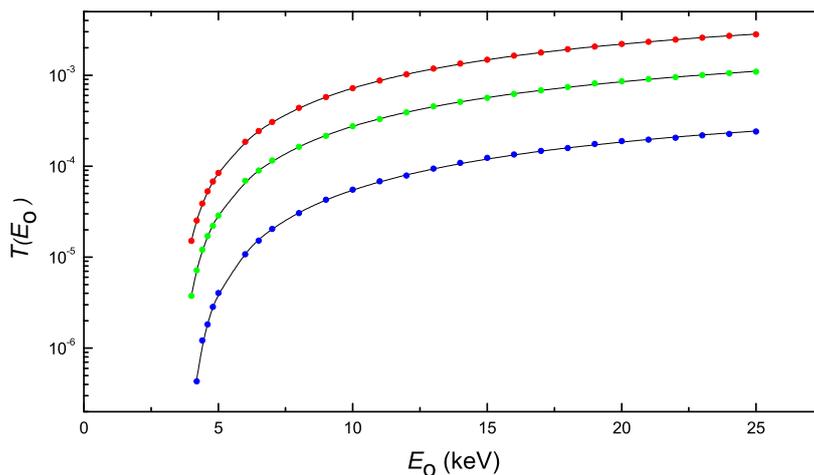


Figura 8.6: Número de fotones totales generados por partícula incidente  $T(E_o)$  para cada subcapa L.

● grupo L<sub>3</sub>; ● grupo L<sub>2</sub>; ● L<sub>1</sub>; —  $\bar{T}(E_o)$ .

Para determinar el poder de frenado  $S(E_o)$  necesario para el cálculo de  $\sigma_{XL_i} = \omega_{L_i} \sigma_{L_i}^{\text{eff}}$  se usaron los valores disponibles en [77], mientras que para el coeficiente de atenuación de rayos x de cada grupo  $L_i$  se calculó un valor promedio  $\bar{\mu}_{L_i}$  a partir de los  $\mu(E_k)$  de los picos asociados a estos, extraídos de [78], pesados por sus respectivas PRT encontradas en el ajuste del espectro. De esta manera la determinación de  $\sigma_{XL_i}$  fue realizada por medio de la expresión

$$\sigma_{XL_i} = \frac{N_A}{A} \left[ S(E_o) \frac{d}{dE_o} (\bar{T}(E_o)) + \bar{T}(E_o) \bar{\mu}_{L_i} \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_t} \right]. \quad (8.3)$$

A diferencia de la ecuación (3.18) la expresión anterior no considera la probabilidad relativa  $F_k$  de alguna línea particular, ya que en este caso se utilizaron todas las líneas de cada grupo  $L_i$ .

La determinación de las incertezas se realizó de la misma manera que para el Si, considerando un aporte del 4 % de  $\varepsilon_{\text{abs}}$ , 10 % del poder de frenado, 10 % de los coeficientes de atenuación, 5 % de la determinación de  $T$  y su derivada. Propagando errores a partir estos valores, la incerteza asociada a las secciones eficaces de producción de rayos x para cada subcapa L se estimó en 15 %, mientras que para la sección eficaz total se determinó un error de 12 %.

Para poder comparar con modelos teóricos de secciones eficaces de ionización basados en DWBA, se utilizaron los conjuntos de datos de  $\omega_{L_i}$  y  $f_{ij}$  dados en [47] y [69] de manera análoga a lo realizado en el capítulo 7, calculando  $\sigma_{L_i}^{\text{eff}}$  como en (2.6) para obtener finalmente  $\sigma_{XL_i}^{\text{teo}}$ . Las curvas teóricas de  $\sigma_{XL_i}^{\text{teo}}$  obtenidas por este proceso se grafican junto con los valores obtenidos en este estudio en la figura 8.7.

En el caso de las secciones eficaces correspondientes a la capa  $L_1$ , se observa que los modelos teóricos no presentan mayores diferencias cuando las secciones eficaces de producción son calculadas con el mismo conjunto de  $\omega_{L_i}$  y  $f_{ij}$ , sin embargo, para dos conjuntos de datos diferentes las discrepancias se vuelven relevantes. Por otro lado es importante considerar que las secciones eficaces  $\sigma_{L_{X_i}}^{\text{teo}}$  tienen incertezas importantes, mayores al 10 %, debido al aporte de los errores que presentan tanto  $f_{ij}$  como  $\omega_{L_i}$ , que pueden llegar en algunos casos hasta el 30 %. Tomando en cuenta este hecho, se puede considerar que existe un buen acuerdo solo en el rango de energías que va entre los 5 y 10 keV, ya que las diferencias en las tendencias de las curvas teóricas y los resultados experimentales aumentan con el sobrevoltaje. Para las subcapas  $L_2$  y  $L_3$  se observa también un comportamiento funcional similar al de la capa  $L_1$ , pero con discrepancias aún mayores con respecto a las curvas teóricas, sin importar el conjunto de datos usado. Esto podría ser producto de que las aproximaciones realizadas en el método integro-diferencial ya no son válidas; las trayectorias de los electrones no pueden ser aproximadas como rectas y las emisiones secundarias dejan de ser despreciables.

Finalmente, en la figura 8.8 se presentan los valores obtenidos para  $\sigma_{XL}$  junto con las cuatro curvas teóricas obtenidas de la suma de las correspondientes  $\sigma_{XL_i}^{\text{teo}}$ . Se incluyen también los valores experimentales obtenidos por Wu *et al* [67] con el método de muestra delgada con los que se obtuvo un buen acuerdo en el rango de validez del método integro-diferencial señalado anteriormente.

La sobreestimación de las curvas teóricas con respecto a ambos conjuntos de datos experimentales puede estar fuertemente ligada a pobres estimaciones de los valores de  $f_{ij}$  como de  $\omega_{L_i}$ , que como ya se mencionó anteriormente, no cuentan con determinaciones realizadas precisión.

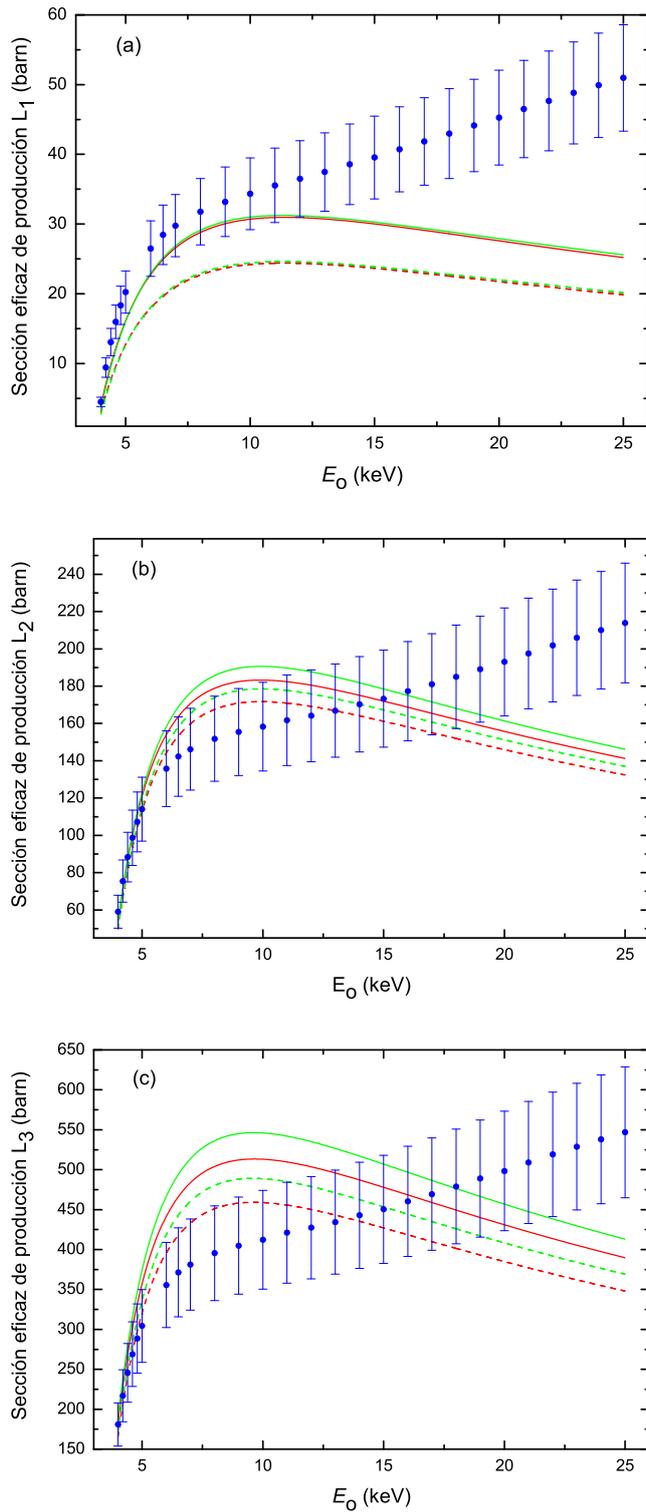


Figura 8.7: Sección eficaz de producción de rayos x de las subcapas  $L_1$  (a),  $L_2$  (b), y  $L_3$  (c) comparadas con determinaciones teóricas DWBA de Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70] calculadas con dos conjuntos de valores de referencia: ● este estudio; — Bote con Perkins *et al*; - - - Bote con Campbell; — Campos con Perkins *et al*; - - - Campos con Campbell.

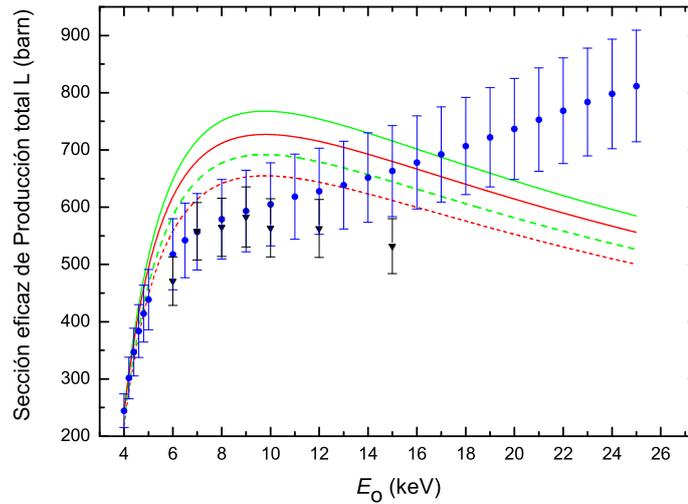


Figura 8.8: Sección eficaz de producción de rayos x total comparada con determinaciones teóricas DWBA para  $\sigma_{Lx}$  de Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70] calculadas con dos conjuntos de valores de referencia: ● este estudio; — Bote con Perkins *et al*; - - - Bote con Campbell; — Campos con Perkins *et al*; - - - Campos con Campbell; ▼ Wu *et al*.

Considerando la proximidad de los resultados obtenidos en este estudio, con los otros valores experimentales para las secciones eficaces de producción total, además del acuerdo alcanzado con una de las aproximaciones teóricas en el rango de energías que va entre los 5 y 10 keV, se planteó la realización de correcciones al método integro-diferencial con el fin de expandir el intervalo de energías de validez.

## 8.4. Determinación de la SEI de las subcapas L en Ag: método integro-diferencial corregido

Para determinar una corrección al modelo utilizado en el método integro-diferencial se optó por el cálculo de una función que modificara los valores de  $T(E_0)$  determinados experimentalmente, a fin de descontar del total de las emisiones, la fracción de fotones correspondiente a los generados por los fenómenos no considerados en el modelo inicial, es decir, los fotones generados por ionizaciones secundarias y por la dispersión de los electrones dentro de la muestra. En relación a lo último, un electrón que se desvía de su trayectoria inicial puede generar una mayor cantidad ionizaciones en las capas más próximas a la superficie, aumentando así la posibilidad de que los fotones generados por él puedan abandonar la muestra sin ser absorbidos.

La función de corrección  $F_c$  fue determinada a partir de la razón entre la intensidad total de fotones detectados por partícula incidente, asociados a una subcapa  $L_i$ , calculada con la ecuación 3.13 y la misma intensidad determinada por medio de simulaciones Monte Carlo. Para obtener la intensidad simulada  $P_{sim}(E_0)$ , se utilizó el programa PENCYL (ver capítulo 3) y se consideraron todas las transiciones disponibles en la base de datos de PENELOPE, mientras que para determinar la intensidad calculada  $P_{cal}(E_0)$  se tomaron los mismos valores incluidos

en dicha base de datos para el poder de frenado de los electrones, secciones eficaces, coeficientes de absorción y producción de fluorescencia. Tanto para las simulaciones como para los cálculos se utilizaron los mismos ángulos de incidencia y *take-off*. Las simulaciones se llevaron a cabo por períodos de tiempo largos (días) hasta obtener incertezas menores al 5% en el grupo L<sub>3</sub>, lo que produjo un error promedio del 10% para el grupo L<sub>2</sub> y del 20% para el L<sub>1</sub>. El conjunto de intensidades  $P_{\text{sim}}$  obtenido para cada grupo, fue ajustado con la función analítica utilizada para ajustar  $T(E_o)$  (ecuación (3.19)), con el código basado en el algoritmo AMOEBA, para obtener una función suave que pudiera describir su comportamiento. La función analítica evaluada con los parámetros obtenidos del ajuste fue empleada finalmente para generar la función corrección  $F_c(E_o)$  como la razón entre esta y los resultados del cálculo de  $P_{\text{cal}}(E_o)$ . En las figura 8.9 se muestran las intensidades  $P_{\text{sim}}$ ,  $P_{\text{cal}}$  y la función  $F_c(E_o)$  obtenidas para cada subcapa L.

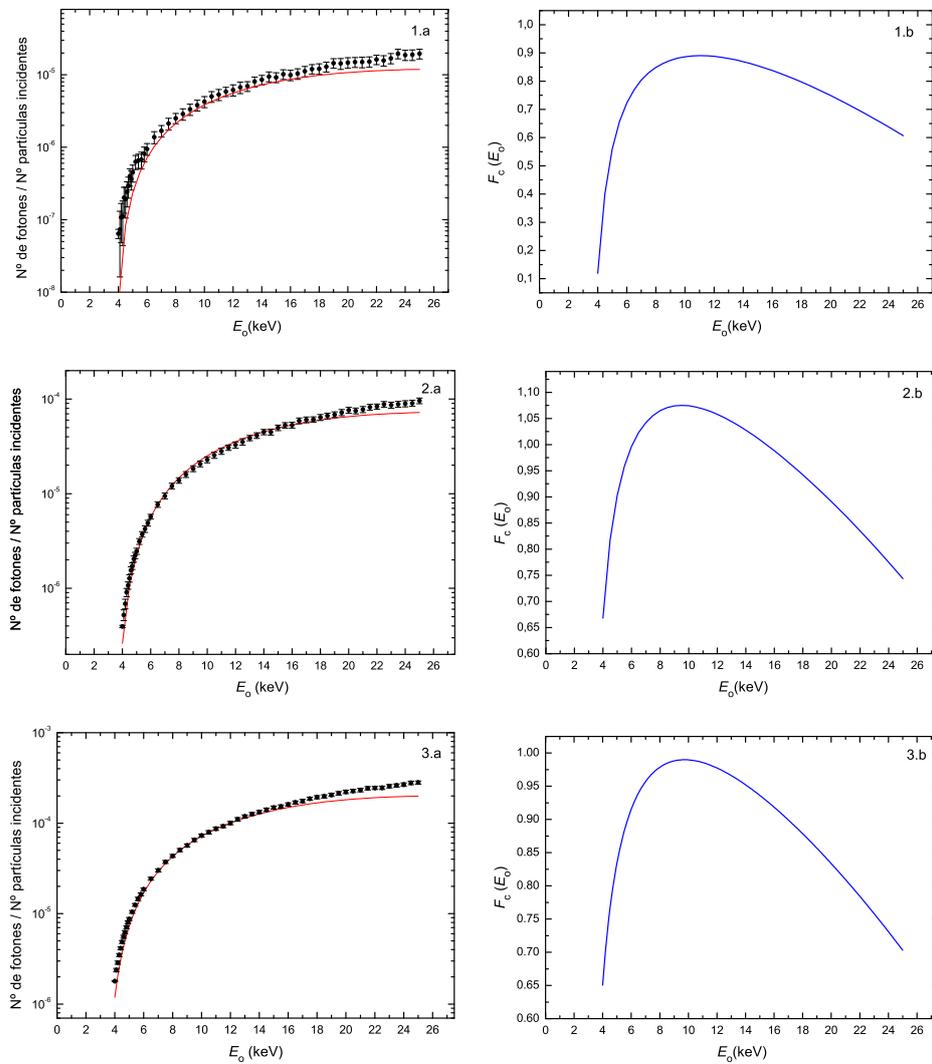


Figura 8.9: Comparación entre la intensidad calculada  $P_{\text{cal}}(E_o)$  y la intensidad simulada  $P_{\text{sim}}(E_o)$ , para las subcapas L<sub>1</sub> (1.a), L<sub>2</sub> (2.a) y L<sub>3</sub> (3.a): — modelo integro-diferencial; ● simulaciones Monte Carlo. Función corrección para el grupo L<sub>1</sub> (1.b), L<sub>2</sub> (2.b) y L<sub>3</sub> (3.b).

Lo primero que se puede apreciar es que efectivamente bajo los 5 keV y sobre los 10 keV las aproximaciones hechas por el método integro-diferencial subestiman las intensidades obtenidas de la simulación, tal como ocurre entre las secciones eficaces estimadas con este método en relación a las predicciones teóricas realizadas con DWBA. La función corrección  $F_c(E_o)$  para el caso del grupo  $L_1$  alcanza valores de casi el 90 % mientras que para los grupos  $L_2$  y  $L_3$  llega hasta el 35 %. Se aplicó  $F_c(E_o)$  a la intensidad  $T(E_o)$  correspondiente y se ajustó la función analítica  $\bar{T}(E_o)$  a la intensidad  $T(E_o)$  corregida. Los nuevos valores de  $T(E_o)$  se grafican con los originales sin corrección y con  $\bar{T}(E_o)$  en la figura 8.10.

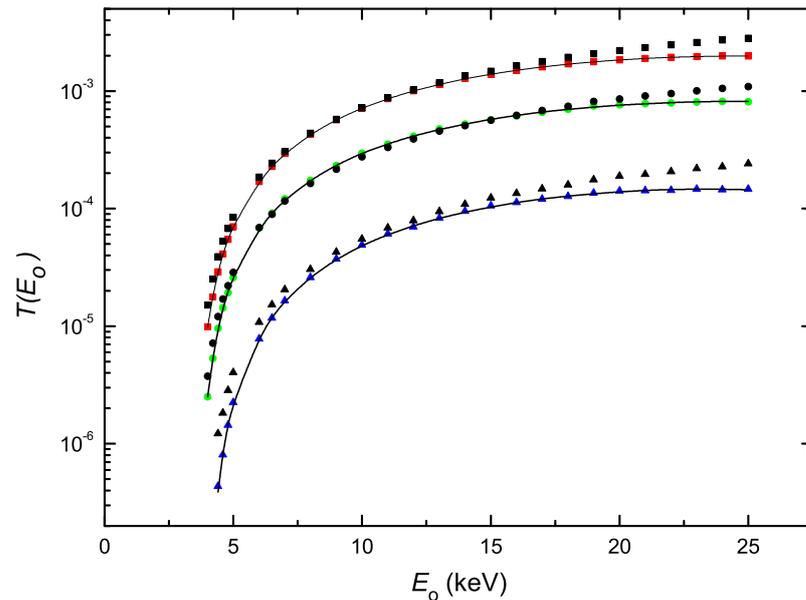


Figura 8.10: Número de fotones totales generados por partícula incidente  $T(E_o)$  para cada subcapa L. Sin corrección: ■ grupo  $L_3$ ; ● grupo  $L_2$ ; ▲ grupo  $L_1$ . Con corrección: ■ grupo  $L_3$ ; ● grupo  $L_2$ ; ▲ grupo  $L_1$ ; — curvas de ajuste.

Con esos valores de  $\bar{T}(E_o)$  se procedió a calcular las nuevas  $\sigma_{XL_i}$  empleando el mismo procedimiento anterior. La figura 8.11 muestra los nuevos valores obtenidos para  $\sigma_{XL_i}$  junto con los resultados calculados sin considerar la corrección. Se destaca el hecho de que la forma funcional presentada por las nuevas  $\sigma_{XL_i}$  guarda mayor relación con las curvas teóricas comparadas, aunque a energías más altas se aprecia una disminución más brusca en los resultados experimentales. Otro punto importante es que los máximos de las  $\sigma_{XL_i}$  experimentales están aproximadamente en  $2,5 U$ , que es donde se espera el mayor valor de las secciones eficaces de producción de rayos x cuando se irradia con electrones. Para  $\sigma_{XL_1}$  existe un mejor acuerdo con las dos curvas teóricas calculadas con el conjunto de datos entregado por Perkins *et al.* En el caso de  $\sigma_{XL_2}$ , existe una mayor proximidad con la combinación del modelo de Bote con los parámetros de Campbell, aunque en términos generales las curvas teóricas sobrestiman las determinaciones experimentales. Este último hecho se vuelve más importante para  $\sigma_{XL_3}$  en donde todas las curvas, salvo la combinación Bote-Campbell, se encuentran fuera del alcance de las barras de error en la mayor parte del rango estudiado.

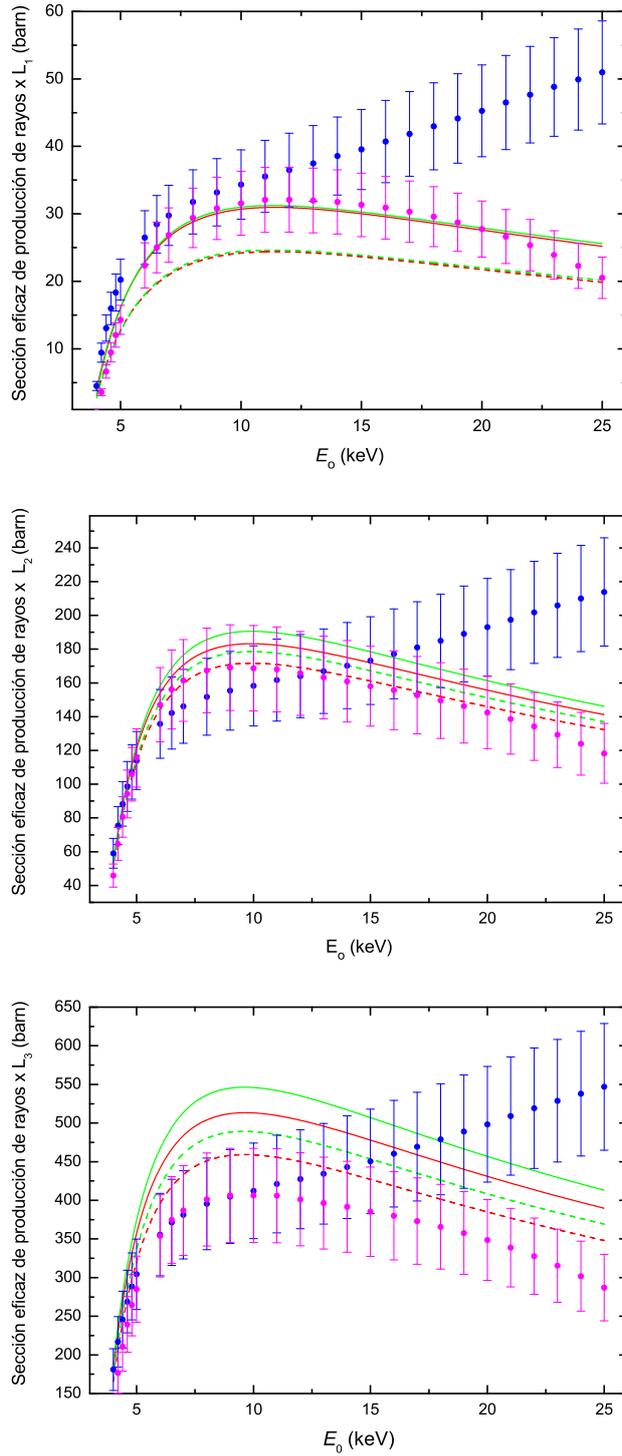


Figura 8.11: Secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L, comparadas con determinaciones teóricas DWBA de Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70] calculadas con dos conjuntos de valores de referencia: ●  $\sigma_{XL_i}$  sin corrección; ●  $\sigma_{XL_i}$  corregida; — Bote con Perkins *et al.*; - - - Bote con Campbell; — Campos con Perkins *et al.*; - - - Campos con Campbell.

Con las nuevas secciones eficaces para cada subcapa L, se calcularon las  $\sigma_{XL}$  cuyos valores se grafican en la figura 8.12 junto con las estimaciones sin corrección, con las secciones eficaces teóricas y con el conjunto de datos experimentales dados por Wu [67].

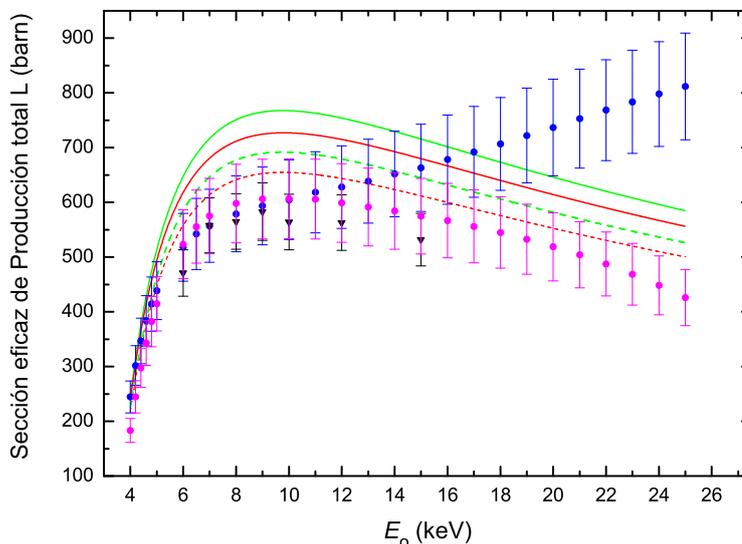


Figura 8.12: Sección eficaz de producción total de rayos x comparada con determinaciones teóricas DWBA de Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70] calculadas con dos conjuntos de valores de referencia: ●  $\sigma_{XL}$  sin corrección; ●  $\sigma_{XL}$  corregida; — Bote con Perkins *et al*; - - - Bote con Campbell; — Campos con Perkins *et al*; - - - Campos con Campbell; ▼ Wu *et al*.

Es claro que la proximidad con las curvas teóricas está regida por los resultados que presenta  $\sigma_{XL_3}$  por ser la más intensa, encontrando nuevamente un mayor acuerdo con la sección eficaz de producción de rayos x total obtenida con el modelo de Bote y los parámetros de Campbell. Se observa que los nuevos datos experimentales son cercanos a los reportados por Wu en todo el rango de energías disponible para la comparación, pese a que estos últimos se encuentran sistemáticamente por debajo de los primeros. Estos dos conjuntos de datos experimentales son siempre sobrestimados por las curvas teóricas, lo que puede guardar directa relación con una imprecisa determinación de los parámetros  $\omega_{L_i}$  y  $f_{ij}$ , que son más determinantes en el escalado de las curvas teóricas que en la forma funcional, la cual mantiene una tendencia similar en todas las  $\sigma_{XL}^{teo}$  y  $\sigma_{XL}$  determinadas en este estudio.

#### 8.4.1. Conclusiones

A partir del método integro-diferencial se obtuvieron las secciones eficaces de producción de rayos x de la capa K del Si, para energías de los electrones incidentes entre 2,2 y 20,0 keV, logrando un excelente acuerdo con datos experimentales publicados por otros autores obtenidos con el método de muestra delgada, sólo observando discrepancias a altas energías. Estas diferencias eran esperadas ya que según [82] el método integro-diferencial tiene validez hasta  $U < 5-6$ .

Los buenos resultados obtenidos para el Si motivaron la determinación de las secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L de Ag, encontrando un rango más acotado

para la aplicación del método, que en este caso estuvo entre 5 y 10 keV ( $1,5 < U < 3$ ). Este rango es determinado a partir de la comparación con datos experimentales obtenidos de la literatura y curvas teóricas basadas en DWBA. Se amplió el rango de validez del método empleando de una función corrección  $F_c(E_o)$  basada en la comparación de la intensidad de fotones detectados obtenida con simulaciones Monte Carlo y la calculada con la ecuación (3.13). La función corrección  $F_c(E_o)$  fue aplicada a la intensidad de fotones detectada experimentalmente y con estos datos corregidos se determinaron nuevas secciones eficaces que también fueron comparadas con curvas teóricas y datos experimentales. Las nuevas  $\sigma_{XL_i}$  y  $\sigma_{XL}$  mostraron una forma funcional más acorde con las curvas teóricas, que sobrestimaban los nuevos datos experimentales en la mayoría de los casos. Los valores de  $\sigma_{XL}$  obtenidos con la corrección, están en acuerdo con las determinaciones experimentales proporcionadas por Wu, en todas las energías disponibles para la comparación.

Las diferencias encontradas con las curvas teóricas pueden ser atribuidas principalmente a los errores existentes en las determinaciones de  $f_{ij}$  y  $\omega_{L_i}$ , cuyos valores son utilizados para el cálculo de las secciones eficaces de producción de rayos x a partir de las secciones eficaces de ionización teóricas. En particular, las  $\omega_{L_i}$  afectan principalmente a la intensidad de las SEP, ya que actúan casi como factores de escala. Esta hipótesis es respaldada por la similitud de la forma funcional que se aprecia entre las curvas teóricas (calculadas como combinación de los modelos teóricos y los conjuntos de parámetros) y los datos experimentales determinados con el modelo integro-diferencial corregido.

En el próximo capítulo se explora una nueva metodología para la determinación experimental de las secciones eficaces de producción de rayos x generada por el impacto de electrones en muestras puras y extensas.

## Capítulo 9

# Determinación de la sección eficaz de producción de rayos x en muestras extensas: Aplicación de la función distribución de ionizaciones $\phi(\rho z)$

**RESUMEN:** En este capítulo se presenta la determinación experimental de las secciones eficaces de producción de rayos x por impacto de electrones en muestras puras y extensas, utilizando como herramienta principal el programa POEMA. Se utilizó la función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$  para la predicción de la intensidad de los fotones emitidos y se realizaron ajustes de espectros de Ag y Sn obtenidos en un amplio rango de energías de incidencia, para determinar factores de corrección de las secciones eficaces incluidas en la base de datos del programa POEMA. Se determinaron las SEP de las subcapas L de cada elemento y se compararon con curvas teóricas basadas en DWBA, obteniendo un acuerdo aceptable. Para el caso de la Ag, los resultados se compararon además con los obtenidos con el método integro-diferencial corregido, encontrando un muy buen acuerdo en todo el intervalo de energías de estudio.

Todas las determinaciones experimentales realizadas en este capítulo son resultados preliminares pero permiten demostrar la plausibilidad de este método para la determinación de secciones eficaces de producción de rayos x en muestras puras y extensas.

### 9.1. Motivación

A lo largo de este trabajo de tesis se han presentado estudios en los que se utilizó el programa POEMA para el ajuste y análisis de espectros de rayos x generados por el impacto de electrones, obteniendo resultados acordes con los disponibles en la literatura en la mayoría de los casos, permitiendo además realizar algunas determinaciones de parámetros atómicos de los cuales no existían datos experimentales. Esto fue posible en los estudios expuestos en los capítulos 5 y 6, mediante la implementación del modelo para las intensidades de las líneas características

presentado en la sección 2.3.2, que utiliza la función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$  para la predicción de dichas intensidades en muestras extensas. Los buenos resultados obtenidos con esta aproximación alientan el uso del programa POEMA para la determinación de secciones eficaces de producción de rayos x en este tipo de muestras.

En el capítulo 7 se utilizó el programa POEMA para la determinación de SEI y SEP de las subcapas L en una muestra delgada de Ag. El método utilizado tiene la ventaja de que no depende del modelo incluido en el programa para las secciones eficaces, ya que la magnitud relevante es el producto de este con el factor de corrección obtenido del proceso de ajuste de los espectros.

En este capítulo se plantea el uso del programa POEMA para la determinación de secciones eficaces de producción en muestras puras y extensas de Ag y Sn, a través de la misma metodología utilizada en el capítulo 7, pero empleando el modelo para las intensidades de las líneas características basado en la función  $\phi(\rho z)$ . Se realizaron comparaciones con otras determinaciones experimentales y curvas teóricas de DWBA, con el objetivo de poner a prueba la plausibilidad de este método.

## 9.2. Configuración experimental

Las mediciones se realizaron en la microsonda JEOL 8230 con la misma configuración experimental utilizada en el capítulo 8 (cristal, contador proporcional, ángulos  $\theta_t$  y  $\alpha$ ). Las mediciones utilizadas para el análisis en Ag son las mismas que las empleadas en dicho capítulo. Para el caso de Sn, las energías, corrientes y tiempos de adquisición son presentados en la tabla 9.1.

$E_o$ (keV)	Corriente (nA)	Tiempo por canal (s)	$E_o$ (keV)	Corriente (nA)	Tiempo por canal (s)
4,7	50,15	40,5	10	10,97	12,0
4,8	24,67	56,7	11	11,06	10,0
4,9	24,39	56,7	12	15,02	6,0
5,0	14,44	89,1	13	15,07	4,0
5,2	11,12	89,1	14	11,10	6,0
5,5	13,05	89,1	16	10,99	5,0
5,7	12,82	89,1	18	10,96	2,0
6,0	12,28	55,0	20	10,99	3,0
6,5	13,23	53,9	22	10,99	3,0
7,0	11,05	53,9	25	10,95	3,0
8,0	11,01	15,0	28	11,02	3,0
9,0	10,88	12,0	30	11,03	3,0

Tabla 9.1: Energía de incidencia, corriente y tiempo total acumulado por canal, para el Sn.

### 9.3. Resultados y discusión

Tal como se realizó en el capítulo 7, los espectros de Ag y Sn fueron ajustados con el programa POEMA modificando los factores  $\alpha_{L_i}$ . Tomando en cuenta la buena resolución que tiene el sistema de adquisición utilizado, se ajustaron además las energías características, PRT y anchos naturales, con el fin de obtener el mejor ajuste posible. Todos los picos observados en los espectros de Ag y Sn fueron ajustados con perfiles Voigt, logrando un muy buen acuerdo entre los espectros experimentales y los predichos en cada una de las energías analizadas, obteniendo un  $\chi^2 < 2$  en todo los casos. En la figura 9.1 se presenta el espectro de Sn generado por electrones de 20 keV, a modo ilustrativo. También se puede apreciar la curva predicha, el residuo y las principales emisiones características incluidas en el proceso de ajuste.

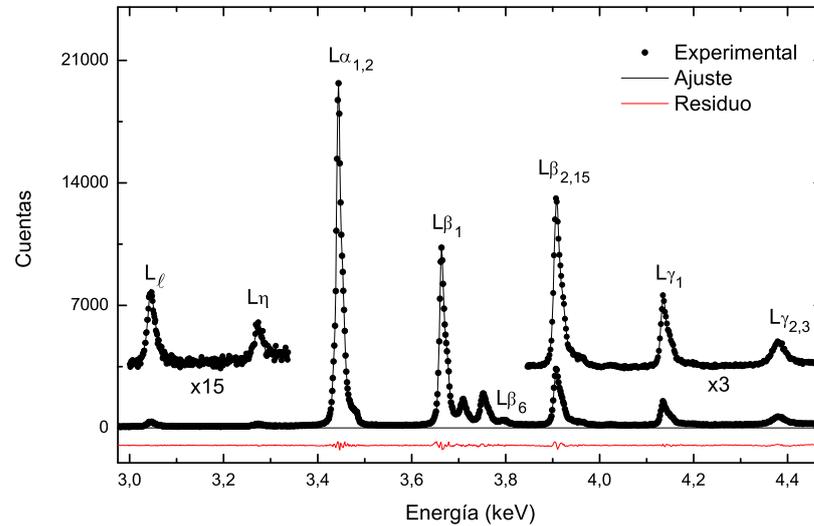


Figura 9.1: Espectro de líneas L de Sn obtenido mediante el impacto de electrones de 20 keV. En las zonas de más baja y alta energía se presentan también magnificaciones de los picos menos intensos, con la escala vertical modificada según se indica.

Con los valores obtenidos para  $\alpha_{L_i}$  se calcularon las secciones eficaces de producción para cada subcapa L de la Ag, a partir de las ecuaciones (2.6) y (2.7), utilizando los valores de  $\sigma_{L_i}^{\text{teo}}$ ,  $f_{ij}$  y  $\omega_{L_i}$  incluidos en el programa. Las incertezas asociadas a las secciones eficaces determinadas en este estudio se determinaron a partir de la propagación de los errores relativos de los coeficientes de atenuación másico (10%) y la eficiencia del detector (4%) incluidos en el programa POEMA para el ajuste de los espectros. Considerando lo anterior se asignó un error de  $\sim 11\%$  para cada subcapa L de la Ag y del Sn. Los errores asociados a la estadística de los espectros no fue considerada en este primer análisis debido a que estos tienen valores menores al 1% en todos los casos.

En la figura 9.2 se presentan los resultados de  $\sigma_{XL_i}$  para la Ag y los primeros resultados obtenidos para el Sn, junto con las curvas teóricas obtenidas de la combinación del modelo de Bote *et al* [70] con los parámetros de Campbell [69].

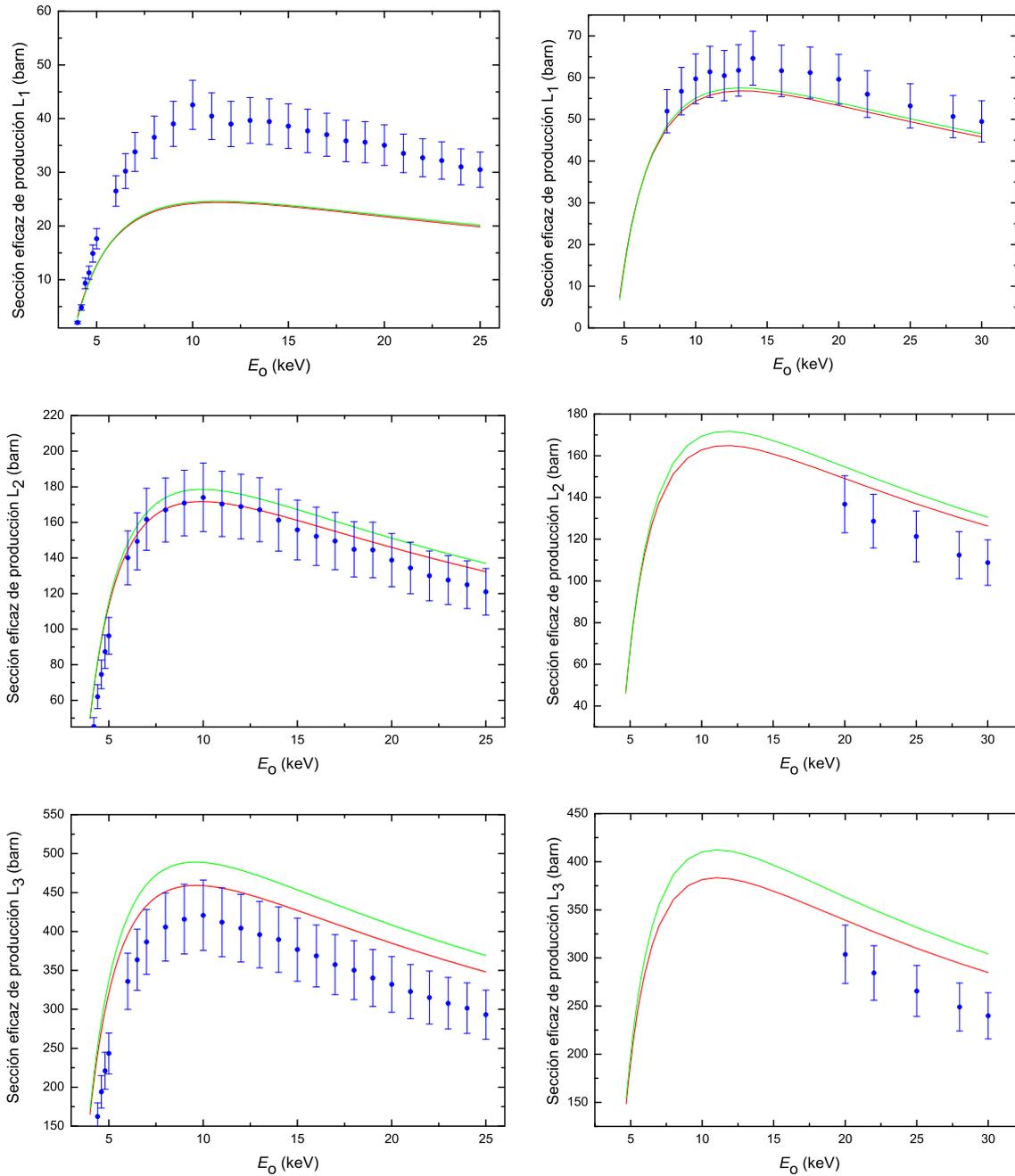


Figura 9.2: Secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L de la Ag (izquierda) y del Sn (derecha), comparadas con determinaciones teóricas DWBA de Campos *et al* [33] y Bote *et al* [70] calculadas con el conjunto de parámetros de Campbell [69]: ● este estudio; — Bote; — Campos.

En la figura 9.2 se puede apreciar, para la sección eficaz de producción de la subcapa L<sub>1</sub>, que las curvas teóricas subestiman los valores determinados en este estudio para ambos elementos, siendo mucho más importantes las diferencias encontradas para la Ag. Por otra parte, en cada gráfico las curvas teóricas presentan en esencia los mismos resultados, por lo que puede inferirse que las aproximaciones utilizadas en los dos modelos son equivalentes en el caso de la subcapa L<sub>1</sub> de ambos elementos.

En relación a la subcapa  $L_2$ , vemos que para la Ag se alcanza un muy buen acuerdo entre las determinaciones experimentales realizadas en este estudio y ambas curvas teóricas, alcanzando una mayor proximidad en la zona cercana al máximo de la sección eficaz. Para el caso del Sn, los valores conseguidos hasta la fecha permiten apreciar diferencias con las curvas teóricas, las que sobrepasan las incertezas asignadas a los valores experimentales, siendo siempre mayores los valores teóricos. Las aproximaciones teóricas incluidas en los modelos para la subcapa  $L_2$  ya no reflejan el mismo comportamiento en ninguno de los elementos estudiados.

Para la subcapa  $L_3$  se observa claramente una sobreestimación de las curvas teóricas en relación a lo determinado en este estudio para la Ag y los valores preliminares del Sn. Las diferencias entre los modelos teóricos son aún más evidentes para esta subcapa y se manifiestan de manera similar en ambos elementos. Puede verse que tanto para la Ag como para el Sn las predicciones de Bote se encuentran más próximas a los valores experimentales.

Con las determinaciones de  $\sigma_{XL_i}$  de cada subcapa se calcularon los valores de  $\sigma_{XL}$  para la Ag y el Sn. En la figura 9.3 se comparan estos resultados con los modelos teóricos  $\sigma_{XL}^{teo}$  obtenidos de la suma de  $\sigma_{XL_i}^{teo}$  de las tres subcapas. También se incluyen las determinaciones experimentales reportadas en [18] para el caso del Sn y las presentadas en [67] para la Ag, además de los resultados obtenidos con el método integro-diferencial corregido para Ag.

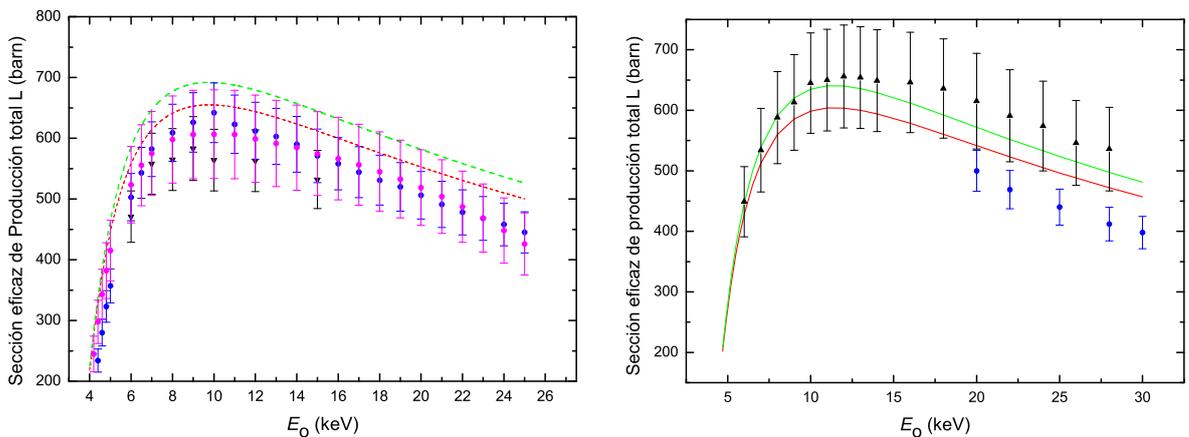


Figura 9.3: Secciones eficaces de producción total de rayos x de la capa L de la Ag (izquierda) y del Sn (derecha): ● Este estudio; — Bote [70] con Campbell [69]; — Campos [33] con Campbell [69]; ▼ Wu *et al* [67]; ● método integro-diferencial corregido; ▲ Zhao *et al* [18].

Lo primero que es importante considerar de la figura 9.3 para el caso de la Ag es el buen acuerdo alcanzado entre las secciones eficaces de producción obtenidas en este capítulo y las determinadas con el método integro-diferencial corregido, el cual aumenta con la energía incidente. Bajo los 6 keV comienzan a manifestarse diferencias que pueden atribuirse a la dificultad que presentan los dos métodos utilizados para considerar de manera absoluta la absorción de los fotones a baja energía. Ambas determinaciones experimentales se encuentran entre los valores reportados en [67] y las curvas teóricas, estando estas últimas por sobre los tres conjuntos de datos experimentales. Como era de esperarse de lo observado para  $\sigma_{XL_3}$ , el modelo de Bote *et al* presenta un mayor acuerdo con las determinaciones realizadas aquí, sin embargo, a medida que

aumenta la energía de incidencia, la curva teórica disminuye de manera más suave que los datos experimentales, generando discrepancias que sobrepasan las incertezas asignadas para estos últimos.

En relación al Sn, en la figura 9.3 puede apreciarse que de manera similar a lo ocurrido para la Ag, los valores preliminares obtenidos en este estudio se encuentran por debajo de las curvas teóricas, siendo la más próxima la obtenida del modelo de Bote *et al* [70]. Por otra parte, las determinaciones experimentales reportadas en [18] presentan un mejor acuerdo con las predicciones teóricas de Campos *et al* [33] y siendo siempre mayores que las de Bote *et al*. Hay que considerar que las determinaciones experimentales presentes en [18], fueron realizadas con el método de muestra delgada y los espectros utilizados para el análisis fueron colectados con un espectrómetro dispersivo en energías, que como ya fue detallado en capítulos anteriores, posee una resolución más pobre que no permite discriminar las diferentes emisiones L de Sn con tanta precisión como en un WDS. Junto a esto, existe una mayor dificultad para determinar la existencia de picos de poca intensidad por la baja relación pico-fondo. Los datos experimentales obtenidos para  $\sigma_{L_x}$  en Sn muestran una forma funcional en concordancia con las curvas teóricas.

## 9.4. Conclusiones

Se implementó con éxito el uso del programa POEMA para la determinación de secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas L en muestras puras y extensas. Se obtuvieron  $\sigma_{XL_i}$  para las subcapas L de la Ag y resultados preliminares para el Sn. A través de la determinación de las  $\sigma_{XL}$  de la Ag fue posible comparar los resultados obtenidos en este estudio con los conseguidos mediante la aplicación del método integro-diferencial corregido. Las secciones eficaces determinadas con ambos métodos son consistentes, mostrando discrepancias hacia la zona de bajas energías, en la cual ambos métodos podrían presentar dificultades en la determinación de  $\sigma_{XL}$ .

Se observó una sobreestimación sistemática de las curvas teóricas para  $\sigma_{XL_2}$  y  $\sigma_{XL_3}$  en la Ag y el Sn, lo que podría evidenciar una incorrecta estimación de algún parámetro experimental o bien, aproximaciones teóricas inadecuadas que signifiquen escalamientos globales de las curvas que representan las  $\sigma_{L_i}$ .

Los resultados presentados en este capítulo corresponden a los primeros avances en la implementación del programa POEMA como herramienta para la determinación de secciones eficaces en muestras extensas a partir de la función  $\phi(\rho z)$ , por lo que es probable que existan factores que no hayan sido considerados en el presente estudio y que serán abordados en el futuro próximo.

## Capítulo 10

# Conclusiones y perspectivas futuras

Se determinaron secciones eficaces de producción de rayos x en una muestra delgada de Ag y en muestras extensas de Si, Ag y Sn, con metodologías que fueron implementadas con éxito durante el trabajo de tesis, obteniendo resultados en acuerdo con modelos teóricos basados en DWBA y otras determinaciones experimentales. Para el caso de la Ag y el Sn fue posible obtener las secciones eficaces de producción de rayos x para las subcapas L de manera separada gracias a la buena resolución con la que cuenta el sistema de detección de rayos x utilizado. El uso del método integro-diferencial corregido y la implementación de la función  $\phi(\rho z)$ , incluida en el programa POEMA, para la determinación de secciones eficaces en la Ag, permitió comparar ambos métodos, obteniendo resultados equivalentes. Considerando lo anterior, y el hecho de que con el programa POEMA puede realizarse la determinación directa de las secciones eficaces a partir del ajuste de los espectros de rayos x, en adelante se seguirán los estudios de secciones eficaces con este programa, tanto en muestras delgadas como extensas.

Por otro lado, fue posible caracterizar de manera adecuada espectros L de Fe, Ni, Ru, Te y Ag, obtenidos por impacto de electrones y colectados con un WDS, donde se determinaron energías características, probabilidades relativas de transición hacia las capas atómicas internas, anchos naturales de línea y de niveles atómicos, además de estructuras satélites y bandas RAE. Muchos de los parámetros atómicos determinados en este trabajo, son los primeros datos experimentales disponibles en la literatura, tales como algunos anchos naturales de subniveles atómicos N y O, probabilidades relativas, y energías e intensidades relativas de las estructuras satélites y bandas RAE.

Se espera continuar el estudio de las secciones eficaces en muestras puras y extensas de Sn, incorporando además mediciones de Cd cuyas líneas características L tienen energías que se encuentran dentro del rango útil del cristal PET-WDS ya caracterizado, con el fin de aportar nuevas determinaciones experimentales de estos dos elementos. Se proyecta además aprovechar la información disponible en los espectros de rayos x de Sn y Cd para realizar un estudio profundo de todos los parámetros atómicos involucrados de manera similar a lo hecho con Fe, Ni, Ru, Te y Ag. También se extenderán los estudios de líneas características a las transiciones M de elementos pesados.

En los espectros medidos a diferentes energías de incidencia, se analizará el cambio en la

intensidad de las líneas satélites y la influencia de estas en las probabilidades relativas de transición de las líneas asociadas a la misma subcapa atómica. Además, se buscarán nuevas estrategias de medición de los espectros de rayos x, que permitan disminuir los tiempos de adquisición, que para energías de incidencia bajas pueden llegar a superar las 30 horas.

# Bibliografía

- [1] T. Rodríguez, A. Sepúlveda, A. Carreras, G. Castellano, y J. Trincavelli. Structure of the Ru, Ag and Te L X-ray emission spectra. *J. Anal. At. Spectrom.*, 31:780–789, 2016.
- [2] A. Sepúlveda, T. Rodríguez, P. D. Pérez, A. P. L. Bertol, A. C. Carreras, J. Trincavelli, M. A. Z. Vasconcellos, R. Hinrichs, y G. Castellano. Structure of the Fe and Ni L x-ray spectra. *J. Anal. At. Spectrom.*, 32:385–392, 2017.
- [3] A. Sepúlveda, A. P. Bertol, M. A. Z. Vasconcellos, J. Trincavelli, R. Hinrichs, y G. Castellano. Silver L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> and L<sub>3</sub> cross-sections for ionization and x-ray production by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 47(21):215006, 2014.
- [4] P. D. Pérez, A. Sepúlveda, G. Castellano, y J. Trincavelli. Experimental determination of multiple ionization cross sections in Si by electron impact. *Phys. Rev. A*, 92:062708, 2015.
- [5] C. Roetti y E. Clementi. Analytical hartree-fock wavefunctions for the neutral atoms from helium to xenon. *The Journal of Chemical Physics*, 60(8):3342–3342, 1974.
- [6] D. S. Sholl y J. Steckel. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. John Wiley and Sons, Inc., 2009.
- [7] S. J. B. Reed. *Electron microprobe analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1997.
- [8] J. Goldstein, D. Newbury, y D. Joy. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Publishers, New York, 3rd edition, 2003.
- [9] E. P. Bertin. *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*. Plenum Press, New York, 2nd edition, 1975.
- [10] M. Kavčič y Matjaž. K $\alpha$  x-ray satellite lines of Si induced in collisions with 1–3 MeV protons. *Phys. Rev. A*, 68:022713, 2003.
- [11] O. Mauron y J.-Cl. Dousse. Double KL ionization in Al, Ca, and Co targets bombarded by low-energy electrons. *Phys. Rev. A*, 66:042713, 2002.
- [12] 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.

- 
- [13] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H.-U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price, y P. Venugopala Rao. X-ray fluorescence yields, Auger, and Coster-Kronig transition probabilities. *Rev. Mod. Phys.*, 44:716–813, 1972.
- [14] D. Bote y F. Salvat. Calculations of inner-shell ionization by electron impact with the distorted-wave and plane-wave Born approximations. *Phys. Rev. A*, 77:042701, 2008.
- [15] C. Merlet, X. Llovet, y F. Salvat. Near-threshold absolute M-shell x-ray production cross sections of Au and Bi by electron impact. *Phys. Rev. A*, 78:022704, 2008.
- [16] Y. Wu, Z. An, Y.M. Duan, M.T. Liu, y J. Wu. K-shell ionization cross sections of Cl and  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$  x-ray production cross sections of Ba by 6-30 keV electron impact. *Nucl. Inst. Meth. B*, 269:117–121, 2011.
- [17] X. Llovet, C. Merlet, y F. Salvat. Measurements of absolute cross sections for K-shell ionization of Fe and Mn by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 35(4):973, 2002.
- [18] J. L. Zhao, Z. An, J. J. Zhu, W. J. Tan, y M. T. Liu. Investigations of L-shell x-ray production cross sections of In and Sn by low-energy electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 49(6):065205, 2016.
- [19] 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.
- [20] F. Salvat, J. M. Fernández-Varea, y J. Sempau. *PENELOPE 2003 - A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport*. Proceedings of the OECD/NEA Data Bank. OECD Publication, Issy-les-Moulineaux, Paris, France, 2003.
- [21] J. H. Tirira Saa y J. A. Riveros. Theoretical assessment of the coefficients  $\phi(0)$  and  $\gamma_0$  of the Gaussian  $\phi(\rho z)$  curves. *X-Ray Spectrom.*, 16:27–32, 1987.
- [22] R. H. Packwood y J. D. Brown. A gaussian expression to describe  $\phi(\rho z)$  curves for quantitative electron probe microanalysis. *X-ray Spectrom.*, 10:138–146, 1981.
- [23] J. H. Tirira Saa, M. A. del Giorgio, y J. A. Riveros. Assessment of the gaussian  $\phi(\rho z)$  curves in quantitative electron probe microanalysis without optimization of the parameters. *X-Ray Spectrom.*, 16:243–248, 1987.
- [24] M. del Giorgio, J. Trincavelli, y J. A. Riveros. Spectral distribution of backscattered electrons: Application to electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrom.*, 19:261–267, 1990.
- [25] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer Series in Optical Sciences, 1998.
- [26] R. Bonetto, G. Castellano, y J. Trincavelli. Optimization of parameters in electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrom.*, 30:313–319, 2001.

- [27] J. Trincavelli y G. Castellano. The prediction of thick target electron bremsstrahlung spectra in the 0.25-50 keV energy range. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 63:1–8, 2008.
- [28] J. A. Nelder y R. Mead. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, 7(4):308–313, 1965.
- [29] G. Castellano, J. Osán, y J. Trincavelli. Analytical model for the bremsstrahlung spectrum in the 0.25-20 keV photon energy range. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 59(3):313–319, 2004.
- [30] 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. *Spectrochim. Acta Part B: At. Spectrosc.*, 63:962–967, 2008.
- [31] R. D. Bonetto, A. C. Carreras, J. Trincavelli, y G. Castellano. L-shell radiative transition rates by selective synchrotron ionization. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 37:1477, 2004.
- [32] M. Mayer. SIMNRA User Guide Technical Report IPP 9/113. *Max Planck Institut für Plasmaphysik, Garching, Germany*, 1997.
- [33] C. S. Campos, M. A. Z. Vasconcellos, J. C. Trincavelli, y S. Segui. Analytical expression for K- and L-shell cross sections of neutral atoms near ionization threshold by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40:3835, 2007.
- [34] 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.
- [35] H. Paul y A. Schinner. Judging the reliability of stopping power tables and programs for protons and alpha particles using statistical methods. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 227(4):461–470, 2005.
- [36] J. Weese. A reliable and fast method for the solution of Fredholm integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization. *Comput. Phys. Commun.*, 69(1):99–111, 1992.
- [37] J. Riveros y G. Castellano. Review of  $\phi(\rho z)$  curves in electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrom.*, 22:3–10, 1993.
- [38] M. Ertugrul. Determination of level widths and fluorescence yields of some atomic sub-shells for Th and U. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17:400–405, 2002.
- [39] S. Fazinić, L. Mandić, M. Kavčič, y I. Božičević. Parametrization of  $K\beta''$  and  $K\beta_{2,5}$  X-ray contributions in  $K\beta$  spectra of 3d transition metal compounds. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26:2467–2476, 2011.
- [40] Y. Cauchois y C. Sénémaud. *Wavelengths of x-ray emission lines and absorption edges*, volume 18 of *International Tables of Selected Constants*. Pergamon Press, Oxford, 1978. <http://www.lcpmr.upmc.fr/>.

- [41] J. A. Bearden. X-ray Wavelengths. *Rev. Mod. Phys.*, 39:78, 1967.
- [42] M. Ohno, P. Putila-Mantyla, y G. Graeffe. L X-ray linewidths of the elements Nb to Sb. II. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 17:1747–1754, 1984.
- [43] L. G. Parratt. The silver L series x-rays spectrum: Line widths, wave-lengths, relative intensities, satellites, and widths of energy levels. *Phys. Rev.*, 54:99, 1938.
- [44] P. Indelicato, S. Boucard, y E. Lindroth. Relativistic and many-body effects in K, L, and M shell ionization energy for elements with  $10 \leq Z \leq 100$  and the determination of the 1s Lamb shift for heavy elements. *Eur.Phys. J. D*, 3:29–41, 1998.
- [45] R. D. Deslattes, E. G. Kessler Jr., P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, y J. Anton. X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. *Rev. Mod. Phys.*, 75:35–99, 2003.
- [46] J. H. Scofield. Hartree-Fock values of L x-ray emission rates. *Phys. Rev. A*, 10:1507, 1974.
- [47] S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. H. Hubbell, J. Rathkopf, y J. H. Scofield. Tables and graphs of atomic subshell and relaxation data derived from the LLNL evaluated atomic data library (EADL),  $Z=1-100$ . *Lawrence Livermore National Laboratory Report*, UCRL-50400 30:1, 1991.
- [48] J. L. Campbell y T. Papp. Widths of the atomic K-N7 levels. *At. Data Nucl. Data Tables*, 77:1–56, 2001.
- [49] J. Trincavelli, S. P. Limandri, A. C. Carreras, y R. D. Bonetto. Experimental method to determine the absolute efficiency curve of a wavelength dispersive spectrometer. *Microsc. Microanal.*, 14:306, 2008.
- [50] 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 1–10, 2008.
- [51] J. H. Scofield. Relativistic hartree-slater values for K and L X-ray emission rates. *At. Data Nucl. Data Tables*, 14:121–137, 1974.
- [52] G. Zschornack. *Handbook of X-Ray Data*. Springer, Berlin, 2007.
- [53] G. Rémond, R. Myklebust, M. Fialin, C. Nockolds, M. Phillips, y C. Roques-Carmes. Decomposition of wavelength dispersive x-ray spectra. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 107:509–529, 2002.
- [54] F. de Groot. Multiplet effects in X-ray spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.*, 249:31–63, 2005.
- [55] J. A. Bearden y A. F. Burr. Reevaluation of X-ray atomic energy levels. *Rev. Mod. Phys.*, 39:125, 1967.
- [56] J. J. Friel y C. E. Lyman. Tutorial review: X-ray mapping in electron-beam instruments. *Microsc. Microanal.*, 12:2–25, 2006.

- [57] R. F. Egerton, H. Qian, y M. Malac. Improving the energy resolution of X-ray and electron energy-loss spectra. *Micron.*, 37:310–315, 2006.
- [58] R. F. Egerton. Electron energy-loss spectroscopy in the TEM. *Rep. Prog. Phys.*, 72:016502, 2009.
- [59] S. P. Limandri, R. D. Bonetto, V. Galván Josa, A. C. Carreras, y J. C. Trincavelli. Standard-less quantification by parameter optimization in electron probe microanalysis. *Spectroch. Acta Part B*, 77:44–51, 2012.
- [60] S. P. Khare, Vandana Saksena, y J. M. Wadehra.  $K$ -shell ionization of atoms by electron and positron impact. *Phys. Rev. A*, 48:1209–1213, 1993.
- [61] P. Rez. Accurate cross sections for microanalysis. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 107:487–495, 2002.
- [62] S. Segui, M. Dingfelder, y F. Salvat. Distorted-wave calculation of cross sections for inner shell ionization by electron and positron impact. *Phys. Rev. A*, 67:062710, 2003.
- [63] J. M. Fernández-Varea, S. Segui, y M. Dingfelder.  $L_{\alpha}$ ,  $L_{\beta}$ , and  $L_{\gamma}$  x-ray production cross sections of Hf, Ta, W, Re, Os, Au, Pb, and Bi by electron impact: Comparison of distorted-wave calculations with experiment. *Phys. Rev. A*, 83:022702, 2011.
- [64] X. Llovet, C.J. Powell, F. Salvat, y A. Jablonski. Cross Sections for Inner-Shell Ionization by Electron Impact. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 43:013102, 2016.
- [65] Y. K. Kim y M. E. Rudd. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Phys. Rev. A*, 50:3954–3967, 1994.
- [66] Y. K. Kim y J. P. Desclaux. Ionization of carbon, nitrogen, and oxygen by electron impact. *Phys. Rev. A*, 66:012708, 2002.
- [67] 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. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 37:4527–4537, 2004.
- [68] 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.
- [69] J. L. Campbell. Fluorescence yields and Coster-Kronig probabilities for the atomic L subshells. *At. Data Nucl. Data Tables*, 85:291–315, 2003.
- [70] 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. *At. Data Nucl. Data Tables*, 95:871–909, 2009.

- 
- [71] D. H. H. Hoffmann, C. Brendel, H. Genz, W. Löw, S. Müller, y A. Richter. Inner-Shell Ionization by Relativistic Electron Impact. *Z. Phys. A*, 293:187–201, 1979.
- [72] H. Genz, C. Brendel, P. Eschwey, U. Kuhn, W. Löw, A. Richter, P. Seserko, y R. Sauerwein. Search for the Density Effect in Inner-Shell Ionization by Ultra Relativistic Electron Impact. *Z. Physik. A*, 305:9–19, 1982.
- [73] S. Reusch, H. Genz, W. Loew, y A. Richter. A Method to Determine L-Subshell Ionization Cross Sections for Medium and Heavy Elements. *Z. Physik. D*, 3:379–389, 1986.
- [74] P. D. Pérez. *Estudio de procesos de ionización múltiple en capas atómicas internas mediante espectroscopía de rayos x*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2016.
- [75] 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, Sep 2010.
- [76] P. D. Pérez, A. C. Carreras, y J. C. Trincavelli. Structure of the sulfur K x-ray emission spectrum: influence of the oxidation state. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 45(2):025004, 2012.
- [77] M. J. Berger, J. S. Coursey, M. A. Zucker, y J. Chang. 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].
- [78] 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].
- [79] *Stopping Powers for Electrons and Positrons*. International Commission on Radiation Units and Measurements. ICRU Report 37, 1984.
- [80] 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. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 24(1):71, 1995.
- [81] 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.
- [82] Z. An, Y. Wu, M.T. Liu, Y.M. Duan, y C.H. Tang. Thick-target method in the measurement of inner-shell ionization cross-sections by low-energy electron impact. *Nucl. Inst. Meth. B*, 246:281–287, 2006.

# Lista de acrónimos

CK.....	Transiciones Coster-Kronig
DWBA.....	<i>Distorted-Wave Born Approximation</i> , Aproximación de Born con ondas planas distorsionadas.
EDS.....	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i> , Espectrómetro dispersivo en energía
EPMA.....	<i>Electron Probe Micro-Analysis</i> , Microanálisis con sonda de electrones
FWHM.....	<i>Full Width at Half Maximum</i> , Ancho a la media altura.
POEMA.....	<i>Parameter Optimization in Electron Microprobe Analysis</i> , Optimización de parámetros en microanálisis con sonda de electrones.
PRT.....	Probabilidad Relativa de Transición
RAE.....	<i>Radiative Auger Emission</i> , Emisión Auger Radiativa
RBS.....	<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> , Espectrometría de retrodispersión de Rutherford.
SDD.....	<i>Silicon Drift Detector</i> .
SEI.....	Sección Eficaz de Ionización
SEP.....	Sección Eficaz de Producción de rayos x
WDS.....	<i>Wavelength Dispersive Spectrometer</i> , Espectrómetro dispersivo en longitud de onda