

---

# Determinación experimental de secciones eficaces de producción de rayos x para las subcapas M del iridio por impacto de electrones

---

Mayco David Décima



Trabajo Especial de Licenciatura en Física  
Director: Dr. Alejo Carreras

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

7 de abril de 2022



Determinación experimental de secciones eficaces de producción de rayos x para las subcapas M del iridio por impacto de electrones por Décima Mayco David y Alejo Carreras se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](#).

*Este trabajo va dedicado a mi familia que me apoyó incondicionalmente de todas las maneras posibles.*

# Agradecimientos

En este breve apartado quiero agradecer profundamente a todas las personas que hicieron y hacen posible que hoy esté presentando mi trabajo especial de la Licenciatura en Física. Gracias a mi director, Dr. Alejo Carreras, por la inmensa ayuda, paciencia y los grandes gestos de compromiso y gentileza durante estos meses; al Dr. Gustavo Castellano y al Dr. Jorge Trincavelli por ser tan buenos docentes e investigadores: gracias por compartir su tiempo, energía y humor. Gracias a los y las docentes que me dio la universidad pública a quienes respeto y admiro por todo lo que me mostraron ser. Gracias a mis compañeros/as que me acompañaron o con quienes compartimos este camino de ser estudiante, que me dieron una mano, ya sea estudiando, compartiendo experiencias o amistades, que sin exagerar, están entre las más hermosas y preciadas que tengo. Gracias mi familia: mi mamá Hilana, mi hermano Nao, mi hermana Lihue, mi hermano Alejo, mi tía Mariel, mi abuela Betty, mis primos Micaela, Tuti, Panchi y a mi papá Sergio. Sin todas estas personas no hubiese sido posible llegar a esta instancia. Gracias a los amigos y amigas que siempre estuvieron para escuchar y compartir. Gracias, también, a la música, por darme tanta felicidad.

Mayco

# Resumen

En este trabajo se determinaron secciones eficaces de producción de rayos x de la capa  $M$  de iridio, por impacto de electrones. Para ello, se bombardeó una muestra gruesa de iridio puro con un haz monoenergético de electrones a distintas energías de incidencia, entre 2 y 28 keV. La descripción de las intensidades de los rayos x primarios emitidos por una muestra extensa se realizó con la función distribución de ionizaciones. Los rayos x provenientes del iridio se detectaron utilizando un espectrómetro dispersivo en energías y los espectros obtenidos se procesaron con un robusto método de optimización de parámetros previamente desarrollado e implementado en el software POEMA. Mediante este procedimiento se obtuvieron catorce funciones analíticas que describen de manera precisa las intensidades de los espectros experimentales para rangos de energía entre 1 keV y la energía de los electrones incidentes. Como resultado del procesamiento de estos espectros, se determinaron valores para las secciones eficaces de producción de rayos x por impacto de electrones de las subcapas  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  entre 2 y 28 keV. Debido a la escasez de datos experimentales en la literatura, se compararon los resultados del presente trabajo con resultados obtenidos por otros autores de manera similar para elementos con un número atómico cercano.

*Palabras claves:* Espectro de rayos x, sección eficaz de producción de rayos x, iridio, procesamiento espectral.

# Abstract

In this work, the x-ray production cross sections of the iridium M shell were studied by electron impact. For this, the bulk sample studied was bombarded with monoenergetic beams of electrons at different energies of incidence, between 2 and 28 keV. The description of the intensities of the primary x-rays emitted from the sample was carried out with the ionization distribution function. Measurements of x-ray emissions from iridium were detected using an energy dispersive spectrometer and the obtained spectra were processed with a robust parameters optimization method previously developed and implemented in POEMA software. Fourteen analytical functions were obtained through this procedure, each of these accurately predict the intensities of experimental spectras for energy ranges between 1 keV and the energy of the incident electrons. As a result of processing these spectra, values for the electron impact x-ray production cross sections of the  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  subshells between 2 and 28 keV could be determined. Due to the scarcity of these measurement in available literature, the results of the present work were compared with results obtained by other authors by means of the same method for elements with a close atomic number.

*Keywords:* x-ray spectrum, x-ray production cross section, iridium, spectral processing .

# Indice general

<b>1. Introducción</b>	<b>7</b>
1.1. Estructura del átomo . . . . .	7
1.2. Interacción de los fotones con la materia . . . . .	8
1.2.1. Atenuación de fotones . . . . .	9
1.3. Interacción de los electrones con la materia . . . . .	9
1.3.1. Interacciones elásticas . . . . .	9
1.3.2. Interacciones inelásticas . . . . .	10
1.4. Emisión de radiación característica y líneas satélites . . . . .	10
1.4.1. Energías características . . . . .	10
1.4.2. Líneas satélites . . . . .	11
1.5. Probabilidad de transición, producción de fluorescencia y sección eficaz de ionización	12
1.5.1. Sección eficaz de ionización . . . . .	12
1.6. Análisis cuantitativo del espectro de rayos x . . . . .	13
1.6.1. Distribución de ionizaciones $\phi(\rho z)$ . . . . .	14
1.7. Sistemas de detección de fotones . . . . .	16
1.7.1. Espectrómetro EDS . . . . .	17
1.7.2. Eficiencia del detector EDS . . . . .	18
1.7.3. Resolución en energías de un espectrómetro EDS . . . . .	19
1.7.4. Picos suma . . . . .	20
1.7.5. Picos de escape . . . . .	21
1.7.6. Pico de fluorescencia del Si . . . . .	21
<b>2. Experimental</b>	<b>22</b>
2.1. Equipo utilizado . . . . .	22
2.2. Mediciones realizadas . . . . .	23
<b>3. Procesamiento espectral</b>	<b>26</b>
3.1. El programa POEMA . . . . .	26
3.1.1. Descripción analítica de espectros . . . . .	26
3.1.2. Optimización de parámetros . . . . .	26
3.1.3. Modelo de radiación de frenado o bremsstrahlung . . . . .	27
3.2. Eficiencia del detector EDS . . . . .	27
3.3. Ángulo sólido del detector . . . . .	28
3.4. Recubrimiento de carbono . . . . .	28
3.5. Límite de Duane-Hunt . . . . .	29

3.6. Energía de los electrones incidentes . . . . .	30
3.7. Asimetría de los picos . . . . .	31
3.8. Estrategia de procesamiento espectral . . . . .	32
<b>4. Resultados y discusión</b>	<b>34</b>
4.1. Espectros analíticos . . . . .	34
4.2. Secciones eficaces de producción de rayos x . . . . .	40
4.3. Incertidumbres en las secciones eficaces de producción de rayos x . . . . .	46
4.4. Comparación con otros datos experimentales . . . . .	48
<b>5. Conclusiones</b>	<b>51</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Estructura del átomo

La materia que compone al universo está formada por átomos. Átomo, del griego, significa indivisible, aunque ya en el siglo XX se demostró que en realidad cada una de estas unidades supuestamente indivisibles estaban formadas, a su vez, por una variedad de partículas. Consideraremos un átomo como una distribución esférica de masa y de carga positiva rodeada por una distribución de carga negativa, y de masa despreciable en comparación al núcleo positivo. El núcleo, para esta descripción, está formado por partículas de carga positiva y otras de carga neutra. Consideraremos ambas con masas similares y, por otro lado, la distribución negativa de carga va a estar formada por electrones. Además los electrones tienen una masa en reposo 1836 veces más pequeña que la masa de las partículas del núcleo. Los átomos, generalmente son neutros y se distingue un elemento químico de otro por el número atómico  $Z$ , que es igual a la cantidad de protones en el núcleo.

La descripción del movimiento de los  $N$  electrones en un átomo con  $Z$  protones viene dada por la solución al problema de muchos cuerpos, donde puede considerarse el movimiento de cada uno de ellos dentro de un campo electrostático generado por el resto de los electrones y el núcleo. De esta manera, el problema se reduce a la solución de la ecuación de Schrödinger de un solo electrón bajo la acción de un potencial efectivo, generado de una forma auto-consistente por la distribución de carga de los demás electrones. Esta idea, formalizada, es conocida como el método de Hartree-Fock.

El movimiento de un electrón en un campo central, sin considerar la corrección relativista, está completamente descrito por la energía del electrón, asociada al número cuántico del momento angular orbital  $l$ , que solo puede tomar valores enteros no negativos, y el número cuántico  $m$  asociado a la proyección del momento angular en una dirección determinada, que puede tomar valores  $-l, -l+1, \dots, l-1, l$ .

Para que el estado del electrón quede completamente caracterizado, además, tiene que tener un valor asociado para el número cuántico  $s$ , que corresponde al *spin*. El spin  $s$  y su proyección  $s_z$  no tienen analogía clásica en el movimiento de un cuerpo. Al considerar la interacción magnética entre el momento angular orbital del electrón y el acoplamiento de los momentos magnéticos conectados con este, el momento angular total puede caracterizarse por un nuevo número cuántico  $j$

$$j = l + s \tag{1.1}$$

con valor absoluto

$$|j| = |l + s| \quad (1.2)$$

Como consecuencia, cada nivel de energía del electrón determinado por los números cuánticos  $n$  y  $l$  debe ser descripto además por otro número que da cuenta del momento angular total del electrón  $j$ . Cada nivel de energía  $nlj$  tiene asociado un estado cuántico  $\langle n, l, j, m_j \rangle$ , el número cuántico  $m_j$  es la proyección del momento angular total en la dirección  $z$ . Para cada nivel de energía del electrón  $nlj$  existen  $(2j + 1)$  subniveles, que se distinguen solo por el valor de la proyección del momento angular total  $m_j$ .

En este trabajo las unidades de energía utilizadas serán multiples de un electrón-volt, que es la energía cinética que adquiere un electrón al ser acelerado en un potencial de un volt,  $1eV = 1,602 \times 10^{-19} J$ . Además, es necesario tener en cuenta que la muestra estudiada es iridio ( $Z=77$ ) cuya estructura electrónica es  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^{14} 5d^7 6s^2$ .

## 1.2. Interacción de los fotones con la materia

Un fotón puede interactuar con electrones, núcleos atómicos, átomos o moléculas. En general, hay cuatro maneras fundamentales en las que el fotón interactúa [1]:

**Dispersión Compton o inelástica:** Se asume que la energía de ligadura  $E_{bind}$  es mucho menor que la energía del fotón incidente. El fotón saliente tiene una energía menor que el fotón incidente y además se eyecta un electrón de tal forma que se conserva el momento y la energía.

**Dispersión Rayleigh o coherente:** Básicamente, el fotón interactuante conserva su energía al final de la interacción pero su momento cambia de dirección debido a la interacción con el conjunto de electrones ligados al átomo. El átomo también permanece en el mismo estado original. Solo se produce cuando se cumple que

$$h\nu \ll E_{bind} \quad (1.3)$$

**Absorción fotoeléctrica:** El fotón es absorbido en alguna capa atómica y un electrón es expulsado de la misma. Una vez producida la vacancia, un electrón de una capa más externa decae para llenar dicha vacancia. Esta transición causa la emisión de un fotón (fluorescencia) o un electrón de una capa más externa (efecto Auger).

**Producción de pares:** el fotón es aniquilado y produce un par electrón-positrón. Esto ocurre en el campo Coulombiano del núcleo o de un electrón atómico. Solo puede producirse si se cumple que

$$h\nu \gg 1,012 MeV = 2m_0c^2 \quad (1.4)$$

Cada una de estas interacciones tiene una sección eficaz asociada  $\sigma_i$  que es proporcional a la probabilidad de que dicho evento ocurra. La sección eficaz, también denominada *sección transversal* (*cross section*, en inglés), tiene unidades de área. Para conocer la sección eficaz total de cada interacción se puede integrar en todas las direcciones la *sección eficaz diferencial*  $d\sigma$ , que es igual al número de fotones dispersados por unidad de tiempo  $dN(\theta, \varphi)$  en un entorno  $d\Omega$  de la dirección  $(\theta, \varphi)$  dividido por el número de fotones incidentes por unidad de área y tiempo  $J_i$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{J_i} \frac{dN(\theta, \varphi)}{d\Omega} \quad (1.5)$$

Integrando la sección eficaz diferencial sobre todo el ángulo sólido

$$\sigma = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (1.6)$$

### 1.2.1. Atenuación de fotones

Un haz de fotones se atenúa cuando los fotones producen efecto fotoeléctrico, pares electrón-positrón, o se dispersan por efecto Rayleigh o Compton. La intensidad  $I(E, x)$  de los fotones que no sufren interacciones al atravesar un material depende de la energía  $E$  de los mismos y de la profundidad de penetración  $x$ , según la siguiente expresión

$$I(E, x) = I_o e^{-N\sigma_{total}(E)x} \quad (1.7)$$

donde  $I_o$  representa la intensidad de los fotones incidentes,  $N$  la densidad de átomos del blanco ( $cm^{-3}$ ) y

$$\sigma_{total} = \sigma_{PE} + \sigma_R + \sigma_{PP} + \sigma_C \quad (1.8)$$

es la sección eficaz total para el fotón de interactuar con un átomo, es decir, la suma de las secciones eficaces correspondientes al efecto fotoeléctrico  $\sigma_{PE}$ , a la dispersión Rayleigh  $\sigma_R$ , a la dispersión Compton  $\sigma_C$  y a la producción de pares  $\sigma_{PP}$ . Se puede definir el *coeficiente de atenuación lineal* con dimensiones ( $cm^{-1}$ ) como

$$\mu_0(E) = N\sigma_{total}(E) \quad (1.9)$$

entonces, la ecuación 1.7 queda escrita como  $I(E, x) = I_o e^{-\mu_0 x}$ . Cuando se especifica la distancia de penetración en un material de densidad  $\rho(\frac{g}{cm^3})$  en términos de la masa atravesada  $\rho x(\frac{g}{cm^2})$ , conviene definir el *coeficiente total de atenuación másico*

$$\mu_0/\rho(cm^2/g), \quad (1.10)$$

Entonces, si se tiene en cuenta la atenuación en el interior de la muestra, la intensidad de fotones se puede expresar como  $I(E, x) = I_o e^{(-\mu_0/\rho)\rho x}$ .

## 1.3. Interacción de los electrones con la materia

Cuando un material es irradiado con electrones, estos pueden sufrir diferentes interacciones conocidas como *scatterings*, en las cuales se transfiere energía a los átomos; estas pueden generar pérdidas graduales en la energía incidente, desviaciones en sus trayectorias con respecto a la inicial e incluso su detención total. Los electrones pueden interactuar con los núcleos atómicos del material, con electrones que rodean al núcleo y pueden producir electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos x característicos que contienen información de la materia. Las distintas interacciones que experimentan se pueden clasificar como elásticas o inelásticas.

### 1.3.1. Interacciones elásticas

**Colisiones elásticas con electrones atómicos:** Solo son probables si la energía del proyectil es menor que la menor energía de excitación de los electrones atómicos. La probabilidad de que estos eventos ocurran depende del número atómico  $Z$  y de la energía incidente  $E$  de los electrones. Esta interacción es relevante cuando la energía de los electrones incidentes es menor a 100 eV aproximadamente.

**Colisiones elásticas con núcleos:** El proyectil se refleja sin irradiar ni excitar el núcleo. Solo pierde la energía necesaria para la conservación del momento del sistema. Si las partículas incidentes son electrones, este tipo de colisión es muy probable y el proyectil prácticamente no pierde energía, por la relación de masas entre el electrón y el núcleo, por lo cual no produce excitaciones en el núcleo ni radiación. La deflexión más probable es entre los  $2^\circ$  y  $5^\circ$ , aunque puede llegar a tener una deflexión de  $180^\circ$  (a estos electrones se les llama *retrodispersados*).

### 1.3.2. Interacciones inelásticas

La partícula incidente cede energía al electrón atómico produciendo su excitación o su ionización. Además, sufre una pequeña deflexión que en general es de alrededor de  $0,1^\circ$  o menos. Este es el mecanismo predominante de pérdida de energía. Además cuando el electrón pasa cerca del núcleo se deflexa y a veces pierde energía emitiendo un fotón (bremsstrahlung) y raramente excitando nucleones.

## 1.4. Emisión de radiación característica y líneas satélites

Si la energía del electrón incidente es mayor que la energía de ligadura de la capa atómica donde se encuentra un electrón con el que va a interactuar inelásticamente, puede eyectarlo generando una vacancia en dicha capa. Ahora, el átomo con el que interactuó se encuentra en un estado excitado con un tiempo de vida media  $\tau$  relacionado con la incerteza en la energía de la capa atómica en la que se generó la vacancia  $\Gamma_{A_i} \approx \frac{\hbar}{\tau}$  derivada del principio de incerteza de Heisenberg. A esta incerteza en la energía se le llama *ancho natural*.

Cuando se llena la vacancia migrando hacia una capa más externa, la energía excedente puede dar lugar a la emisión de un fotón (fluorescencia) o un electrón (efecto Auger). En la figura 1.1 se muestran dichos procesos esquemáticamente. Para el caso del decaimiento del electrón acompañado por la emisión de un fotón (figura a)), se dice de este que es característico ya que la energía del fotón depende del elemento y de los niveles involucrados. Para el caso de las emisiones Auger (figura b)), un electrón de una capa externa  $B_l$  llena la vacancia de la capa interna  $A_i$  y otro electrón de una capa más externa es eyectado con una energía cinética igual al sobrante. Otro evento posible es cuando se produce una transición Coster-Kronig (CK), en la cual, la vacancia se transfiere a otra subcapa dentro de la misma capa atómica (figura c)), es decir de la subcapa  $A_i$  a la  $A_j$ .

### 1.4.1. Energías características

Cuando se produce un decaimiento de una subcapa externa  $B_j$  hasta otra subcapa interna  $A_i$ , es decir, un electrón en la subcapa  $B_j$  pasa a ocupar la vacancia generada en una subcapa  $A_i$  (sea cual sea el proceso de ionización) se puede emitir un fotón característico con una energía definida por la diferencia de energía entre  $A_i$  y  $B_j$ . De esta forma la energía del fotón es

$$E_{\text{fotón}} = E_{A_i} - E_{B_j} \quad (1.11)$$

y el ancho natural  $\Gamma$  que representa la incerteza energética de la transición radiativa queda determinado por la suma de los anchos naturales de las subcapas,  $\Gamma_{A_i}$  y  $\Gamma_{B_j}$ .

Usualmente en espectroscopía de rayos x, los niveles de energía determinados por los números cuánticos  $n\bar{l}j$  ( $1s_{1/2}$ ,  $2s_{1/2}$ ,  $2p_{1/2}$ ,  $2p_{3/2}$ ,  $3s_{1/2}$ , etc.) se identifican con la notación de Barkla ( $K$ ,

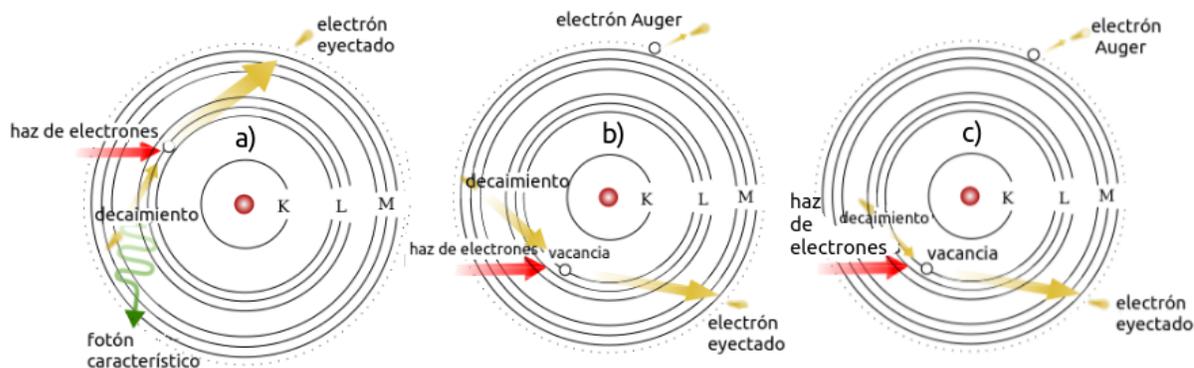


Figura 1.1: a)Fluorescencia de rayos x. b)Emisión de un electrón Auger. c)Emisión de un electrón Auger junto con una transición dentro de la misma capa atómica (Coster-Kronig)

$L_1$ ,  $L_2$ , etc.). Los fotones o líneas características de diagrama se agrupan de acuerdo con la capa o subcapa hacia la que decae el electrón. Estas transiciones radiativas se designan típicamente con dos notaciones. 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 desdoblamiento existentes en algunas transiciones, por ejemplo  $M\alpha_1$  indica que es la transición más intensa entre las transiciones que decaen a la capa  $M$  y el subíndice 1, que no tiene ningún desdoblamiento. 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, por ejemplo  $M_5N_7$ .

En un espectro de rayos x característicos existen distintas emisiones que tienen su origen en el decaimiento de un electrón de una capa superior a la ionizada. Las líneas características, también conocidas como líneas de diagrama, se rigen por las reglas de selección dipolar. 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  $\Delta m = 0, \pm 1$ . En la figura 1.2 se muestra un diagrama con algunas líneas características de las capas  $K$  y  $L$  que obedecen las reglas de selección dipolar, a la derecha del diagrama se muestran los números cuánticos de cada nivel de energía.

### 1.4.2. Líneas satélites

En algunos espectros de rayos x inducidos por el impacto de electrones, es posible observar estructuras que no corresponden a líneas de diagrama. Estas estructuras se conocen como líneas satélites y tienen orígenes diversos como decaimientos provenientes de orbitales moleculares, transiciones prohibidas por las reglas de selección dipolar, ionizaciones múltiples, etc. Estas transiciones son en general poco probables en comparación con las líneas de diagrama, representando menos del 10% de su intensidad en la mayoría de los casos, por lo que para estudiarse en profundidad es necesario contar con muy buena estadística en los espectros.

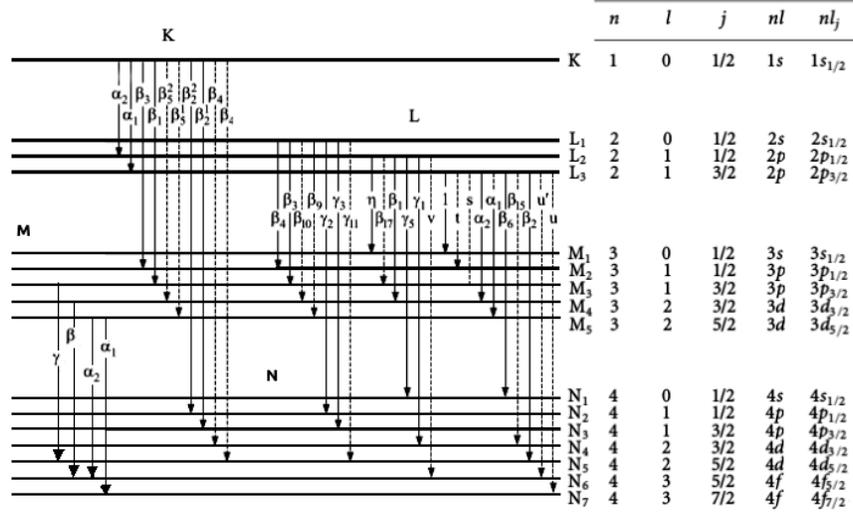


Figura 1.2: Esquema de las principales líneas características  $K$  y  $L$ , que obedecen las reglas de selección dipolar.

## 1.5. Probabilidad de transición, producción de fluorescencia y sección eficaz de ionización

Si se produce una vacancia en una subcapa  $A_i$  del átomo blanco, existe una probabilidad de transición absoluta  $P_{A_i B_j}$  de que esta vacancia se llene por el decaimiento de un electrón de una capa atómica específica  $B_j$ . La probabilidad relativa de transición (PRT) desde una subcapa  $B_j$  a una subcapa  $A_i$  es 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  $A_i$ . Se denotará la PRT de la línea  $k$  de un elemento como  $p_k$ .

Por otra parte, como ya se mencionó anteriormente, el llenado de la vacancia en la subcapa  $A_i$  puede estar acompañado por la emisión de un fotón, por lo cual es útil definir la producción de fluorescencia  $\omega_{A_i}$  como el cociente entre el número de fotones característicos producidos por decaimientos al nivel  $A_i$  y la cantidad de vacancias primarias que se generaron en ese nivel, independientemente de la subcapa de la cual provenga el electrón. Para el caso de las transiciones Coster-Kronig, la probabilidad de transición (en la misma capa, desde  $A_i$  a otra subcapa  $A_j$ ) se denota como  $f_{ij}$  y no depende de la partícula que generó la vacancia.

### 1.5.1. 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 funciones 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:

$$\sigma = \frac{n}{n_0 n_c / A} \quad (1.12)$$

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 ( $1\text{barn} = 10^{-24}\text{cm}^2$ ). Esta unidad es adecuada para describir la cantidad de interacciones a estas escalas.

Si estas ionizaciones se producen en alguna capa múltiple ( $L, M, N$ , etc), las vacancias primarias pueden reordenarse mediante transiciones Coster-Kronig. Debido a estas transiciones las secciones eficaces de ionización deben corregirse teniendo en cuenta estos procesos. Se define las secciones eficaces de producción de vacancia final como  $\tilde{\sigma}_{A_i}$  a partir de las secciones eficaces de ionización  $\sigma_{A_i}$  asociadas a las subcapas  $A_i$ . Para el caso de las subcapas  $M$ , por ejemplo, se tiene:

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}_{M_1} &= \sigma_{M_1} \\ \tilde{\sigma}_{M_2} &= \sigma_{M_2} + f_{12}\tilde{\sigma}_{M_1} \\ \tilde{\sigma}_{M_3} &= \sigma_{M_3} + f_{13}\tilde{\sigma}_{M_1} + f_{23}\tilde{\sigma}_{M_2} \\ \tilde{\sigma}_{M_4} &= \sigma_{M_4} + f_{14}\tilde{\sigma}_{M_1} + f_{24}\tilde{\sigma}_{M_2} + f_{34}\tilde{\sigma}_{M_3} \\ \tilde{\sigma}_{M_5} &= \sigma_{M_5} + f_{15}\tilde{\sigma}_{M_1} + f_{25}\tilde{\sigma}_{M_2} + f_{35}\tilde{\sigma}_{M_3} + f_{45}\tilde{\sigma}_{M_4} \end{aligned} \quad (1.13)$$

donde  $\sigma_{M_i}$  son las secciones eficaces de ionización primaria por impacto de electrones para cada subcapa  $M_i$  y  $f_{ij}$ , con  $i \neq j = 1, 2, \dots, 5$  son las probabilidades de transiciones Coster-Kronig correspondientes. Con estas definiciones, la SEP para cada subcapa  $M_i$  y la total para la capa  $M$  quedan determinadas como:

$$\begin{aligned} \sigma_{M_i}^X &= \tilde{\sigma}_{M_i} \omega_{M_i} \\ \sigma_M^X &= \sum_{i=1}^5 \sigma_{M_i}^X \end{aligned} \quad (1.14)$$

donde  $\omega_{M_i}$  es la producción de fluorescencia para la subcapa  $M_i$ . La SEP es proporcional a la probabilidad de emisión de un fotón característico  $M$ , independientemente de qué otras capas estén implicadas en el decaimiento. Si los electrones incidentes tienen una energía que está por encima de los bordes de absorción  $L_i$ , pueden producir vacancias en estos niveles, que pueden llenarse mediante decaimientos desde las subcapas  $M_l$ . En estos casos, las expresiones 1.13 deben incluir términos que contemplen estos decaimientos, y que pueden escribirse como

$$\sigma_{L_1} \eta_{L_1 M_l} + \sigma_{L_2} \eta_{L_2 M_l} + \sigma_{L_3} \eta_{L_3 M_l}$$

donde  $\eta_{L_i M_l}$  es la probabilidad de transición desde la subcapa  $M_l$  hacia la  $L_i$ . Para las energías involucradas en el presente trabajo, no se producen vacancias en la capa  $K$ .

## 1.6. Análisis cuantitativo del espectro de rayos x

El análisis cuantitativo de las intensidades de las líneas características de una muestra gruesa representa un gran desafío, ya que requiere de un conocimiento preciso de todos los procesos involucrados en la producción y la detección de los rayos x. Generalmente se puede hacer a través

de modelos semiempíricos que se orientan 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 las intensidades correspondientes de un patrón de composición conocida (medidas en las mismas condiciones). El uso de este cociente tiene la ventaja de que algunos parámetros atómicos como las PRT, SEI y producciones de fluorescencia y algunos factores instrumentales como el ángulo sólido subtendido por el detector y la eficiencia intrínseca del mismo, se cancelan. En primera aproximación, la razón de las intensidades es proporcional al cociente de las concentraciones de 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 producida en el interior de las muestras analizadas, que hacen que la razón de intensidades difiera del cociente de las concentraciones. En el enfoque del presente trabajo, en cambio, se abordó el análisis de los espectros de rayos x emitidos por una muestra de iridio utilizando la función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$  que predice el número de fotones primarios generados por electrón, en una muestra extensa o gruesa a una dada profundidad másica ( $\rho z$ ). Dicha función está normalizada con respecto al número de fotones del mismo tipo originados en una capa aislada de la misma composición y espesor  $\Delta z$  muy chico [2]. En la figura 1.3 se muestra la forma funcional de una función de distribución de ionizaciones típica.

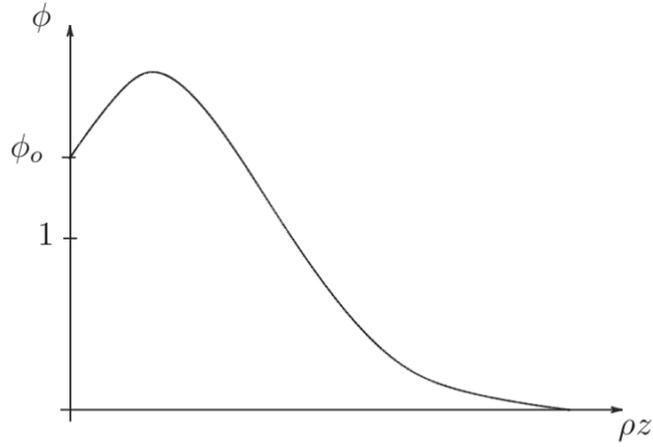


Figura 1.3: Función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$  típica.

### 1.6.1. Distribución de ionizaciones $\phi(\rho z)$

La primera característica de  $\phi(\rho z)$  es que  $\phi_0 > 1$ . Esto se debe a que en la capa superficial el número de ionizaciones producidas por los electrones es igual a la de una capa aislada pero reforzada por los electrones retrodispersados, que viajan hacia fuera de la muestra con energía suficiente para producir ionizaciones. El crecimiento inicial de la curva se debe 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 de espesor  $d(\rho z)$  y esto se traduce en un aumento en

la probabilidad de ionizar los átomos que se encuentran más alejados de la superficie. Finalmente, conforme los electrones se van absorbiendo en la muestra, el número de ionizaciones disminuye. Si la energía  $E_0$  con la que se irradia la muestra aumenta, el comportamiento de la función  $\phi(\rho z)$  es esencialmente el mismo, alargándose en el eje  $\rho z$  debido al aumento en la profundidad media que pueden alcanzar los electrones.

En este trabajo se utilizó un modelo de gaussiana modificada propuesto por Packwood y Brown [3] basado en la hipótesis de que los electrones realizan una caminata aleatoria dentro del material irradiado. Para tener en cuenta los efectos de borde en la superficie, ya que las trayectorias no están isotropizadas en el borde, se corrige la gaussiana centrada en el origen (la superficie de la muestra) con una función exponencial de la siguiente manera

$$\phi(\rho z) = \gamma e^{-\alpha^2(\rho z)^2} \left[ 1 - \frac{\gamma - \phi_0}{\gamma} e^{-\beta \rho z} \right] \quad (1.15)$$

donde  $\alpha, \beta, \gamma$  y  $\phi_0$  son parámetros determinados a partir de modelos empíricos o semiempíricos. A partir de la distribución de ionizaciones es posible obtener la intensidad de rayos x primarios generados,  $Z_k$ , en una muestra extensa como la suma de las contribuciones correspondientes a las distintas capas en las que se divide la muestra

$$Z_k = n_g \int_0^\infty \phi(\rho z) d(\rho z) \quad (1.16)$$

En la ecuación anterior  $n_g$  es el número de ionizaciones generadas en una capa aislada de espesor másico unitario y está dado por

$$n_g = N_e \frac{N_A}{A} p_k \omega_{A_i} \tilde{\sigma}_{A_i}(E_0), \quad (1.17)$$

en esta ecuación  $N_e$  es el número de electrones incidentes,  $A$  es el número másico de la muestra y  $E_0$  es la energía de los electrones incidentes.

Teniendo en cuenta las contribuciones de cada capa ubicada a una profundidad  $z$ , atenuadas de manera adecuada, se puede determinar la intensidad de los fotones detectados por un espectrómetro con eficiencia absoluta  $\epsilon_{abs}$ . Si se suma las contribuciones a la intensidad de rayos x primarios de todas las capas de espesor  $\Delta z$  de una muestra semi-infinita, la intensidad total  $P_k$  queda

$$P_k = n_g \epsilon_{abs} \int_0^\infty \phi(\rho z) e^{-\mu(E_k) \rho z \csc(\psi)} d(\rho z) \quad (1.18)$$

donde  $\psi$  es el ángulo formado entre la superficie de la muestra y la dirección del detector (también se le suele llamar *take-off*),  $E_k$  es la energía de la línea característica estudiada y  $\mu(E_k)$  es el coeficiente de atenuación másico de la muestra a dicha energía.

La intensidad de rayos x característicos detectada puede escribirse en función de varios parámetros. Teniendo en cuenta que la integral de la ecuación 1.18 involucra la generación de rayos x y su atenuación en su camino hacia la superficie de la muestra se puede definir un parámetro  $(ZA)_k$ , que tiene en cuenta las correcciones a la intensidad por número másico y absorción en la muestra, como

$$(ZA)_k = \frac{N_A}{A} \int_0^\infty \phi(\rho z) e^{-\mu(E_k) \rho z \csc(\psi)} d(\rho z) \quad (1.19)$$

Para evaluar esta expresión se utiliza el modelo para  $\phi(\rho z)$  de Packwood y Brown citado anteriormente [3], donde los parámetros  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  se evalúan de acuerdo a los modelos propuestos por

Riveros y Castellano [4]. El parámetro  $\alpha$  deriva de la hipótesis de que los electrones realizan una caminata aleatoria en la muestra y se evalúa según la siguiente expresión

$$\alpha = 2,14 \times 10^5 \frac{Z^{1,16}}{AE_0^{1,25}} \left[ \frac{\ln(1,116E_0/J)}{E_0 - E_c} \right]^{0,5} \quad (1.20)$$

donde  $Z$  es el número atómico,  $J$  es la energía de excitación media y  $E_c$  es la energía de excitación crítica (energía de ligadura de la subcapa  $E_{nl}$ ). Por otro lado  $\beta$  se evalúa relacionando la profundidad media de difusión al valor para el cual  $\gamma - (\gamma - \phi_0)e^{-\beta\rho z}$  se acerca a la unidad

$$\beta = \frac{1,1 \times 10^5 Z^{1,5}}{(E_0 - E_c)A}, \quad (1.21)$$

el parámetro  $\gamma$  está relacionado con la contribución de los electrones retrodispersados a las ionizaciones superficiales de la muestra. Considerando la distribución de energía espectral  $d\eta/dU$  proporcional a la fracción de electrones retrodispersados  $\eta$  y utilizando la sección eficaz de ionización de Bethe se puede escribir este parámetro como

$$\gamma = (1 + \eta) \frac{U_0 \ln(U_0)}{U_0 - 1} \quad (1.22)$$

donde  $U_0$  es el sobrevoltaje. Bajo las mismas condiciones el parámetro  $\phi_0$  queda reducido a la siguiente expresión.

$$\phi_0 = 1 + \frac{\eta U_0 \ln(U_0)}{U_0 - 1} \quad (1.23)$$

Si se define  $\xi = \mu(E_k) \csc(\psi)$ , el factor de la ecuación 1.19 es

$$(ZA)_k = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \left[ \gamma R\left(\frac{\xi}{2\alpha}\right) + (\gamma - \phi_0) R\left(\frac{\beta + \xi}{2\alpha}\right) \right] \quad (1.24)$$

En la expresión anterior  $R$  es un polinomio de orden cinco que permite dar una buena estimación para la función error complementaria  $\text{erfc}(x)$  que emerge de la integral de la ecuación 1.19. Con estas consideraciones, y teniendo en cuenta que los fotones emitidos dentro de la muestra con energías mayores a  $E_k$  pueden contribuir a la emisión de fotones con dicha energía, se puede escribir la intensidad  $P_k$ , multiplicando por un factor que corrige la intensidad por fluorescencia  $F_k$  según Reed [5], como

$$P_k = N_e \sigma_l^X p_k (ZAF)_k \epsilon(E_k) \quad (1.25)$$

En la ecuación 1.25  $\sigma_l^X$  es la sección eficaz de producción de rayos x de la subcapa  $l$  evaluada en la energía de los electrones incidentes  $E_0$ ,  $p_k$  y  $E_k$  son la probabilidad relativa de transición y la energía característica de la línea de diagrama  $k$  respectivamente; los factores  $Z$ ,  $A$  y  $F$  son los factores de corrección por número atómico, absorción y fluorescencia de la línea característica  $k$  respectivamente [6] y  $\epsilon(E_k)$  es la eficiencia del detector evaluada en la energía de la línea  $k$ .

## 1.7. Sistemas de detección de fotones

Para los rayos x generados ya sea en un microscopio electrónico de barrido o en una sonda de electrones, existen dos sistemas de detección que pueden utilizarse: los sistemas dispersivos en energías (EDS) y los sistemas dispersivos en longitudes de onda (WDS). A continuación se describe el funcionamiento y los componentes básicos de un espectrómetro EDS, que fue el utilizado en el presente trabajo.

### 1.7.1. Espectrómetro EDS

Es un sistema que detecta fotones, determina su energía y los clasifica en intervalos energéticos. Existen muchos tipos de detectores que funcionan bajo esta premisa, entre ellos los detectores de centelleo que usan materiales que emiten fotones cuando incide sobre ellos otro fotón y luego, mediante un tubo fotomultiplicador, transforman esta señal en un pulso de voltaje. Este tipo de detectores se suele usar para detectar rayos  $\gamma$ . Por otro lado existen detectores semiconductores generalmente fabricados con Ge o Si que poseen una mejor resolución en energías que los detectores de centelleo. Particularmente los detectores de Si presentan la ventaja de tener mayores secciones eficaces de efecto fotoeléctrico en el rango de las energías de rayos x característicos. 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 llevarse fácilmente desde la primera hasta la segunda, pudiendo conducirse 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 crearse 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, se debe contaminar 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 difunda en el cristal aplicando campos eléctricos, quedando en el extremo original una región n. Las impurezas donadoras más útiles para este propósito son los metales alcalinos, como por ejemplo 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  $E_m$  conocida como energía de ionización promedio, que en el Si tiene un valor de 3,76 eV. La cantidad de pares electrón-hueco generados está relacionada 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 viajan a sus correspondientes electrodos generando una señal cuya magnitud es directamente proporcional a la energía del fotón incidente. Esta señal se transforma en un pulso de corriente y luego en un pulso de voltaje, el cual posteriormente se amplifica y clasifica 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 ( $\approx 77$  K) para disminuir el ruido causado por agitaciones térmicas.

Estos detectores basados en un cristal de Si(Li) están formados 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 como se muestra en la figura 1.4. El colimador filtra los rayos x detectados de manera que sólo llegan a la superficie del cristal los que se generan en el área de interés de la muestra, mientras que la trampa de electrones es un imán que impide que los electrones lleguen al cristal de Si(Li). Luego del colimador se halla una ventana que mantiene el vacío dentro del detector, normalmente se suele usar berilio ya que tiene la ventaja de ser resistente a cambios bruscos de presión, sin embargo, debido al espesor en el que pueden fabricarse, generan una importante absorción de fotones característicos de elementos livianos ( $Z < 12$ ). Otras ventanas, como la del detector utilizado en el presente trabajo, son en base a polímeros lo que permite producirlas ultradelgadas de manera que se puedan detectar fotones de menor energía (óptima para elementos livianos). Como dicha ventana es ultradelgada, es más frágil, por lo que se la suele montar en una rejilla para darle rigidez y una mayor resistencia a los cambios de presión a los que se somete.

El cristal de Si(Li) se fabrica de forma tal que la capa superficial queda sin aportes de la difusión de litio, y se conoce como *capa muerta*. Si un fotón interactúa en la capa muerta se absorbe

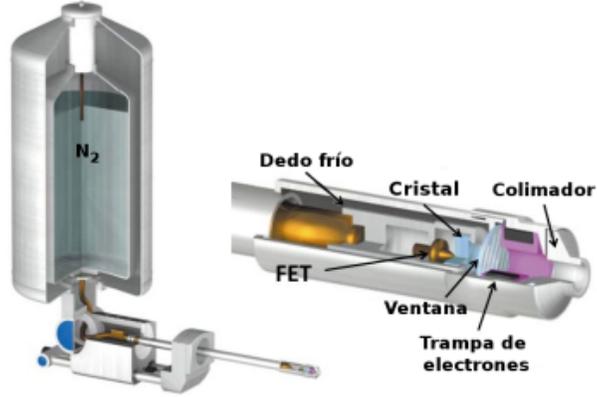


Figura 1.4: Esquema de un detector EDS

rápidamente y no genera pares electrón-hueco por lo cual no se detecta. A energías altas, la eficiencia en la detección disminuye porque muchos fotones atraviesan el cristal de silicio sin interactuar.

Detrás del cristal se encuentra el transistor FET que mide la carga de los pares electrón-hueco y la traduce en un pulso de voltaje. El dedo frío está en equilibrio térmico con el transistor y con el cristal a una temperatura aproximada de 77 K cuando se utiliza nitrógeno líquido como refrigerante. El amplificador es de tipo lineal, da forma y amplifica el pulso de voltaje medido por el FET. La señal que sale del amplificador se envía luego a un conversor analógico-digital que la transforma en un número proporcional a la energía del fotón incidente.

### 1.7.2. Eficiencia del detector EDS

Por algunos de los motivos descriptos anteriormente no todos los fotones que llegan al detector son detectados. Por esto, se define la eficiencia intrínseca  $\epsilon_{intr}$  del detector como el cociente entre la cantidad de fotones detectados  $n_d$  y la cantidad de fotones que llegan al detector  $n_{total}$

$$\epsilon_{intr} = \frac{n_d}{n_{total}}, \quad (1.26)$$

Si la generación de fotones fuera isotrópica en relación a un punto central,  $\frac{\Delta\Omega}{4\pi}$  representaría la fracción de fotones emitidos que llegan hasta el detector, sin tener en cuenta la atenuación. Si multiplicamos  $\epsilon_{intr}$  por el ángulo sólido subtendido por el detector  $\Delta\Omega$  y lo dividimos por  $4\pi$  tenemos la eficiencia absoluta  $\epsilon_{abs}$  del detector

$$\epsilon_{abs} = \epsilon_{intr} \frac{\Delta\Omega}{4\pi} \quad (1.27)$$

Es importante tener en cuenta que  $\epsilon_{intr} \leq 1$ . Esta eficiencia intrínseca da cuenta de los fotones que efectivamente llegan a la superficie del detector, algunos de los cuales pueden ser absorbidos en las distintas capas que hay antes de la zona activa del cristal. Teniendo en cuenta que cada capa  $i$  en el detector está formada por un material con coeficiente de absorción másico  $\mu_i$ , densidad  $\rho_i$

y espesor  $\Delta x_i$  se puede escribir la eficiencia intrínseca del detector como la probabilidad de que el fotón atravesase todas las capas hasta llegar a la capa activa de Si(Li) y luego sea absorbido allí. En este sentido hay que tener en cuenta la atenuación de fotones en la rejilla de soporte, la ventana, el contacto óhmico y la capa muerta, y la absorción en la zona activa del detector. En el caso de que la rejilla tenga una fracción de área abierta  $A_r$  la eficiencia intrínseca queda descrita por la siguiente ecuación [7]

$$\epsilon_{intr} = [A_r + (1 - A_r)e^{-\mu_r \rho_r x_r}] e^{-(\mu_v \rho_v x_v + \mu_o \rho_o x_o + \mu_m \rho_m x_m)} (1 - e^{-\mu_d \rho_d x_d}) \quad (1.28)$$

donde los subíndices  $r$ ,  $v$ ,  $o$ ,  $m$  y  $d$  hacen referencia a la rejilla, la ventana, el contacto óhmico, la capa muerta y la capa activa del detector respectivamente. El factor encerrado entre corchetes representa la probabilidad de que el fotón atravesase la rejilla. El segundo factor en la ecuación 1.28 es la probabilidad de que el fotón atravesase la ventana, el contacto óhmico y la capa muerta. Por último el tercer factor es la probabilidad de que el fotón sea absorbido en la capa activa del detector.

### 1.7.3. Resolución en energías de un espectrómetro EDS

La resolución en este tipo de detectores está relacionada con la función respuesta que se observa al coleccionar un conjunto de fotones de una fuente monoenergética. En la figura 1.5 se muestra esquemáticamente la distribución de energías para fotones coleccionados por un espectrómetro con una mala y una buena resolución. Aunque la fuente de fotones que llegan al detector sea monoenergética,

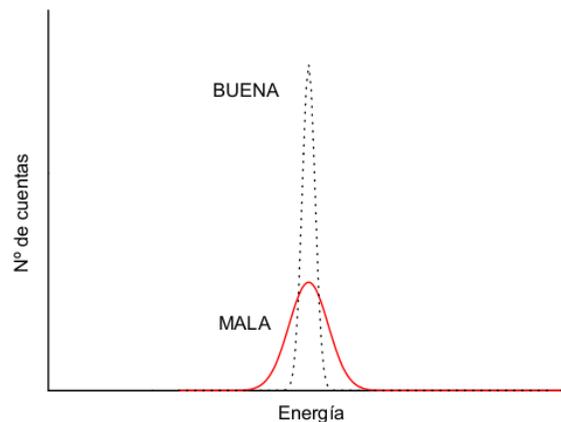


Figura 1.5: Comparación esquemática de la función respuesta de colección de fotones de dos espectrómetros EDS: línea roja: mala resolución - línea punteada: buena resolución.

existe una distribución de energías generada, debido a que la creación de cargas libres en el cristal obedece una distribución de Poisson, lo que produce un ensanchamiento estadístico en la distribución medida. Parte de la energía del fotón se disipa en colisiones no ionizantes (agitación térmica, agitación colectiva de la red, etc.). Si sólo una pequeña fracción de la energía del fotón generara ionizaciones, estas ocurrirían aleatoriamente, entonces la desviación estándar del número medio de pares electrón-hueco producidos  $\langle N \rangle$  sería  $\sqrt{\langle N \rangle}$ . Por otro lado, si toda la energía del fotón

produjera ionizaciones, no habría fluctuaciones en  $\langle N \rangle$ . En realidad, sucede algo intermedio, por lo que se define el factor de fano  $F$  como el cociente entre la variancia observada y la variancia de Poisson para considerar el aporte de este fenómeno al ancho de la distribución medida. Este factor es una medida de cuan aleatoriamente ocurren las colisiones ionizantes y en detectores de Si(Li) es  $\approx 0,1$ .

En detectores EDS se puede modelar el ensanchamiento asociado al sistema de detección como

$$\sigma_{det} = \sqrt{\sigma_{elec}^2 + E_m F E_k} \quad (1.29)$$

donde  $\sigma_{elec}$  es la incertidumbre asociada al ruido electrónico (*noise*) generado por el amplificador,  $E_m$  es la energía media necesaria para producir un par electrón-hueco en el silicio, y  $E_k$  es la energía de los fotones detectados. El analizador multicanal registra la altura del pulso eléctrico generado por el fotón incidente según una calibración en energías definida por medio de dos parámetros: la ganancia ( $G$ ) y el cero ( $Z_0$ )

$$E = Gi + Z_0 \quad (1.30)$$

donde  $i$  es el canal al cual se asocia la energía  $E$ .

#### 1.7.4. Picos suma

Si dos fotones arriban al detector en un intervalo de tiempo menor que el tiempo característico  $\tau$  del detector, el sistema interpreta los dos fotones como un único fotón de energía igual a la suma de dichos fotones. Si, por ejemplo, la muestra solo emitiera fotones con energías  $E_A$  y  $E_B$  entonces el espectro podría contener, además de los picos correspondientes A y B, tres pequeños picos suma con energías  $E_A+E_A$ ,  $E_A+E_B$  y  $E_B+E_B$ , como se muestra en la figura 1.6.

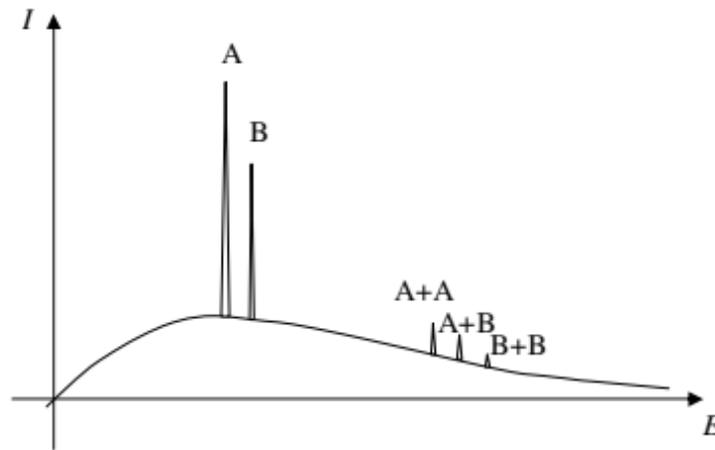


Figura 1.6: Picos suma

### **1.7.5. Picos de escape**

Un fotón incidente puede ionizar el silicio en la zona activa del detector y producir un decaimiento hacia la vacancia generada. Si el fotón característico de silicio que se emite en dicho decaimiento escapa del detector, la energía del fotón incidente que mide el detector será correspondientemente menor. La sucesión de este tipo de eventos para una dada línea característica se manifiesta como un pico de escape ubicado a 1,739 keV por debajo de dicha línea, cuya intensidad es relativamente pequeña.

### **1.7.6. Pico de fluorescencia del Si**

Un fotón incidente, que se absorbe en la capa muerta del detector, no es detectado. Sin embargo, si produce una ionización en el silicio, el fotón característico de silicio puede ingresar en la zona activa y ser detectado. En consecuencia, en lugar de detectarse el fotón incidente se detecta un fotón de silicio. La sucesión de estos eventos se manifiesta como un pico espurio ubicado en 1,739 keV.

## Capítulo 2

# Experimental

### 2.1. Equipo utilizado

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y el microanálisis con sonda de electrones (EPMA) son técnicas muy utilizadas para la caracterización de diversos materiales. Utilizan distintas señales producidas por la interacción de electrones con una muestra, y cada una de ellas contiene información relevante acerca de dicha muestra. Entre las señales más utilizadas se encuentran los electrones secundarios, que dan información acerca de la morfología superficial; los electrones retrodispersados que revelan diferencias de composición química mediante el contraste en las imágenes generadas; los electrones difractados que se utilizan principalmente para analizar la estructura cristalina y los rayos x característicos que permiten estudiar la composición química de la muestra y parámetros atómicos de los elementos que la componen. Como el proceso de generación y enfoque del haz de electrones es básicamente el mismo para un microscopio electrónico de barrido que para una microsonda de electrones [8], se hará una breve descripción del equipo sin diferenciar entre ambos.

Normalmente para producir un haz de electrones en un microscopio electrónico se utiliza un generador electrónico de emisión termoiónica, el cual está compuesto por un filamento (comúnmente suele ser de tungsteno) que hace de cátodo con un potencial  $V_c$ , un cilindro de Wehnelt que está configurado a un potencial  $V_w < V_c$ , y tiene un orificio circular en el centro, y un ánodo que se encuentra debajo del cilindro de Wehnelt, como se muestra en la figura 2.1.

Para proporcionar los electrones del haz, se hace pasar una corriente por el filamento de tungsteno de tal manera que la energía térmica de los electrones superficiales sea suficiente para sobrepasar la barrera que los mantiene ligados (efecto termoiónico). Estos electrones emitidos termoiónicamente son atraídos por el potencial positivo del ánodo y son obligados por el potencial negativo del cilindro de Wehnelt a estrecharse para pasar por la abertura, de manera tal que al salir del cilindro el haz está concentrado. La intensidad de la emisión puede controlarse modificando el voltaje del cilindro.

Luego de atravesar el ánodo, los electrones se enfocan mediante campos electromagnéticos, disminuyendo el tamaño del haz hasta las decenas de nanómetros.

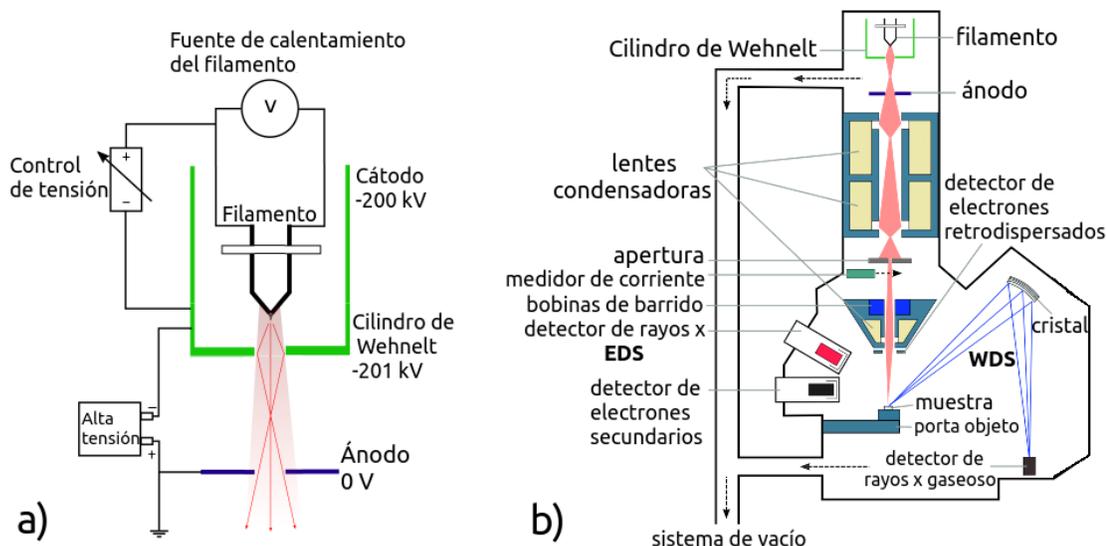


Figura 2.1: a) Esquema del cañón de electrones de un microscopio electrónico de barrido. b) Diagrama general de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido.

## 2.2. Mediciones realizadas

Los espectros de emisión de rayos x de iridio se obtuvieron de una muestra estándar gruesa y pura<sup>1</sup>. Las posibles impurezas de la muestra se pueden desestimar para el propósito del presente trabajo. Esta muestra fue pulida finamente y agrupada junto con otras muestras puras en un bloque de bronce. El medio para hacer el ensamble fue una resina no conductora por lo que se requirió un recubrimiento de carbono para asegurar una buena conductividad desde el estándar de metal hasta el soporte de bronce que encierra la resina. Se irradió la muestra de iridio mediante un haz de electrones de un microscopio electrónico de barrido con cañón por emisión de campo Carl Zeiss Sigma. Todos los espectros de rayos x fueron medidos con un espectrómetro dispersivo en energías (EDS) adjunto al microscopio que consiste en un detector de silicio Oxford con un sistema de caracterización Aztec. Estos espectrómetros son mucho más rápidos que los dispersivos en longitudes de onda (WDS) y su resolución en energías fue suficiente para el problema abordado en el presente trabajo.

Las energías nominales de incidencia se variaron entre 2,5 y 28 keV, los valores de corriente del haz incidente están acotados entre 140 y 1100 pA con tiempos vivos de adquisición de datos de entre 120 y 360 s. Con estos parámetros se obtuvo una buena estadística en todos los espectros detectados. En la tabla 2.1 se muestran las energías nominales de incidencia, las corrientes y los tiempos de adquisición de cada espectro medido. Los valores de corriente se midieron antes y después de la medición de cada espectro (aproximadamente 30 veces), los valores reportados son los promedios y sus incertidumbres las desviaciones estándar. En la figura 2.2 se muestra el espectro obtenido para  $E_0 = 15$  keV.

<sup>1</sup><https://micro-analysis.com/materials/material.asp?id=495>

$E_0(\text{keV})$	$i_0(\text{pA})$	$t(\text{s})$	$E_0(\text{keV})$	$i_0(\text{pA})$	$t(\text{s})$
2,5	948(3)	360	8,0	319(3)	240
3,0	973(5)	360	9,0	335(3)	240
3,5	1006(6)	360	10,0	354(3)	240
4,0	1038(4)	360	12,0	524(5)	120
5,0	1099(8)	300	15,0	146(3)	120
6,0	287(3)	360	20,0	168(3)	120
7,0	302(3)	300	28,0	162(4)	120

Tabla 2.1: Energías nominales de incidencia, corrientes del haz y tiempos de adquisición de espectros. Los números entre paréntesis indican la incertidumbre en la última cifra.

Las secciones eficaces de producción de rayos x,  $\sigma_{M_i}^X$  para  $i = 2, 3, 4, 5$  se obtuvieron mediante el procesamiento de los espectros, utilizando una herramienta previamente desarrollada e implementada en el software POEMA [9]. Para ello, es necesario describir el espectro experimental mediante una función analítica que depende de un conjunto de parámetros, y ajustar dicha función al espectro experimental mediante la optimización de los parámetros involucrados, de forma tal de minimizar las diferencias cuadráticas entre el espectro y la función analítica. De esta manera, las secciones eficaces de producción de rayos x se obtienen como resultado del procedimiento de optimización.

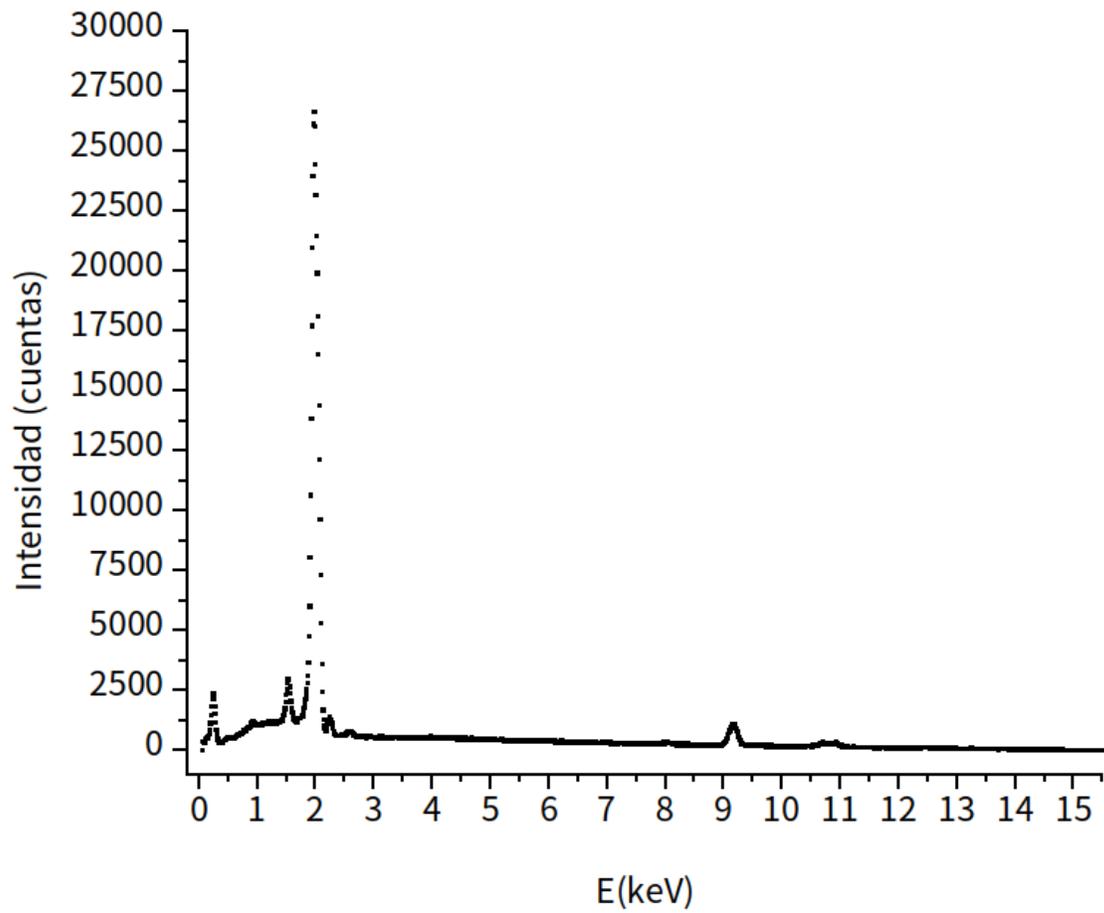


Figura 2.2: Espectro obtenido para  $E_0=15$  keV. El eje vertical corresponde al número de fotones detectados y el eje horizontal a la energía de esos fotones.

## Capítulo 3

# Procesamiento espectral

### 3.1. El programa POEMA

#### 3.1.1. Descripción analítica de espectros

Mediante el programa POEMA[9], por sus siglas en inglés (*Parameter Optimisation in Electron Microprobe Analysis*), se puede analizar un espectro de rayos x medido y obtener información relevante sobre varios parámetros atómicos y experimentales de una muestra irradiada con electrones. La idea básica del programa es comparar la intensidad del espectro experimental  $I_i$  con una expresión analítica propuesta  $I'_i$  que predice la intensidad de fotones detectados en cada canal  $i$  asociado a una energía  $E_i$ . La función propuesta está descrita por la siguiente expresión

$$I'_i = \alpha_B B(E_i) + \sum_k P_k S_k(E_i) + D(E_i) \quad (3.1)$$

donde  $\alpha_B$  es un factor de escala proporcional al número de electrones que inciden en el blanco,  $B(E_i)$  es una expresión analítica que describe el espectro continuo correspondiente a la emisión de bremsstrahlung y que depende de  $E_i$ ,  $S_k(E_i)$  es una función analítica relacionada con la forma de los picos detectados en el espectro y  $P_k$  su intensidad. La función  $D(E_i)$  tiene en cuenta la contribución de picos suma, picos de escape y pico de fluorescencia del silicio mencionados en 1.7.4, 1.7.5 y 1.7.6 respectivamente.

#### 3.1.2. Optimización de parámetros

El método de optimización de parámetros consiste en la minimización de las diferencias cuadráticas entre el espectro medido y la función analítica propuesta para describirlo. Para eso es conveniente definir una cantidad  $\chi^2$  de la siguiente manera

$$\chi^2 = \frac{1}{N_c - N_p} \sum_{i=1}^{N_c} \frac{(I'_i - I_i)^2}{I'_i} \quad (3.2)$$

donde  $N_c$  es la cantidad de canales,  $N_p$  es la cantidad de parámetros que se están optimizando,  $I_i$  es la intensidad de fotones en el espectro medido e  $I'_i$  es la intensidad de la función analítica propuesta

para describir el espectro en el canal  $i$ -ésimo. Luego de una secuencia de pasos de optimización, se puede alcanzar una descripción detallada del espectro medido y obtener valores para los parámetros involucrados, ya sean atómicos o experimentales. Estos parámetros tienen incertidumbres asociadas que se estiman mediante la propagación de incertidumbres en las intensidades de los canales experimentales por diferenciación numérica [10].

### 3.1.3. Modelo de radiación de frenado o bremsstrahlung

El modelo utilizado por el programa POEMA para estimar la radiación de frenado de los electrones describe la radiación que emerge de una muestra pura [11], luego de que los electrones interactúan con el campo Coulombiano de los núcleos atómicos de dicha muestra. La intensidad de la radiación emitida es función de la energía  $E_i$  del fotón producido, del número atómico  $Z$  de la muestra y de la energía de los electrones incidentes  $E_0$ . La forma funcional está dada por la siguiente expresión

$$B(E_i) = \sqrt{Z} \frac{E_0 - E_i}{E_i} \left( -73,90 - 1,2446E_i + 36,502 \ln Z + \frac{148,5E_0^{0,1293}}{Z} \right) \times \left[ 1 + (-0,006624 + 0,0002906E_0) \frac{Z}{E_i} \right] \quad (3.3)$$

Este modelo está corregido considerando la absorción de los fotones en la muestra, electrones retrodispersados y la eficiencia del detector según Riveros y Castellano [4]. Para el coeficiente de atenuación másico del iridio se utilizaron los valores reportados por Chantler [12] entre las energías de 0,10 y 8,54 keV y los valores teóricos de Heinrich para energías mayores a 8,54 keV. Es importante mencionar que los mismos fueron multiplicados por un factor  $C_\mu = 1,15$  en el rango de energías menores que el borde de absorción  $E_{M_5} = 2,0404$  keV reportado por Bearden y Burr [13], para mejorar la descripción del fondo. Este factor fue elegido cuidadosamente para que el fondo de radiación continua en el espectro de mayor energía (28 keV) esté correctamente descrito.

## 3.2. Eficiencia del detector EDS

El detector tiene una rejilla de silicio, de 380  $\mu\text{m}$  de espesor y 77% de área abierta, que funciona de soporte para la ventana. En esta grilla se absorben algunos de los fotones que arriban al detector, como lo indica el primer factor de la ecuación 1.28. Luego sigue una estructura compleja de diferentes capas (ventana ultradelgada de polímero, contacto óhmico y capa muerta). La probabilidad de que un fotón atraviese esta estructura de capas (segundo factor de la ecuación 1.28) se determinó previamente midiendo y procesando un conjunto de espectros de muestras minerales estándar con particular cuidado en la región de bajas energías. Se puede considerar, como buena aproximación, una única capa efectiva que da cuenta de la atenuación de fotones en las tres capas, y que tiene una composición de concentraciones másicas: 69% C, 3% H, 21% O y 7% N, con una densidad  $\rho_v = 1,4$  g/cm<sup>3</sup> según las especificaciones del fabricante [14] y un espesor efectivo  $x_v = 490$  nm. Este espesor se determinó procesando los espectros de muestras minerales estándar con el software POEMA,

optimizando  $x_v$  junto con el factor de escala del fondo. El último factor en 1.28 es la fracción de fotones que no escapa de la región activa del detector. Considerando el espesor de dicha región (de algunos milímetros) y el rango energético de los fotones involucrados en este trabajo, este factor puede considerarse igual a uno. Por lo tanto, la ecuación 1.28 se reduce a

$$\epsilon_{intr} = (0,77 + 0,23e^{-\mu_r \rho_r x_r}) e^{-\mu_v \rho_v x_v} \quad (3.4)$$

donde el subíndice  $r$  se refiere a la rejilla de silicio, y el subíndice  $v$  denota la ventana de polímero, el contacto óhmico y la capa muerta, considerados como una sola capa de espesor efectivo  $x_v = 490$  nm.

### 3.3. Ángulo sólido del detector

Para determinar el ángulo sólido del detector, se midió el área frontal del colimador y su distancia al punto de impacto del haz de electrones en la superficie de la muestra. Estas mediciones se realizaron utilizando fotografías tomadas sin el portamuestras del microscopio para evitar tocar la ventana del detector. Puede decirse entonces que el ángulo sólido obtenido de esta manera  $\Delta\Omega_C$  es un límite superior para el ángulo sólido subtendido por el detector  $\Delta\Omega$  (ver ecuación 1.27) y por lo tanto

$$\Delta\Omega = k \times \Delta\Omega_C \quad (3.5)$$

donde  $k$  es un número que cumple  $0 < k < 1$ . Para determinar el factor  $k$  se utilizaron, como referencia, varios valores de secciones eficaces de producción de rayos x conocidos  $\sigma_{ref}^X$  de la capa  $K$  de varios elementos (Al, Ni y Cu). Estos valores de referencia se tomaron de Bote *et al* [15] y son predicciones teóricas precisas que concuerdan con los datos experimentales disponibles de Llovet *et al* [16]. Se irradiaron estas muestras estándar con haces monocromáticos de electrones con energías incidentes de 6, 8 y 10 keV para el Al, 12 y 15 keV para el Ni y 25 keV para el Cu. Para estos espectros se determinó  $\sigma_K^X$  de la misma manera que para las líneas  $M$  de iridio y se calculó  $k$  a partir de la siguiente ecuación

$$k = \frac{\sigma_K^X}{\sigma_{ref}^X} \quad (3.6)$$

Luego de promediar los seis valores se obtuvo  $k = 0,74 \pm 0,03$  y entonces, una fracción de ángulo sólido subtendido por el detector de  $\frac{\Delta\Omega}{4\pi} = 0,0024 \pm 0,0001$ .

### 3.4. Recubrimiento de carbono

Como se mencionó anteriormente, la muestra pura está ubicada en un soporte de bronce y recubierta por una fina capa de carbono para proveerle de una buena conductividad térmica y eléctrica. Como esta capa modifica el transporte de los electrones incidentes y de los fotones emergentes, es necesario determinar su espesor con el fin de evaluar su influencia en los espectros estudiados. Para

eso se irradió una región del bloque de bronce cercana a la muestra de iridio, luego se procesó el espectro de composición conocida (bronce y carbono) y a través del ajuste espectral realizado mediante el software POEMA, se determinó que el espesor de la capa de carbono es  $z_c = (22,1 \pm 0,8)$  nm.

### 3.5. Límite de Duane-Hunt

La energía límite de Duane-Hunt [17] es la máxima energía que puede emitir un electrón mediante un proceso de radiación de bremsstrahlung, es decir, su energía cinética. En un espectro inducido por un haz monoenergético de electrones incidentes, puede estimarse como la energía para la cual el fondo de bremsstrahlung es indistinguible del ruido detectado por el espectrómetro.

En el presente trabajo, para cada espectro medido, una vez calibrado y habiendo optimizado ciertos parámetros ( $Z_0$ ,  $G$ ,  $\alpha_B$ ,  $P_k$ ,  $F$  y  $\sigma_{elec}$ ) se determinó el límite de Duane-Hunt  $E_{DH}$  utilizando los puntos experimentales y ajustando dos rectas que se intersectan. El ajuste lineal en la zona de menor energía describe bien el decaimiento del fondo en esa región y el ajuste en la zona de mayor energía describe el ruido electrónico del detector.

Los ajustes lineales varían dependiendo de los puntos experimentales elegidos por lo que es necesario seleccionarlos con cuidado. Además, no todos los espectros tienen la misma cantidad de puntos adecuados para realizar el ajuste lineal. Se realizaron múltiples ajustes en todos los espectros y se determinó la  $E_{DH}$  para cada uno. A estas energías se les asoció una incertidumbre correspondiente a la mitad de la diferencia entre  $E_{DH}^{max}$  y  $E_{DH}^{min}$  obtenidas con estos ajustes. En general, se obtuvo una incertidumbre  $U_{E_{DH}} = 15$  eV, salvo para los espectros de más alta energía (20 y 28 keV) para los cuales se obtuvo una incertidumbre aproximada de  $U_{E_{DH}} = 30$  eV. Estas incertidumbres son adecuadas para los fines de este trabajo.

En la figura 3.1 se muestran los ajustes realizados con los espectros de 2,5 y 28 keV de energía incidente. Estos espectros fueron seleccionados por ser representativos de las diferentes situaciones encontradas.

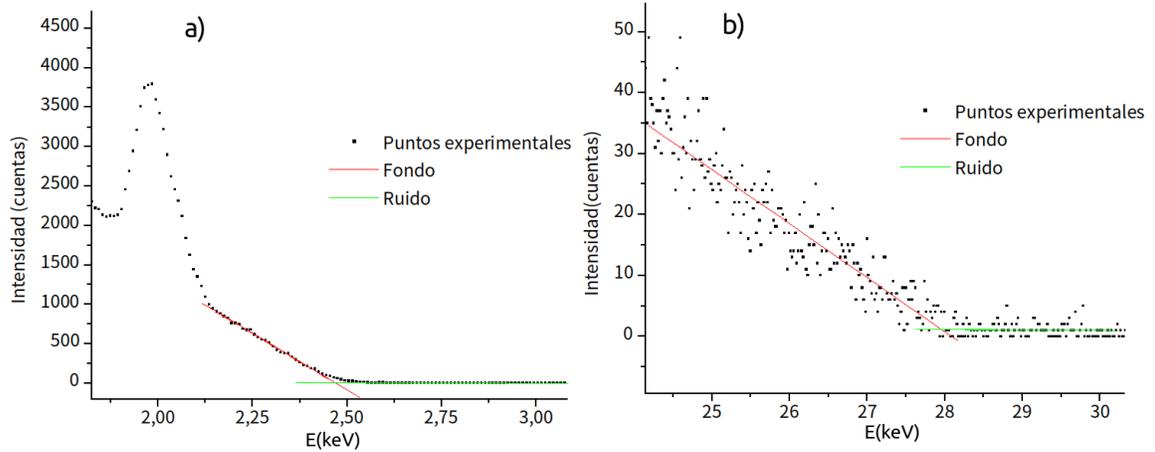


Figura 3.1: Ajustes lineales para determinar la  $E_{DH}$  en espectros con distintas energías de incidencia, a) 2,5 keV y b) 28 keV.

### 3.6. Energía de los electrones incidentes

Para conocer la distribución de energías con las que los electrones atraviesan la capa de carbono se realizaron simulaciones Monte Carlo con el programa PENCYL. Al realizar estas simulaciones, no se pudo obtener buena estadística, ya que los electrones interactúan pocas veces dentro del material debido a que la capa es muy delgada, por lo que se descartó este método. Se puede inferir que el total de los electrones atraviesan la capa de carbono, pero depositando energía en la misma mediante diversas interacciones. Por este motivo, se estimó la energía depositada utilizando el poder de frenado del carbono ya que la energía de los electrones que se transmiten a través de esta capa, es la energía  $E_0$  para la cual se determinan las secciones eficaces de producción de rayos x en la ecuación 1.25.

El término *poder de frenado* (o *stopping power*, en inglés) hace referencia al efecto del medio, suponiéndolo continuo, de frenar al proyectil. Es la energía media depositada en el material por unidad de camino, debido a distintos procesos como ionizaciones, excitaciones o emisión de bremsstrahlung. El electrón, en promedio, pierde su energía a una distancia igual al *rango*. En carbono amorfo ( $\rho \approx 2,0 \frac{g}{cm^3}$ ), por ejemplo, el rango para electrones con energía de 30 keV es aproximadamente  $1,98 \times 10^{-3} \frac{g}{cm^2}$  y  $R/\rho = 9900$  nm y para electrones con energía de 10 keV es aproximadamente  $2,845 \times 10^{-4} \frac{g}{cm^2}$  y  $R/\rho = 1423$  nm (NIST<sup>1</sup>).

Los valores del poder de frenado se extrajeron del paquete PENELOPE, que utiliza los datos del ICRU [18], y se estimó la energía  $E'_0$  con la que los electrones atraviesan la capa de carbono de la siguiente manera:

$$E'_0 = E_{DH} - S(E_{DH})\rho_c z_c \quad (3.7)$$

donde  $E_{DH}$  es la energía de Duane-Hunt medida directamente de cada espectro,  $\rho_c = 2 \frac{g}{cm^3}$  es la densidad del carbono tomada de [19] y  $z_c$  el espesor del recubrimiento.

En la tabla 3.1 se resumen las energías de Duane-Hunt  $E_{DH}$ , los valores del poder de frenado  $S(E_{DH})$  y las energías promedio con las cuales los electrones atraviesan la capa de carbono  $E'_0$ , calculados mediante la ecuación 3.7. Las incertidumbres en  $S(E_{DH})$  se estimaron como la variación del valor de  $S(E_{DH})$  en el rango de variación de cada  $E_{DH}$ , ya que no es reportado en [18]. La incertidumbre en  $E'_0$  se obtuvo propagando las incertidumbres en  $E_{DH}$ ,  $S(E_{DH})$  y  $z_c$ .

<sup>1</sup><https://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>

$E$ (keV)	$E_{DH}$ (keV)	$S(E_{DH})$ ( $10^7 \frac{eV \cdot cm^2}{g}$ )	$E'_0$ (keV)
2,5	2,470(15)	5,70(5)	2,218(17)
3,0	2,980(15)	5,00(4)	2,759(16)
3,5	3,490(15)	4,45(3)	3,293(16)
4,0	4,017(15)	4,01(2)	3,840(16)
5,0	5,021(15)	3,39(2)	4,871(16)
6,0	6,033(15)	2,95(1)	5,903(15)
7,0	7,077(15)	2,61(1)	6,961(15)
8,0	8,080(15)	2,36(1)	7,976(15)
9,0	9,049(15)	2,163(5)	8,953(15)
10,0	10,067(15)	1,992(5)	9,979(15)
12,0	12,095(15)	1,731(3)	12,019(15)
15,0	15,061(15)	1,458(2)	14,997(15)
20,0	20,024(30)	1,169(2)	19,972(30)
28,0	27,954(30)	0,906(1)	27,914(30)

Tabla 3.1: Energías nominales de incidencia  $E$ , límites de Duane-Hunt  $E_{DH}$ , valores correspondientes del poder de frenado  $S(E_{DH})$  y energías medias de los electrones transmitidos a través del recubrimiento de carbono  $E'_0$ . Los números entre paréntesis representan las incertidumbres en las últimas cifras.

### 3.7. Asimetría de los picos

Los picos característicos detectados por el espectrómetro dispersivo en energías están levemente distorsionados debido a un efecto de colección incompleta de las cargas (electrones y huecos) dentro del cristal de silicio. En su camino al ánodo (electrones) o al cátodo (huecos), los portadores de carga pueden quedar atrapados en niveles de energía que están entre el nivel de valencia del silicio y las bandas de conducción, debido a las impurezas o defectos del cristal. En la cara frontal del detector de Si(Li) está la capa muerta, la cual no es efectiva para la detección. Entre la región activa y la capa muerta se encuentra una zona parcialmente activa con un gran número de trampas. La captura de los huecos casi no afecta a la carga colectada ya que su movilidad es mucho menor que la de los electrones (la mitad aproximadamente en el semiconductor). Cuando el fotón característico se absorbe cerca de la superficie del detector, entre el volumen activo y la capa muerta, algunos portadores de carga quedarán atrapados y no contribuirán al pulso de corriente, enviándose al amplificador la señal de salida correspondiente a una energía menor que la original. La sucesión de estos eventos se manifiesta en una asimetría hacia el lado de bajas energías del pico característico. Si bien este efecto es más notorio en los picos más intensos, y sobre todo, a energías bajas ( $E \leq 2,3$  keV para este detector) es importante tenerlo en cuenta para lograr una buena descripción del espectro. La forma de describir esta asimetría es mediante una convolución entre una cola exponencial y una función Gaussiana que da cuenta del ensanchamiento instrumental [20]. La función [21]

$$T_k(E_i) = t_k \frac{e^{w_k^2/(2\beta_k)^2}}{2\beta_k} e^{(E_i - E_k)/\beta_k} \operatorname{erfc} \left( \frac{E_i - E_k}{\sqrt{2}w_k} + \frac{w_k}{\sqrt{2}\beta_k} \right) \quad (3.8)$$

describe correctamente la corrección asimétrica, donde  $E_i$  es la energía del canal  $i$ ,  $E_k$  es la energía de la línea característica  $k$ ,  $w_k$  es el ancho instrumental y la asimetría de los picos está determinada por dos parámetros: la amplitud relativa  $t_k$  y ensanchamiento  $\beta_k$ , que dependen de la energía del fotón y pueden refinarse a lo largo del proceso de optimización. Así, la forma de los picos característicos puede expresarse como

$$S_k(E_i) = M_k[G_k(E_i) + T_k(E_i)] \quad (3.9)$$

donde  $M_k$  es una constante de normalización para que la integral de  $S_k$  sea igual a uno,  $G_k(E_i)$  es una función Gaussiana centrada en  $E_k$  y  $T_k(E_i)$  es la corrección por colección incompleta de cargas. Para determinar los parámetros  $t_k$  y  $\beta_k$  se llevó a cabo un proceso de refinamiento iterativo.

### 3.8. Estrategia de procesamiento espectral

Para determinar las secciones eficaces de producción de rayos x del iridio, se procesaron los espectros medidos mediante el software POEMA, siguiendo una estrategia para evitar llegar a posibles mínimos locales para la función  $\chi^2$ . Durante el proceso de ajuste espectral se deben seleccionar cuidadosamente los parámetros a refinar en cada paso, evitando que estén fuertemente correlacionados.

Como la medición de dichos espectros se llevó a cabo durante tres días distintos, se agruparon los espectros de acuerdo al día en que se midieron ya que los parámetros instrumentales de calibración podían ser distintos. El grupo I incluyó los espectros con energías entre 2,5 y 10 keV, el grupo II, los espectros entre 12 y 20 keV y, el grupo III, solamente el espectro de 28 keV. En términos generales la estrategia de procesamiento espectral consistió en los siguientes pasos:

- Primero se identificaron los picos más intensos detectados. Utilizando las energías de los dos picos más intensos se refinaron los parámetros de calibración, ganancia y cero, como una estimación inicial. Para el grupo I, se comenzó con el espectro de 10 keV y se detectaron como picos más intensos los correspondientes a las transiciones  $KL_3$  del cobre (proveniente del bloque de bronce) y  $M_5N_{6,7}$  del iridio. Luego se identificó el resto de los picos detectados. En la identificación de líneas se utilizaron valores de energías publicados por Bearden [22], estas energías, se fijaron en todos los espectros. En los grupos II y III, se utilizaron los picos correspondientes a las transiciones  $M_5N_{6,7}$  y  $L_3M_5$  del iridio para calibrar los espectros, ya que a esas energías de incidencia se superaba el borde de absorción de la capa  $L_3$ .
- Luego se procedió a optimizar el factor de escala del fondo de bremsstrahlung para los catorce espectros, utilizando una zona amplia del espectro para altas energías y con especial cuidado de no incorporar puntos experimentales cercanos a líneas características. Una vez ajustado el fondo se midió el límite de Duane-Hunt como se mencionó anteriormente en la sección 3.5.
- Se refinaron las probabilidades relativas de transición  $p_k$  en el espectro de 10 keV, utilizando valores de referencia iniciales tomados de Perkins [23], procurando minimizar la función  $\chi^2$  definida en la ecuación 3.2. Los valores de  $p_k$  obtenidos del ajuste del espectro de 10 keV se utilizaron en el resto de espectros.
- Para mejorar la descripción del fondo, ya que no estaba lo suficientemente bien descrito, se hizo una modificación en el coeficiente de atenuación másico ( $\mu$ ) del iridio como se mencionó en 3.1.3. Se multiplicaron por 1,15 los valores de  $\mu$  reportados por Chantler [12] para energías por debajo del borde de absorción  $M_5$  del iridio, con el propósito de describir adecuadamente

el fondo del espectro de 28 keV. En el resto de los espectros, se empleó el modelo de fondo descrito en la ecuación 3.3, sumando a esta descripción un polinomio de orden 3 que ajusta la diferencia entre los puntos experimentales  $I_i$  y la función analítica  $I'_i$ . Con esta corrección se logró mejorar la descripción del fondo, principalmente en el rango de 1 a 3 keV, ya que en este rango se encuentran los picos de transiciones dentro de la capa  $M$  de interés. En este ajuste, se tuvo especial cuidado de no incluir puntos pertenecientes a picos característicos.

- Los parámetros  $t_k$  y  $\beta_k$ , que dan cuenta de la asimetría de los picos característicos por efecto de la colección incompleta de carga en el detector (definidos en 3.7), se refinaron en los espectros de 28, 20 y 10 keV, ya que cuentan con mayor estadística dentro de cada grupo y es en donde más se aprecian estos efectos de asimetría. Para este propósito se realizó un proceso iterativo en el cual se refinaron todos los factores de escala junto con  $t_k$  y  $\beta_k$  para el pico más intenso  $M_5N_{6,7}$ . Los valores obtenidos se trasladaron a la descripción del resto de los picos y luego se repitió el proceso. Al hacer una cierta cantidad de iteraciones, los parámetros  $t_k$  y  $\beta_k$  convergieron. Los valores finales se utilizaron en los otros espectros de cada grupo (I, II y III).
- Una vez que se logró un buen ajuste global de cada espectro optimizando los parámetros mencionados anteriormente, se optó por restringir el rango de energías entre 1,70 a 3,55 keV, que es donde se encuentran los picos de interés, y optimizar nuevamente los factores de escala del fondo y picos para determinar las secciones eficaces de producción de rayos x.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

### 4.1. Espectros analíticos

Como se mencionó anteriormente, para los catorce espectros medidos con energías de electrones incidentes entre 2,5 a 28 keV, se obtuvieron funciones analíticas para describirlos. En la figura 4.1 se muestra uno de los espectros medidos y la descripción analítica obtenida a través del programa POEMA, propuesta en 3.1. Se optó por mostrar solamente el intervalo de energías que se utilizó para determinar las secciones eficaces de producción de rayos x. El espectro es el que se obtuvo de irradiar la muestra de iridio con electrones con una energía nominal de 20 keV y, para este ajuste, se obtuvo un valor de  $\chi^2 = 1,49$  (ver ecuación 3.2). El espectro está graficado entre los canales 162 y 278, que corresponden a energías de 1,70 y 2,86 keV respectivamente. En la figura 4.2 a) se puede ver que en la región de bajas energías de los picos  $M_5N_7$  y  $M_4N_6$  el ajuste propuesto describe muy bien los puntos experimentales y que la corrección por colección incompleta de cargas comentada en 3.7, permite estimar correctamente el área de esos picos. En ese gráfico la línea discontinua negra representa la función analítica que no tiene en cuenta esta corrección en los picos más intensos  $M_5N_7$  y  $M_4N_6$ . Es importante mencionar que los factores de escala de cada grupo  $M_i$  son distintos cuando no se tiene en cuenta esta corrección. Por otro lado, en la figura 4.2 b), se observan los picos correspondientes a las transiciones  $M_3N_5$ ,  $M_2N_4$  y  $M_1N_3$ . Se pueden comparar las intensidades relativas con  $M_5N_7$  y  $M_4N_6$ . Aunque  $M_1N_3$  tiene una intensidad muy baja, se puede distinguir del fondo y representa una corrección a la intensidad de la línea  $M_2N_4$ , para determinar correctamente el factor de escala correspondiente al grupo  $M_2$ . En la figura 4.3 a) se muestra la diferencia entre el espectro analítico y el espectro medido. Esta diferencia llega a ser, como máximo, de unas 450 cuentas en los picos más intensos, lo que representa un 1% de la intensidad de esos picos, que es de 41800 cuentas aproximadamente. En la zona de mayor energía, en donde no hay líneas características, por ejemplo a 2,80 keV, la diferencia es de unas 60 cuentas en un total de 800 cuentas aproximadamente, lo que representa aproximadamente un 8%. Como se puede notar, hay mayor incertidumbre relativa en las zonas de bajas intensidades. En la figura 4.3 b) se muestra el valor absoluto de la diferencia porcentual entre el espectro analítico y el medido, esta diferencia está acotada entre 1,86 y 2,15 keV por 6%, (líneas  $M_5N_7$  y  $M_4N_6$ ), mientras que en la región entre 2,16 y 2,35 keV ( $M_3N_5$ ) está diferencia está acotada por 6,8%. Desde 2,40 hasta 2,77 keV (líneas  $M_2N_4$  y  $M_1N_3$ ) la diferencia porcentual oscila hasta un máximo de 8,9%.

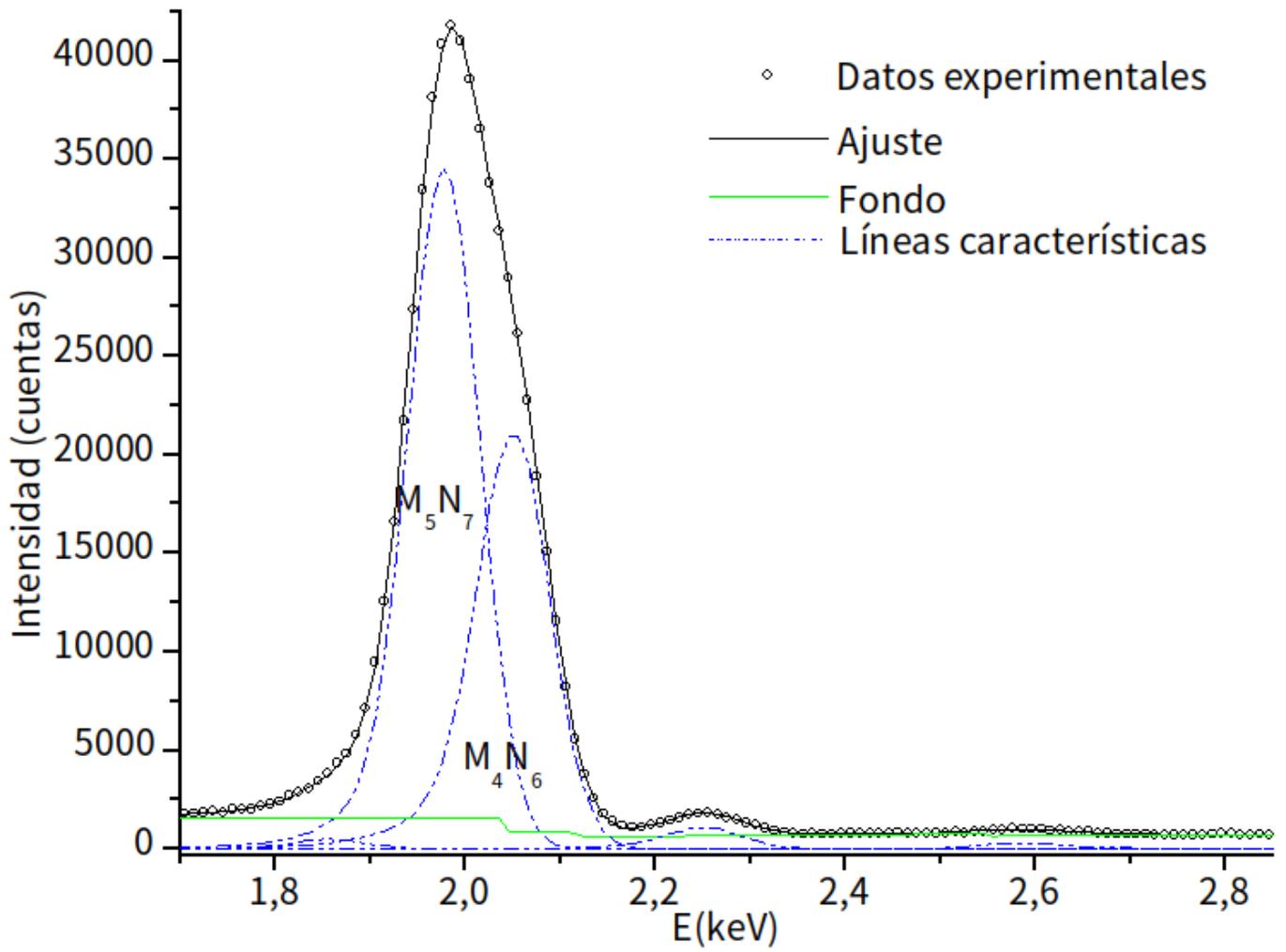


Figura 4.1: Espectro obtenido de una muestra de iridio bombardeada con electrones de 20 keV de energía incidente y ajuste realizado mediante el software POEMA en el rango 1,70 y 2,86 keV.

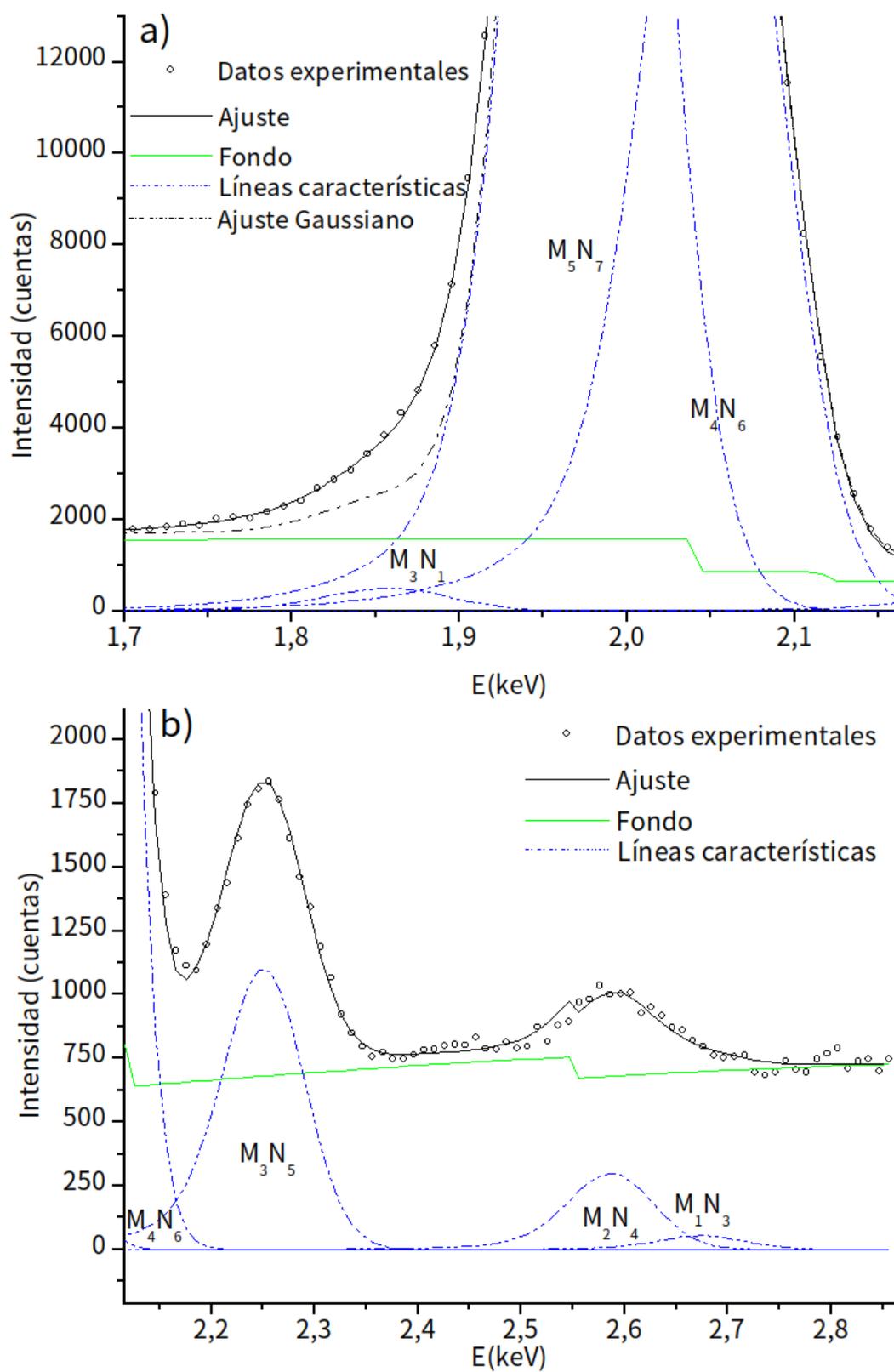


Figura 4.2: Magnificaciones de las zonas de bajas energías a) y altas energías b) del espectro de la figura 4.1.

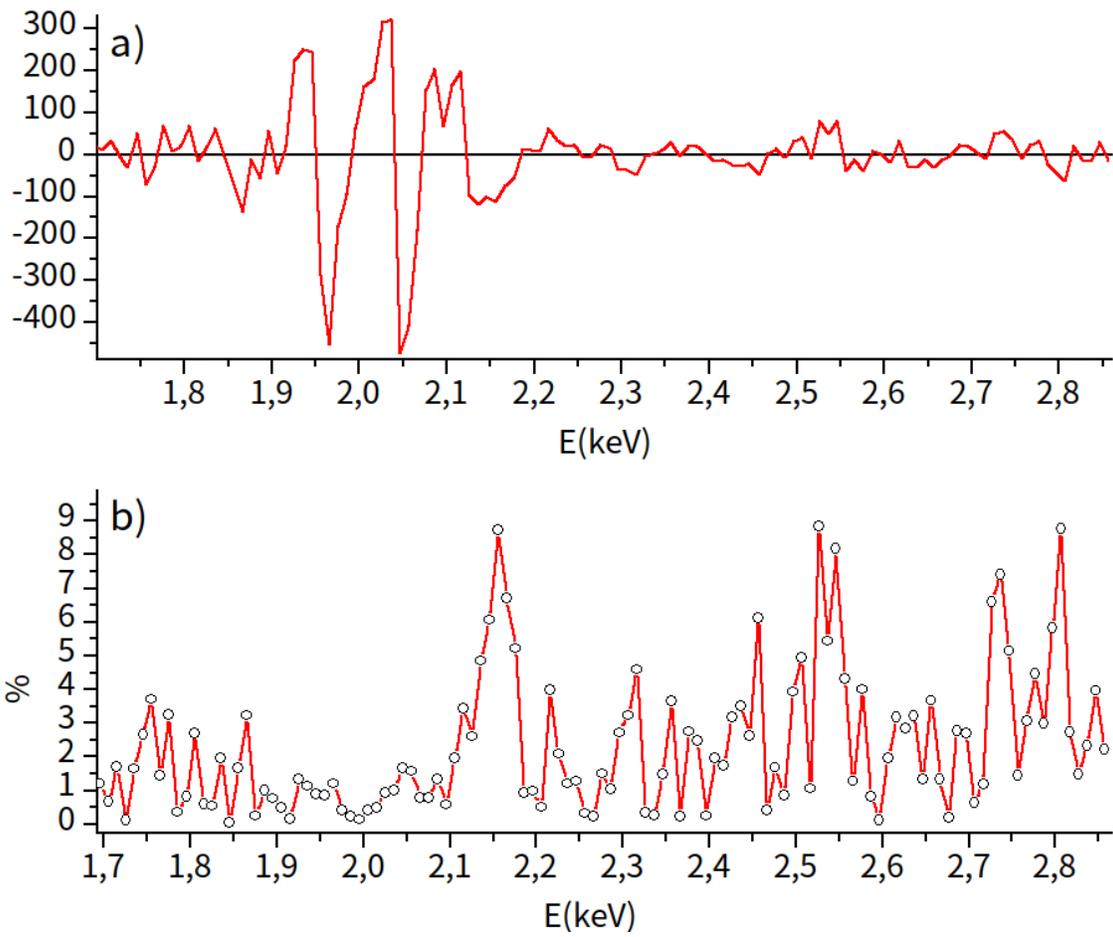


Figura 4.3: Diferencia a) y la diferencia relativa en valor absoluto b) entre el espectro analítico y el espectro experimental, en el rango de 1,70 a 2,86 keV, para una energía incidente de 20 keV.

A medida que disminuye la energía de incidencia de los electrones las líneas características se van haciendo menos intensas hasta que se vuelven indistinguibles del fondo continuo de radiación. En la figura 4.4 se muestra el espectro de 2,5 keV, en el que se aprecian solamente las líneas  $M_5N_7$  y  $M_4N_6$ . En este caso, el ajuste realizado tiene un valor para  $\chi^2 = 3,47$ . Se puede notar una diferencia significativa entre el espectro experimental y el analítico en la zona de bajas energías, entre 1,7 y 1,8 keV, posiblemente debido a transiciones Auger radiativas no consideradas en este trabajo. En este tipo de transiciones parte de la energía liberada se comparte con un electrón de una capa atómica externa que es eyectado, por lo cual, la energía del fotón es menor. Sin embargo se logró una buena descripción de las líneas características, que son las de interés para la determinación de las secciones eficaces de producción de rayos x. Comparando la figura 4.1 con la figura 4.4, se ve que el ajuste polinómico de tercer grado introducido en 3.8 tiene un efecto considerable en los espectros analíticos obtenidos para menores energías de incidencia.

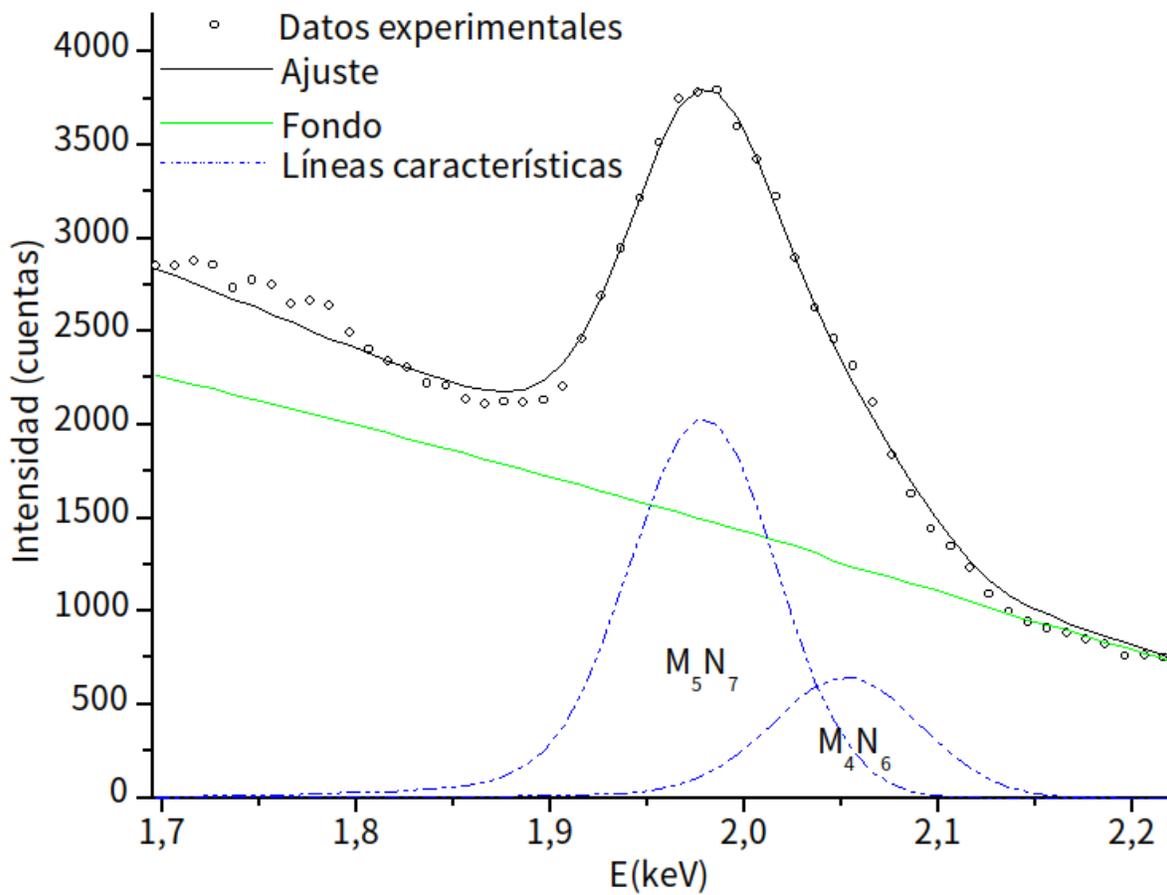


Figura 4.4: Espectro obtenido de una muestra de iridio bombardeada con electrones de 2,5 keV de energía incidente y ajuste realizado mediante el software POEMA en el rango de energías de 1,70 a 2,22 keV.

Con respecto a la diferencia entre el ajuste y los datos experimentales, por ejemplo en 1,90 keV, esta diferencia es de 122 cuentas en un total de 2131, lo que representa un 5,7% de la intensidad experimental. Entre las energías 1,86 y 2,15 keV (líneas  $M_5N_7$  y  $M_4N_6$ ) la diferencia porcentual máxima entre ambos es de 9,1%. En la región de altas energías, por ejemplo a 2,20 keV, la diferencia entre ambos es de 70 cuentas y la intensidad experimental es de 760 cuentas, lo que representa un 9,2% como se ve en las figuras 4.5 a) y b). Comparando con el espectro de 20 keV en la misma región se observa una mayor diferencia porcentual en el ajuste. Este es el espectro en donde mayor diferencia entre el ajuste y los puntos experimentales se obtuvo, debido a las intensidades relativas entre el fondo y las líneas de diagrama.

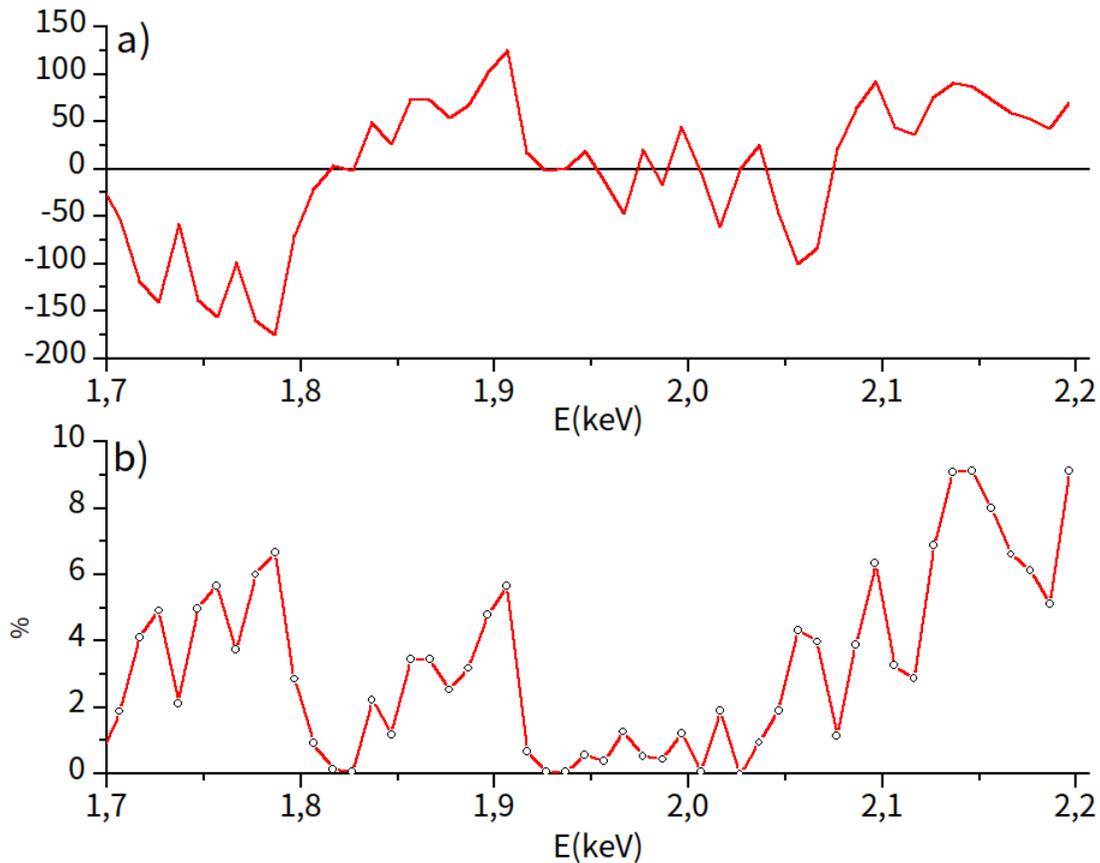


Figura 4.5: Diferencia a) y la diferencia relativa en valor absoluto b) entre el espectro analítico y el espectro experimental, en el rango de 1,70 a 2,22 keV, para una energía incidente de 2,5 keV.

## 4.2. Secciones eficaces de produccion de rayos x

A partir de los parámetros obtenidos del ajuste de los espectros realizados con el programa POEMA, se calcularon secciones eficaces de producción de rayos x, y se construyeron las correspondientes curvas en función de la energía de los electrones incidentes, para las capas  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$ . Además, se calcularon las incertezas para las secciones eficaces propagando incertidumbres por diferenciación numérica en los parámetros optimizados como ganancia ( $G$ ), cero ( $Z_0$ ), factores de escala ( $\alpha_B$ ,  $P_k$ ) y parámetros de asimetría ( $t_k$ ,  $\beta_k$ ) de las ecuaciones 1.30, 3.1, 1.25, y 3.8 respectivamente como se menciona en [10]. Las incertidumbres relativas resultaron mayores para bajas energías de incidencia, esto era previsible ya que las intensidades de los picos característicos son menores para energías más bajas y el fondo de bremsstrahlung es del mismo orden que las intensidades detectadas de dichas líneas características.

En la tabla 4.1 se presentan las transiciones electrónicas dentro de la capa  $M$  detectadas en los espectros medidos, las energías correspondientes y las probabilidades relativas de transición.

Transiciones detectadas	$E_k$ (keV)	$p_k$
$M_5N_3$	1,54580(2)	0,060366(1)
$M_5N_{6,7}$	1,97990(2)	0,93963(2)
$M_4N_2$	1,53730(2)	0,0261471(4)
$M_4N_3$	1,62200(3)	0,00098(5)
$M_4N_6$	2,05350(2)	0,97287(2)
$M_3N_1$	1,85900(4)	0,200970(3)
$M_3N_5$	2,25400(3)	0,79897(1)
$M_2N_4$	2,59000(4)	1,000000(1)
$M_1N_3$	2,67700(5)	1,000000(1)

Tabla 4.1: Transiciones detectadas en todos los espectros, energías y PRT. Los números entre paréntesis representan las incertidumbres en la última cifra.

Estas energías se tomaron de Bearden [22] y las probabilidades relativas de transición  $p_k$  se obtuvieron del proceso de optimización como se explica en la sección 3.1.1, a partir de valores iniciales de referencia de Perkins [23]. Particularmente, las líneas  $M_5N_6$  y  $M_5N_7$  no pudieron resolverse debido a la resolución del detector usado y fueron consideradas como un doblete.

En la tabla 4.2, se muestran los valores de secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  obtenidas mediante el proceso descrito en la sección 3.1.1. Las secciones eficaces obtenidas para  $\sigma_{M_2}^X$  (2,218 keV),  $\sigma_{M_2}^X$  (2,759 keV) y  $\sigma_{M_3}^X$  (2,218 keV) no aparecen en la tabla porque al ser la energía de incidencia menor que la energía del borde de absorción correspondiente, no se ioniza dicha subcapa.

En la figura 4.6 se presenta la curva  $\sigma_{M_2}^X$  entre 3 y 28 keV. Se observa que la sección eficaz se anula para energías cercanas al borde de absorción  $M_2$ ,  $E_{M_2} = (2908,7 \pm 0,3)$  eV. Además su crecimiento es abrupto hasta llegar a un máximo de  $(13,3 \pm 0,8)$  barn para una energía aproximada de 7,975 keV.

En la figura 4.7 se muestra la curva obtenida para la sección eficaz de producción de rayos x de la subcapa  $M_3$  de iridio,  $\sigma_{M_3}^X$ . Esta curva es más suave que la curva de  $\sigma_{M_2}^X$ , esto es porque se utilizó la línea  $M_3N_5$  ( $M\gamma$ ). Esta línea de diagrama está suficientemente bien resuelta del resto de las líneas características detectadas en el conjunto de espectros y es la tercera más intensa de las

$E_0(\text{keV})$	$\sigma_{M_2}^X(\text{barn})$	$\sigma_{M_3}^X(\text{barn})$	$\sigma_{M_4}^X(\text{barn})$	$\sigma_{M_5}^X(\text{barn})$
2,218	-----	-----	99(10)	218(14)
2,759	-----	2,7(1)	212(11)	439(21)
3,293	0,01(8)	22(2)	322(15)	616(29)
3,840	4,9(5)	28(2)	386(17)	709(32)
4,871	8,4(6)	47(2)	480(22)	819(37)
5,903	11,3(7)	50(2)	505(23)	857(40)
6,961	12,7(7)	51(2)	523(24)	838(38)
7,975	13,3(8)	52(3)	530(24)	810(37)
8,953	11,9(7)	52(3)	539(24)	789(36)
9,978	11,9(7)	51(3)	538(25)	758(35)
12,019	8,8(6)	46(2)	457(21)	626(29)
14,996	7,7(6)	37(2)	406(21)	485(26)
19,972	7,2(6)	34(2)	431(21)	430(22)
27,914	5,6(5)	24(2)	339(19)	359(20)

Tabla 4.2: Secciones eficaces de producción de rayos x  $\sigma_{M_i}^X$ , para  $i = 2, 3, 4$  y  $5$  obtenidas. Los números entre paréntesis indican las incertezas en las últimas cifras.

transiciones electrónicas a la capa  $M$ . Para esta subcapa, la sección eficaz disminuye rápidamente para energías cercanas a su borde de absorción  $E_{M_3} = (2550, 7 \pm 0, 3)$  eV.

En la figura 4.8 se presentan los valores de secciones eficaces  $\sigma_{M_4}^X$  obtenidos. En este caso, se utilizó la línea característica  $M_4N_6$  ( $M\beta$ ) por ser la que sigue en intensidad al doblete  $M\alpha_{1,2}$ . Fue difícil resolver esta línea de la correspondiente a la transición  $M_5N_7$  porque la diferencia de energías es de aproximadamente 75 eV, por debajo de la resolución del detector, a pesar de esta dificultad pudo resolverse gracias al proceso descrito en la sección 3.1.1. El borde de absorción de esta subcapa es  $E_{M_4} = (2116, 1 \pm 0, 3)$  eV y, como se puede observar en la figura 4.8, el crecimiento es muy rápido ya que a una energía  $E = 2218$  eV, aproximadamente 100 eV por encima del borde, se obtuvo una sección eficaz de 99 barns, algo similar pasa con la subcapa  $M_5$ . La curva  $\sigma_{M_5}^X$  también se obtuvo con una incertidumbre relativa menor que las correspondientes a las subcapas  $M_2$  y  $M_3$  (salvo algunas energías particulares). Esto se debe a que la transición  $M_5N_7$  es la más intensa ( $M\alpha_1$ ), por lo que tiene mucha estadística en los espectros. Para esta subcapa el borde de absorción es  $E_{M_5} = (2040, 4 \pm 0, 3)$  eV. En la figura 4.9 se muestra la curva obtenida para  $\sigma_{M_5}^X$ .

Todas las curvas obtenidas disminuyen abruptamente para energías incidentes mayores y próximas a las energías de los bordes de ionización reportadas por Bearden en [13], como era de esperarse.

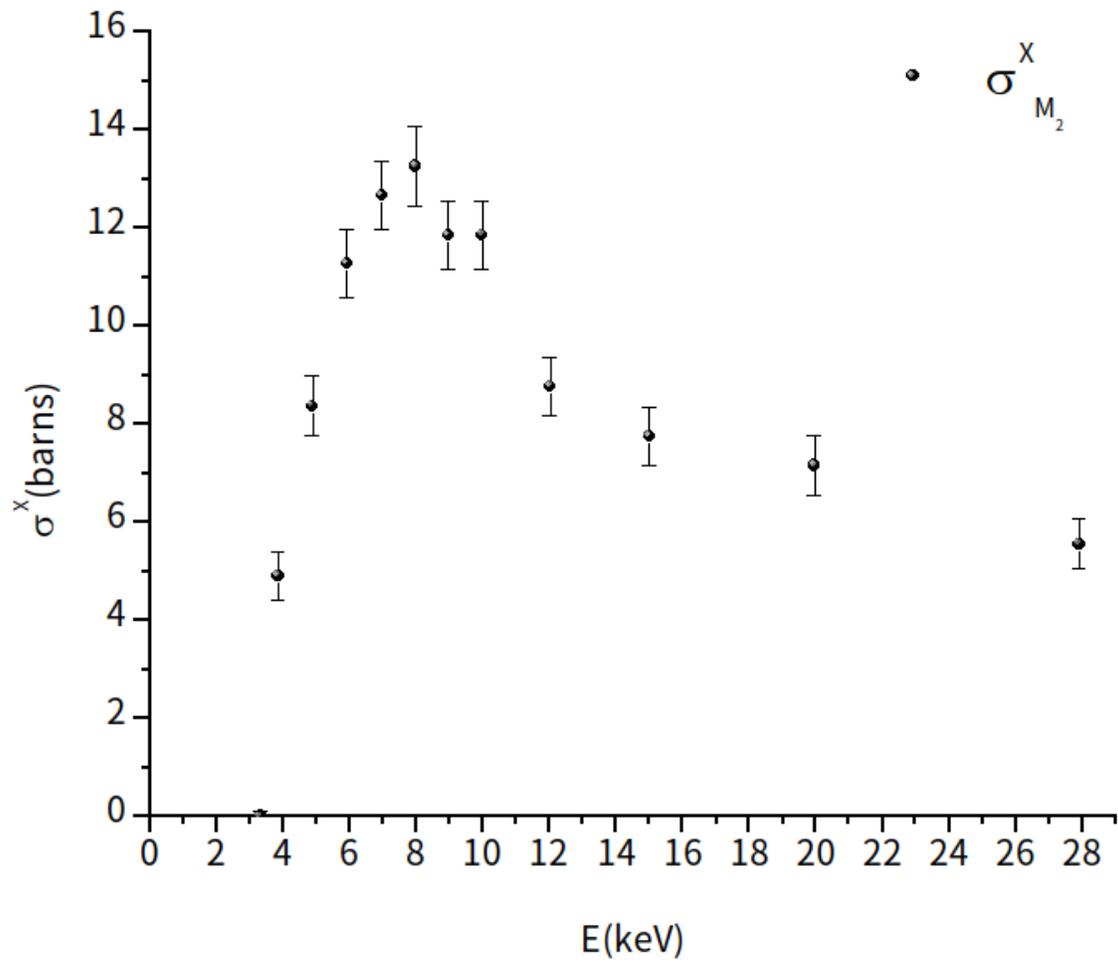


Figura 4.6: Secciones eficaces de producción de rayos x para la subcapa  $M_2$  en el rango de energías de 3 a 28 keV .

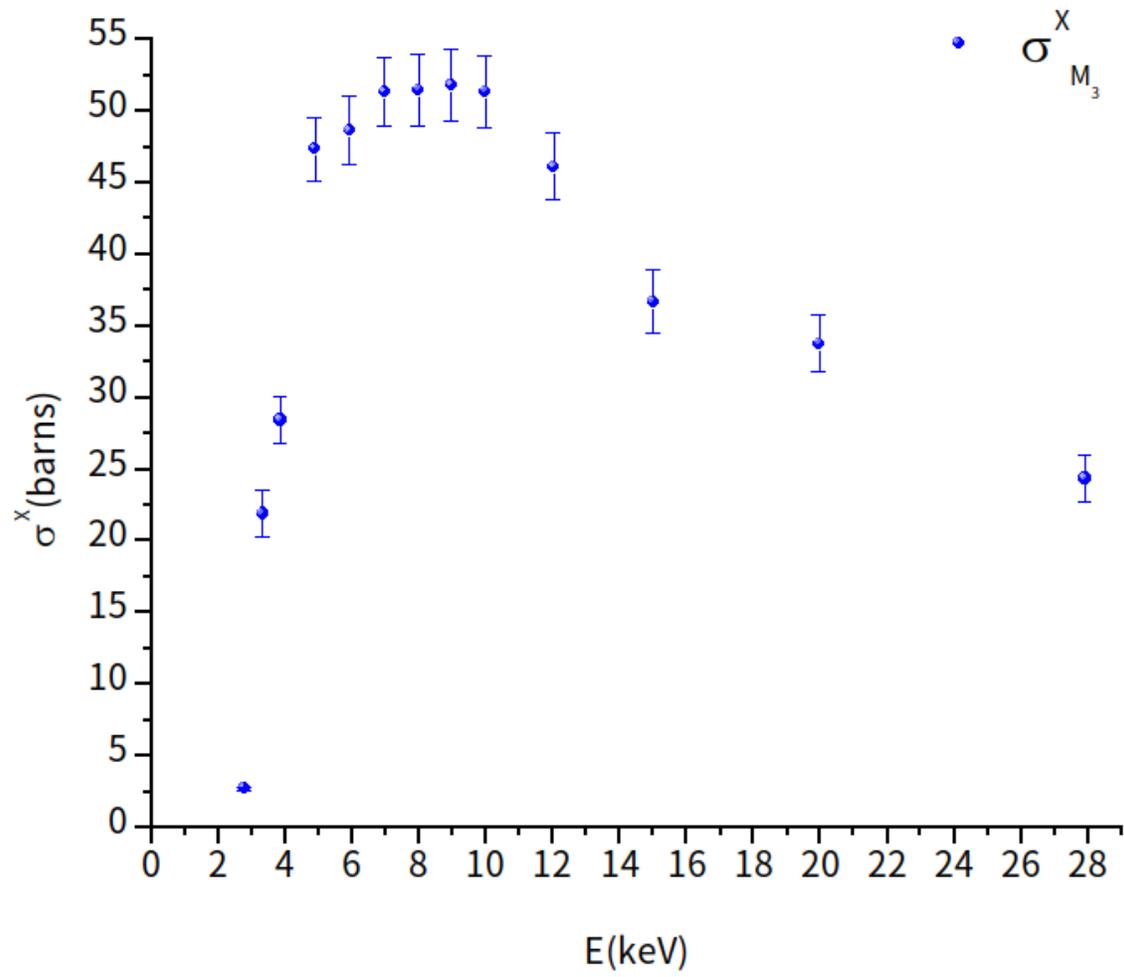


Figura 4.7: Secciones eficaces de producción de rayos x para la subcapa  $M_3$  en el rango de energías de 2 a 28 keV .

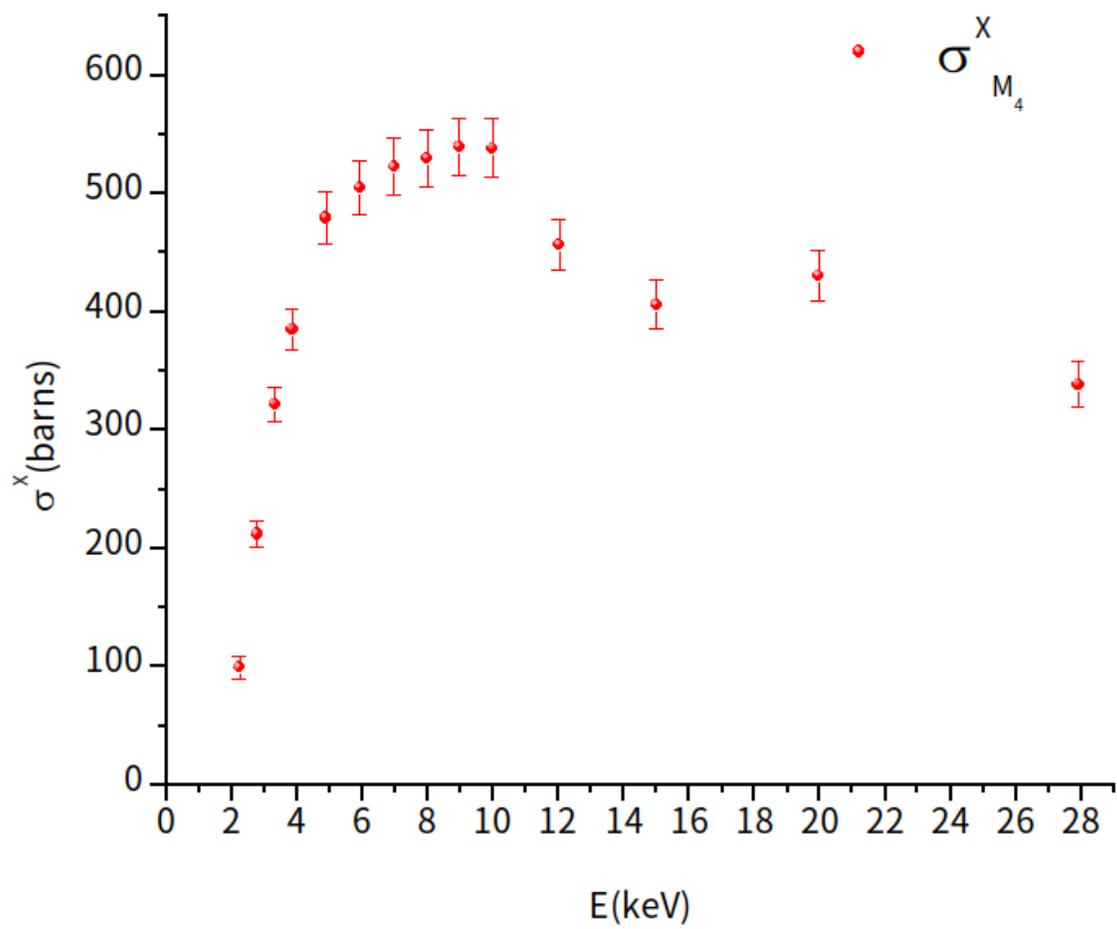


Figura 4.8: Secciones eficaces de producción de rayos x para la subcapa  $M_4$  en el rango de energías de 2 a 28 keV.

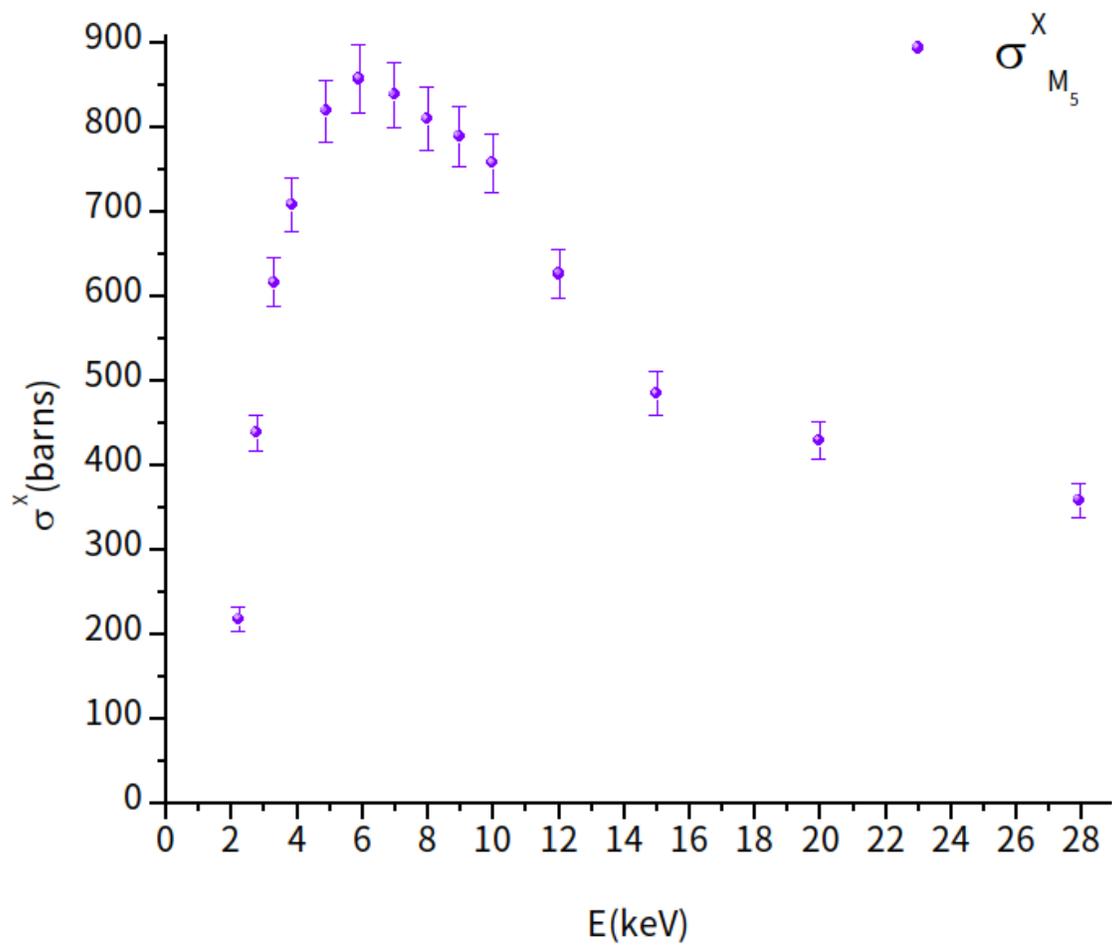


Figura 4.9: Secciones eficaces de producción de rayos x para la subcapa  $M_5$  en el rango de energías de 2 a 28 keV.

### 4.3. Incertidumbres en las secciones eficaces de producción de rayos x

La intensidad de las líneas características detectadas, como se mencionó antes, está dada por la ecuación 1.25. Se puede estimar la incertidumbre en las secciones eficaces de producción de rayos x propagando las incertezas en la intensidad  $P_k$ , la cantidad de electrones incidentes  $N_e$  y la eficiencia del detector  $\epsilon(E_k)$ . Las incertezas en la cantidad de electrones incidentes están relacionadas con las incertezas en la corriente y en los tiempos vivos de adquisición, aunque la contribución del tiempo vivo a la incerteza de  $\sigma_i^X$  se puede despreciar ya que este se conoce con mucha precisión y su contribución es pequeña. De la tabla 2.1 se puede ver que la incertidumbre relativa de la corriente va de 0,003 a 0,024. Por otro lado, la incerteza en la eficiencia del detector en este caso, es mayormente debida a la incerteza del ángulo sólido subtendido por el mismo, que tiene una incertidumbre relativa de 0,04. Se puede decir entonces que:

$$U_{\sigma^X} = \sigma^X \sqrt{\left(\frac{U_{i_0}}{i_0}\right)^2 + \left(\frac{U_{\Delta\Omega}}{\Delta\Omega}\right)^2 + \left(\frac{U_{P_k}}{P_k}\right)^2} \quad (4.1)$$

Para la intensidad  $P_k$  se obtuvieron incertidumbres relativas que van desde 0,005 a 0,267. La manera de estimar la incertidumbre en  $P_k$  debido a las incertezas en el resto de parámetros optimizados durante el procedimiento descrito en la sección 3.8 fue mediante diferenciación numérica, como se describe en [10]. Este procedimiento tiene en cuenta la influencia de la incerteza estadística inherente a las cuentas registradas para cada canal sobre la incerteza de cada parámetro optimizado. Evaluando la matriz de correlación definida en [10] para cada paso de optimización de parámetros, se puede mantener un criterio para estimar las incertezas en  $P_k$ . La forma en la que se consiguió estimar esta incerteza fue fijando el valor del factor  $M_j$  de interés y refinar todos los parámetros de calibración, factores de escala  $M_i$  (con  $i \neq j$ ), factor de escala de fondo y parámetros de asimetría juntos, exceptuando aquellos cuyos coeficientes en la matriz de correlación sean mayor a 0,9. Se realizó este procedimiento para  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  en cada uno de los espectros. Para cada uno de estos, se verificó al final que los coeficientes de correlación no diagonales de todos los parámetros refinados cumplan este criterio, y como resultado de este procedimiento se obtuvieron estimaciones para las incertidumbres de  $P_k$ .

Por otro lado, también es importante analizar las incertidumbres relativas con las que se midió las secciones eficaces en este rango particular de energías. En la figura 4.10 se muestra el comportamiento de las incertidumbres relativas para cada una de las curvas  $\sigma_{M_i}^X$ . Para la subcapa  $M_2$ , por ejemplo, disminuye rápidamente desde las energías más bajas hasta la energía para la cual la sección eficaz tiene un máximo y alcanza un mínimo de 5,5% aproximadamente. Para  $M_3$  está acotada por 3,6% y 7,3% y no muestra un comportamiento similar a la incertidumbre relativa de  $\sigma_{M_2}^X$ . Se puede decir que crece muy lentamente entre 5 y 28 keV. Este comportamiento también se observa para las subcapas  $M_4$  y  $M_5$ . Mientras más solapadas están las líneas de diagrama más grande es la incertidumbre relativa a bajas energías (cerca de los bordes de absorción), esta región es particularmente difícil de medir, en cambio, para altas energías parecen crecer muy lentamente (entre 5 y 28 keV). Las incertezas relativas van entre el 4% y el 10% (salvo puntos excepcionales). Se concluye que cerca de los bordes de absorción, los solapamientos entre las líneas de diagrama y la relación pico/fondo son factores que contribuyen mucho a la incertidumbre en la medición de las secciones eficaces de producción de rayos x mediante este método.

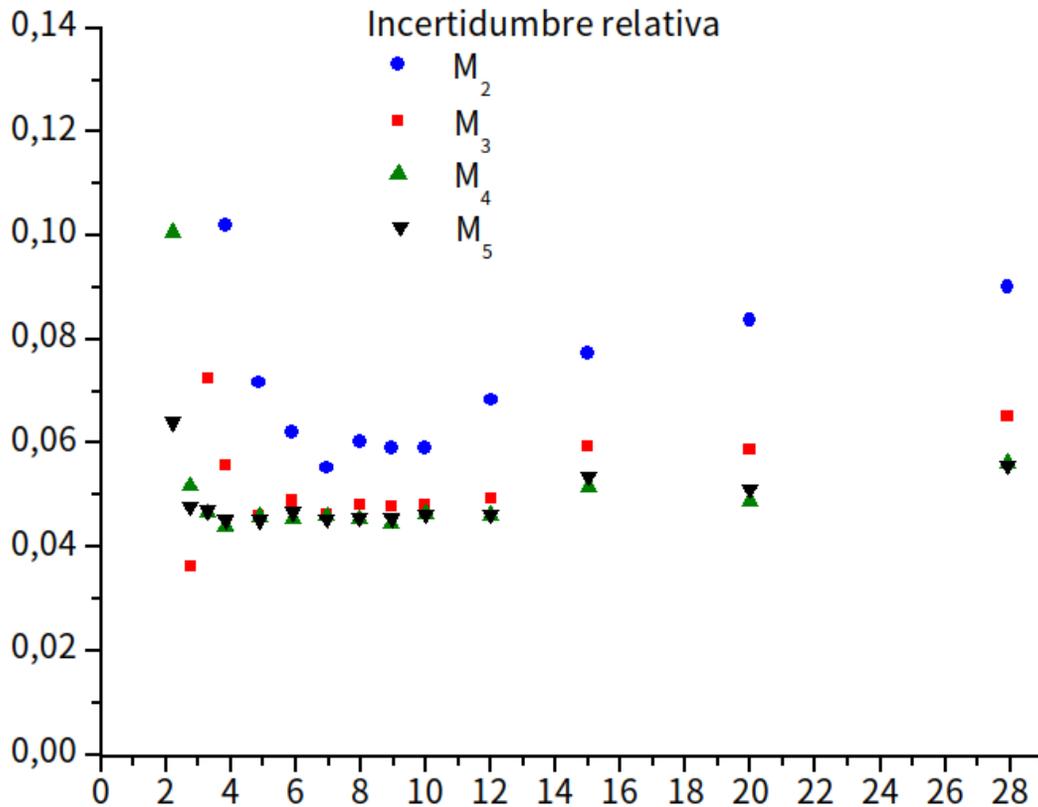


Figura 4.10: Incertidumbres relativas de las secciones eficaces de producción de rayos x de las subcapas  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  en el rango de energías entre 2 y 28 keV.

## 4.4. Comparación con otros datos experimentales

En esta sección se comparan los resultados obtenidos en el presente trabajo con las secciones eficaces de producción de rayos x publicadas por Carreras *et al* [24] para las subcapas  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  de platino (Pt,  $Z = 78$ ) y oro (Au,  $Z = 79$ ). Estas comparaciones se presentan en las figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 para  $\sigma_{M_2}^X$ ,  $\sigma_{M_3}^X$ ,  $\sigma_{M_4}^X$  y  $\sigma_{M_5}^X$  respectivamente. Principalmente se hace foco en la similitud del comportamiento de  $\sigma^X$  con la energía y su orden de magnitud. Los resultados correspondientes a la subcapa  $M_2$  se comparan con los resultados obtenidos por Aguilar [25], mediante el mismo procedimiento. Una importante diferencia entre las mediciones realizadas por Carreras y las del presente trabajo es que, en el artículo mencionado, la distribución de energía de los electrones que atraviesan la capa de carbono que recubre la muestra se obtuvo mediante simulaciones computacionales realizadas mediante el programa PENCYL del paquete PENELOPE [19], mientras que en este trabajo se calculó la energía promedio mediante el poder de frenado. Otra diferencia es que la capa de carbono que recubría la muestra al momento de medir los espectros de Au y Pt era más gruesa ( $z'_c = (62,5 \pm 1,0)$  nm) y los electrones experimentaban interacciones múltiples al atravesarla. Las mediciones del presente trabajo se realizaron luego de un pulido y un nuevo recubrimiento de la superficie de las muestras con una capa de carbono más delgada (ver sección 3.4) lo que hace más precisa la corrección por pérdida de energía de los electrones incidentes. En las figuras 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14 puede observarse que las secciones eficaces de producción de rayos x obtenidas en este trabajo para iridio son del mismo orden de magnitud que las reportadas para osmio, platino y oro por otros autores y las curvas tienen un comportamiento similar. Para la capa  $M_3$  se puede observar que mientras que Ir, Pt y Au tienen un máximo entre 45 y 53 barns, el osmio llega a 70 barns. Dadas las incertidumbres con las que se midió no se puede inferir ninguna dependencia de la sección eficaz de producción de rayos x con el número atómico.

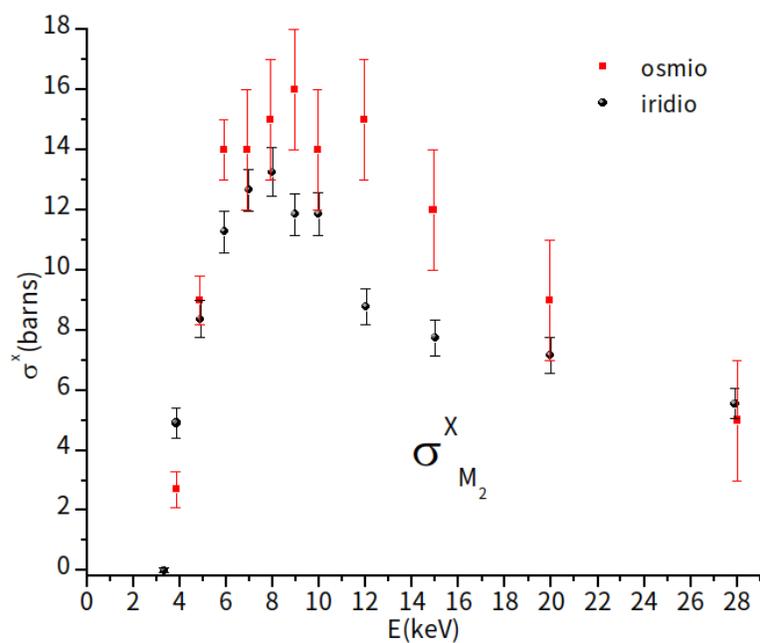


Figura 4.11: Comparación de las secciones eficaces de producción de rayos x de la subcapa  $M_2$  de osmio e iridio en el rango de energías de 2 a 28 keV.

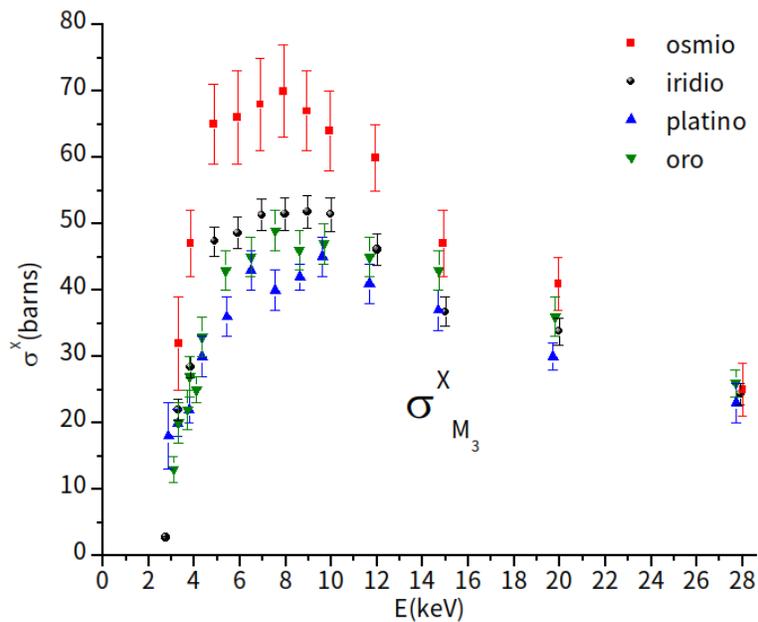


Figura 4.12: Comparación de las secciones eficaces de producción de rayos x de la subcapa  $M_3$  de osmio, iridio, platino y oro en el rango de energías de 2 a 28 keV.

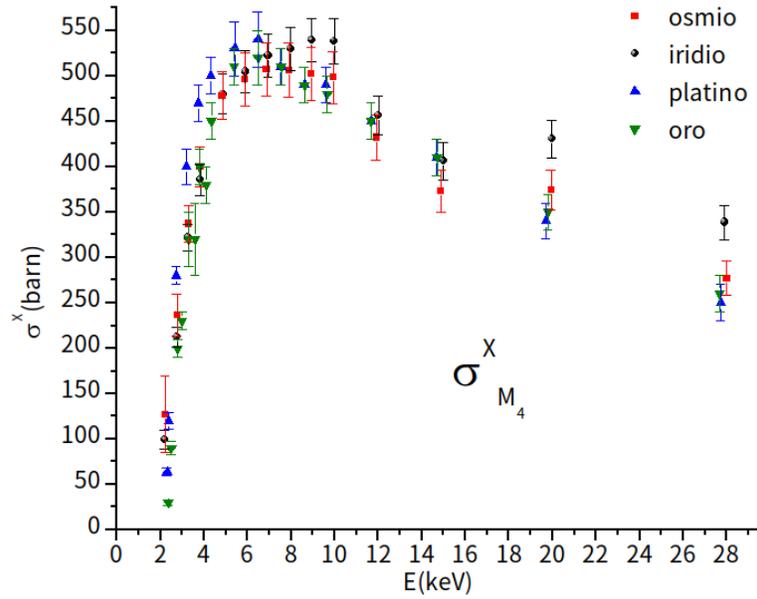


Figura 4.13: Comparación de las secciones eficaces de producción de rayos x de la subcapa  $M_4$  de osmio, iridio, platino y oro en el rango de energías de 2 a 28 keV.

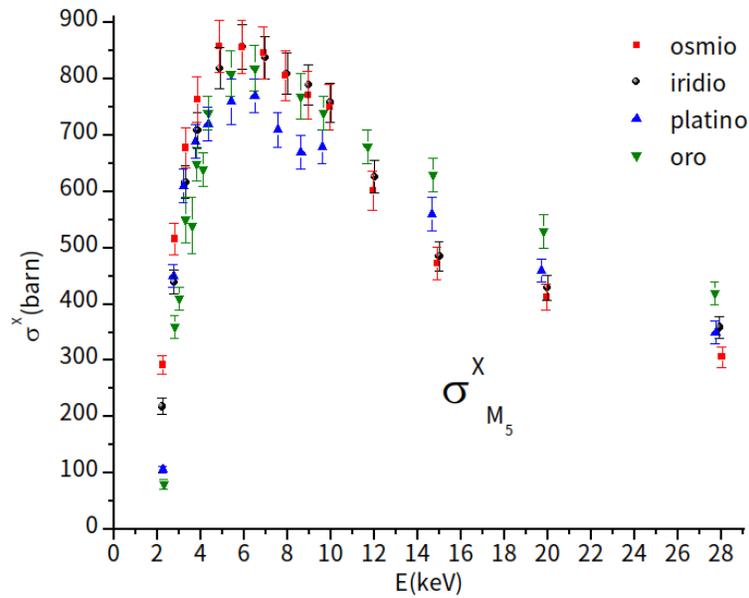


Figura 4.14: Comparación de las secciones eficaces de producción de rayos x de la subcapa  $M_5$  de osmio, iridio, platino y oro en el rango de energías de 2 a 28 keV.

## Capítulo 5

# Conclusiones

En este trabajo se determinaron secciones eficaces de producción de rayos x de la capa  $M$  del iridio ( $Z = 77$ ), por impacto de electrones. Para ello se indujeron decaimientos electrónicos hacia la capa  $M$  mediante el bombardeo de electrones sobre una muestra gruesa de iridio puro y se detectaron los rayos x emitidos mediante un espectrómetro dispersivo en energías en tiempos vivos de adquisición relativamente cortos (entre 2 y 6 minutos), se obtuvieron espectros con estadística suficiente para este propósito. Los espectros obtenidos fueron procesados utilizando un método de optimización de parámetros implementado en el software POEMA. Como resultado del procesamiento espectral se determinaron secciones eficaces de producción de rayos x,  $\sigma^X$ , para las subcapas  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  y  $M_5$  en el rango de energías entre 2 y 28 keV. Cabe mencionar que secciones eficaces para la subcapa  $M_2$ ,  $\sigma_{M_2}^X$ , no pudieron obtenerse en un trabajo previo [24].

Una de las ventajas del método implementado es la posibilidad de predecir y estudiar la intensidad de las líneas características utilizando el desarrollo de la función distribución de ionizaciones  $\phi(\rho z)$  y su dependencia con la profundidad másica  $\rho z$ . Además se utilizaron muestras gruesas, lo que nos permitió prescindir del conocimiento del grosor de las muestras estudiadas. En contraposición es necesario conocer con precisión el espesor del recubrimiento de carbono que se coloca en la superficie de la muestra, el cual se determinó en mediciones independientes usando el software POEMA.

Debido a la escasez de datos experimentales de secciones eficaces de cada subcapa  $M$  individual no es posible comparar los resultados del presente trabajo con datos de iridio de otros autores. Se realizó una comparación cualitativa y cuantitativa con los resultados reportados por Aguilar [25], para osmio, y por Carreras *et al* [24] para platino y oro, obtenidos por el mismo método. En esa comparación se observó una tendencia similar, y el mismo orden de magnitud, en todas las curvas de secciones eficaces e incertidumbres. Además, dada la proximidad en energía de las transiciones  $M_4N_6$  y  $M_5N_7$  ( $\Delta E \approx 75$  eV), resulta difícil la determinación de las correspondientes intensidades, debido a la fuerte correlación entre los parámetros espectrales involucrados. Al mismo tiempo, la limitada resolución en energías del espectrómetro EDS (133 eV) podría explicar que para la energía 19,972 keV tanto  $\sigma_{M_4}^X$  como  $\sigma_{M_3}^X$  parecen estar fuera de la tendencia general, lo cual también se puede apreciar en las secciones eficaces de producción de rayos x del osmio para una energía similar. Sin embargo este fenómeno se encuentra aún en discusión.

El método utilizado en este trabajo podría extenderse a la determinación de secciones eficaces de producción de rayos x de otros elementos pesados tales como talio, plomo, bismuto, torio y uranio,

ya que sus líneas características  $M\alpha$  y  $M\beta$  tienen diferencias de energía similares a la del iridio (70 eV  $< |E_{M\alpha} - E_{M\beta}| < 150$  eV) y comparables a la resolución del detector. El uso de un detector con mayor resolución, por ejemplo un espectrómetro WDS, podría mejorar la determinación de  $\sigma_{M_i}^X$ , pero alargaría considerablemente los tiempos de medición.

Por otro lado, la dispersión entre los datos disponibles en la literatura para producciones de fluorescencia y probabilidades de transiciones Coster-Kronig, para la capa  $M$  de iridio, dificulta la comparación entre secciones eficaces de producción de rayos x, obtenidas experimentalmente, y secciones eficaces de ionización, obtenidas numéricamente sobre la base de modelos empíricos o teóricos, como por ejemplo los de Bote y Salvat [26]. Dicha comparación está fuera de los objetivos del presente trabajo. La determinación experimental de secciones eficaces de producción de rayos x contribuye a la validación de diferentes procesos experimentales y modelos teóricos para la determinación de dichos parámetros de relajación.

# Bibliografía

- [1] N. Carron, *An introduction to the passage of energetic particles through matter*. CRC Press, 2006, 33.
- [2] J. Goldstein, C. Lyman, D. Newbury, E. Lifshin, L. Echlin P. Sawyer, Joy D. y J. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Micro analysis*. Tercera Edición. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [3] R. Packwood y J. Brown, “A Gaussian expression to describe  $\phi(\rho z)$  curves for quantitative electron probe microanalysis”, *X-ray Spectrometry*, **10**, 3, (1981), 138-146.
- [4] J. Riveros y G. Castellano, “Review of  $\varphi(\rho z)$  curves in electron probe microanalysis”, *X-Ray Spectrometry*, **22**, 1, (1993), 3-10.
- [5] S. Reed, “Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis”, *British Journal of Applied Physics*, **16**, 7, (1965), 913-926.
- [6] V. Scott, G. Love y S. Reed, *Quantitative electron-probe microanalysis*. Segunda edición. Ellis Horwood Ltd, London, 1995, 40-41.
- [7] J. Trincavelli, S. Limandri, A. Carreras y R. Bonetto, “Experimental method to determine the absolute efficiency curve of a wavelength dispersive spectrometer”, *Microscopy and Microanalysis*, **14**, 4, (2008), 306-314.
- [8] L. Reimer, “Electron scattering and diffusion”, En: *Scanning Electron Microscopy*. Springer, 1998, 57-134.
- [9] R. Bonetto, G. Castellano y J. Trincavelli, “Optimization of parameters in electron probe microanalysis”, *X-Ray Spectrometry*, **30**, 5, (2001), 313-319.
- [10] R. Bonetto, A. Carreras, J. Trincavelli y G. Castellano, “L-shell radiative transition rates by selective synchrotron ionization”, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **37**, 7, (2004), 1477-1488.
- [11] G. Castellano, J. Osan y J. Trincavelli, “Analytical model for the bremsstrahlung spectrum in the 0.25–20 keV photon energy range”, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **59**, 3, (2004), 313-319.
- [12] C. Chantler, “Detailed tabulation of atomic form factors, photoelectric absorption and scattering cross section, and mass attenuation coefficients in the vicinity of absorption edges in the soft X-ray (Z= 30–36, Z= 60–89, E= 0.1 keV–10 keV), addressing convergence issues of earlier work”, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **29**, 4, (2000), 597-1056.
- [13] J. Bearden y A. Burr, “Reevaluation of X-ray atomic energy levels”, *Reviews of Modern Physics*, **39**, 1, (1967), 125-142.

- [14] Moxtek Inc., "AP3 Datasheet; AP Window Mounts Note," 16 de Noviembre de 2021. URL: <https://moxtek.com/wp-content/uploads/pdfs/WIN-DATA-1001-AP3-Ultra-thin-Windows-Rev-G.pdf>.
- [15] D. Bote, F. Salvat, A. Jablonski y C. Powell, "Cross sections for ionization of K, L and M shells of atoms by impact of electrons and positrons with energies up to 1 GeV: Analytical formulas", *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **95**, 6, (2009), 871-909.
- [16] X. Llovet, C. Powell, F. Salvat y A. Jablonski, "Cross sections for inner-shell ionization by electron impact", *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **43**, 1, (2014), 013102.
- [17] W. Duane y F. Hunt, "Proceedings of the American Physical Society. On X-ray Wave-Lengths", *Phys. Rev.*, **6**, (1915), 166-172.
- [18] M. Berger, M. Inokuti, H. Anderson, H. Bichsel, J. Dennis, D. Powers, S. Seltzer y J. Turner, "Stopping power for Electrons and Positrons", *Journal of the International Commission on Radiation Units and Measurements*, **19**, 2, (1984), NP-NP.
- [19] F. Salvat, J. M Fernández-Varea y J. Sempau, "PENELOPE 2011: A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport", OECD, Nuclear Energy Agency. Issy-les-Moulineaux, France, (2011).
- [20] C. Visňovezky, S. Limandri, M. Canafoglia, R. Bonetto y J. Trincavelli, "Asymmetry of characteristic X-ray peaks obtained by a Si (Li) detector", *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **62**, 5, (2007), 492-498.
- [21] G. Phillips y K. Marlow, "Automatic analysis of gamma-ray spectra from germanium detectors", *Nuclear Instruments and Methods*, **137**, 3, (1976), 525-536.
- [22] J. Bearden, "X-Ray Wavelengths", *Reviews of Modern Physics*, **39**, 1, (1967), 86-99.
- [23] S. Perkins, David C., M. Chen, J. Rathkopf, J. Scofield y J. Hubbell, "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*. UCRL-50400, **30**, (1991), 3.21-3.50.
- [24] A. Carreras, G. Castellano, S. Segui y J. Trincavelli, "Experimental x-ray-production cross sections for the M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub>, and M<sub>5</sub> subshells of Pt and Au by electron impact", *Physical Review A*, **102**, 1, (2020), 012817, 1-9.
- [25] A. Aguilar, "Determinación de secciones eficaces de producción de rayos X en subcapas M del Osmio por impacto de electrones". Tesis de grado. Universidad Nacional de Córdoba, Fa.Ma.F, 2021.
- [26] D. Bote y F. Salvat, "Calculations of inner-shell ionization by electron impact with the distorted-wave and plane-wave Born approximations", *Physical Review A*, **77**, 4, (2008), 042701, 1-24.