
Interacción de electrones y protones con
la materia. Caracterización del espectro
de rayos x emitido por impacto de
electrones y protones.



TESIS DOCTORAL

Tabatha Rodríguez Cabello

Facultad de Matemática, Astronomía y Física
Universidad Nacional de Córdoba

10 de noviembre de 2017

Dirigida por el Doctor

Jorge Trincavelli



Interacción de electrones y protones con la materia. Caracterización del espectro de rayos x emitido por impacto de electrones y protones por Tabatha Pamela Rodríguez

Cabello se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons](#)

[Atribución-NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional.](#)

*Dedicada a
mi hermano*

Agradecimientos

Agradezco a mis padres y a mi hermano por el apoyo constante e incondicional que me han entregado. A mis padres por haberme enseñado que con esfuerzo, trabajo y constancia todo se consigue. Por que todos mis logros se los debo a ellos.

A Andrés, por ser una parte importante en mi vida, por apoyarme y estar conmigo en las buenas y en las malas.

A mi director de tesis, el Dr. Jorge Trincavelli, por todo su esfuerzo y dedicación. Por que ha sido un privilegio poder contar con su guía durante mi doctorado.

A mis compañeros y amigos de la facultad, por todos los lindos momentos que pasamos durante estos años, que espero que se repitan a pesar de la distancia.

Y finalmente a la facultad por haberme dado un lugar para trabajar y desarrollarme como investigadora, y al CONICET por haberme dado la oportunidad de realizar este doctorado otorgandome una beca.

Resumen

Durante el desarrollo de esta tesis se estudiaron espectros de rayos x de transiciones atómicas con estados de vacancia inicial en las capas L, generados por impacto de electrones, en Fe, Ni, Ru, Ag y Te. Para el análisis de los espectros se utilizó el software POEMA, basado en un método de optimización de parámetros. Se determinaron parámetros atómicos correspondientes a las líneas de diagrama, como energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales. A partir de estos resultados se determinaron además anchos de algunos niveles atómicos. Se estudiaron también otras estructuras presentes en el espectro, como líneas satélites y emisiones Auger radiativas (RAE), en donde se obtuvieron intensidades y energías relativas a las líneas de diagrama correspondientes. Estas últimas, en el caso de las estructuras RAE permitieron asociar cada una de ellas a un borde de absorción.

Para realizar los estudios mencionados anteriormente se introdujeron algunas mejoras al programa POEMA, lo que permitió conocer su estructura y funcionamiento. Esto motivó la creación de un programa equivalente, para el análisis de espectros de rayos x generados por impacto de protones (PIXE). El programa PAMPA (Parameter Assessment Method for PIXE Analysis) desarrollado a lo largo de este trabajo de tesis, permite realizar el ajuste de un espectro a través de una función analítica utilizada para describirlo, que depende tanto de parámetros atómicos como experimentales. El ajuste se lleva a cabo minimizando las diferencias cuadráticas entre el espectro experimental y la función analítica, mediante el refinamiento de estos parámetros. Dicha función toma en cuenta las intensidades de las líneas de diagrama, ya sea para muestras delgadas o gruesas, además de otras estructuras originadas en el proceso de detección, como picos suma, picos de escape y de fluorescencia interna de Si, y las asimetrías generadas en los picos característicos debido a la colección incompleta de cargas. Cuenta además con un modelo semi-empírico para el fondo continuo, cuyo desarrollo también es parte de esta tesis.

Cuando los parámetros a refinar son las concentraciones másicas, el software PAMPA se convierte en un programa de cuantificación sin estándares. Con el fin de probar este software como herramienta de cuantificación, se analizaron espectros de PIXE de film delgados sobre un sustrato y de muestras gruesas. Los resultados obtenidos para las concentraciones se compararon con las concentraciones de referencia y con cuantificaciones realizadas utilizando el reconocido software GUPIX.

Abstract

During the development of this thesis, we studied x-ray spectra of atomic transitions with initial vacancy states in L shells, induced by electron impact, in Fe, Ni, Ru, Ag and Te. For the analysis of the spectra we used the software POEMA, based on a parameter optimization method. Atomic parameters corresponding to the diagram lines were determined, such as characteristic energies, relative transition probabilities and natural linewidths. From these results, widths of some atomic levels were also determined. Other structures present in the spectrum were also studied, such as satellite lines and radiative Auger emissions (RAE), for which intensities and energies relative to the corresponding diagram lines were obtained. The latter, in the case of the RAE structures, allowed us to associate each of them to an absorption edge.

In order to perform the studies mentioned above, some improvements were made to the program POEMA, which allowed us to know its structure and operation. This led to the creation of an equivalent program, for the analysis of x-ray spectra generated by protons impact (PIXE). The program PAMPA (Parameter Assessment Method for PIXE Analysis), developed during this work, allows for the fitting of a spectrum through an analytical function used to describe it, which depends on both atomic and experimental parameters. The fitting is carried out by minimizing the quadratic differences between the experimental spectrum and the analytical function, through the refinement of these parameters. This function takes into account the intensities of the diagram lines, either for thin or thick samples, in addition to other structures originated in the detection process, such as sum peaks, escape peaks and internal Si fluorescence, and the asymmetries generated in the characteristic peaks due to the incomplete charge collection. It also involves a semi-empirical model for the continuous background, whose development is also part of this thesis.

When the parameters to be refined are the mass concentration, the PAMPA software becomes a standardless quantification program. In order to test this software

as a quantification tool, thin films and thick samples were analyzed. The results obtained for the concentrations were compared with the reference concentrations and with quantifications made using the well-known GUPIX software.

Índice

Agradecimientos	v
Resumen	vii
Abstract	ix
1. Introducción	1
1.1. Motivación e ideas centrales	1
1.2. Organización de la tesis	2
2. Consideraciones generales	5
2.1. Espectroscopía de rayos x	5
2.1.1. Líneas características	6
2.1.2. Líneas satélites	9
2.1.3. Fondo continuo	10
2.1.4. Atenuación de los rayos x	10
2.2. Detección de los rayos x	11
2.2.1. Sistema dispersivo en energía	13
2.2.1.1. Detectores de estado sólido convencional:	13
2.2.1.2. Detectores SDD:	15
2.2.2. Sistema dispersivo en longitud de onda	16
2.3. Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)	19
2.3.1. Arreglo experimental	19
2.3.2. Radiación de fondo	20
2.4. Emisión de rayos x por impacto de partículas (PIXE)	21
2.4.1. Arreglo experimental	22
	xi

2.4.2. Fondo continuo	23
2.4.3. Sección eficaz de ionización	24
3. Herramientas utilizadas	27
3.1. Equipamiento	27
3.1.1. Electrones	27
3.1.2. Protones	29
3.2. Herramientas computacionales	31
3.2.1. POEMA	31
3.2.2. SRIM	33
3.2.3. GUPIX	34
4. Análisis de espectros de rayos x por impacto de electrones	35
4.1. Introducción	35
4.2. Espectros de Ru, Ag y Te	37
4.2.1. Experimental	37
4.2.2. Resultados y análisis	38
4.2.2.1. Energías características	38
4.2.2.2. Probabilidades relativas de transición	42
4.2.2.3. Anchos naturales	46
4.2.2.4. Líneas satélite y RAE	47
4.3. Espectros de Fe y Ni	54
4.3.1. Experimental	55
4.3.2. Resultados y análisis	56
4.3.2.1. Energías características	57
4.3.2.2. Probabilidades relativas de transición	58
4.3.2.3. Anchos naturales	60
4.3.2.4. Líneas satélite y RAE	62
4.4. Conclusiones	65
5. Método de ajuste de espectros de PIXE	67
5.1. Introducción	67
5.2. Análisis espectral	68
5.3. Picos característicos	69

5.3.1. Muestras delgadas	69
5.3.2. Muestras gruesas	70
5.4. Atenuación de fotones	71
5.5. Forma de los picos	72
5.6. Picos espurios	73
5.6.1. Picos de escape	73
5.6.2. Picos suma	75
5.6.3. Pico de fluorescencia interna	76
5.7. Fondo continuo	77
5.8. Eficiencia	81
5.9. Bases de datos	81
5.10. Metodología de ajuste y especificaciones del programa	83
5.10.1. Procedimiento de minimización	83
5.10.2. Parámetros refinables	84
5.10.3. Procedimiento de ajuste	86
5.10.4. Estimación de errores	87
5.10.5. Especificaciones del programa	88
5.11. Conclusiones	88
6. Cuantificación de espectros de rayos x por impacto de protones	91
6.1. Introducción	91
6.2. Análisis espectral	92
6.3. Estimación de errores	93
6.4. Muestras delgadas	95
6.4.1. Experimental	95
6.4.2. Resultados y análisis	96
6.5. Muestras gruesas	100
6.5.1. Experimental	100
6.5.2. Análisis de asimetrías	101
6.5.3. Resultados	103
6.6. Conclusiones	108
7. Conclusiones y perspectivas futuras	111
7.1. Conclusiones finales	111

7.2. Perspectivas futuras	113
Bibliografía	115
Índice alfabético	122
Lista de acrónimos	122

Índice de figuras

2.1. Principales transiciones atómicas permitidas.	6
2.2. Energías de las principales líneas características en función de Z. Gráfico extraído de [1].	7
2.3. Atenuación de un haz de rayos x atravesando un material homogéneo de densidad ρ	11
2.4. Esquema de un detector dispersivo en energía.	14
2.5. Esquema de un detector SDD.	15
2.6. Configuración más sencilla de un WDS.	16
2.7. Círculo de Rowland para una configuración tipo (a) Johann y (b) Johansson.	18
2.8. Funcionamiento de un detector gaseoso.	18
2.9. Esquema de un arreglo experimental de EPMA.	20
2.10. Espectros de rayos X de un espécimen de cerebro usando (a) una microsonda de electrones y (b) una microsonda de protones. Gráfico obtenido de [2].	21
2.11. Esquema de un arreglo experimental de PIXE.	22
2.12. Contribuciones al fondo en un espectro de rayos x medido con PIXE. Gráfico cualitativo obtenido de [1].	24
2.13. Valores teóricos (ECPSSR) de sección eficaz de ionización de las capas K y L en función de la energía del protón ($1 \text{ B} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Gráfico obtenido de [2].	25
3.1. Microscopio electrónico de barrido y espectrómetros del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la Universidad Nacional de San Luis.	28

3.2. Laboratorio de Colisiones Atómicas del Centro Atómico de Bariloche, Argentina.	30
3.3. Laboratorio del Centro Nacional de Aceleradores, Sevilla, España.	30
4.1. Espectros de rayos x de líneas L medidos a 20 keV: a) Ru, b) Ag, c) Te.	39
4.2. Diferencias entre las energías características obtenidas en este trabajo con respecto a los valores reportados por otros autores.	41
4.3. Diferencias porcentuales de RTPs entre los datos obtenidos relativos a los valores reportados por otros autores.	44
4.4. Diferencias entre los anchos naturales obtenidos en este trabajo y los valores reportados por otros autores.	46
4.7. Espectros de rayos x de Ru en las regiones (a) $L\alpha$ y (b) $L\beta_{2,15}$	51
4.8. Espectros de rayos x de Ag en las regiones (a) $L\alpha$ y (b) $L\beta_{2,15}$	52
4.9. Espectros de rayos x de Te en las regiones (a) $L\alpha$ y (b) $L\beta_{2,15}$	53
4.10. Curva de eficiencia del espectrómetro WDS.	56
4.11. Espectro L de Fe medido a 5 keV.	57
4.12. Espectro L de Ni medido a 5 keV.	58
4.13. Diferencias en las energías características reportadas por otros autores con respecto a los valores obtenidos en este trabajo.	59
4.14. Diferencias porcentuales en los valores de RTP reportados por otros autores relativa a los valores obtenidos en este trabajo.	60
4.15. Diferencias porcentuales en los valores de anchos reportados por otros autores relativa a los valores obtenidos en este trabajo.	61
4.17. Espectro de rayos x de Fe en la región $L\alpha$, $L\beta_1$	63
4.18. Espectro de rayos x de Ni en la región $L\alpha$, $L\beta_1$	64
5.1. Geometría utilizada en el análisis de una muestra plana homogénea.	71
5.2. Comparación de los ajustes de las líneas (a) $K\alpha$ del oxígeno y (b) $K\alpha$ del calcio, sin asimetría (izquierda) y con asimetría (derecha).	74
5.3. Ajuste de un espectro de KCl generado por protones de 1000 keV.	75
5.4. Ajuste de un espectro de MgF_2 generado por protones de 1000 keV.	77
5.5. Espectros del fondo generado en una muestra de carbono a distintas energías de incidencia.	78

5.6. Ajuste del fondo en un espectro de (a) film de CaF_2 sobre un sustrato de Mylar y (b) muestra gruesa de MgO	80
5.7. Algoritmo de minimización <i>Amoeba</i>	85
5.8. Entorno gráfico del programa.	89
6.1. Eficiencia del detector de Si(Li) con los diferentes espesores obtenidos.	96
6.2. Espectros de (a) CaF_2 , (b) KCl y (c) RbI	97
6.3. Histogramas de las diferencias relativas entre la cuantificación realizada con ambos programas con respecto a los valores de referencia.	98
6.4. Valores obtenidos para (a) áreas y (b) <i>tail</i> en función de la energía de la línea característica.	102
6.5. Ajuste de la líneas $\text{K}\alpha$ y $\text{K}\beta$ de K en la muestra de feldespato.	103
6.6. Espectros de (a) muscovita, (b) feldespato y (c) BCR.	104
6.7. Histograma con las diferencias relativas para las concentraciones obtenidas con ambos softwares con respecto a los valores de referencia.	105

Índice de Tablas

2.1. Cristales utilizados en un espectrómetro WDS.	19
4.1. Energías características de las líneas L de Ru, Ag y Te (en keV). . . .	40
4.2. Probabilidades relativas de transición de las líneas L de Ru, Ag y Te.	43
4.3. Anchos naturales de línea de las líneas L de Ru, Ag y Te (en eV). . .	45
4.4. Anchos de niveles atómicos de Ru, Ag y Te (en eV).	47
4.5. Energías y áreas relativas de bandas satélites de Ru, Ag y Te.	48
4.6. Energías y áreas relativas de estructuras RAE de Ru, Ag y Te.	49
4.7. Energías características (en keV) obtenidas para Fe y Ni.	58
4.8. Probabilidades relativas de transición obtenidas para Fe y Ni.	59
4.9. Anchos naturales de línea (en eV) obtenidos para Fe y Ni.	61
4.10. Energías relativas y áreas de líneas satélites y bandas RAE.	63
6.1. Espesores obtenidos para el detector de Si(Li).	96
6.2. Concentraciones máxicas obtenidas para las muestras delgadas.	99
6.3. Concentraciones máxicas obtenidas para muestras gruesas.	106
6.4. Concentraciones máxicas obtenidas para muestras gruesas.	107
6.5. Concentraciones máxicas obtenidas para muestras gruesas.	108

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación e ideas centrales

El espectro de emisión de rayos x característicos de un determinado elemento presenta un conjunto de líneas intensas llamadas líneas de diagrama, que son las que se utilizan convencionalmente en diversas técnicas espectroscópicas para la caracterización de materiales. Además contiene otras líneas y estructuras de intensidad mucho menor, llamadas líneas satélites, las cuales son generadas por diversos procesos tales como transiciones prohibidas por las reglas de selección dipolar, efecto Auger radiativo (RAE), transiciones que involucran orbitales moleculares en compuestos y procesos de ionización múltiple. Estas líneas satélites presentes en el espectro pueden ser resueltas del pico principal, dependiendo de la resolución en energías del sistema de detección.

El estudio de las líneas de diagrama permite por un lado, determinar magnitudes de interés en el estudio de procesos de ionización-relajación tales como las secciones eficaces de ionización de rayos x, probabilidades relativas de transición, anchos naturales de línea, etc., y por otro, sus intensidades pueden relacionarse con la abundancia del átomo emisor en el blanco, lo que ha dado lugar a diferentes técnicas de caracterización de materiales según sea la fuente de excitación: fluorescencia de rayos x (FRX) en el caso de fotones [3], EPMA para incidencia de electrones [4] y PIXE cuando la muestra es bombardeada con protones u otras partículas cargadas[2]. Una descripción adecuada de las líneas satélites es de interés para estas técnicas, ya que sin una correcta deconvolución espectral que contemple todas las líneas se pueden cometer errores muy importantes cuando se pretende cuantificar la composición quí-

mica de muestras con elementos en bajas concentraciones.

Todas estas líneas y estructuras están montadas sobre un espectro continuo cuyas características dependen del blanco y de la fuente de excitación. La descripción adecuada del espectro continuo es fundamental para poder determinar la intensidad neta de los picos de interés.

La descripción analítica del espectro de rayos x requiere de una metodología avanzada para el procesamiento de los espectros experimentales. Para esto ya se ha desarrollado un sistema de análisis espectral basado en el refinamiento de parámetros en microanálisis con sonda de electrones (EPMA) [5, 6, 7], análogo al método de Rietveld utilizado en difracción de rayos x [8, 9, 10], y sería de interés llevar a cabo un trabajo similar para la técnica de PIXE.

Esta tesis apunta a contribuir al estudio de espectros de rayos x producidos por impacto de electrones y protones. Para ello se abordó la determinación de parámetros atómicos a través del análisis de espectros obtenidos con la técnica de EPMA, tales como energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea. Además se realizó un estudio de las bandas satélites presentes en los espectros.

En el caso de incidencia de protones, se llevó a cabo una caracterización del espectro continuo registrado en un experimento de PIXE. Por otra parte, en relación a los aspectos instrumentales de esta técnica, se determinaron parámetros de asimetría de picos característicos detectados, probabilidad de generación de picos de escape y probabilidad de picos suma.

Todo esto se aplicó al desarrollo de un sistema de análisis sin estándares basado en el refinamiento de parámetros, análogo al método Rietveld [8] utilizado en difracción de rayos x, y al implementado también en la técnica de microanálisis con sonda de electrones (EPMA), a través del programa POEMA [5].

1.2. Organización de la tesis

- Capítulo 1: Esta primera parte de la tesis corresponde a una breve introducción, en donde se exponen las motivaciones y aportes más importantes de este trabajo. Se explica también cómo está organizada la tesis.
- Capítulo 2: En este capítulo se explican los conceptos generales relacionados con la emisión de rayos x. Además se exponen brevemente las técnicas de

EPMA y PIXE utilizadas durante el desarrollo de la tesis.

- Capítulo 3: Trata sobre las herramientas usadas durante la tesis. En una primera parte se presentan los equipos que se utilizaron para todas las mediciones y en una segunda parte, se explican los programas de computación utilizados en distintas partes del trabajo.
- Capítulo 4: Aquí se presentan dos trabajos realizados, que tratan sobre el análisis de espectros de rayos x medidos por impacto de electrones, en donde se determinan parámetros atómicos de los elementos analizados y además se realiza un estudio de las líneas satélites y estructuras debidas a la emisión Auger radiativa. En el primer trabajo se estudiaron los elementos Ru, Ag y Te, y Fe y Ni en el segundo. Los resultados fueron publicados en los siguientes artículos:
 - “Structure of the Ru, Ag and Te L X-ray emission spectra”, T. Rodríguez, A. Sepúlveda, A. Carreras, G. Castellano y J. Trincavelli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2016, 31, 780.
 - “Structure of the Fe and Ni L x-ray spectra”, A. Sepúlveda, T. Rodríguez, P.D. Pérez, A.P.L. Bertol, A.C. Carreras, J. Trincavelli, M.A.Z. Vasconcellos, R. Hinrichs y G. Castellano, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 385-392
- Capítulo 5: En este capítulo se presenta el programa PAMPA (Parameter Assessment Method for PIXE Analysis) desarrollado durante el doctorado, el cual permite analizar espectros de rayos x medidos por impacto de protones (PIXE) de muestras delgadas y gruesas. Se detallan las expresiones utilizadas para la descripción de las líneas características y otras estructuras presentes en el espectro, además del método utilizado para el ajuste. El programa incluye un modelo semi-empírico para el fondo continuo, el cual fue publicado en el siguiente artículo:
 - “Bremsstrahlung in carbon thick targets by proton incidence”, P.D. Pérez, A.P.L. Bertol, T.P. Rodríguez, M.A.Z. Vasconcellos, J.C. Trincavelli, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 318 (2014) 23-26.

- Capítulo 6: Se presenta una aplicación del software detallado en el capítulo anterior como herramienta de cuantificación sin estándares mediante PIXE en muestras delgadas y gruesas. Se determinaron las concentraciones de los elementos presentes en 15 diferentes muestras, las cuales se comparan con cuantificaciones realizadas utilizando el software comercial GUPIX. Este trabajo fue publicado en el siguiente artículo:
 - “Standardless semi-quantitative analysis by PIXE”, T. Rodríguez, S. Li-mandri, S. Suárez, I. Ortega-Feliud y J. Trincavelli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2017, 32, 1020-1030.
- Capítulo 7: Aquí se presentan las conclusiones finales de todo el trabajo de tesis y además las posibles perspectivas del trabajo.

Capítulo 2

Consideraciones generales

RESUMEN: En este capítulo se realiza una introducción de todos los conceptos que se tendrán en cuenta a lo largo de la tesis. Se divide en tres partes: la primera está relacionada con los fenómenos asociados a la espectroscopía de rayos x y con los dos sistemas de detección de rayos x utilizados, dispersivo en energías y dispersivo en longitudes de onda. La segunda y tercera parte tratan de la técnica de microanálisis con sonda de electrones (EPMA) y de la técnica de PIXE, respectivamente.

2.1. Espectroscopía de rayos x

La espectroscopía de rayos x es un nombre genérico para designar las técnicas espectroscópicas basadas en la detección de rayos x que son utilizadas para determinar la estructura atómica o naturaleza química de materiales mediante diversos tipos de excitación. Cuando una muestra es irradiada con rayos x, electrones o iones de suficiente energía, se emite un espectro de rayos x propio de los átomos que la componen. Este espectro está compuesto por picos correspondientes a los rayos x característicos de los elementos presentes en la muestra irradiada y otras estructuras asociadas, como las bandas satélites, todo esto montado sobre un fondo continuo de rayos x que, en principio, se extiende desde cero hasta la energía de las partículas incidentes. Algunas de las técnicas de caracterización de materiales, asociadas al análisis del espectro de rayos x son el microanálisis con sonda de electrones o EPMA (Electron Probe MicroAnalysis), la emisión de rayos x inducida por partículas

cargadas o PIXE (Particle-Induced X-ray Emission) y la fluorescencia de rayos x o XRF (X-Ray Fluorescence), de las cuales dos fueron utilizadas durante el trabajo de tesis y se detallan más adelante. Estas técnicas difieren en la partícula utilizada para irradiar la muestra y en las configuraciones experimentales. Cada técnica posee aspectos positivos y negativos, como regiones de alta sensibilidad, costos de los equipamientos, complejidad de análisis, etc.

2.1.1. Líneas características

Debido a la alta energía de impacto de las partículas incidentes, un electrón de las capas internas de un átomo puede ser eyectado, de modo que se genera una vacancia en la estructura electrónica del átomo. El átomo excitado es inestable, ya que se encuentra en un estado de energía elevado y, por tanto, tiende a volver a su estado de mínima energía. La desexcitación se produce mediante la transición de electrones desde alguna de las capas más externas llenando la vacancia. Esta diferencia de energía puede ser emitida como un fotón de rayos x característico con energía igual a la diferencia energética entre el estado de energía superior y el de energía inferior, o bien a través de procesos no radiativos tales como la emisión Auger o de transiciones Coster-Kronig, los cuales se explican más adelante.

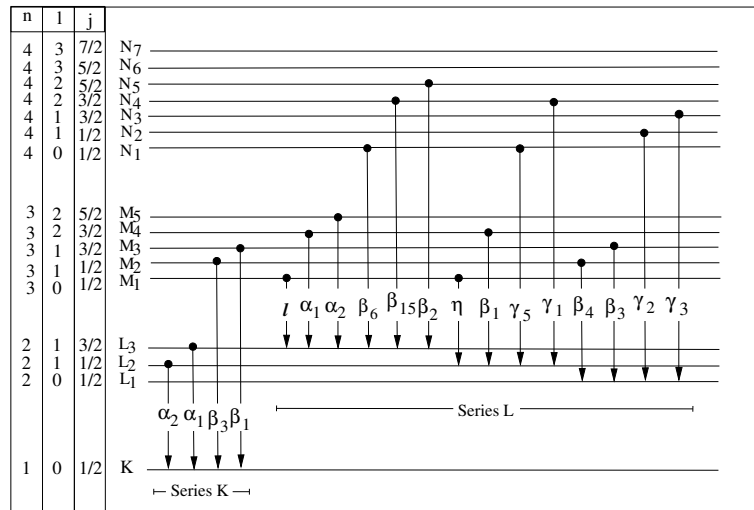


Figura 2.1: Principales transiciones atómicas permitidas.

Por otra parte, los electrones no pueden ocupar cualquier estado energético vacío, ya que existen muchas transiciones prohibidas según las reglas de selección dipolar

2.1. Espectroscopía de rayos x

definidas por la teoría cuántica. Estas transiciones deben satisfacer las siguientes reglas para los números cuánticos: $\Delta n \geq 1$, $\Delta l = \pm 1$ y $\Delta j = 0$ ó ± 1 . En la figura 2.1 se muestran las transiciones electrónicas más importantes para las capas K y L. Según la notación clásica, existen tres series de líneas de transición principales, las series K, L y M, caracterizadas porque la vacancia electrónica inicial se encuentra en las capas K, L o M respectivamente. Los picos de fluorescencia asociados se conocen como picos o líneas K, L o M. La línea más intensa de cada serie se denomina α , mientras que las siguientes, ordenadas en orden descendente de intensidad, se denominan β , γ , η y ℓ . Adicionalmente se añade un subíndice para diferenciar todas las transiciones presentes. Por ejemplo, el doblete de la línea $K\alpha$ se descompone en dos transiciones que se denominan $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$. Esta notación clásica fue propuesta por K. M. G. Siegbahn en la década de 1920 y, aunque no es completamente sistemática e induce a algunos errores, se sigue utilizando habitualmente en espectroscopía de rayos x. Más recientemente, la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) ha sugerido una nueva nomenclatura basada únicamente en la denominación de las capas electrónicas involucradas en la transición así como en su numeración. De este modo como se puede ver en la figura 2.1, por ejemplo, la transición en notación Siegbahn $K\alpha_1$ pasaría a denominarse K-L3 en notación IUPAC. En la figura 2.2 se pueden ver las energías de las principales transiciones K y L en función del número atómico.

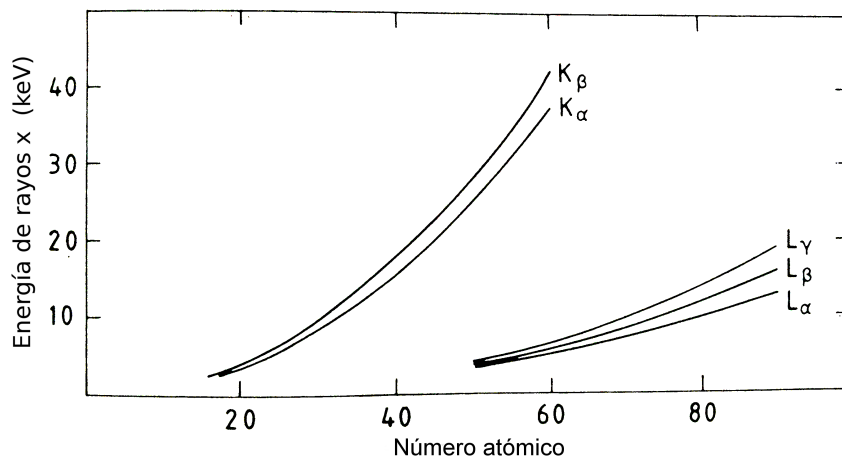


Figura 2.2: Energías de las principales líneas características en función de Z. Gráfico extraído de [1].

Emisión Auger

En el proceso de emisión de electrones Auger se produce una autoionización en un átomo que inicialmente tiene una vacancia. La energía de excitación es traspasada a un electrón de una capa más externa, que es liberado del átomo con una energía cinética igual a la diferencia entre la energía de excitación original del átomo y de la energía de ligazón de la capa de la que el electrón fue liberado.

Transición Coster-Kronig

Las transiciones Coster-Kronig son un caso especial de la emisión Auger, y se producen entre subcapas con un mismo número cuántico principal y consisten en que la vacancia es llenada por un electrón de otra subcapa, produciéndose un corrimiento en la vacancia original. Si el electrón emitido también pertenece a la misma capa, el efecto se llama súper Coster-Kronig.

Probabilidad relativa de transición

Dada una vacancia en un átomo, existe una probabilidad específica de que esa vacancia sea llenada por un decaimiento desde una cierta capa. A esto se le llama probabilidad de transición. La probabilidad relativa de una transición RTP (Relative Transition Probability) desde la subcapa B_i hacia la subcapa A_j se define como el cociente entre la probabilidad de transición absoluta de ese decaimiento y la suma de todas las probabilidades absolutas de decaimientos hacia la subcapa A_j .

Producción de fluorescencia

La probabilidad de que una vacancia en el nivel A_j sea llenada por un decaimiento radiativo (sin importar la subcapa desde la cual ocurre) se denomina producción de fluorescencia ω_{A_j} de la subcapa A_j y se define como el número de fotones característicos producidos por decaimientos al nivel A_j dividido por el número de vacancias primarias que se generaron en ese nivel. Es importante notar que tanto la probabilidad de transición como la producción de fluorescencia son parámetros atómicos independientes de la partícula con la que se generó la vacancia.

Sección eficaz de ionización

La sección eficaz de ionización es la probabilidad de que un proyectil deje ionizado el átomo luego de una interacción, normalizada por el número de centros dispersores (átomos) por unidad de área. Depende del tipo de átomo y de la capa atómica a ionizar, además del tipo de partícula incidente y de su energía.

2.1.2. Líneas satélites

Las líneas características en un espectro de rayos x usualmente están acompañadas por líneas satélites. Estas estructuras se encuentran muy cercanas a las líneas características y son mucho más débiles, es por esto que se necesita un espectrómetro de alta resolución para poder observarlas en el espectro. Las líneas satélites tienen diferentes orígenes, a continuación se detallan las más importantes.

Líneas satélites por agujero espectador:

Estas líneas satélites se producen cuando junto con la ionización de una capa interna se genera una o más ionizaciones adicionales, a las cuales se les llama agujeros espectadores, lo que provoca una distorsión de los niveles de energía que se mantiene durante el proceso de desexcitación del átomo. Por lo tanto, el fotón emitido tiene una energía levemente diferente a la del fotón característico, lo que produce en el espectro un pico del lado de altas energías del pico principal.

Líneas satélites por orbitales moleculares:

Si en un sólido, los átomos están en contacto cercano con muchos de sus vecinos (como ocurre en un metal), entonces se formará un gran número de orbitales moleculares. En compuestos, se observan líneas satélites de baja energía que surgen de la perturbación de los niveles atómicos debido a la formación de orbitales moleculares, que son combinaciones lineales de los orbitales atómicos de los elementos involucrados, según explica la teoría de orbital molecular [11].

Líneas debidas a transiciones dipolarmente prohibidas:

En el espectro de emisión aparecen además las llamadas líneas prohibidas, mucho menos intensas que las líneas características, que se deben a transiciones que no obedecen las reglas de selección dipolar.

Transiciones Auger radiativas:

La emisión Auger radiativa se produce cuando un electrón de un nivel superior decae a una vacancia de un nivel inferior lo que provoca un excedente de energía que es liberado mediante la emisión de un electrón de una capa más externa junto con un fotón. El fotón emitido comparte la energía disponible con el electrón eyectado, por lo que esta energía es menor que la correspondiente línea de diagrama, lo que produce en el espectro un pico del lado de bajas energías de aquélla. La estructura RAE (Radiative Auger Emission) tiene una distribución en energías asimétrica alrededor de un máximo. La máxima energía de esta estructura, conocida como borde RAE corresponde a un electrón emitido con energía cinética igual a cero.

2.1.3. Fondo continuo

El fondo continuo de un espectro de rayos x es resultado de procesos de absorción y dispersión en la muestra, los cuales dependen del tipo de partícula incidente. En fluorescencia de rayos x, el espectro continuo se debe principalmente a la dispersión coherente e incoherente de la radiación incidente que ocurre en la muestra. En el caso de un espectro inducido por electrones, este se debe a la radiación de frenado de los electrones, conocida como Bremsstrahlung. El fondo producido en un espectro inducido por protones se produce mediante cuatro mecanismos diferentes, los cuales se explican en detalle en la subsección [2.4.2](#).

2.1.4. Atenuación de los rayos x

Cuando un haz de rayos x atraviesa la materia, pierde intensidad debido a la interacción de los fotones con los electrones internos, externos, e incluso con el núcleo de los átomos constituyentes del medio que atraviesa. Como se muestra en la figura [2.3](#), si un número de fotones N_0 incide sobre un material homogéneo de densidad ρ y grosor d , el número de fotones emergentes disminuye hasta un valor N . La diferencia

2.2. Detección de los rayos x

de fotones $\Delta N = N_0 - N$, se pierde al atravesar el material. De manera general, esta atenuación se puede describir mediante la ley de Lambert-Beer, la cual se en su forma diferencial se puede escribir como

$$\frac{dN}{N} = - \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho dx \quad (2.1)$$

que integrada da la relación exponencial

$$N(d) = N_0 \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right) \rho d \right] \quad (2.2)$$

donde (μ/ρ) es el coeficiente de atenuación másico del material. Para un material multielemental, el coeficiente de atenuación másico se puede calcular de la forma

$$\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{\text{material}} \Big|_{E=E_0} = \sum_{i=1}^M C_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \Big|_{E=E_0} \quad (2.3)$$

donde C es la concentración másica e i hace referencia a cada uno de los M elementos presentes en el material.

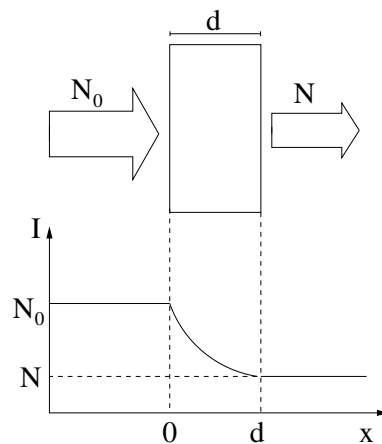


Figura 2.3: Atenuación de un haz de rayos x atravesando un material homogéneo de densidad ρ .

2.2. Detección de los rayos x

La colección de rayos x puede realizarse mediante dos sistemas de detección distintos: dispersivo en energías o EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) y dispersivo

en longitudes de onda o WDS (Wavelength Dispersive Spectroscopy). Los primeros se basan en detectores contruidos con materiales semiconductores, de modo que los fotones incidentes excitan electrones de valencia hacia la capa de conducción, y un voltaje aplicado colecta la carga en los electrodos, la que es proporcional a la energía depositada por cada fotón registrado. En los sistemas WDS el análisis se efectúa mediante un cristal analizador basado en la ley de Bragg, es decir asociando cada ángulo de difracción a una interferencia constructiva según la longitud de onda de la radiación detectada y su relación con el espaciamiento interplanar del cristal. En las subsecciones 2.2.1 y 2.2.2 se describen en más detalle ambos sistemas, los cuales fueron usados en distintas partes de este trabajo.

Eficiencia

La eficiencia de detección de un espectrómetro es una medida de la probabilidad de detectar un fotón emitido por la muestra. El porcentaje de los fotones que llegan a un detector y que son efectivamente registrados por él se denomina eficiencia intrínseca y se define como

$$\varepsilon_{\text{int}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de fotones detectados}}{\text{n}^\circ \text{ de fotones que llegan al detector}}, \quad (2.4)$$

La eficiencia intrínseca depende de la energía de la radiación detectada, y cumple que $\varepsilon_{\text{int}} < 1$.

La eficiencia total está dada por

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de fotones detectados}}{\text{n}^\circ \text{ de fotones emitidos por la fuente}}, \quad (2.5)$$

Esta eficiencia total se puede obtener como el producto de la eficiencia intrínseca por el ángulo sólido subtendido por el detector.

Tiempo muerto

Inmediatamente después de la llegada de un fotón al detector transcurre un tiempo hasta que el sistema de detección termina de procesarlo. Este lapso se denomina tiempo muerto. Si llega otro fotón al detector antes de que transcurra este tiempo, el fotón no será detectado. Mientras mayor sea el tiempo muerto y mayor sea la tasa de pulsos que arriban, mayor será la probabilidad de no contarlos. Este tiempo

puede estar dado por procesos propios del detector o por la electrónica asociada.

2.2.1. Sistema dispersivo en energía

2.2.1.1. Detectores de estado sólido convencional:

Estos detectores fueron desarrollados en 1968 por Fitzgerald et al. [12] y son capaces de discriminar los fotones incidentes según su energía. El objetivo de estos dispositivos es convertir la energía del fotón incidente en un pulso de carga, que es una cantidad fácil de medir y contabilizar. Esto es llevado a cabo utilizando un cristal semiconductor (generalmente Si dopado con Li). En un semiconductor, debido a que tiene una separación entre las bandas de valencia y de conducción pequeña, se puede llevar fácilmente un electrón desde la primera hasta la segunda, teniendo la posibilidad de conducir corriente eléctrica. Como al liberar un electrón se crea una vacancia, se tienen dos tipos de portadores de carga, el electrón y el hueco. Cuando al conductor se le agregan impurezas, éstas pueden ser donadoras o aceptoras. En el primer caso, pueden donar un electrón, y así aumenta la posibilidad de tener un portador de carga negativo. Si la impureza es aceptora, puede recibir un electrón, y se crea un hueco. Cuando el semiconductor tiene impurezas donadoras se dice que es tipo n , mientras que si son aceptoras, es tipo p . Los semiconductores más puros que pueden producirse en gran escala generalmente contienen impurezas aceptoras, lo que los convierte en semiconductores tipo p . La necesidad de tener regiones prácticamente neutras se puede cubrir si el semiconductor se contamina con impurezas donadoras, creando una región compensada. En el caso de un detector de Si(Li) se introduce litio en el cristal por medio de un proceso de difusión a temperaturas de alrededor de 100°C con un campo eléctrico aplicado para controlar su distribución. Los átomos de litio donan electrones a los niveles de impureza y anulan su efecto, resultando en un material que actúa de manera similar al silicio puro.

Cuando el fotón llega al cristal va depositando su energía en sucesivas interacciones con los electrones en la banda de valencia. Estas interacciones promueven electrones hacia la banda de conducción, generando pares electrón-hueco que se desplazan a causa de una diferencia de potencial aplicada entre los extremos del cristal. Mientras más energía tenga el fotón, más pares electrón-hueco generará en el cristal. La señal obtenida a partir de la recolección de las cargas producidas en el semiconductor es transformada sucesivamente en un pulso de corriente y luego en un pulso de

voltaje que es posteriormente amplificado. Finalmente, este pulso es llevado hacia un analizador multicanal. Debido a que las relaciones entre las señales involucradas en los distintos procesos son lineales, se puede establecer una correspondencia lineal entre la energía del fotón incidente y el número de canal adonde el pulso de voltaje fue dirigido. Una ventana permite mantener el vacío dentro del detector y

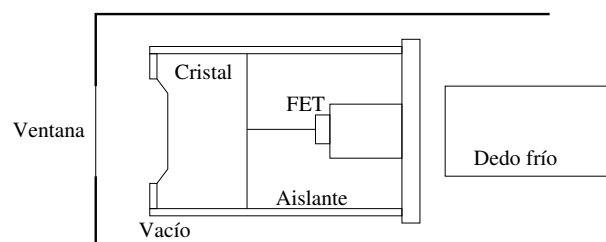


Figura 2.4: Esquema de un detector dispersivo en energía.

debe estar construida con un material lo más transparente posible a los rayos x. Hay dos materiales con los que usualmente se construyen estas ventanas; las más fuertes son de berilio, pero son suficientemente gruesas como para absorber en gran medida la radiación característica producida por elementos de número atómico menor que 12. El otro tipo de ventana es más delgada que la anterior y se construye con un polímero, permitiendo detectar elementos livianos (con número atómico mayor que 3). Debido a que estas ventanas son muy delgadas, se las monta sobre una grilla de soporte (usualmente de silicio) para que puedan resistir las variaciones de presión. La superficie frontal del detector se recubre con un delgado contacto metálico que sirve como polo negativo para la recolección de cargas, mientras que la parte posterior se conecta a un FET (Field-Effect Transistor) que sirve de preamplificador, es decir, conforma los pulsos además de dar una primera amplificación a los mismos. En algunos casos, el detector y el FET se montan en contacto con un cilindro de cobre llamado “dedo frío”, el cual se encuentra conectado a un reservorio de nitrógeno líquido, con el objetivo de minimizar el ruido causado por excitaciones térmicas. Los detectores más nuevos son enfriados por efecto Peltier.

La pérdida de eficiencia en un detector de este tipo se debe principalmente a dos factores: la atenuación de los fotones en las capas de entrada del detector (ventana, contacto eléctrico sobre la superficie del cristal y capa muerta del semiconductor), importante para los rayos x de baja energía, y por otro lado, el espesor del cristal, ya que los fotones de alta energía la atraviesan sin depositar toda su energía.

2.2.1.2. Detectores SDD:

Los detectores SDD (Silicon Drift Detector) comenzaron a desarrollarse en el año 1983 por Gatti y Rehak [13]. Están basados en el mismo principio físico que los detectores convencionales. Como se puede ver en la figura 2.5 el detector SDD está formado por un cilindro de silicio tipo n , la superficie frontal es una juntura tipo $p-n$ homogénea y el lado opuesto una estructura de anillos circulares concéntricos dopados para formar un semiconductor tipo p . Tiene un ánodo de tamaño extremadamente pequeño, con respecto a su área activa, en el centro del detector. Aplicando un voltaje negativo en la cara frontal y un voltaje en los anillos creciente-mente negativo desde el centro hacia afuera del cilindro, se crea un potencial dentro del detector de manera tal que los electrones generados por la absorción de la radiación son conducidos hacia el pequeño ánodo colector localizado en el centro del dispositivo. Puesto que la capacitancia del dispositivo es proporcional al tamaño del ánodo, un ánodo muy pequeño conduce a una capacitancia de dispositivo drásticamente inferior. Esto permite un conteo más rápido de los fotones incidentes. Este tipo de detectores son enfriados por efecto Peltier, por lo que no se necesita utilizar nitrógeno líquido.

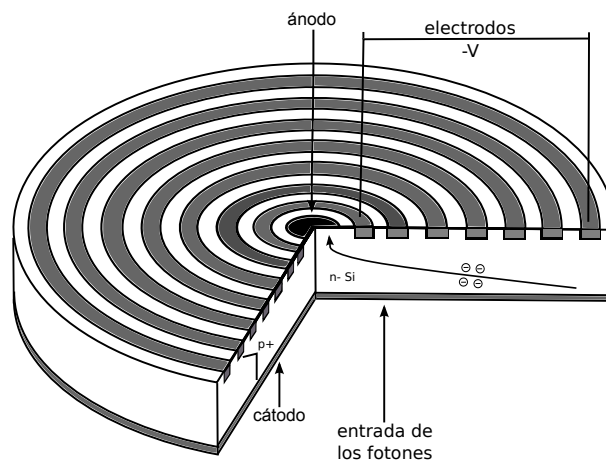


Figura 2.5: Esquema de un detector SDD.

Resolución

Si la energía media para la creación de un par electrón-hueco es ϵ ($=3,8$ eV), el número de pares electrón-hueco generado en la detección de un fotón con ener-

gía E es en realidad una variable aleatoria cuyo valor medio es E/ϵ . Idealmente una variable estocástica así definida estaría afectada por una desviación cuadrática media $\sigma_s = \sqrt{E/\epsilon}$ debida a la estadística; sin embargo esta aproximación se debe corregir introduciendo el factor de Fano F , el cual representa la medida de cuan aleatoriamente ocurren las colisiones ionizantes, de manera que

$$\sigma_s = \sqrt{\frac{FE}{\epsilon}}, \quad (2.6)$$

El error cuadrático medio para la energía se obtiene multiplicando este error por ϵ , sin embargo, la incertidumbre en la energía ΔE_s suele caracterizarse mediante el FWHM (full width at half maximum: ancho total a la mitad del máximo)

$$\Delta E_s = \text{FWHM}_s = 2,355\sigma_s = 2,355\sqrt{\frac{FE}{\epsilon}}. \quad (2.7)$$

A esta incertidumbre se le debe agregar la contribución del ruido electrónico ΔE_n , de modo que

$$\Delta E^2 = \Delta E_s^2 + \Delta E_n^2. \quad (2.8)$$

2.2.2. Sistema dispersivo en longitud de onda

Estos sistemas a diferencia de los sistemas EDS no registran todos los picos al mismo tiempo, sino secuencialmente. Los rayos x procedentes de la fuente inciden sobre un cristal en el cual se produce una reflexión de Bragg en un ángulo relacionado con la longitud de onda λ de la radiación incidente.

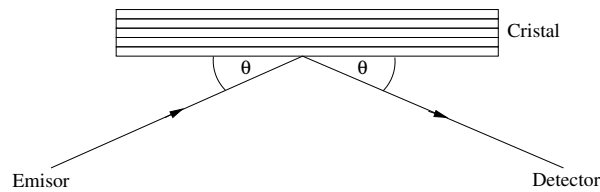


Figura 2.6: Configuración más sencilla de un WDS.

Como se muestra en la figura 2.6, si se considera un haz de rayos x paralelos que inciden sobre la superficie de un cristal perfecto formando con ella un ángulo θ , la reflexión de estos rayos en distintos planos del cristal formará interferencia constructiva sólo cuando lleguen en fase, es decir, cuando la diferencia de camino

entre ellos difiera en un número entero de longitudes de onda. La diferencia de camino entre los rayos reflejados en planos sucesivos está dada por $\Delta\lambda = 2d \sin \theta$, donde d es la separación entre planos. La interferencia constructiva se da cuando $\Delta\lambda = n\lambda$, con n natural. Luego, para un dado ángulo incidente, se reflejan las longitudes de onda que satisfacen la condición de Bragg dada por

$$n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2.9)$$

La reflexión de orden 1 (para $n = 1$) es mucho más intensa que las de orden superior. Entonces el cristal actúa como un sintonizador que refleja cada λ en un ángulo diferente. El rango de energías que puede cubrir un cristal está determinado por el valor de la distancia interplanar d . La adquisición del espectro se va haciendo al girar el cristal de manera que se registre de una longitud de onda por vez.

Una característica distintiva de los sistemas dispersivos en longitudes de onda es su alta resolución, relacionada con la tolerancia con la que se registra la radiación que satisface la condición de Bragg. La resolución típica de un sistema EDS es de alrededor de 150 eV para la línea $\text{FeK}\alpha$, mientras que para los sistemas WDS puede estar entre 5 y 10 eV para la misma energía, dependiendo del cristal analizador. Como contrapartida, las intensidades que se miden suelen ser bajas: en particular, en una microsonda de electrones, el área de materiales irradiados suele ser pequeña y la condición de Bragg se cumple en un área muy reducida del cristal. Para mejorar la eficiencia en la detección se utilizan cristales curvos que focalizan el haz difractado en un punto, donde se sitúa el detector.

Existen distintos tipos de montajes instrumentales, usualmente se mantiene la fuente, el cristal y el detector en el perímetro de un círculo de radio r llamado círculo de Rowland. El cristal debe curvarse en un radio $2r$ para aumentar la zona donde se cumple la condición de Bragg y así mejorar la eficiencia de colección. Esta disposición se conoce como geometría de Johann y se muestra en la figura 2.7(a). Cuando el radio de curvatura del cristal es $2r$, pero está pulido en un radio r , el ángulo de Bragg se mantiene igual para todo el cristal en el plano de Rowland. Esta configuración se denomina geometría de Johansson y se muestra en la figura 2.7(b). En los últimos años se han logrado valores de d notablemente mayores a los tradicionales, destacándose los cristales multicapas, construidos depositando alternadamente capas de elementos (o compuestos) livianos y pesados. Con estos últimos es posible la detección de los elementos más livianos. Algunos valores de d para diferentes cristales se muestran en la tabla 2.1.

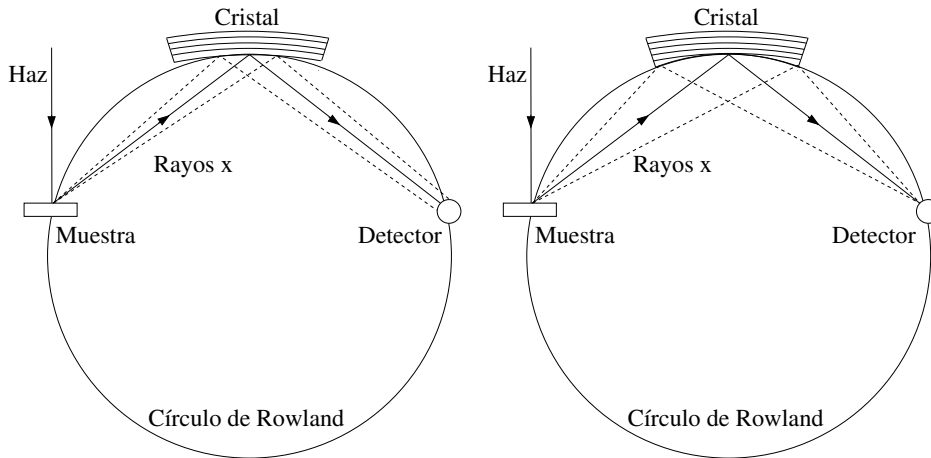


Figura 2.7: Círculo de Rowland para una configuración tipo (a) Johann y (b) Johansson.

Para el conteo de los rayos x que son reflejados por el cristal se utiliza generalmente un detector gaseoso en régimen de contador proporcional. Como se puede ver en la figura 2.8, éste consiste en un cilindro metálico que contiene un gas y un ánodo concéntrico. Se aplica una diferencia de potencial entre la pared y el ánodo y cuando la radiación atraviesa el gas produce iones y electrones, que se mueven hacia los electrodos, luego se colecta una carga que produce un pulso eléctrico y que es procesado electrónicamente. Estos detectores tienen una resolución muy baja, lo cual no es un problema debido a que el cristal es el que se encarga de discriminar cada longitud de onda.

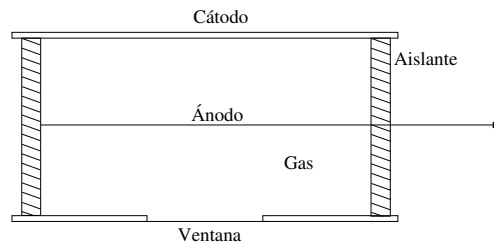


Figura 2.8: Funcionamiento de un detector gaseoso.

2.3. Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)

Material	$2d$ [Å]
Fluoruro de litio (LIF)	4,02
Cuarzo	6,69
Pentaerytritol (PET)	8,74
Fosfato dihidrógeno de amonio (AdP)	10,64
Mica	19,84
Ftalato ácido de talio (TAP)	39
Laurato de plomo	70
Estearato decanoato de plomo	100
Melisato de plomo	160

Tabla 2.1: Cristales utilizados en un espectrómetro WDS.

2.3. Microanálisis con sonda de electrones (EPMA)

La técnica de EPMA (Electron Probe Micro-Analysis) consiste en irradiar una muestra con un haz de electrones monoenergético, finamente colimado. Al incidir el haz sobre la superficie de la muestra, se producen diversos tipos de interacciones en el interior de ésta; en particular se generan rayos x característicos de los elementos presentes en la muestra, superpuestos sobre un espectro continuo de radiación de frenado (Bremsstrahlung). La energía e intensidad de las líneas características permiten identificar los elementos presentes en la muestra (análisis cualitativo) y determinar sus concentraciones (análisis cuantitativo), respectivamente. Los electrones incidentes tienen energías que típicamente oscilan entre los 10 y los 30 keV y penetran dentro de la muestra hasta una distancia del orden de $1 \mu\text{m}$.

2.3.1. Arreglo experimental

La técnica de EPMA se realiza en un microscopio electrónico de barrido o en una microsonda electrónica. En la figura 2.9 se puede ver un esquema experimental de esta técnica. Existen tres tipos comunes de fuentes de electrones: termiónico, campo frío y emisores de Schottky. Los emisores termiónicos consisten en un filamento de tungsteno o, alternativamente, un cristal de hexaboruro de lantano (LaB_6) más brillante y duradero, calentados con una corriente eléctrica como fuente de electrones. En las fuentes de emisión de campo frío, una punta de tungsteno se coloca cerca de un electrodo de extracción cargado positivamente. La diferencia de potencial

eléctrico entre los dos crea un campo eléctrico muy alto en la punta del alambre de tungsteno y provoca la emisión de electrones por efecto túnel. En contraste con los emisores de campo frío, en una fuente de emisión de campo de tipo asistida térmicamente o Schottky, el filamento emisor es calentado, produciendo un haz de electrones más estable. Los electrones son guiados a través de una diferencia de potencial hacia una zona con campos magnéticos de diferente intensidad, los cuales se comportan como un sistema de lentes magnéticas para formar un haz muy colimado sobre la muestra, el cual puede a ser de unas cuantas décimas de nanómetros.

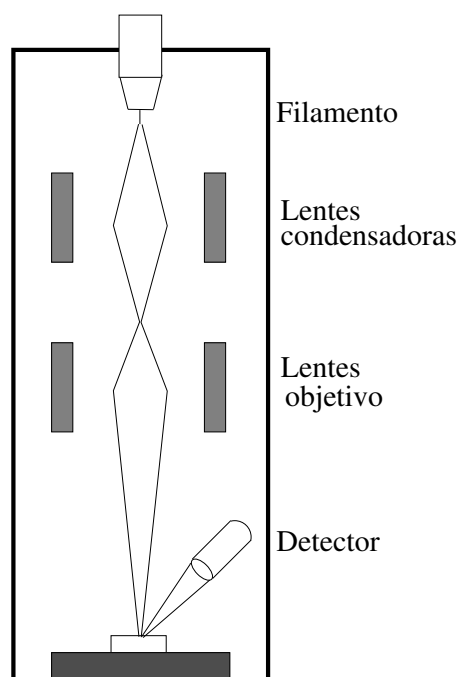


Figura 2.9: Esquema de un arreglo experimental de EPMA.

2.3.2. Radiación de fondo

Cuando el electrón colisiona por interacción coulombiana con los núcleos atómicos de la muestra se produce radiación de frenado o “Bremsstrahlung”. Las energías de los fotones de Bremsstrahlung se extienden hasta la energía del electrón incidente, conformando un espectro continuo.

2.4. Emisión de rayos x por impacto de partículas (PIXE)

Una de las técnicas para el análisis elemental, basada en aceleradores de partículas, es la técnica de PIXE (Particle induced X-ray Emission). Ésta técnica consiste en irradiar una muestra con protones o iones más pesados y analizar el espectro de rayos x emitido. Al igual que con la técnica de EPMA, pueden obtenerse las concentraciones de los elementos presentes en la muestra. La técnica de PIXE se vuelve especialmente importante en la cuantificación de elementos presentes en concentraciones traza pues la emisión de Bremsstrahlung es mucho menor comparada con otras técnicas. La figura 2.10 muestra dos espectros de la misma muestra. Uno

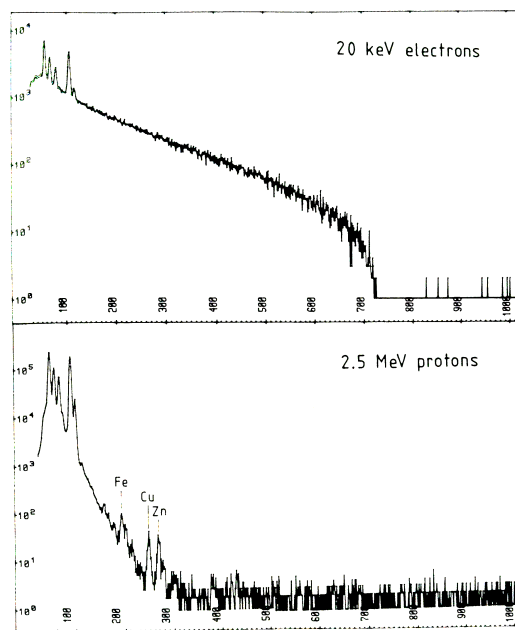


Figura 2.10: Espectros de rayos X de un espécimen de cerebro usando (a) una microsonda de electrones y (b) una microsonda de protones. Gráfico obtenido de [2].

se obtuvo con una microsonda de electrones, el otro con PIXE usando protones. En contraste con el espectro PIXE, el espectro producido por el haz de electrones tiene menos picos, los cuales corresponden a los elementos livianos, debido al fondo, mientras que el espectro PIXE muestra también algunos picos de elementos trazas con Z mayor.

2.4.1. Arreglo experimental

Una disposición típica de la técnica PIXE se muestra en la figura 2.11. El acelerador de Van de Graaff fue ampliamente utilizado durante el período de desarrollo de PIXE. Este acelerador utiliza una correa continua en movimiento en un tanque de alta presión con un gas aislante para mantener un terminal con un voltaje típicamente de 2-3 MV. Por lo tanto, el acelerador puede comunicar energías de 2-3 MeV de protones y el doble para iones de helio doblemente cargados. Varias decenas de microamperios de corriente son generados por esta máquina. Estas corrientes son relativamente altas para el análisis de PIXE, que generalmente usa unas pocas decenas de nanoamperios. Más recientemente, se ha estado usando la nueva generación de aceleradores tándem. Éstos permiten el uso de sólo la mitad de la tensión necesaria en una máquina convencional. Los iones de hidrógeno cargados negativamente se aceleran hacia una terminal de alto voltaje a un potencial positivo. Aquí los electrones son arrancados por el paso a través de una lámina delgada y los protones son acelerados hacia el potencial de tierra. Una opción común es una máquina tándem con una tensión de terminal de 1,5 MV que proporciona protones con una energía de 3 MeV, que es suficiente para el análisis de PIXE. Los protones que salen del

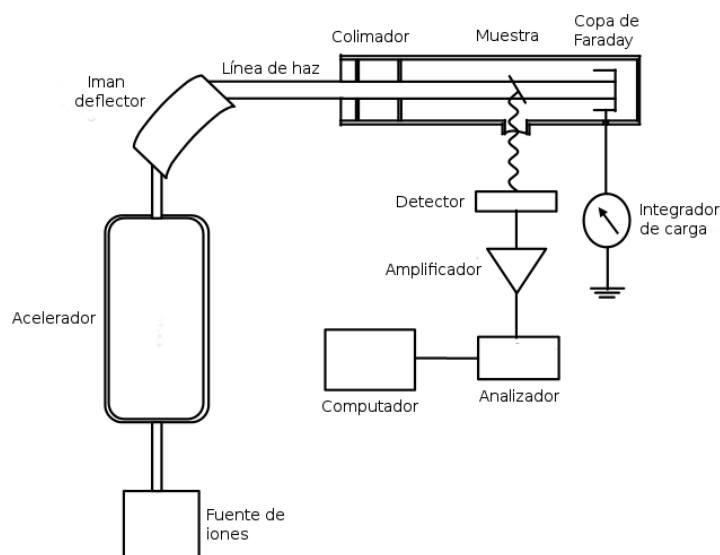


Figura 2.11: Esquema de un arreglo experimental de PIXE.

acelerador se inyectan en la línea de haz utilizando un imán analizador y luego son dirigidos horizontalmente a una distancia de varios metros a la cámara de muestra

mediante elementos de dirección de dipolo magnético o electrostático. La presión típica en la cámara es 10^{-6} torr. Por lo general, se coloca un gran número de muestras en la cámara para evitar la necesidad de una apertura frecuente y una nueva evacuación. Varios dispositivos auxiliares se encuentran en la cámara, tales como el detector de rayos x y una copa de Faraday que permite supervisar la corriente de haz incidente en la muestra. La información registrada por el detector de rayos x llega a una computadora a través de la unidad de procesamiento.

2.4.2. Fondo continuo

Los espectros de PIXE presentan una radiación de fondo, a la cual se superponen las líneas de rayos x característicos emitidos por la muestra. Generalmente, en el caso de proyectiles compuestos por iones livianos se toman en cuenta cuatro mecanismos de generación de radiación de fondo. El primero es el conocido como SEB (Secondary Electron Bremsstrahlung) y se produce cuando una muestra es bombardeada por un protón incidente que ioniza los átomos a lo largo de su trayectoria, expulsando electrones ligados y perdiendo energía en cada encuentro. Los electrones expulsados van disminuyendo su velocidad a través de su interacción con los electrones y núcleos en la muestra, esto último resulta en la emisión del llamado SEB. La intensidad de SEB es muy fuerte a energías bajas pero disminuye rápidamente cuando la energía del fotón se acerca a la energía máxima que se puede transferir del protón incidente al electrón. Esta máxima energía se puede calcular mediante la siguiente ecuación

$$T_m = \frac{4m_e E_p}{M_p},$$

donde M_p y E_p son la masa y energía del protón, respectivamente, y m_e es la masa de un electrón libre.

A la emisión que surge de la interacción del proyectil con un electrón de una capa externa de un átomo de la muestra se le llama QFEB (Quasi Free Electron Bremsstrahlung). La velocidad del proyectil es muy grande en comparación con la velocidad del electrón, por lo que el electrón puede considerarse libre y en reposo. El fotón QFEB es emitido cuando el electrón es dispersado por el campo coulombiano del proyectil. Tomando el centro de masa como sistema de referencia, la máxima energía posible del fotón emitido mediante este proceso se puede escribir como

$$T_r = \frac{m_e E_p}{m_p}.$$

El AB (Atomic Bremsstrahlung) se produce cuando el proyectil promueve un electrón al continuo y luego éste decae hacia la vacancia creada anteriormente, en el decaimiento emite un fotón de energía $\hbar\omega_{AB}$. Finalmente, el Bremsstrahlung del

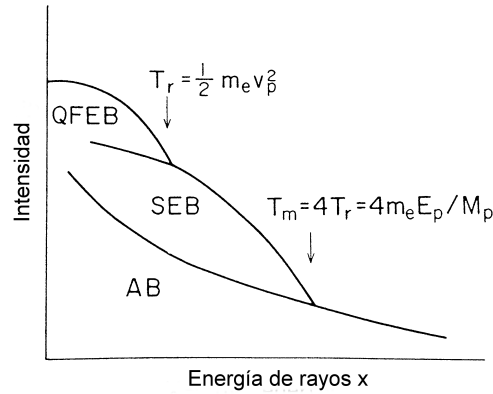


Figura 2.12: Contribuciones al fondo en un espectro de rayos x medido con PIXE. Gráfico cualitativo obtenido de [1].

proyectil, también conocido como NB (Nuclear Bremsstrahlung), se produce cuando los protones incidentes son dispersados en la muestra a través de la interacción Coulombiana con los núcleos.

2.4.3. Sección eficaz de ionización

Existen varios modelos teóricos y empíricos en la literatura para describir la sección eficaz de ionización para protones e iones de helio, así como compilaciones de datos experimentales [14]. El modelo de Madison y Merzbacher [15], basado en la primera aproximación de Born para ondas planas conocido como PWBA (Plane Wave Born Aproximation), aplica la teoría de perturbaciones a una transición desde un estado inicial (proyectil de onda plana y electrón ligado) hasta un estado final (proyectil de onda plana y electrón continuo eyectado) mediado por la interacción de Coloumb. Estos resultados no son lo suficientemente exactos como para ser utilizados en una determinación cuantitativa. Esta teoría se desvía de los valores experimentales, especialmente para bajas energías del ion incidente, debido a que no toma en cuenta la deflexión Coulombiana de la trayectoria del proyectil incidente ni corrige la energía de ligazón de los electrones en el átomo producidas por la presencia del proyectil. Sin embargo proporcionó un marco bastante flexible para mejoras

2.4. Emisión de rayos x por impacto de partículas (PIXE)

adicionales.

Más adelante, Brand y Lapicki [16] obtienen una expresión teórica para la sección eficaz de ionización de las capas K y L, conocida como ECPSSR. En esta teoría, basada en PWBA, tratan la deflexión y el cambio de velocidad del proyectil debido al campo nuclear de Coulomb (C), la perturbación de los estados estacionarios atómicos por el proyectil (PSS), los efectos relativistas (R) y la pérdida de energía durante la colisión (E). Estas correcciones se manejan como una serie de modificaciones a la energía efectiva del proyectil y la energía efectiva de enlace de electrones. Este modelo produce un mejor acuerdo que el obtenido por PWBA respecto a los datos experimentales. Por otro lado Paul y Sacher [17] con el fin de obtener una función analítica para la sección eficaz de protones para la capa K, ajustaron gran cantidad de datos experimentales.

Chen y Crasemann [18] calcularon una serie limitada de secciones eficaces para el caso de protones sólo mediante el uso de sus propias funciones de onda Dirac-Hartree-Slater dentro del formalismo ECPSSR.

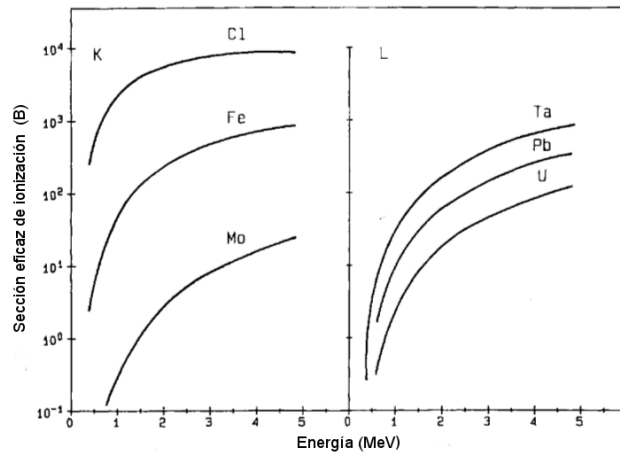


Figura 2.13: Valores teóricos (ECPSSR) de sección eficaz de ionización de las capas K y L en función de la energía del protón ($1 \text{ B} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Gráfico obtenido de [2].

Capítulo 3

Herramientas utilizadas

RESUMEN: En este capítulo se describen los diferentes equipos utilizados para el trabajo de tesis. Se introducen también los programas computacionales utilizados, los cuales son: POEMA para el ajuste de los espectros de rayos x por impacto de electrones, SRIM para obtener valores de poder de frenado de protones, los cuales son necesarios en el análisis de espectros de rayos x por impacto de protones, y además el software GUPIX utilizado para cuantificar espectros medidos con la técnica PIXE.

3.1. Equipamiento

3.1.1. Electrones

Uno de los equipamientos utilizados durante el trabajo de tesis, para las mediciones descritas en la sección 4.2, fue el microscopio electrónico de barrido LEO 1450VP, que se encuentra en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la Universidad Nacional de San Luis, Argentina. Éste cuenta con un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda (WDS) INCAwave 700. El círculo de Rowland tiene un radio de 21 cm, en una disposición de tipo Johansson (2.7). Esta geometría asegura que los rayos x procedentes del punto irradiado en la muestra se difracten a lo largo de una amplia región de la superficie de cristal y converjan en el detector, maximizando así la eficiencia de recolección del espectrómetro. Los rayos x difractados por un cristal analizador PET, en el caso de los espectros

adquiridos para el desarrollo de esta tesis, son recogidos por dos contadores proporcionales operando en tándem: el primero es un contador de flujo P10 (90 % Ar-10 % CH₄), y el segundo un contador Xe sellado. La temperatura del laboratorio se mantiene prácticamente constante con el objetivo de evitar las fluctuaciones térmicas.



Figura 3.1: Microscopio electrónico de barrido y espectrómetros del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM) de la Universidad Nacional de San Luis.

Además, se realizaron las mediciones descritas en la sección 4.3 en la microsonda electrónica JEOL JXA 8230 del laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC). Ésta es una microsonda automatizada que cuenta con un espectrómetro dispersivo en energía (EDS) integrado al sistema y tres espectrómetros dispersivos en longitudes de onda (WDS). Estos últimos son: un espectrómetro XM-86010 con cristales TAPJ/PETJ/LDE1/LDE2 y contador proporcional de circulación de gas, con el cual se abarcan las líneas K del B al Cr; un espectrómetro de alta sensibilidad XM-86030 con cristales PETH-S/LIFH y contador proporcional de xenón sellado, el cual permite registrar líneas K de elementos entre Si y Ga (mayores números atómicos observando otras líneas de emisión); y un espectrómetro XM-86040 con cristales PETJ/LIF y contador proporcional de xenón sellado, el cual permite registrar líneas L de elementos entre Sr y Pb. El espectrómetro dispersivo en energías (EDS) consta de un detector de silicio

dopado con litio, Si(Li), de 10 mm^2 de área, con una resolución de 133 eV (FWHM) para la línea $K\alpha$ del Mn. El rango de elementos detectables abarca elementos entre Na y U, está refrigerado con nitrógeno líquido, y aislado por una ventana de Be fija. El ángulo de salida (*take off*) desde la superficie de la muestra es de 40° . El cañón de electrones dispone de una fuente de LaB_6 , y permite el monitoreo del patrón de emisión del filamento. La alineación del cañón es electromagnética, con válvula de aislamiento.

3.1.2. Protones

Se realizaron mediciones de espectros de rayos x producidos por impacto de protones para muestras gruesas (sección 6.5) en el acelerador de iones Tandem NEC Pelletron 5SHD del Centro Atómico Bariloche [19]. El acelerador tiene una línea principal utilizada para el análisis de materiales, la cual cuenta con la configuración y los detectores de PIXE, PIGE (Particle-Induced Gamma Emission), RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis). En la entrada de la cámara hay una lente electrostática cuadrupolar que permite enfocar el haz entre $10\text{-}20 \mu\text{m}$ de diámetro sobre la muestra. Los rayos x emitidos por la muestra son detectados por un espectrómetro SDD e2v SiriusSD cubierto por una ventana de polímero ultradelgada (Moxtek AP3.3), con alta transmisión para radiación característica de elementos ligeros (a partir de $Z = 4$) y una resolución en energía menor que 140 eV. El detector posee un área nominal de 30 mm^2 y se encuentra posicionado a 15 cm de la muestra, subtendiendo un ángulo sólido de $1,33 \times 10^{-3}$ srad. La ventana ultradelgada está soportada por una grilla de silicio, cuyo espesor es de $380 \mu\text{m}$, de acuerdo con los datos provistos por el fabricante, con una área abierta del 77% y la ventana de polímero tiene un espesor de 300 nm. El detector tiene un contacto eléctrico de aluminio de 30 nm de espesor y un espesor activo de 0,045 cm.

Se midieron además espectros de películas delgadas depositadas sobre láminas de mylar de $2,5 \mu\text{m}$ de espesor (sección 6.4), en un Acelerador Tandem de 3 MV (NEC) que se encuentra en el Centro Nacional de Aceleradores, Sevilla, España. Una de las líneas de trabajo cuenta con una cámara multipropósito, en la cual se pueden aplicar simultáneamente una gran variedad de técnicas disponibles, tales como RBS, PIXE, NRA (Nuclear Reaction Analysis) y ERDA. Esta cámara admite el emplazamiento

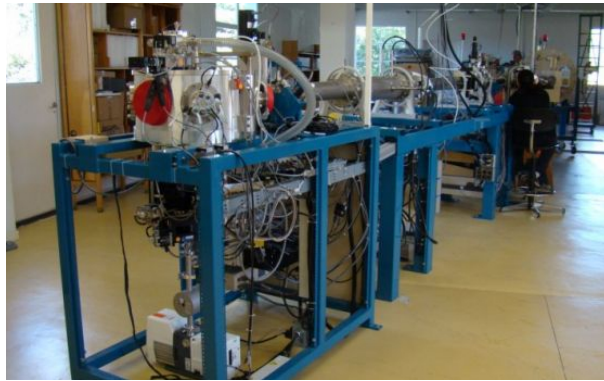


Figura 3.2: Laboratorio de Colisiones Atómicas del Centro Atómico de Bariloche, Argentina.

simultáneo de 3 detectores de partículas (2 de los cuales son orientables desde el exterior), 2 detectores de rayos X (Si(Li) y LEGe) y un detector de rayos- γ (HPGe ó NaI). Para las mediciones de PIXE se utilizó un detector de Si(Li) SSL30150 con una ventana de Be de 0,0008 cm de espesor, una capa activa de Si de 3 mm de espesor, una capa muerta de 0,1 μm , contacto eléctrico de Al de 0,000007 cm y un área activa de 30 mm², según los datos del fabricante, posicionado a 18 cm de la muestra y con un ángulo de *take off* de 45°.

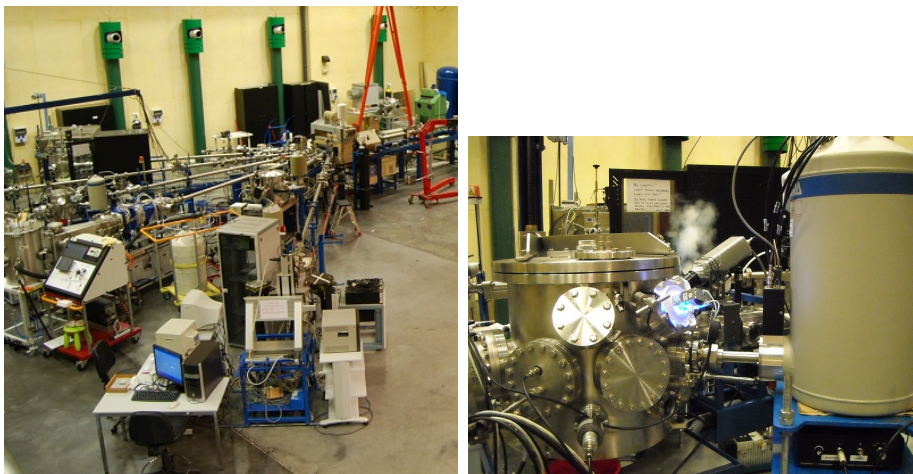


Figura 3.3: Laboratorio del Centro Nacional de Aceleradores, Sevilla, España.

3.2. Herramientas computacionales

3.2.1. POEMA

En esta tesis, para el ajuste de los espectros de rayos x medidos por impacto de electrones se utiliza el programa POEMA (Parameter Optimization in Electron Microprobe Analysis) [5]. Este programa fue desarrollado en el grupo de Espectroscopía Atómica y Nuclear de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC) por la Dra. Rita Bonetto y colaboradores a partir del año 1999. El programa puede ser utilizado para espectrómetros dispersivos en energía y dispersivos en longitudes de onda.

El método de ajuste consiste en minimizar las diferencias cuadráticas entre un espectro experimental \bar{I}_i y una función analítica propuesta I_i que lo describe, la cual toma en cuenta los picos característicos, el fondo continuo y los picos producidos por el mecanismo de detección. Esta función analítica depende de parámetros atómicos y experimentales, los cuales son refinados mediante un proceso iterativo partiendo de ciertos valores iniciales. La cantidad a minimizar está dada por

$$\chi^2 = \frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N \frac{(\bar{I}_i - I_i)^2}{I_i} \quad (3.1)$$

donde N es el número total de canales y P , el número de parámetros a optimizar. La función propuesta para describir el espectro está dada por

$$I_i = B(E_i) + \sum_q P_q S_q(E_i) , \quad (3.2)$$

donde E_i denota la energía de los fotones correspondientes al canal i del espectrómetro, B es la radiación de fondo, S_q es una función que da cuenta del perfil del pico, y $P_{j,q}$ es la intensidad de la línea característica q del elemento j , la cual está descrita por

$$P_{j,q} = \beta \sigma_j \omega_j p_q (ZAF)_q \varepsilon(E_q) , \quad (3.3)$$

donde β es una constante proporcional al número de electrones incidente, σ_j y ω_j son respectivamente, la sección eficaz de producción de vacancias finales y la producción de fluorescencia de la capa atómica correspondiente del elemento j ; p_q y E_q son la probabilidad relativa de transición y la energía de la línea característica q , respectivamente; Z , A y F son los factores de corrección por número atómico,

absorción y fluorescencia, respectivamente [20], y ε es la eficiencia del espectrómetro. La expresión analítica utilizada para la radiación de fondo [21] es

$$B(E_i) = \alpha F(E_i, E_0, \bar{Z}) AR\varepsilon(E_i), \quad (3.4)$$

donde α es una constante proporcional al número de electrones incidentes, R tiene en cuenta las pérdidas de intensidad debido a los electrones retrodispersados y

$$F(E_i, E_0, \bar{Z}) = \sqrt{\bar{Z}} \frac{E_0 - E_i}{E_i} \left(-73,9 - 1,2446E + 36,502 \ln Z + \frac{148,5E_0^{0,1293}}{Z} \right) \\ \times \left[1 + (-0,006624 + 0,0002906E_0) \frac{Z}{E_i} \right], \quad (3.5)$$

donde E_0 es la energía de los electrones incidentes y \bar{Z} es el número atómico medio de la muestra. Las líneas características son descritas por una función gaussiana en el caso de un espectrómetro EDS; en cambio, para un espectrómetro WDS son descritas por un perfil Voigt [22], el cual está dado por

$$V(x) = \frac{\sqrt{\ln 2} \gamma_L}{\pi^{3/2} \gamma_G} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[-\ln 2(x'/\gamma_G)^2]}{(x - x')^2 + \gamma_L^2} dx' \quad (3.6)$$

y corresponde a la convolución de una lorentziana, que representa el perfil emitido, con una función gaussiana, asociada al ensanchamiento instrumental de los picos; γ_L y γ_G son los semi-anchos a la mitad de la altura (FWHM) para las contribuciones lorentziana y gaussiana, respectivamente. En otras palabras, γ_L es la mitad del ancho natural, y el ensanchamiento instrumental puede ser derivado de la ley de Bragg como función de la energía del fotón E_i de la siguiente forma

$$\gamma_G = \sqrt{2 \ln 2} \Delta\theta E_i \sqrt{\left(\frac{2d}{hc} E_i \right)^2 - 1} \quad (3.7)$$

donde d es el espaciado interplanar del cristal, h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío. De esta forma, cada pico voigtiano puede ser descrito por medio de dos parámetros, los cuales se pueden refinar con el software. Estos son γ_L , **relacionado** a su ancho natural, y la divergencia angular $\Delta\theta$ del cristal analizador, siendo este último común a todos los picos presentes en el espectro.

Para minimizar la expresión (3.1) se utiliza un procedimiento numérico robusto conocido como algoritmo de *downhill simplex* [23]. Según los parámetros que se refinan puede utilizarse para diferentes aplicaciones, como la caracterización de detectores,

si se refinan los espesores efectivos de la ventana del detector o los parámetros que afectan al ensanchamiento de los picos. Puede utilizarse para cuantificación si se refinan las concentraciones de los elementos presentes en la muestra. También pueden determinarse parámetros atómicos tales como las probabilidades relativas de transición, energías características y anchos naturales.

Las incertezas relacionadas con los parámetros obtenidos se estiman propagando los errores de las intensidades experimentales de cada canal mediante diferenciación numérica [7].

3.2.2. SRIM

El software SRIM (Stopping and Range of Ions in Matter) es un grupo de programas computacionales para estudiar la interacción de iones con la materia; es muy popular en la comunidad de investigación y tecnología de implantación de iones y también se utiliza ampliamente en otras ramas de la ciencia de radiación de materiales. Los programas fueron desarrollados por James F. Ziegler y Jochen P. Biersack en 1983 y se están actualizando continuamente con los mayores cambios aproximadamente cada cinco años [24].

El programa permite realizar el cálculo del poder de frenado electrónico y nuclear, rango y distribución de straggling de cualquier ión, con energías comprendidas entre 10 eV y 2 GeV en cualquier elemento o compuesto (incluyendo blancos gaseosos) utilizando un tratamiento mecánico cuántico de las colisiones entre iones y átomos. SRIM se basa en un método de simulación de Monte Carlo, llamado aproximación de colisión binaria con una selección aleatoria del parámetro de impacto de la siguiente colisión. Una descripción completa de este cálculo se puede encontrar en [25]. Además cuenta con una base de datos de poder de frenado experimental con alrededor de 28000 valores.

TRIM (The Transport of Ions in Matter) es el programa más completo que se incluye con este paquete. TRIM acepta como entrada blancos complejos hechos de materiales compuestos de hasta ocho capas, cada una de diferentes materiales. Calcula la distribución final en 3D de los iones y también todos los fenómenos cinemáticos asociados con la pérdida de energía del ión.

3.2.3. GUPIX

El software GUPIX se ha estado desarrollando desde finales de los años 80, y se utiliza para la cuantificación de materiales en PIXE, mediante el ajuste de cuadrados mínimos y la conversión de las áreas de los picos del espectro en concentraciones elementales [26, 27, 28, 29]. Las capacidades generales del software incluyen: excitación de rayos x a través de protones de hasta 5,5 MeV, deuterones de hasta 6 MeV, iones He-3 o He-4 de hasta 12 MeV y protones de alta energía hasta 100 MeV para un ciclotrón; el detector utilizado puede ser de Si(Li), SDD o HPGe; muestras finas, gruesas, intermedias y en capas.

El espectro teórico se genera utilizando picos gaussianos o voigtianos para cada una de las líneas características principales de los elementos elegidos, y además incluyendo picos de escape, picos Auger radiativos, picos satélites de doble ionización y picos suma dobles y triples. El fondo continuo se elimina automáticamente mediante una operación de filtro, para esto existen tres opciones, que corresponden a variantes del filtro llamado *top-hat*, el cual separa el fondo del pico diferenciando las variaciones lentas del fondo de las variaciones de alta frecuencia asociadas a un pico [30]. Para la determinación de las concentraciones utiliza una amplia base de datos de energías características, intensidades relativas al pico principal y anchos naturales, secciones eficaces de producción de rayos x, poder de frenado de protones, coeficientes de atenuación de rayos x, densidades elementales y pesos atómicos, etc. El programa permite ajustar parámetros relacionados con el ancho de las líneas y con la calibración.

Capítulo 4

Análisis de espectros de rayos x por impacto de electrones

RESUMEN: En este capítulo se presentan dos trabajos en los cuales se estudió la emisión de rayos x generada por transiciones de vacancias atómicas en la capa L inducidas por incidencia de electrones. Con este fin, se midieron espectros L de rayos x con un espectrómetro WDS, y luego fueron procesados con el software POEMA basado en un método de optimización de parámetros. Se determinó un gran conjunto de parámetros atómicos correspondientes a las transiciones de diagrama, como las probabilidades de relativas de transición, energías características y anchos naturales de línea. Los resultados obtenidos se compararon con los datos disponibles en la literatura. También se analizaron las estructuras espectrales relacionadas con emisiones satélites y Auger radiativas, en donde se determinaron los corrimientos de energía y las intensidades relativas.

4.1. Introducción

El análisis del espectro de emisión de rayos x resulta de utilidad para obtener información relevante sobre la muestra que se analiza. En particular, si se cuenta con un espectrómetro de resolución suficiente, se pueden obtener parámetros atómicos asociados a las líneas de diagrama tales como energías características, probabilidades relativas de transición (RTP) y anchos naturales de línea, los cuales contienen

información útil sobre la estructura atómica y sobre varios efectos moleculares y de estado sólido. En el espectro además aparecen otras estructuras, como líneas satélites ocasionadas por agujero espectador y bandas de emisión Auger radiativa (RAE), las cuales se encuentran superpuestas con las líneas características, por lo que se requiere una buena descripción de éstas para un correcto análisis del espectro. Es por esto que los avances en el conocimiento de estas estructuras y parámetros atómicos constituyen una importante contribución en la técnica de EPMA y en otras técnicas de espectroscopía tales como XRF y PIXE. En particular en el caso transiciones atómicas hacia vacancias creadas en la capa L, existe poca información en la literatura, particularmente para algunos elementos.

Para el análisis de los espectros es esencial utilizar un método fiable, en donde se tomen en cuenta los picos característicos, la radiación de frenado continua, bandas o picos satélite, estructuras RAE y algunos parámetros de detección.

En esta parte de la tesis se estudió la emisión de rayos x inducida por impacto de electrones, para Ru, Ag y Te (sección 4.2), y para Fe y Ni (sección 4.3), en transiciones atómicas con estados de vacancia inicial en las capas L, utilizando un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda. Los espectros fueron procesados con un software basado en un método de optimización de parámetros llamado POEMA, el cual se explica en la sección 3.2. A partir del análisis de los espectros se determinaron energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales, para las líneas de diagrama de los elementos analizados y los resultados obtenidos se compararon con valores encontrados en la literatura. Se analizaron también estructuras del espectro relacionadas con emisiones satélite y transiciones Auger radiativas, para las cuales se obtuvieron las intensidades relativas y corrimientos de energías. Se determinaron además anchos de algunos niveles atómicos para los cuales no se encontraron datos experimentales en la literatura.

La estrategia utilizada para el ajuste de los espectros fue refinar en una primera etapa los parámetros globales relacionados con el fondo continuo, el ancho instrumental y la calibración, en una región amplia del espectro que incluyera todas las líneas características. Luego se refinaron separadamente los parámetros de cada línea (energías características, RTPs y anchos naturales de línea) junto con los parámetros relacionados con las líneas satélites y estructuras RAE. En una etapa final se optimizaron todos los parámetros juntos.

Las áreas relativas de las bandas satélites y RAE se calcularon como la razón del área de estructura particular, y la suma del área de la línea principal y las áreas de

todas las estructuras RAE y satélites asociadas a ésta. Los corrimientos en energía ΔE están definidos como las diferencias entre los centroides obtenidos en el ajuste y las correspondientes energías de los decaimientos de diagrama.

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

En el caso de Ru, Ag y Te, los datos disponibles en la literatura incluyen determinaciones experimentales de Bearden [31] y Cauchois y Sénémaud [32] para energías características, de Ohno et al. [33] para anchos naturales de línea para Ru y Ag, y de Parratt [34] para energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea para Ag. Además existen valores teóricos de energías características para todas las transiciones involucradas dadas por Indelicato et al. [35] y por Deslattes et al. [36], y para las probabilidades relativas de transición dadas por Scofield [37]. De estas últimas también existen valores dados por Perkins et al. [38] para todas las transiciones de diagrama. Además se pueden encontrar anchos naturales compilados por Campbell y Papp [39] para un gran número de transiciones de elementos desde Na a U. En el caso de Ag existen valores de intensidades relativas y corrimientos en energía para líneas satélites publicados por Parratt [34], además de valores publicados por Cauchois y Sénémaud [32] para los corrimientos en energía de los tres elementos estudiados.

4.2.1. Experimental

Los espectros fueron medidos en un microscopio electrónico de barrido modelo Leo 1450VP que cuenta con un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda INCA Wave 700 (más detalles sobre el equipo se encuentran en la sección 3.1). Todos los espectros fueron colectados a un ángulo de *take off* de 29° y con un haz de electrones de 20 keV de energía. Se utilizó una corriente de haz en el rango de 120-170 nA y el tiempo vivo de adquisición estuvo entre 110 y 160 minutos. Las muestras irradiadas fueron estándares puros gruesos de Ru, Ag y Te, recubiertos por una capa de carbono para evitar la acumulación de carga y posibles daños térmicos, especialmente en el caso del Te, el cual tiene la menor conductividad térmica.

4.2.2. Resultados y análisis

En la figura 4.1 se observan los espectros experimentales junto con la curva de ajuste y las diferencias entre ambas. En todos los casos se logró un buen ajuste del espectro, obteniendo un $\chi^2 < 2$. Todos los picos observados en los espectros fueron identificados como líneas de diagrama, transiciones satélites o estructuras RAE. En esta figura se indican solamente las transiciones de diagrama identificadas junto al correspondiente pico. Los hombros que aparecen cerca de algunos picos se deben a las estructuras satélite y RAE.

En las siguientes secciones se muestran los resultados obtenidos para las energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea de las transiciones de diagrama, además de corrimientos en energía y intensidades relativas de líneas satélites y estructuras RAE.

4.2.2.1. Energías características

En la tabla 4.1 se presentan las energías características obtenidas junto con resultados publicados por Bearden [31], Cauchois y Sénémaud [32] y Deslattes et al. [36]. Los valores publicados por Perkins et al. [38] se desvían fuertemente de estos conjuntos de datos, por lo que fueron excluidos de la comparación. El software POEMA permite la optimización de los parámetros de calibración (cero y ganancia), que relacionan la posición del cristal analizador con la longitud de onda correspondiente [22]. En este caso, la ganancia fue tomada de la configuración de calibración por defecto, mientras que el valor del cero fue ajustado de manera que la energía del pico más intenso (L_3M_5) coincidiera con el valor reportado por Bearden [31] para cada caso. Para estimar las incertezas de las energías de cada transición, se sumó el error del ajuste en cuadratura con el error reportado por Bearden para la línea L_3M_5 tomada como referencia.

En la figura 4.2, se muestra una comparación entre las energías características obtenidas en este trabajo y los datos extraídos de la literatura. Las diferencias entre los valores dados por otros autores y los determinados en este trabajo están por debajo de 1,5 eV en el 80% de los casos. Los casos restantes corresponden a cuatro transiciones de Ru, tres de Ag y cinco de Te.

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

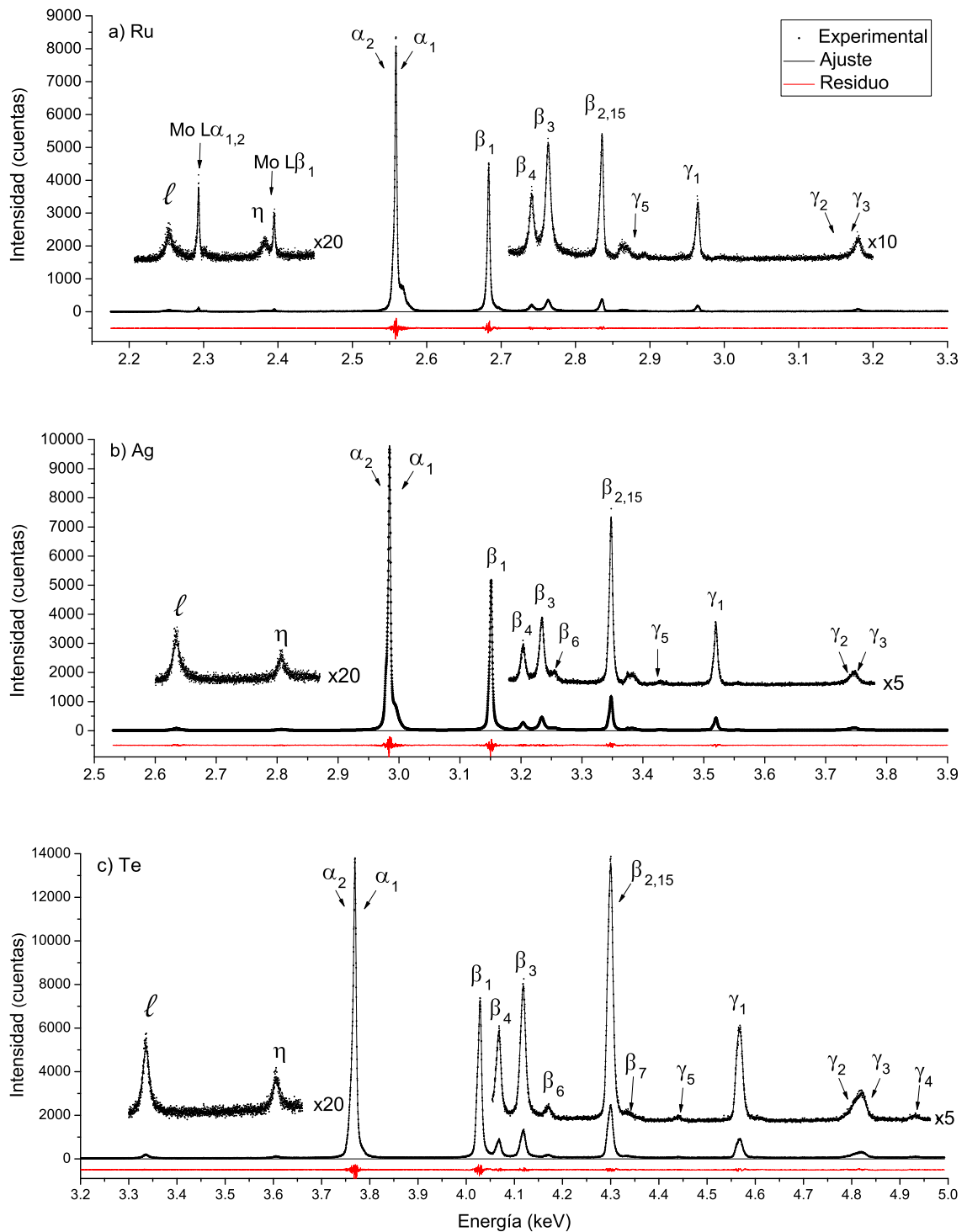


Figura 4.1: Espectros de rayos x de líneas L medidos a 20 keV: a) Ru, b) Ag, c) Te.

Trans.	Ru			Ag			Te			
	Este trabajo	Ref. [31]	Ref. [32]	Ref. [31]	Ref. [32]	Ref. [36]	Este trabajo	Ref. [31]	Ref. [32]	Ref. [36]
$L_3M_1(\gamma)$	2,2541(1)	2,25280	2,25270	2,63370	2,63363	2,634	3,3357(1)	3,33558	3,33545	3,335
$L_3M_4(\alpha_2)$	2,5543(3)	2,55431	2,55438	2,97821	2,97824	2,979	3,7591(3)	3,75879	3,75870	3,760
$L_3N_1(\beta_6)$				3,25603	3,25584	3,258	4,1698(3)	4,17325	4,17314	4,174
$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	2,8358(2)	2,83600	2,83598	3,34781	3,34783	3,3478	4,3011(1)	4,30170	4,30160	4,3017
$L_3O_1(\beta_7)$							4,3373(5)	4,32980	4,32999	
$L_2M_1(\eta)$	2,3819(2)	2,38197	2,38190	2,80610	2,80607	2,807	3,6057(2)	3,60590	3,60578	3,605
$L_2M_4(\beta_1)$	2,68324(3)	2,68323	2,68326	3,151094	3,15109	3,151	4,02919(7)	4,02963	4,02953	4,030
$L_2N_1(\gamma_5)$	2,8918(4)	2,89180	2,89179	3,42832	3,42819	3,430	4,4402(6)	4,44370	4,44359	4,445
$L_2N_4(\gamma_1)$	2,9645(2)	2,96450	2,96447	3,51962	3,51962	3,5193	4,5711(1)	4,57093	4,57084	4,571
$L_1M_2(\beta_4)$	2,74110(7)	2,74110	2,74110	3,20346	3,20332	3,203	4,0684(1)	4,06952	4,06944	4,069
$L_1M_3(\beta_3)$	2,76326(6)	2,76340	2,76327	3,23446	3,23427	3,234	4,11917(9)	4,12048	4,12040	4,120
$L_1M_4(\beta_{10})$							4,3551(9)	4,35516	4,35499	4,356
$L_1M_5(\beta_9)$							4,3671(9)	4,36716	4,36698	4,366
$L_1N_2(\gamma_2)$	3,176(8)	3,18090	3,18109	3,74320	3,743901	3,746	4,807(1)	4,82910	4,82905	4,821
$L_1N_3(\gamma_3)$	3,181(2)			3,74980	3,74965	3,748	4,8222(6)	4,82910	4,82905	4,823
$L_1O_{2,3}(\gamma_4)$							4,9327(7)	4,93690	4,93696	

Tabla 4.1: Energías características (en keV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

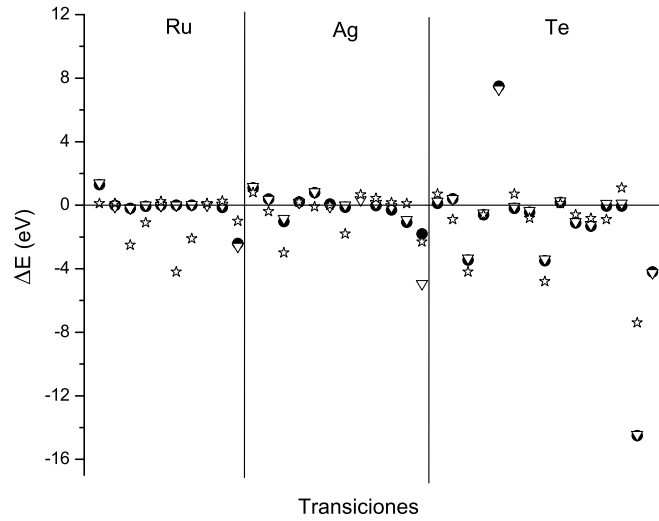


Figura 4.2: Diferencias entre las energías características obtenidas en este trabajo con respecto a los valores reportados por otros autores. Círculos: Ref. [31], triángulos: Ref. [32], estrellas: Ref. [36]. Las transiciones están ordenadas como en la tabla 4.1.

En el caso del Ru, las líneas características $L_3N_{4,5}$, L_2N_1 y L_2N_4 reportadas por Deslattes et al. muestran cierta discrepancia con los datos obtenidos aquí, los cuales son ligeramente menores; los otros dos conjuntos de datos, sin embargo, concuerdan muy bien con los resultados presentados. Por otra parte, las transiciones L_1N_2 y L_1N_3 de Ru son consideradas como un doblete por Bearden y Cauchois y Sénémaud. En situaciones como estas la comparación mostrada en la tabla 4.1 se llevó a cabo con el promedio de los valores obtenidos para las transiciones involucradas. En el caso de este doblete se observa cierta discrepancia con Bearden y Cauchois y Sénémaud, sin embargo se tiene un acuerdo razonable con Deslattes et al.

Para Ag, las energías del doblete L_1N_2 - L_1N_3 obtenidas en este trabajo están por debajo de los valores reportados por los otros tres autores, sin embargo, a pesar de que la discrepancia entre los valores presentados y los valores dados por Bearden y Deslattes et al. es considerable, la discrepancia entre estos autores y Cauchois y Sénémaud es aún mayor. Además, las energías reportadas por Deslattes et al. para las transiciones L_3N_1 y L_2N_1 son mayores que las obtenidas en este trabajo y por las otras dos referencias.

Finalmente para Te las mayores discrepancias corresponden a las transiciones L_3N_1 , L_2N_1 , $L_1O_{2,3}$ y L_3O_1 , las cuales son líneas muy débiles, que representan menos del 1% de la intensidad total del grupo correspondiente en cada caso, y también para el par

$L_1N_2-L_1N_3$ que es considerado un doblete por Bearden y por Cauchois y Sénémaud. Sin embargo, se debe notar que para el último caso las diferencias entre el valor presentado aquí y algunos de los datos comparados son similares a las discrepancias entre los demás datos. Este doblete no se describe correctamente con sólo dos picos, tanto para Te como para Ag. Es importante mencionar que según Deslattes et al. [36], hay una transición dipolar prohibida (L_1N_1) con energía próxima al pico $L_1N_2-L_1N_3$. Desafortunadamente, no hay información sobre la RTP de este decaimiento, lo que dificulta su inclusión en el ajuste espectral.

Se debe notar que las energías características de las líneas L_1M_2 del Ru y L_2N_4 de la Ag no fueron reportadas por Bearden. Estas energías sin embargo fueron medidas por Cauchois y Sénémaud y evaluadas por Deslattes et al. y están en un muy buen acuerdo con el valor presentado. El buen acuerdo entre los valores presentados y los datos experimentales previos [31] en la mayoría de las transiciones estudiadas sugiere que eventuales errores debidos al procedimiento de calibración son despreciables. Cualquier error en la calibración instrumental se traduciría en desviaciones sistemáticas a lo largo de todos los rangos de energía considerados, reduciendo la exactitud de los resultados obtenidos, lo que claramente no ocurre.

4.2.2.2. Probabilidades relativas de transición

En la tabla 4.2 se presentan los valores de RTP obtenidos en este trabajo, junto con los datos reportados por Scofield [40], Perkins et al. [38] y Parratt [34]. Para normalizar las probabilidades de transición se tomaron en cuenta todas las líneas observadas experimentalmente. Para Te, este conjunto de líneas coincide con el reportado por Scofield [40]. En el caso de la Ag, la línea débil L_1M_4 no es apreciada en el espectro. Esta transición alcanza sólo el 0,3% de todos los decaimientos a la subcapa L_1 , de acuerdo con los datos disponibles en la literatura [38, 40]. Adicionalmente, la intensidad de la línea L_3N_1 del Ru no se pudo determinar debido a que es una línea muy débil y está ubicada entre las líneas L_1M_2 y L_1M_3 que son mucho más intensas; sin embargo esta línea representa alrededor del 0,6% del grupo L_1 de acuerdo a las predicciones teóricas previas [40].

En la figura 4.3 se muestra una comparación entre los valores de RTPs obtenidos en este trabajo y datos publicados por los otros autores. Los resultados presentados están en un buen acuerdo en los casos de las líneas más intensas, particularmente con los datos teóricos de Scofield [40]. Por otro lado, para algunas transiciones que alcanzan menos del 5% de las intensidades correspondientes a decaimientos a

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

Trans.	Ru			Ag			Te			
	Este trabajo	Ref.[40]	Ref.[38]	Este trabajo	Ref.[34]	Ref.[40]	Ref.[38]	Este trabajo	Ref.[40]	Ref.[38]
$L_3M_1(l)$	0,0189(5)	0,0335	0,1158	0,0371(5)	0,0317	0,0329	0,1019	0,0411(4)	0,0320	0,0847
$L_3M_4(\alpha_2)$	0,106(8)	0,0924	0,0849	0,121(6)	0,0620	0,0895	0,0828	0,075(4)	0,0859	0,0812
$L_3M_5(\alpha_1)$	0,833(6)	0,8150	0,7530	0,752(4)	0,7198	0,7910	0,7341	0,763(3)	0,7620	0,7197
$L_3N_1(\beta_6)$				0,0093(4)	0,0040	0,0062	0,0066	0,0089(2)	0,0067	0,0069
$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	0,041(2)	0,0592	0,0463	0,0799(5)	0,0857	0,0805	0,0747	0,109(2)	0,1130	0,1068
$L_3O_1(\beta_7)$								0,0029(3)	0,0009	0,0008
$L_2M_1(\eta)$	0,0196(9)	0,0276	0,0747	0,0377(9)	0,0345	0,0262	0,0629	0,0344(8)	0,0243	0,0485
$L_2M_4(\beta_1)$	0,927(5)	0,9076	0,8698	0,877(7)	0,8471	0,8857	0,8509	0,859(5)	0,8544	0,8319
$L_2N_1(\gamma_5)$	0,0068(6)	0,0051	0,0067	0,0048(5)	0,0048	0,0050	0,0066	0,0034(3)	0,0052	0,0064
$L_2N_4(\gamma_1)$	0,0462(9)	0,0597	0,0489	0,0802(9)	0,0752	0,0831	0,0795	0,103(2)	0,1162	0,1132
$L_1M_2(\beta_4)$	0,288(5)	0,3157	0,3174	0,316(4)	0,3016	0,3166	0,3165	0,311(8)	0,3340	0,3113
$L_1M_3(\beta_3)$	0,597(6)	0,5351	0,5391	0,543(5)	0,5568	0,5267	0,5266	0,520(6)	0,5353	0,4987
$L_1M_4(\beta_{10})$								0,0041(6)	0,0046	0,0043
$L_1M_5(\beta_9)$				0,003(4)	0,0057	0,0052	0,0052	0,0018(5)	0,0069	0,0064
$L_1N_2(\gamma_2)$	0,054(6)	0,0546	0,0528	0,065(5)	0,0510	0,0565	0,0566	0,076(3)	0,1125	0,0641
$L_1N_3(\gamma_3)$	0,060(6)	0,0945	0,0906	0,072(5)	0,0804	0,0950	0,0951	0,080(3)		0,1049
$L_1O_{2,3}(\gamma_4)$								0,0064(6)	0,0068	0,0103

Tabla 4.2: Probabilidades relativas de transición. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

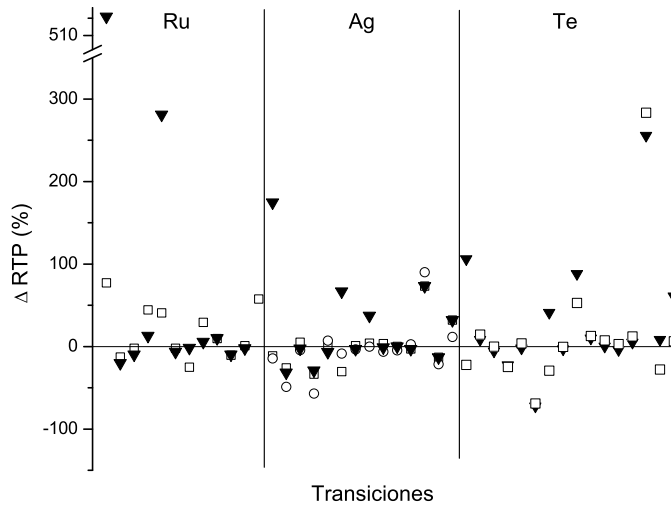


Figura 4.3: Diferencias porcentuales de RTPs entre los datos obtenidos relativos a los valores reportados por otros autores. Círculos: Ref. [34], triángulos: Ref. [38], cuadrados: Ref. [40]. Las transiciones están ordenadas como en la tabla 4.2.

la misma subcapa, las diferencias son importantes. La discrepancia con la RTP de la línea L_3M_1 reportada por Perkins et al. [38] es particularmente grande para los tres elementos estudiados, así como también para la línea L_2M_1 del Ru. Se debe notar que no existen datos experimentales disponibles para Ru y Te. A pesar de las diferencias observadas, una comparación con los resultados presentados favorece claramente los datos reportados por Scofield [40], en comparación con la base de datos de Perkins et al. [38]. En cuanto a Ag, se encontró un buen acuerdo con respecto a los datos experimentales publicados por Parratt [34], a excepción de tres casos: las líneas L_3M_4 , L_3N_1 y L_1M_5 . Las dos últimas líneas son transiciones muy débiles, que representan menos de 1% de la intensidad del grupo, mientras que la primera se encuentra muy cerca de la línea más intensa de su grupo. Las probabilidades relativas de transición reportadas por Parratt para dos de estos casos muestran también un desacuerdo con respecto a las predicciones teóricas, lo que sugiere una dificultad en su determinación. Hay que mencionar que el espectrómetro utilizado por Parratt tenía una resolución mejor que el utilizado en el presente trabajo, sin embargo, el método de procesamiento espectral utilizado aquí es bastante más fiable.

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

Trans.	Ru			Ag			Te			
	Este trabajo	Ref. [38]	Ref. [39]	Este trabajo	Ref. [38]	Ref. [39]	Este trabajo	Ref. [38]	Ref. [39]	
$L_3M_1(l)$	8,1(3)	11,41	9,07	13,9(3)	13,91	10,55	10,7	16,2(3)	15,79	12,82
$L_3M_4(\alpha_2)$	3,43(9)	2,020	2,46	3,66(5)	2,42	2,45	2,2	3,9(2)	3,1	3,14
$L_3M_5(\alpha_1)$	2,25(2)	2,020	2,04	2,70(2)	2,43	2,46	2,34	4,25(2)	3,11	3,14
$L_3N_1(\beta_6)$				12,5(7)	26,05	6,55	8,6	15,9(7)	16,03	5,02
$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	3,0(2)			5,3	4,32(8)		3,9	6,8(1)	2,76	2,79
$L_3O_1(\beta_7)$								11,2(4)		
$L_2M_1(\eta)$	7,8(5)	11,55	9,23	15,2(6)	13,42	10,72	10,8	18,0(6)	16,01	13,04
$L_2M_4(\beta_1)$	2,74(3)	2,16	2,62	3,18(3)	2,6	2,62	2,4	5,23(4)	43,32	3,36
$L_2N_1(\gamma_5)$	7,3(7)	18,48	5,93	6,8(5)	26,23	6,72	8,8	7,2(2)	16,25	5,24
$L_2N_4(\gamma_1)$	3,8(4)			5,5	4,4(1)		4,3	7,7(3)	2,76	3,01
$L_1M_2(\beta_4)$	6,5(2)	9,72	6,1		7,9(2)	6,25	5,9	8,4(4)	7,91	5,4
$L_1M_3(\beta_3)$	7,4(1)	9,9	6,1		8,1(1)	6,35	6,6	9,9(2)	8,33	6,1
$L_1M_4(\beta_{10})$								2,7(7)	3,78	2,72
$L_1M_5(\beta_9)$					5,3(9)	4,11	5,6	2,7(7)	3,79	2,72
$L_1N_2(\gamma_2)$	5,7(7)	11,63	7,1		13,4(8)	12,2	11,0	19,7(8)	28,47	
$L_1N_3(\gamma_3)$	9,4(9)	11,93	6,7		8,9(8)	11,8	10,2	14,1(6)	39,35	
$L_1O_{2,3}(\gamma_4)$								7,7(4)		

Tabla 4.3: Anchos naturales de línea (en eV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

4.2.2.3. Anchos naturales

En la tabla 4.3 se muestran los anchos naturales obtenidos en este trabajo, junto con datos calculados sumando los anchos de los niveles de energía involucrados en cada decaimiento publicados por Perkins et al. [38] y por Campbell y Papp [39]. También se presentan los anchos naturales reportados por Ohno et al. [33] y por Parratt [34] para algunas transiciones. Es importante destacar que los anchos naturales para las líneas L_3O_1 y $L_1O_{2,3}$ de Te no se han reportado en la literatura.

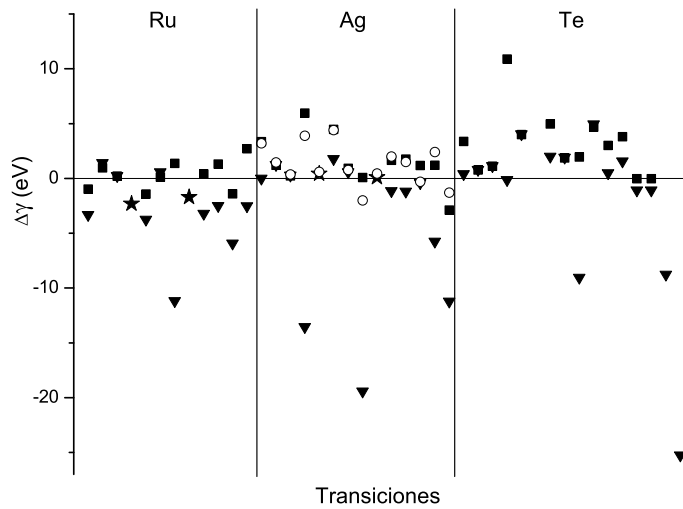


Figura 4.4: Diferencias entre los anchos naturales obtenidos en este trabajo y los valores reportados por otros autores. Triángulos: Ref. [38], estrellas: Ref. [33], círculos: Ref. [34], cuadrados: Ref. [39]. Las transiciones están ordenadas como en la tabla 4.3.

En la figura 4.4 se presenta una comparación entre los anchos naturales obtenidos en este trabajo y valores reportados en la literatura, en la que se puede observar un buen acuerdo, excepto para los valores publicados por Perkins et al. [38], donde se encontraron diferencias de hasta 20 eV. Los anchos correspondientes a las líneas $L_3N_{4,5}$ y L_2N_4 del Te determinadas en este trabajo exceden el doble de los valores reportados por Perkins et al. [38] y por Campbell y Papp [39]. Sin embargo, el acuerdo entre estos dos conjuntos de datos en estos casos es esperable, debido a que los anchos naturales publicados por estos últimos fueron calculados a partir de los anchos de los niveles N_4 y N_5 tabulados por el primero, y de anchos de niveles L,

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	O ₁
Ru	2(1)	6(1)	1.8(5)	1.1(3)	
Ag	10(1)	5(1)	2.1(3)	2.2(2)	
Te	17,5(9)	11,9(7)	4,9(4)	4,2(3)	8,6(5)

Tabla 4.4: Anchos de niveles atómicos (en eV). Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

que son conocidos con una mayor precisión y son similares en ambas bases de datos. Debe señalarse que hay varios niveles de energía cuyos anchos no están disponibles en la literatura. Particularmente niveles O, y niveles N₄ y N₅ para elementos con $Z < 50$. En la tabla 4.4 se muestran algunos anchos de niveles N y O que fueron determinados a partir de los anchos naturales obtenidos en este trabajo y de anchos de niveles L tomados de Campbell y Papp [39]. Para estimar las incertezas se sumó en cuadratura el error en los anchos naturales involucrados con el error asociado al ancho del nivel L. Para los anchos naturales de línea se usaron los errores mostrados en la tabla 4.3, mientras que para los anchos de los niveles L se consideró la estimación del error dada por Campbell y Papp [39], tomando el valor más alto en los casos en que se sugiere un rango de error.

4.2.2.4. Líneas satélite y RAE

En las tablas 4.5 y 4.6 se muestran las energías y áreas relativas de las líneas satélites y estructuras RAE respectivamente, asociadas a las principales transiciones estudiadas. En la tabla 4.5 se presentan también datos publicados por Cauchois y Sénémaud [32] para los tres elementos considerados, y por Parratt [34] para Ag. En las figuras 4.5 y 4.6 se pueden ver los valores de áreas y energías relativas de las líneas satélites comparados con los valores encontrados en la literatura.

En las figuras 4.7 a 4.9 se muestran en detalle las regiones $L\alpha$ (a) y $L\beta_{2,15}$ (b) de Ru, Ag y Te, en donde se pueden ver los datos experimentales, la curva de ajuste y por separado las contribuciones de cada línea característica, banda satélite y estructura RAE. Las líneas de diagrama se modelaron con perfiles Voigt, mientras que las bandas satélites y estructuras RAE se describieron con perfiles gaussianos. Las funciones gaussianas demostraron ser apropiadas para ajustar las bandas de transiciones con un agujero espectador, que son típicamente un conjunto de varias

	Línea de diagrama	ΔE (eV)		Área relativa (%)		
		Este trabajo	Ref.[32]	Ref.[34]	Este trabajo	Ref.[34]
Ru	$L_3M_5(\alpha_1)$	5,8(6)	6,85		0,53(7)	
		9,3(9)	9,51		11,2(3)	
		16,7(9)	16,51		0,70(5)	
		19,4(8)	20,16		1,66(6)	
	$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	25(1)	24,13		1,4(4)	
		29,7(3)	29,29		25(2)	
	$L_2M_4(\beta_1)$	12,2(4)	13,16		2,3(2)	
Ag	$L_3M_5(\alpha_1)$	9,8(3)	10,71	10,66	7,8(1)	4,5
		13,1(6)	13,97	14,18	3,9(2)	2,7
		18,4(2)	18,99	18,73	0,64(7)	1,4
		37,7(3)			0,05(1)	
				12,54 ^a	10,5 ^a	
	$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	26,6(4)	29,22	26,62	1,3(1)	3,7
		34,2(3)	33,84	32,47	11,5(3)	2,0
					12,9 ^a	13,0 ^a
	$L_2M_4(\beta_1)$	12,5(7)	8,92	8,85	2,20(8)	1,6
			15,39	15,32		
					2,2 ^a	4,0 ^a
	$L_2N_4(\gamma_1)$	35,9(8)	35,70	35,24	2,6(3)	2,2
2,6 ^a					3,6 ^a	
Te	$L_3M_5(\alpha_1)$	15,9(3)	17,03		1,13(4)	
	$L_3N_{4,5}(\beta_{2,15})$	5,7(3)	8,03		2,1(2)	

Tabla 4.5: Energías y áreas relativas de bandas satélites. ^a Suma de todas las satélites relacionadas al mismo grupo. En el caso de los datos tomados de Parratt [34], se consideraron también otras líneas reportadas en el trabajo original que no se muestran aquí.

transiciones de energías similares. Por otro lado, a pesar de que las estructuras RAE presentan una cola hacia el lado de bajas energías, se escogieron funciones gaussianas para describirlas debido a que con unos pocos parámetros de ajuste se consigue una buena descripción de la estructura. En todos los casos, el criterio adoptado consistió en conseguir un buen ajuste con la menor cantidad de líneas posible.

Como se muestra en las figuras 4.7 a la 4.9, una o dos líneas satélites y una banda

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

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

Tabla 4.6: Energías y áreas relativas de estructuras RAE. Los números entre paréntesis indican el error estimado en el último dígito.

RAE aparecen asociadas con la línea $L\beta_{2,15}$ para los tres elementos. En el caso del doblete $L\alpha$ se pueden ver cuatro transiciones satélites y una estructura RAE para Ru y Ag, mientras que en el espectro de Te se presentan una satélite y dos RAEs. En el caso del Te, las dos bandas RAE observadas fueron asignadas a las líneas $L\alpha_1$ y $L\alpha_2$. Esta asignación condujo a corrimientos similares de las estructuras RAE con respecto a la línea parental correspondiente, en coherencia con lo observado para los otros dos elementos.

Como se puede ver en la tabla 4.5, las líneas satélites identificadas pueden ser apropiadamente asociadas con las reportadas por Cauchois y Sénémaud [32] y por Parratt [34]. Estos autores también reportan otras líneas satélites, particularmente para Te, que no son observadas aquí probablemente debido a su baja intensidad. Se puede observar que en el caso de Ag, incluso cuando las áreas relativas de las líneas satélites presentan ciertas discrepancias con los datos publicados por Parratt, la suma de las áreas relativas correspondientes a la misma línea parental concuerdan cuando todas

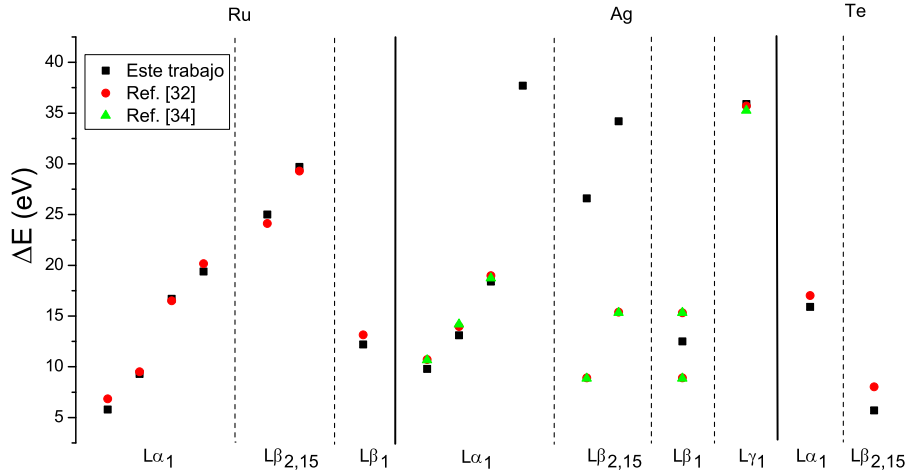


Figura 4.5: Energías relativas de bandas satélites.

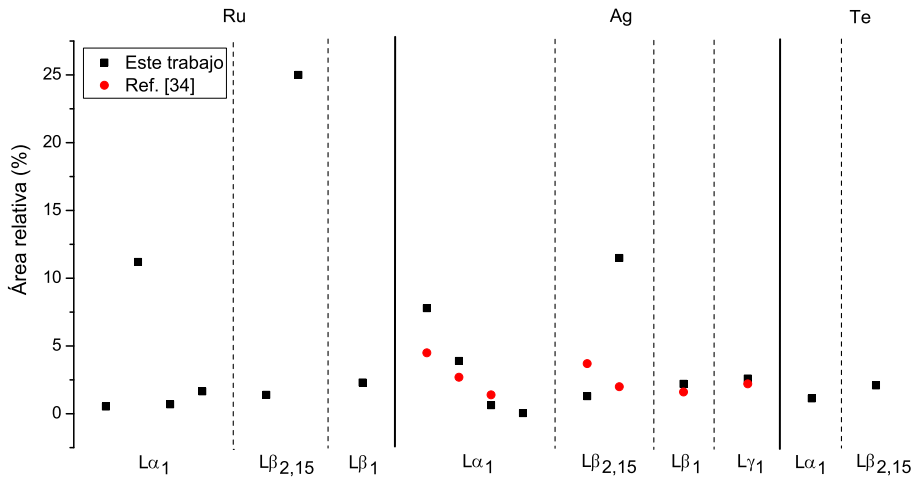


Figura 4.6: Áreas relativas de bandas satélites.

las líneas de satélite reportadas por este autor se tienen en cuenta. Se debe notar que la energía de las líneas satélites puede ser considerada independiente de la fuente de excitación, a diferencia de sus intensidades relativas; particularmente, las líneas satélites generadas por agujeros espectadores múltiples son notablemente más intensas cuando se irradia con iones. Sin embargo, el acuerdo encontrado con los datos

4.2. Espectros de Ru, Ag y Te

publicados por Parratt es esperable debido a que la energía de incidencia de 15 keV involucrada en el trabajo de Parratt [34] es similar a la utilizada en este trabajo (electrones de 20 keV), estando ambas energías muy por encima de varias combina-

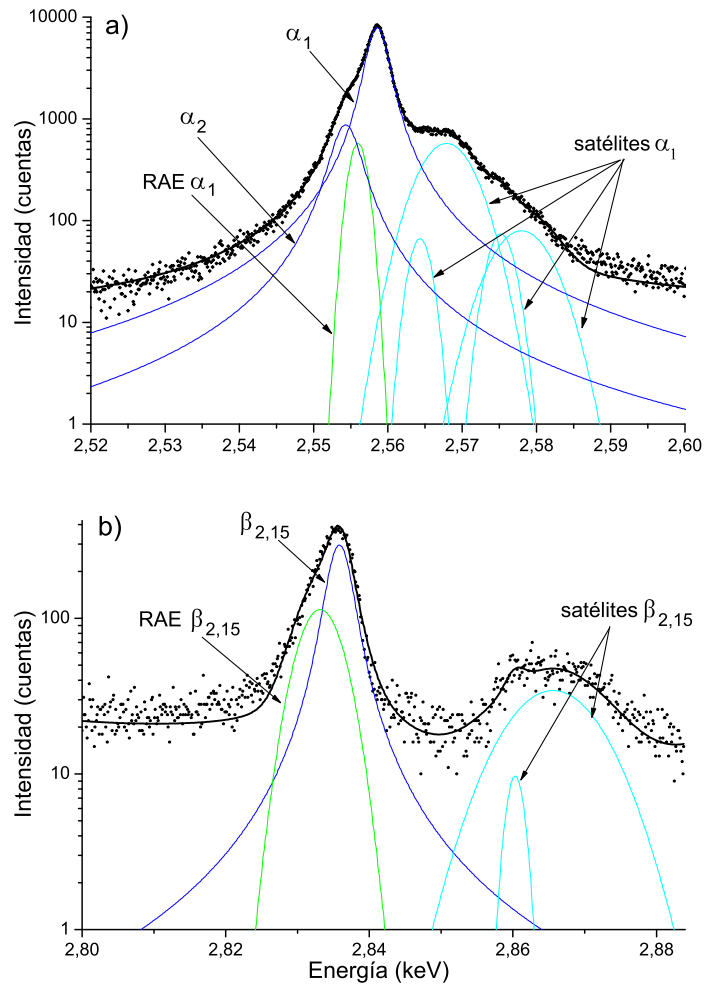


Figura 4.7: Espectros de rayos x de Ru en las regiones (a) $L\alpha$ y (b) $L\beta_{2,15}$. Puntos: espectro experimental; línea negra: ajuste; línea celeste: contribución de transiciones satélite; línea verde: contribución de transiciones RAE.

ciones de energías de ionización dobles y triples. Vale la pena mencionar que las áreas relativas para las bandas satélites de Ru y Te no han sido reportadas previamente en la literatura. Cuando la energía de relajación de una transición L_iR_j se comparte entre un fotón de energía $h\nu$ y un electrón Auger eyectado de la capa T_k con energía

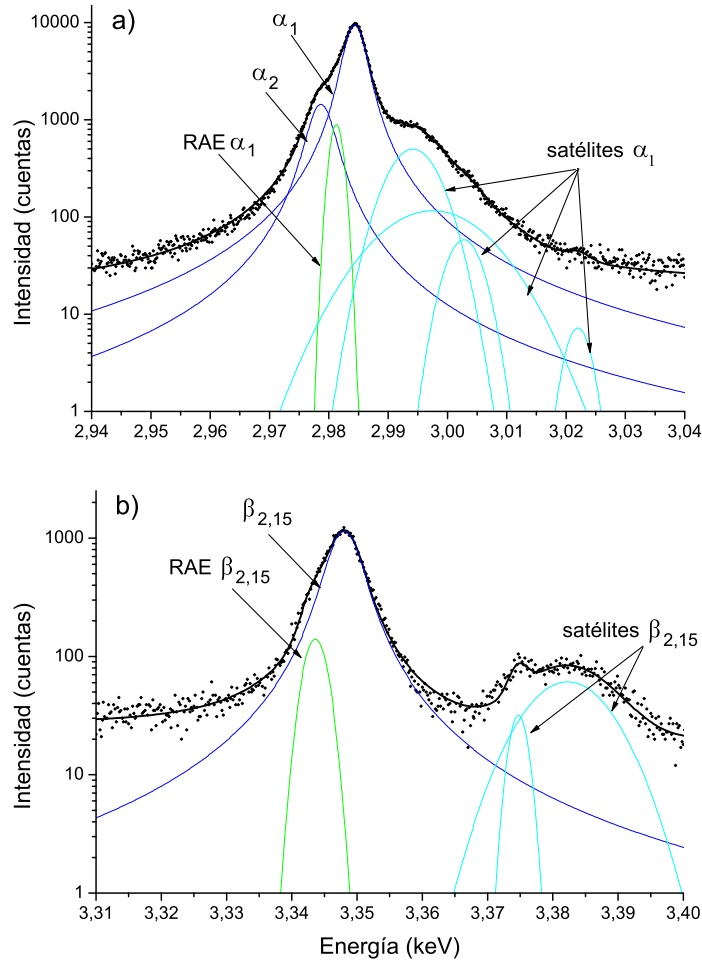


Figura 4.8: Espectros de rayos x de Ag en las regiones (a) $L\alpha$ y (b) $L\beta_{2,15}$. Puntos: espectro experimental; línea negra: ajuste; línea celeste: contribución de transiciones satélite; línea verde: contribución de transiciones RAE.

cinética E_{el} , el balance de energía se puede escribir como:

$$h\nu + E_{el} = E(L_i) - E(R_j) - E(T_k), \quad (4.1)$$

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

$$E_{edge} = E(L_i) - E(R_j) - E(T_k). \quad (4.2)$$

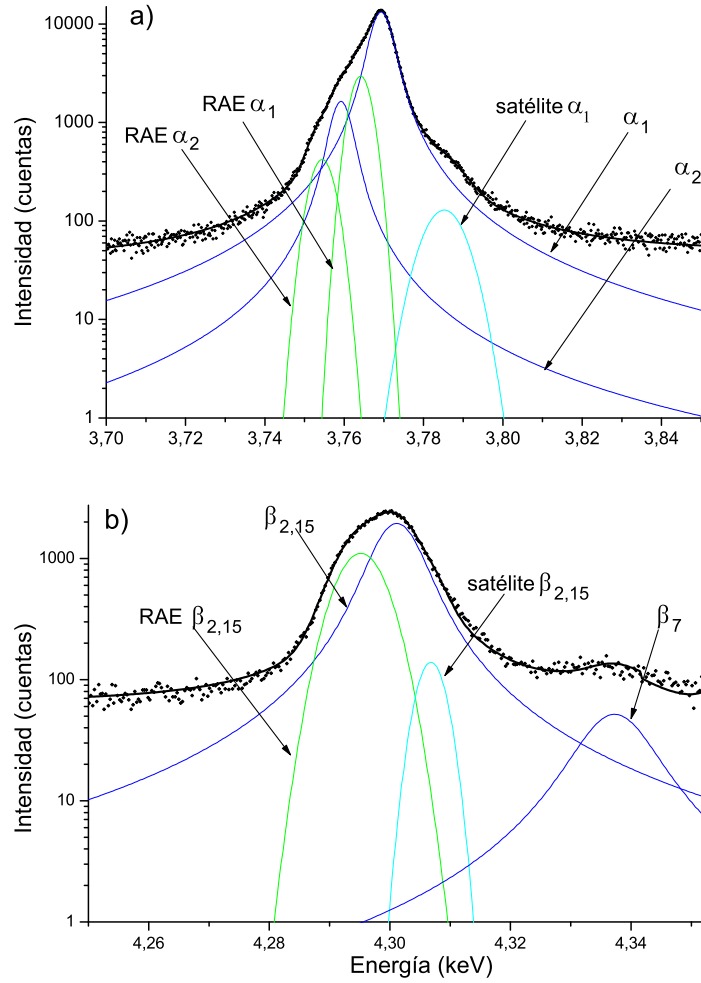


Figura 4.9: Espectros de rayos x de Te en las regiones (a) $L\alpha$ y (b) $L\beta_{2,15}$. Puntos: espectro experimental; línea negra: ajuste; línea celeste: contribución de transiciones satélite; línea verde: contribución de transiciones RAE.

Esta energía máxima es por lo tanto la diferencia entre la energía de la línea de diagrama $E(L_i) - E(R_j)$ y la energía de borde del electrón Auger $E(T_k)$. La energía correspondiente al máximo de la banda RAE, E_m , está siempre cerca de E_{edge} y por debajo de este límite. De esta forma la ecuación (4.2) se puede escribir como

$$E_m \lesssim E_{edge} = E(L_i R_j) - E(T_k), \quad (4.3)$$

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

$$E(L_i R_j) - E_m \gtrsim E(T_k). \quad (4.4)$$

De esta última ecuación es posible asociar cada estructura RAE encontrada en el procesamiento del espectro con un borde de absorción particular. De acuerdo con este criterio las RAEs observadas para Ru, Ag and Te pueden ser relacionadas con los bordes de absorción $N_{4,5}$, $N_{4,5}$ y $O_{2,3}$ respectivamente. Esta asignación se efectuó considerando los bordes de absorción dados por Zschornack [41], los cuales están en el rango de 1,8 – 2,4, 3,0 – 3,6 y 2,0 – 2,6 eV, mientras que los valores de ΔE obtenidos aquí (ver la tabla 4.6) están en los rangos 2,4 – 2,7; 3,1 – 5,1 y 4,8 – 7,3 eV para Ru, Ag y Te respectivamente.

4.3. Espectros de Fe y Ni

Las energías características experimentales disponibles para Fe y Ni incluyen mediciones realizadas por Bearden [31] y Cauchois y Sénémaud [32]. Por otro lado, existen cálculos teóricos de las energías características llevados a cabo por Indelicato et al. [35] y por Deslattes et al. [36] y de las probabilidades relativas de transición por Scofield [37]. Estos parámetros también fueron predichos por Perkins et al. [38] para todos los elementos y transiciones. Por último, un conjunto de anchos naturales de línea compilado por Campbell y Papp [39] también está disponible para un gran número de transiciones.

Como se explica en la sección 3.2, la función Voigt permite describir el perfil $S_q(E)$ de una línea característica q . Esta función está dada por la convolución de una lorentziana, representando el perfil emitido, y una función gaussiana, asociada con el ensanchamiento instrumental de los picos:

$$S_q(E) = \int L_q(E') G(E - E') dE' , \quad (4.5)$$

Los fotones característicos se ven afectados por la absorción cuando dejan la muestra. En la mayoría de los picos, el factor de absorción puede considerarse uniforme dentro del estrecho intervalo de energía implicado en el ancho de línea. En cambio se debe tener especial cuidado cuando un pico está muy cerca de su borde de absorción, a una diferencia de energía menor que el ancho natural de la emisión. En esta situación, se puede observar una asimetría importante en el pico, debido a una absorción diferencial a lo largo del pico, como es el caso de los dobletes $L\alpha_{1,2}$ de Fe y Ni, donde el borde de absorción L3 intercepta el lado de alta energía del pico. Para estos casos, el efecto de absorción modifica la forma del perfil lorentziano que llega al

espectrómetro, ya que el factor de absorción $A(E)$ no puede considerarse constante. Para dar cuenta de este efecto, en lugar del enfoque empírico implementado por Rémond et al. [42], en la ecuación 4.5 se incluyó una corrección por absorción y la integral se resolvió numéricamente:

$$S_q(E) = \int L_q(E')A(E') G(E - E')dE' . \quad (4.6)$$

Más detalle al respecto puede verse en la tesis de A. Sepúlveda [43]. Todas las transiciones (de diagrama y satélites) correspondientes a los espectros de Fe y Ni fueron ajustados mediante el perfil dado por la ecuación 4.6, que coincide con la función Voigt 4.5 cuando el borde de absorción está muy lejos de la transición. Las estructuras RAE recibieron un tratamiento diferente (ver subsección 4.3.2.4).

4.3.1. Experimental

Se midieron espectros de Fe y Ni en la microsonda JEOL JXA 8230 del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X de la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la Universidad Nacional de Córdoba; este equipo se detalla en la sección 3.1. Los rayos x correspondientes a las emisiones estudiadas a lo largo de este trabajo fueron difractados por un cristal analizador TAP y registrados por un contador de flujo P10. Las muestras utilizadas corresponden a estándares puros y gruesos. Se utilizó un haz de electrones de 5 keV de energía colectados a un ángulo de *take off* de 40°. La corriente del haz y tiempo de medición fueron de 100,8 nA y 256,1 min, respectivamente, para el Fe, y de 102,0 nA y 125,0 min para el Ni.

La eficiencia de un espectrómetro WDS depende de parámetros que son difíciles de conocer en una medida razonable; por ejemplo, la reflectividad del cristal difractor, la ventana de transmisividad del contador de flujo, la propia eficiencia de contador, etc. Hay diferentes métodos para determinar la curva de eficiencia; por ejemplo, puede ser derivado de la comparación de dos mediciones del mismo espectro de radiación de frenado adquirida con diferentes espectrómetros, un WDS y un espectrómetro dispersiva en energía (EDS) de eficiencia conocida [22]. Para el presente estudio, en cambio, se utilizaron las emisiones características, para tomar ventaja de la alta estadística implicada en los procesos de detección.

El valor de la eficiencia efectiva se obtuvo midiendo el espectro de emisión L de patrones puros de Fe, Co, Ni y Cu. Además, se midieron muestras de fluorita (CaF_2) y

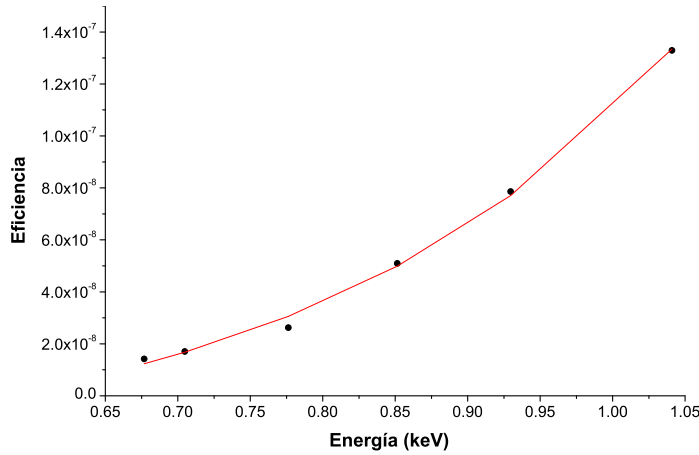


Figura 4.10: Curva de eficiencia del espectrómetro WDS.

tugtupita ($\text{Na}_4\text{AlBe}(\text{Si}_4\text{O}_{12})\text{Cl}$) con el fin de obtener, respectivamente, los espectros de emisión K de F y Na. Con la inclusión de todos estos elementos se tiene en cuenta todo el intervalo de energías de interés en este trabajo (espectros L de Fe y Ni). Las muestras se irradiaron con electrones de 8 keV y los espectros emitidos se midieron tanto con EDS como con WDS. Más detalles sobre el método para determinar la eficiencia pueden verse en [43, 44].

4.3.2. Resultados y análisis

La curva de eficiencia obtenida, que se muestra en la figura 4.10, permite producir un ajuste adecuado para ambos elementos, Fe y Ni, como se muestra en las figuras 4.11 y 4.12. Como se puede ver, se lograron predicciones espectrales apropiadas en ambos casos, obteniendo un valor de $\chi^2 < 1,35$. Todos los picos observados en los espectros fueron identificados como líneas de diagrama, transiciones satélites o estructuras RAE. En las figuras 4.11 y 4.12, se indican todas las transiciones de diagrama junto al correspondiente pico. Los hombros que aparecen cerca de algunos picos se deben a las estructuras satélite y RAE. En las siguientes secciones se muestran los resultados obtenidos para las energías características, probabilidades relativas de transición, anchos naturales de línea de las transiciones, además de corrimientos en energía e intensidades relativas de líneas satélites y estructuras RAE.

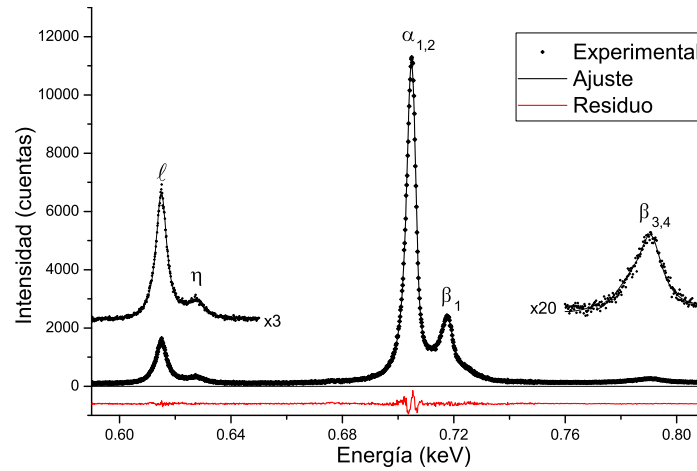


Figura 4.11: Espectro L de Fe medido a 5 keV.

4.3.2.1. Energías características

En la tabla 4.7 se presentan las energías características obtenidas en este trabajo, junto con resultados publicados por Bearden [31], Cauchois y Sénémaud [32] y Deslattes et al. [36]. Al igual que en el caso de los espectros de Ru, Ag y Te (sección 4.2), para el ajuste de los espectros el valor de la ganancia del espectrómetro se tomó de la configuración de calibración por defecto, mientras que el parámetro cero del espectrómetro fue ajustado de manera que la energía del pico más intenso (en este caso el doblete $L_3M_{4,5}$) coincidiera con el valor reportado por Bearden [31]. Para estimar la incerteza en la energía de cada transición, se sumó en cuadratura el error del ajuste con el error reportado por Bearden para la línea tomada como referencia.

En la figura 4.13 se muestran las diferencias entre los valores de energías obtenidos y los valores encontrados en la literatura. Para esta comparación, en el caso de Deslattes et al. [36] y de los resultados obtenidos en este trabajo, el doblete $L_1M_{2,3}$ (tal como fue reportado por Bearden [31] y Cauchois y Sénémaud [32]) ha sido evaluado promediando los valores de energía a través de las correspondientes RTPs obtenidas en la subsección 4.3.2.2. En esta figura se puede ver que todos los valores teóricos [36] parecen sobreestimar los datos experimentales de diferentes fuentes, en alrededor de 2-3 eV. La mayoría de las energías características experimentales se encuentran en un intervalo más estrecho que 1 eV. Para el caso particular del doblete $L_1M_{2,3}$, debe señalarse que dos líneas están evidentemente presente en los espectros de ambos elementos (figuras 4.11 y 4.12), y las dos energías ajustadas son distingui-

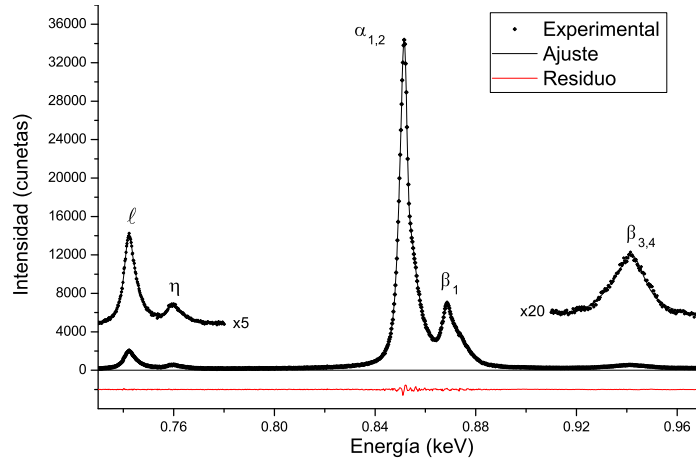


Figura 4.12: Espectro L de Ni medido a 5 keV.

bles en ambos casos, como se muestra en la tabla 4.7. En los valores reportados por Bearden [31] y Cauchois y Sénémaud [32], sin embargo, se presenta una sola energía para cada elemento, lo que sugiere que la metodología global de procesamiento de espectro utilizada aquí proporciona valores de energía característica con una mejor resolución.

Transición	Fe				Ni			
	Este trabajo	Ref.[31]	Ref.[32]	Ref.[36]	Este trabajo	Ref.[31]	Ref.[32]	Ref.[36]
L_3M_1 (ℓ)	0,6150(8)	0,6152(3)	0,61549	0,6170(12)	0,7421(2)	0,7427(4)	0,74238	0,7445(12)
L_2M_1 (η)	0,6273(8)	0,628(1)	0,62777	0,6306(17)	0,7594(3)	0,762(1)	0,75971	0,7622(17)
L_2M_4 (β_1)	0,7176(8)	0,7185(4)	0,71796	0,7211(7)	0,8685(4)	0,8688(4)	0,86824	0,8710(7)
L_1M_2 (β_3)	0,783(4)	0,792(1)	0,79037	0,7872(13)	0,936(3)	0,9410(7)	0,94064	0,9391(15)
L_1M_3 (β_4)	0,7906(9)			0,7938(14)	0,9423(9)			0,9443(16)

Tabla 4.7: Energías características (en keV) obtenidas para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en los últimos dígitos.

4.3.2.2. Probabilidades relativas de transición

En la tabla 4.8 se muestran los valores de RTPs obtenidos en este trabajo, junto con los datos reportados por Scofield [37] y por Perkins et al. [38]. Para normalizar las RTPs, se tomaron en cuenta todas las transiciones observadas experimentalmente. En la figura 4.14 se muestra una comparación de los valores obtenidos aquí con los encontrados en la literatura. En esta figura se puede ver que los resultados publica-

4.3. Espectros de Fe y Ni

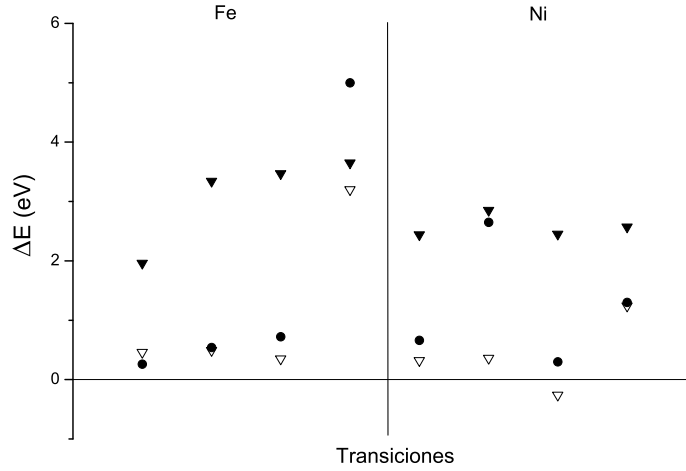


Figura 4.13: Diferencias en las energías características reportadas por otros autores con respecto a los valores obtenidos en este trabajo. Las transiciones aparecen en el mismo orden que en la tabla 4.7. Círculos: Ref. [31], triángulos vacíos: Ref. [32], triángulos llenos: Ref. [36].

Transición	Fe			Ni		
	Este trabajo	Ref.[37]	Ref.[38]	Este trabajo	Ref.[37]	Ref.[38]
L_3M_1 (ℓ)	0,1795(11)	0,08636	0,729	0,1200(11)	0,06321	0,577
$L_3M_{4,5}$ ($\alpha_{1,2}$)	0,821(4)	0,9136	0,271	0,880(3)	0,9368	0,423
L_2M_1 (η)	0,105(3)	0,08299	0,742	0,083(2)	0,05989	0,593
L_2M_4 (β_1)	0,90(5)	0,9170	0,258	0,92(4)	0,9401	0,407
L_1M_2 (β_3)	0,45(28)	0,3481	0,402	0,448(18)	0,3481	0,395
L_1M_3 (β_4)	0,55(24)	0,6519	0,598	0,552(15)	0,6519	0,605

Tabla 4.8: Probabilidades relativas de transición obtenidas para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en los últimos dígitos.

dos por Perkins et al. [38] discrepan marcadamente con los otros conjuntos de datos que se muestran. De hecho, de acuerdo con estos autores, las líneas $L\alpha$ y $L\beta_1$ son más débiles que las líneas $L\ell$ y $L\eta$, respectivamente. Se puede observar un mejor acuerdo de los resultados presentados con los datos teóricos dados por Scofield [37]. A pesar de que exista una diferencia notable de la línea L_3M_1 , ésta es claramente menor que las desviaciones de los datos proporcionados por Perkins et al. con respecto a los

otros conjuntos de datos.

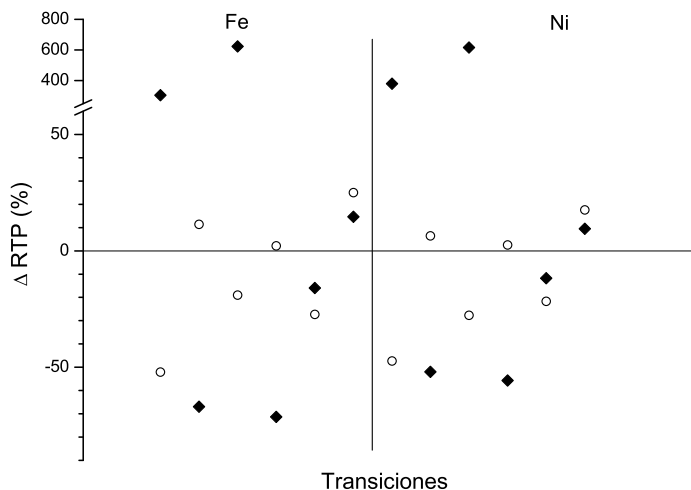


Figura 4.14: Diferencias porcentuales en los valores de RTP reportados por otros autores relativa a los valores obtenidos en este trabajo. Las transiciones aparecen en el mismo orden que en la tabla 4.8. Círculos: Ref. [37], rombos: Ref. [38].

4.3.2.3. Anchos naturales

En la tabla 4.9 se muestran los anchos naturales de línea obtenidos en este trabajo, junto con datos calculados a partir de los anchos de niveles de energía publicados por Perkins et al. [38] y por Campbell y Papp [39]. Para ambos casos los anchos naturales de línea se obtuvieron sumando los anchos correspondientes de los niveles de energía involucrados en cada transición. Los anchos de línea para decaimientos que involucran las subcapas M_4 y M_5 no se pudieron evaluar debido a que los anchos de estos niveles no son reportados por estos autores para Fe y Ni.

En la figura 4.15 se puede observar que hay discrepancias importantes entre los dos trabajos citados, y también con los valores obtenidos en este trabajo. En el caso particular del decaimiento L_1M_2 , aparentemente se ha producido una sobreestimación del ancho de línea a través del presente ajuste, sin embargo este valor para el ancho de línea no se puede evitar para lograr una descripción correcta del espectro. Los anchos naturales obtenidos a través de los anchos de niveles recomendados por Campbell se basan en mediciones confiables de XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy); por otro lado, el espectro experimental de rayos x claramente contiene una

4.3. Espectros de Fe y Ni

estructura que no se puede explicar por medio de la mera adición de los anchos de

Transición	Fe			Ni		
	Este trabajo	Ref.[38]	Ref.[39]	Este trabajo	Ref. [38]	Ref.[39]
L_3M_1 (ℓ)	4,6(5)	4,11	2,81	3,8(6)	4,78	2,83
$L_3M_{4,5}$ ($\alpha_{1,2}$)	3,8(8)	-	-	2,3(8)	-	-
L_2M_1 (η)	7,5(6)	4,1	3,54	4,9(6)	4,78	3,28
L_2M_4 (β_1)	5,0(9)	-	-	4,5(9)	-	-
L_1M_2 (β_3)	19,1(19)	8,89	8,23	19,3(11)	11,1	7,7
L_1M_3 (β_4)	9,4(16)	8,89	8,23	12,2(11)	11,0	7,7

Tabla 4.9: Anchos naturales de línea (en eV) obtenidos para Fe y Ni. Los números entre paréntesis indican el error estimado en los últimos dígitos.

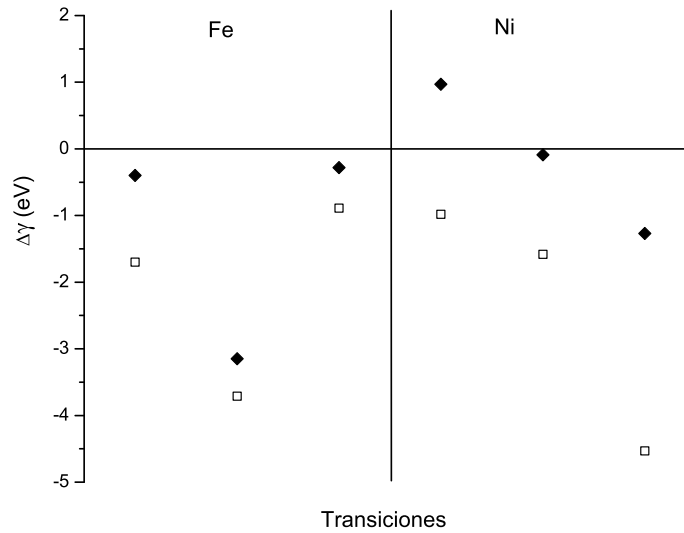


Figura 4.15: Diferencias porcentuales en los valores de anchos reportados por otros autores relativa a los valores obtenidos en este trabajo. Las transiciones aparecen en el mismo orden que en la tabla 4.9, exceptuando la transición L_1M_2 que aparentemente está sobreestimada (ver texto). Rombos: Ref. [38], cuadrados: Ref. [39].

nivel atómico. Una posible explicación podría ser la aparición de multipletes, es decir, estructuras más complejas causadas por desdoblamiento de niveles atómicos. En caso de un sistema con una banda $3d$ parcialmente llena, como es el caso de Fe y Ni,

luego de un proceso de ionización, el estado final tendrá una banda $3d$ incompleta. Cuando la ionización ocurre en un nivel s , se producen efectos de multiplete debido a la interacción de intercambio entre el espín del agujero s interno y el espín de los electrones de valencia. Este efecto es particularmente importante para agujeros s mayores a $1s$ para los cuales los efectos multiplete son mayores, lo que implica un desdoblamiento de los niveles atómicos [45], que a su vez conduce a un desdoblamiento en el espectro de emisión después de que la vacancia inicial se llena desde un nivel más externo.

4.3.2.4. Líneas satélite y RAE

En este caso, para el perfil de la banda RAE encontrada para Ni se utilizó una convolución entre un perfil gaussiano y la expresión dada por Enkisch [46], teniendo así en cuenta la asimetría de estas estructuras. En la tabla 4.10 se muestran los corrimientos en energía y áreas relativas de las bandas satélites y estructura RAE obtenidas en este trabajo. Además se incluyen datos publicados por Cauchois y Sénémaud [32]. En la figura 4.16 se muestran las energías relativas obtenidas junto con los valores encontrados en la literatura. Se puede ver que las energías asignadas a las líneas satélites están en un buen acuerdo con las reportadas por Cauchois y Sénémaud [32], aunque se encontraron algunas diferencias menores. En el caso de las líneas satélites obtenidas en este trabajo para Fe, sólo una estructura fue suficiente

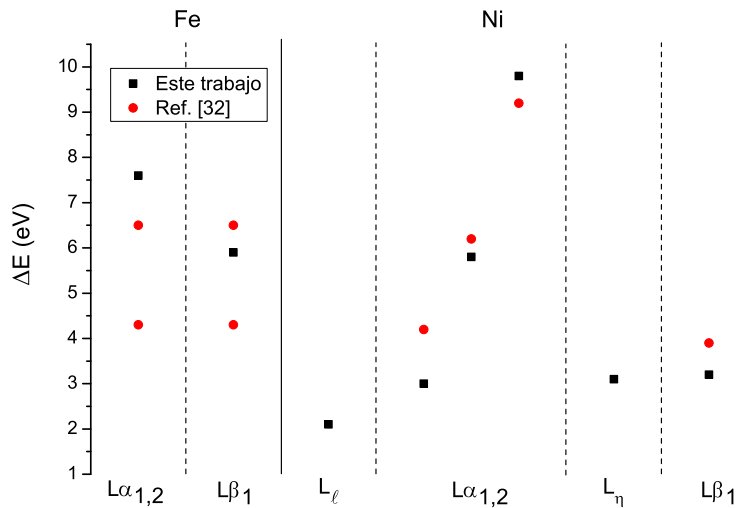


Figura 4.16: Energías relativas de bandas satélites.

4.3. Espectros de Fe y Ni

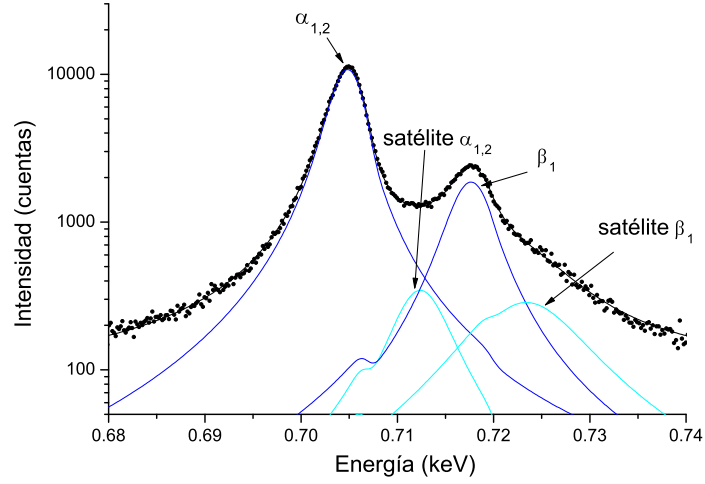


Figura 4.17: Espectro de rayos x de Fe en la región $L\alpha$, $L\beta_1$. Puntos: espectro experimental; línea negra: ajuste; línea celeste: contribución de transiciones satélite.

Línea principal			ΔE (eV)		Área
			Este trabajo	Ref.[32]	relativa (%)
Fe	$L_3M_{4,5}$	sat.	7,6	6,5 4,3	6,7
				6,5 4,3	27,4
Ni	L_3M_1	sat.	2,1		46,1
					31,9
	$L_3M_{4,5}$	sat.	3,0	4,2	13,3
		sat.	5,8	6,2	3,11
		RAE	-1,3		5,75
	L_2M_1	sat.	3,1		42,3
	L_2M_4	sat.	3,2	3,9	21,4
		sat.	6,2	6,7	17,3
sat.		9,8		6,71	

Tabla 4.10: Energías relativas y áreas de líneas satélites y bandas RAE.

para producir una descripción adecuada de cada grupo L_3 y L_2 . Además los resultados presentados incluyen tres nuevas satélites para Ni, asociadas con las líneas de

diagrama L_3M_1 , L_2M_1 y L_2M_4 respectivamente.

Como se mencionó anteriormente (ecuación 4.4), es posible asociar una estructura RAE encontrada en el procesamiento del espectro con un borde de absorción particular. De acuerdo con este criterio, la banda RAE observada para Ni puede estar relacionada con el borde de absorción $M_{4,5}$, es decir, a una emisión Auger $L_3M_{4,5}M_{4,5}$. Esta asignación se plantea considerando el valor de $3,6 \pm 0,4$ eV para el borde de absorción $M_{4,5}$ dado por Bearden y Burr [47], mientras que el valor de ΔE obtenido aquí es de 1,3 eV (tabla 4.10).

En las figuras 4.17 y 4.18 se muestran las regiones $L\alpha$ - $L\beta_1$ de los espectros de Fe y Ni, en donde se detallan tanto la curva de ajuste, como las contribuciones de las líneas de diagrama, líneas satélites y estructuras RAE. Como se puede observar, el espectro de Ni es más complejo que el espectro de Fe, y se pueden notar varias estructuras de satélites adicionales. Cuando las energías de emisión son muy cercanas al borde de absorción, algunos de los picos graficados muestran claramente el efecto de la absorción diferencial tomado en cuenta para el perfil de línea implementado.

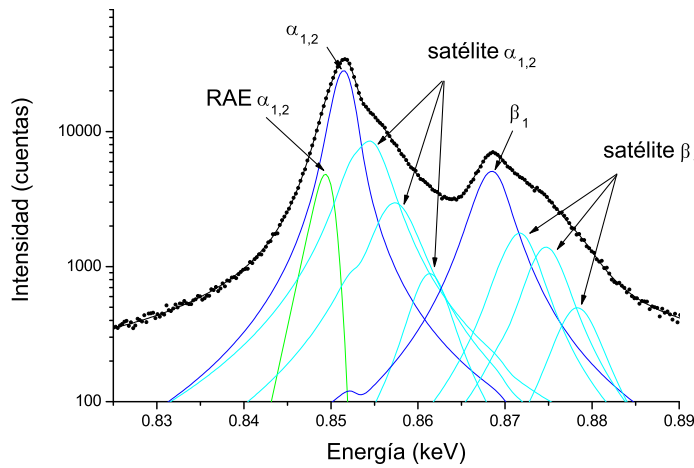


Figura 4.18: Espectro de rayos x de Ni en la región $L\alpha$, $L\beta_1$. Puntos: espectro experimental; línea negra: ajuste; línea celeste: contribución de transiciones satélite; línea verde: contribución de una transición RAE.

4.4. Conclusiones

Se estudió experimentalmente la emisión de rayos x que incluye decaimientos a estados de vacancia en la capa L, para Ru, Ag y Te en una primera parte del trabajo, y para Fe y Ni en una segunda parte. Para esto se midieron espectros de muestras gruesas inducidos por impacto de electrones con un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda, los cuales fueron analizados con el software POEMA.

La robustez del método de procesamiento espectral utilizado y la resolución de los espectros obtenidos con el espectrómetro WDS permitió realizar una descripción detallada de estructuras complicadas. A través de esto se obtuvieron parámetros atómicos de los elementos analizados, tales como energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea, además de información de estructuras como bandas satélites y emisión Auger radiativa, tales como intensidades relativas y corrimientos en energía con respecto a la línea principal.

A partir de los anchos naturales de línea obtenidos, se determinaron anchos de niveles atómicos que no se encuentran disponibles en la literatura, tales como N_2 , N_3 , N_4 , N_5 para Ru, Ag y Te, y O_1 para Te.

Capítulo 5

Método de ajuste de espectros de rayos x por impacto de protones

RESUMEN: En este capítulo se presenta el programa PAMPA (Parameter Assessment Method for PIXE Analysis) desarrollado durante el doctorado, para el análisis de espectros de rayos x medidos por impacto de protones (PIXE). Este programa se basa en un método de refinamiento de parámetros atómicos relacionados con los elementos presentes en la muestra que se analiza y parámetros relacionados con la medición de los espectros. A continuación se detallan las expresiones utilizadas para la descripción del espectro y el método de ajuste utilizado.

5.1. Introducción

En la técnica de PIXE, como se mencionó en el capítulo 2.4 se irradia una muestra con partículas cargadas y se analiza el espectro de rayos x emitido por ésta. El espectro presenta una serie de estructuras generadas por diferentes efectos. Una de éstas corresponde a las líneas de diagrama generados por la emisión característica de los átomos presentes en la muestra, además de otros picos debidos al proceso de detección de los rayos x, todo esto montado sobre un fondo continuo. Para extraer la intensidad generada correspondiente a un pico de emisión característico, es necesario seguir una serie de pasos. Entre estos están sustraer el fondo continuo, deconvolucionar correctamente los picos que se encuentran superpuestos, ajustar una función que

describa correctamente la forma de cada pico y corregir el espectro experimental por la eficiencia de detección del espectrómetro utilizado y además por autoabsorción de los rayos x dentro de la muestra. Este es un proceso complejo que requiere el uso de alguna herramienta computacional. La sustracción del fondo continuo usualmente se lleva a cabo por medio de filtro matemático [48], el cual en general conduce a buenos ajustes, sin embargo existen casos más complejos, como el caso de los elementos traza o cuando se encuentran varios picos muy cercanos en el espectro, en donde el uso de distintos modelos puede conducir a resultados diferentes, por lo que resulta útil el uso de funciones empíricas o semi-empíricas para modelarlo.

Durante el trabajo de esta tesis se desarrolló el programa PAMPA (Parameter Assessment Method for PIXE Analysis), el cual se presenta en este capítulo. El programa cuenta con un modelo analítico, el cual permite analizar un espectro experimental obtenido a partir de muestras gruesas o de muestras delgadas sobre un sustrato, a través del ajuste de parámetros atómicos y experimentales. De esta forma es posible obtener información relevante sobre la muestra analizada como las concentraciones, energías características, probabilidades relativas de transición, entre otras cosas. Por otro lado, también es posible caracterizar el sistema de detección utilizado a partir de la determinación de los espesores que componen el espectrómetro. Este programa fue utilizado para la cuantificación sin estándares de muestras gruesas y muestras delgadas, lo cual es presentado en el capítulo 6.

5.2. Análisis espectral

El procesamiento de los espectros está basado en un método de optimización de parámetros, que consiste en la minimización de la función

$$\chi^2(\{x_i\}) = \frac{1}{N - P} \sum_i \frac{(\bar{I}_i - I_i\{x_i\})^2}{I_i\{x_i\}}, \quad (5.1)$$

a través de un algoritmo que se explica más adelante. Esta función χ^2 representa las diferencias cuadráticas entre un espectro de rayos x experimental \bar{I}_i y una función analítica I_i propuesta para describirlo [5], N corresponde al número total de parámetros y P al número de parámetros que se refinan. La función I_i depende de un conjunto de parámetros atómicos y experimentales $\{x_i\}$, y toma en cuenta la contribución del fondo continuo, los picos característicos correspondientes a los elementos presentes en la muestra y los picos espurios, tales como picos suma, picos

de escape y pico de fluorescencia interna del Si. Esta función propuesta está dada por

$$I_i\{x_i\} = B(E_i, \{x_i\}) + \sum_{j,q} P_{j,q}(\{x_i\})H_{j,q}(E_i, \{x_i\}) + \sum I_{esp}(\{x_i\})H_{esp}(E_i, \{x_i\}), \quad (5.2)$$

donde B es una función que describe el fondo continuo, $H_{j,q}$ es el perfil para las líneas características detectadas y $P_{j,q}$ su intensidad, los subíndices j y q representan el correspondiente elemento y línea, I_{esp} y H_{esp} son la intensidad y el perfil de los picos espurios, y E_i es la energía del canal i .

En un espectrómetro EDS la relación entre el canal y la energía del espectro está dada por

$$E_i = Gi + Z_0, \quad (5.3)$$

donde G y Z_0 son respectivamente la ganancia y el cero del espectrómetro utilizado.

5.3. Picos característicos

El programa PAMPA cuenta con modelos analíticos para las intensidades de las líneas características provenientes de la muestra que se analiza, ya sea una muestra gruesa o una muestra delgada sobre un sustrato. A continuación se detallan las expresiones utilizadas en ambos casos.

5.3.1. Muestras delgadas

El caso de un espectro obtenido a partir de una muestra delgada es el más simple, ya que el haz de protones incidente prácticamente no disminuye su energía durante su trayecto, por lo que la intensidad de los rayos x característicos de cualquier elemento presente en la muestra es proporcional a la sección eficaz de ionización evaluada en la energía de incidencia de los protones.

La intensidad característica $P_{j,q}$ detectada de la línea q del elemento j puede ser expresada como [2]

$$P_{j,q} = \frac{\beta N_{av} \sigma_j(E_0) \omega_j b_{j,q} \varepsilon_j(E_i) \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) C_j \rho t}{A_j \cos \alpha}, \quad (5.4)$$

donde β es una constante proporcional al número de protones incidentes, N_{av} es el número de Avogadro, ρt es el espesor másico de la muestra, A_j es la masa atómica

del elemento j , $\Omega/4\pi$ es la fracción de ángulo sólido subtendido por el detector, α es el ángulo del haz de protones con respecto a la normal de la muestra, σ_j y ω_j son respectivamente, la sección eficaz de producción de vacancias finales y la producción de fluorescencia de la capa atómica de interés del elemento j , $b_{j,q}$ es la probabilidad relativa de transición de la línea q , C_j es la concentración másica del elemento j y E_0 es la energía de incidencia de los protones.

Para el caso de las transiciones hacia las capas L, la sección eficaz de producción de vacancias finales σ_ℓ está relacionada con la sección eficaz de ionización $\tilde{\sigma}_\ell$ de la siguiente forma

$$\sigma_{L_1} = \tilde{\sigma}_{L_1} \quad (5.5)$$

$$\sigma_{L_2} = \tilde{\sigma}_{L_2} + f_{12}\tilde{\sigma}_{L_1} \quad (5.6)$$

$$\sigma_{L_3} = \tilde{\sigma}_{L_3} + f_{23}\tilde{\sigma}_{L_2} + (f_{13} + f_{12}f_{23})\tilde{\sigma}_{L_1}, \quad (5.7)$$

donde f_{kj} es la probabilidad de una transición Coster-Kronig de un estado inicial con una vacancia en la subcapa L_k a un estado final con una vacancia en la subcapa L_j .

5.3.2. Muestras gruesas

En el caso de un espectro obtenido a partir de una muestra gruesa y homogénea, en donde el haz de protones incidente es completamente absorbido dentro de la muestra, la intensidad característica detectada se puede expresar como [2, 49]

$$P_{j,q} = \frac{\beta N_{av} \omega_j b_{j,q} \varepsilon_j(E_i) \left(\frac{\Omega}{4\pi}\right) C_j}{A_j \cos \alpha} \int_{E_0}^0 \frac{\sigma(E) T_q(E) dE}{S(E)}, \quad (5.8)$$

donde S es el poder de frenado de la muestra, que en caso de ser multielemental se calcula con la regla de Bragg para las combinaciones lineales del poder de frenado de cada uno de los componentes. El factor T_q describe la transmisión de los fotones en la muestra, y está dado por

$$T_q = \exp \left\{ - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_q \frac{\cos \alpha}{\sin \theta_{toff}} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)} \right\}, \quad (5.9)$$

donde θ_{toff} es el ángulo formado entre la superficie de la muestra y el detector, como se muestra en la figura 5.1, y μ/ρ es el coeficiente de atenuación másico de los rayos

x en la muestra. Para muestras multielementales este último se calcula de la misma forma que el poder de frenado, sumando sobre los componentes de la muestra según la regla de Bragg. La integral en la ecuación 5.9 es el equivalente a las denominadas correcciones ZAF para micro-análisis con sonda de electrones, con la diferencia de que en este caso se desprecian las contribuciones por fluorescencia secundaria. Las integrales de las ecuaciones 5.8 y 5.9 se deben resolver numéricamente, para lo cual se requiere una cantidad de pasos suficientemente pequeños para obtener una buena aproximación de la integral. Para reducir el tiempo de cálculo, en el trabajo de Campbell [49] se propone la siguiente expresión

$$N = \left[\left(\frac{kE_0}{S(E_0)} \frac{\mu}{\rho} \right)^2 + C \right], \quad (5.10)$$

en donde N corresponde a la cantidad de intervalos iguales de energía en que se divide la trayectoria del protón, y k y C son constantes que se determinan en base al uso de ensayo y error para estimar el valor de N en las condiciones particulares de la medición. Para un haz de protones de 3 MeV que inciden normalmente en la muestra con un ángulo de *take off* de 45° el uso de $k = 2,86$ y $C = 144$ introduce un error de aproximadamente 1% para un rango muy amplio de valores de μ/ρ .

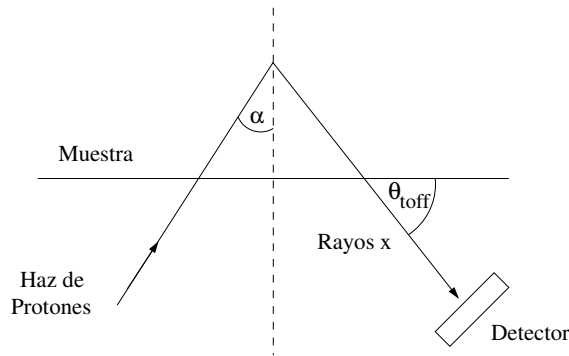


Figura 5.1: Geometría utilizada en el análisis de una muestra plana homogénea.

5.4. Atenuación de fotones

Cuando la muestra que se analiza está compuesta por un film delgado sobre un sustrato, los fotones provenientes del sustrato son atenuados al pasar por el film. Si la intensidad de los fotones generada en el sustrato es $P_{j,q}$, la intensidad final

detectada se puede obtener a partir de la ley de Lambert-Beer (ecuación 2.2) como

$$P'_{j,q} = P_{j,q} \prod_{i=0}^{N_{el}} \exp \left[- \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_f \frac{\rho_f d}{\sin(\theta_{toff})} \right], \quad (5.11)$$

donde N_{el} es el número de elementos presentes en el film, ρ_f y d son la densidad y el espesor del film respectivamente, y $(\mu/\rho)_f$ es el coeficiente de atenuación másico del film, que debe ser evaluado a la energía de la línea j del elemento q .

5.5. Forma de los picos

El ensanchamiento de los picos generado por el sistema de detección, en el caso de un espectrómetro EDS, es mucho mayor que el ancho natural de la transición, de perfil lorentziano, asociada a su tiempo de vida medio. Es por esto que para la forma de las líneas características, se utiliza una gaussiana normalizada centrada en la energía del pico E_{jq} dada por

$$G_{jq}(E_i) = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left[- \frac{(E_i - E_{jq})^2}{2\sigma_i^2} \right] \quad (5.12)$$

en donde el ancho de la gaussiana corresponde a la función respuesta del espectrómetro y es una función de la energía del fotón, dada por

$$\sigma(E_i) = \sqrt{n^2 + \epsilon_0 F E_i}, \quad (5.13)$$

donde n está relacionado con el ruido electrónico asociado al proceso de amplificación, F es el factor de Fano, que corresponde a las fluctuaciones de carga eléctrica medidas por el detector y tiene un valor cercano a 0,1 para un detector EDS, ϵ_0 es la energía media requerida para la formación de un par electrón-hueco en el cristal del detector (3,76 eV aproximadamente para un detector de Si(Li)) y E_i es la energía del fotón característico.

En un detector de Si(Li), las impurezas y defectos en la estructura cristalina de silicio pueden actuar como trampas para huecos y electrones en su viaje hacia los electrodos. Si tardan más en liberarse de estas trampas que el tiempo de colección para todas las cargas producidas por la llegada de un fotón, la carga colectada será algo menor y por consiguiente la energía asociada a este fotón también. El efecto que tiene este proceso en el espectro de rayos x es que se producen colas en los picos característicos hacia el lado de bajas energías. Este fenómeno es más importante

para las líneas características de baja energía, para las cuales la absorción ocurre cerca de la superficie del detector, entre el volumen activo y la capa muerta, donde se espera una mayor probabilidad de entrapamiento. Para describir esta asimetría se utiliza una función que corresponde a una cola exponencial convolucionada con una gaussiana normalizada [50] y está caracterizada por dos parámetros, que son la amplitud t_{jq} y el ancho β_{jq} :

$$T_{jq}(E_i) = \frac{1}{2}t_{jq} \exp \frac{\sigma_{jq}^2}{2\beta_{jq}^2} \exp \frac{(E_i - E_{jq})}{\beta_{jq}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{E_i - E_{jq}}{\sqrt{2}\sigma_{jq}} + \frac{\sigma_{jq}}{\sqrt{2}\beta_{jq}} \right). \quad (5.14)$$

Con esto, la expresión final para la forma del pico queda de la siguiente forma

$$H_{jq}(E_i) = M(G_{jq}(E_i) + T_{jq}(E_i)), \quad (5.15)$$

donde M es un factor de normalización definido como

$$M = 1 + t_{j,q}\beta_{j,q}, \quad (5.16)$$

de forma que la integral de $H_{jq}(E_i)$ sea igual a uno. En la figura 5.2 se muestran dos espectros correspondientes a la región de la línea $K\alpha$ del oxígeno y de la línea $K\alpha$ del calcio, junto con la mejor curva de ajuste obtenida y las contribuciones de cada línea por separado. Este se realizó primero sin considerar la asimetría de los picos y luego se realizó un nuevo ajuste agregando la asimetría, mejorando considerablemente el resultado.

5.6. Picos espurios

En un espectro de rayos x pueden observarse picos adicionales a los asociados con las líneas características de los elementos presentes en la muestra, que son producidos por el sistema de detección de los rayos x, conocidos como picos espurios. Una correcta deconvolución de éstos es muy importante en el análisis de un espectro, ya que pueden superponerse con las líneas características o pueden ser interpretados como una línea característica de la muestra, conduciendo a resultados erróneos en el análisis. A continuación se detalla cada uno de estos picos, en donde se explica su origen junto con el modelo utilizado para describirlo.

5.6.1. Picos de escape

En un detector EDS compuesto por un cristal de Si, cuando se escapa un fotón de Si- $K\alpha$, producido en el cristal del detector por el decaimiento hacia una vacancia

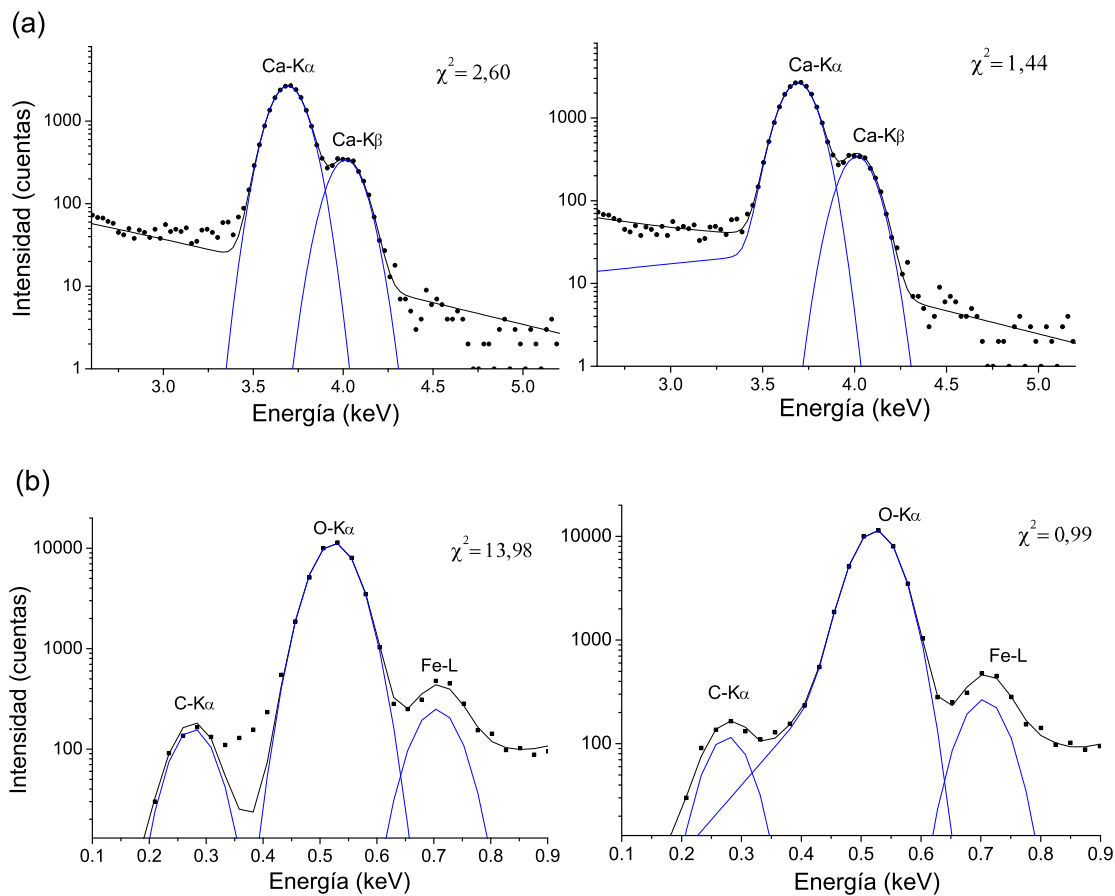


Figura 5.2: Comparación de los ajustes de las líneas (a) $K\alpha$ del oxígeno y (b) $K\alpha$ del calcio, sin asimetría (izquierda) y con asimetría (derecha).

generada por un fotón característico incidente de energía E , el pulso detectado corresponderá a una energía $E - E_{Si-K\alpha}$. Esto va a generar en el espectro un pequeño pico al lado de bajas energías del pico primario, a una distancia igual a $E_{Si-K\alpha}$ (1,74 keV). A éste pico se le llama pico de escape.

Sólo las líneas con energías mayores que la energía de excitación de la capa K de Si tienen asociado un pico de escape. La intensidad de éste relativa al pico primario disminuye a medida que aumenta la energía de incidencia, ya que al tratarse de fotones cada vez más penetrantes, el efecto fotoeléctrico se produce cada vez más adentro del detector, con lo que disminuye la probabilidad de escape del fotón característico.

Existen diversas expresiones empíricas para describir la intensidad de los picos de

escape. En este programa se utiliza la propuesta por Statham [51], dada por

$$\frac{I_e}{I} = \frac{0,0202}{[1 + (mE + b)E^2]}, \quad (5.17)$$

donde I_e es la intensidad del pico de escape, I es la intensidad total de la línea primaria, y las constantes m y b se calculan a partir del ángulo de take off como

$$m = 0,01517 \cos(\theta_{toff}) - 0,000803, \quad b = 0,0455 \cos(\theta_{toff}) + 0,01238. \quad (5.18)$$

En la figura 5.3 se muestra un espectro de un film de KCl sobre Mylar, que presenta picos de escape para ambos elementos. Además se presenta en el gráfico el mejor ajuste obtenido con el programa, en donde se puede ver que se obtuvo una buena descripción del espectro, y en particular de los picos de escape, con un valor de $\chi^2 = 7,78$.

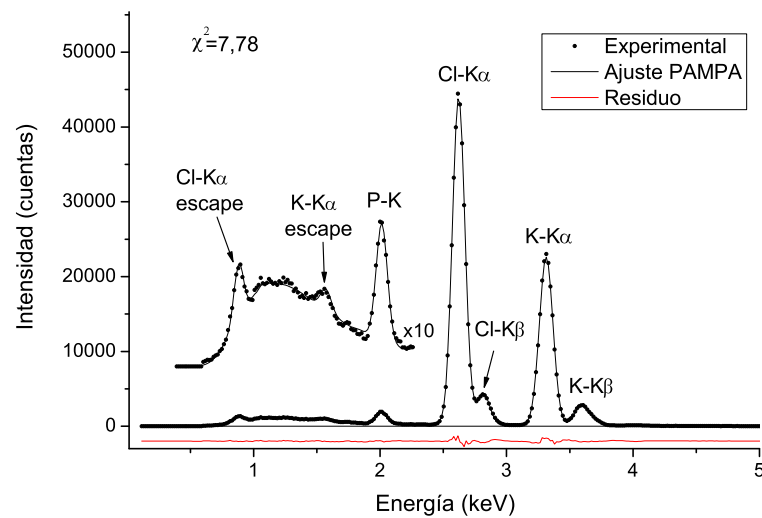


Figura 5.3: Ajuste de un espectro de KCl generado por protones de 1000 keV. Puntos: datos experimentales, línea negra: ajuste, línea roja: residuo.

5.6.2. Picos suma

Si dos fotones llegan al detector al mismo tiempo, es decir, un segundo fotón llega durante el tiempo de adquisición del primero, el sistema de detección registrará un solo pulso con una altura mayor. Esto va a generar en el espectro un pico de energía igual a la suma de las energías de los dos fotones que ingresaron casi conjuntamente,

al cual se le llama pico suma.

Para una tasa de arribo de pulsos r_s , con un tiempo de resolución de pulsos t_r y con $r_s t_r \ll 1$, la tasa r_{suma} para la cual dos pulsos arriban al detector separados por un intervalo de tiempo menor que t_r , causando un pico suma, va a estar dada por [52]

$$r_{\text{suma}} = r_s^2 t_r. \quad (5.19)$$

Los picos suma pueden ocurrir para todas las combinaciones posibles de energías características. Cuando se toman en cuenta dos fotones de energías características diferentes, por lo tanto, con tasas de arribo diferentes, la expresión anterior debe ser reescrita de la siguiente forma

$$r_{\text{suma}1,2} = r_{s1} r_{s2} t_r, \quad (5.20)$$

donde r_{s1} y r_{s2} son las tasas de arribo de los fotones tipo 1 y 2, respectivamente, y $r_{\text{suma}1,2}$ es la tasa de pico suma de los fotones tipo 1 y 2. Por lo tanto la intensidad de los picos suma va a ser proporcional al producto de la tasa de conteo de los fotones involucrados, la cual es proporcional a la intensidad I_i de sus correspondientes picos. Esta constante de proporcionalidad I_{suma} es un parámetro que puede ser ajustado en el programa.

Los picos suma observados experimentalmente son asimétricos, es por esto que para describirlos se implementó un perfil asimétrico [46] dado por la ecuación

$$I(E_i) = I e^{d(E-E_0)} \left[\frac{1}{(e^{(E-E_0)/w} + 1)} \right], \quad \text{con } I = I_{\text{suma}} I_1 I_2 \quad (5.21)$$

donde I_{suma} , d y w son parámetros de ajuste del programa. La exponencial caracterizada por el factor de decaimiento d representa la cola de bajas energías y la función de Fermi crea la caída de la parte de alta energía. E_0 caracteriza la energía de inicio y w el ancho de la caída. En la figura 5.4 se puede ver un espectro de una muestra gruesa de MgF_2 ajustado con el programa PAMPA en donde se observa la contribución del pico suma de Mg.

5.6.3. Pico de fluorescencia interna

Cuando un fotón característico ingresa a un detector de Si(Li), éste puede ser absorbido en la capa muerta del detector, produciendo un fotón Si-K, el cual puede ingresar en la zona activa. En este proceso los electrones generados en la capa muerta por el fotón incidente pueden no ingresar en la zona activa, perdiéndose esa energía,

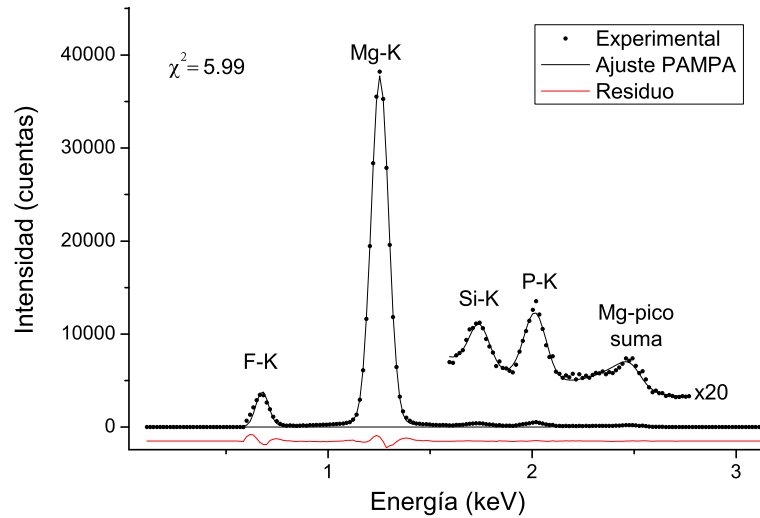


Figura 5.4: Ajuste de un espectro de MgF₂ generado por protones de 1000 keV. Puntos: datos experimentales, línea negra: ajuste, línea roja: residuo.

por lo que sólo la energía del fotón Si-K es colectada. Esto genera un pico K de silicio en el espectro, al cual se le llama pico de fluorescencia interna. La intensidad de este pico depende principalmente del espesor de la capa muerta, y puede ser importante para los fotones característicos provenientes de la muestra con energías justo por encima del borde K del Si. En el programa se modela este pico con un perfil gaussiano, donde su intensidad es un parámetro que se puede ajustar.

5.7. Fondo continuo

Se desarrolló una función semi-empírica para modelar el espectro continuo generado en un experimento de PIXE para muestras gruesas de carbono [53] con energías de incidencia entre 0,7 y 2 MeV. Como se explica en la sección 2.4.2 del capítulo 2, existen varios mecanismos de generación de fondo en PIXE, denominados SEB (Bremsstrahlung de electrones secundarios), QFEB (Bremsstrahlung del electrón quasi-libre) y AB (Bremsstrahlung atómico), todos estos con una energía de corte que depende de la energía de incidencia de los protones. En el caso del QFEB, la energía de corte para el rango de energías de este trabajo es menor a 1 keV, por lo que se puede despreciar, debido a que la ventana de Be presente en el detector utilizado no permite la detección de los rayos x de baja energía. Por otro lado, en el

caso de SEB la energía de corte para un haz de protones de 2 MeV es de 4,36 keV. Debe notarse que la probabilidad de que un protón transfiera la máxima energía a un electrón y también de que este electrón transfiera toda su energía cinética a radiación de bremsstrahlung es muy baja. Estas razones permitirían considerar que AB es la contribución más importante al espectro continuo. De todas formas ambos mecanismos, AB y SEB, están ligados a la creación de vacancias en capas internas del átomo, por lo que las aproximaciones que se detallarán más adelante son válidas considerando sólo AB o en conjunto con SEB.

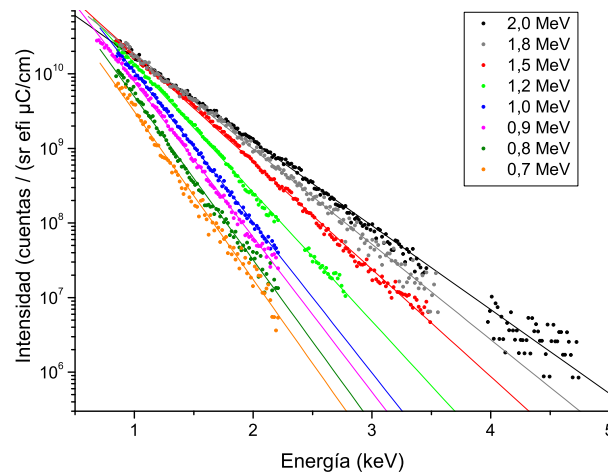


Figura 5.5: Espectros del fondo generado en una muestra de carbono a distintas energías de incidencia. Puntos: datos experimentales, línea: ajuste con el modelo propuesto.

De acuerdo con Murozono et al. [54] la sección eficaz diferencial de producción de rayos x por Bremsstrahlung atómico σ_{AB} puede ser expresada como

$$\sigma_{AB} = \exp(P_{1AB} + P_{2AB}\hbar\omega) + \exp(P_{3AB} + P_{4AB}\hbar\omega) \quad (5.22)$$

donde $\hbar\omega$ es la energía del fotón generado y los coeficientes P_{iAB} son constantes diferentes para cada energía incidente. Las dos exponenciales de la ecuación consideran las contribuciones de la capas atómicas K y L respectivamente. En el caso del carbono se debe considerar solamente la capa K, por lo que la ecuación anterior se puede reescribir como

$$\sigma_{AB} = \exp(P_{1AB} + P_{2AB}\hbar\omega). \quad (5.23)$$

A partir de esto, se propone el siguiente modelo para predecir el espectro continuo generado en una muestra de carbono

$$\log(B_g(E_i)) = A + BE_i, \quad (5.24)$$

donde A y B son constantes y la función \log es el logaritmo en base 10. En la figura 5.5 se muestran los espectros del fondo generado en una muestra de carbono para distintas energías de incidencia, normalizados por la carga incidente y la eficiencia del espectrómetro. Se puede ver que éstos muestran un comportamiento lineal en escala logarítmica, lo que se corresponde con el modelo obtenido.

Para extender este modelo de fondo continuo a otros elementos se agregó una constante, quedando el modelo de la siguiente forma

$$\log(B_g(E_i)/C) = A + BE_i, \quad (5.25)$$

donde A , B y C son parámetros de ajuste del programa y E_i es la energía del fotón. Para obtener el fondo emitido por la muestra B_e a partir del fondo generado, se debe corregir este modelo por la atenuación de los fotones en la muestra. En el caso de una lámina delgada con un espesor d , el fondo generado es atenuado de la siguiente forma

$$B_e = \exp[-(\mu/\rho)(\rho d)\text{cosec}(\psi)]B_g, \quad (5.26)$$

donde ψ es el ángulo formado entre el detector y la normal a la superficie de la muestra. Para el caso de muestras gruesas, el fondo emitido se puede obtener como

$$B_e = \int B_g(z)A(z)dz, \quad (5.27)$$

donde $A(z)$ es el factor de atenuación en función de la profundidad en la muestra z , el cual está dado por

$$A(z) = \exp[-(\mu/\rho)(\rho z \text{cosec } \psi)]. \quad (5.28)$$

Teniendo en cuenta que el mecanismo AB implica un decaimiento de electrones a una vacancia atómica, se puede asumir que el número de fotones AB generados en la muestra es proporcional al número de átomos ionizados. Esta aproximación permite relacionar la función distribución de ionizaciones en profundidad con las distintas zonas de la muestra donde se genera bremsstrahlung. La dependencia del número de átomos ionizados con la profundidad de penetración puede ser razonablemente aproximada por una función escalón cuyo borde concuerde con el rango de penetración

del protón [44]. De esta forma,

$$B_e = \frac{1 - \exp[-(\mu/\rho)(\rho z_{max})\operatorname{cosec}(\psi)]}{\mu\operatorname{cosec}(\psi)} B_g, \quad (5.29)$$

donde z_{max} es la profundidad máxima alcanzada por los protones en la muestra, la cual se puede obtener a partir del poder de frenado medio de ésta. En la figura 5.6 se muestran los espectros de un film delgado de CaF_2 sobre un sustrato de Mylar y de una muestra gruesa de MgO , junto con la curva de ajuste obtenida. Además se puede ver la contribución del fondo por separado obtenida con este modelo.

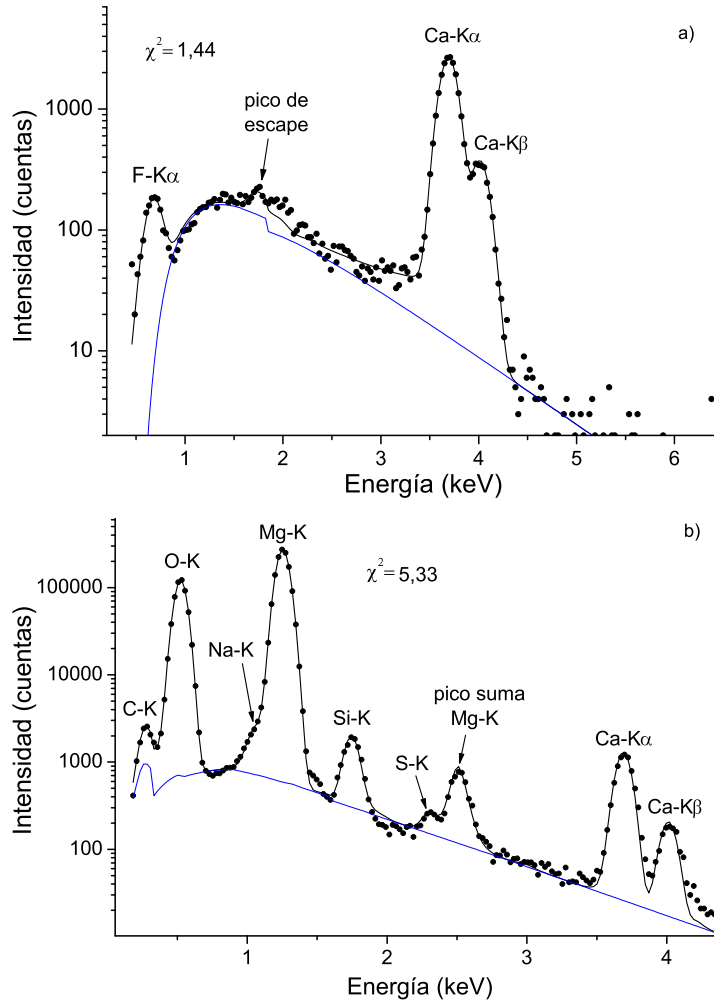


Figura 5.6: Espectros de (a) film de CaF_2 sobre un sustrato de Mylar y (b) muestra gruesa de MgO . Puntos: datos experimentales, línea negra: curva de ajuste, línea azul: modelo del fondo.

5.8. Eficiencia

Como se explica en la sección 2.2.1, el fotón al ingresar al detector de estado sólido debe atravesar varias capas: la ventana que mantiene el sistema en vacío, el contacto eléctrico sobre la superficie del cristal y la capa muerta del semiconductor. En cada una de estas capas los fotones son atenuados. Utilizando la ley de Lambert-Beer 2.2 se puede obtener la eficiencia intrínseca del detector $\varepsilon_{O.A.}$ en el área abierta, es decir, en el área que no está tapada por la grilla de soporte:

$$\varepsilon_{O.A.} = e^{-[(\mu/\rho)\rho x]_{win}} e^{-[(\mu/\rho)\rho x]_{A1}} e^{-[(\mu/\rho)\rho x]_{DL}} [1 - e^{-[(\mu/\rho)\rho x]_{det}}], \quad (5.30)$$

donde $[(\mu/\rho)\rho x]_i$ es el producto del coeficiente de absorción másico, la densidad y el espesor de la capa i del detector. El primer factor del lado derecho de la ecuación está relacionado con la atenuación de los fotones incidentes en la ventana, el segundo tiene en cuenta las pérdidas de fotones en el contacto óhmico, el tercero está relacionado con la absorción en la capa muerta y el último tiene en cuenta la probabilidad de que un fotón sea absorbido en la zona activa del detector. Si se considera además la grilla que actúa como soporte en el caso de las ventanas ultradelgadas, la eficiencia intrínseca puede obtenerse de la siguiente forma

$$\varepsilon = f_{O.A.} \varepsilon_{O.A.} + (1 - f_{O.A.}) \varepsilon_{O.A.} e^{-(\mu/\rho)_{Si} \rho_{Si} x_{Grid}} \quad (5.31)$$

donde $f_{O.A.}$ es la fracción de área abierta, es decir el área no tapada por la grilla, x_{Grid} es el espesor de la grilla de soporte y $(\mu/\rho)_{Si}$ y ρ_{Si} son los coeficientes de absorción másico y la densidad del material de la grilla (generalmente de silicio), respectivamente. El primer término de la ecuación anterior tiene en cuenta la llegada de los fotones al área abierta del detector, mientras que el segundo da cuenta de los fotones que arriban al detector atravesando la grilla de soporte.

5.9. Bases de datos

En el programa se deben realizar una serie de cálculos numéricos para la descripción del espectro. Estos cálculos requieren valores de distintas cantidades, como el poder de frenado, secciones eficaces, etc. A continuación se enumeran las referencias usadas para las diferentes bases de datos que se necesitan en el programa.

- Para la producción de fluorescencia de las capas K se utilizan los valores dados

por Krause [55], mientras que para las capas L se utilizan los valores tabulados por Perkins et al. [38].

- Para la sección eficaz de producción de las capas K y L se utiliza el modelo teórico de sección eficaz de ECPSSR (*Energy-Loss Coulomb-Repulsion Perturbed Stationary State Relativistic*) [16].
- Para el poder de frenado se usan los valores obtenidos con el software SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*)[24], el cual se explica con mayor detalle en la sección 3.2.2.
- Para el cálculo de los coeficientes de atenuación másica de los rayos x se utiliza un modelo propuesto por Heinrich [56].
- En el caso de las probabilidades de transición Coster-Kronig, para $22 \leq Z \leq 24$ se usan los valores de McGuire [57] para las f_{12} y f_{13} . En cuanto a f_{12} , para $25 \leq Z \leq 59$ se utilizaron los valores calculados por Campbell [58] en la aproximación de Dirac-Hartree-Slater y los valores recomendados por dicho autor para $60 \leq Z \leq 92$. Para f_{13} se incorporaron los datos recomendados por Krause [55] para $25 \leq Z \leq 38$ y para el resto de los elementos, los valores recomendados en la referencia [58]. Finalmente, para las probabilidades f_{23} se usaron los valores dados en la referencia [55] para $28 \leq Z \leq 35$ y para $36 \leq Z \leq 92$ los recomendados por Campbell [58], mientras que para $Z \leq 27$ no se encontraron datos en la literatura.
- Para el cálculo de los coeficientes de atenuación másico se necesitan las energías de los bordes de absorción. Para esto se utilizan valores dados por Perkins et al. [38], para las capas K, L y M.

La probabilidad de transición y la energía característica son dos de los parámetros que el programa permite refinar. Sin embargo, el refinamiento debe hacerse desde un valor cercano al verdadero para evitar llegar a un mínimo local en vez del mínimo global deseado. Para esto se utilizan valores de probabilidades de transición dados por Scofield [59] en el caso de las líneas K y de Campbell y Wang [60] para las líneas L, mientras que para las energías se utilizaron valores dados por Bearden [31].

5.10. Metodología de ajuste y especificaciones del programa

5.10.1. Procedimiento de minimización

Como se mencionó anteriormente, el procedimiento utilizado en este programa consiste en minimizar la función χ^2 dada por la ecuación (5.1) que representa las diferencias cuadráticas entre el espectro experimental y una función analítica propuesta. Esta función considera las líneas características, el fondo continuo y los picos espurios, y depende de parámetros atómicos y experimentales. El procedimiento de minimización se lleva a cabo a través del refinamiento de estos parámetros, para lo cual se implementó en el programa PAMPA el algoritmo *downhill simplex* [23], también conocido como *Amoeba*. Esta rutina fue elegida debido a que además de ser una rutina robusta, sólo requiere evaluaciones de funciones y no de sus derivadas; además ya mostró su buena performance en el programa POEMA [5]. En este algoritmo se considera la minimización de una función sin restricciones, en este caso χ^2 , la cual depende de n variables, correspondientes a los parámetros que se refinan. Los vectores P_0, P_1, \dots, P_n son los $(n + 1)$ puntos en el espacio n -dimensional que definen los vértices del “simplex”. El vector P_0 corresponde a los valores iniciales de los parámetros, mientras que los demás vectores se generan multiplicando cada parámetro por $(1 + \lambda)$, con λ definido por el usuario. Si tomamos y_i como el valor de la función χ^2 para P_i , se define

$$P_h \quad \text{tal que} \quad y_h = y(P_h) = \max_i(y_i) \quad (5.32)$$

$$P_l \quad \text{tal que} \quad y_l = y(P_l) = \min_i(y_i). \quad (5.33)$$

En la figura 5.7 se puede ver un esquema de los pasos que sigue el algoritmo. En cada etapa del proceso se realizan una serie de operaciones (reflexión, expansión y contracción) en torno al centroide \bar{P} con los P_i tales que $i \neq l$, y luego se reemplaza P_l por un nuevo punto. Estas operaciones están determinadas por los coeficientes de reflexión, expansión y contracción ($\alpha > 0$, $\gamma > 1$ y $0 < \beta < 1$ respectivamente), los cuales están definidos en el programa. Se considera que el algoritmo convergió a un resultado cuando se cumple que

$$d_{\text{tol}} < \frac{2|y_h - y_l|}{|y_h| + |y_l|} \quad (5.34)$$

siendo d_{tol} un parámetro de corte o de tolerancia definido por el usuario.

El algoritmo de minimización utilizado no incluye restricciones a los parámetros que se refinan, es por esto que se implementó además una función *penalty* [61]. Esta función se utiliza por ejemplo para restringir las concentraciones o las probabilidades relativas de transición, a valores positivos o nulos. En estos casos la función *penalty* está dada por

$$p(\{x_i\}) = C \sum_{i=1}^N |\min\{0, x_j\}|, \quad (5.35)$$

donde $\{x_i\}$ es el conjunto de parámetros que se refinan, N es la cantidad de parámetros que se refinan y C es una constante positiva con un valor grande. De esta forma la función p toma valores grandes y positivos cuando alguno de los parámetros que se refinan no cumple con la restricción, por lo que son descartados en el algoritmo de minimización, y es cero para otro caso.

Finalmente la función que se minimiza queda de la siguiente forma

$$F(\{x_k\}) = \chi^2(\{x_k\}) + p(\{x_k\}). \quad (5.36)$$

5.10.2. Parámetros refinables

Los parámetros que pueden ser refinados durante el procedimiento de ajuste del espectro experimental son los siguientes:

- Parámetros relacionados con la calibración: Ganancia (G) y Cero (Z_0) de la ecuación (5.3).
- Parámetros relacionados con el detector: espesores de la ventana, de la capa muerta y del contacto óhmico.
- Parámetros relacionados con la radiación de fondo: A, B y C de la ecuación (5.25).
- Parámetros relacionados con el ancho instrumental de las líneas características: *Noise* (n) y Fano (F) de la ecuación (5.13).
- Constantes globales de picos K, L, y M, relacionadas con el parámetro β de las ecuaciones (5.4) y (5.8).
- Parámetros relacionados con las líneas características: energías y probabilidades relativas de transición.

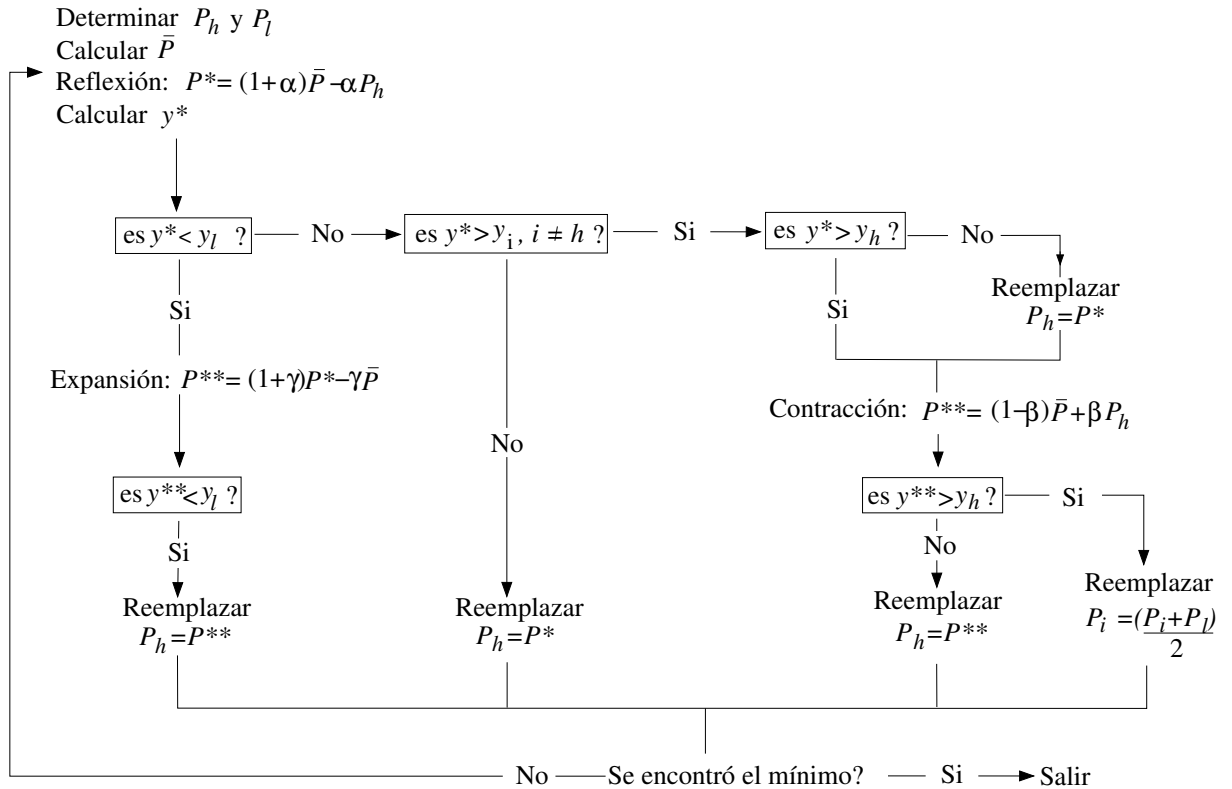


Figura 5.7: Algoritmo de minimización *Amoeba*.

- Parámetros β_{jq} y t_{jq} de la ecuación (5.14) asociados a la asimetría de los picos.
- Concentraciones de los elementos presentes en una muestra gruesa (normalizadas a 1).
- Concentraciones de los elementos presentes en el film, si es el caso (normalizadas a 1).
- Parámetros relacionados con los picos suma: I_{suma} , b y w de la ecuación (5.21).
- Intensidad del pico de fluorescencia interna de Si.

El programa puede ser utilizado para distintas aplicaciones, dependiendo de los parámetros que se refinan. Una de éstas puede ser cuantificar una muestra si se ajustan las concentraciones, siendo todos los demás parámetros conocidos. También se pueden utilizar para determinar parámetros atómicos relacionados con los elementos presentes en la muestra, tales como energías características o probabilidades relativas de transición. Otra de las aplicaciones puede ser caracterizar el espectrómetro

utilizado, determinando los espesores de las distintas capas del detector para una muestra conocida y también determinando la función respuesta del espectrómetro a través de los parámetros Fano y *noise*.

5.10.3. Procedimiento de ajuste

El procedimiento de ajuste del espectro implica un proceso iterativo de minimizaciones, partiendo de ciertos valores iniciales. Se debe tomar en cuenta que es posible que el algoritmo de minimización lleve a mínimos locales de la función χ^2 , por lo que puede ser útil seguir algunas estrategias para evitarlo, como por ejemplo:

- Dar valores iniciales cercanos a los parámetros que se van a refinar.
- No refinar todos los parámetros juntos, hasta haber realizado varios ajustes y estar muy cerca de los valores reales.
- Refinar primero los parámetros relacionados con la calibración (cero y ganancia) en una región del espectro que abarque todas las líneas características, manteniendo las energías de las líneas características fijas, extraídas de alguna referencia confiable [31]. A continuación se pueden agregar los parámetros relacionados con el ancho instrumental de los picos (Fano y *noise*) y los parámetros relacionados con el fondo continuo.
- Para refinar parámetros relacionados con las líneas características, tales como energías, probabilidades relativas de transición y asimetrías, es recomendable elegir una región del espectro más pequeña, que abarque sólo la(s) línea(s) de interés, al igual que en el caso de las concentraciones de los elementos traza, en donde es conveniente refinar además los parámetros del fondo en la región donde aparece el elemento.
- Una vez que se ha obtenido un buen ajuste del espectro, con el fin de verificar que se ha encontrado un mínimo global, se puede probar partir de valores diferentes de los parámetros refinados. Otra opción es variar un poco alguno de los parámetros y realizar un ajuste para probar si vuelve al valor obtenido anteriormente.

5.10.4. Estimación de errores

De forma matricial, la ecuación para χ^2 se puede escribir como

$$\chi^2 = \frac{1}{N - N_p} (\bar{I} - I)^T W (\bar{I} - I), \quad (5.37)$$

donde W es una matriz de peso, simétrica, tomada como la inversa de la matriz de correlación $V_{\bar{I}}$ para las intensidades experimentales. El programa PAMPA estima las incertezas de los parámetros refinados mediante la propagación de los errores asociados a la estadística de conteo. Para esto, las intensidades experimentales \bar{I}_i se consideran como variables estocásticas que siguen la estadística de Poisson con valores medios $\langle \bar{I}_i \rangle$ y desviación estándar $\sigma(\bar{I}_i) = \sqrt{\langle \bar{I}_i \rangle}$. Se puede asumir una aproximación lineal para las intensidades analíticas I de la ecuación anterior, en las cercanías del vector de parámetros ‘verdaderos’ \mathbf{x}^0

$$I = I(\mathbf{x}^0) + D(\mathbf{x} - \mathbf{x}^0), \quad (5.38)$$

donde los elementos de la matriz D están dados por

$$D_{ij} = \left(\frac{\partial I_i}{\partial x_j} \right)_{\mathbf{x}^0}. \quad (5.39)$$

A partir de esto, las incertezas se pueden calcular a través de la matriz de correlación dada por

$$V_{\mathbf{x}} = (D^T V_I^{-1} D)^{-1} \quad (5.40)$$

Dado que las intensidades medidas I_i se supone que son variables no correlacionadas, su matriz de varianza-covarianza V_I es diagonal. La última ecuación nos permite evaluar las incertezas de los parámetros ajustados $\sigma(x_j)$ como las raíces cuadradas de los elementos de la diagonal $(V_{\mathbf{x}})_{jj}$. Los elementos de matriz de D se estiman como las derivadas numéricas evaluadas en el vector \mathbf{x} producido por el procedimiento de minimización.

La correlación entre el parámetro x_i y el x_j está dada por el elemento i, j de la matriz de correlación, que se calcula como

$$C_{ij} = \frac{V_{ij}}{\sqrt{V_{ii} V_{jj}}}, \quad (5.41)$$

si el valor absoluto de C_{ij} es cercano a 1, entonces los parámetros p_i y p_j se encuentran muy correlacionados.

5.10.5. Especificaciones del programa

El programa está escrito en el lenguaje de programación Object Pascal, y corre en Linux y Windows. Éste cuenta con un entorno gráfico, como se puede ver en la figura 5.8, para facilitar la interacción con el usuario, el cual fue desarrollado en la herramienta Lazarus IDE. En este entorno gráfico se pueden definir las características de la muestra: si es una muestra gruesa o un film delgado sobre un sustrato, la composición de la muestra (elementos detectables y no detectables) y las líneas características que aparecen en el espectro. Luego se dan valores iniciales a los parámetros y se elige cuáles de ellos se quieren ajustar, definiendo un valor para la tolerancia y la región del espectro que se quiere ajustar. También es posible abrir un ajuste realizado anteriormente.

El software al terminar el procedimiento de ajuste actualiza los valores de los parámetros refinados y, a través del programa Gnuplot, muestra un gráfico con el espectro experimental, junto con la curva de ajuste y las diferencias entre éstos. Se pueden ver además por separado las contribuciones del fondo continuo, los picos característicos con sus respectivas asimetrías y los picos espurios. Además se guarda un archivo con el espectro y cada una de sus contribuciones, para permitir graficarlo con otro programa.

Los elementos analizables con el programa van de B a U, incluyendo hasta 30 elementos para el análisis. La presente versión del programa permite incluir hasta 30 líneas K y L para cada elemento en el archivo de entrada, aunque una extensión a las líneas M sería sencilla, siempre que se disponga de bases de datos fiables para las secciones eficaces de producción de rayos X.

En cuanto a la fuente de ionización, el programa puede aplicarse a protones en todo el rango de energía de interés en PIXE, ya que las bases de datos utilizadas tanto para la sección eficaz de ionización como para el poder de frenado están disponibles entre 10 keV y 10 GeV.

5.11. Conclusiones

En este capítulo se presentó el programa PAMPA, desarrollado durante el doctorado, el cual sirve para el análisis de espectros de rayos x obtenidos por impacto de protones. El programa puede ser utilizado para diferentes aplicaciones, dependiendo de los parámetros conocidos con suficiente precisión y los que se refinan. Algunas

5.11. Conclusiones

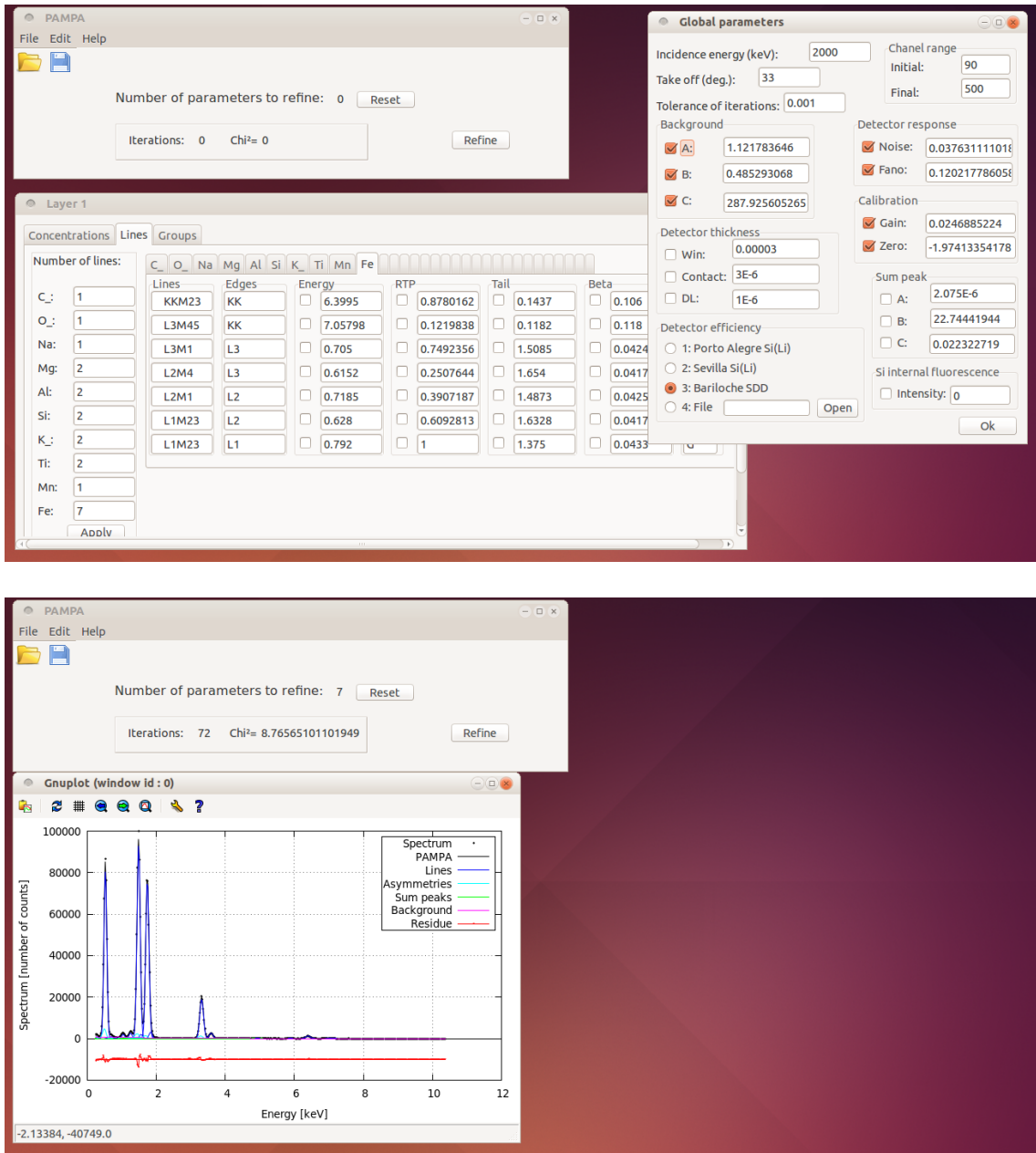


Figura 5.8: Entorno gráfico del programa.

de estas aplicaciones son: determinación de parámetros instrumentales relacionados con el sistema de detección, tales como determinación de parámetros atómicos y cuantificación de una muestra.

Capítulo 6

Cuantificación de espectros de rayos x por impacto de protones

RESUMEN: En este capítulo se presenta una primera aplicación del programa PAMPA realizado durante el doctorado, el cual se explicó en detalle en el capítulo anterior. Para esto se analizaron espectros de rayos x generados por impacto de protones en muestras compuestas por film delgados sobre un sustrato de Mylar y en muestras gruesas. Con el fin de probar las capacidades del programa como herramienta de cuantificación sin estándares, los resultados obtenidos para las concentraciones son comparados con los valores de referencia y con cuantificaciones realizadas con GUPIX [26], uno de los programas de cuantificación más usados, el cual se detalla en la subsección 3.2.3.

6.1. Introducción

La emisión de rayos x inducida por partículas (PIXE) es una poderosa técnica analítica no destructiva utilizada en diferentes campos de la ciencia y la industria. Una de las principales ventajas de esta técnica es su bajo límite de detección, que permite la caracterización de elementos traza.

Uno de los objetivos principales del análisis de PIXE es obtener concentraciones elementales de un espectro. Generalmente se aplica a dos tipos de muestras, siendo las primeras, muestras suficientemente gruesas para detener completamente el haz de partículas. En este caso no es necesario conocer el espesor de la muestra para realizar la cuantificación, ya que las integrales implicadas en los cálculos de intensidad

se calculan de cero a infinito. Una muestra se considera gruesa si tiene un espesor mayor que $100 \mu\text{m}$. El otro tipo de muestras comúnmente analizadas son láminas delgadas, en donde el haz de protones incidente prácticamente no disminuye su energía durante su trayecto. Además de estos dos tipos de materiales, es posible, aunque más complicado, realizar análisis en muestras de espesor intermedio y desconocido. Se han desarrollado e implementado diferentes procedimientos de cuantificación para los distintos tipos de muestras en software para cuantificación química por PIXE, tales como GUPIX [26, 27, 28, 29], GeoPIXE [62], WinAXIL [63], PIXAN [64] y PIXEKLIM [65], siendo el primero uno de los más reconocidos.

Como se explicó en el capítulo anterior, el programa PAMPA puede ser utilizado en diferentes aplicaciones; en particular, cuando los parámetros a refinar son las concentraciones másicas, se convierte en un programa de cuantificación sin estándares. En este capítulo se utiliza el programa PAMPA para el análisis de espectros de muestras delgadas y gruesas, determinando concentraciones, las cuales son comparadas con cuantificaciones realizadas con el software GUPIX.

6.2. Análisis espectral

Para poder obtener valores confiables de las concentraciones a partir del ajuste espectral es necesario determinar la eficiencia del espectrómetro utilizado y parámetros de asimetría debido a la colección incompleta de carga de manera adecuada. En las subsecciones 6.4.1, 6.5.1 y 6.5.2 se explica en detalle cómo se obtuvo cada uno de ellos.

Para el ajuste de los espectros se fijaron los valores de las energías características, los cuales fueron tomados de Bearden [31]. Además se fijaron las probabilidades relativas de transición utilizando los valores dados por Scofield [59] para las líneas K y por Campbell y Wang [60] para las líneas L. La optimización de los parámetros se realizó en dos etapas. Primero se refinaron, en una amplia región del espectro, los parámetros n y F relacionados con el ancho instrumental de los picos, los parámetros G y Z_0 relacionados con la calibración del espectrómetro, los parámetros A , B y C del modelo de fondo continuo y los factores de escala global de los picos, utilizando como valores iniciales para las concentraciones a los que se obtienen a partir de la estequiometría en el caso de las muestras delgadas. En el caso de las muestras gruesas, para los valores iniciales de las concentraciones se calculó la razón

entre la altura de cada pico observado en el espectro y la suma de todos ellos. Una vez obtenido el mejor ajuste para los parámetros instrumentales y factores de escala se refinaron también las concentraciones másicas. En algunos casos particulares que resultaban más complicados, como los elementos traza, se realizó un ajuste en una región pequeña del espectro, que sólo involucrara al elemento correspondiente.

En las secciones 6.4 y 6.5 se presentan los resultados de los ajustes. En todos los casos las concentraciones de los elementos detectados fueron normalizadas a 1. Con el fin de mostrar las diferencias entre las concentraciones de referencia C_i^n y las obtenidas a través del ajuste C_i , ya sea con el programa PAMPA o GUPIX, se define el parámetro dado por

$$\epsilon = \frac{\sum |C_i - C_i^n|}{\sum C_i^n} \times 100, \quad (6.1)$$

que representa el promedio pesado de los errores relativos de todos los elementos analizados de cada muestra multiplicados por 100, siendo el factor de peso la concentración respectiva, de esta forma los elementos más abundantes en la muestra son considerados como los más importantes. En las figuras 6.2 y 6.6 se muestran ajustes de espectros de muestras delgadas y muestras gruesas respectivamente, en donde se pueden observar algunas de las dificultades que se presentan en el análisis de los espectros, tales como la superposición de los picos de diferentes elementos, en donde una incorrecta deconvolución de estos puede llevar a errores en la cuantificación de la muestra, especialmente en el caso de elementos de baja concentración. Además se muestra la contribución del ajuste de la radiación de fondo, que es fundamental para poder determinar la intensidad neta de los picos.

6.3. Estimación de errores

El programa PAMPA estima las incertezas en las concentraciones obtenidas mediante la propagación de los errores asociados a la estadística de conteo, dado por la raíz cuadrada del número de recuentos, a través de la función I_i de la ecuación 5.1 que describe el espectro de rayos x. Una explicación más detallada de esto se puede encontrar en la sección 5.10.4. El algoritmo de propagación de errores asume que los modelos analíticos utilizados están libres de error. Para tomar en cuenta esta fuente de error, el error relativo determinado por el programa se debe sumar en cuadratura con la incertidumbre relativa estimada para la eficiencia del detector

y con los errores relativos de ciertos parámetros atómicos.

Es difícil dar una estimación realista de las incertidumbres asociadas con la eficiencia del detector. El método implementado por Limandri et al. [66] para obtener la eficiencia del detector SDD utilizado en este trabajo para el caso de muestras gruesas, implica la determinación de producción de rayos x, que a su vez depende de varias magnitudes atómicas, como secciones eficaces de ionización, producción de fluorescencia y probabilidades relativas de transición, que también se incluyen en el procedimiento de cuantificación. Una propagación de errores convencional de estas magnitudes consideraría tres veces sus errores: dos veces para la razón de producción de rayos x necesaria para obtener la eficiencia, y una contribución adicional relacionada con la cuantificación en sí. Esta estimación de incertezas conduciría a valores poco realistas, ya que no se tendrían en cuenta eventuales cancelaciones de errores. Con respecto a los errores en los parámetros atómicos, los más influyentes para la capa K son los siguientes:

1. Secciones eficaces de producción de rayos x, que involucran secciones eficaces de ionización y producción de fluorescencia, los cuales para un haz de protones de 2 MeV contribuyen con alrededor de un 15 % para O, 5 % para $11 \leq Z \leq 15$, 3 % para S, y 1 % para $19 \leq Z \leq 27$, de acuerdo a Paul y Sacher [17].
2. Poder de frenado, cuya incerteza es de alrededor del 3 % [2].
3. Probabilidades relativas de transición, con errores que van desde el 1 % para $8 \leq Z \leq 20$ [2] y 2 % para $22 \leq Z \leq 27$ [67].

Estos valores de errores son demasiado conservadores; particularmente para el oxígeno, darían lugar a incertidumbres en las concentraciones de entre 15 % y 20 %, dependiendo de los errores asignados a la eficiencia del detector.

Una estimación más fiable de los errores surge considerando la cuantificación de varias muestras conocidas diferentes. Un enfoque estadístico del problema daría cuenta conjuntamente de todas las contribuciones al error final. Con este fin se consideraron las diferencias relativas de concentraciones obtenidas con PAMPA con respecto a los valores nominales ($\Delta C/C$). Dado que el error estimado por PAMPA implica la propagación de errores asociados con las intensidades experimentales \bar{I}_i , y teniendo en cuenta que sólo son importantes para elementos menores y traza, las fuentes de error se pueden agrupar en dos partes: por un lado, las contribuciones relacionadas con \bar{I}_i , y por otro lado, todas las demás contribuciones. Para estimar estas últimas

se tomó en cuenta el histograma de $\Delta C/C$ para concentraciones superiores al 5%, en principio libre de errores debidos a estadísticas de conteo. La mitad del ancho de este histograma se evaluó considerando la región que incluye el 66% de los valores, a partir del centroide. El valor obtenido fue de 7%, por lo que las incertezas mostradas en las tablas 6.3-6.5 se estimaron sumando en cuadratura este número con el error evaluado por el programa, debido sólo a la estadística de conteo. Las incertezas relacionadas con las concentraciones calculadas para muestras delgadas no se pudieron estimar, porque el número de casos estudiados no es suficiente para estadísticas fiables.

6.4. Muestras delgadas

6.4.1. Experimental

Se midieron espectros de muestras compuestas por un film delgado depositado sobre Mylar de 2,5 μm de espesor, generados con un acelerador Tandem de 3 MV (NEC) que se encuentra en el Centro Nacional de Aceleradores, Sevilla, España, el cual se describe con mayor detalle en la sección 3.1. Las muestras medidas fueron: CaF_2 , NaCl , CsBr , RbI , KCl , BaF_2 y GdF_3 , todas ellas suministradas por Micro-matter Co., con un espesor nominal de 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ certificado al $\pm 5\%$. Los espectros fueron inducidos por un haz de protones de 3,04 MeV, colectando una carga total entre 0,5 y 1 μC , excepto para BaF_2 , donde se utilizó un haz de protones de 5 MeV y la carga colectada fue de 2 μC . Se utilizó un detector de $\text{Si}(\text{Li})$, el cual carece de una grilla de soporte, por lo que se utiliza la ecuación 5.30 para determinar su eficiencia intrínseca. La eficiencia de un espectrómetro dispersivo en energía es muy sensible a los espesores de las diferentes capas del detector, presentes en la ecuación 5.30, las cuales generalmente se conocen con baja precisión debido a las incertidumbres relacionadas con el proceso de fabricación y también debido a las variaciones en los valores originales producidos en el tiempo. Estas modificaciones pueden surgir de la contaminación de la ventana y de los cambios en la capa muerta. Es por esto que en este trabajo se volvieron a determinar los valores de grosor nominal del detector de $\text{Si}(\text{Li})$ utilizado para la cuantificación de las muestras. Estos espesores se obtuvieron ajustando los espectros, refinando los espesores de las capas del detector y fijando

los valores obtenidos de la cuantificación realizada con ambos softwares (GUPIX y PAMPA) a las concentraciones nominales. Por esta razón, se obtuvieron dos conjuntos de espesores, uno para cada software. Los espesores obtenidos con cada uno de ellos se muestran en la tabla 6.1 junto con los valores nominales. La capa activa se mantuvo fija como su valor nominal de 3 mm, porque este es un parámetro más fiable que los otros espesores y no se espera que cambie con el tiempo.

En la figura 6.1 se muestra la eficiencia del espectrómetro obtenida con los diferentes espesores para las capas correspondientes.

	Nominal	GUPIX	PAMPA
Ventana de Be (μm)	8	16	12,9
Contacto de Al (nm)	70	10	10
Capa muerta (μm)	0,1	0,18	0,392

Tabla 6.1: Espesores obtenidos para el detector de Si(Li).

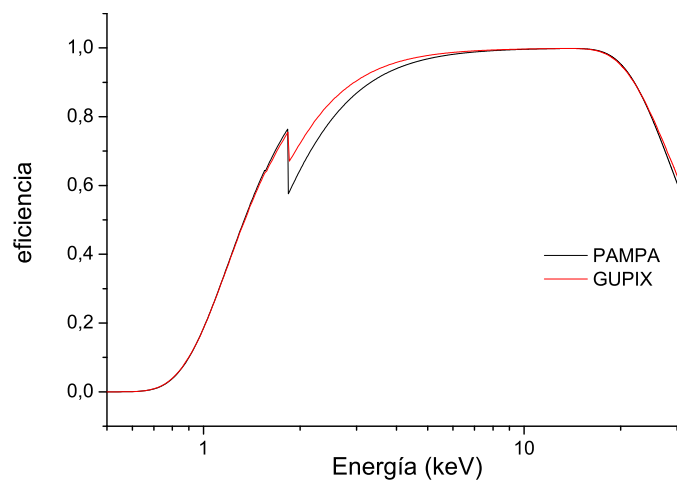


Figura 6.1: Eficiencia del detector de Si(Li) con los diferentes espesores obtenidos. Línea negra: PAMPA, línea roja: GUPIX.

6.4.2. Resultados y análisis

Se determinaron concentraciones máscas de 14 elementos correspondientes a 7 muestras diferentes: CaF_2 , NaCl , CsBr , RbI , KCl , BaF_2 y GdF_3 , todas sobre un

6.4. Muestras delgadas

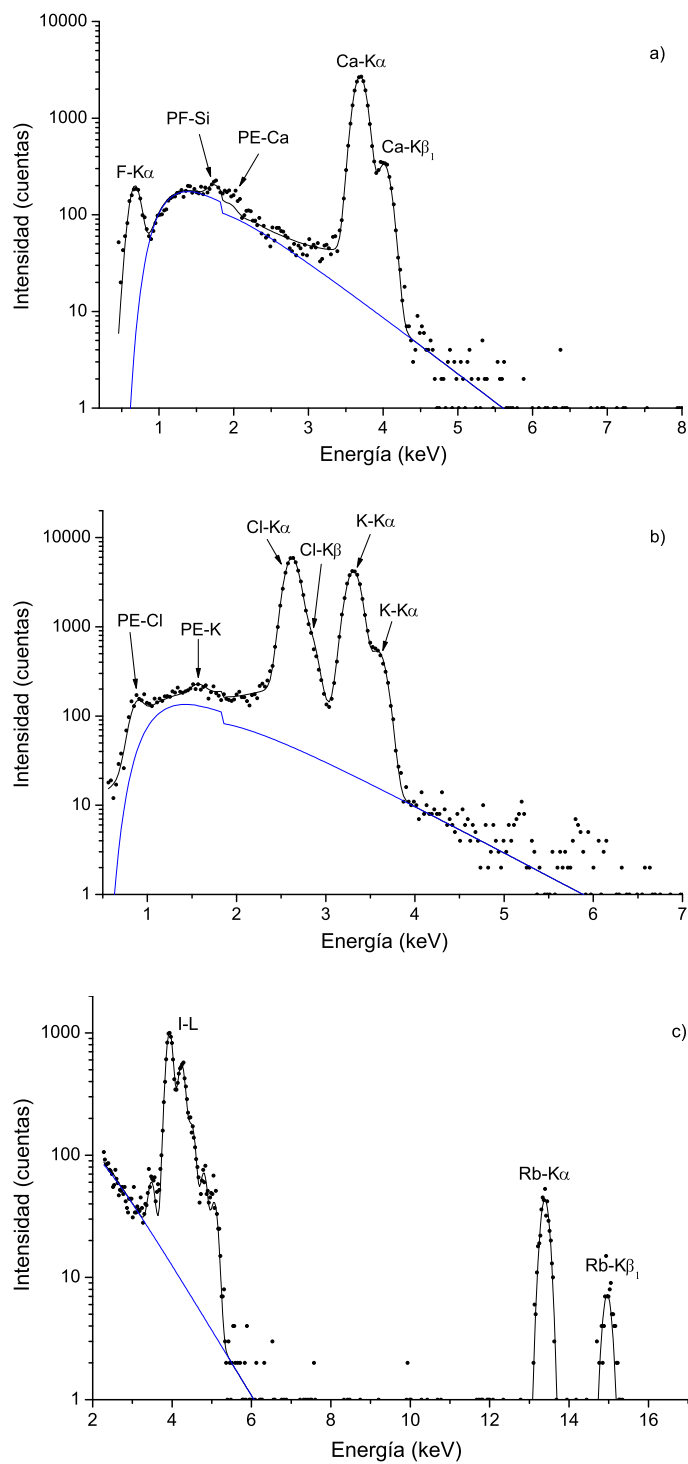


Figura 6.2: Espectros de (a) CaF₂, (b) KCl y (c) RbI. Puntos: datos experimentales, línea negra: ajuste PAMPA, línea azul: fondo. PE: pico de escape, PF-Si: pico de fluorescencia de Si.

sustrato de Mylar. En la figura 6.2 se muestran algunos de los espectros analizados, en donde se indican en cada uno de ellos todas las líneas características correspondientes además de otras estructuras observadas. En esta figura se puede ver que se consiguió una buena descripción de los espectros, obteniendo un $\chi^2 < 2,6$ en todos los casos.

Los valores obtenidos para las concentraciones se presentan en la Tabla 6.2, junto con las concentraciones dadas por la estequiometría y con cuantificaciones realizadas con el software GUPIX. Se muestran también en la tabla los valores de ϵ (ecuación 6.1) para comparar las cuantificaciones realizadas con ambos programas y las diferencias relativas de cada concentración con respecto a los valores de referencia. En un 71 % de los casos se obtiene un valor menor de ϵ para la cuantificación realizada con el programa PAMPA.

Para las muestras que presentan transiciones hacia una vacancia inicial en una capa L para uno de los elementos y K para el otro, la cuantificación se realizó forzando a que las constantes globales de estos grupos, relacionadas con el parámetro β de la ecuación (5.4), sean iguales. Para el caso de las muestras CsBr y RbI, que presentan líneas K y L para el elemento con menor Z y sólo líneas L para el de mayor Z, se realizaron dos cuantificaciones. La primera se hizo en toda la región del espectro,

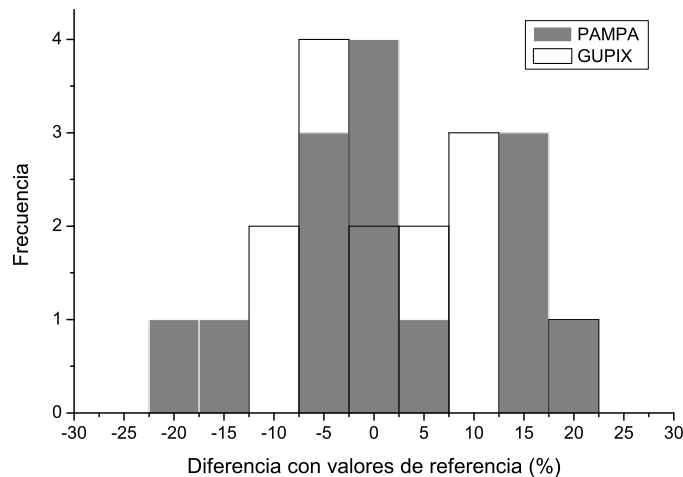


Figura 6.3: Histogramas de las diferencias relativas entre la cuantificación realizada con ambos programas con respecto a los valores de referencia.

6.4. Muestras delgadas

Muestra	Elemento	Concentraciones			Dif. relativas(%)	
		Nominal	GUPIX	PAMPA	GUPIX	PAMPA
CaF ₂	F	0,4870	0,5612	0,5374	-15,2	-10,3
	Ca	0,5130	0,4408	0,4626	14,1	9,8
ε			14,6	10,1		
NaCl	Na	0,3934	0,3700	0,3733	5,9	5,1
	Cl	0,6066	0,6300	0,6267	-3,9	-3,3
ε			4,7	4,0		
CsBr	Br	0,3755	0,3777	0,3498	-0,6	6,8
	Cs	0,6245	0,6223	0,6502	0,4	-4,1
ε			0,4	5,1		
RbI	Rb	0,4024	0,4809	0,4279	-19,5	-6,3
	I	0,5976	0,5191	0,5721	13,1	4,3
ε			15,7	5,1		
KCl	Cl	0,4756	0,4781	0,4740	-0,5	0,3
	K	0,5244	0,5219	0,5260	0,5	-0,3
ε			0,5	0,3		
BaF ₂	F	0,2170	0,1785	0,1948	17,7	10,2
	Ba	0,7830	0,8217	0,8052	-4,9	-2,8
ε			7,7	4,4		
GdF ₃	F	0,2660	0,2285	0,2156	14,4	18,9
	Gd	0,7340	0,7741	0,7844	-5,5	-6,9
ε			7,8	10,1		

Tabla 6.2: Concentraciones máxicas obtenidas para las muestras delgadas.

con lo que se obtuvieron valores para las concentraciones muy alejados de los valores de referencia con ambos programas. La segunda cuantificación, que corresponde a la presentada en la tabla 6.2, se realizó en una región del espectro que no involucrara las líneas L del elemento más liviano, con lo que mejoraron considerablemente los resultados obtenidos. Esto se podría deber a un problema en la base de datos para las secciones eficaces de líneas L de estos elementos, que es la misma en ambos programas.

En la figura 6.3 se muestran histogramas de las diferencias porcentuales entre las concentraciones determinadas por cada programa y los valores de referencia. En esta

figura se puede ver que a pesar de que con el programa PAMPA se obtuvo una mayor cantidad de diferencias mayores al 15 %, se obtuvo además una mayor cantidad de diferencias menores al 5 % que con el software GUPIX.

6.5. Muestras gruesas

6.5.1. Experimental

Se midieron espectros de muestras gruesas en el acelerador Tandem de 1.7 MV del Centro Atómico Bariloche, Argentina, el cual se detalla en la sección 3.1. Las muestras estudiadas fueron: MgO (#1), muscovita (#2), feldespato (#3), kaolinita (#4), NbO₂ (#5), Fe₂O₃ 99 %-Al₂O₃ 1 % (#6), CoO 5 %-Cr₂O₃ 95 % (#7), BCR (Basalt, Columbia River) (#8) y GSP (Granodiorite, Silver Plume) (#9). Los espectros fueron inducidos por un haz de protones de 2 MeV, colectando una carga total de 1 μ C para cada espectro. Se utilizó un detector de rayos x SDD e2v SiriusSD con una ventana de polímero ultra-fina, con un área nominal de 30 mm² posicionado a 15 cm de la muestra.

La eficiencia del detector SDD utilizado fue previamente estudiada para energías entre 0,27 y 25 keV [66] comparando intensidades experimentales producidas por un haz de protones de 2 MeV en muestras con estequiometría conocida, con los valores involucrados de producción de rayos x. Los valores obtenidos de la eficiencia intrínseca para diferentes energías en ese trabajo fueron utilizados para las cuantificaciones con los programas GUPIX y PAMPA. Se debe mencionar que la determinación de la eficiencia en el trabajo de Limandri et al. [66] está basada en producciones de rayos x calculadas utilizando el software GUYLS, incluido en GUPIX, por lo que los valores están optimizados para los modelos de cuantificación implementados en este software.

Las muestras gruesas se prepararon con polvos reactivos de calidad analítica, excepto por los polvos estándar certificados #8 y #9. En particular, las muestras #6 y #7 fueron hechas pesando y mezclando diferentes compuestos. Las muestras de la #1 a la #7 fueron analizadas mediante la técnica de fluorescencia de rayos x dispersiva en longitudes de onda (WD-XRF). Para el análisis de la muestra #1 se utilizó un espectrometro F8 Tiger (Bruker), mientras que para las muestras #2 a la #7 se utilizó un espectrometro Magi'X (PANalytical). Para los análisis con ambos

espectrómetros la excitación se llevó a cabo con un ánodo de Rh y la detección fue realizada en una atmósfera de He.

Con el propósito de conseguir un límite de detección de XRF inferior, las siete muestras correspondientes se fundieron para formar discos de vidrio en un fundente de gas Claisse M4 usando una mezcla de LiBO_2 50 %- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 50 % como fundente; por esta razón, teniendo en cuenta que se puede perder algún material en el proceso de fusión, estas muestras en polvo se calcinaron a una temperatura similar (alrededor de 700°C) antes de preparar las pastillas para ser analizadas por PIXE. Las nueve pastillas se hicieron en cápsulas de aluminio de 6 mm de diámetro utilizando una prensa hidráulica. En los casos de las muestras #8 y #9, se tomó para la comparación la composición nominal certificada.

6.5.2. Análisis de asimetrías

Como se explicó anteriormente, la asimetría de los picos característicos medidos con un detector de Si(Li) se debe principalmente al efecto de colección incompleta de cargas. Las impurezas y defectos en la estructura cristalina del Si pueden actuar como trampas para los huecos y los electrones en su viaje hacia los electrodos. Luego, la carga colectada y consecuentemente, la energía asociada, será menor que la esperada. El efecto global es que los picos característicos presentan una cola asimétrica hacia el lado de bajas energías.

En el análisis de los espectros de muestras gruesas fue necesario realizar un estudio de las asimetrías de los picos característicos para obtener un buen ajuste. Para esto se utilizó el perfil asimétrico explicado con detalle en la sección 5.5. La estrategia de ajuste utilizada para la determinación de las asimetrías fue: primero en una zona amplia del espectro que incluyera todos los picos se refinaron parámetros globales, como los parámetros asociados al fondo, la ganancia y el cero del espectrómetro, los factores de escala globales y los parámetros relacionados con el ancho instrumental de los picos (Fano y *noise*). Luego en una región reducida del espectro, para cada pico por separado se refinaron el factor de escala de picos y el ruido electrónico, manteniendo la constante de fondo, el factor de Fano, la ganancia y el cero fijos. De esta forma se asegura que el ancho y la altura del máximo queden bien definidas. Finalmente, se agregaron los parámetros de asimetría $\beta_{j,q}$ y $t_{j,q}$ en la misma región espectral reducida. Este procedimiento se realizó sólo con los picos que se encontra-

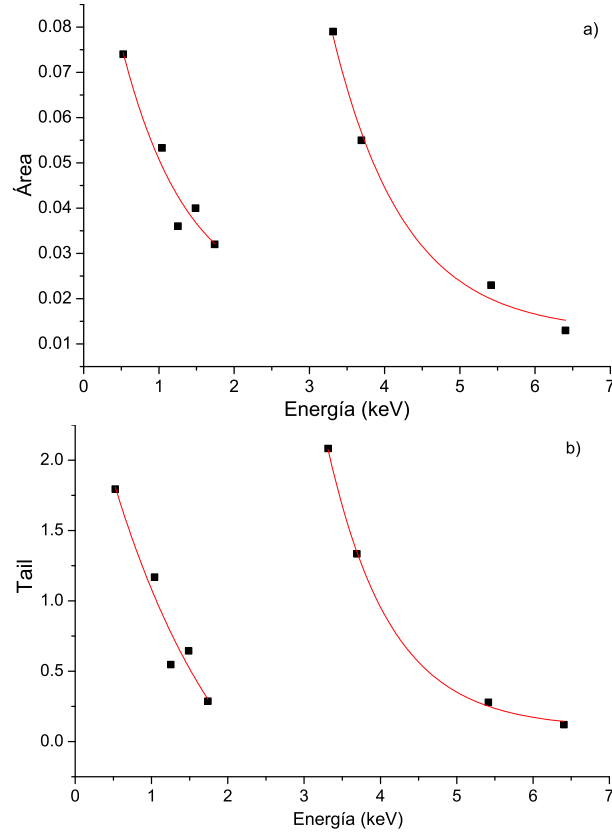


Figura 6.4: Valores obtenidos para (a) áreas y (b) *tail* en función de la energía de la línea característica.

ban bien definidos en el espectro. Con los valores obtenidos a partir de los ajustes para $\beta_{j,q}$ y $t_{j,q}$ se calculó el área de la asimetría dada por

$$A_{j,q} = M \int_0^{\infty} dE_i t_{j,q} \exp \frac{\sigma_{j,q}^2}{2\beta_{j,q}^2} e^{(E_i - E_{j,q})/\beta_{j,q}} \operatorname{erfc} \left(\frac{E_i - E_{j,q}}{\sqrt{2}\sigma_{j,q}} + \frac{\sigma_{j,q}}{\sqrt{2}\beta_{j,q}} \right) \quad (6.2)$$

donde M está dado por la ecuación (5.16). A continuación se promediaron los valores obtenidos para las áreas y *tail* de una misma línea característica. Estos valores se muestran en la figura 6.4, en donde se muestran además las curvas de ajuste respectivas, las cuales fueron utilizadas para determinar los parámetros de las asimetrías correspondientes a los picos que no estaban bien resueltos en el espectro, debido a su baja intensidad o a que se encontraban superpuestos con otros picos característicos. Se debe notar, observando la figura 6.4a), cómo la importancia del efecto de colección incompleta de cargas va de la mano con la dependencia del coeficiente de

absorción másico del Si con la energía del fotón. Esto corrobora que los sitios de entrapamiento predominan en la región del detector próxima a la capa muerta. En la figura 6.5 se muestra el ajuste de las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ de K en la muestra de feldespato (# 3), en donde se pueden apreciar por separado las contribuciones de la línea característica y la asimetría correspondiente a cada uno.

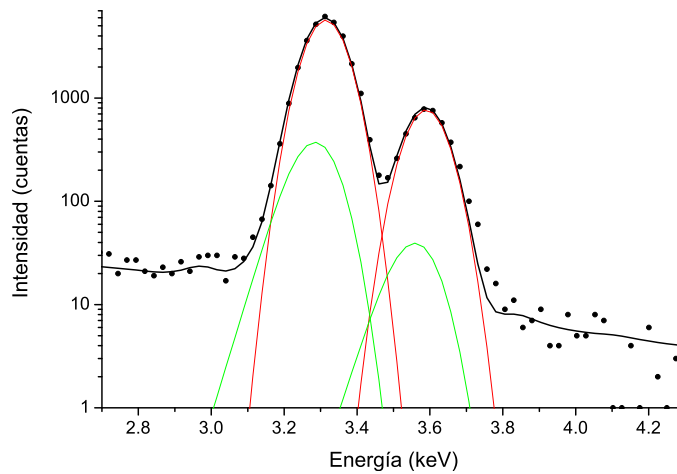


Figura 6.5: Ajuste de las líneas $K\alpha$ y $K\beta$ de K en la muestra de feldespato. Puntos: datos experimentales, línea negra: ajuste PAMPA, línea roja: línea de diagrama, línea verde: asimetría.

6.5.3. Resultados

Para el caso de muestras gruesas se determinaron concentraciones másicas de 70 elementos, correspondientes a 9 muestras diferentes: Muscovita, Feldespato, Caolinita, MgO, NbO₂, BCR, GSP, Fe₂O₃ 99%-Al₂O₃ 1% y CoO 5%-Cr₂O₃ 95%. De todos los elementos analizados el 44,4% corresponden a elementos traza, es decir, elementos con concentraciones menores que el 1%. En la figura 6.6 se muestran algunos de estos ajustes, en donde se indican todas las estructuras identificadas en cada caso (líneas de diagrama y picos suma). A pesar de la complejidad de los espectros se consiguió una buena descripción de los mismos, obteniendo un $\chi^2 < 10,0$ en todos los casos.

En las Tablas 6.3, 6.4 y 6.5 se presentan los valores obtenidos para la cuantificación con los programas PAMPA y GUPIX, comparados con los valores de referencia, que

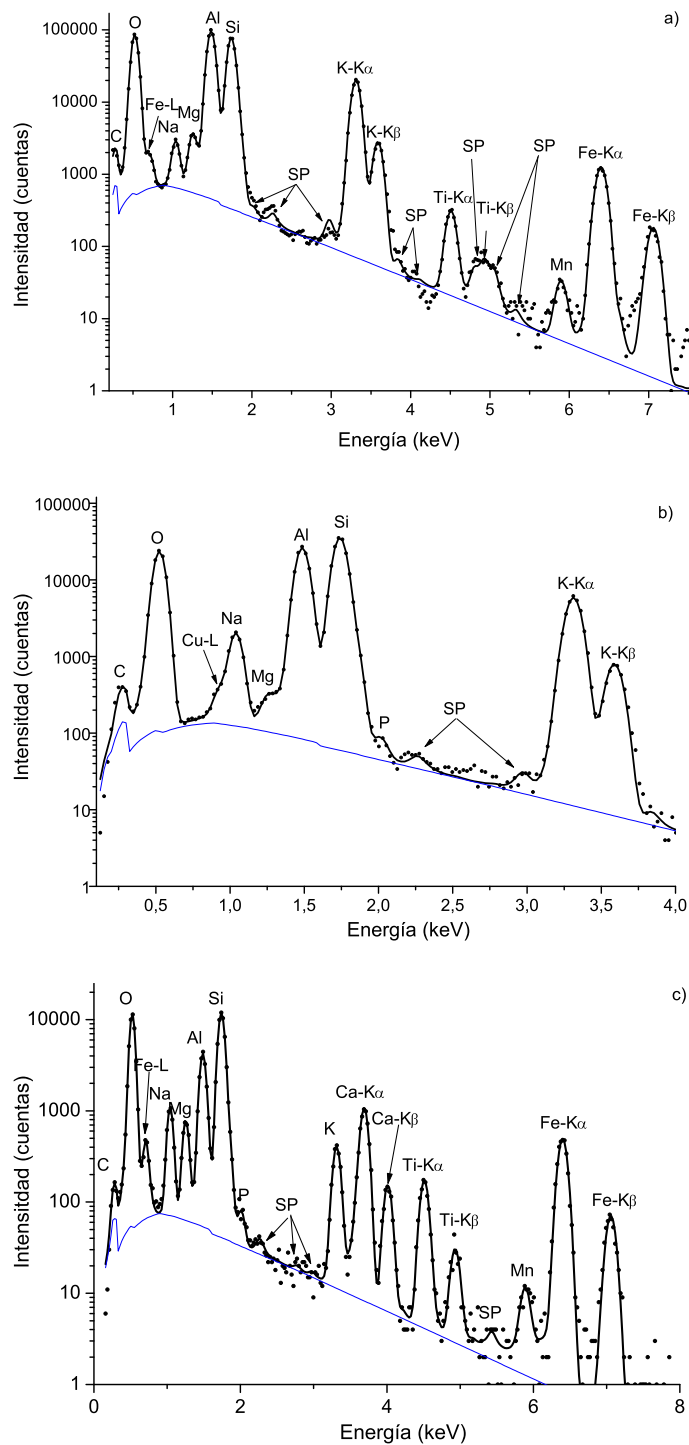


Figura 6.6: Espectros de (a) muscovita, (b) feldspato y (c) BCR. Puntos: puntos experimentales, línea negra: ajuste PAMPA, línea azul: fondo. SP: pico suma.

corresponden a los datos por la certificación en los casos de BCR y GSP, y por el análisis mediante XRF para el resto de las muestras. Se muestran además los valores de ϵ para cada muestra y las diferencias relativas entre la cuantificación respectiva y los valores de referencia. Los valores de ϵ obtenidos con el programa PAMPA en un 44 % de los casos son más cercanos a los valores de referencia que los obtenidos con el software GUPIX.

Se presentan además en la figura 6.7 dos histogramas con las diferencias porcentuales obtenidas con ambos programas con respecto a los valores de referencia. Puede verse que ambos histogramas tienen una forma similar. Dos casos con diferencias mayores que el 150 % para ambos programas no se presentan en esta figura. De los 70 elementos considerados, en 33 casos PAMPA da resultados más cercanos a las concentraciones nominales que GUPIX, mientras que en 8 casos ambos dan el mismo valor. Las mayores diferencias en ambos programas se presentan para los elementos traza, salvo por Al en la muestra feldespató, en donde ambas cuantificaciones dan valores muy cercanos entre sí y muy alejados del valor nominal.

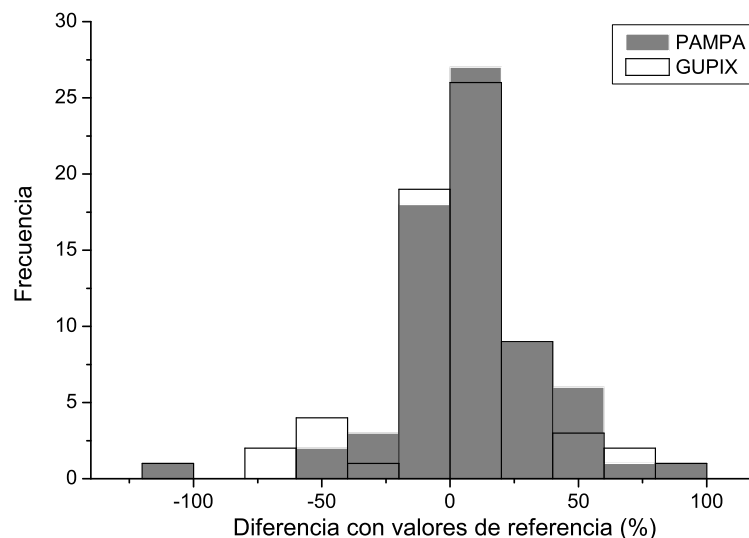


Figura 6.7: Histograma con las diferencias relativas para las concentraciones obtenidas con ambos softwares con respecto a los valores de referencia.

Muestra	Elemento	Referencia	Concentraciones		Dif. relativas(%)	
			GUPIX	PAMPA	GUPIX	PAMPA
Muscovita	O	0,4623	0,4530	0,461(32)	2,0	0,3
	Na	0,0050	0,0089	0,0066(5)	-78,0	-32,0
	Mg	0,0060	0,0069	0,0063(4)	-15,0	-5,0
	Al	0,1788	0,1921	0,187(13)	-7,4	-4,6
	Si	0,2338	0,2321	0,232(16)	0,7	0,8
	K	0,0829	0,0849	0,0836(59)	-2,4	-0,8
	Ti	0,0026	0,0003	0,0024(2)	88,5	7,7
	Mn	0,0005	0,0003	0,0003(1)	40,0	40,0
	Fe	0,0282	0,0216	0,0219(14)	23,4	22,3
ϵ			4,0	2,1		
Feldespatos	O	0,4788	0,4315	0,431(30)	9,9	10,0
	Na	0,0218	0,0186	0,0188(13)	14,7	13,8
	Al	0,0972	0,1580	0,155(11)	-62,6	-59,5
	Si	0,3001	0,3060	0,307(21)	-2,0	-2,3
	P	0,0003	0,0002	0,0003(1)	33,3	0,0
	K	0,1018	0,0857	0,0872(61)	15,8	14,3
ϵ			13,3	13,1		
Caolinita	O	0,5093	0,4969	0,498(37)	2,4	2,2
	Na	0,0005	0,0017	0,0018(1)	-240,0	-260,0
	Mg	0,0011	0,0031	0,0065(5)	-181,8	-490,9
	Al	0,1595	0,1720	0,170(12)	-7,8	-6,6
	Si	0,2974	0,2977	0,296(21)	-0,1	0,5
	K	0,0086	0,0098	0,0095(7)	-14,0	-10,5
	Ca	0,0039	0,0035	0,0034(2)	10,3	12,8
	Ti	0,0038	0,0037	0,0038(3)	2,6	0,0
	Fe	0,0158	0,0118	0,0122(9)	25,3	22,8
ϵ			3,4	3,6		

Tabla 6.3: Concentraciones másicas obtenidas para muestras gruesas. Los números entre paréntesis indican el error estimado en los últimos dígitos.

6.5. Muestras gruesas

Muestra	Elemento	Concentraciones			Dif. relativas(%)	
		Referencia	GUPIX	PAMPA	GUPIX	PAMPA
CoO 5 %	O	0,3106	0,3492	0,358(25)	-12,4	-15,3
Cr ₂ O ₃ 95 %	Si	0,0006	0,0009	0,0009(1)	-50,0	-50,0
	S	0,0007	0,0003	0,0003(1)	57,1	57,1
	Ca	0,0004	0,0003	0,0002(1)	25	50,0
	V	0,0008	0,0006	0,0006(1)	25,0	25,0
	Cr	0,6379	0,6141	0,609(42)	3,7	4,5
	Fe	0,0011	0,0016	0,0008(1)	-45,5	27,3
	Co	0,0479	0,0331	0,0295(21)	30,9	38,4
ε			7,9	9,6		
Fe ₂ O ₃ 99 %	O	0,3095	0,2805	0,348(24)	9,4	-12,4
Al ₂ O ₃ 1 %	Mg	0,0016	0,0015	0,0007(1)	-7,7	46,2
	Al	0,0078	0,0091	0,0078(5)	-15,4	0,0
	Si	0,0093	0,0105	0,0099(7)	-12,9	-6,5
	S	0,0024	0,0034	0,0033(2)	-41,7	-37,5
	K	0,0002	0,0001	0,0001(1)	50,0	50,0
	Ca	0,0023	0,0022	0,0019(1)	4,3	17,4
	Mn	0,0016	0,0014	0,0014(1)	12,5	12,5
	Fe	0,6656	0,6914	0,627(43)	-3,9	5,8
ε			5,9	8,0		
MgO	O	0,3953	0,4487	0,456(33)	-13,5	-15,3
	Na	0,0112	0,0031	0,0022(2)	72,3	80,4
	Mg	0,5842	0,5371	0,530(40)	8,1	9,3
	Si	0,0028	0,0058	0,0061(4)	-107,1	-117,9
	S	0,0010	0,0004	0,0004(1)	60,0	60,0
	Ca	0,0054	0,0050	0,0053(4)	7,4	1,9
ε			11,3	12,7		
NbO ₂	O	0,2563	0,2795	0,252(18)	-9,1	1,6
	Nb	0,7437	0,7205	0,749(53)	3,1	-0,7
ε			4,6	1,0		

Tabla 6.4: Concentraciones másicas obtenidas para muestras gruesas. Los números entre paréntesis indican el error estimado en los últimos dígitos.

Muestra	Elemento	Referencia	Concentraciones		Dif. relativas(%)	
			GUPIX	PAMPA	GUPIX	PAMPA
GSP	O	0,4844	0,4723	0,480(34)	2,5	0,9
	Na	0,0206	0,0249	0,0242(17)	-20,9	-17,5
	Mg	0,0058	0,0069	0,0069(5)	-19,0	-19,0
	Al	0,0788	0,0829	0,0815(57)	-5,2	-3,4
	Si	0,3110	0,3213	0,317(22)	-3,3	-1,9
	P	0,0013	0,0011	0,0013(1)	15,4	0,0
	K	0,0448	0,0432	0,0419(29)	3,6	6,5
	Ca	0,0150	0,0139	0,0131(9)	7,3	12,7
	Ti	0,0040	0,0038	0,0035(2)	5,0	12,5
	Fe	0,0343	0,0297	0,0298(21)	13,4	13,1
ϵ			4,0	2,7		
BCR	O	0,4514	0,4437	0,468(34)	1,7	-3,7
	Na	0,0234	0,0342	0,0300(23)	-46,2	-28,2
	Mg	0,0216	0,0179	0,0156(12)	17,1	27,8
	Al	0,0714	0,0854	0,0829(62)	-19,6	-16,1
	Si	0,2532	0,2728	0,263(20)	-7,7	-3,9
	P	0,0015	0,0013	0,0014(2)	13,3	6,7
	K	0,0149	0,0143	0,0135(10)	4,0	9,4
	Ca	0,0509	0,0415	0,0403(30)	18,5	20,8
	Ti	0,0135	0,0107	0,0105(8)	20,7	22,2
	Mn	0,0015	0,0011	0,0009(2)	26,7	40,0
Fe	0,0966	0,0771	0,0735(54)	20,2	23,9	
ϵ			8,9	9,0		

Tabla 6.5: Concentraciones másicas obtenidas para muestras gruesas. Los números entre paréntesis indican el error estimado en los últimos dígitos.

6.6. Conclusiones

En este capítulo se analizó el funcionamiento del programa PAMPA, desarrollado durante el trabajo de doctorado, en la cuantificación sin estándares. Con este fin se analizaron 14 elementos presentes en 7 muestras diferentes compuestas por *film*

delgados sobre un sustrato de Mylar, y 70 elementos presentes en 9 muestras gruesas diferentes. En el caso de las muestras gruesas, se realizó previamente un estudio de las asimetrías en los picos característicos, debidas a la colección incompleta de cargas en el espectrómetro utilizado para la medición.

En todos los casos se logró una buena descripción de los espectros experimentales, con un $\chi^2 < 2,6$ para las muestras delgadas y $\chi^2 < 10,0$ para las muestras gruesas. Los resultados obtenidos a partir de la cuantificación con PAMPA se compararon con resultados obtenidos con el software GUPIX (subsección 3.2.3), uno de los más utilizados en el área. Con ambos programas se obtuvieron diferencias similares con respecto a las concentraciones de referencia, siendo las mayores las correspondientes a los elementos traza.

A pesar de que aún es necesario seguir trabajando en la descripción de los picos espurios, en la caracterización de los espectrómetros utilizados y, sobre todo, en la elección adecuada de las bases de datos utilizadas, a partir de este primer estudio puede verse que PAMPA produce resultados iguales o levemente mejores que el reconocido programa comercial GUPIX, por lo que puede ser utilizado como una alternativa no comercial de éste.

Cabe destacar del programa PAMPA el uso de un modelo semi-empírico en vez de un filtro matemático para el fondo generado. Otra importante ventaja es que, si existen parámetros que no se conocen con precisión, tales como los relacionados con las asimetrías de las líneas características debidas a la colección incompleta de carga, espesores de las diferentes capas del detector, probabilidades relativas de transición, entre otras cosas, el programa PAMPA permite incluirlos en el proceso de ajuste. Además el programa PAMPA realiza la cuantificación con todas las líneas presentes en el espectro, a diferencia del programa GUPIX, en donde hay que elegir una línea por cada elemento para cuantificar.

Capítulo 7

Conclusiones y perspectivas futuras

RESUMEN: Si bien a lo largo de este trabajo se exponen las conclusiones correspondientes a cada capítulo, aquí se describen las conclusiones generales de la tesis, analizando si se consiguieron los objetivos planteados, y las posibles perspectivas de trabajo.

7.1. Conclusiones finales

El objetivo planteado para esta tesis fue contribuir al estudio de espectros de rayos x producidos por impacto de electrones y protones. Con este fin se estudió la emisión de rayos x por impacto de electrones para Fe, Ni, Ru, Ag y Te, que involucra decaimientos a estados de vacancia inicial en la capa L. Los espectros fueron medidos con un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda, por lo que cuentan con una resolución que permite discriminar estructuras con intensidad mucho menor que las líneas características, y que en general se encuentran superpuestas con éstas, como líneas satélites y estructuras de emisión Auger radiativa. El análisis de los espectros se llevó a cabo utilizando el programa POEMA, determinando energías características, probabilidades relativas de transición y anchos naturales de línea. Los resultados fueron comparados con datos experimentales y teóricos encontrados en la literatura, observando un buen acuerdo general. A partir de los anchos naturales obtenidos, se determinaron además anchos de niveles atómicos para los cuales no se encontró información en la literatura. Se realizó un análisis de líneas satélites y emisión Auger radiativa, obteniendo energías y áreas relativas. En el caso de las energías relativas

de las líneas satélites, los resultados se compararon con valores encontrados en la literatura, mientras que para la emisión Auger radiativa no se encontró información. Es importante mencionar que fue posible relacionar la mayoría de las líneas satélites encontradas para todos los elementos estudiados con alguna reportada previamente, siendo las áreas relativas obtenidas los primeros valores publicados. Además los anchos naturales de las transiciones L_3O_1 y L_1O_{23} de Te fueron reportados por primera vez en este trabajo. En el caso de Fe y Ni, las probabilidades relativas de transición determinadas corresponden a los primeros valores experimentales disponibles en la literatura.

Para abordar el estudio de la interacción de los protones con la materia, se caracterizó el espectro de rayos x generado por impacto de protones, logrando una descripción adecuada de éste, considerando un modelo analítico para las intensidades de las líneas características generadas en muestras delgadas y gruesas, y un modelo semi-empírico para el fondo continuo. También se tomaron en cuenta los aspectos instrumentales, tales como parámetros de asimetría de picos característicos, probabilidad de generación de picos de escape y de picos suma.

Todo esto fue implementado en un software para el análisis de espectros de rayos x mediante PIXE (PAMPA), que es fruto de esta tesis, el cual minimiza las diferencias cuadráticas entre el espectro experimental y el analítico a través del refinamiento de parámetros atómicos y experimentales. Para esto se implementó también una rutina robusta de minimización, que tiene la ventaja de que requiere sólo evaluaciones de la función y no de sus derivadas. Se incluyó además una base de datos utilizada para la descripción del espectro, con valores para diferentes cantidades, tales como poder de frenado, sección eficaz de producción de rayos x, producción de fluorescencia, etc. Con el objetivo de probar el programa como herramienta de cuantificación, se analizaron espectros de rayos x generados por impacto de protones, determinando concentraciones de 14 elementos correspondientes a 7 muestras delgadas y 70 elementos correspondientes a 9 muestras gruesas. Los resultados fueron comparados con concentraciones nominales y con cuantificaciones realizadas con el reconocido software GUPIX. En esta comparación se pudo observar que ambos programas muestran resultados similares, obteniendo con PAMPA valores más cercanos a los de referencia en un 71 % de los casos para muestras delgadas, y 44 % para muestras gruesas. Para estas últimas, si se analizan los resultados de cada uno de los 70 elementos por separado, en 33 casos el programa PAMPA se acerca más a los valores de referencia, mientras que en 8 casos ambos programas dan el mismo valor. Con estos prime-

ros resultados se puede concluir que el programa desarrollado representa una buena herramienta de cuantificación, que puede ser utilizada como una alternativa no comercial al software GUPIX, tomando en cuenta además las ventajas que posee, tales como el uso de un modelo semi-empírico para el fondo continuo, y la posibilidad de ajustar otros parámetros relacionados tanto con el sistema de detección como con los elementos presentes en la muestra, durante el procedimiento de cuantificación. Además se pudo observar que el programa realiza una buena descripción del espectro experimental, por lo que como se mencionó anteriormente, puede ser utilizado no sólo como herramienta de cuantificación, sino también para la determinación de otros parámetros incluidos en el programa, como los relacionados con la respuesta del espectrómetro, o parámetros atómicos de los elementos presentes en la muestra.

7.2. Perspectivas futuras

Una perspectiva de trabajo importante, a partir de lo conseguido en esta tesis, es continuar con el desarrollo del programa PAMPA, perfeccionando la descripción del espectro experimental. Con este fin se podrán mejorar las bases de datos utilizadas hasta ahora. Por otro lado, sería muy útil reducir el tiempo de cálculo de las integrales involucradas en la intensidad de las líneas características, en el caso de muestras gruesas.

En la técnica de PIXE es muy común el uso de filtros en el proceso de detección de los rayos x, los cuales pueden disminuir las contribuciones de los picos suma de los elementos dominantes de la muestra analizada. Además, dependiendo del material que compone el filtro, éste puede ser utilizado para atenuar el espectro en cierta región. Es por esto que, con el objetivo de ampliar las posibilidades del programa, sería de utilidad agregar la opción de uso de filtros. Por otro lado, también se podrían implementar modelos para describir otro tipo de muestras, como muestras multicapas.

El uso de un espectrómetro WDS en la detección de los rayos x permite analizar estructuras como líneas satélites, debido a su mejor resolución. En este sentido, se prevé implementar en el programa PAMPA la descripción de un espectro WDS, lo que permitirá realizar estudios de líneas satélites. Además al tener una buena resolución y encontrarse las líneas características mejor resueltas en el espectro, sería posible determinar parámetros atómicos, como energías características, probabilidad-

des relativas de transición, anchos naturales y secciones eficaces de ionización. Por otro lado, el análisis de materiales utilizando WDS en lugar de EDS produce resultados de más alta precisión. Hay que mencionar que son muy pocos los aceleradores de iones en el mundo que cuentan con un espectrómetro WDS. Afortunadamente se está encarando la implementación de uno de estos espectrómetros en el laboratorio de Colisiones Atómicas del Centro Atómico Bariloche, donde se realizaron parte de las mediciones necesarias para llevar a cabo esta tesis. La concreción de esta nueva facilidad en ese acelerador abrirá innumerables posibilidades para aplicar los avances alcanzados en este trabajo y a su vez permitirá perfeccionar el programa PAMPA.

Bibliografía

- [1] S. A. E. Johansson, J. L. Campbell, y K. G. Malmqvist. *Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)*, volume 133. John Wiley and Sons, Nueva York, 1995.
- [2] S. A. E. Johansson y J. L. Campbell. *PIXE: A novel technique for elemental analysis*. John Wiley and Sons, Nueva York, 1988.
- [3] R. Van Grieken y A. Markowicz. *Handbook of X-Ray Spectrometry*. Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1993.
- [4] S. J. B. Reed. *Electron Microprobe Analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, 1975.
- [5] R. Bonetto, G. Castellano, y J. Trincavelli. Optimization of parameters in electron probe microanalysis. *X-Ray Spectrometry*, 30:313–319, 2001.
- [6] A. Carreras, R. Bonetto, G. Stutz, J. Trincavelli, y G. Castellano. Parameter refinement in the analysis of X-ray irradiated samples. *X-Ray Spectrometry*, 31:173–177, 2002.
- [7] R. D. Bonetto, A. C. Carreras, J. Trincavelli, y G. Castellano. L-shell radiative transition rates by selective synchrotron ionization. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 37:1477–1488, 2004.
- [8] H. M. Rietveld. The crystal structure of some alkaline earth metal uranates of the type M_3UO_6 . *Acta Crystallographica*, 20:508–513, 1966.
- [9] H. M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, 22:151–152, 1967.
- [10] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2:65–71, 1969.

- [11] D. S. Urch. The origin and intensities of low energy satellite lines in x-ray emission spectra: a molecular orbital interpretation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 3:1275–1291, 1970.
- [12] R. Fitzgerald, K. Keil, y K. F. J. Heinrich. Solid-state energy-dispersion spectrometer for electron-microprobe x-ray analysis. *Science*, 159:528–530, 1968.
- [13] E. Gatti y P. Rehak. Semiconductor drift chamber - An application of a novel charge transport scheme. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 225:608–614, 1984.
- [14] J. Miranda y G. Lapicki. Experimental cross sections for L-shell x-ray production and ionization by protons. *Atomic data and nuclear data tables*, 100:651–780, 2014.
- [15] D. H. Madison y E. Merzbacher. *Theory of Charged-Particle Excitation*, volume 1. Atomic Inner- Shell Processes, Academic Press, New York, 1975.
- [16] W. Brandt y G. Lapicki. Energy-loss effect in inner-shell Coulomb ionization by heavy charged particles. *Physical Review A*, 23:1717–1729, 1981.
- [17] H. Paul y J. Sacher. Fitted empirical reference cross sections for K-shell ionization by protons. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 42:105–156, 1989.
- [18] M. H. Chen y B. Crasemann. Relativistic cross sections for atomic K- and L-shell ionization by protons, calculated from a Dirac-Hartree-Slater model. *Atomic data and nuclear data tables*, 33:217–233, 1985.
- [19] S. Limandri, C. Olivares, L. Rodríguez, G. Bernardi, y S. Suárez. PIXE facility at Centro Atómico Bariloche. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 318:47–50, 2014.
- [20] S. J. B. Reed. *Electron microprobe analysis*. Cambridge University Press, Cambridge, 2nd edition, 1997.
- [21] G. Castellano, J. Osán, y J. Trincavelli. Analytical model for the bremsstrahlung spectrum in the 0.25-20 keV photon energy range. *Spectrochimica Acta Part B*, 59:313–319, 2004.

- [22] S. P. Limandri, J. C. Trincavelli, R. D. Bonetto, y A. C. Carreras. Structure of the Pb, Bi, Th, and U M x-ray spectra. *Physical Review A*, 78:022518 1–10, 2008.
- [23] J. Nelder y R. Mead. A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, 7:308–313, 1965.
- [24] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, y J. P. Biersack. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.*, 268:1818–1823, 2010.
- [25] J. F. Ziegler, J. Biersack, y U. Littmark. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Pergamon, Nueva York, 1985.
- [26] J. A. Maxwell, J. L. Campbell, y W. J. Teesdale. The Guelph PIXE software package. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 43:218–230, 1989.
- [27] J. A. Maxwell, W. J. Teesdale, y J. L. Campbell. The Guelph PIXE software package II. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 9:407–421, 1995.
- [28] J. L. Campbell, T. L. Hopman, J. A. Maxwell, y Z. Nejedly. The Guelph PIXE software package III: Alternative proton database. *Atomic data and nuclear data tables*, 95:115–124, 2000.
- [29] J. L. Campbell, N. J. Boyd, N. Grassi, P. Bonnick, y J. A. Maxwell. The Guelph PIXE software package IV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268:3356–3363, 1989.
- [30] J. A. Maxwell y J. L. Campbell. Improvements to the top-hat filter approach for PIXE background removal. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189:143–147, 2002.
- [31] J. A. Bearden. X-ray wavelengths. *Reviews of Modern Physics*, 39:78–124, 1967.
- [32] Y. Cauchois y C. S en emaud. *Wavelengths of x-ray emission lines and absorption edges*, volume 18. Pergamon, Oxford, 1978.

- [33] M. Ohno, P. Putila-Mantyla, y G. Graeffe. L x-ray linewidths of the elements Nb to Sb II. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 17:1747–1754, 1984.
- [34] L. G. Parratt. The silver L series x-rays spectrum: Line widths, wave-lengths, relative intensities, satellites, and widths of energy levels. *Physical Review*, 54:99–114, 1938.
- [35] P. Indelicato, S. Boucard, y E. Lindroth. Relativistic and many-body effects in K, L, and M shell ionization energy for elements with $10 \leq Z \leq 100$ and the determination of the 1s Lamb shift for heavy elements. *The European Physical Journal D*, 3:29–41, 1998.
- [36] R. D. Deslattes, E. G. Kessler Jr., P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, y J. Anton. X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. *Reviews of Modern Physics*, 75:35–99, 2003.
- [37] J. H. Scofield. Hartree-Fock values of L x-ray emission rates. *Physical Review A*, 10:1507–1510, 1974.
- [38] S. T. Perkins, D. E. Cullen, M. H. Chen, J. H. Hubbell, J. Rathkopf, y J. H. Scofield. Tables and graphs of atomic subshells and relaxations data derived from LLNL evaluated atomic data library (EADL) $Z=1-100$. *Lawrence Livermore National Laboratory Report*, 30, 1991.
- [39] J. L. Campbell y T. Papp. Widths of the atomic K-N7 levels. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 77:1–56, 2001.
- [40] J. H. Scofield. Relativistic Hartree-Slater values for K and L x-ray emission rates. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 14:121, 1974.
- [41] G. Zschornack. *Handbook of X-Ray Data*. Springer-Verlag, Berlin, 2007.
- [42] G. Rémond, R. Myklebust, M. Fialin, C. Nockolds, M. Phillips, y C. R. Carnes. Decomposition of wavelength dispersive x-ray spectra. *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 107:509–529, 2002.
- [43] A. Sepúlveda. *Determinación de secciones eficaces y probabilidades de transición en capas atómicas internas mediante microsonda de electrones*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, En prensa.

- [44] P. Pérez. *Estudio de procesos de ionización múltiple en capas atómicas internas mediante espectroscopía de rayos x*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2016.
- [45] F. de Groot. Multiplet effects in x-ray spectroscopy. *Coordination Chemistry Reviews*, 249:31–63, 2005.
- [46] H. Enkisch, C. Sternemann, M. Paulus, M. Volmer, y W. Schülke. 3d spectator hole satellites of the Cu $K\beta_{1,3}$ and $K\beta_{2,5}$ emission spectrum. *Physical Review A*, 70:022508 1–7, 2004.
- [47] J. A. Bearden y A. F. Burr. Reevaluation of x-ray atomic energy levels. *Reviews of Modern Physics*, 39:125–142, 1967.
- [48] D. D. Cohen, E. Stelcer, R. Siegele, M. Ionescu, y M. Prior. Experimental bremsstrahlung yields for MeV proton bombardment of beryllium and carbon. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, 266:1149–1153, 2008.
- [49] J. L. Campbell y J. A. Cookson. PIXE analysis of thick targets. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 3:185–197, 1984.
- [50] C. Visñovezky, S. Limandri, M. E. Canafoglia, R. Bonetto, y J. Trincavelli. Asymmetry of characteristic x-ray peaks obtained by a Si(Li) detector. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62:492–498, 2007.
- [51] P. Statham. Escape peaks and internal fluorescence for a Si(Li) detector and general geometry. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 9:1023–1025, 1976.
- [52] G. F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley and Sons, Nueva York, 2000.
- [53] P. D. Pérez, A. P. L. Bertol, T. P. Rodríguez, M. A. Z. Vasconcellos, y J. C. Trincavelli. Bremsstrahlung in carbon thick targets by proton incidence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 318:23–26, 2014.

-
- [54] K. Murozono, K. Ishii, H. Yamazaki, S. Matsuyama, y S. Iwasaki. PIXE spectrum analysis taking into account bremsstrahlung spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 150:76–82, 1999.
- [55] M. O. Krause. Atomic radiative and radiationless yields for K and L shells. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8:307–327, 1979.
- [56] K. F. J. Heinrich. Mass absorption coefficients for electron probe microanalysis. In J. D. Brown y R. H. Packwood, editors, *11th Intl. Congress on X-Ray. Optics and Microanalysis*, pages 67–119, 1987.
- [57] E. J. McGuire. Atomic L-Shell Coster-Kronig, Auger, and radiative rates and fluorescence yields for Na-Th. *Physical Review A*, 3:587–594, 1971.
- [58] J. L. Campbell. Fluorescence yields and Coster-Kronig probabilities for the atomic L subshells. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 85:291–315, 2003.
- [59] J. H. Scofield. Exchange corrections of K x-ray emission rates. *Physical Review A*, 9:1041–1049, 1974.
- [60] J. L. Campbell y J. X. Wang. Interpolated Dirac-Fock values of L-subshell x-ray emission rates including overlap and exchange effects. *Atomic data and nuclear data tables*, 43:281–291, 1989.
- [61] A. E. Smith y D. W. Coit. *Constraint Handling Techniques-Penalty Functions*. Handbook of Evolutionary Computation, Institute of Physics Publishing and Oxford University Press, Bristol, R. U, 1997.
- [62] C. G. Ryan, D. R. Cousens, S. H. Sie, y W. L. Griffin. Quantitative analysis of PIXE spectra in geoscience applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 49:271–276, 1990.
- [63] B. Vekemans, K. Janssens, L. Vincze, F. Adams, y P. Van Espen. Analysis of X-ray spectra by iterative least squares (AXIL): New developments. *X-Ray Spectrometry*, 23:278–285, 1994.
- [64] E. Clayton. *PIXAN: The Lucas Heights PIXE Analysis Computer Package*. AAEC/M113, Australia, 1986.

- [65] Gy. Szabó y I. Borbély-Kiss. PIXYKLM computer package for PIXE analyses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 75:123–126, 1993.
- [66] S. Limandri, G. Bernardi, y S. Suárez. Experimental study of the efficiency of a SDD x-ray detector. *X-Ray Spectrometry*, 42:487–492, 2013.
- [67] S. I. Salem, T. H. Falconer, y R. W. Winchell. $K\beta/K\alpha$ radiative-transition-probability ratios for elements of low atomic numbers in amorphous and crystal forms. *Physical Review A*, 6:2147–2150, 1972.

Lista de acrónimos

AB.....	<i>Atomic Bremsstrahlung</i> , Bremsstrahlung atómico.
EDS.....	<i>Energy Dispersive Spectrometer</i> , Espectrómetro dispersivo en energía.
ERDA	<i>Elastic Recoil Detection Analysis</i> , Análisis de Detección de Retroceso Elástico.
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , Ancho a la media altura.
NB.....	<i>Nuclear Bremsstrahlung</i> , Bremsstrahlung nuclear.
NRA	<i>Nuclear Reaction Analysis</i> , Análisis de reacciones nucleares.
PAMPA.....	<i>Parameter Assessment Method for PIXE Analysis</i> , Método de evaluación de parámetros para análisis mediante PIXE .
PIGE	<i>Particle-Induced Gamma Emission</i> , Emisión de rayos γ inducida por partículas.
PIXE	<i>Particle-Induced X-ray Emission</i> , Emisión de rayos x inducida por partículas.
POEMA	<i>Parameter Optimization in Electron Microprobe Analysis</i> , Optimización de parámetros en microanálisis con sonda de electrones.
PWBA.....	<i>Plane Wave Born Aproximation</i> , Aproximación de Born de onda plana.
QFEB.....	<i>Quasi Free Electron Bremsstrahlung</i> , Bremsstrahlung del electrón cuasi-libre.
RAE	<i>Radiative Auger Emission</i> , Emisión Auger radiativa.

- RBS..... *Rutherford Backscattering Spectrometry*, Espectrometría de retrodispersión de Rutherford.
- RTP *Relative Transition Probability*, Probabilidad relativa de transición.
- SDD *Silicon Drift Detector*.
- SEB..... *Secondary Electron Bremsstrahlung*, Bremsstrahlung de electrones secundarios.
- SRIM *Stopping and Range of Ions in Matter*, Frenado y rango de iones en la materia.
- TRIM..... *Transport of Ions in Matter*, Transporte de iones en la materia.
- WDS..... *Wavelength Dispersive Spectrometer*, Espectrómetro dispersivo en longitud de onda.
- XRF *X-Ray Fluorescence*, Fluorescencia de rayos x.