

T
59

R. 6247

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

FACULTAD DE FISICA

ANALISIS POR TPIXE DE MATERIALES LIGEROS

DE INTERES TECNOLOGICO

Memoria presentada por
Miguel A. RESPALDIZA GALISTEO
para optar al grado de
Doctor en Ciencias Físicas

Director: Gonzalo Madurga Lacalle
Catedrático de Física Atómica y Nuclear

Gonzalo MADURGA LACALLE, Catedrático de Física Atómica y Nuclear de la Facultad de Física de la Universidad de Sevilla;

CERTIFICA que la presente Memoria sobre "Análisis por TPIXE de materiales ligeros de interés tecnológico" ha sido realizada por Miguel Angel RESPALDIZA GALISTEO bajo la dirección conjunta del Profesor José C. Soares, de la Universidad de Lisboa, y mía para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas.

Y para que conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presento ante la Facultad de Física la referida tesis doctoral firmando el presente certificado a veintiséis de marzo de 1986.

AGRADECIMIENTOS

Al Profesor Gonzalo Madurga quiero agradecer en estas breves líneas todo la ayuda que me ha prestado desde que hace ya algunos años comencé mi labor de investigación. Gracias a sus consejos y apoyo ha sido posible la realización de este trabajo, especialmente en esta fase final del mismo.

Al Profesor José C. Soares tengo que agradecer la oportunidad que me ha brindado de iniciarme en las técnicas que usan los pequeños aceleradores en el estudio de temas interdisciplinarios, así como el apoyo que me ha dispensado desde entonces en la realización de los distintos trabajos que he llevado a cabo en este apasionante campo.

Quiero agradecer en general a todos mis compañeros del Departamento de FAN su apoyo para la realización de este trabajo, sobretodo a aquellos que recargaron su tarea docente para permitir mi estancia en Lisboa, y particularmente a D. José Díaz Ruiz y a D. Rafael García-Tenorio por la ayuda que me han ofrecido en la elaboración de este escrito.

Al Dr. A. A. Melo y a la Dra. Fernanda da Silva quiero agradecerles sus muchas enseñanzas y su paciencia con mis dificultades con el portugués. Debo de agradecer también a todos los miembros del CFNUL y del LNETI que forman parte del Grupo de Física de Estado Sólido Nuclear la simpatía y cordialidad que me demostraron durante todo el tiempo que pasé en Lisboa. Muy especialmente quiero agradecer al Sr. Lança da Silva sus consejos y explicaciones sobre el manejo del acelerador.

Quiero también agradecer a la Lcda. M^a. Teresa Pinhero su ayuda en la calibración con los blancos finos, y al Lcdo. Luis Cerqueira las muchas horas que pasamos discutiendo distintos aspectos de los programas de cálculo.

En general, estoy muy agradecido del recibimiento de todos los funcionarios del LNETI, que facilitaron siempre en la medida de sus posibilidades el desarrollo de mi trabajo en dicha institución. En particular agradezco al Dr. Joao Seabra y su equipo las facilidades que me dieron para utilizar su laboratorio.

Al personal del Centro de Cálculo de la Universidad de Sevilla debo de agradecerle las facilidades y colaboración que me han brindado.

Por último, y no por eso menos importante, quiero expresar mi agradecimiento a M^a. Luisa Pulido, no sólo por su excelente labor de mecanografía, sino principalmente por el apoyo que me ha brindado en la realización de todo este trabajo, y a mis padres que me permitieron iniciarme en los estudios de la Física y que me han ayudado en todo momento.

A Araceli

INDICE

Capítulo I.- Introducción	1
Capítulo II.- Introducción teórica	
2.1 - Producción de rayos X por partículas cargadas	2
2.2 - Sección eficaz	6
2.3 - Fondo	11
2.4 - Sensibilidad	14
2.5 - Atenuación de los rayos X por la materia	16
Capítulo III.- Dispositivo experimental	
3.1 - Acelerador Van de Graaff	22
3.2 - Cámaras de irradiación	27
3.3 - Detección de los rayos X	35
3.4 - Tratamiento automatizado de los datos	49
Capítulo IV.- Análisis de aleaciones de Al/Si	
4.1 - Introducción	52
4.2 - Rendimiento de rayos X en aleaciones de Al/Si	
4.2.1 - Análisis de muestras gruesas por PIXE. Aplicación a las aleaciones de Al/Si	53
4.2.2 - Fluorescencia secundaria	66
4.2.3 - Cálculo de las integrales. Programa MIPIXE	68
4.2.4 - Otros factores que pueden limitar la precisión	71
4.3 - Detección de elementos minoritarios en una llanta	74
4.4 - Determinación de concentraciones	79
4.5 - Influencia del tamaño de grano en el rendimiento de rayos X del Si	94
Capítulo V.- Análisis de cristales de OMg y de Be	
5.1 - Introducción	107
5.2 - Determinación de elementos traza en muestras gruesas. Calibración con blancos finos	108
5.3 - Análisis de cristales de OMg	111
5.4 - Análisis de cristales de Be	121
Capítulo VI.- Conclusiones	132
Referencias	134

CAPITULO I

INTRODUCCION

Cada vez más el potencial instrumental y humano de la Física Nuclear se está ocupando en tareas de carácter interdisciplinario. Un ejemplo típico son los pequeños aceleradores de las primeras generaciones que en muchos Laboratorios se están utilizando ahora para análisis multielemental, estudios de superficies, localización de impurezas en redes cristalinas, etc....

En España no ha habido oportunidad de realizar este tipo de trabajo por falta de instrumental adecuado. Por ello nuestro Departamento acogió favorablemente la invitación a colaborar con el Centro de Física Nuclear de la Universidad de Lisboa y el Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial (LNETI) de Sacavém.

Entre las técnicas aprendidas en Lisboa nos hemos centrado principalmente en el análisis mediante rayos X inducidos por protones (Proton Induced X-Ray Emission). La potencialidad de esta técnica como análisis multielemental no destructivo se conoce desde hace 15 años y está bastante elaborada desde 1976 para el caso de muestras finas. Y desde entonces se ha utilizado en campos tan diversos como ecología, biología y medicina. Pero todavía está lejos de ser un método estandarizado y su aplicación requiere muchas veces resolver problemas nuevos, de forma que sigue siendo un campo de investigación muy activo. Esto es particularmente cierto en el caso de muestras gruesas (Thick Target PIXE) que presenta más complicaciones.

En este trabajo hemos pretendido familiarizarnos con el uso de dicha técnica y contribuir a su desarrollo resolviendo algunos problemas de interés científico y aplicado.

En el capítulo 2 hemos revisado los fundamentos físicos de interés para esta técnica y recogido la bibliografía relevante. En el capítulo 3 describimos el dispositivo experimental (acelerador, cámaras, detector, etc...) y sus características.

El capítulo 4 recoge una de las partes más importantes de nuestra aportación personal al estudiar y aclarar con un sencillo modelo la anomalía que se presenta cuando se analizan por TTPIXE las aleaciones de Al/Si, de frecuente uso industrial.

En el capítulo 5 se analizan otras muestras de interés tecnológico (OMg y Be) fijándonos ahora en la determinación de elementos traza. Finalmente el capítulo 6 recoge las conclusiones de este trabajo.

CAPITULO II

INTRODUCCION TEORICA

2.1 PRODUCCION DE RAYOS X POR PARTICULAS CARGADAS.-

Ya en 1912 Chadwich notó que iones rápidos incidentes sobre materia producían rayos X. Hoy en día la producción de rayos X característicos inducidos por iones ligeros es algo bien conocido. Los rayos X generados por iones pesados son más complejos, aunque muestran interesantes características.

Cuando un conjunto de átomos es bombardeado por iones rápidos hay una alta probabilidad de que electrones de capas profundas sean arrancados, y de que la energía liberada por la transición de un electrón de una capa más externa para llenar la vacante dejada sea radiada como un rayo X. La energía del fotón es característica del elemento y de las capas o subcapas del átomo entre las cuales la transición tuvo lugar. Un esquema completo de las posibles transiciones junto con su nomenclatura habitual se reproduce en la figura 2.1 tomada de Woldseth (1973). Se verifica que $E_x \propto Z^2$, donde E_x es la energía del rayo X y Z el número atómico del elemento en cuestión (así por ej. $E_{K\alpha} \approx 0.01 Z^2$ keV).

Generalmente se trabaja con detectores de Si(Li), Ge(Li) o Ge(Hp) que tienen una eficiencia apreciable entre 1 y 40 keV, por lo que ésta es la región más apropiada para PIXE. Esto significa que podemos observar rayos X de elementos con $Z \geq 10$ y la resolución del detector consigue separar estos elementos claramente ayudados por el hecho de que conforme crece Z se incrementa la distancia entre las líneas de rayos X de elementos adyacentes.

En la figura 2.2 (Respaldiza et al., 1986) se muestra un ejemplo de espectro obtenido con un haz de protones de 1.6 MeV incidiendo sobre un círculo de 3mm de un filtro Millipore por el que ha pasado un flujo de aire de $3.7 \text{ m}^3/\text{cm}^2$ quedando ostensiblemente ennegrecido. En la zona de bajas energías se pueden observar picos muy intensos desde el Si (1,74 keV) hasta el Ca (3.69 y 4.01 keV) que son constituyentes mayoritarios. Para $Z < 13$ (Al) los rayos X son casi totalmente absorbidos por los materiales que deben atravesar para llegar al volumen sensible del detector de Si(Li) empleado. Como veremos más adelante, al crecer la energía disminuye la sección eficaz para producción de rayos X, de forma que ya sólo destaca en escala amplificada el Fe (6.4 keV) que es más abundante que sus vecinos. Y a escala todavía más ampliada observamos picos L del Pb (10.55 y 12.62 keV) junto a picos K del Zn y del Br (8.63 y 11.91 keV).

En la figura 2.3 se presenta un mapa de rayos X característicos en la región $1 \leq E_x \leq 40$ para elementos con $10 < Z < 92$ reproducida de Russ (1971). Una tabulación detallada de las energías de los rayos X de las diferentes transiciones y de los bordes de absorción apropiados para cada capa electrónica ha sido compilada por Storm e Israel (1970). En la tabla 2.1

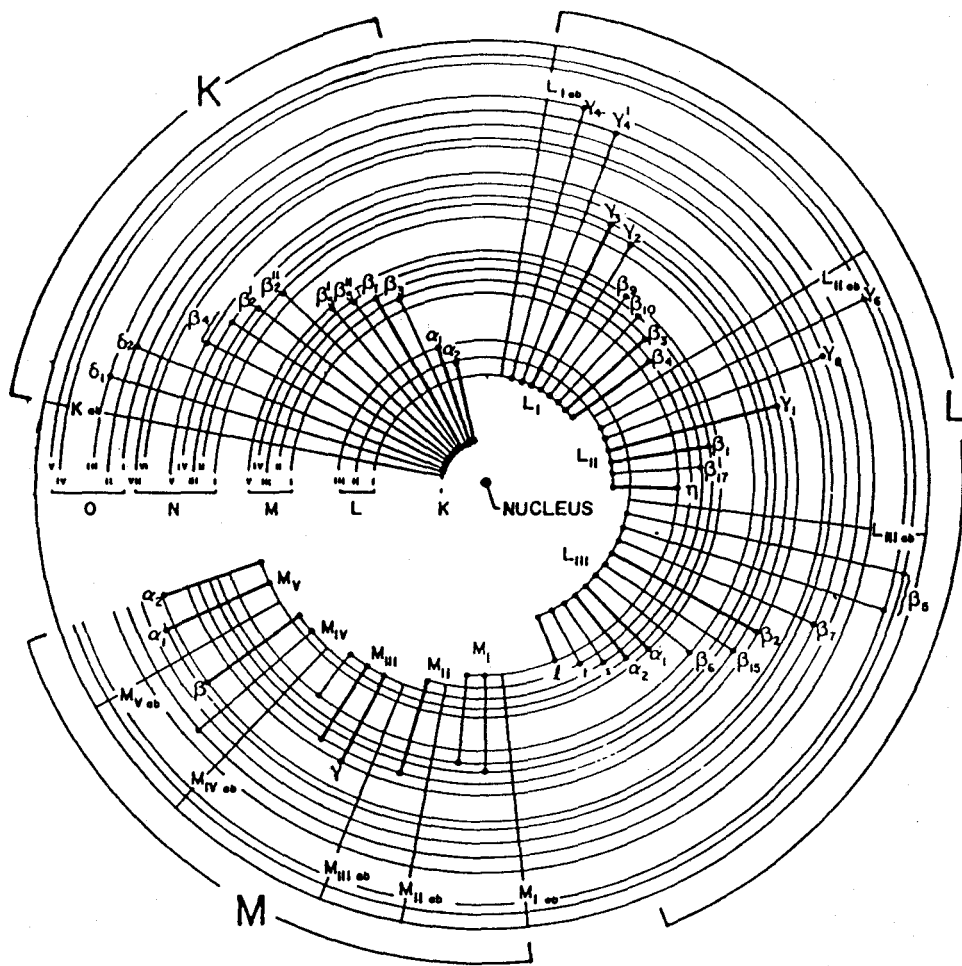


Figura 2.1.- Modelo atómico, mostrando las transiciones electrónicas que pueden seguir a la formación de una vacante. Las transiciones se han marcado con la notación convencional para las líneas de emisión asociadas.

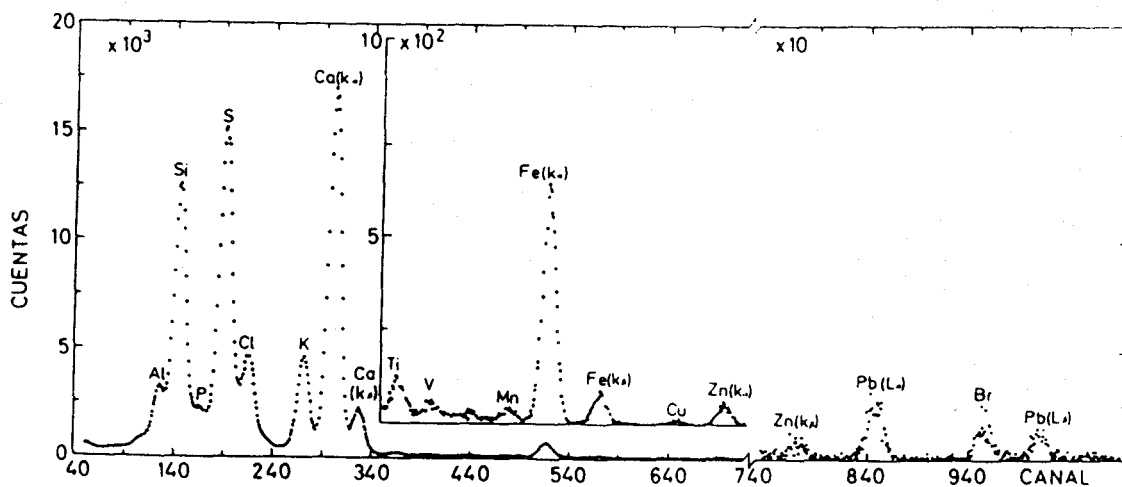


Figura 2.2.- Espectro de rayos X recogido con un detector de Si(Li) al bombardear una muestra de aerosol recogida en un filtro con protones de 1.6 MeV.

se presenta una tabulación resumida de las emisiones K, L y M de los distintos elementos.

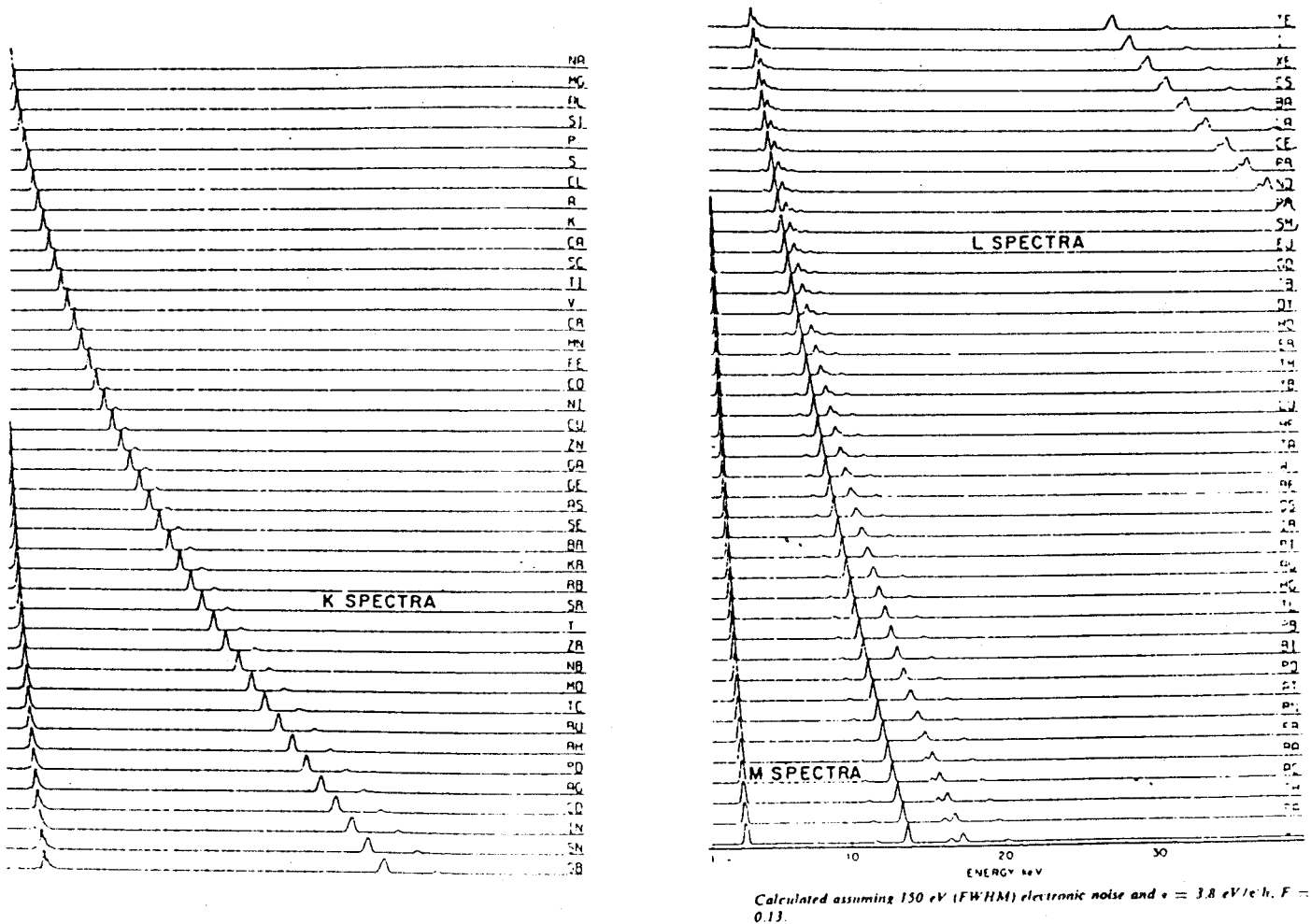


Figura 2.3.- Espectros de rayos X característicos de diferentes elementos.

Sin embargo, no todas las ionizaciones dan lugar a la emisión de un rayo X. Una alternativa a esta emisión puede ser la expulsión de otro electrón del átomo. La vacante inicial de una capa profunda es llenada por la transición de un electrón de otra capa, como en el caso anterior, y la energía disponible como resultado de su transición se emplea en la emisión de otro electrón de las capas más externas, que se denomina electrón Auger. Este electrón Auger emerge con una energía igual a la diferencia entre la energía liberada en la transición del electrón inicial y la energía de ligadura del electrón Auger.

El cociente entre el número de vacantes primarias llenadas que dan lugar a la emisión de un rayo X y el número inicial de vacantes creadas se denomina rendimiento de fluorescencia, W . Podemos también expresarlo como el cociente entre la sección eficaz de producción de rayos X y la sección

atomic number	K _α	K _β	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _{β3}
1 H						
2 He						
3 Li						
4 Be						
5 B						
6 C	0.277					
7 N	0.392					
8 O	0.525					
9 F	0.677					
10 Ne	0.848					
11 Na	1.041	1.067				
12 Mg	1.253	1.295				
13 Al	1.486	1.553				
14 Si	1.739	1.829				
15 P	2.013	2.136				
16 S	2.307	2.464				
17 Cl	2.621	2.815				
18 Ar	2.957	3.190				
19 K	3.312	3.589				
20 Ca	3.690	4.012	0.341	0.345		0.350
21 Sc	4.088	4.460	0.395	0.400		0.407
22 Ti	4.508	4.931	0.452	0.458		0.460
23 V	4.949	5.426	0.511	0.519		0.520
24 Cr	5.411	5.924	0.573	0.583		0.583
25 Mn	5.894	6.489	0.637	0.649		0.652
26 Fe	6.398	7.057	0.705	0.718		0.721
27 Co	6.924	7.648	0.776	0.791		0.794
28 Ni	7.471	8.263	0.851	0.869		
29 Cu	8.040	8.904	0.930	0.950		
30 Zn	8.630	9.570	1.012	1.034		
31 Ga	9.241	10.262	1.098	1.125		
32 Ge	9.874	10.979	1.188	1.218		
33 As	10.530	11.722	1.282	1.317		
34 Se	11.207	12.492	1.379	1.419		
35 Br	11.907	13.287	1.480	1.526		
36 Kr	12.631	14.107	1.586	1.636		1.703
37 Rb	13.373	14.956	1.694	1.752		2.050
38 Sr	14.140	15.829	1.806	1.871		2.196
39 Y	14.931	16.731	1.922	1.955		2.346
40 Zr	15.744	17.660	2.042	2.124	2.219	2.302
41 Nb	16.581	18.614	2.166	2.257	2.367	2.461
42 Mo	17.441	19.600	2.293	2.394	2.518	2.623
43 Tc	18.325	20.608	2.424	2.536		
44 Ru	19.233	21.646	2.558	2.683	2.836	2.964
45 Rh	20.165	22.712	2.696	2.834	3.001	3.143
46 Pd	21.121	23.806	2.838	2.990	3.171	3.328
47 Ag	22.101	24.928	2.984	3.150	3.347	3.519
48 Cd	23.108	26.081	3.133	3.318	3.528	3.716
49 In	24.136	27.260	3.286	3.487	3.713	3.920

atomic number	K _α	K _β	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _{β3}	M _α
50 Sn	25.191	28.487	3.443	3.662	3.904	4.130	
51 Sb	26.271	29.706	3.604	3.843	4.100	4.347	
52 Te	27.377	30.974	3.769	4.029	4.301	4.570	
53 I	28.508	32.272	3.937	4.220	4.507	4.800	
54 Xe	29.666	33.599	4.109				
55 Cs	30.851	34.961	4.286	4.619	4.835	5.279	
56 Ba	32.062	36.354	4.465	4.827	5.156	5.530	
57 La	33.298	37.771	4.650	5.041	5.383	5.788	0.833
58 Ce	34.566	39.223	4.839	5.261	5.612	6.051	0.883
59 Pr	35.860	40.711	5.033	5.488	5.849	6.321	0.929
60 Nd	37.182	42.231	5.229	5.721	6.088	6.602	0.978
61 Pm	38.532	43.783	5.432	5.960	6.338	6.891	
62 Sm	39.911	45.366	5.635	6.204	6.586	7.177	1.081
63 Eu	41.320	46.987	5.845	6.455	6.842	7.479	1.131
64 Gd	42.757	48.642	6.056	6.712	7.102	7.784	1.185
65 Tb	44.226	50.325	6.272	6.977	7.365	8.100	1.240
66 Dy	45.724	52.058	6.494	7.246	7.634	8.417	1.293
67 Ho	47.253	53.813	6.719	7.524	7.910	8.746	1.347
68 Er	48.813	55.606	6.947	7.809	8.188	9.087	1.405
69 Tm	50.406	57.437	7.179	8.100	8.467	9.424	1.462
70 Yb	52.030	59.322	7.414	8.400	8.757	9.778	1.521
71 Lu	53.687	61.235	7.654	8.708	9.047	10.142	1.581
72 Hf	55.382	63.183	7.898	9.021	9.346	10.514	1.644
73 Ta	57.098	65.125	8.145	9.342	9.650	10.893	1.709
74 W	58.856	67.140	8.396	9.671	9.960	11.284	1.774
75 Re	60.648	69.199	8.651	10.008	10.274	11.683	1.842
76 Os	62.477	71.298	8.910	10.354	10.597	12.093	1.914
77 Ir	64.339	73.438	9.174	10.706	10.919	12.510	1.978
78 Pt	66.241	75.618	9.441	11.069	11.249	12.940	2.048
79 Au	68.177	77.840	9.712	11.440	11.583	13.379	2.120
80 Hg	70.154	80.103	9.987	11.821	11.922	13.828	2.195
81 Tl	72.167	82.497	10.267	12.211	12.270	14.289	2.268
82 Pb	74.221	84.859	10.550	12.612	12.621	14.762	2.342
83 Bi	76.315	87.328	10.837	13.021	12.978	15.245	2.418
84 Po	78.452	89.781	11.129	13.445	13.338	15.741	
85 At	80.624	92.267	11.425	13.874		16.249	
86 Rn	82.843	94.850	11.725	14.313		16.768	
87 Fr	85.110	97.460	12.029	14.768	14.448	17.300	
88 Ra	87.419	100.113	12.338	15.233	14.839	17.845	
89 Ac	89.773	102.829	12.650	15.710		18.405	
90 Th	92.174	105.591	12.967	16.199	15.621	18.979	2.991
91 Pa	94.627	108.409	13.288	16.699	16.022	19.565	3.077
92 U	97.131	111.281	13.612	17.217	16.426	20.164	3.165
93 Np	99.407	113.725	13.942	17.747	16.837	20.781	
94 Pu	101.857	116.943	14.276	18.291	17.252	21.414	
95 Am	104.431	120.350	14.615	18.849	17.673	22.061	
96 Cm	107.139	122.733	14.953	19.399	18.096	22.703	
97 Bk	109.991	126.490	15.304	19.961	18.529	23.369	
98 Cf	112.969	127.794	15.652	20.557	18.983	24.070	

Tabla 2.1.- Energías medias de las emisiones de rayos X característicos de diferentes elementos.

eficaz de ionización de la capa profunda (K,L ó M), $\omega = \sigma_x / \sigma_i$.

La aplicación de esta definición a la capa K de un átomo, que normalmente contiene dos electrones $s_{1/2}$, es inmediata. Sin embargo, la definición de rendimiento de fluorescencia a capas atómicas superiores es más complicada por dos razones:

(a) Las capas por encima de la capa K consisten en más de una subcapa ya que los electrones pueden tener diferentes números cuánticos para el momento angular. El rendimiento de fluorescencia medio depende así, en general, de cómo estas capas hayan sido ionizadas, ya que diferentes métodos de ionización darán lugar a diferentes conjuntos de vacantes primarias.

(b) Las transiciones Coster-Kroning, que son transiciones entre subcapas de una capa atómica, hacen posible que una vacante primaria creada en una de las subcapas se desplace a una subcapa superior antes de que la vacante sea ocupada por una transición entre capas. El efecto neto de estas transiciones entre subcapas es, por tanto, un cambio en la distribución de vacantes primarias de las subcapas.

Una detallada discusión de estos fenómenos y la correspondiente formulación puede obtenerse en Bambynek et al. (1972), quienes también resumen los datos del rendimiento de fluorescencia hasta julio-1971. Posteriormente Krause (1979) ha aumentado el número de datos recopilados hasta obtener un conjunto internamente consistente de los mejores valores para los rendimientos de fluorescencia, de Auger, y de Coster-Kroning.

Para elementos de Z bajo, la emisión de electrones Auger domina. Para mayores números atómicos la probabilidad de que las vacantes sean llenadas acompañadas por la emisión de rayos X aumenta, como podemos apreciar en la figura 2.4 y en la tabla 2.2 tomadas del libro de Tertian y Claisse (1982). Los valores de ω_K son conocidos con mayor grado de exactitud que los del ω_L . Bambynek estima que la exactitud para ω_K es 2-3 %, mientras que solamente es del 10-15 % para ω_L .

2.2 SECCION EFICAZ.-

Muchos aspectos del análisis multielemental por PIXE requieren un conocimiento preciso de la sección eficaz, que puede ser obtenida de datos experimentales o de estudios teóricos. La probabilidad de que rayos X característicos sean emitidos al bombardear una muestra con iones rápidos es bastante alta ya que estamos tratando con procesos atómicos. La sección eficaz es a menudo del orden del kbarn como podemos apreciar en las figuras 2.5 tomadas de Watjen (1983) donde se representan los valores de la sección eficaz de producción de rayos X de las capas K y L para distintas Z en función de la energía del protón, y para dos energías de los protones en función de Z, respectivamente.

Una primera compilación de medidas experimentales de la sección eficaz de ionización de la capa K publicada por Ruthledge y Watson (1973) reveló un conjunto consistente de datos que incitó a nuevas medidas experimentales. En Johansson y Johansson (1976) se da una tabla donde se

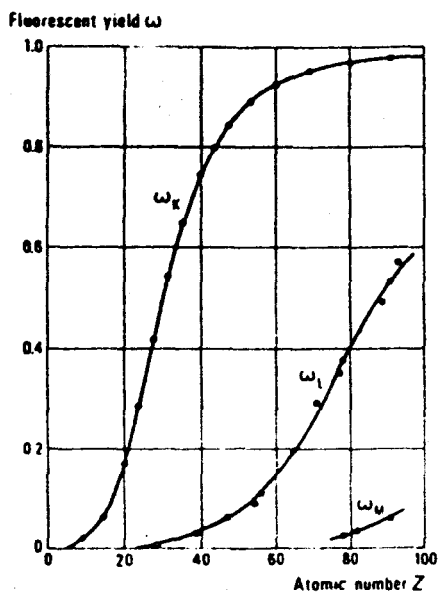


Figura 2.4.- Rendimiento de fluorescencia en función del número atómico.

Element	ω_K	Element	ω_K	Element	ω_K
^6C	0.0025	^{23}V	0.250	^{40}Zr	0.730
^7N	0.0055	^{24}Cr	0.282	^{41}Nb	0.748
^8O	0.0085	^{25}Mn	0.314	^{42}Mo	0.764
^{10}I	0.0125	^{26}Fe	0.347	^{43}Tc	0.779
^{18}Ne	0.018	^{27}Co	0.381	^{44}Ru	0.793
^{11}Na	0.024	^{28}Ni	0.414	^{45}Rh	0.807
^{12}Mg	0.030	^{29}Cu	0.445	^{46}Pd	0.819
^{13}Al	0.036	^{30}Zn	0.479	^{47}Ag	0.830
^{14}Si	0.047	^{31}Ga	0.510	^{48}Cd	0.840
^{15}P	0.060	^{32}Ge	0.540	^{49}In	0.850
^{16}S	0.076	^{33}As	0.567	^{50}Sn	0.859
^{17}Cl	0.094	^{34}Se	0.596	^{51}Sb	0.867
^{18}Ar	0.115	^{35}Br	0.622	^{52}Te	0.875
^{19}K	0.138	^{36}Kr	0.646	^{53}I	0.882
^{20}Ca	0.163	^{37}Rb	0.669	^{54}Xe	0.889
^{21}Sc	0.190	^{38}Sr	0.691	^{55}Cs	0.895
^{22}Ti	0.219	^{39}Y	0.711	^{56}Ba	0.901

Tabla 2.2.- Rendimiento de fluorescencia de la capa K.

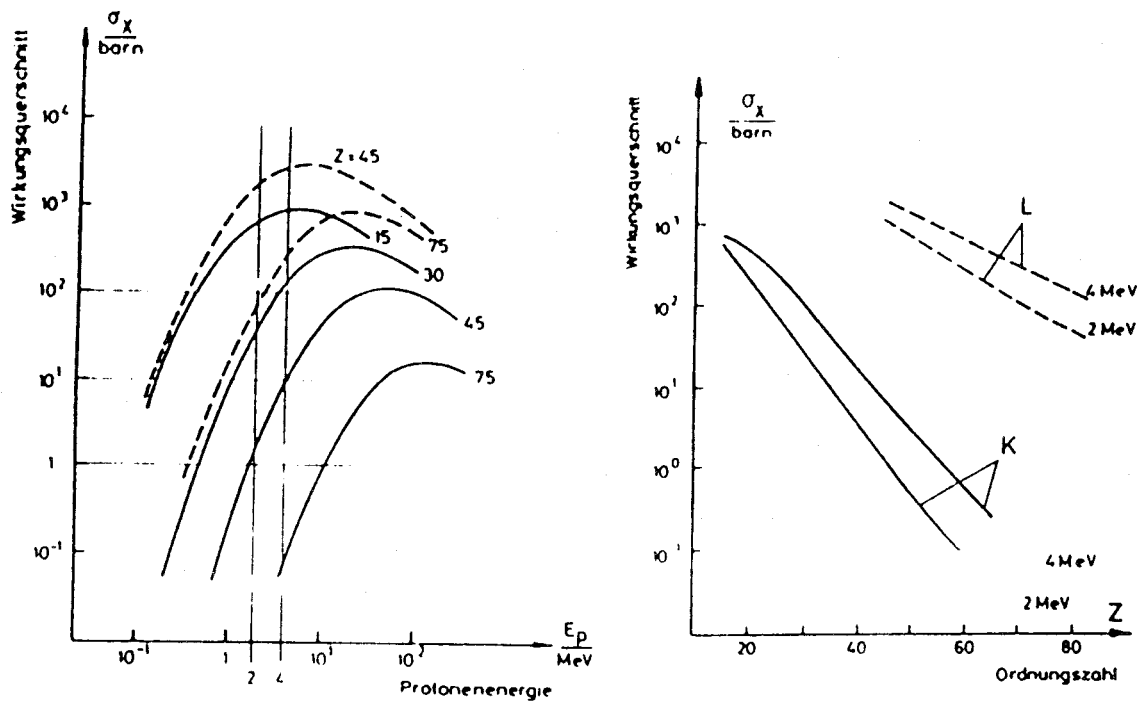


Figura 2.5.- Sección eficaz de producción de rayos X de la capa K (—) y de la capa L (---) en función de la energía del protón y del número atómico.

resúme hasta esa fecha la mayoría del trabajo experimental en el rango de los MeV/nucleón. Posteriormente Gardner y Gray (1978) realizó una nueva compilación con datos publicados para la capa K hasta 1977. Datos más recientes pueden encontrarse en la bibliografía. La situación respecto de la capa L no es tan satisfactoria, pues hay pocos datos experimentales y sus valores difieren apreciablemente (Jesus et al. 1985). Una primera compilación puede encontrarse en Hardt (1976), y puede decirse que la difusión que está teniendo la técnica de PIXE ha hecho que en algunos laboratorios se reinicien estas medidas (ver por ejemplo, Jesus et al., 1983).

Diferentes modelos teóricos han sido desarrollados para describir la ionización de capas profundas por partículas cargadas de las que pueden obtenerse la sección eficaz y su variación con la energía. Así en la última década han ido apareciendo trabajos basados fundamentalmente en la aproximación de ondas planas de Born (PWBA), en la aproximación de encuentro binario (BEA), y en la aproximación semiclásica (SCA). Detalles de estos modelos y tablas de las que pueden obtenerse la sección eficaz han sido publicadas por Choi et al. (1973), Basbas et al. (1973) y Rice et al. (1977) para la PWBA; Garcia et al. (1973) y Hansen et al. (1973) para la BEA y Hansteen et al. (1973-75) para la SCA.

En un reciente artículo Brandt y colaboradores (1981) resumen los resultados de sucesivas mejoras a la PWBA. Ellos han incorporado distintos efectos ausentes del modelo original, como la repulsión coulombiana entre proyectil y blanco (C), polarización y cambios en la energía de ligadura de los electrones internos via estados estacionarios

perturbados (PSS), efectos relativistas (R) y efectos de pérdida de energía del proyectil (E). El modelo final ECPSSR en su "forma universal" ($\bar{\sigma}$ como función adimensional del parámetro velocidad reducida ξ) se comparó con 2300 puntos experimentales para la ionización de la capa K, y se obtuvo un gran acuerdo en el rango $10 < Z < 92$ y $0.02 < E_p < 160$ MeV; la media de los datos caía dentro de un rango de $\pm 10\%$ de las predicciones teóricas.

Paul (1982) ha realizado una valoración independiente del modelo ECPSSR, comenzando con 2922 puntos para la ionización de la capa K por protones en el rango $4 < Z < 92$. Normalizó la sección eficaz experimental introduciendo $S = \sigma(\text{exp}) / \bar{\sigma}(\text{ECPSSR})$. Para evitar promediar datos altamente correlacionados seleccionó, en cada intervalo de ξ , un punto de cada referencia para cada Z, y entonces calculó un valor medio pesado normalizado de \bar{S} . Esto mostró que, en promedio, la sección eficaz coincide con el modelo ECPSSR dentro de $\pm 10\%$ en el rango $0.2 \leq \xi \leq 3$. Este ejercicio fue entonces repetido separadamente para las siguientes regiones: $21 < Z < 30$, $31 < Z < 40$ y $41 < Z < 50$; no apareció ningún indicio de cambio con Z. Paul generó secciones eficaces "de referencia" $\sigma^R(\text{exp})$ para Cu, Ag y Au para algunas energías al multiplicar $\sigma(\text{ECPSSR})$ por \bar{S} para el intervalo apropiado de ξ .

Sin embargo, la mayoría del trabajo realizado en PIXE se ha hecho usando fórmulas semiempíricas, y la más usada de todas ellas ha sido la de Akselsson y Johansson (1974). Recientemente Paul (1984) ha publicado una fórmula analítica para el cálculo de secciones eficaces de la capa K para protones basada en el modelo ECPSSR. Pero dejaremos la presentación y discusión de estas fórmulas para el capítulo 4.

Aunque la mayoría del trabajo sobre rayos X ha sido realizado con protones, también existen muchas mediciones de secciones eficaces y comparaciones con la teoría para iones incidentes más pesados. Es fácil ver, por ej. a partir de las ecuaciones del BEA (Folkmann, 1975), que para un cierto elemento de número atómico Z y potencial de ionización U_K , y para iones (Z_p, A_p) de energía E_p la sección eficaz se relaciona con la de protones de igual velocidad (o energía E_p/A_p) por

$$\sigma_x(\text{ion}, E_p) = Z_p^2 \sigma_x(\text{proton}, \frac{E_p}{A_p}) \quad (2.1)$$

Se ha comprobado que para la mayoría de los iones más ligeros, como por ejemplo Li, los resultados experimentales coinciden dentro de un 20% con los teóricos y que las desviaciones ocurren principalmente (llegando incluso a reducciones del 50%) para bajas velocidades de incidencia.

Sin embargo, para iones más pesados es necesaria una descripción del proceso de interacción más complicada que en el caso de protones e iones ligeros, debido a que otros muchos mecanismos entran en juego. Así por ejemplo, el estado de carga del ión incidente es un parámetro de gran importancia, ya que se ha podido comprobar (Czuchlewski, 1975) que existe una dependencia entre dicho estado de carga y la sección eficaz de ionización de la capa K, como consecuencia de la interacción entre los dos iones colisionantes.

En colisiones rápidas, es posible que electrones del blanco sean capturados en orbitales vacíos del proyectil, aunque la variación suave de la sección eficaz con el estado de carga parece indicar un reordenamiento de las capas atómicas durante la colisión. Por otro lado, la sección eficaz de producción de rayos X es sensible también a cambios en el rendimiento de fluorescencia que pueden tener lugar en la colisión de iones pesados. Para ionización provocada por protones el número de vacantes de capas internas que son llenadas mediante emisión de rayos X es siempre el mismo en relación al número de las que lo son por emisión de electrones Auger. Pero cuando los iones incidentes son pesados no siempre ocurre así, como se muestra en Burch (1974), sino que depende del estado de carga del proyectil. Cuando haya unos cuantos menos electrones en otras capas es comprensible que el decaimiento por emisión de electrones Auger sea menos importante. Además, en aplicaciones con blancos sólidos el efecto del estado de carga no puede ser visto en absoluto como el estado medio de carga que el proyectil tendría en la superficie frontal de la muestra.

Por otro lado, la fuerte ionización que producen los iones pesados, expresado en el término Z_p^2 de la ecuación 2.1, tiene repercusión en las propias líneas de los rayos X característicos. Vacantes adicionales en otras capas modifican las energías de los rayos X como puede observarse claramente con un espectrómetro de cristal curvo de gran resolución tal y como se indica en la figura 2.6 tomada de Folkmann (1975) y en la que se muestran espectros de rayos X de Ti y Sn excitados por protones, alfas e iones de Oxígeno. Con los iones más pesados las líneas satélites de capas L parcialmente llenas predominan en la estructura fina de las líneas K_{α} y K_{β} del Ti. Las líneas L del Sn no están resueltas individualmente, pero puede observarse un claro incremento en la anchura de los principales componentes debido al mayor grado de ionización con los iones más pesados. La interpretación de la estructura de satélites observada deberá tener en cuenta, como ya hemos mencionado, la variación en los rendimientos de fluorescencia y el reagrupamiento de vacantes previo a la emisión de rayos X. Con los detectores de semiconductor de peor resolución, la estructura de satélites aparecerá como un único pico. No obstante, algún tipo de promedio de los efectos antes descritos entrarán en la conversión de la intensidad de rayos X al número de colisiones primarias. En la mayoría de las veces carecemos de la información básica de la cual tales promedios pueden ser obtenidos y así se hace imposible el análisis con haces de iones pesados.

Los efectos mencionados hasta ahora pueden cambiar la estimación de la ecuación (2.1) hasta un factor 10 para la sección eficaz de producción de rayos X por iones pesados, pero incluso mayores incrementos de la sección eficaz pueden esperarse de la promoción de electrones via orbitales moleculares (OM) transitoriamente formados durante la colisión (García et al., 1973).

En las colisiones a baja energía entre iones pesados la excitación OM es responsable del incremento de la sección eficaz en varios órdenes de magnitud e incluso en la región de energía entre 0.5 MeV/nucleón y mayores, pueden formarse vacantes durante la colisión en el proyectil y mediante acoplamiento entre orbitales moleculares transferirse al átomo blanco. Así, la selectiva excitación OM por iones pesados de vacantes K en átomos de Z próximo al proyectil es una perspectiva de uso de los iones pesados para crear rayos X en vez de protones o iones ligeros. Aunque, y puesto que los proyectiles son también altamente excitados y emiten rayos

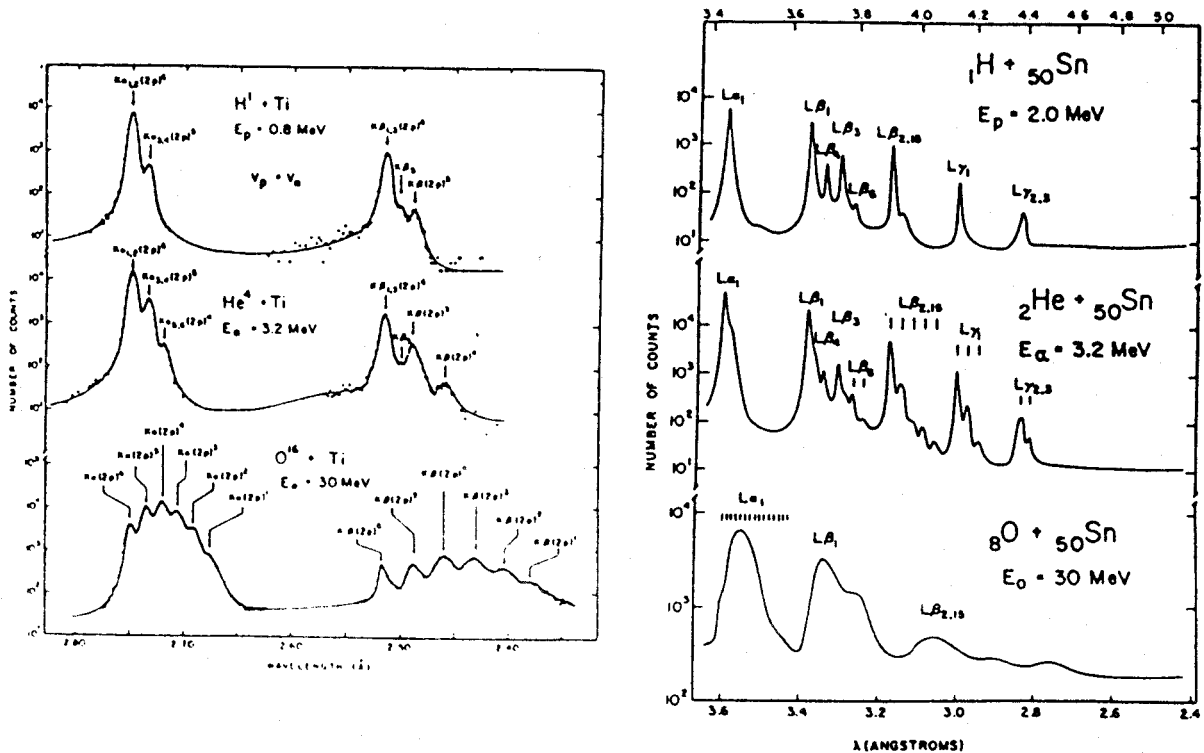


Figura 2.6.- Estructura fina de los espectros de rayos X característicos obtenidos al bombardear la misma muestra con protones, alfas y ^{16}O .

X, la complejidad de los espectros hace que de cara a trabajos aplicados no sea nada obvia su utilización. Una más completa discusión de las implicaciones de la producción de satélites para iones pesados puede encontrarse en Raman y Vane (1984).

2.3 FONDO.-

En el análisis de elementos traza en una muestra es esencial conocer el fondo sobre el que deberemos ver los picos característicos. El fondo continuo de radiación normalmente proviene de la interacción del haz de iones con los elementos más abundantes que constituyen la matriz del material analizado y puede atribuirse a los siguientes procesos: Bremsstrahlung de los electrones secundarios (BES), Bremsstrahlung de los proyectiles (BP), dispersión Compton de rayos gamma (DC), captura electrónica radiativa (CER) y transiciones cuasimoleculares (OM). Además hay que contar con las "colas" de las líneas de rayos X debidas a diversos fenómenos que ocurren en el detector, como veremos más adelante.

Para protones e iones ligeros la principal contribución al fondo en la zona de bajas energías proviene de BES, como puede apreciarse en la figura 2.7 (Folkmann, 1974) donde se muestra cómo la radiación medida al bombardear con protones de 2 MeV matrices de C y Al parece ser

fundamentalmente debida a BES y BP.

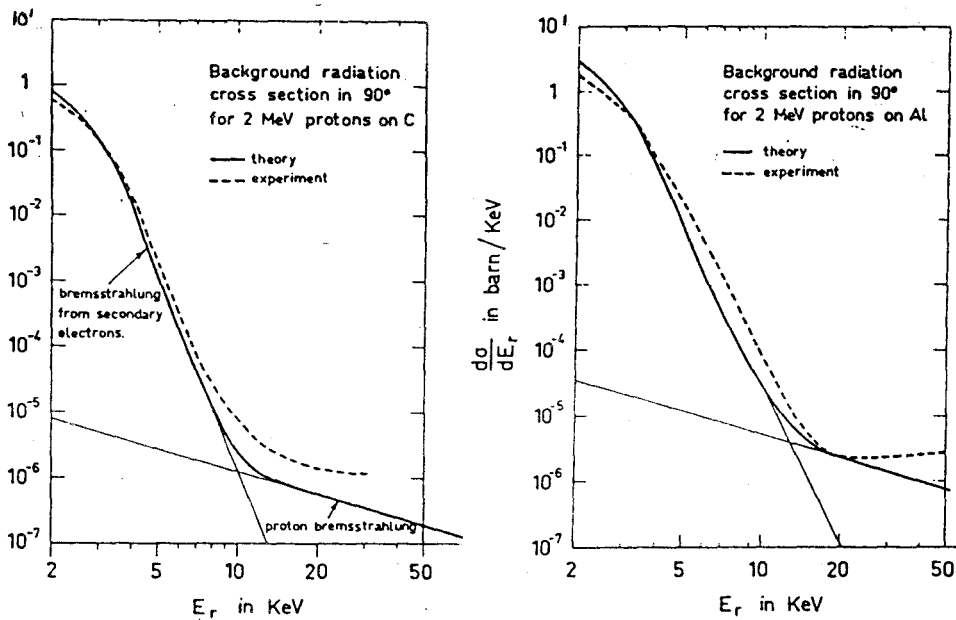


Figura 2.7.- Sección eficaz de producción de fondo para protones de 2 MeV en matrices de C y Al. El fondo experimental (línea a trazos) en un detector de Si(Li) está dominado por BES y BP como muestran las líneas continuas que corresponden a los cálculos teóricos.

Los electrones secundarios son producidos cuando un ión golpea e ioniza los átomos de la matriz. Son producidos con mucha probabilidad con energías cinéticas hasta $E_m = 4m_e E_p / A_p$, que es la máxima energía transferida a un electrón libre en una colisión con un ión (Z_p, A_p) de energía E_p . Estos electrones sufren después colisiones en la matriz y son frenados en distancias muy cortas teniendo cierta probabilidad de emitir radiación de Bremsstrahlung al ser acelerados en el campo eléctrico del núcleo de los átomos de la matriz. El BES resultante presenta la misma forma espectral que el espectro de energía de los electrones secundarios originales disminuyendo rápidamente su intensidad al crecer la energía del fotón. Esta caída de varios órdenes de magnitud puede verse en la figura 2.7, en la que $E_m = 4\text{keV}$. Es conveniente advertir que la producción de BES está estrechamente relacionada con la producción de rayos X característicos, ya que la emisión de electrones secundarios es esencialmente la primera parte del proceso de formación de las vacantes y podrá calcularse por tanto por PWBA y BEA (Folkmann, 1974). Ello implica que BES tendrá el mismo comportamiento con los parámetros del proyectil que la ecuación 2.1 y que por tanto la forma del espectro será la misma para iones de igual velocidad. Además, ello significará que la proporción de los picos de rayos X al fondo de BES será la misma para todas las partículas con igual velocidad, puesto que aunque la sección eficaz de producción de rayos X aumenta para iones pesados, lo hará exactamente en la misma forma que el BES.

El hecho de que BES es un proceso en dos pasos hace posible en principio disminuir su rendimiento relativo usando blancos extremadamente delgados. De esta manera los electrones secundarios tendrán gran

probabilidad de dejar el blanco sin producir Bremsstrahlung. Sin embargo los espesores necesarios para un efecto apreciable son tan pequeños (Folkmann, 1975) que sería extremadamente difícil preparar y manipular tales blancos.

En la región de altas energías de la figura 2.7, donde BES se hace demasiado pequeño, podemos explicar el fondo por el Bremsstrahlung de los protones incidentes en el campo de los núcleos de la matriz. La sección eficaz para este proceso está dada por (Johansson y Johansson, 1976):

$$\frac{d\sigma}{dE_x} = C \frac{A_p Z_p^2 Z^2}{E_p E_x} \left(\frac{Z_p}{A_p} - \frac{Z}{A} \right) \quad (2.2)$$

donde Z y A corresponden a los átomos de la matriz y C es un factor que varía suavemente. Es importante destacar que este rendimiento aumenta cuando disminuimos la energía del proyectil, lo que supone un comportamiento contrario al de los rayos X característicos y al de BES. Otra importante cuestión es el término $(Z_p/A_p - Z/A)$, ya que se cancela cuando el proyectil tenga el mismo cociente entre carga y masa que los átomos de la matriz. Para la mayoría de las matrices $Z/A \cong 0.5$. Esto significa que esta contribución al fondo es nula (o casi) para partículas alfa y núcleos más pesados, no para protones.

Si las partículas incidentes tienen suficiente energía para producir reacciones nucleares con el blanco, podrá emitirse radiación gamma, dando lugar a una cola de alta energía en el espectro debido a dispersión Compton en el detector. La cantidad de radiación gamma producida depende de la composición del blanco. Algunos núclidos tienen una gran sección eficaz para la emisión gamma. Además de la radiación directamente producida en el blanco, pueden llegar al detector fotones después de sufrir múltiples dispersiones. Esto significa que el fondo DC dependerá de los detalles de cada dispositivo experimental en particular.

La importancia del DC puede verse en el artículo de Folkmann (1974 b). Domina para $Z > 30$ y energías del protón entre 3 y 5 MeV. Por consiguiente, la energía de bombardeo debe ser lo más baja posible compatible con un rendimiento razonablemente alto de los rayos X característicos desde el punto de vista del DC. Puesto que para la misma velocidad los iones más pesados tales como alfas u ^{16}O tienen una mayor energía y consecuentemente una mayor sección eficaz para la emisión gamma, será preferible con idea de obtener un menor DC utilizar protones que iones más pesados. Esta es una de las principales razones por las que protones de unos 2 MeV es una de las mejores opciones a la hora de realizar una experiencia de PIXE.

Cuando se bombardea con iones pesados aparecen otros efectos adicionales (Ishii, 1984), que por brevedad no discutiremos aquí. Baste decir únicamente que en este caso el fondo continuo puede explicarse casi totalmente como BES, BP, DC y CER, aunque la situación no está totalmente clara y un análisis cuantitativo del fondo tan simple como el que se hacía para protones es todavía difícil de hacer en detalle.

En el siguiente capítulo hablaremos algo de la distribución angular de la emisión del fondo en conexión con los problemas de diseño de las cámaras de experiencias.

2.4 SENSIBILIDAD.-

Puesto que una de las principales ventajas del método de PIXE es su alta sensibilidad, convendrá que veamos con un poco de detalle qué sensibilidad podemos esperar obtener en nuestros análisis y qué parámetros experimentales deberemos optimizar para mejorarla. No debemos olvidar que lo que aquí hablaremos acerca de sensibilidad se refiere exclusivamente al método de análisis, sin tener para nada en cuenta los posibles tratamientos de la muestra en orden a preconcentrar elementos, por lo que la sensibilidad referida al material original puede ser mayor que los valores que presentemos.

Comúnmente se define la sensibilidad en la detección de un elemento en una determinada matriz como la mínima concentración detectable. Es fácil calcular la mínima cantidad absoluta detectable de los distintos elementos si conocemos el peso total de la parte de muestra irradiada por el haz de partículas.

Si hacemos los cálculos del número de rayos X que serían recogidos en un detector de Si(Li) en la geometría y condiciones usuales de medida, al bombardear una muestra con protones de algunos MeV, obtendríamos que cantidades tan pequeñas como 10^{-6} g darían un número estadísticamente apreciable de cuentas. Sin embargo, como los elementos traza están siempre contenidos en una matriz, aparecerá radiación de fondo tal y como discutimos anteriormente. Este fondo limitará la sensibilidad que podemos alcanzar ya que los picos característicos deberán sobresalir de este fondo de una manera que sea estadísticamente significativa. Generalmente se fija el criterio de que el número de cuentas en el pico, N_p , sea igual o mayor a tres veces la desviación estandar del número de cuentas, N_b , bajo él en un intervalo de anchura igual a la anchura a semialtura del mismo, es decir, que para que un pico sea aceptado como estadísticamente significativo se deberá verificar $N_p > 3\sqrt{N_b}$.

Puesto que el fondo depende de la composición de cada matriz, será necesario realizar curvas de sensibilidad para los distintos casos de interés. Sin embargo, y puesto que en muchos casos la matriz es C o material orgánico (que puede aproximarse bien por aquél), presentamos en la figura 2.8 (Johansson y Johansson, 1976) la concentración mínima detectable para dicha matriz en función del número atómico para protones de 1 y 3 MeV y condiciones de análisis rutinarias. Se puede comprobar que todas las curvas correspondientes a valores distintos de las energías del protón, tienen un mínimo (máxima sensibilidad). Para los elementos más ligeros la disminución de sensibilidad viene motivada por la caída en el rendimiento de fluorescencia y en la eficiencia del detector, mientras que para los elementos más pesados depende del hecho de que disminuye la sección eficaz mientras que el fondo permanece prácticamente constante. Sin embargo, el máximo de sensibilidad depende de la energía del protón, por lo que es posible ajustar dicha energía para obtener mayor sensibilidad en la zona deseada. De todas maneras, es interesante hacer notar que la máxima sensibilidad se obtiene en la región $Z=20-30$ que a

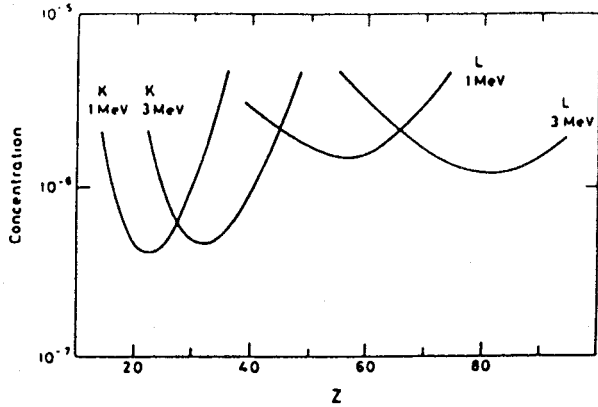


Figura 2.8.- Concentración mínima detectable como función del número atómico para protones de 1 y 3 MeV sobre matriz de C. Para el cálculo se utilizaron los siguientes parámetros experimentales: resolución del detector 165 eV, ángulo sólido $0.003 \times 4\pi$, carga acumulada $10 \mu\text{C}$ y espesor del blanco 0.1 mg/cm^2 .

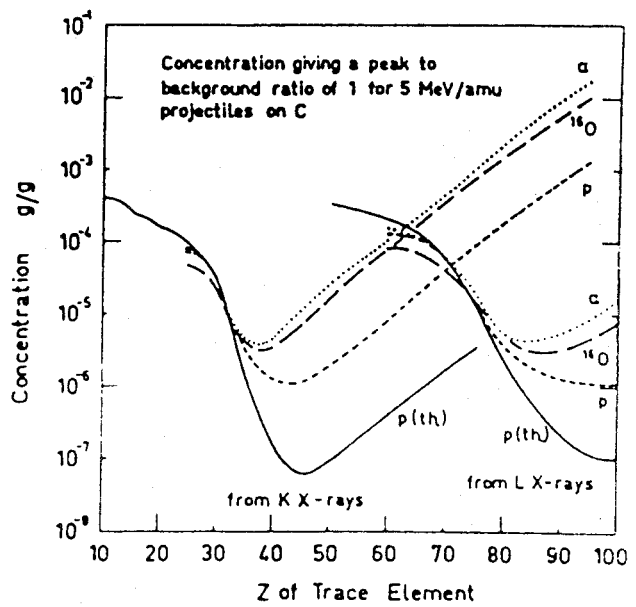
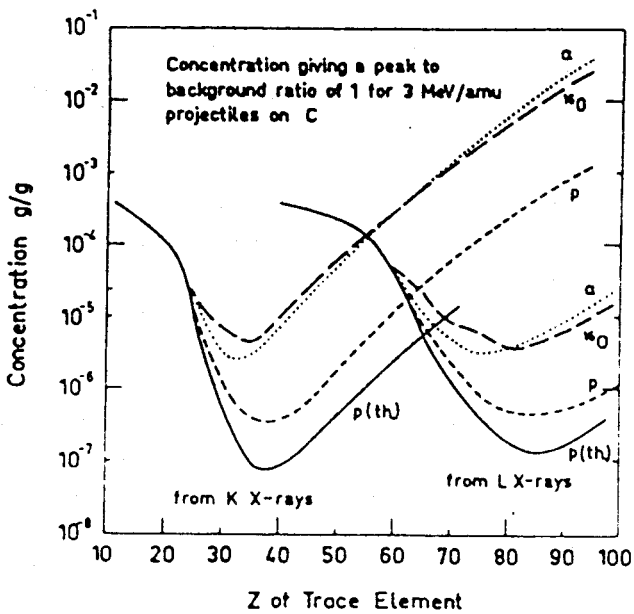


Figura 2.9.- Concentración de elementos traza correspondiente a una razón pico a fondo de 1 para proyectiles de 3 y 5 MeV/u incidentes sobre una matriz de C.

menudo es la región de mayor interés en muchas aplicaciones. Para los elementos más pesados ($Z > 40$) los rayos X K dan una intensidad demasiado pequeña, pero afortunadamente podemos hacer uso de los rayos X de la capa L. De esta manera podemos mantener el nivel de concentración mínima detectable casi constante (10^{-6}) prácticamente en toda la tabla periódica.

Hasta ahora hemos discutido solamente acerca del caso de excitación con protones. Folkmann (1974b) realizó un estudio detallado de la sensibilidad en el caso de bombardeo con iones pesados. En la figura 2.9 se representan los resultados obtenidos para una matriz de C y energías de 3 y 5 MeV/u. Podemos apreciar cómo para los elementos ligeros todas las partículas darán la misma sensibilidad, debido a que en esta zona el fondo es como ya vimos principalmente debido a BES, y por tanto el cociente entre el fondo de Bremsstrahlung y los rayos X característicos era el mismo para todas las partículas de igual velocidad. Para elementos más pesados cabría esperar una mayor sensibilidad al bombardear con iones pesados, puesto que ellos no producen Bremsstrahlung directamente. Sin embargo, según Folkmann, la aparición de un fuerte fondo por DC hace que la sensibilidad sea peor en el caso de iones pesados. Posteriormente algunos trabajos (por ej, Watson 1975) parecen mostrar que hay ventajas en trabajar con iones pesados a menores energías que las del trabajo de Folkmann, pues en este caso el fondo DC será mucho menor.

Finalmente, algunos trabajos se han hecho para tratar de comparar las sensibilidades que se pueden alcanzar bien en blancos delgados bien en blancos gruesos, aunque en general sobre estos últimos hay relativamente muy poco hecho (Ahlberg, 1975 y Hommsen, 1978). Así Willis (1977) concluye que la comparación entre pastillas gruesas y depósitos de cenizas delgados de un material biológico, para el cual se conocía la composición, muestra que mientras ambos métodos de preparación de blancos son capaces de dar buena sensibilidad, los resultados en los pastillas son significativamente más precisos que los obtenidos con depósitos de ceniza. Por otro lado, Folkmann (1975) estudió la influencia de los dos principales efectos que ocurren en los blancos gruesos (frenado de los protones y atenuación de los rayos X emergentes) en la sensibilidad, y publica las curvas que se reproducen en la figura 2.10 sobre las sensibilidades en matrices de Al y C para distintas energías de los protones.

2.5 ATENUACIÓN DE LOS RAYOS X POR LA MATERIA .-

Los primeros experimentos con rayos X mostraron que éstos eran atenuados al atravesar la materia en una proporción que dependía del espesor y de la densidad del medio absorbente y de la energía del propio rayo X. Así si un haz monoenergético de rayos X de intensidad I_0 atraviesa un absorbente homogéneo de espesor x su intensidad se reduce a I_x debido a procesos de absorción y dispersión. Este proceso de atenuación obedece la ley (Evans, 1955)

$$dI = -\mu_{lin} I dx \quad (2.3)$$

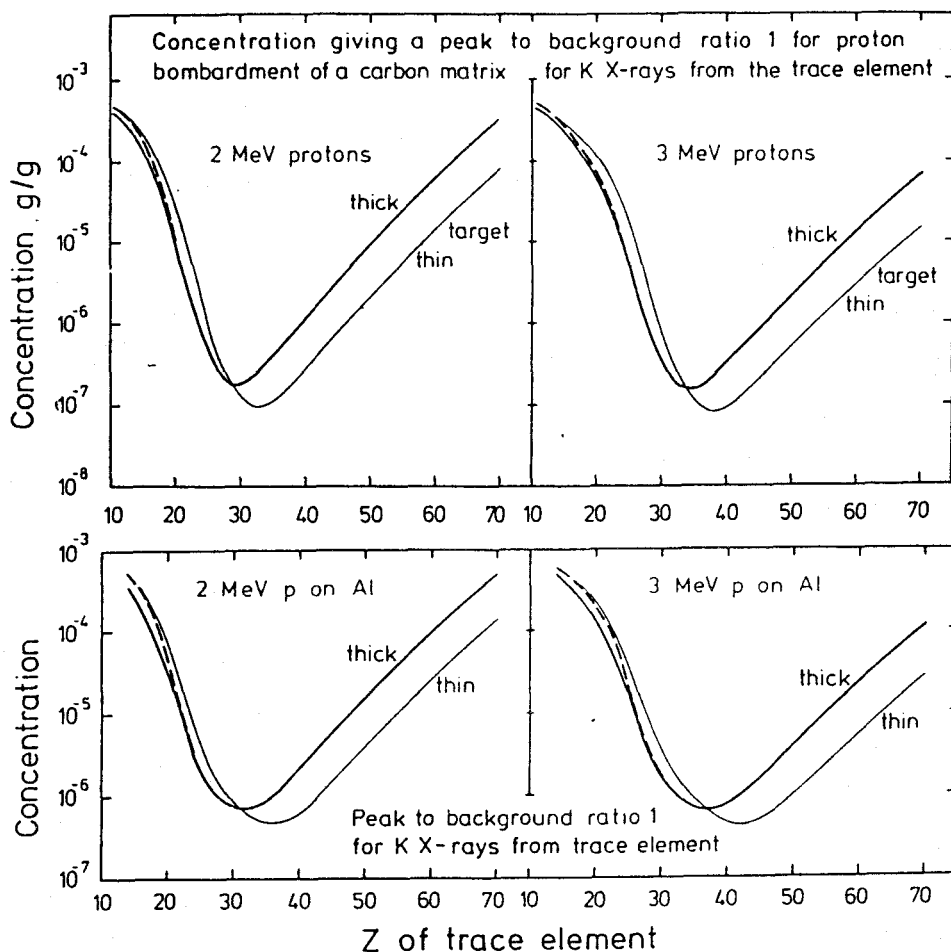


Figura 2.10.- Cálculos de la concentración mínima de elemento traza que puede ser detectada si los rayos característicos K son recogidos con un Si(Li). Los resultados que se muestran se refieren a matrices de C y Al gruesas y finas.

o bien

$$I_x = I_0 e^{-\mu_{lin} x} \quad (2.4)$$

La constante μ_{lin} es el coeficiente lineal de atenuación para esa energía. Si ρ es la densidad del material atravesado, la masa del mismo por cm² será $m = \rho x$, y podemos escribir

$$I_x = I_0 e^{-(\mu_{lin} / \rho) \rho x} = I_0 e^{-\mu_m m} \quad (2.5)$$

donde μ_m se denomina coeficiente másico de atenuación ya que se refiere a la masa de material por unidad de área. Los coeficientes de atenuación másico tienen realmente mayor valor fundamental que los coeficientes lineales, ya que son independientes de la densidad y del estado físico concreto (líquido, gas o sólido) del absorbente. Esto es así porque las

interacciones fundamentales se expresan como sección eficaz por átomo (μ_a = coeficiente atómico de atenuación) y cuando éstas se multiplican por el número de átomos por gramo obtenemos los coeficientes másicos de atenuación directamente.

Así tenemos

$$\mu_{lin} (\text{cm}^{-1}) = \mu_a \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{at}} \right) N \left(\frac{\text{at}}{\text{cm}^3} \right) \quad (2.6)$$

y ya que

$$N \left(\frac{\text{at}}{\text{cm}^3} \right) = N_{av} \left(\frac{\text{at}}{\text{mol}} \right) \frac{\rho (\text{gr}/\text{cm}^3)}{A (\text{gr}/\text{mol})} \quad (2.7)$$

$$\mu_m \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{gr}} \right) = \mu_a \frac{N_{av}}{A} \quad (2.8)$$

se verificará entonces la sencilla relación (Jenkins, 1970)

$$\mu_{lin} = \mu_m \rho = \mu_a \rho \frac{N_{av}}{A} \quad (2.9)$$

Para un compuesto se supone que la atenuación solamente depende de la suma de las secciones eficaces presentadas por todos los átomos de la mezcla, ya que los enlaces químicos son sólo del orden de unos pocos eV y no deberán tener efectos significativos en las interacciones Compton, fotoeléctrica, etc....

Tendremos entonces que el coeficiente másico de atenuación, μ_m , para el compuesto vendrá dado en función de los coeficientes másicos de atenuación, μ_{m_i} , de los componentes como

$$\mu_m = \sum_i C_i \mu_{m_i} \quad (2.10)$$

donde C_i es la concentración en masa del componente i

La diferencia $I_0 - I_x$ de intensidad que no es transmitida en la misma dirección que los fotones incidentes se pierde fundamentalmente en el caso de los rayos X como resultado de dos procesos:

(1) Absorción de un cierto número de fotones de rayos X por efecto fotoeléctrico.

(2) Dispersión de los fotones incidentes en todas direcciones después de la colisión con los átomos del material.

Los fotones dispersados pueden tener menor energía (dispersión incoherente o Compton) o igual (dispersión coherente o Rayleigh) que los fotones incidentes.

Así podremos escribir

$$\mu_m = \chi_m + \tilde{\sigma}_m \quad (2.11)$$

donde χ_m es el coeficiente másico de atenuación fotoeléctrica y $\tilde{\sigma}_m$ es el coeficiente másico de dispersión.

Sin embargo, en el rango de energías que nos interesa (de 0-100 keV) el coeficiente de atenuación fotoeléctrico es varias veces mayor que el coeficiente de dispersión y a menudo representa hasta un 95% del coeficiente de atenuación. Por ello, los valores experimentales del coeficiente de atenuación reflejan adecuadamente las propiedades del coeficiente fotoeléctrico. Para un elemento dado (ver figura 2.11 tomada de Tertian, 1982), como por ejemplo W, crece rápidamente con la longitud de onda (que es inversamente proporcional a la energía) del fotón considerado, lo que indica que la probabilidad de que arranque un electrón de un átomo aumenta cuando disminuye su energía, dentro de ciertos límites marcados por las fuertes discontinuidades que se observan en la curva de absorción y que están relacionadas con las energías críticas de excitación de los niveles M, L y K.

Photoelectric absorption coefficient τ

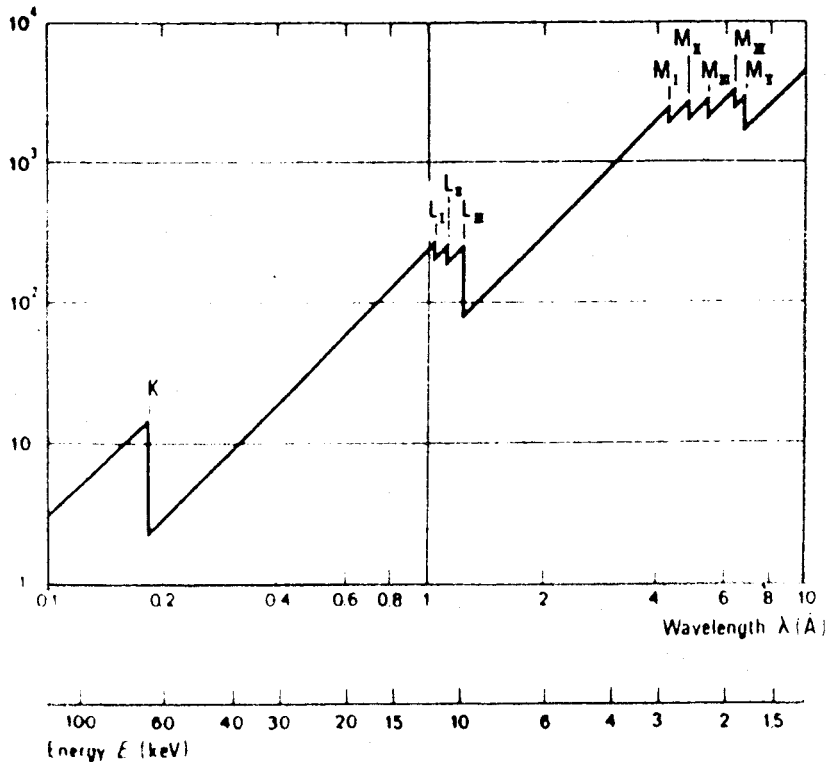


Figura 2.11.- Coeficiente de atenuación fotoeléctrico del W en función de la longitud de onda y de la energía de la radiación.

En espectrometría es frecuente encontrar tabulaciones del coeficiente másico de absorción para distintas Z y distintas energías del fotón. Así la tabulación teórica de Storm e Israel (1970) presenta valores de μ_m en sus unidades usuales de cm^2g^{-1} , para 92 elementos y un conjunto de energías del fotón dentro del rango 1-40 keV. Las incertidumbres que estos autores estiman para estos valores varía según Z, y puede alcanzar $\pm 10\%$ en la zona de interés para PIXE.

Una extensa compilación de datos fue realizada por McMaster et al. (1970), basada en valores de μ_m medidos para 69 elementos, junto con medidas de secciones eficaces para efecto fotoeléctrico y cálculos teóricos de secciones eficaces para dispersión coherente, incoherente y efecto fotoeléctrico. Posteriormente, McMaster (1974) por interpolación y ajuste por mínimos cuadrados ha publicado una tabla de valores de μ_m para un cierto número de líneas características entre 5 y 25 keV en un gran número de absorbentes. Las incertidumbres que estos autores estiman afectan a sus datos oscilan entre un 2% y un 15%, dependiendo de la región de energía. Otra amplia compilación fué realizada por Veigele (1973) presentando diferencias respecto de la anterior en torno al 10% (Campbell, 1983). Una última compilación, en parte basada en la de McMaster, ha sido publicada por Plechaty et al. (1975), quienes muestran tablas y gráficos para secciones eficaces de interacción de fotones en el rango de 1.0 keV a 100 MeV.

Sin embargo, para usar de un modo práctico estas tablas necesitaríamos un esquema de interpolación con un conjunto de parámetros que no sea excesivamente grande. Así los analistas de las microsondas de electrones han usado tradicionalmente fórmulas semiempíricas cuyos coeficientes se obtienen por ajustes a los datos de la literatura. Así encontramos las siguientes (Campbell, 1983)

$$\mu_m = C \lambda^n \quad (\text{Heinrich, 1966})$$

$$= C \lambda^n Z^\beta \quad (\text{Theisen y Vollath, 1967})$$

$$= C E_{ab} \lambda^n \quad (\text{Thinh y Leroux, 1979})$$

$$= C \lambda^n + \frac{\sigma_{KN} Z N_{AV}}{M} \quad (\text{Gerwardt, 1981})$$

$$= C \lambda^3 + D \lambda^4 + \frac{\sigma_{KN} Z N_{AV}}{M} \quad (\text{Gerwardt, 1981})$$

donde λ es la longitud de onda del fotón considerado, N_{AV} es el número de Avogadro, M es la masa atómica, σ_{KN} es la sección eficaz de Klein-Nishina y E_{ab} es la energía del borde de absorción más próximo por defecto a la energía del fotón considerado. En algunos casos los coeficientes C, n, ...

están dados para cada Z, mientras que en otros vienen dados para un pequeño rango de Z; en todos los casos C,n,... varían en cada borde de absorción.

La mayor limitación al aplicar estas fórmulas es que abarcan un rango, en general, muy limitado de energías. Solamente la tabulación de Thinh-Leroux abarca el rango 1-40 keV de interés en PIXE.

En cuanto a la precisión parece ser que la mejor sería la de Gerwardt que presenta una diferencia media de un 0.3% respecto de los datos de las tablas de McMaster (Campbell, 1983). La fórmula de Thinh-Leroux da valores que difieren de los de McMaster y Storm-Israel en torno al 5%, excepto cerca de los bordes de absorción L donde llega a diferir un 10%.

Queremos por último mencionar que las medidas de los coeficientes de atenuación se hacen en condiciones de haz muy fino, mientras que la geometría usual en PIXE se aparta de estas condiciones, y puesto que la sección eficaz por dispersión coherente puede significar del 5 al 10% del coeficiente de absorción total para energías del fotón justo por debajo de los bordes de absorción, cabría pensar que los valores de μ_M en la geometría de PIXE serían ligeramente diferentes de los tabulados. Sin embargo, cálculos realizados por Campbell (1983) muestran que la variación sería del orden del 0.1% y que por tanto es correcto el uso de los valores habitualmente tabulados.

CAPITULO III

DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

3.1 ACELERADOR VAN DE GRAAFF.-

El acelerador usado para este trabajo es el Van de Graaff horizontal de 2 MV del "Laboratorio Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial", en Sacavém junto a Lisboa.

En la figura 3.1 se muestra el esquema de la línea utilizada en gran parte de este trabajo, y que iremos describiendo con algún pormenor en el presente capítulo.

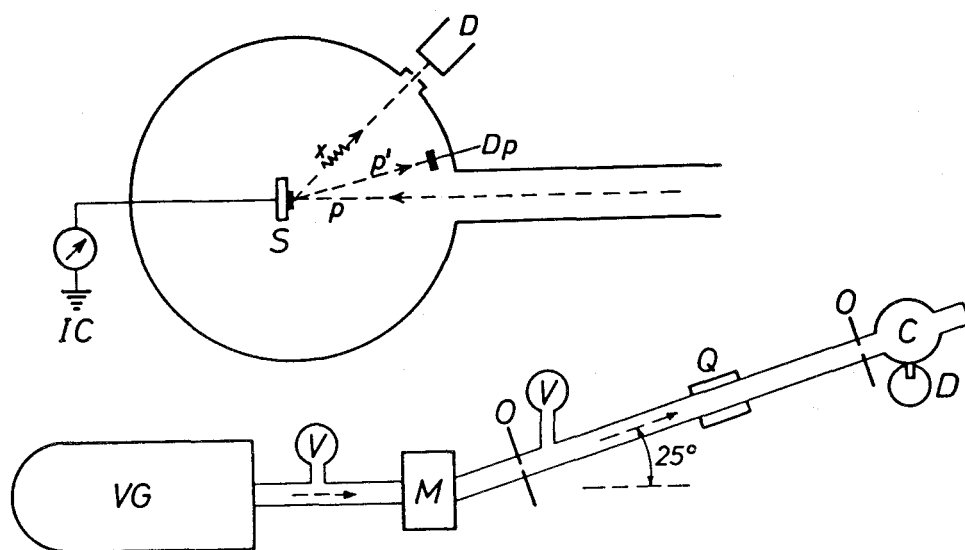


Figura 3.1.- Esquema de nuestro montaje de PIXE

VG: acelerador Van de Graaff; V: bombas de vacío; M: analizador magnético; C: cámara; D: detector de rayos X; Q: cuadrupolos; O: colimadores; IC: integrador de carga; S: soporte para la muestra a analizar; DP: detector de partículas.

Como es sabido el Van de Graaff es un acelerador de tipo electrostático cuyo principio de funcionamiento se basa en el hecho de que al someter una carga q a una diferencia de potencial V ésta es acelerada adquiriendo una energía cinética $E=qV$. En la figura 3.2, tomada de Pimentel (1983), se muestra un esquema del acelerador y de la primera sección de la línea.

Podemos considerar tres etapas en el funcionamiento del acelerador: la generación de una alta tensión en el terminal, la producción y aceleración de un haz de iones positivos y la medición y estabilización de la energía de dicho haz.

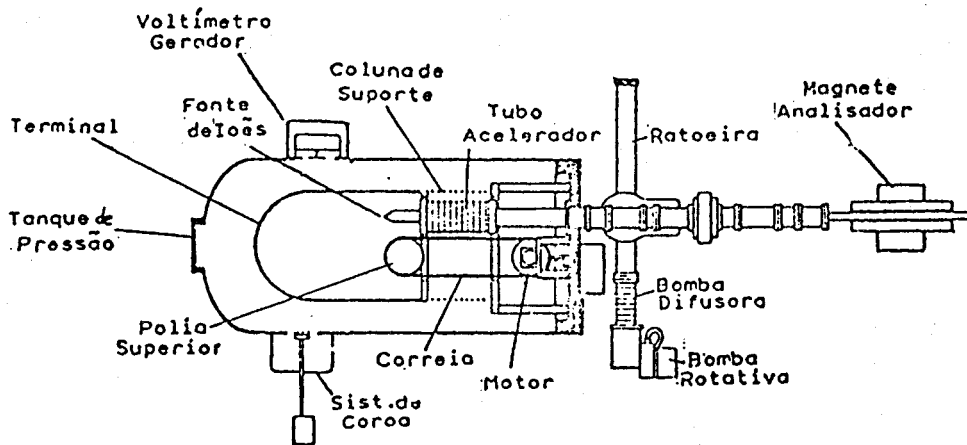


Figura 3.2.- Esquema del acelerador Van de Graaff.

Para la generación de elevados potenciales se utiliza una correa de goma de elevada resistencia mecánica, de gran resistividad superficial y volumétrica, y de pequeño poder de adsorción de gases, para transportar mecánicamente carga positiva desde la base del acelerador al terminal. El proceso es bastante simple: se dispone una red pequeña conectada a la masa del acelerador frente a la polea de la base que se mantiene a un potencial negativo. Electrones de la correa son atraídos por las puntas de la red dejando cargado positivamente la correa. Esta rueda en torno de las dos poleas gracias a la acción de un motor que hace girar la polea de la base. El movimiento de la polea del terminal se aprovecha como rotor de dos alternadores que alimentan los distintos circuitos del terminal. Dentro del terminal hay una segunda red, similar a la primera, que está conectada eléctricamente a aquél y que neutralizará con electrones la carga de la correa, dejando cargado positivamente el terminal.

El potencial se mantendrá constante en el terminal cuando se equilibre el balance entre carga aportada por la correa y las corrientes que fluyen de aquél, y que podemos resumir en (Pimentel, 1983):

i) Corriente de los iones positivos acelerados, cuya intensidad dependerá de las condiciones de trabajo de la fuente de iones.

ii) Corriente que fluye por la cadena de resistencias colocada a lo largo de la columna aisladora, que es la columna que sostiene al terminal y que está formada por 42 anillos metálicos separados por aislantes de vidrio y unidos entre si por resistencias de $1\text{ G}\Omega$ de manera que se establezca un gradiente de potencial uniforme entre la base y el terminal.

iii) Corriente relativa a la carga que transporta la correa y que no es dejada en el terminal.

iv) Corriente de los electrones secundarios producidos en las colisiones de los iones dispersados del haz con las paredes del tubo acelerador; los rayos X producidos en las colisiones de esos electrones, ionizan el gas cerca de la fuente de iones, surgiendo otra corriente de fuga.

v) Corriente establecida entre el terminal y una corona de cuatro puntas que está colocada frente a él y que nos permitirá un control fino de la tensión en el terminal al variar la distancia de dicha corona al terminal.

El máximo voltaje que podemos obtener con un acelerador Van de Graaff está limitado por la ruptura del aislamiento eléctrico (Segré, 1959) bien a través de la correa o de los soportes aislantes, o bien en el vacío del tubo acelerador.

Para evitar lo primero el acelerador se encuentra encerrado en un tanque de alta presión donde se mantiene una mezcla de N_2 (75%) y CO_2 (25%) a una presión de 26 kg/cm^2 . Dicho tanque se conecta a masa y tiene forma redondeada, como el terminal, para disminuir la probabilidad de descargas gracias a la mayor uniformidad que así se obtiene de los campos eléctricos generados en la superficie del terminal. La inmersión de la correa en esa atmósfera ayuda a mantener su aislamiento, lo que permite corrientes de cargas más elevadas.

La producción del haz de iones comienza por la introducción del gas correspondiente en la fuente de iones mediante la apertura de las distintas válvulas dispuestas a tal efecto. En el acelerador de Sacavém disponemos de tres botellas que contienen respectivamente hidrógeno, helio y deuterio. Las botellas de hidrógeno y deuterio disponen de sendas válvulas de Pd, que se vuelve permeable para aquellos gases al aumentar la temperatura. Bastará entonces controlar la temperatura del Pd mediante una resistencia que a su vez controlamos desde el exterior para abrir y cerrar dichas válvulas. Para el helio se usa una válvula termomecánica, controlada también mediante una resistencia que podemos variar desde el exterior.

Existen distintos tipos de fuentes de iones (ver por ej. Wilson y Bewer, 1973) y aquí nos limitaremos a describir aquella que es usada en el acelerador de Sacavém. Una vez en el interior de la fuente de iones (Figura 3.3, tomada de Pimentel), el gas es ionizado por radiofrecuencia de unos 100 MHz. Para un mayor rendimiento se dispone un campo magnético axial por la acción de unos imanes permanentes colocados simétricamente en torno a la fuente de iones, que limita la trayectoria de los electrones a determinadas zonas aumentando la probabilidad de ionización por cada electrón libre en la fuente.

Podemos controlar la extracción de iones positivos de la fuente mediante la aplicación de una tensión positiva al ánodo de la misma. Un pequeño problema se plantea por el hecho de que en el caso del hidrógeno y del deuterio el haz extraído contiene además de los iones H^+ y D^+ moléculas ionizadas, y en el caso del He surge también junto a los iones He^+ , iones He^{++} . El porcentaje de unas partículas en relación a las otras dependerá de los materiales empleados en la construcción de la fuente y de

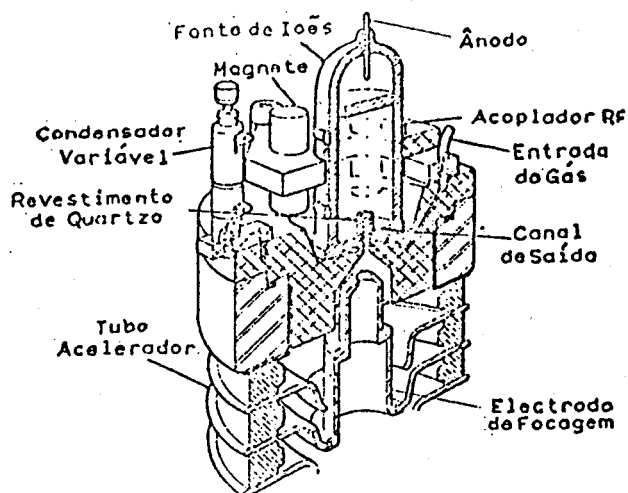


Figura 3.3.- Esquema de la fuente de iones.

la presión del gas. Es posible a veces encontrar otras especies en el haz provenientes de contaminaciones de la fuente.

Aplicando una tensión que variamos desde el exterior a un electrodo dispuesto a la salida de la fuente de iones podemos focalizar el haz, de manera que podamos obtener una imagen puntual del mismo a la salida del acelerador. Una primera información, un poco grosera, de la focalización del haz la obtenemos midiendo la corriente que incide sobre un iris colocado a la salida del acelerador, y que se utiliza principalmente en el proceso de arranque del acelerador. Por último, queremos señalar que la tensión que acelera los iones actúa también como una lente, aunque mucho más débilmente que la tensión a la entrada del tubo acelerador.

Tanto el interior del tubo del acelerador como el de transporte del haz que constituye la línea de experimentación se mantienen en un vacío del orden de los 10^{-6} torr gracias a la acción de sendos sistemas de vacío situados uno inmediatamente antes del imán analizador y otro antes de los cuadrupolos, como se aprecia en la figura 3.1. Estos sistemas de vacío consisten en una bomba rotatoria actuando como previa a una bomba difusora y los correspondientes sistemas de medida (Penning y Pirani). La difusora situada junto al acelerador dispone además de una "trampa" de aire líquido para condensar los posibles vapores que escapen de aquélla.

El sistema de medida de la energía del haz consta esencialmente de dos dispositivos: el voltímetro generador y el sistema de análisis magnético.

En las paredes del tanque hay un disco sectorizado aislado que está situado frente al terminal y que es periódicamente tapado por un disco similar que gira a velocidad constante. La capacidad entre el terminal y el disco inmóvil varía periódicamente, y midiendo la corriente de carga (después de rectificarla) y por calibración podemos determinar la tensión

en el terminal de una manera aproximada. Es lo que se denomina voltímetro generador.

Una medida mucho más precisa de la energía del haz puede conseguirse sin embargo por la deflexión del mismo en un campo magnético producido por un electroimán situado a la salida del acelerador, como puede apreciarse en las figuras 3.1 y 3.2. En efecto, sabemos que si un ión (q, m) se mueve en un campo magnético, B , seguirá una trayectoria con un radio de curvatura, r , conocido en función de su energía, pues se tendrá:

$$E = \left(\frac{q^2 r^2}{2m} \right) B^2 \quad (3.1)$$

Así pues, definimos una trayectoria que forme 25° respecto a la dirección de salida del acelerador colocando a 1 m detrás del electroimán dos barras que se desplazan horizontalmente para formar una pequeña rendija. De esta manera, una vez fijado un valor de B sólo pasarán por esa rendija los iones con energía dada por (3.1) para el valor de r determinado por dicha rendija.

El campo magnético B podemos controlarlo por la corriente que hacemos pasar por el electroimán y podemos medirlo con gran precisión por un sistema de resonancia magnética nuclear (RMN) (véase por ej., Feymann, 1972)

En nuestro sistema los campos obtenidos son muy estables, presentando fluctuaciones inferiores a 1 parte en 10^4 .

Dada la dificultad en determinar con exactitud los parámetros geométricos, se suele realizar una calibración del sistema magnético de medida con la ayuda de reacciones nucleares de resonancia, ya que se conocen con gran precisión (errores inferiores al 0.03%) las energías de resonancia de distintas reacciones nucleares en la gama de energías que el acelerador produce.

Habitualmente empleamos las siguientes:

$^{19}\text{F} (p, \alpha\gamma) ^{16}\text{O}$ con $E_1 = 340.16 \text{ keV}$ y $E_2 = 872.11 \text{ keV}$

$^{27}\text{Al} (p, \gamma) ^{28}\text{Si}$ con $E_1 = 991.88 \text{ keV}$ y $E_2 = 1381.30 \text{ keV}$

Localizamos las resonancias observando en un detector de INa ($3'' \times 3''$) el número de fotones gamma, normalizados para una determinada carga, en función del cuadrado de la frecuencia de resonancia magnética, el cual es proporcional al cuadrado del campo y por consiguiente a la energía de los protones.

El sistema de estabilización actúa principalmente a través de la corriente de la corona, como ya dijimos. Una pequeña variación del potencial del terminal hace que cambie la energía del haz y por

consiguiente se salga de la trayectoria delimitada por la ranura, incidiendo sobre una de las barras horizontales que la delimitan. De esa manera, si la energía de los iones no tiene el valor correspondiente al campo magnético fijado, sobre una de las barras incide más haz que sobre la otra; estas corrientes amplificadas en un amplificador diferencial se utilizan para variar la corriente de corona de manera que se restituya el equilibrio inicial.

Hay una segunda señal de estabilización que proviene de un plato colocado en la pared del tanque frente al terminal formando con este un condensador. Una variación de la tensión del terminal implicará una variación de carga de ese condensador y la correspondiente corriente de carga va a dar origen a una segunda señal de corrección que se suma a la señal proveniente de las barras.

Con este sistema se pueden obtener haces con una dispersión en energía inferior a una parte por mil, y con una precisión en el valor de su energía en torno al keV.

Las barras horizontales utilizadas para la estabilización forman con otro par de barras, pero esta vez que se desplazan verticalmente, el sistema de colimación primario del haz, definiendo la forma del mismo (normalmente un cuadrado de algunos milímetros de lado).

También hay otras dos barras (situadas antes del imán y después de los colimadores antes citados) que al interceptar el haz permiten medir la intensidad de corriente. Para ello llevan en su extremo una lámina de Ta capaz de resistir las altas temperaturas que se producen. Llevan también incorporados unos cristales de cuarzo que permiten ver la forma del haz y que son de gran ayuda en su enfoque.

3.2 CAMARAS DE IRRADIACION.-

En el desarrollo del presente trabajo hemos empleado dos cámaras distintas, acerca de las cuales hablaremos a continuación. Coloquialmente las denominamos cámara "preta" y cámara "húngara", y aquí mantendremos estos nombres para distinguirlas. La cámara preta es una cámara que fue diseñada para la medida de secciones eficaces de ionización, y su esquema se presentó en la figura 3.1. La cámara húngara ha sido recientemente (mayo, 1985) adquirida por el LNETI y es una cámara diseñada especialmente para PIXE.

La cámara preta está hecha en aluminio y tiene forma cilíndrica de 25 cm de diámetro. Tiene en sus laterales ventanas de mylar (que permiten la transmisión de rayos X) y de vidrio para observar su interior cuando está en vacío. Se cierra con una tapa, también de Al, recubierta con una chapa de Cu que puede enfriarse por aire líquido mediante un depósito que se coloca sobre la misma y que actúa como "trampa" para las moléculas de impurezas (aceites de las bombas, etc...) que eventualmente puedan llegar a la cámara. De esta manera puede reducirse la deposición por el haz de impurezas sobre el blanco, que siempre ocurre en este tipo de experiencias (Sugai et al., 1979).

El haz entra en la cámara a través de un juego de dos colimadores de grafito que se mantienen aislados eléctricamente de ésta por una envoltura de papel teflón. El primero de los colimadores es de 2 mm y el segundo, separado de éste 10 cm, es de 3 mm y sirve para evitar la entrada de las partículas dispersadas en el primero. Midiendo la corriente que llega a estos colimadores podemos afinar las condiciones de focalización hasta minimizarla.

En el centro de la cámara y conectado eléctricamente a la misma se encuentra el soporte para los blancos. Se trata de una pequeña pieza de Al que puede rodarse y desplazarse verticalmente, y que puede albergar hasta 5 blancos de unos 15 mm de diámetro.

La cámara se encuentra aislada eléctricamente del resto de la línea y habitualmente se utiliza como si toda ella fuese una "Faraday cup", siendo de esta manera despreciable la pérdida de electrones secundarios arrancados en el blanco. La medida de la corriente llegada se realiza mediante un integrador de corriente, consiguiéndose la comunicación entre los sistemas de medida de carga y de detección por acoplamientos óptico-electrónicos. Pese a ello, hemos de mencionar que en la mayoría de las experiencias realizadas en esta cámara no pudo medirse con precisión la corriente debido a fallos en los distintos aislamientos, aunque afortunadamente no importaba excesivamente como más adelante veremos.

En el interior de la cámara, y a un ángulo de 165° respecto de la trayectoria de llegada de los iones, se encuentra un detector de barrera de Si que permite la detección de las partículas retrodispersadas en el blanco. Ello constituye la base de la técnica denominada "Rutherford Backscattering Spectroscopy" (RBS) (ver por ej. Ziegler, 1975) que constituye un complemento ideal en las experiencias de PIXE. Más adelante volveremos sobre dicha técnica. Este detector está aislado eléctricamente de la cámara, y se encuentra orientado hacia el centro (el portablancos) de la misma.

En el exterior de la cámara, y comunicado por una finísima ventana de mylar, se dispone el detector de Si(Li) para la detección de los rayos X, en una dirección que forma un ángulo de 135° respecto de la de incidencia de los iones.

Para una mejor definición de los ángulos sólidos se dispusieron sendos colimadores de Ta de 2 y 3 mm de diámetro respectivamente frente al detector de partículas y al de rayos X. Estos ángulos sólidos se midieron posteriormente por procesos ópticos y resultaron ser respectivamente 0.308 y 0.727 msr.

Para la colocación del detector de partículas se eligió un ángulo grande pensando en obtener las mejores condiciones de resolución en masa (ver por ej. Chu, 1975), aunque tiene el inconveniente de menores rendimientos que a ángulos menores. Respecto de la colocación del detector de rayos X cabe decir que aunque la emisión de rayos X característicos es casi isotrópica (solamente hay ligeras anisotropías en algunas líneas L, sobre todo en la L_2), no ocurre lo mismo respecto del fondo de Bremsstrahlung, que es menor para ángulos mayores. Así se muestra en el trabajo de Ishii et al. (1976) y más recientemente en el de Folkmann et al. (1984). En la figura 3.4 tomada de esta última referencia se presenta tres espectros de una lámina de Al tomadas para tres posiciones distintas del detector, y puede apreciarse claramente el

efecto antes señalado.

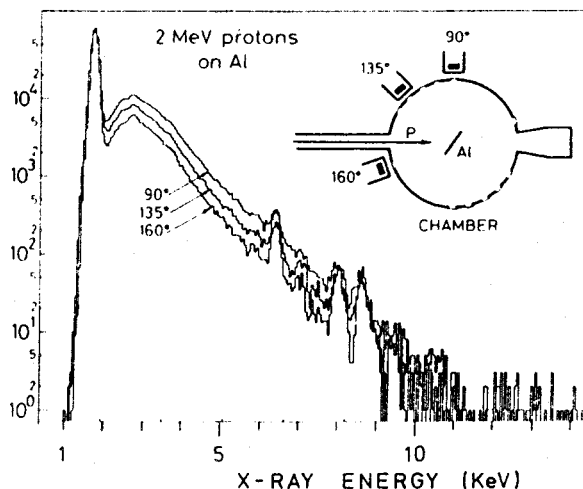


Figura 3.4.- Espectros de rayos X medidos a ángulos de 90°, 135° y 160° al bombardear con protones de 2 MeV una lámina de Al de 130 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ y normalizados para 90 μC de carga total incidente. El blanco se inclinó 35° en el caso de 90° y 160° y -10° en el de 135° para obtener la misma atenuación en el blanco.

La cámara húngara ha sido diseñada y construida en el "Institute for Nuclear Research", Debrecen, Hungría, especialmente para ser utilizada en experiencias de PIXE. Posee así algunas ventajas sobre la cámara preta, aunque también tiene desventajas respecto de ésta. Ha sido pensada para posibilitar la introducción de un mayor número de muestras (hasta 16 circulares de unos 15 mm de diametro), con lo que son menos necesarias las interrupciones del vacío a la hora de hacer análisis de tipo rutinario. También el soporte posee una escala milimétrica que facilita la correcta colocación de las muestras frente al haz y la realización de barridos a lo largo de piezas de apreciable tamaño. La cámara tiene además un conjunto de cuatro colimadores polarizables eléctricamente que se pueden cambiar muy fácilmente. Permite la homogeneización del haz con la ayuda de láminas difusoras. Tiene un "cañón de electrones" que evita que las muestras aislantes se cargen por el haz.

Permite un uso muy fácil de absorbentes frente al detector. Permite también la utilización de detectores con configuración vertical u horizontal, aunque tiene el inconveniente de que lo sitúa a un ángulo de 90° respecto de la dirección de incidencia del haz, lo que ya vimos es perjudicial de cara a la obtención de bajos fondos. La principal desventaja respecto de la cámara preta tal vez sea que, pese a lo que sus constructores afirman, no parece fácil la disposición de más detectores que permitan la interesante posibilidad de combinar PIXE con otras técnicas (Boni et al., 1985; Robaye et al., 1985).

En la figura 3.5 se presenta un esquema de dicha cámara. Esencialmente consta de dos cuerpos cilíndricos (1,2) separados por un disco aislante (11) y con cavidades que permiten la introducción de los distintos componentes. En el primer cuerpo, unido directamente al tubo

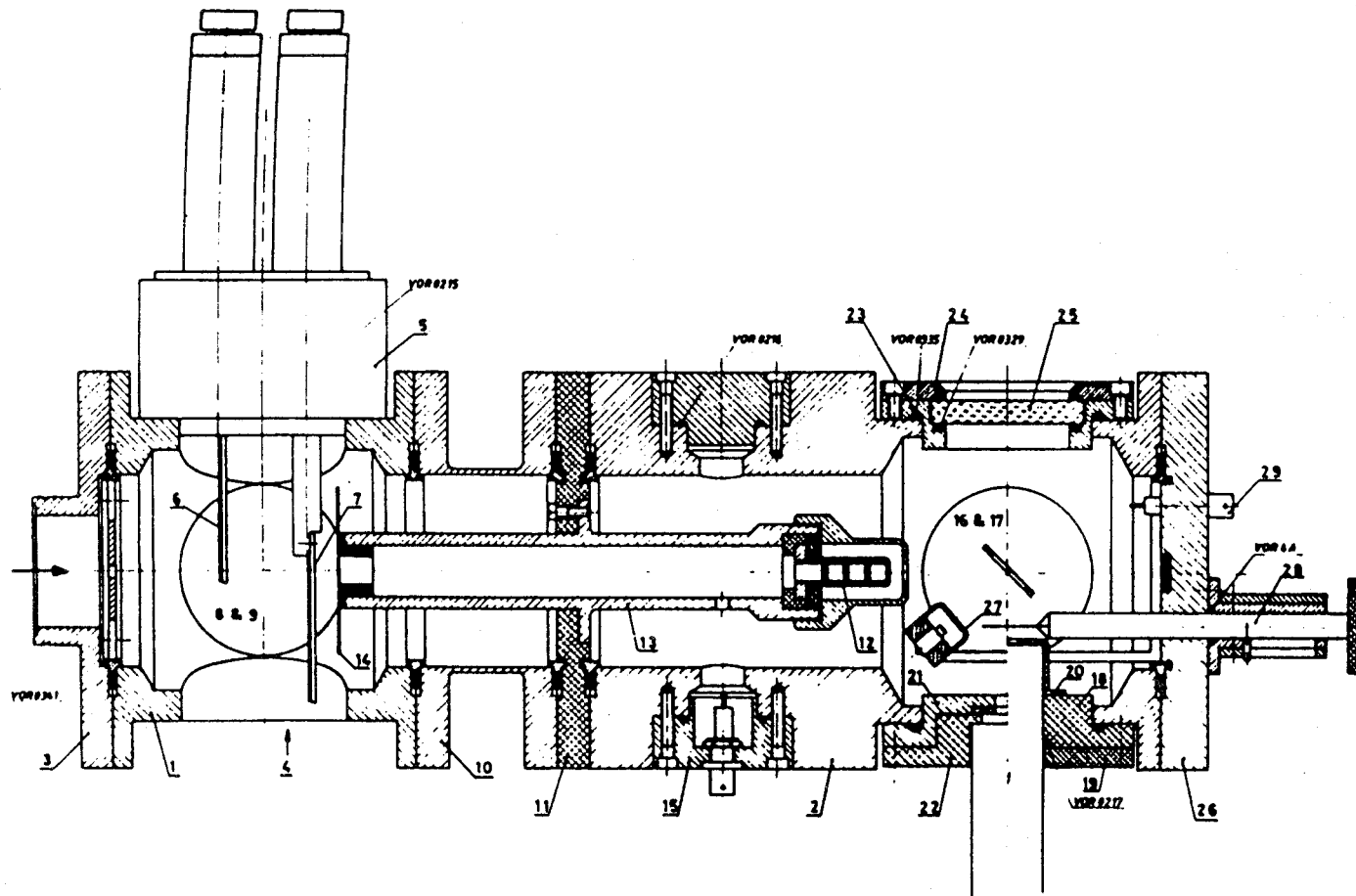


Figura 3.5.- Esquema de la cámara "húngara".

del acelerador se encuentra un mecanismo (5) que permite la introducción de un disco de cuarzo para la visualización del haz (6) y/o de una lámina difusora (7).

La función de esta lámina difusora es la de homogeneizar el haz, tal y como se requiere en algunas aplicaciones de PIXE sobre todo con blancos delgados. Aunque existen algunos procedimientos más sofisticados, como por ejemplo utilizando deflectores magnéticos (Khan y Crumpton, 1981), la técnica de la lámina difusora ha sido ampliamente utilizada (ver por ej. Akselsson y Johansson, 1971). Nosotros hemos utilizado una lámina de Al de $12.5 \mu\text{m}$ de espesor y obtuvimos un perfil del haz como el que se muestra en la figura 3.6. Para ello hicimos pasar una pequeña sonda de 0.3 mm de diámetro de Cu ante el haz en pasos de 0.5 mm . Para una determinada carga medimos el rendimiento de los rayos X del Cu que será directamente proporcional a la cantidad de protones incidentes. Posteriormente hemos sustituido esa lámina de Al por una lámina de Au de $160 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, ya que como indican Montenegro et al. (1979) es preferible usar materiales de elevado Z, pues para ellos es menor la pérdida de energía del proyectil en cada colisión y consecuentemente introducen menor dispersión en la energía del haz.

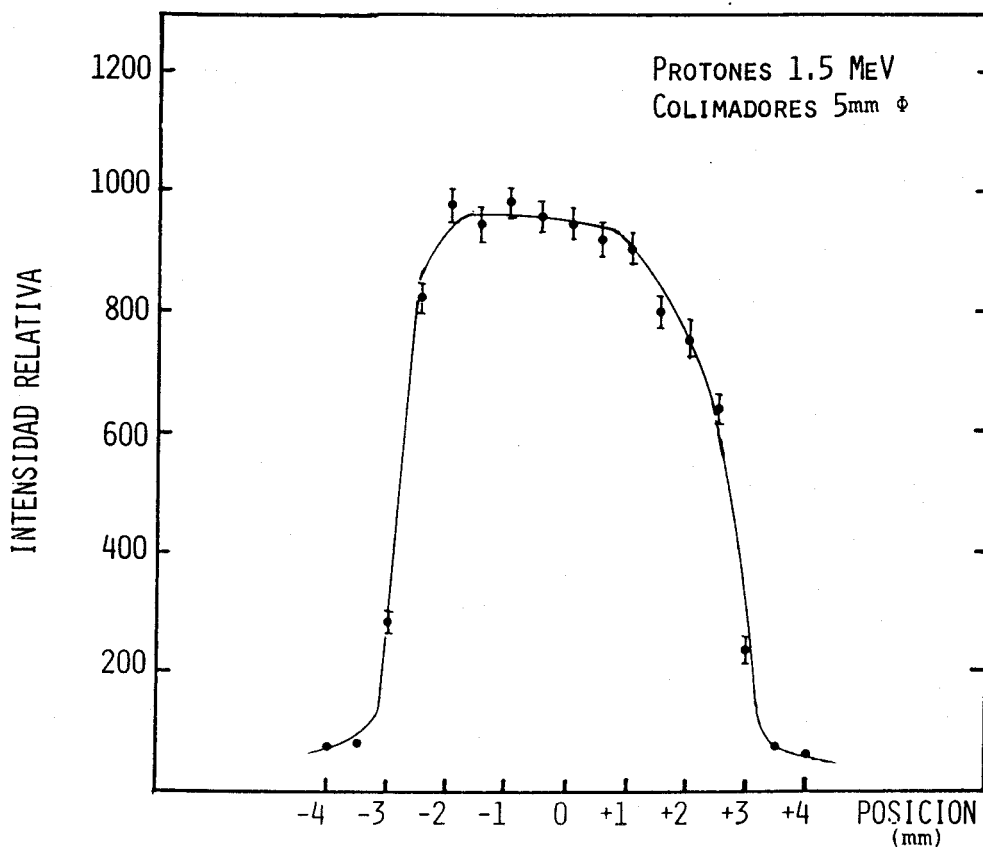


Figura 3.6.- Perfil del haz de protones después de ser difundido por una lámina de Al de $12.5 \mu\text{m}$.

Dos aperturas (8,9) cilíndricas horizontales permiten respectivamente la disposición de un cristal que posibilita la visión del interior y de una cabeza Penning de lectura del vacío alcanzado. Otra apertura similar (4) permite la introducción por la parte inferior de la cámara del tubo de conexión a una bomba turbomolecular que logra hacer vacíos del orden de los 10^{-6} torr. El empleo de este tipo de bombas se está imponiendo cada día más gracias a que permiten un vacío mucho más "limpio". De todas formas, y para evitar la llegada de impurezas provenientes de las bombas difusoras situadas a la salida del acelerador y del imán respectivamente, hemos diseñado y construido un "dedo frío" que al ser introducido en aire líquido permite la condensación de las moléculas de los gases que llegan desde la línea antes de su entrada en la cámara.

Un conjunto de 4 colimadores (12) aislados eléctricamente de la cámara y situados en el interior de un tubo de apantallamiento (13) forman junto con el colimador de entrada (14) el sistema de colimación del haz. En la figura 3.7 se muestra un esquema de las conexiones eléctricas que realizamos habitualmente. Como se aprecia el segundo cuerpo (2) se mantiene aislado de la tierra y es usado como "Faraday Cup".

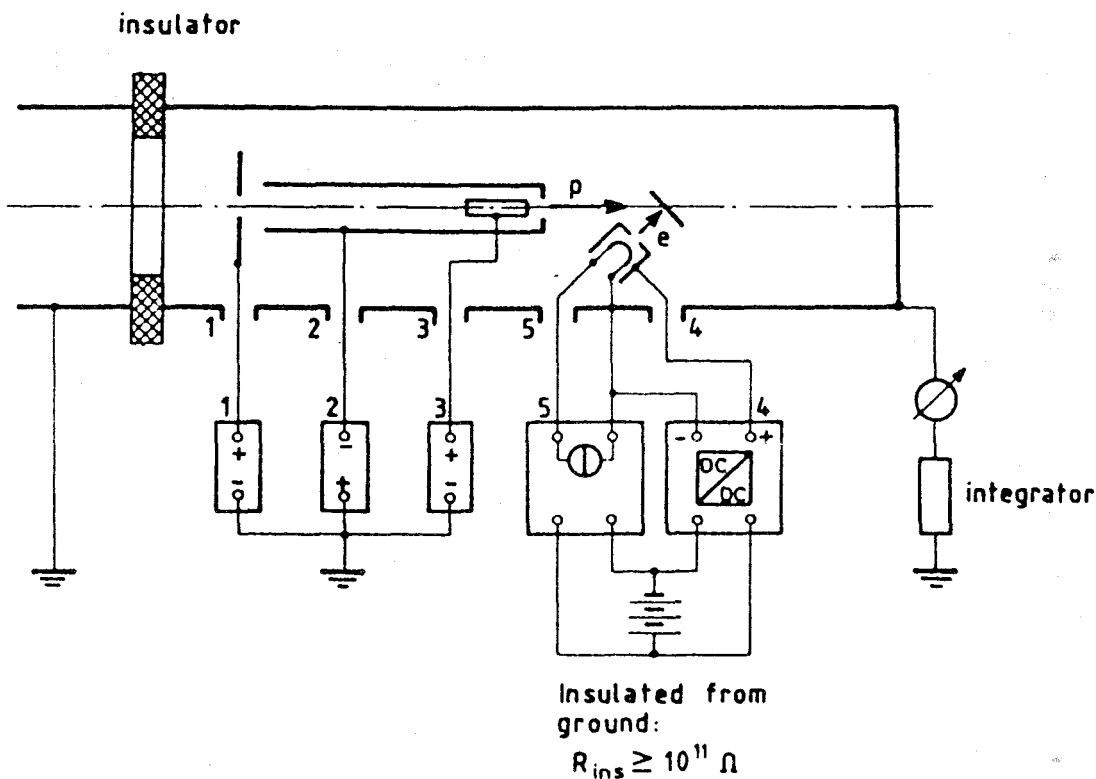


Figura 3.7.- Esquema de las conexiones eléctricas de la cámara "húngara".

La corriente de fuga que fluye a través del disco aislante se ha verificado que es inferior a décimas de nA (INR, 1984), lo que nos permite mediciones de carga con la precisión adecuada para nuestras necesidades. Sin embargo, otra posible fuente de error en las medidas de corriente son los electrones secundarios que escapan de la "Faraday Cup" o que puedan introducirse en la misma provenientes del bombardeo por el haz de otras partes de la cámara exteriores a la Faraday Cup. Para evitarlo lo que se hace es polarizar el sistema de colimación. Los colimadores se polarizan positivamente y el tubo de apantallamiento negativamente. Con este dispositivo los fabricantes estiman que la exactitud en las medidas de corrientes es mejor que un 3 %, tanto en el análisis de blancos gruesos como delgados (Borbely-Kiss et al., 1985). Volviendo a la figura 3.5, los colimadores (12) son fácilmente cambiables y disponemos de cinco juegos completos que permiten definir haces con diámetros desde 1.5 mm hasta 5.0 mm. La tensión con que se polarizan se determina experimentalmente. Para ello se mide el rendimiento de rayos X obtenidos al bombardear una lámina de Ni al ir variando independientemente cada una de las tensiones, hasta encontrar un rango en el cual dicho rendimiento no dependa de la tensión aplicada. En Sacavém hemos encontrado apropiado polarizar a +200V los colimadores y a -200V el tubo de apantallamiento.

Un problema se presenta a menudo, sobre todo en el análisis de muestras gruesas, cuando el material de que se compone el blanco es mal conductor. En este caso la muestra se va cargando por el haz y ello trae como consecuencia un aumento brutal en el fondo de Bremsstrahlung de los electrones secundarios, al verse éstos fuertemente acelerados por los campos que se generan. Además la medida de la corriente, sobre todo a bajas intensidades (del orden del nA), se hace difícil y puede llevar fácilmente a lecturas erróneas (Chaudhri y Crawford, 1981). En la bibliografía se pueden encontrar varias posibles soluciones. Tal vez la más simple sea depositar por evaporación una finísima capa de material conductor sobre la muestra a analizar (Papper et al., 1979). Así puede apreciarse en las figuras 3.8 y 3.9 (Respaldiza et al., 1986a), donde se muestra el efecto de depositar C sobre unas muestras de barros junto con el efecto de un filtro de Al sobre el que hablaremos más adelante. Tal vez el principal problema de este método sea que aunque se utilice grafito de alta pureza siempre hay una pequeña fracción de elementos más pesados que pueden falsear la determinación de elementos traza en el material.

Algunos autores trabajan en condiciones de bajo vacío (Ahlberg et al., 1976) (10^{-2} torr) o en atmósferas de He (Katsanos et al., 1984), de manera que se pueden producir pequeñas y continuadas descargas del blanco. Otros colocan una lámina muy fina de un material adecuado (por ej. C, Al, Ni, Au...) delante del blanco, de manera que los electrones que el haz arranca de la misma y que se dirigan hacia adelante sean suficientes para neutralizar la carga positiva que se acumula en las muestras gruesas poco conductoras. Además, el rendimiento de las partículas retrodispersadas en esta lámina y contadas en un detector de barrera de superficie de Si permite una medida precisa de la carga incidente (Chaudhri y Crawford, 1981).

El método elegido en la cámara húngara consiste en bombardear la superficie de la muestra con un haz de electrones provenientes de un "cañón de electrones" (27) situado en el interior de la cámara. Este método es tal vez el más frecuentemente usado (Hertel y Folkmann, 1984) y en nuestro caso el cañón consiste en un filamento de una lámpara de 6 V a la que le rompemos el cristal, que por efecto termoeléctrico emite

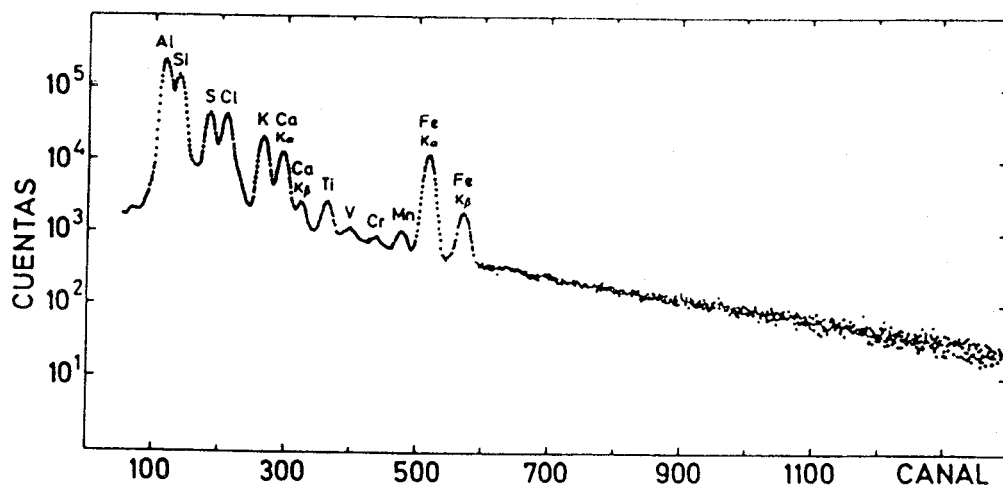


Figura 3.8.- Espectro de rayos X de una muestra gruesa de barro desecado. Por no ser conductora la muestra, el fuerte fondo de Bremsstrahlung impide ver picos de alta energía.

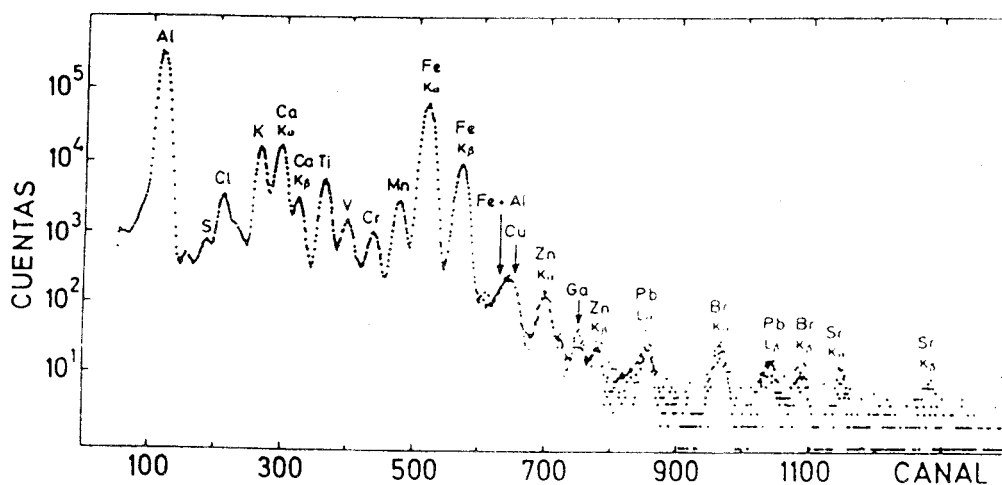


Figura 3.9.- Espectro de la misma muestra de la figura 3.8 pero cubierta con una finísima capa de carbono que la hace conductora. Además se ha intercalado un filtro de Al ante el detector.

electrones que pasan a través de unas perforaciones hechas en el ánodo que tiene forma de tapa cilíndrica. Como se muestra en la figura 3.7 los circuitos del filamento y del ánodo se cierran en el interior de la "Faraday cup", por lo que la corriente de electrones que bombardea la muestra no contribuirá a la corriente hacia la tierra (es decir, no influirá en la medida de la corriente incidente sobre el blanco). Además como la energía de estos electrones es prácticamente nula (INR, 1984) no contribuirán apreciablemente al fondo de Bremsstrahlung. Para evitar corrientes de fuga en el circuito del cañon, la fuente de alimentación (que es una batería de coche común) se debe aislar convenientemente de la tierra.

Un soporte (28) manipulable desde el exterior de la cámara permite la interposición de filtros entre la muestra y el detector. La introducción de filtros puede ayudar en el aumento de sensibilidad en determinadas zonas del espectro. Es frecuente, por ejemplo en el análisis de elementos traza pesados en matrices ligeras, que los intensos picos de los elementos mayoritarios imposibiliten un aumento de corriente o una subida de la energía del haz de protones para obtener en un intervalo menor de tiempo picos de los elementos traza con estadísticas apreciables debido a los efectos de "pile-up" que comentaremos en el siguiente apartado. Por ello resulta muy interesante poder retirar de los espectros selectivamente dichos picos intensos. Son muy utilizadas láminas de Al de algunas micras de espesor, aunque tienen la desventaja de que puede producirse un aumento del fondo en la región de altas energías debido a que se produzcan reacciones $Al(p,\gamma)$ con los protones que son retrodispersados (Richter, 1984). Por ello es preferible utilizar láminas de mylar (o similar) de espesor tal que produzcan una absorción equivalente, ya que puede disminuirse el fondo de altas energías hasta un orden de magnitud, como se aprecia en la figura 3.10 tomada de la referencia anterior.

También pueden aprovecharse la existencia de los bordes de absorción para retirar críticamente señal de un determinado elemento. En las figuras 3.11 y 3.12 (Respaldiza et al., 1986b) se muestra el efecto de utilizar un filtro de 10 μm de V en el análisis de unas pastillas de sedimentos, y puede apreciarse cómo al ser el K_{α} del Fe próximo al borde de absorción del V ha sufrido una importante disminución relativa. La estrategia que seguimos en este trabajo fué la de realizar para cada muestra dos análisis: uno sin filtro y con protones de 1400 keV para obtener información de los elementos más ligeros, y otro a 1600 keV y con el filtro de V para obtener mejor sensibilidad en la zona de los elementos traza más pesados. Una posible alternativa a este método puede ser la utilización de filtros con un agujero central (Harrison y Eldred, 1974) que permita alcanzar el detector a los rayos X menos energéticos, pero con ángulo sólido menor que los rayos X más energéticos.

3.3 DETECCION DE LOS RAYOS X.-

Actualmente los dos sistemas de detección de rayos X más difundidos son los detectores dispersivos en energía y los detectores dispersivos en longitud de onda. En los primeros se recoge información de todas las energías simultáneamente, mientras que en los segundos se selecciona, generalmente con la ayuda de cristales (mediante difracción de Bragg), una o varias longitudes de onda. La principal ventaja de los segundos es que

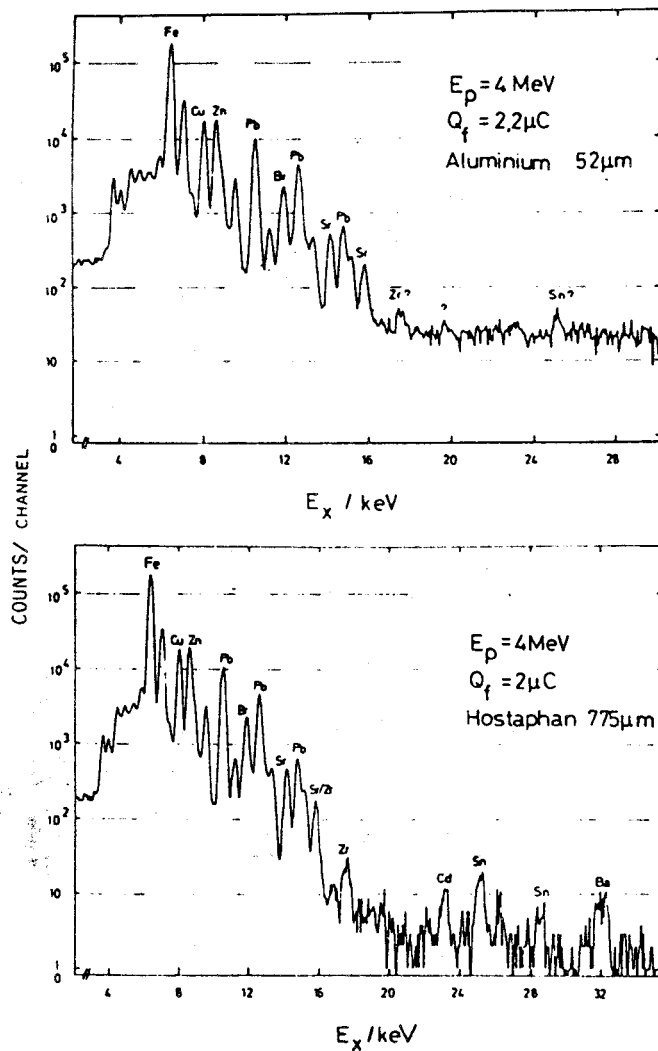


Figura 3.10.- Reducción en el fondo de altas energías de un espectro de rayos X al reemplazar el filtro de Al por uno de hostaphan (mylar) de espesor equivalente.

estos consiguen resoluciones del orden de decenas de eV, mientras que en los primeros la resolución es del orden de centenas de eV. Para análisis por PIXE prácticamente todos los autores eligen un sistema dispersivo en energía, pues en muchos casos las posibles interferencias de picos no son significativas comparadas con la posibilidad de obtener simultáneamente y con un solo detector información de un amplio rango de energías. De todas maneras, y aunque no ha sido muy estudiado, parece que la combinación de ambos sistemas de detección podría tener grandes ventajas.

Nosotros en Sacavém disponemos de un sistema de detección dispersivo en energía, más concretamente un detector de semiconductor de Si(Li). El principio de funcionamiento de este detector se basa en que el litio crea

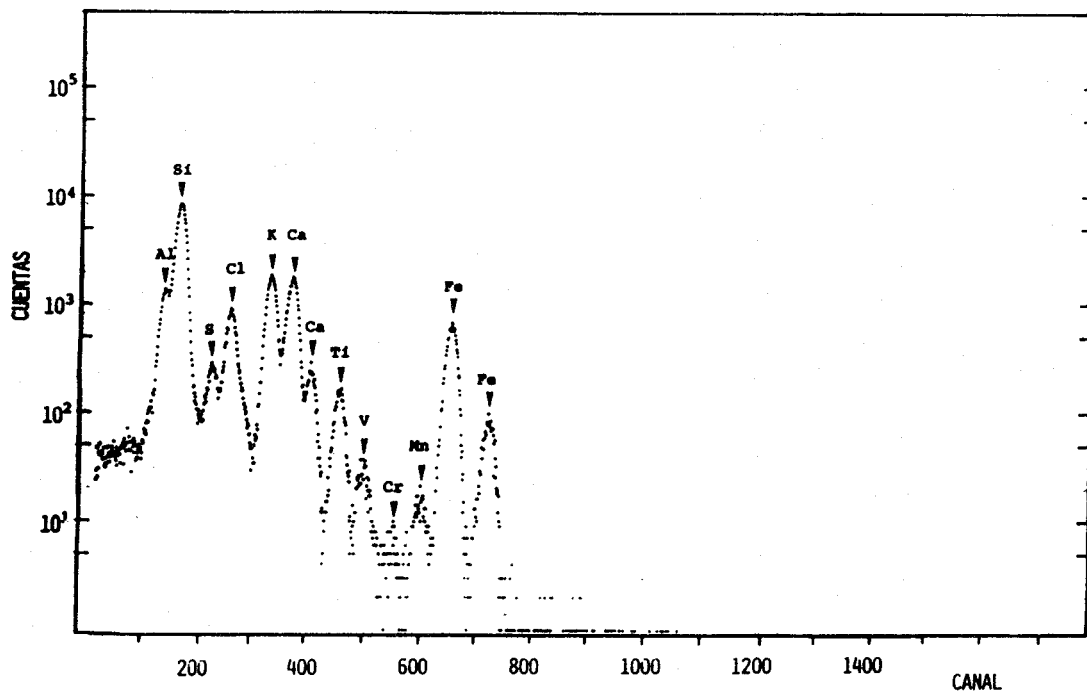


Figura 3.11.- Espectro de rayos X obtenido al bombardear con protones de 1.4 MeV una pastilla de barro.

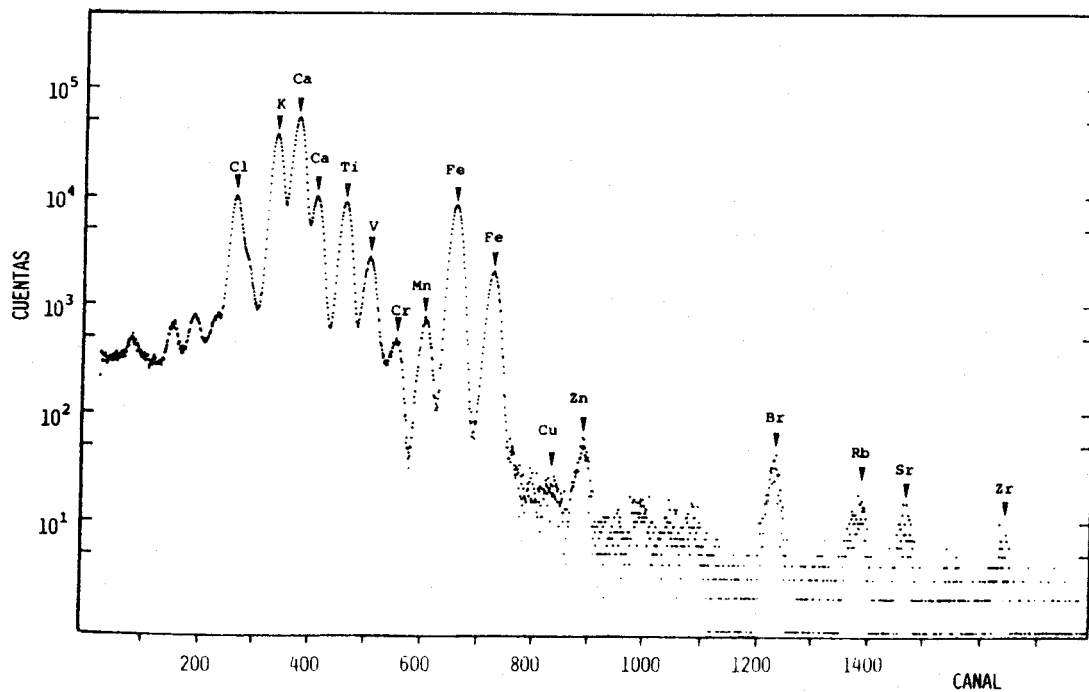


Figura 3.12.- Idem, pero bombardeando con protones de 1.6 MeV y utilizando un filtro de V de 10 μ m de espesor.

una región intrínseca dentro del silicio que puede así considerarse como una cámara de ionización de estado sólido. Los rayos X absorbidos en esa región producirán pares electrón-hueco que son recolectados por la aplicación de un alto voltaje (normalmente en nuestro detector -1500 V) y cuyo número en condiciones ideales será proporcional a la energía del fotón. Es precisamente en esta linealidad donde radica la potencialidad espectroscópica de estos detectores.

En la figura 3.13 se presenta un esquema de nuestro sistema de detección. La pequeña cantidad de carga recogida por la aplicación del alto voltaje al detector se amplifica por un preamplificador sensible a la carga antes de ser transmitida al amplificador principal para su amplificación definitiva y definición del pulso. La altura de este pulso será proporcional a la energía del fotón que lo originó, de manera que podemos con la ayuda de un analizador multicanal clasificar los pulsos según su altura para contar los fotones de cada una de las respectivas energías. Este analizador multicanal lo conectamos a un microordenador "Digital Profesional-350" para el posterior tratamiento de los espectros.

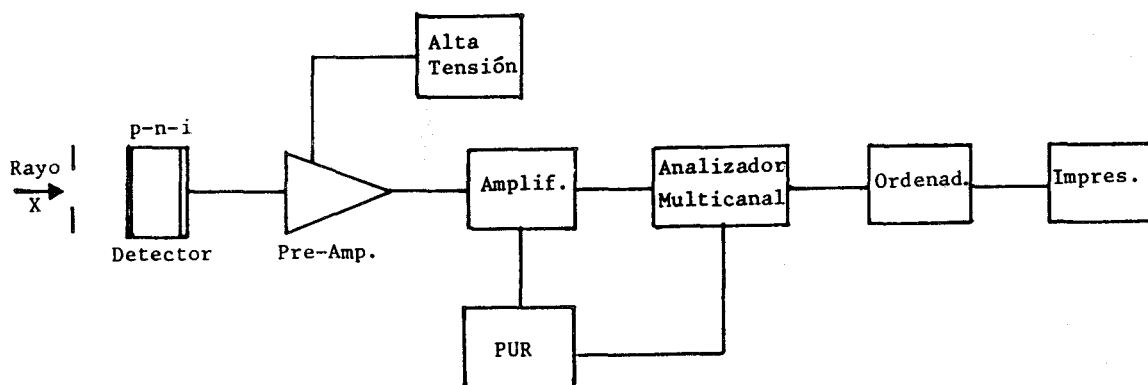


Figura 3.13.- Esquema de nuestro sistema de detección.

El cristal de Si(Li) se enfría hasta la temperatura del nitrógeno líquido para evitar que las cargas creadas por efecto térmico imposibiliten hacer una espectroscopía de alta resolución. Además la movilidad del Li es relativamente alta a la temperatura ambiente, aunque las modernas técnicas de fabricación de estos cristales permiten ya en la actualidad que el cristal pueda ser llevado hasta temperatura ambiente sin aparentes daños. Por otra parte, el cristal se mantiene encapsulado en vacío con una finísima lámina de Be como ventana de entrada. Además, para obtener una óptima supresión del ruido, y por tanto mejor resolución, la primera parte del amplificador es un FET unido directamente al detector y enfriado con él a la temperatura del nitrógeno líquido.

La energía depositada por los fotones sólo se emplea en parte para la creación de pares electrón-hueco, ya que otra parte se emplea en otros tipos de excitación relacionadas con el cristal como un todo y con la generación de calor. Así aunque el "gap" del silicio es sólo de 1.1 eV, son necesarios en promedio a la temperatura del nitrógeno líquido unos

3.8-3.9 eV para la formación de un par electrón-hueco (Woldseth, 1973).

El ensanchamiento que sufren los picos de rayos X en su detección tiene fundamentalmente dos orígenes. El primero es la fluctuación en el número de cargas producido por un fotón, pues ya hemos dicho que es un proceso estadístico. Esta contribución vendrá dada por (Khan y Crumpton, 1981):

$$\Delta E_{det} = 2.35 (E \bar{E} F)^{1/2} \text{ eV} \quad (3.2)$$

donde E= energía del fotón, \bar{E} = energía promedio para producir un par electrón-hueco y F= Factor de Fano que es un factor característico de cada material (F = 0.10 - 0.13 para el Si).

La segunda fuente de ensanchamiento es el ruido que resulta de la corriente de fuga en el detector y del ruido de la electrónica asociada. De esta manera la anchura a semialtura del pico, FWHM, se obtendrá como:

$$FWHM = [(\Delta E)_{ruido}^2 + (2.35)^2 E \bar{E} F]^{1/2} \quad (3.3)$$

La componente del ruido es independiente de la energía del rayo X incidente y puede medirse con la ayuda de un "pulser" de precisión aplicado a la entrada del preamplificador.

Por último, conviene señalar que los proyectiles mismos, dispersados elásticamente en la muestra, pueden degradar la resolución del detector si llegan a atravesar los distintos absorbentes entre aquella y éste (Mingay, 1983). Este hecho desaconseja la introducción directa del detector (sin ventanas) en la cámara para detectar los elementos más ligeros.

Habitualmente se suele dar para caracterizar la resolución de un detector la FWHM medida para el pico K_{α} del Mn (5.9 keV). En nuestro detector dicha FWHM es de 200 eV. Esta resolución es suficiente para separar los picos característicos de la mayoría de los elementos que interesa habitualmente analizar, aunque algunas interferencias suelen presentarse. Así, por ejemplo, en el análisis de los aerosoles contenidos en el aire de Sevilla (Respaldiza et al., 1986c) se presenta una dificultad en separar las líneas L del Ba de las líneas K del Ti, V, Cr y Mn principalmente, como puede apreciarse con gran claridad en la figura 3.14 (tomada de Watjen, 1983). En la tabla 3.1 (tomada de Johansson y Johansson, 1976) se muestran algunos ejemplos comunes de posibles interferencias. La importancia de estas interferencias dependerá de la abundancia relativa de cada elemento y de la sensibilidad del análisis.

La respuesta de los detectores de Si(Li) ha sido relativamente poco estudiada (Campbell et al., 1985b), aunque han sido propuestos ya varios modelos sobre la forma de los picos en estos detectores (Mcnelles y Campbell, 1975; Van Espen et al., 1977; Prussin, 1982; Clayton et al., 1981; Marageter, 1984). Siguiendo la descripción de Campbell et al. (1985b) podemos decir que la respuesta de los detectores de Si(Li) a una radiación monoenergética es un pico de forma gaussiana con una cola en la zona de bajas energías descendiendo hasta alcanzar un "plateau" plano.

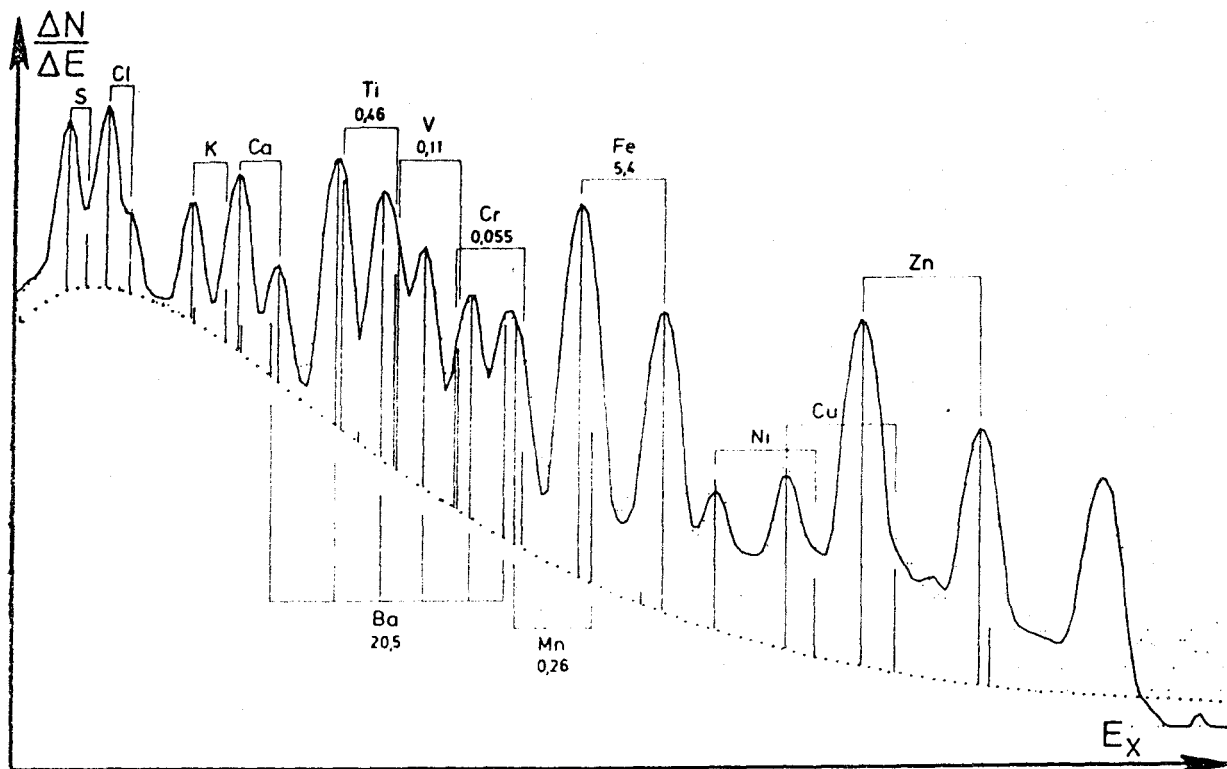


Figura 3.14.- Interferencias entre picos en el caso de una muestra de aerosol recogida sobre un filtro. Se pueden apreciar las interferencias entre las líneas L del Ba y las líneas K del Ti, V, Cr y Mn. Los números representan los $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ de cada elemento.

Lines	keV	Difference (eV)
Mo $L_{\alpha 1}$	2.293	15
S K_{α}	2.308	38
Pb $M_{\alpha 1}$	2.346	97
Pb M_{β}	2.443	
Cd $L_{\alpha 1}$	3.134	180
K $K_{\alpha 1}$	3.314	3
Cd $L_{\beta 1}$	3.317	
Ba $L_{\alpha 1}$	4.466	45
Ti $K_{\alpha 1}$	4.511	
Ba $L_{\beta 1}$	4.828	104
Ti $K_{\beta 1}$	4.932	20
V K_{α}	4.952	
Pb $L_{\alpha 1}$	10.552	8
As $K_{\alpha 1}$	10.544	

Tabla 3.1.- Ejemplos de interferencias de rayos X.

Cada pico es acompañado por un segundo mucho menor, que corresponde al escape de los rayos X del Si producidos después de una interacción fotoeléctrica del fotón original con los átomos de Si cercanos a la

superficie del detector. Este segundo pico tendrá pues una energía inferior en 1.742 keV del fotón original.

En la tabla 3.2 (Woldseth, 1973) se da una lista de la energía de los picos de escape correspondientes a los picos de energía comprendidos entre 0 y 15 keV. En la figura 3.15 (Sioshansi y Lodhi, 1979) se muestra la razón (pico de escape/ fotopico) en tanto por ciento para el anterior rango de energías.

Escape Peak Energy (keV)									
Z	PARENT ELEMENT	K α	K β	L α	L β	Z	PARENT ELEMENT	L α	L β
15.	Phosphorus	.273	.396			58.	Cerium	3.099	3.521
16.	Sulfur	.567	.724			59.	Praseodymium	3.293	3.748
17.	Chlorine	.882	1.075			60.	Neodymium	3.489	3.981
18.	Argon	1.217	1.450			61.	Promethium	3.692	4.220
19.	Potassium	1.573	1.849			62.	Samarium	3.895	4.464
20.	Calcium	1.951	2.272			63.	Europium	4.105	4.715
21.	Scandium	2.350	2.720			64.	Gadolinium	4.316	4.972
22.	Titanium	2.770	3.191			65.	Terbium	4.532	5.237
23.	Vanadium	3.211	3.686			66.	Dysprosium	4.754	5.506
24.	Chromium	3.674	4.206			67.	Holmium	4.979	5.784
25.	Manganese	4.158	4.749			68.	Erbium	5.207	6.069
26.	Iron	4.663	5.317			69.	Thulium	5.439	6.360
27.	Cobalt	5.189	5.908			70.	Ytterbium	5.674	6.660
28.	Nickel	5.737	6.523			71.	Lutetium	5.914	6.968
29.	Copper	6.306	7.164			72.	Hafnium	6.158	7.281
30.	Zinc	6.897	7.830			73.	Tantalum	6.405	7.602
31.	Gallium	7.510	8.523			74.	Tungsten	6.656	7.931
32.	Germanium	8.145	9.240			75.	Rhenium	6.911	8.268
33.	Arsenic	8.802	9.984			76.	Osmium	7.170	8.614
34.	Selenium	9.480	10.754			77.	Iridium	7.434	8.966
35.	Bromine	10.182	11.549			78.	Platinum	7.701	9.329
36.	Krypton	10.908	12.370			79.	Gold	7.972	9.700
37.	Rubidium	11.653	13.219			80.	Mercury	8.247	10.081
38.	Strontium	12.423	14.093			81.	Thallium	8.527	10.471
39.	Yttrium	13.216	14.995			82.	Lead	8.810	10.872
40.	Zirconium	14.032	15.925	.302	.384	83.	Bismuth	9.097	11.281
41.	Niobium			.426	.517	84.	Polonium	9.389	11.705
42.	Molybdenum			.553	.654	85.	Astatine	9.685	12.134
43.	Technetium			.684	.796	86.	Radon	9.985	12.573
44.	Ruthenium			.818	.943	87.	Francium	10.289	13.028
45.	Rhodium			.956	1.094	88.	Radium	10.598	13.493
46.	Palladium			1.098	1.250	89.	Actinium	10.910	13.970
47.	Silver			1.244	1.410	90.	Thorium	11.227	14.459
48.	Cadmium			1.393	1.576	91.	Protactinium	11.548	14.959
49.	Indium			1.546	1.747	92.	Uranium	11.872	15.477
50.	Tin			1.703	1.922	93.	Neptunium	12.202	16.007
51.	Antimony			1.864	2.103	94.	Plutonium	12.536	16.551
52.	Tellurium			2.029	2.289	95.	Americium	12.875	17.109
53.	Iodine			2.197	2.480	96.	Curium	13.213	17.659
54.	Xenon			2.369	2.682	97.	Berkelium	13.564	18.221
55.	Cesium			2.546	2.879	98.	Californium	13.912	18.817
56.	Barium			2.725	3.087				
57.	Lanthanum			2.910	3.301				

Tabla 3.2.- Energías de los picos de escape en detectores de Si(Li).

La cola de baja energía está originada por distintos efectos (Maenhaut y Raemdonck, 1984) tales como recolección incompleta de carga y escape de electrones, y también algunos fenómenos radiativos que sólo son parcialmente explicados por procesos físicos conocidos tales como el efecto Auger radiativo (sobre todo importante en la región de energías comprendidas entre los picos K_{α} y K_{β}). Además, para fotones de energía mayor a 20 keV hay una contribución importante a dicha cola de los rayos X dispersados por efecto Compton en los materiales que rodean al detector.

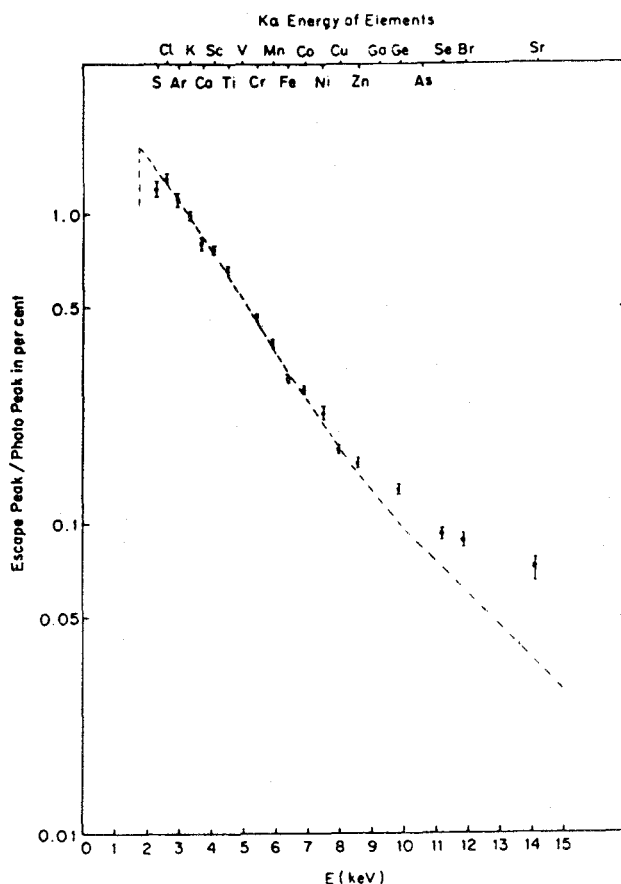


Figura 3.15.- Pérdidas por picos de escape para los detectores de Si(Li).

Todos estos efectos secundarios nos hacen cuestionarnos cuál será la verdadera área del pico y qué parte de la cola deberemos añadir al área de la parte gaussiana. Para un análisis por PIXE relativo ya veremos que no hay grandes problemas con tal que mantengamos el mismo criterio tanto para los patrones como para las muestras a analizar. Sin embargo, habrá que tener un gran cuidado a la hora de comparar datos experimentales con factores de sensibilidad o eficiencia del detector que deduzcamos de modelos teóricos.

La eficiencia de los detectores de Si(Li) depende de la energía del rayo X, del espesor del detector y de la ventana de entrada empleada. Una curva aproximada de la eficiencia intrínseca (es decir, excluyendo el efecto del ángulo sólido) del detector de Si(Li) puede obtenerse de la expresión (Khan y Crumpton, 1981):

$$\epsilon(E) = (1 - e^{-\mu_2 x_2}) e^{-\mu_1 x_1}$$

donde x_1 y x_2 son los espesores de la ventana y del detector respectivamente, y μ_1 y μ_2 son los coeficientes de atenuación en Be y Si para la energía E. En la figura 3.16 se muestra la curva que se obtiene para distintas ventanas y espesores del detector. Se observan dos fuertes caídas. Para energías por encima de 15 keV la probabilidad de que los fotones atraviesen el cristal sin producir ninguna señal aumenta. Por debajo de 7 keV los fotones son absorbidos con más facilidad antes de llegar a la zona sensible del detector, y por tanto la eficiencia disminuirá.

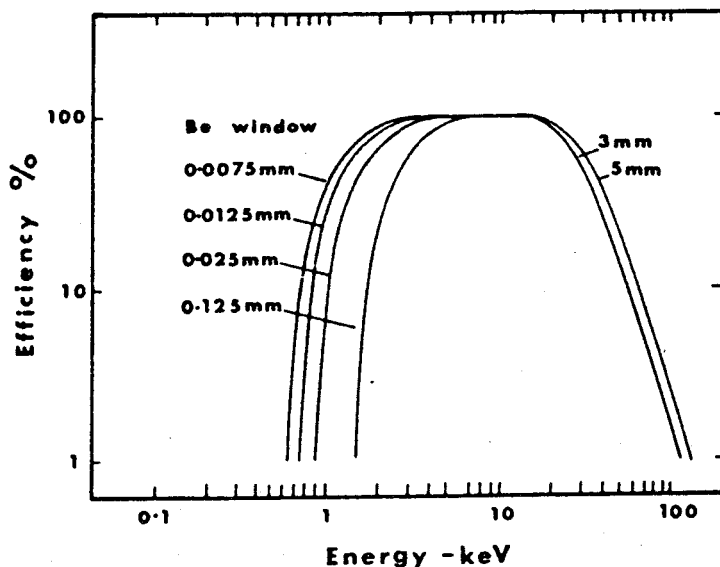


Figura 3.16.- Variación de la eficiencia de un detector de Si(Li) con la energía del rayo X para cristales detectores de 3 y 5 mm con diferentes espesores de la ventana de entrada.

Un cálculo más detallado puede realizarse para cada detector si se conocen los espesores de los distintos materiales. En nuestro caso los absorbentes que deben de atravesar los fotones en la cámara preta son (Jesus, 1984): $t_{Be} = 0.021$ mm de Be, $t_A = 3$ mm de aire, $t_{My} = 0.8$ mgr/cm² de mylar, $t_{Au} = 40$ μ gr/cm² de Au (contactos eléctricos), $t_{Si} = 0.3$ μ m de Si ("capa muerta"), y la eficiencia será:

$$\epsilon(E) = e^{-\mu_{Si} t_{Si}} e^{-\mu_{Au} t_{Au}} e^{-\mu_{Be} t_{Be}} e^{-\mu_A t_A} e^{-\mu_{My} t_{My}} \quad (3.5)$$

(E < 15 KeV)

donde μ_i es el coeficiente de atenuación en el material i para la energía E. En la figura 3.17 se muestra la curva obtenida. La discontinuidad a 1.84 keV es una consecuencia del borde de absorción K del Si y está producida por la presencia de los 0.3 μ m de capa muerta. También hay ligeras discontinuidades entre 2 y 4 keV que son producidas por los bordes de absorción M1 a M5 del Au de que están hechos los contactos eléctricos y

que no llegan a apreciarse en la figura.

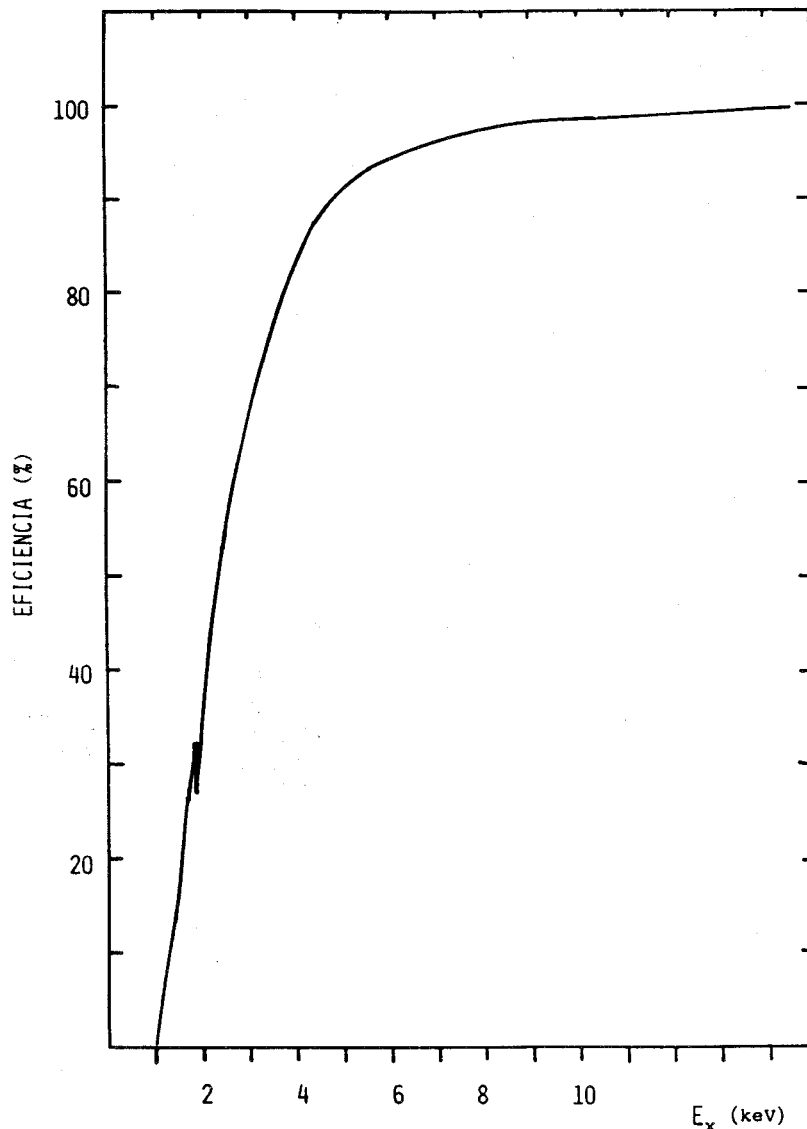


Figura 3.17.- Eficiencia calculada para nuestro detector.

Sin embargo, esta curva sólo debe de considerarse como una primera aproximación a la curva de eficiencia real, puesto que como se recoge ampliamente en la bibliografía los datos sobre espesores que dan los fabricantes del detector suelen ser poco fiables. Así por ejemplo, Barfoot et al. (1984) encontraron que los valores teóricos de la eficiencia diferían más de un 30% de los valores que midieron mediante fuentes calibradas, siendo esta diferencia incluso mayor para la región de energías inferior a 3 keV. Además las condiciones concretas de cada detector pueden diferir notablemente de las que teóricamente se suponen. Así Cohen (1982) encontró que sus resultados le sugerían la presencia de una capa de hielo de 13 μm en la cara frontal del detector. Esta capa crecía de tal manera que dicho autor calculaba que la eficiencia para el rayo K_{α} del Al disminuía un 50% por año.

Es pues necesario medir experimentalmente la curva de eficiencia. Para ello hay distintos procedimientos, como se recoge en el trabajo de Campbell y Mcnelles (1975). Hansen et al. (1973) han realizado un amplio estudio experimental sobre la eficiencia de los detectores de Si(Li) y Ge(Li). Utilizaron la técnica de contar fotones provenientes de fuentes calibradas para las que se conocen muy bien el factor de intensidad de cada línea. De esta manera determinan la eficiencia con una precisión de 5% por encima de 6 keV y entre 5 y 10% entre 3 y 6 keV.

Sin embargo, la construcción de curvas ajustadas a los datos experimentales es difícil de conseguir a bajas energías (<10 keV) debido a las discontinuidades provocadas por los bordes de absorción de los distintos materiales. Además, la autoabsorción de los fotones de baja energía en las propias fuentes calibradas es una seria limitación a este método. Así Campbell et al. (1977) y Cipolla y Hewitt (1976) han encontrado apreciables diferencias al comparar las eficiencias medidas con fuentes gruesas (evaporación de gotas) y con fuentes delgadas (evaporación en vacío e implantación de iones). Es por tanto necesario usar fuentes muy delgadas y homogéneas para una correcta calibración en eficiencia para los fotones de baja energía. Recientemente Barfoot et al. (1984) han empleado fuentes calibradas abiertas y delgadas para la medida de la eficiencia de un detector de Si(Li) por debajo de los 10 keV. Para ello realizaron una rigurosa medida de los distintos parámetros del detector de manera que se pueda ajustar una curva realista a los puntos de calibración. Han conseguido así una calibración de gran precisión (del orden del 2%) en la región de 5.4-8 keV y consideran que sería fácil conseguir esta precisión por encima de los 14 keV. Por debajo de 5.4 keV la situación es menos satisfactoria, tanto por la dificultad en el ajuste debido a la presencia de los bordes de absorción y la dificultad en obtener fuentes calibradas, como por la posible presencia de capas de hielo que obligarán a una frecuente recalibración del detector. Afortunadamente, es posible que pronto se pueda disponer de fuentes calibradas para bajas energías (Kacperek et al., 1982).

Otros posibles métodos se han recogido en la bibliografía. Así, por ejemplo, Shima (1979) ha calibrado un detector de Si(Li) comparando el rendimiento de PIXE para algunos blancos obtenido con el Si(Li) y el obtenido usando un detector proporcional de eficiencia conocida para las mismas condiciones de ángulo sólido. Por otro lado Lennard y Phillips (1979) y Cohen (1982) han determinado la eficiencia de los Si(Li) midiendo los rendimientos de PIXE y comparando sus resultados con secciones eficaces teóricas. En particular Cohen compara los cocientes de las emisiones M y L, cancelándose así posibles errores sistemáticos, para determinar la eficiencia en la región 1.5-5 keV. Nosotros hemos usado el método de Lennard y Phillips, tal y como veremos con algún detalle en el próximo capítulo.

Debemos, por otra parte, subrayar la importancia de la correcta colimación del detector de Si(Li) para evitar los efectos de borde. Como recogen Campbell et al. (1984), si el detector no se colima pueden aparecer picos extraños, provenientes de una recolección incompleta de carga cerca de los bordes, y que pueden llegar a tener áreas correspondientes a un 5-10% del área del pico real. Algunos autores (Cohen, 1980) llegaron a pensar en la posibilidad de una dependencia radial de la eficiencia de los detectores de Si(Li), aunque posteriormente Campbell (1983) rebatió tales ideas.

Otras importantes cuestiones a tener en cuenta son la evitación de los fenómenos de "pile-up" tan frecuentes en estos sistemas de detección y la correcta realización de las correcciones por "tiempo muerto".

La necesidad de usar grandes constantes de tiempo de formación de los pulsos en el amplificador principal para obtener una óptima resolución en energía hace que aumente la posibilidad de que un pulso llegue mientras se está aún procesando el anterior. Esto dará lugar a su superposición que puede ser de tres clases, como se muestra en la figura 3.18 sacada de Woldseth (1973):

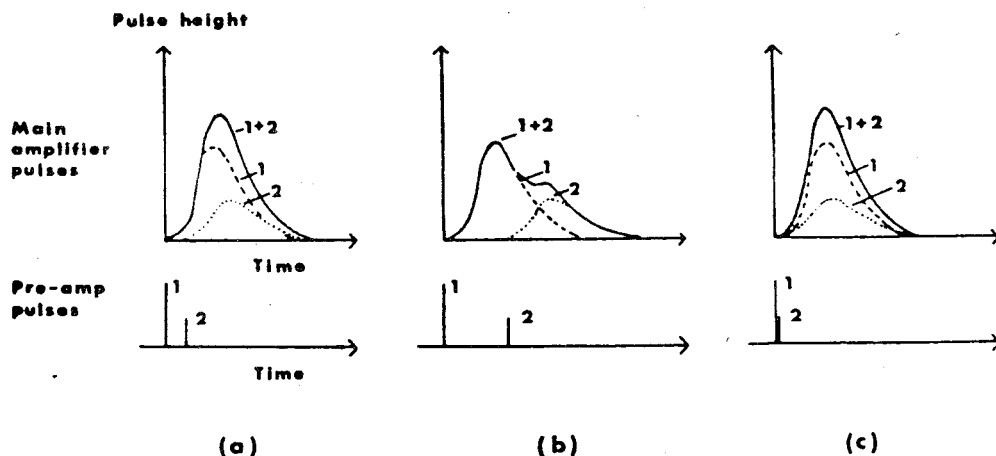


Figura 3.18.- Efectos de "pile-up" en el amplificador principal.

a) El segundo pulso llega antes de que el primero haya alcanzado su máximo valor determinado por la constante de tiempo de formación del pulso del amplificador principal ("Leading edge"). El resultado es que ambos pulsos se pierden y son reemplazados por un único pulso cuya altura es una combinación de los dos pulsos iniciales.

b) El segundo pulso llega después de que el primero haya alcanzado su máxima amplitud y está ya en la segunda parte de su tiempo de procesado ("Trailing edge"). La altura del primer pulso permanece inalterada, pero el segundo sufre un cambio en su altura y forma, conduciendo a una degradación de la resolución del sistema.

c) La tercera posibilidad es que los dos pulsos llegasen prácticamente al mismo tiempo al amplificador principal. En este caso se formará un único pulso de altura la suma de las alturas de cada uno de los dos.

En la figura 3.19 (Respaldiza, 1984) puede apreciarse la aparición, a energías más altas que las correspondientes a la de los fotopicos del Fe, de un continuo causado por "pile-up". Pueden apreciarse también los picos suma que se indican en la propia figura. El valor absoluto de cuentas perdidas del fotopico es menos importante que el hecho de que las pérdidas por "pile-up" son no lineales con la densidad de cuentas (Woldseth, 1973). Además el continuo de "pile-up" crea un fondo efectivo que limita la

sensibilidad en esa zona.

Afortunadamente las deficiencias asociadas con las distorsiones de los pulsos por "pile-up" pueden eliminarse con la ayuda de una función de procesado electrónico adicional frecuentemente denominado "pile-up rejelector" (PUR). Para ello la señal del preamplificador va primero a una amplificación rápida con buena resolución temporal en detectar la llegada de pulsos antes de ser pasada al amplificador principal para la formación del pulso. Si la separación temporal entre dos pulsos, tal como se mide en el primer amplificador, es menor que la anchura total del pulso formado en el amplificador principal, se prohíbe el paso de ambos pulsos en el caso de "Leading-edge pile-up", o solamente el paso del segundo pulso en el caso de "Trailing-edge pile-up". Los picos suma pueden reducirse únicamente disminuyendo la densidad de cuentas hasta un nivel aceptable.

Implícito en la anterior descripción está el hecho de que cuando aumentamos la densidad de pulsos de entrada al PUR la densidad relativa de salida disminuirá. En la figura 3.20 (tomada de Woldseth, 1973) se muestran las curvas de rendimiento entrada-salida para un sistema PUR para distintas constantes de tiempo de formación del pulso típicas. También se muestra el porcentaje de tiempo muerto que se obtiene en cada caso.

Cuando se emplea un sistema PUR éste será el principal responsable del tiempo muerto total del sistema de detección, aunque también hay que tener en cuenta el tiempo muerto provocado por el Convertidor Analógico-Digital (ADC) del analizador multicanal. En todo caso, si queremos ser capaces de realizar con rigor análisis cuantitativos debemos ser capaces de medir el tiempo en que nuestro sistema de detección no está disponible para nuevas adquisiciones mientras procesa la señal de la anterior detección. Para ello nuestro analizador multicanal (Canberra 35) dispone de un circuito de corrección, denominado "live time clock" que tiene en cuenta el porcentaje de tiempo en que el sistema (conjunto ADC + PUR) esté cerrado a nuevas señales; el "live time" se recoge en el canal 1, mientras que el "true time" o tiempo real de adquisición se recoge en el canal 0. Con la ayuda de un "pulser" de precisión verificamos el buen funcionamiento de este sistema, por lo que haremos las correcciones de tiempo muerto basándonos en las lecturas del canal cero y uno de cada espectro.

El sistema PUR funciona bien a relativamente bajas densidades de cuentas (1 kHz). Sin embargo, algunas dificultades se presentan a altas densidades de cuentas (10 kHz) ya que un gran número de pulsos son desechados conduciendo a relativamente demasiado largos periodos de recuento. Una alternativa muy interesante propuesta en principio por Jacklevic et al. (1972) se basa en un sistema capaz de retirar el haz sobre la muestra deflectándolo electrostáticamente tan rápidamente como sea posible tras la llegada de un rayo X al detector. El haz solamente se vuelve a posicionar sobre la muestra cuando la medida del pulso se haya completado. Este sistema no está totalmente libre de efectos de "pile-up" ya que típicamente el tiempo que se tarda en retirar el haz tras la llegada de un rayo X es de 200-300 ns. Sin embargo, con un sistema convencional de PUR podremos retirar con facilidad esta pequeña fracción de "pile-up". Además la deflexión de las partículas del haz tiene la ventaja de reducir el daño causado a la muestra por calentamiento y el posible fondo debido a la cámara.

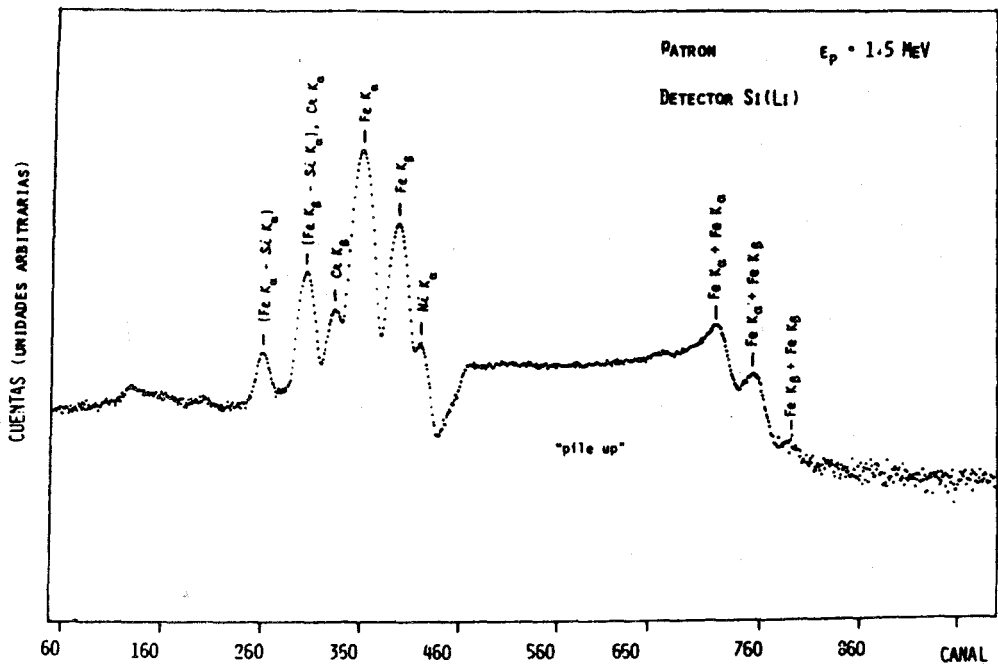


Figura 3.19.- Espectro de rayos X de un tornillo (escala logarítmica en ordenadas) donde puede apreciarse la aparición del continuo de pile-up y de los picos sumas.

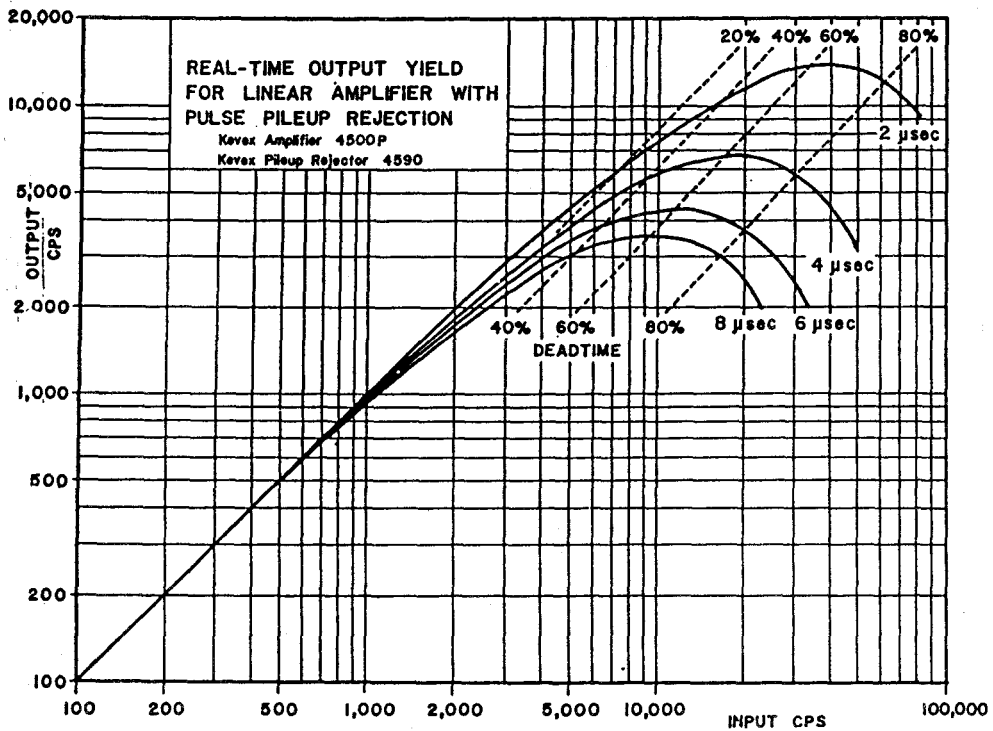


Figura 3.20.- Rendimiento de entrada-salida para un amplificador lineal con un sistema PUR en función de la constante de tiempo de formación de los pulsos.

3.4 TRATAMIENTO AUTOMATIZADO DE LOS DATOS.-

Debido a la relativa complejidad de los espectros de rayos X es necesario recurrir al empleo de ordenadores para el tratamiento de los datos. Idealmente los programas de ordenador deberían ser capaces de localizar e identificar todos los posibles picos de rayos X, incluyendo multipletes, así como determinar la concentración de los elementos en la muestra en el menor tiempo y con la menor participación del operador posibles. Deberían ser también capaces de obviar las interferencias y avisar al operador de las posibles ambigüedades.

En la actualidad aún no es fácil disponer de un programa que reúna todas las anteriores características, sino que los distintos laboratorios han ido realizando sucesivas aproximaciones partiendo muchas veces de programas desarrollados originalmente para el ajuste de espectros gamma (Johansson et al., 1975).

Dos trabajos pioneros en el desarrollo de programas especialmente pensados para ajustes de espectros de rayos X fueron los de Harrison y Eldred (1974) y Kaufmam y Akselsson (1975). Posteriormente Van Espen et al. (1977) describieron un programa Fortran, AXIL (Analytical X-ray Analysis by Iterative Least-squares), para el análisis de espectros de rayos X obtenidos utilizando como fuente de excitación tubos de rayos X. Más tarde han elaborado una nueva versión adaptada para poder analizar también datos obtenidos por PIXE (Nullens y Van Espen, 1984). Otros programas pueden encontrarse descritos en Cahill (1975), Kaufmann et al. (1977) y Nass et al. (1978).

En Sacavém disponemos de una versión del programa AXIL, que es el que hemos utilizado en este trabajo y que pasaremos a describir brevemente. Se trata de una versión desarrollada para un microordenador Digital Professional 350 que utiliza el sistema operativo DEC P/OS. El análisis de los espectros se basa en un procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados no lineal, optimizándose los parámetros del modelo de ajuste (calibración en energía y resolución, intensidades relativas de los picos y parámetros del fondo) para cada espectro.

El programa además del contenido de los distintos canales de cada espectro, necesita que le suministremos la calibración en energía y resolución, así como una identificación de todas las líneas presentes en la zona a ajustar (que suele ser parte del espectro total) y de la forma (polinómica, exponencial o de Bremsstrahlung) del fondo. También deberemos de informarle sobre los distintos absorbentes que hay interpuestos entre la muestra y el detector, y en el caso de muestras gruesas datos sobre la autoabsorción que sufren los rayos X en ella. El programa nos calculará el área, corregida por fondo, de todas las líneas de la zona ajustada, así como puede dibujarnos en escala logarítmica el espectro original y el ajuste realizado. La conversión de estas áreas a concentraciones la realizaremos mediante otros programas desarrollados por nosotros para un "PDP 11/23 Plus" y que se comentarán en los próximos capítulos.

Como hemos dicho, la identificación de las líneas que aparecen en cada espectro es una tarea que tenemos que hacer para poder utilizar el AXIL. Para ello deberemos inspeccionar cuidadosamente el espectro calibrado en energía y tratar de eliminar las posibles interferencias. Nos basaremos fundamentalmente en el hecho de que siempre que tratemos de asignar, por ejemplo, la presencia de una línea K_{α} , tiene que estar también presente la correspondiente K_{β} , y en una proporción que podemos en principio conocer. Es importante en este punto no olvidar la posible presencia de picos suma y picos de escape.

El modelo de ajuste se presenta con algún detalle en Nullens et al. (1979). Aquí bastará decir que la función de respuesta se considera es la suma de un fondo (polinómico, exponencial o de Bremsstrahlung) más un conjunto de gaussianas deformadas por una cola de baja energía. La forma de esta cola es tomada de una librería creada tras el análisis cuidadoso de un conjunto de espectros de elementos puros. Para simplificar el número de parámetros a ajustar, el programa utiliza el cociente, b , que existe entre las intensidades de las distintas líneas de cada elemento. Dichos cocientes son tomados de una librería y corregidos en función de los absorbentes situados entre la muestra y el detector. Recientemente Campbell et al. (1986) han estudiado cuáles son los mejores valores utilizables para b y han llegado a la conclusión de que la tabulación de Scofield (1974) es la más realista.

En la figura 3.22 se muestra un ejemplo de un ajuste realizado con AXIL al espectro de una aleación de Al/Si.

Por último destacar que el programa puede funcionar en forma interactiva con el operador, o bien en modo totalmente automático, lo que permite el análisis fácil de un conjunto grande de espectros de características semejantes.

En un futuro próximo intentaremos la elaboración de un programa totalmente automatizado mediante el ensamblado del AXIL con nuestros programas y la creación de subrutinas para la localización e identificación de los diferentes picos del espectro.

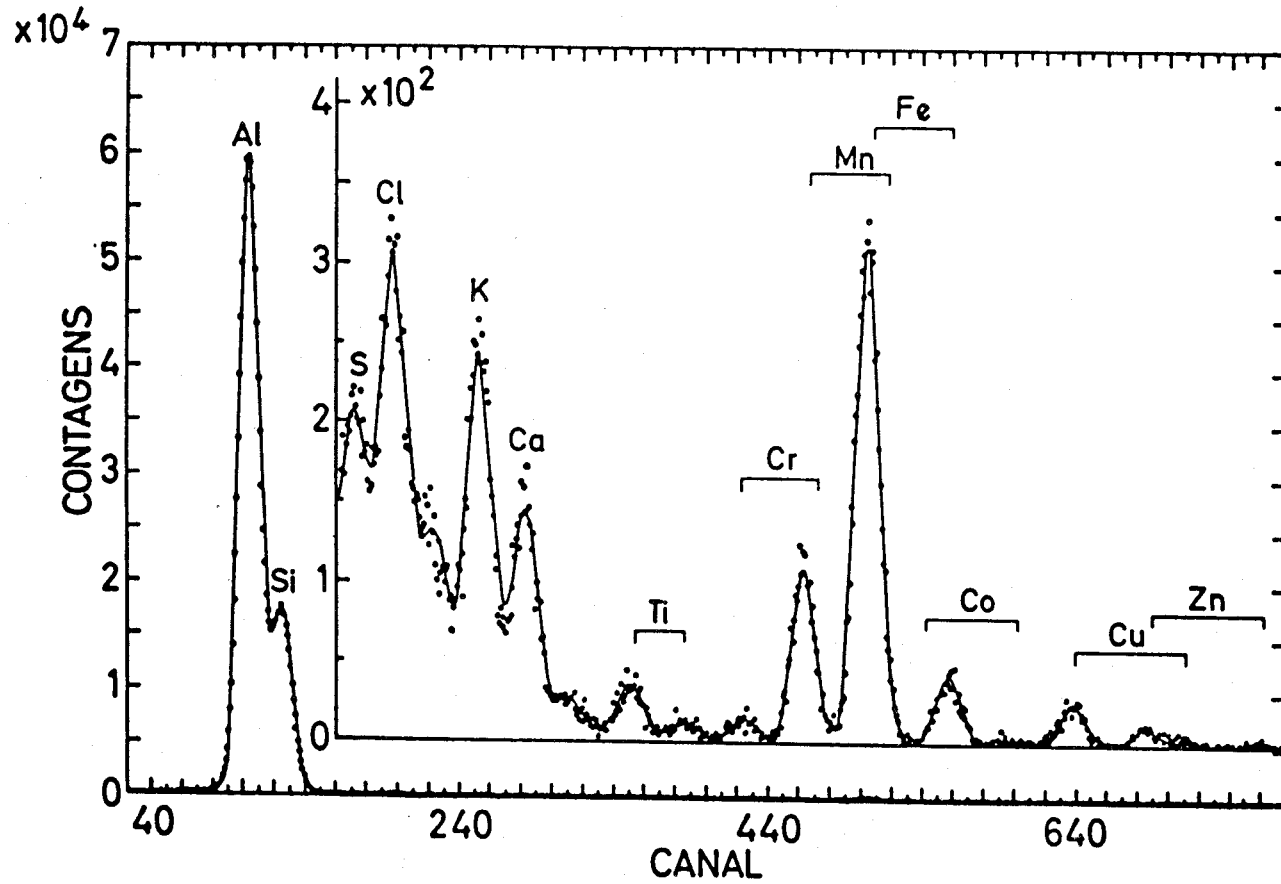


Figura 3.21.- Ajuste realizado por el programa AXIL (línea continua) de un espectro de rayos X de una aleación de Al/Si.

CAPITULO IV

ANALISIS DE ALEACIONES DE Al/Si

4.1 INTRODUCCION.-

En este capítulo nos centraremos en el análisis de aleaciones de Al/Si mediante el método de TPIXE. Nuestro interés en este análisis surgió por la solicitud dirigida al LNETI por una empresa de automóviles de realizar un análisis no destructivo de una llanta de un coche fabricada con una aleación de este tipo. Se pretendía determinar la concentración de Si y restantes componentes de la aleación, así como la distribución de dichos componentes minoritarios a lo largo de la pieza.

De las distintas técnicas que nos eran accesibles en seguida nos restringimos a dos, en concreto XRF ("X-Ray Fluorescence") y PIXE. XRF es una técnica ampliamente utilizada en el análisis de aleaciones y otros muchos campos. Nosotros disponíamos de un sistema de XRF que utiliza fuentes radiactivas (Respaldiza, 1984) como agente excitador. Sin embargo, dada la relativamente baja sección eficaz de producción de rayos X para Al y Si que se obtiene con las fuentes de que disponíamos (^{241}Am , ^{109}Cd , ..) y el hecho de que no teníamos una cámara de vacío que facilitara la transmisión de los fotones menos energéticos, motivaron que apenas tuviésemos sensibilidad para los rayos X del Al y del Si. Por ello decidimos emprender un estudio de dichas aleaciones mediante la técnica de PIXE.

Además, la mayoría del trabajo realizado con PIXE en metalurgia ha consistido en pruebas sobre cálculos de fluorescencia secundaria (Ahlberg, 1977; Richter y Watjen, 1981; Mommsem H., 1979; Smit, 1985) y parecía interesante iniciar el estudio de esta técnica en el análisis de aleaciones binarias, tal y como han sugerido entretanto otros autores (Campbell y Cookson, 1984).

En un primer trabajo (Respaldiza et al., 1985) estudiamos la distribución de los elementos minoritarios a lo largo de una pieza de la llanta. Posteriormente hemos emprendido la tarea de determinar la concentración de Si de la aleación que, como veremos con detalle, se ve dificultada por la presencia de segregaciones de este elemento. Para ello hemos estudiado en profundidad el rendimiento de los rayos X del Si de tres patrones que fueron fabricados con ese fin. Finalmente hemos realizado un modelo que nos facilite el determinar las correcciones necesarias para tener en cuenta el agrupamiento en granos del Si.

A continuación presentaremos las fórmulas fundamentales en el análisis por TPIXE y su aplicación al caso de las aleaciones de Al/Si para continuar después con la exposición de resultados y presentación del modelo propuesto.

4.2 RENDIMIENTO DE RAYOS X EN ALEACIONES DE Al/Si.-

4.2.1 Análisis de muestras gruesas por PIXE. Aplicación a las aleaciones de Al/Si.-

El análisis por PIXE de muestras finas ha sido ampliamente utilizado en distintas áreas: material biológico, muestras ambientales, etc... como consecuencia de su relativa sencillez. Sin embargo, el análisis por PIXE de muestras gruesas ha tenido una menor aplicación debido a su mayor complejidad que radica básicamente en dos fenómenos físicos: el frenado de los protones al penetrar en la muestra, y la absorción sufrida por los rayos X al abandonarla. También surgen dificultades suplementarias debidas generalmente a la falta de homogeneidad de la muestra y/o a la producción de fluorescencia secundaria (o emisión de rayos X provocada por otros procesos distintos de las ionizaciones producidas por los proyectiles). Así, para una muestra gruesa y homogénea (al menos en la dimensión del haz) el rendimiento de rayos X del elemento de número atómico Z y concentración en peso C, vendrá dado, si despreciamos los efectos de fluorescencia secundaria, por (Campbell y Cookson, 1984):

$$Y(z) = \frac{N_{AV} \omega_z b_z \epsilon_{zz}}{A_z} N C_z \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_z(E) T_z(E)}{S(E)} dE \quad (4.1)$$

siendo:

$Y(z)$.- área neta del pico considerado

N_{AV} .- número de Avogadro

ω_z .- rendimiento de fluorescencia

b_z .- probabilidad relativa de la radiación seleccionada

ϵ_{zz} .- eficiencia del detector para la energía correspondiente

A_z .- masa atómica del elemento Z

N y E_0 .- número total y energía de las partículas incidentes

$\sigma_z(E)$.- sección eficaz de ionización del elemento Z para la energía E

$S(E)$.- poder de frenado del proyectil en la muestra

$T_z(E)$.- factor de atenuación de los fotones, que viene dado por:

$$T_z(E) = \exp \left(-\mu_m \frac{\omega_A}{\omega_B} \int_{E_0}^E \frac{dE}{S(E)} \right) \quad (4.2)$$

siendo α y θ los ángulos que se indican en la figura 4.1, y μ_m es el coeficiente de atenuación másico de la muestra para los fotones en cuestión. Generalmente será $\alpha=0^\circ$ y $\theta=45^\circ$ en estas experiencias.

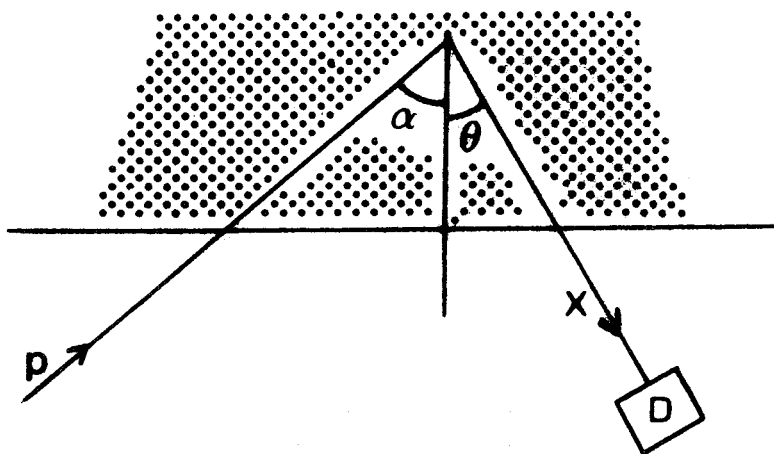


Figura 4.1.- Notación de los ángulos en TPIXE.

Tanto μ_m como $S(E)$ se refieren a la muestra, y se obtendrán como una suma pesada sobre todas las constituyentes, n , de la misma, es decir

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n C_i \mu_{mi} \quad S(E) = \sum_{i=1}^n C_i S_i(E) \quad (4.3)$$

La dispersión en energías de los protones no se tiene en cuenta en la ecuación (4.1), ya que para pequeñas profundidades la distribución de energía es estrecha y aproximadamente simétrica (Ahlberg et al., 1975), y como en ese fino intervalo de energías la sección eficaz es con buena aproximación una función lineal de la energía tendremos que el incremento en el rendimiento debido a la mayor sección eficaz para energías más altas se verá compensado por la disminución en el rendimiento debido a la menor sección eficaz para energías menores. Además, para mayores profundidades en donde la dispersión en energía es considerable, se verifica que tanto la sección eficaz como la transmisión de los rayos X han disminuido hasta valores despreciables.

Las fórmulas (4.1) y (4.2) son relativamente fáciles de calcular en el caso de análisis de elementos traza en matrices conocidas, como veremos en el capítulo siguiente. Sin embargo, en el caso de aleaciones o mezclas, en los que no hay una clara distinción entre matriz y elementos minoritarios, será necesario recurrir a procesos iterativos, puesto que para determinar μ_m y $S(E)$ deberemos conocer, según (4.3), las C_i que es precisamente lo que buscamos. El hecho de que en toda aleación exista un elemento mayoritario, en nuestro caso el Al, nos permite referir las concentraciones a él e iniciar el proceso iterativo tomando como valores iniciales de μ_m y $S(E)$ los correspondientes a una matriz de Al puro. Este

procedimiento ha sido utilizado con éxito por otros autores (ver por ej. Ferreira y Gil, 1981) sobre todo en el análisis de monedas de Cu, Ag y Au.

El referir las concentraciones de los distintos elementos a la del Al nos librará de la necesidad de tener que hacer medidas de la carga que incidió sobre la muestra, así como será sólo necesario conocer la curva de eficiencia relativa. Además no habrá que realizar correcciones por tiempo muerto.

En efecto, a partir de (4.1) es fácil llegar a que

$$R_z = \frac{C_z}{C_{Al}} = \frac{Y(z) A_z \omega_{AE} b_{AE} \epsilon_{AE} I_{AE}}{Y(AE) A_{AE} \omega_z b_z \epsilon_z I_z} \quad (4.4)$$

donde I_{AE} e I_z son las integrales que aparecían en (4.1) para el Al y el elemento de número atómico Z respectivamente.

El procedimiento de cálculo será entonces el siguiente: en una primera iteración utilizamos μ_m y $S(E)$ del Al puro para encontrar los R_z . A partir de éstos, y supuesto que la suma de todos los C_z sea 100% (lo que quiere decir que tenemos que asegurarnos de que recogemos los rayos X de todos los elementos presentes en la muestra), se obtienen dichos C_z que se utilizan en las ecuaciones (4.3) para calcular los correspondientes μ_m y $S(E)$. Con éstos se calcula de nuevo los R_z y así sucesivamente, hasta encontrar la convergencia, es decir, hasta que los C_z que obtenemos en una iteración no varíen apreciablemente de los que obtuvimos en la iteración anterior.

La precisión de nuestro análisis vendrá directamente influenciada por el conjunto de datos que utilicemos para evaluar los distintos términos de la ecuación (4.4) y que pasaremos a revisar.

El área neta de los picos, $Y(z)$, viene afectada por dos tipos de errores: la fluctuación estadística correspondiente y el error del ajuste. El propio programa AXIL nos suministra junto con el área del pico su correspondiente error, que deberemos considerar en cada caso particular.

El rendimiento de fluorescencia, ω_z , lo tomamos del trabajo de Bambynek et al. (1972) que para la zona de elementos que nos interesa le asigna incertidumbres inferiores al 2%. Los coeficientes de atenuación los tomamos de Plechaty et al. (1975) y tienen una imprecisión del 2%-5%.

Los datos sobre el poder de frenado, $S(E)$, lo hemos obtenido de la tabulación de Andersen y Ziegler (1977), que usan fórmulas basadas en expresiones teóricas con parámetros derivados de ajustes a una extensa colección de datos anteriores a 1977 pesados de acuerdo con su calidad. Las desviaciones respecto de los datos experimentales son del orden del 1% en el rango de energías de interés para TTPIXE.

Respecto de la sección eficaz, y como ya indicamos en el capítulo 2, es muy conveniente utilizar fórmulas semiempíricas, debido a la gran dispersión de los datos experimentales y a la complejidad de los modelos teóricos que han sido propuestos.

La mayoría de los trabajos publicados en PIXE han utilizado la fórmula semiempírica propuesta por Akselsson y Johansson (1974) y después revisada por Johansson y Johansson (1976). Dichos autores obtuvieron una curva universal, mostrada en la figura 4.2, al representar $u_i^2 \sigma$ frente a $E/\lambda u_i$, siendo u_i la energía de ligadura del electrón, E la energía del protón, λ la razón masa del protón a masa del electrón y σ la sección eficaz de ionización.

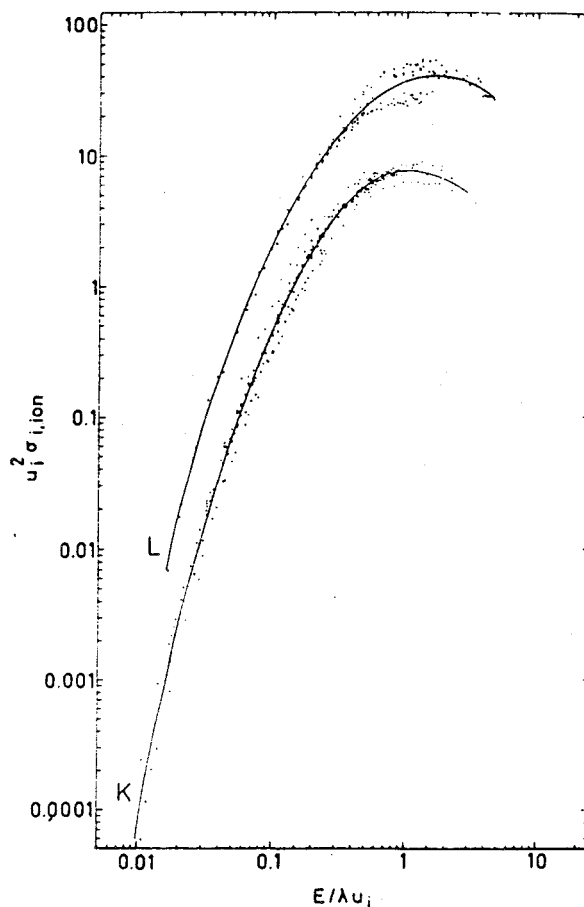


Figura 4.2.- Ajuste por polinomios de 5° grado a los datos $u_i^2 \sigma$ frente a $E/\lambda u_i$; (véase texto).

Dicha curva se ajusta por un polinomio de quinto grado

$$\ln(\sigma_i u_i^2) = \sum_{n=0}^5 b_{i,n} \left[\ln \frac{E}{\lambda u_i} \right]^n \quad (4.5)$$

con $i =$ capa K ó L. Los valores de los $b_{i,n}$ pueden encontrarse en Johansson y Johansson (1976) (en este trabajo aparece erróneamente un factor 10^{-3} en su versión de la ecuación (4.5)). Los autores señalan que para $i=K$ y $0.034 \leq E/\lambda u_K \leq 0.92$ la curva es mejor del 1% y en los extremos mejor del 5%. Para $i=L$ es mejor del 2% para $0.084 \leq E/\lambda u_L \leq 2.33$ y mejor del 8% en los extremos.

En la última conferencia de PIXE, Paul (1984) presentó una fórmula analítica de la sección eficaz de producción de rayos X de la capa K: $\sigma_X^K = S_c \tilde{\sigma}_f$, donde $\tilde{\sigma}_f = W_K \tilde{\sigma}_{ECPSSR}$ siendo $\tilde{\sigma}_{ECPSSR}$ la sección eficaz de ionización teórica según el modelo ECPSSR de Brandt y Lapicki (ver sección 2.2) y W_K el rendimiento de fluorescencia tomados de las tablas de Krause (1979). S_c es un factor de corrección próximo a la unidad, basado en una comparación de unos 2300 puntos experimentales tomados de la literatura, y que esencialmente sólo depende de la velocidad reducida ξ , pudiéndose aproximar por una función analítica. Paul representa $\log(\tilde{\sigma}_X^K Z^{2.2})$ en función de $e = \log(E/Z^2)$, donde Z es el número atómico del blanco y E es la energía del protón en MeV, y aproxima esta función por un polinomio de sexto grado en e siendo los coeficientes funciones de Z. Obtiene así una función analítica para $11 \leq Z \leq 90$ y $-3.7 \leq e \leq -1.4$, cuya precisión se detalla en la tabla 4.1.

Z_2	$\log \xi$	$\log(E_1/Z_1^2)$ (approx.)	Error of \bar{s}	Fitting error of σ_f	Error of σ_f^a
11-20	< -0.2	< -2.85	20%	6%	21%
	> -0.2	> -2.85	10%	4%	11%
21-30	(-0.65, -0.55)	(-3.7, -3.5)	5%	1.5%	5%
	(-0.55, 0.3)	(-3.5, -1.8)	2%	1.5%	2.5%
	(0.3, 0.5)	(-1.8, -1.4)	5%	1.5%	5%
31-60	(-0.68, 0.1)	(-3.7, -2.1)	8%	3%	8.5%
61-90	(-0.75, -0.12)	(-3.7, -2.4)	10%	3%	10%

Tabla 4.1.- Errores estimados (desviación standard) de la sección eficaz σ_X^a .

Omitimos aquí por brevedad las fórmulas de Paul con la tabla de coeficientes, que pueden verse en el trabajo citado. Pero debemos señalar que hay dos erratas en el artículo de Paul: en la ecuación (1), línea 3 debería decir:

$$S_c = 0.975316 + 0.0165458 \ln [13.6 (y + 0.393)]$$

y en la tabla 3, línea 1, la segunda entrada debería ser

$$C_2 = -0.0334597$$

En la figura 4.3 hemos realizado una comparación de los valores obtenidos por las fórmulas de Paul y de Johansson, para distintos Z y E en la zona en que estamos interesados. Como se puede apreciar, sólo aparecen grandes diferencias en la zona de muy bajas energías, que en principio es la zona donde ambas fórmulas tienen una menor precisión. Así, por ejemplo, los rangos de precisión que antes hemos señalado se traducen para:

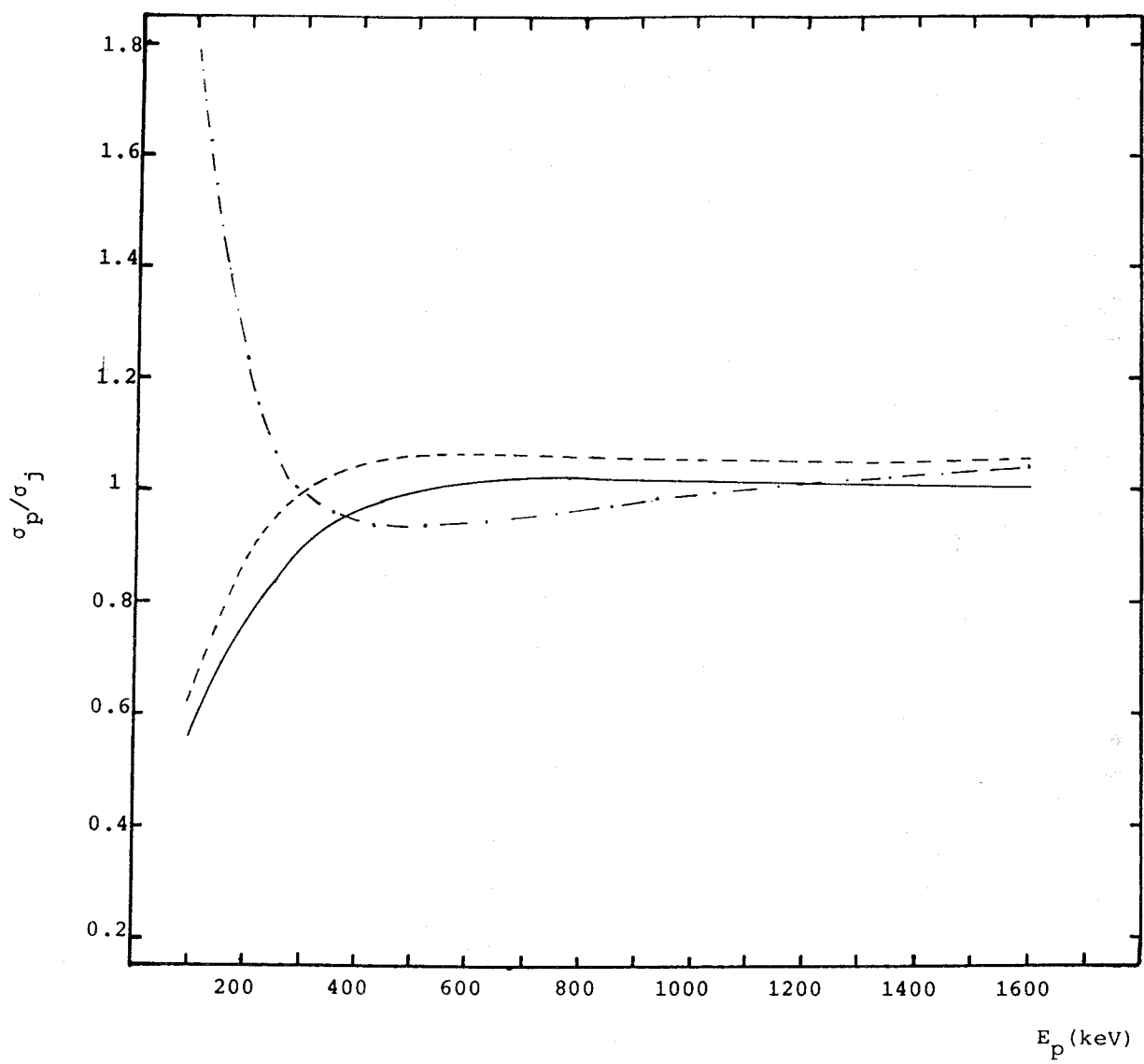


Figura 4.3.- Cociente entre los valores obtenidos para la sección eficaz de producción de rayos X por la fórmula de Paul y por la de Johansson en función de la energía del protón para fotones de Na(-.-.-), Al(—) y Zn(-.-).

Johansson:	Z=11	67 keV \leq E \leq 1.8 MeV	incertidumbre \simeq 1 - 5%
	Z=30	600 keV \leq E \leq 16 MeV	
	Z=11	171 keV \leq E	incertidumbre \simeq 21%
		E \geq 171 keV	incertidumbre \simeq 11%
PAUL:			
	Z=30	180 keV \leq E \leq 35 MeV	incertidumbre \simeq 2 - 5%

Además, como ya hemos mencionado y veremos con detalle más adelante, la contribución de los protones de baja energía al rendimiento total de rayos X es muy pequeña, por lo que no deben de aparecer grandes diferencias al usar una u otra en la región de nuestro interés. Así Campbell et al. (1983), al realizar un estudio pormenorizado de las incertidumbres en el análisis por TPIXE, en el que compararon las distintas fuentes de datos (coeficientes de atenuación, secciones eficaces, poder de frenado...) encontraron diferencias del 0.1% en los resultados obtenidos al utilizar la fórmula de Johansson o el modelo ECPSSR (del que deriva la fórmula de Paul). Sin embargo, y pese a su mayor complejidad, hemos preferido utilizar la fórmula de Paul puesto que, como Campbell et al. señalan, en una región de Z más amplia que la considerada el comportamiento de esta fórmula es más preciso que el de la fórmula de Johansson.

Las experiencias con las aleaciones de Al/Si las realizamos en la cámara preta, lo que nos permitió utilizar el procedimiento de Lennard y Phillips (1979) en la determinación de la eficiencia del fotopico de nuestro detector de Si(Li). Para ello contamos, mediante el detector de barrera de Si de que dispone dicha cámara, el número de partículas que son retrodispersadas en la muestra, lo que constituye la base de la técnica RBS, como ya dijimos.

El rendimiento de rayos X para una muestra suficientemente fina como para que los protones no sean frenados apreciablemente y para que los rayos X no sufran apenas atenuación en la muestra vendrá dado, en el caso de incidencia normal de los protones ($\cos \alpha = 1$), por (ver por ej. Campbell et al., 1985):

$$\chi(Z) = \sigma_z(E) \omega_z b_z \epsilon_{tz} N N_z \quad (4.6)$$

donde $\bar{\sigma}_z$, ω_z , b_z y N han sido ya definidos y N_z es el número de átomos por unidad de superficie del elemento Z. ϵ_{tz} será el producto de la eficiencia intrínseca ϵ_z por el factor de ángulo sólido, $\Omega_x/4\pi$.

Análogamente, el rendimiento de partículas retrodispersadas será (ver por ej. Mitchell y Reher, 1983):

$$P(Z) = \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \Omega_P \epsilon_P N N_Z \quad (4.7)$$

donde $d\sigma_s/d\Omega$ es la sección eficaz diferencial de dispersión elástica para el ángulo de 165° , Ω_P es el ángulo sólido del detector de partículas y ϵ_P es su eficiencia (que es igual a la unidad para protones y alfas).

Dividiendo (4.6) por (4.7) y teniendo en cuenta lo que hemos dicho sobre ϵ_{AZ} y ϵ_P , quedará:

$$\epsilon_Z = \frac{4\pi X(Z)}{\omega_Z b_Z \sigma_Z(E_0) P(Z)} \frac{d\sigma_s}{d\Omega} \frac{\Omega_P}{\Omega_X} \quad (4.8)$$

Además, como estamos sólo interesados en medir las eficiencias relativas al Al, tendremos que:

$$\frac{\epsilon_{AE}}{\epsilon_Z} = \frac{X(AE)}{X(Z)} \frac{P(Z)}{P(AE)} \frac{d\sigma_{AE}/d\Omega}{d\sigma_Z/d\Omega} \frac{\omega_Z b_Z \sigma_Z(E_0)}{\omega_{AE} b_{AE} \sigma_{AE}(E_0)} \quad (4.9)$$

Bastará entonces conocer los valores de las secciones eficaces de producción de rayos X y de retrodispersión de los proyectiles, no siendo por tanto necesario la medida de la carga que incidió sobre la muestra ni de los ángulos sólidos abarcados por los detectores.

Esta manera de determinar la eficiencia tiene implícita otra ventaja, y es que sólo vamos a necesitar conocer con precisión la variación de σ_Z con E, y no su valor absoluto, al hacer la integración sobre la trayectoria del protón en el análisis de las muestras gruesas. En efecto, si sustituimos (4.9) en (4.4) poniendo de una manera explícita las integrales, tendremos

$$R_Z = \frac{Y(Z) X(AE) P(Z)}{Y(AE) X(Z) P(AE)} \frac{A_Z}{A_{AE}} \frac{\frac{d\sigma_{AE}}{d\Omega}}{\frac{d\sigma_Z}{d\Omega}} \frac{\int_{E_0}^0 \frac{\sigma_{AE}(E) T_{AE}(E)}{\sigma_{AE}(E_0) S(E)} dE}{\int_{E_0}^0 \frac{\sigma_Z(E) T_Z(E)}{\sigma_Z(E_0) S(E)} dE} \quad (4.10)$$

De esta manera puede realizarse un análisis de gran precisión haciendo una calibración con muestras delgadas de los elementos que queramos analizar. Es más, como la variación de la eficiencia con la energía por encima de los 4 keV es muy suave, bastará un conjunto relativamente pequeño de elementos para cubrir el rango $11 < Z < 92$ mediante la medida de los rayos K y L (Kaufmann y Steenblik, 1984) de esos elementos y después realizar un

ajuste mediante una curva apropiada, que incluso puede elegirse de manera que responda al modelo físico de la detección en los detectores de Si(Li) (Johansson et al., 1981).

Siguiendo los resultados de Lennard y Phillips, nosotros hemos usado la conocida expresión de la sección eficaz diferencial de dispersión elástica dada por Rutherford (en coordenadas laboratorio):

$$\frac{d\sigma_z}{d\Omega} = \left(\frac{Z_p Z e^2}{2E \sin^2 \theta} \right)^2 \frac{\left[\cos \theta + \left[1 - \left(\frac{A_p \sin \theta}{A_z} \right)^2 \right]^{1/2} \right]^2}{\left[1 - \left(\frac{A_p \cos \theta}{A_z} \right)^2 \right]^{1/2}} \phi^2 \quad (4.11)$$

siendo Z_p y A_p el número atómico y la masa del proyectil (en nuestro caso protones) y $\theta=165^\circ$.

Hemos utilizado un conjunto de blancos delgados obtenidos por evaporación, autosoportados o depositados sobre una capa de C, para realizar la calibración de nuestro detector. En concreto, disponemos de blancos de: Mg, Al, Si, ClCs, BrK, Sc, Fe y Cu, que nos permiten realizar una calibración en la zona 1-15 keV.

En las figuras 4.4 y 4.5 se muestran el espectro de RBS y el de PIXE obtenidos al bombardear con protones de 800 keV la lámina de Si. En el espectro de PIXE se aprecian pequeñas impurezas de elementos más pesados (P, S y Cl), mientras que en el de RBS aparecen los picos del C del grafito que soporta al Si y del O, ya que el material que se evaporó era óxido de silicio. La separación de los picos en RBS viene gobernada por el factor cinemático, K_z , o cociente entre la energía del proyectil incidente y la energía del proyectil tras la colisión con el átomo de número atómico Z, y que viene dado por:

$$K = \frac{E}{E_0} = \frac{A_p^2}{(A_z + A_p)^2} \left[\cos \theta + \left(\frac{A_z^2}{A_p^2} - \sin^2 \theta \right)^{1/2} \right]^2 \quad (4.12)$$

La figura 4.6 (tomada de Mitchell y Reher, 1983) muestra de manera idealizada la capacidad de análisis de masas permitida por la técnica de RBS. Puede apreciarse que la separación entre masas adyacentes no es lineal con la energía sino que disminuye conforme aumenta la masa del blanco, siendo fácil resolver por ej. entre O y F (diferencia de energía de 131 keV) mientras que no es posible hacerlo entre Pt y Au (con una separación en energía de 1.4 keV).

Puesto que únicamente pretendemos obtener una curva experimental de calibración, sin hacer comparación con ningún modelo teórico, sólo tomaremos el área del fotopico de los distintos rayos X, sin considerar por tanto los picos de escape ni la cola de baja energía. Además, en aquellos casos en que la resolución de nuestro detector nos permita

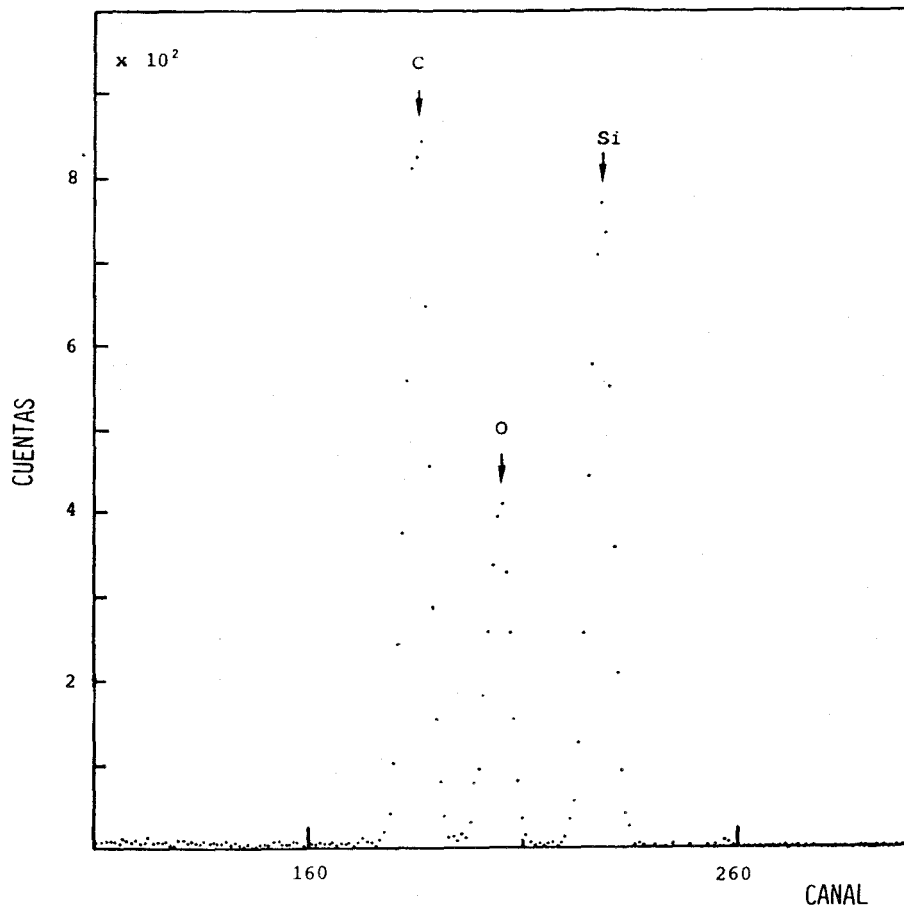


Figura 4.4.- Espectro de RBS de una lámina de Si bombardeada con protones de 800 keV.

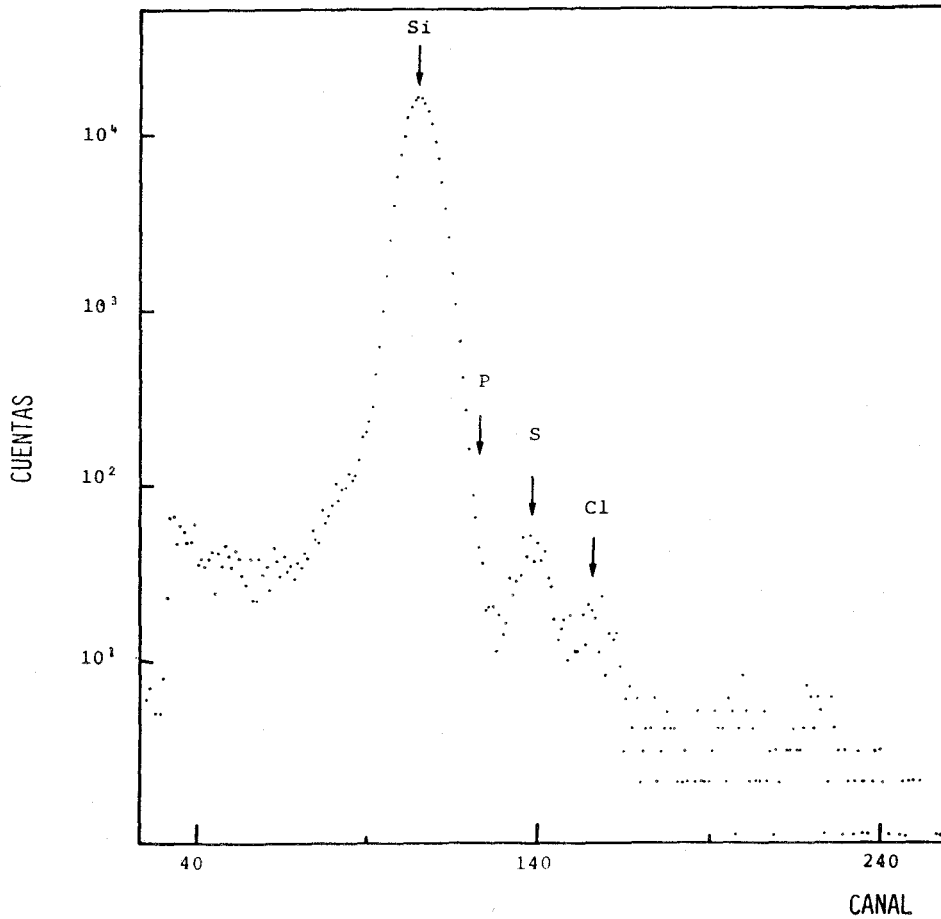


Figura 4.5.- Espectro de PIXE obtenido simultáneamente al anterior de RBS.

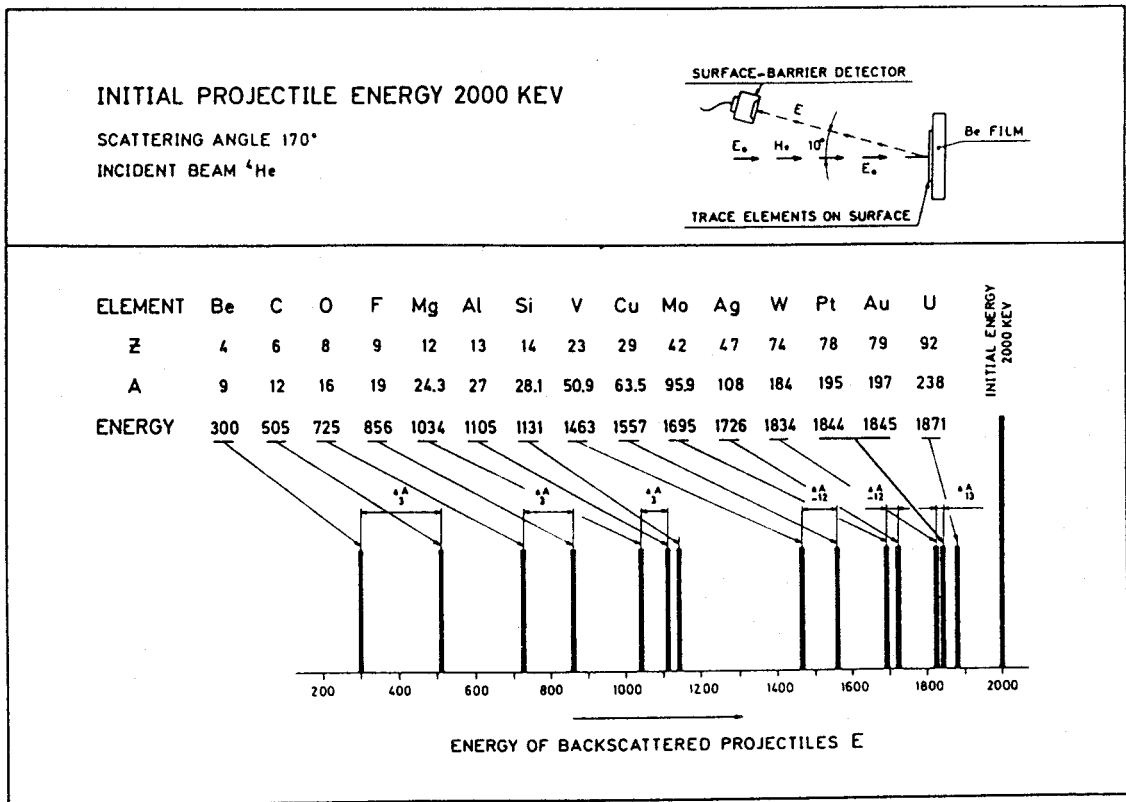


Figura 4.6.- Espectro idealizado de RBS mostrando la separación en energía de los elementos debido al efecto del factor cinemático.

separar el K_{α} del K_{β} , sólo tomaremos el área del primero. Como estos criterios se mantendrán para patrones y muestras a analizar, y de acuerdo con la ecuación (4.10), estaremos seguros de actuar correctamente.

La precisión de nuestras determinaciones de las eficiencias relativas, según (4.9), dependerá directamente de la precisión con que conozcamos las secciones eficaces, aparte de los errores estadísticos de la medida. Lennard y Phillips hicieron medidas para corroborar la bondad de la fórmula de Rutherford (4.11) en determinar la sección eficaz diferencial de dispersión elástica en el caso de protones de distintas energías y para distintos blancos. En la tabla 4.2 se muestran los resultados que obtuvieron, pudiéndose verificar un excelente acuerdo en todos los casos. La precisión que esperamos alcanzar en los valores de la sección eficaz de producción de rayos X se recogieron en la tabla 4.1.

Para evitar posibles errores aleatorios, hicimos medidas de la eficiencia del detector para rayos X provocados por protones de diferentes energías para cada uno de los blancos. Podemos obtener así una primera estimación de la precisión de dichas medidas. En la tabla 4.3 se muestra una de las distintas series de medidas de la eficiencia para el Al que hemos realizado a lo largo del presente trabajo. Se ha multiplicado por el valor Ω_T/Ω_X para que se pueda realizar una comparación inmediata con la curva (3.17) del cálculo teórico de la eficiencia. Se encuentra un valor bastante inferior, lo que no es de extrañar puesto que ya mencionamos que

Z_2	$E(^1\text{H}^+) = 0.5 \text{ MeV}$	$E(^1\text{H}^+) = 1.0 \text{ MeV}$
12 (Mg)	1.01 ± 0.04	0.99 ± 0.04
13 (Al)	1.04 ± 0.04	0.98 ± 0.04
14 (Si)	1.00 ± 0.04	1.00 ± 0.04
20 (Ca)	-	0.98 ± 0.03
28 (Ni)	1.03 ± 0.03	1.00 ± 0.03

Tabla 4.2.- Razón entre la sección eficaz para la dispersión elástica dada por la fórmula de Rutherford y la medida experimentalmente para un ángulo de 160° . Todos los blancos, Z_2 , tenían la composición isotópica natural.

las incertidumbres en los espesores supuestos al realizar la curva (3.17) pueden introducir en la zona de bajas energías errores muy apreciables. Además no hay que olvidar que no estamos considerando la cola de baja energía al determinar el área, lo que hará que ésta sea menor. De todas maneras, hemos realizado este mismo ejercicio con todos los elementos, y obtenemos sistemáticamente valores inferiores a los de la curva (3.17) por lo que será necesario que reconsideremos los valores de los distintos absorbentes y/o que estudiemos la eventualidad de la creación de una capa de hielo en la parte frontal de nuestro cristal de Si(Li).

$E_p(\text{keV})$	$\sigma_x(E_p)$ (barns)	ϵ_x
600	313	0.0877
800	492	0.0849
800	492	0.0848
1000	649	0.0861
1200	780	0.0706
1600	967	0.0827

$$\bar{\epsilon}_x = 0.083 \pm 0.006 \text{ (7\%)}$$

Tabla 4.3.- Medidas de la eficiencia de fotopico de la radiación K_α del Al realizadas a distintas energías de incidencia de los protones.

En la tabla 4.4 se presentan los valores de las eficiencias relativas al Al que obtuvimos en una de nuestras calibraciones para el conjunto de elementos anteriormente señalado. Las incertidumbres que estimamos están en torno al 5%, y vienen fundamentalmente motivadas por las incertidumbres en las secciones eficaces de producción de rayos X.

<u>Elemento</u>	<u>ϵ_{Al}/ϵ_z</u>
Mg	5.0
Si	0.35
Cl	0.18
K	0.12
Sc	0.10
Fe	0.085
Cu	0.081
Br	0.077

Tabla 4.4.- Medidas de la eficiencias relativas al fotopico K_{α} del Al de las emisiones K_{α} de distintos elementos.

Sin embargo, al igual que Clayton (1981), consideramos que el error total del análisis no será la simple suma cuadrática de los distintos errores que hemos venido presentando, debido a la forma en que las distintas variables entran en la ecuación (4.10).

Allí podemos ver que debido al termino $\tilde{\sigma}_z(E)/\tilde{\sigma}_z(E_0)$ no deberemos considerar el error en el valor absoluto de la sección eficaz, sino sólo su precisión en dar la variación con la energía. Campbell et al. (1983) consideran que utilizando la fórmula de Johansson para rayos K el error introducido por la dependencia de la energía en σ es sólo del 2%-3%. En el caso de las aleaciones de Al/Si, y dada la proximidad en Z del Si al Al, cabe esperar que esta contribución sea inferior, puesto que es muy probable que el error de $\tilde{\sigma}_z(E)/\tilde{\sigma}_z(E_0)$ tenga el mismo signo y magnitud en ambos elementos.

Para evaluar la influencia de las incertidumbres en los coeficientes de atenuación y en el poder de frenado, hemos creído oportuno utilizar un procedimiento directo. Es decir, vamos a determinar directamente las variaciones que se obtienen en el resultado final al incrementar o disminuir los distintos coeficientes en un valor proporcional a las incertidumbres que le atribuimos. En la tabla 4.5 se muestran las variaciones relativas (en %) obtenidas en el análisis del Si de tres aleaciones patrones de 5%, 15% y 25% en Si cuando variamos el poder de frenado un 1% y los coeficientes de atenuación un 5% (excepto el $\mu_{Si,AC}$ que por estar junto al borde de absorción viene afectado de un error mayor, y lo hemos hecho variar un 10%). Puede apreciarse que el error más importante vendrá causado por la incertidumbre en los coeficientes de atenuación, sobre todo en el caso de las aleaciones de menor contenido en Si, ya que en este caso el $\mu_{Si,SP}$ es más parecido al $\mu_{Si,AC}$, que tiene una mayor incertidumbre.

C_{Si}	<u>Poder Frenado</u>		<u>Coef. Aten.</u>	
	<u>+</u>	<u>-</u>	<u>+</u>	<u>-</u>
5%	-0.23	+0.25	5.35	-5.80
15%	-0.17	+0.17	3.99	-4.50
25%	-0.09	+0.09	1.88	-2.55

Tabla 4.5.- Variaciones relativas (en %) en el resultado final del análisis del Si de tres aleaciones (5%, 15% y 25% en Si) al variar el poder de frenado ($\pm 1\%$) y los coeficientes de atenuación (véase texto).

De esta manera, y puesto que en general los errores de estadística de recuento van a ser despreciables, podemos considerar como precisión media de nuestros análisis de las aleaciones de Al/Si un 3% a un 5%.

4.2.2 Fluorescencia secundaria.-

La ecuación (4.1) presupone que el único proceso capaz de generar rayos X es la ionización provocada directamente por los proyectiles del haz. Sin embargo, otros autores han encontrado que en algunas condiciones se pueden generar rayos X de una manera eficiente por procesos secundarios. Es lo que se suele denominar fluorescencia secundaria.

Según Ahlberg (1977) la producción de rayos X secundarios puede seguir a excitación causada por:

- i) fotones de Bremsstrahlung de los protones y electrones secundarios.
- ii) electrones secundarios.
- iii) colisiones blanco-blanco.
- iv) electrones Auger.
- v) rayos X primarios.

Después de algunas consideraciones Ahlberg llega a la conclusión de que la única fuente de importancia en la excitación secundaria son los rayos X primarios. Van der Kam et al. (1977) consideran que a veces puede ser necesario introducir correcciones para tener en cuenta los rayos X inducidos por los electrones secundarios, sobre todo en el caso de elementos traza ligeros en materiales pesados.

Algunos autores han desarrollado procedimientos para calcular el efecto de la fluorescencia secundaria (Kundson, 1978; Heck, 1981; Richter y Watjen, 1981; Rohrbach et al., 1984) de una manera rigurosa. Sin embargo, tal vez el formalismo más eficiente sea el de Reuter et al. (1975) que lo aplican al caso particular de incidencia normal de los protones (como en nuestro caso). Además, estos autores han derivado una versión aproximada que provee un rápido test de cuándo el efecto es significativo o no.

La idea básica es que en un blanco la intensidad de la radiación característica de un elemento A puede aumentarse por la excitación secundaria producida principalmente por la radiación característica de otro elemento B del blanco tal que $h\nu_B$ sea mayor que la energía crítica de excitación del elemento A. Este efecto se verá favorecido si la sección eficaz de producción de rayos X y la concentración del elemento B es mayor y $h\nu_B$ está ligeramente por encima de la energía de excitación de A. Esta última condición se da precisamente en las aleaciones de Al/Si, donde el K_{α} del Si tiene una energía de 1.740 keV y el borde de absorción K del Al es de 1.559 keV. Será por tanto necesario tener algún criterio para evaluar la posible fluorescencia del Al por los rayos X del Si. Para ello, aplicaremos la fórmula de Reuter et al., que con muy buena aproximación nos da el cociente entre el número de rayos X de Al secundarios y el de rayos X primarios:

$$R = \frac{N_{K_{\alpha}, Al, sec}}{N_{K_{\alpha}, Al, pri}} = \frac{1}{2} C_{Si} \frac{\mu_{K_{\alpha}, Si, Al}}{\mu_{K_{\alpha}, Si, SPL}} \frac{\Gamma_{Al}^{-1}}{\Gamma_{Al}} \frac{\sigma_{Si}(E_0)}{\sigma_{Al}(E_0)} \frac{A_{Al}}{A_{Si}} W_{K, Si} \quad (4.13)$$

donde C_{Si} es la concentración en peso de Si, $\mu_{K_{\alpha}, Si, Al}$ y $\mu_{K_{\alpha}, Si, SPL}$ son los coeficientes de atenuación del fotón K_{α} del Si en una matriz de Al y en la muestra real, σ son las secciones eficaces de ionización, E_0 es la energía de los iones incidentes, A son las masas atómicas, $W_{K, Si}$ es el rendimiento de fluorescencia del Si y Γ_{Al} es el "salto de atenuación" definido como el cociente de los dos coeficientes de atenuación en el borde de absorción del Al (por convenio el valor mayor se divide por el más pequeño; según Tertian y Claisse (1982), pág. 22, $(\Gamma_{Al}^{-1})/\Gamma_{Al} = 0.929$).

En la tabla 4.6 se presentan los resultados que hemos obtenido para distintas energías de incidencias de los protones y para distintas concentraciones de Si.

Puede apreciarse que para el caso de aleaciones de bajo contenido de Si (inferiores al 50%) no sería necesario realizar correcciones para tener en cuenta el efecto de la fluorescencia secundaria, pues es despreciable. Por ello, en el análisis de aleaciones de Al/Si en que estamos interesados, y que son aquellas de uso corriente en la industria ($C_{Si} \cong 10\%$), podemos desprestigiar los efectos de producción de rayos X del Al por rayos X característicos del Si frente a la producción por los iones del haz.

Csi %	Ep(keV)			
	400	800	1200	1600
1	0.01	0.01	0.01	0.01
5	0.05	0.06	0.06	0.07
15	0.16	0.18	0.19	0.20
25	0.27	0.30	0.32	0.34
50	0.53	0.59	0.64	0.67
75	1.59	1.78	1.91	2.01
85	3.61	4.03	4.33	4.57
95	6.05	6.75	7.26	7.66
99	8.40	9.38	10.1	10.6

Tabla 4.6.- Razón del número de fotones de Al secundarios al de fotones primarios (en %) para distintas energías de incidencia del protón y diversas concentraciones de Si, según la fórmula de Reuter et al.

4.2.3 Cálculo de las integrales. Programa MIPIXE.-

Hemos creado un programa de ordenador en Fortran que llamamos MIPIXE para el cálculo de las concentraciones de los distintos elementos en las aleaciones de Al/Si, aunque también es fácilmente aplicable a todo tipo de aleaciones, siempre que no sean necesarias correcciones por fluorescencia secundaria.

Se fundamenta en la aplicación de la ecuación (4.4) según el proceso iterativo que describíamos en el párrafo a continuación de la misma.

La principal dificultad radica en la resolución de las integrales, debido a las peculiaridades de la función integrando que pasaremos a revisar a continuación.

Aunque algunos autores han preferido utilizar aproximaciones para evitar la necesaria integración numérica (Garten et al., 1981), nosotros hemos preferido realizar dicha integración, prestando especial atención al método de realizarla. En particular, hemos creado dos versiones del programa: una que utiliza el método de Simpson y otra que usa el método de Gauss.

En la figura 4.7 se presenta el poder de frenado para protones en matrices de Al y Si en función de la energía del protón, en la figura 4.8 hemos representado la sección eficaz de producción de rayos X de Al y Si dada por la fórmula de Paul (1984) frente a la energía del protón, y en la figura 4.9 representamos la transmisión de los fotones del Al y Si en función de la energía de los protones que, para cada matriz, está relacionada con la profundidad desde la que salen los rayos X a través de $S(E)$ (ver ecuación 4.2), en distintas matrices. Mientras que la sección eficaz de producción de rayos X, $\hat{\sigma}(E)$, y el poder de frenado, $S(E)$, son funciones continuas y suaves de la energía del proyectil, la transmisión, $T(E)$, del fotón de Si en matrices de Al presenta un descenso mucho más rápido que la de los fotones de Al ($\mu_{Si,Al} = 3240 \text{cm}^2/\text{g}$, $\mu_{Al,Al} = 450 \text{cm}^2/\text{g}$). Ello motiva que la función integrando, $\hat{\sigma}(E)T(E)/S(E)$, presente ese mismo pronunciado descenso en el caso de los rayos X del Si producidos en matrices con alto contenido de Al, como puede apreciarse en la figura 4.10. Por eso debemos tener gran precaución a la hora de hacer la integración, pues fácilmente se pueden obtener resultados erróneos.

Campbell y Cookson (1984) proponen que al aplicar la regla de Simpson se divida la trayectoria del ión en N pasos de igual energía, siendo:

$$N = \left[\left(K \frac{E_0}{S(E_0)} \mu_m \right)^2 + C \right]^{1/2} \quad (4.14)$$

donde K y C son constantes dependientes de la geometría de las medidas (ellos recomiendan en el caso de $E_0 = 3 \text{ MeV}$ y geometría igual a la nuestra el uso de $K = 2.86$ y $C = 144$). Para valores altos de μ_m el número N que se obtiene es muy grande, y sin embargo, como podemos apreciar en la figura 4.10 para el Si, el rendimiento se hace despreciable rápidamente en función de la profundidad, por lo que prácticamente sólo contribuye al rendimiento total los primeros intervalos.

En nuestra versión del programa que utiliza la regla de Simpson hemos seguido este criterio, y hemos truncado el cálculo cuando el rendimiento se hacía despreciable. En la integración por el método de Gauss hemos ensayado tomar distinto número de puntos, y llegamos a la conclusión de que utilizando 12 obteníamos suficiente precisión. El acuerdo entre ambas versiones del programa ha sido siempre muy satisfactorio, apareciendo diferencias al final del proceso de iteración del orden del 0.1%.

4.2.4 Otros factores que pueden limitar la precisión.-

Además de los factores que discutimos en 4.2.1, hay otros aspectos del análisis por TTPIXE que pueden limitar su precisión. Aquí nos restringiremos a los que más importancia pueden tener en el análisis de las aleaciones de Al/Si. Una información de carácter más general puede encontrarse en los trabajos de Clayton (1981) y de Campbell et al. (1983).

En primer lugar mencionaremos la necesidad de mantener durante el análisis una geometría perfectamente definida. Aparte de la necesidad usual en PIXE de mantener constante la distancia entre la región de muestra bombardeada y el detector, deberemos en TTPIXE conocer con gran

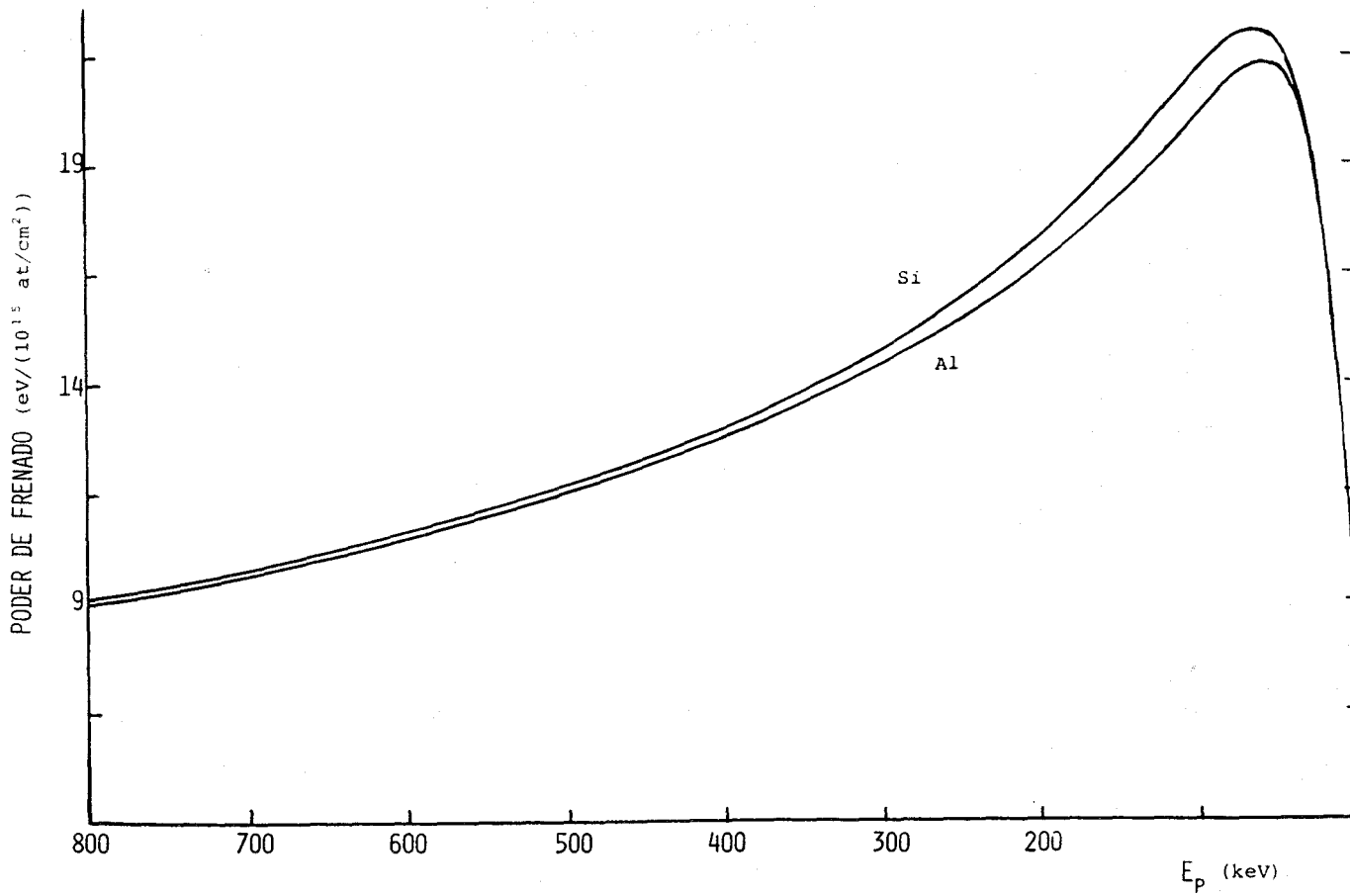


Figura 4.7.- Poder de frenado en función de la energía del protón en matrices de Al y Si.

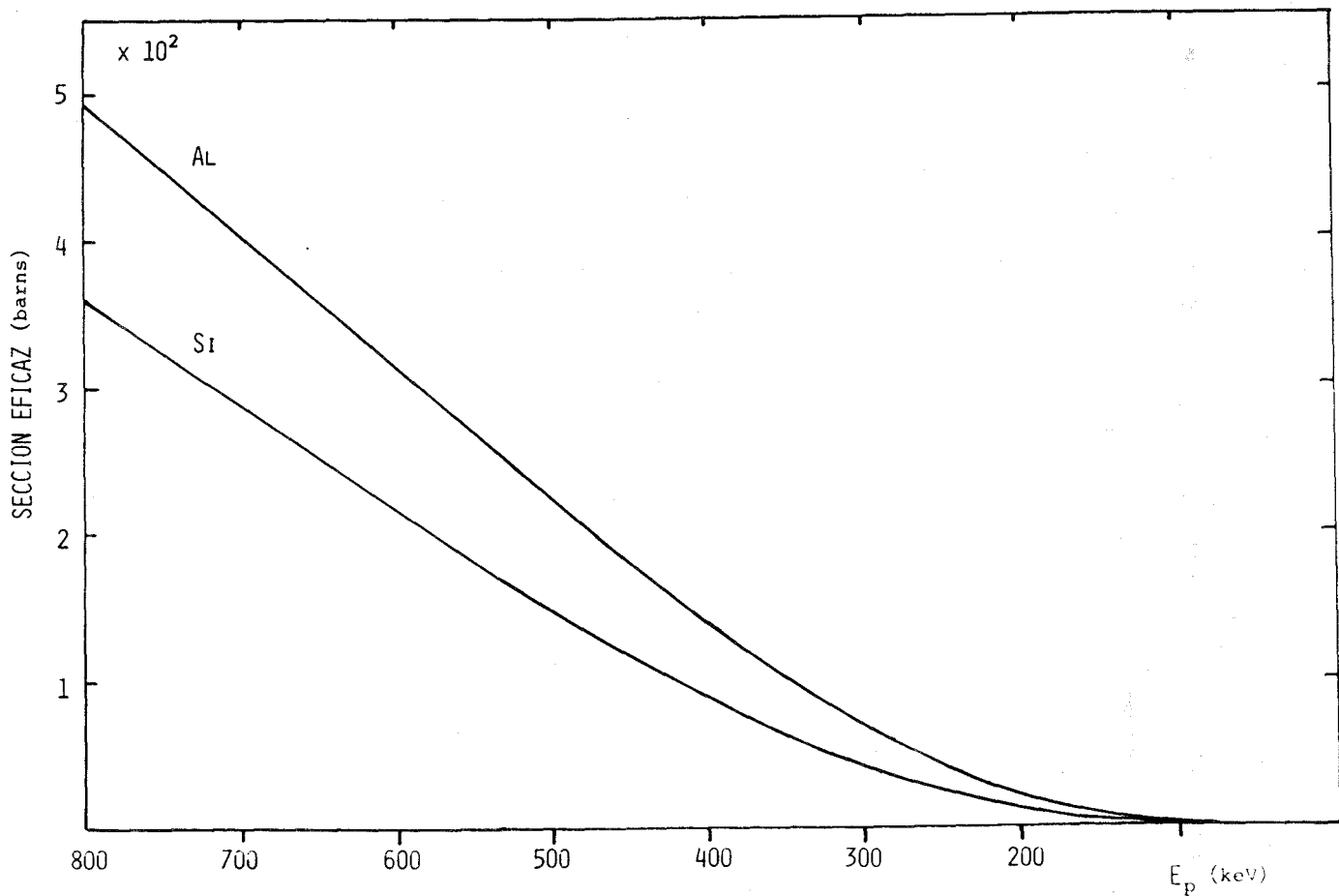


Figura 4.8.- Sección eficaz de producción de rayos X de Al y Si dada por la fórmula de Paul frente a la energía del protón.

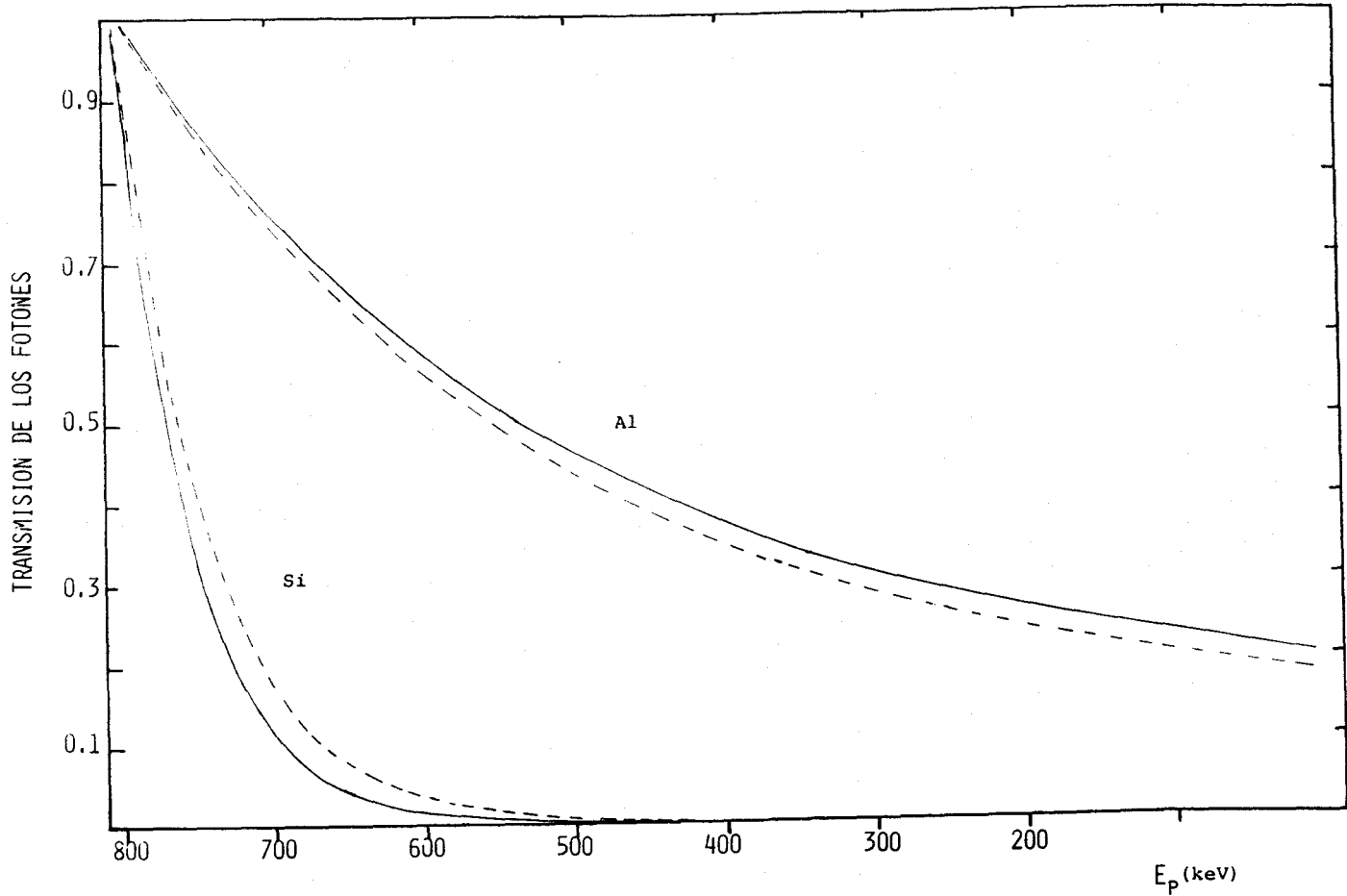


Figura 4.9.- Transmisión de los fotones de Al y Si en función de la energía de los protones para una aleación de 5% de Si (—) y para una de 25% de Si(---).

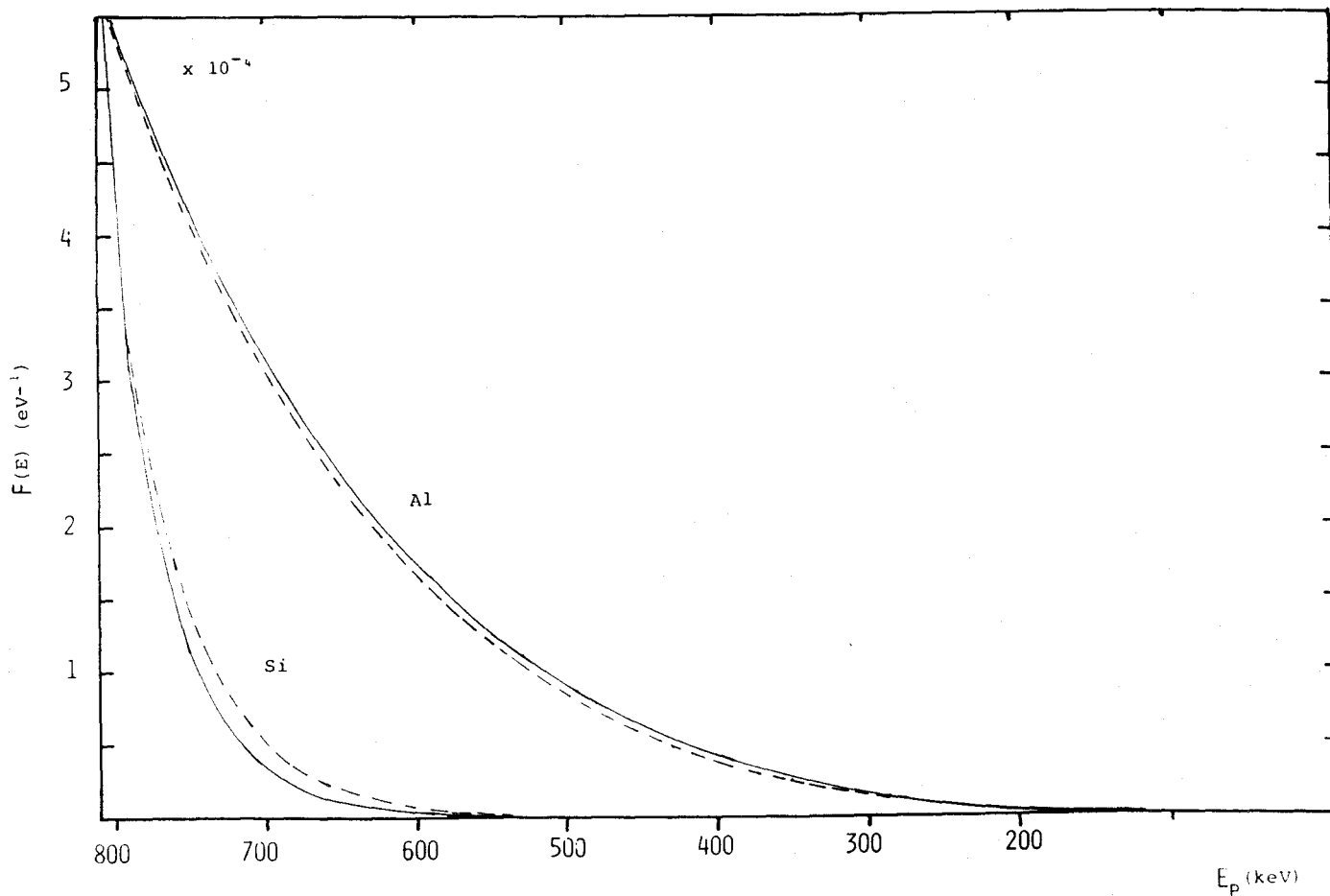


Figura 4.10.- Función integrando, $F(E)=\int(E)T(E)/S(E)$, en función de la energía del protón para una aleación de 5% de Si (—) y para una de 25% de Si (---).

precisión los ángulos de entrada del haz, α , y de salida de los rayos X, θ . La razón es que el efecto de la atenuación de los rayos X depende de la geometría a través del término $\mu_m \omega \alpha / \omega \theta$ de la ecuación (4.2). Según Campbell et al. (1983) para valores de dicho término $> 400 \text{ cm}^2/\text{g}$, un cambio en el mismo de 1% introduce un cambio también del 1% en el rendimiento de rayos X dado por la ecuación (4.1). La tabla 4.7 (tomada de Campbell y Cookson, 1984) muestra los efectos de variar un grado los distintos ángulos o la inclinación de la muestra en el rendimiento de rayos X para distintas geometrías de medida. Puede verse como para α pequeño y θ_{TO} (el complementario de θ) grande se minimizan dichos efectos, siendo la geometría de medida que nosotros usamos en la cámara preta de las más favorables para disminuir los errores de una mala orientación de la muestra.

Change	$\alpha = 0^\circ$ $\theta_{TO} = 45^\circ$	$\alpha = 0^\circ$ $\theta_{TO} = 60^\circ$	$\alpha = 45^\circ$ $\theta_{TO} = 45^\circ$	$\alpha = 22.5^\circ$ $\theta_{TO} = 67.5^\circ$	$\alpha = 15^\circ$ $\theta_{TO} = 75^\circ$
1° change in α	0.02%	0.00%	1.75%	0.74	0.47%
1° change in θ_{TO}	1.75%	1.00%	1.75%	0.74%	0.47%
1° tilt of the target	1.72%	1.00	3.50%	1.46%	0.94%

Tabla 4.7.- Variaciones relativas (en %) en el rendimiento de rayos X al cambiar 1° los distintos ángulos para cuatro geometrías diferentes.

En la tabla 4.8 se muestran las variaciones que hemos calculado se producen en el rendimiento de rayos X de Al y Si, y en la razón Si/Al, al variar separadamente los ángulos α y θ , y al inclinar la muestra uno y cinco grados, en los casos de aleaciones de Al/Si de bajo contenido de Si (5% ,15% y 25%), bombardeando con protones de 800 keV y geometría tal que $\alpha = 0^\circ$, $\theta = 45^\circ$.

Aunque el sistema de posicionamiento de la muestra en la cámara preta es bastante simple, pues es totalmente visual, estimamos que se consigue suficiente precisión, siendo en todo caso el error en la colocación del orden de uno a cinco grados. Esto lo hemos podido verificar mediante distintos ensayos de reproducibilidad de los que más adelante hablaremos. Como se desprende de la tabla 4.8, es de esperar que la incertidumbre producida en la determinación de Si (que es el elemento más afectado, ya que es el de mayor μ en estas aleaciones) motivada por el posicionamiento de la muestra sea del orden del 1%-4%.

Una importancia mayor puede tener el estado de la superficie de la muestra. Una suposición básica hicimos al escribir la ecuación 4.1 y es que la muestra tenga una superficie plana de manera que la podamos situar con precisión en una posición estándar y con una orientación fija respecto del haz y del detector.

	5%			15%			25%		
	Al	Si	Si/Al	Al	Si	Si/Al	Al	Si	Si/Al
$\pm 1^\circ$ en α	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
-1° en θ	-0.66	-1.55	-0.90	-0.67	-1.53	-0.86	-0.69	-1.51	-0.82
$+1^\circ$ en θ	0.63	1.51	0.88	0.65	1.50	0.85	0.66	1.48	0.81
$+1^\circ$ en incl	0.63	1.53	0.89	0.65	1.51	0.85	0.67	1.49	0.81
-1° en incl	-0.65	-1.53	-0.89	-0.67	-1.52	-0.86	-0.69	-1.54	-0.82
$\pm 5^\circ$ en α	0.14	0.33	0.19	0.14	0.33	0.19	0.15	0.33	0.18
-5° en θ	-3.58	-8.05	-4.86	-3.67	-7.98	-4.48	-3.76	-7.88	-4.28
$+5^\circ$ en θ	2.90	7.24	4.05	2.98	7.16	4.06	3.06	7.04	3.86
$+5^\circ$ en incl	3.03	7.60	4.24	3.12	7.51	4.26	3.20	7.38	4.05
-5° en incl	-3.43	-7.74	-4.67	-3.52	-7.68	-4.31	-3.61	-7.58	-4.12

Tabla 4.8.- Variaciones relativas (en %) en el rendimiento de los rayos X del Al y del Si, y en la razón Al/Si producidas al variar los distintos ángulos las cantidades indicadas para tres tipos de aleaciones (contenido en masa de Si 5%, 15% y 25% respectivamente).

Muy poco trabajo se ha publicado acerca de la influencia del estado de la superficie en el resultado del análisis por TPIXE. Smit et al. (1984) proponen un formalismo para tener en cuenta la rugosidad de la superficie, pero no presentan una discusión detallada ni aplicaciones del mismo.

Dahlmann et al. (1984) han investigado experimentalmente y por simulación en un computador el rendimiento de rayos X obtenidos en las medidas de PIXE de muestras metálicas con superficie curvada o con relieves. Encontraron que es posible obtener resultados correctos mediante un método análogo al descrito en los subapartados anteriores si se conoce la inclinación del plano tangente a la superficie curvada en el punto donde el haz de iones bombardea la muestra y si el radio de curvatura de la superficie es 3 ó 4 veces mayor que el radio del haz de iones usado.

Cookson y Campbell (1983) han estudiado la influencia de la presencia de arañazos en la superficie en el rendimiento de rayos X producidos por protones de 3 MeV y geometría igual a la nuestra. El efecto de los arañazos en el rendimiento de rayos X proviene principalmente de la atenuación que sufren los rayos X al abandonar la matriz y así para rayos X de gran μ_m (por encima de los 400 cm²/g) parece que pueden presentarse grandes variaciones sobre todo en las superficies más blandas. Estos autores señalan un límite superior de 0.4% por μ_m de profundidad del arañazo en el caso de una matriz de Fe. También muestran la influencia de la orientación de los arañazos respecto del detector. Sin embargo, parece que es necesario un estudio más amplio para poder determinar con mayor precisión el error que puede introducir la presencia de arañazos y rugosidades en la superficie.

De todas maneras, podemos obtener una primera idea cuantitativa de la importancia del estado de la superficie si leemos el trabajo de Stankiewicz et al. (1983) quienes han estudiado el efecto de la estructura geométrica de la superficie en el análisis por Fluorescencia de Rayos X (XRF) de muestras metálicas. En concreto, muestran cómo los errores relativos en el análisis de aleaciones de Cu-Ni en el caso de superficies rugosas son: 0.63% para el Cu, 1.44% para el Ni y hasta un 12.5% para el Si (debido al gran coeficiente de atenuación de éste). Aunque el proceso de excitación en XRF es diferente (se utilizan fotones), es de esperar que encontremos resultados en cierta forma similares a éstos en el análisis por PIXE, ya que la transmisión de los rayos X hasta la superficie es un proceso común a ambas técnicas.

En la tabla 4.9 se resumen las distintas fuentes de error en el análisis de la concentración de Si en aleaciones de Al/Si. Para otros elementos, dependiendo de su μ_m , serán menores las incertidumbres causadas por el posicionamiento de la muestra y por la presencia de arañazos y rugosidades en la superficie.

4.3 DETECCION DE ELEMENTOS MINORITARIOS EN UNA LLANTA.-

Las propiedades de las aleaciones de Al/Si están fuertemente influenciadas por distintos factores, tales como concentración de elementos minoritarios, su distribución en la pieza, condiciones de

- 1.- Base de datos: 3% - 5%
(σ , S(E), μ)
- 2.- Ajuste de espectros: <1%
depende de cada caso
- 3.- Inclinación de la muestra: 1% - 4%
- 4.- Estado de la superficie: Díficil de determinar, aunque puede alcanzarse una gran precisión puliendo las muestras.
- 5.- Fluorescencia Secundaria: despreciable.

Tabla 4.9.- Distintas fuentes de error en nuestro análisis del contenido de Si de las aleaciones de Al/Si.

fabricación, etc... La técnica de PIXE permite una fácil y rápida determinación de la distribución de los elementos minoritarios de la aleación a lo largo de piezas de apreciable tamaño. Dejaremos para los siguientes apartados la discusión acerca de las dificultades en la determinación de las concentraciones, centrándonos ahora en el estudio que realizamos sobre la distribución de diversos elementos en una pieza obtenida de un corte transversal de una llanta de automóvil (Respaldiza et al., 1985).

Esta pieza fue ligeramente pulida, limpiada con acetona y dividida en otras tres piezas menores para facilitar su introducción en la cámara preta prestándose una especial atención a que fuesen lo más planas posibles. Cabe comentar aquí que aunque nosotros nos vimos obligados a destruir la llanta, dado que su enorme tamaño impedía su introducción en la cámara, ésta no es una limitación inherente a la técnica de PIXE, pues como algunos autores muestran (Katsanos y Hadjiantoniou, 1978; Swann, 1982; Anttila et al., 1985) es posible realizar análisis de PIXE en aire, sin necesidad de utilizar cámaras de irradiación, haciendo salir el haz de protones a través de una fina ventana de mylar o material análogo. Ha sido posible así analizar grandes piezas de joyería antigua (Denortier y Hackens, 1982), documentos históricos (Eldred et al., 1984), etc...

Cada una de estas tres piezas fue montada sucesivamente en la cámara y se obtuvieron varios espectros de rayos X al bombardear dichas piezas en distintas posiciones con protones de 800 keV. Puesto que en todos los casos cabe esperar que la matriz sea esencialmente la misma, es posible realizar un estudio sobre la distribución de los distintos elementos a lo largo de las piezas directamente a través del área de los distintos fopicos, refiriéndolas al área del Al para evitar cualquier error en la integración de carga.

Las piezas las denominaremos por su numeración. La pieza 3 por necesidades del montaje en la cámara ofrecía una geometría ligeramente diferente a las otras dos. De la pieza 1 se tomaron espectros en dos posiciones separadas 2.3 cm, repitiéndose el análisis en una de ellas. De la pieza 2 se hizo análisis en seis puntos separados algunos milímetros entre sí, con un desplazamiento total de 3 cm, repitiéndose el análisis en dos de los mismos. De la pieza 3 se tomaron cuatro espectros en una longitud total de unos 4.5 cm.

En la figura 3.21 se mostró el espectro obtenido al bombardear una de estas piezas. En un primer análisis cualitativo podemos determinar la presencia de los distintos elementos minoritarios que contiene la aleación: S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu y Zn, vestigios de V, Co y Ni, y la posibilidad de la existencia de Mg (enmascarado por el intenso pico de Al).

En la tabla 4.10 se presentan las razones de las áreas de los elementos más significativos al área del Al para los distintos espectros recogidos. Puede apreciarse que la razón Al/Si es fundamentalmente la misma para las piezas 1 y 2, apareciendo una apreciable diferencia (~12%) para la pieza 3, que podemos explicar en base a la diferencia de geometría. Es de esperar que el efecto de la geometría apenas sea notado por los otros elementos, dado su menor coeficiente de atenuación.

Dentro de cada pieza observamos fluctuaciones en la razón Al/Si del orden de las que obtuvimos en un test de reproducibilidad que realizamos y que comentaremos en el próximo apartado, por lo que no parece haber inhomogeneidades importantes en la matriz. Los errores indicados en la tabla 4.10 son exclusivamente los errores estadísticos del ajuste, tal y como nos los suministra el programa AXIL. Hemos podido observar que dichos errores son sistemáticamente inferiores a lo que realmente uno encuentra en los test de reproducibilidad cuando los picos son notablemente intensos, como es el caso de los picos del Al y del Si. Probablemente ello sea debido a un deficiente ajuste de la cola de baja energía, que sin embargo no parece traducirse en el error asignado por el programa AXIL al fotopico. Esto parece corroborarse en la tabla 4.10 donde podemos ver que los valores en la razón Al/Si presentan una dispersión mayor que la que cabría esperar de los errores asignados, mientras que el resto de elementos parece que tienen mejor asignados sus errores.

Respecto de los elementos minoritarios, se observan grandes diferencias de pieza a pieza en un grupo importante de ellos: S, Cl, K, Ca y Ti. Estas variaciones pueden apreciarse más fácilmente en las figuras 4.11 y 4.12 que presentan uno de los espectros de la pieza 1 y uno de los de la pieza 3, respectivamente. En la figura 4.13 hemos representado en forma de histogramas los valores medios dados en la tabla 4.10 para el cociente (área del elemento)/(área del Al). Otro grupo de impurezas, principalmente Mn, Fe, Cr, Ni, Cu y Zn, parecen estar en cantidades similares en las distintas piezas, lo que hace pensar que son impurezas relacionadas con la propia matriz. Respecto del primer grupo, y dado que existe una cierta correlación entre ellos y que excepto el Ti no son elementos comunes en las aleaciones de Al/Si podemos pensar que la aparición de dichos elementos está relacionada con el proceso de fabricación de la aleación. En efecto, el hecho de que la llanta fue fundida en un molde de arena, y que la pieza 3 es la más próxima a la parte externa de la llanta, nos hace pensar que la incorporación de estos

	Si	S ¹	Cl ¹	K ¹	Ca ¹	Ti ²	Cr ²	Mn ¹	Fe ¹	Ni ³	Cu ²	Zn ²
1	0.3082 ₈	0.18 ₂	0.34 ₂	0.18 ₂	0.09 ₂	0.47 ₂	0.19 ₂	0.242 ₅	0.71 ₁	0.30 ₁₀	0.37 ₁	0.14 ₁
1'	0.3066 ₉	0.21 ₂	0.35 ₂	0.17 ₂	0.09 ₂	0.44 ₃	0.21 ₂	0.247 ₆	0.70 ₁	0.22 ₉	0.42 ₂	0.14 ₁
2	0.3006 ₉	0.17 ₂	0.40 ₂	0.16 ₂	0.07 ₁	0.49 ₃	0.18 ₂	0.292 ₆	0.92 ₁	0.23 ₉	0.39 ₁	0.18 ₁
Media pieza 1	0.305 ₄	0.19 ₂	0.36 ₂	0.17 ₁	0.081 ₉	0.47 ₃	0.19 ₂	0.26 ₃	0.8 ₁	0.27 ₇	0.39 ₃	0.15 ₂
1	0.3056 ₈	0.25 ₁	0.52 ₁	0.49 ₁	0.27 ₁	0.62 ₈	0.26 ₃	0.222 ₅	0.63 ₁	0.36 ₁₀	0.51 ₂	0.22 ₁
2	0.3150 ₉	0.35 ₁	0.80 ₁	0.60 ₁	0.26 ₁	0.56 ₇	0.24 ₃	0.302 ₆	0.97 ₁	0.44 ₁₀	0.55 ₂	0.22 ₁
2'	0.3127 ₉	0.35 ₁	0.83 ₁	0.58 ₁	0.26 ₁	0.51 ₄	0.19 ₂	0.249 ₆	0.75 ₁	0.37 ₁₀	0.48 ₂	0.19 ₁
3	0.2884 ₈	0.28 ₂	0.49 ₂	0.36 ₂	0.20 ₂	0.55 ₇	0.23 ₂	0.238 ₅	0.70 ₁	0.37 ₉	0.45 ₂	0.20 ₁
3'	0.2899 ₈	0.26 ₂	0.49 ₂	0.40 ₁	0.22 ₁	0.63 ₃	0.21 ₂	0.219 ₅	0.67 ₁	0.49 ₆	0.49 ₂	0.21 ₁
4	0.3186 ₉	0.30 ₁	0.78 ₁	0.49 ₁	0.27 ₁	0.55 ₄	0.26 ₃	0.238 ₆	0.63 ₁	0.42 ₁₀	0.48 ₂	0.24 ₁
5	0.3141 ₉	0.28 ₁	0.82 ₁	0.72 ₁	0.30 ₁	0.74 ₃	0.55 ₂	0.300 ₆	0.78 ₁	0.73 ₇	0.42 ₂	0.23 ₁
6	0.3018 ₈	0.30 ₁	0.69 ₁	0.66 ₁	0.28 ₁	0.68 ₃	0.33 ₂	0.197 ₅	0.56 ₁	0.78 ₇	0.45 ₂	0.23 ₁
Media pieza 2	0.31 ₁	0.29 ₄	0.7 ₂	0.5 ₁	0.26 ₃	0.60 ₈	0.3 ₁	0.25 ₄	0.7 ₁	0.5 ₁	0.48 ₄	0.22 ₂
1	0.2536 ₈	0.59 ₂	1.80 ₂	0.97 ₂	0.34 ₁	1.29 ₅	0.23 ₃	0.248 ₆	0.73 ₁	0.39 ₁₀	0.46 ₂	0.29 ₁
2	0.2570 ₈	0.54 ₂	1.63 ₃	0.91 ₂	0.30 ₁	1.27 ₄	0.35 ₂	0.250 ₅	0.74 ₁	0.69 ₆	0.39 ₂	0.29 ₁
3	0.2796 ₈	0.71 ₂	2.32 ₂	1.16 ₁	0.48 ₁	1.49 ₄	0.43 ₂	0.241 ₅	0.72 ₁	0.67 ₅	0.34 ₂	0.27 ₁
4	0.2789 ₈	0.73 ₂	2.14 ₂	1.11 ₁	0.45 ₁	1.45 ₄	0.24 ₂	0.213 ₅	0.60 ₁	0.56 ₇	0.41 ₂	0.25 ₁
Media pieza 3	0.27 ₁	0.64 ₉	1.9 ₃	1.0 ₁	0.40 ₈	1.4 ₁	0.3 ₁	0.24 ₂	0.69 ₆	0.6 ₁	0.40 ₆	0.27 ₂

1.- ($\times 10^{-2}$); 2.- ($\times 10^{-3}$); 3.- ($\times 10^{-4}$)

Tabla 4.10.- Razón (Area elemento) / (Area aluminio) para distintas piezas y en distintas posiciones de análisis.

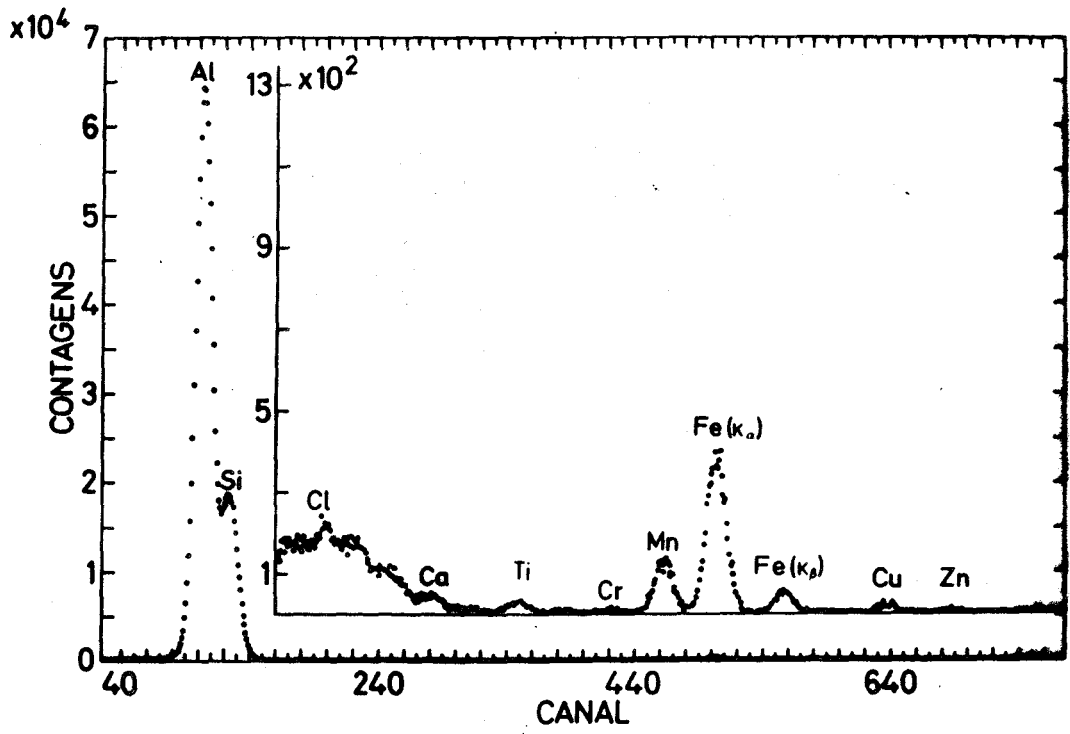


Figura 4.11.- Espectro de rayos X de la pieza 1.

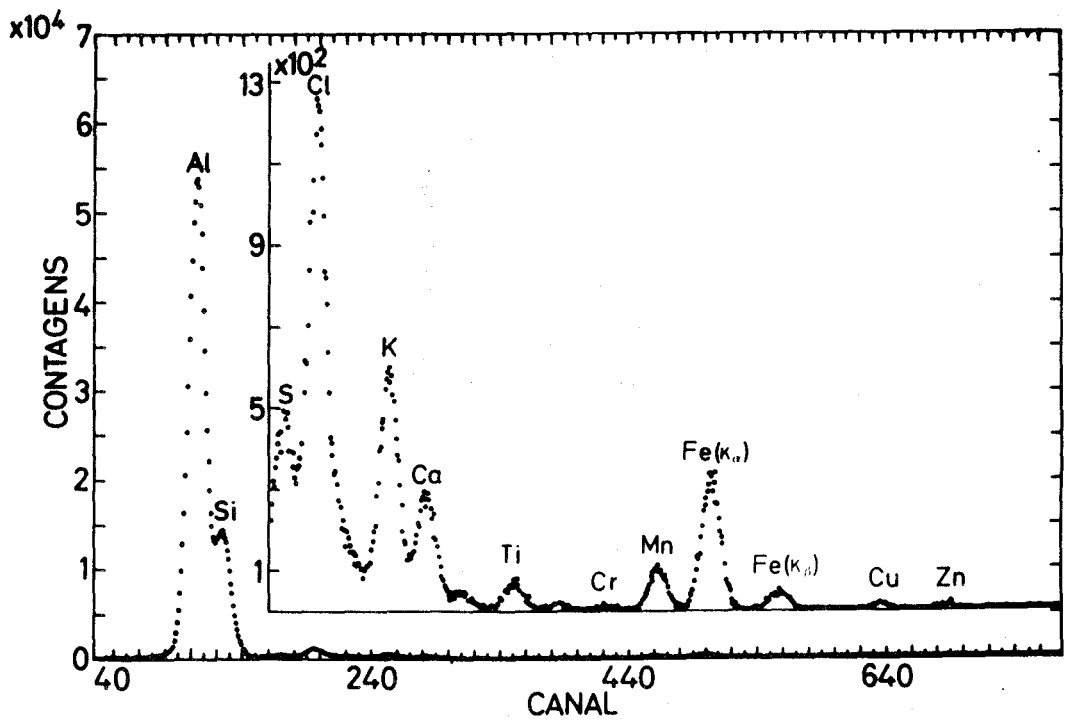


Figura 4.12.- Espectro de rayos X de la pieza 3.

elementos a la aleación tuvo lugar durante la fundición de la misma. Además, estos elementos, principalmente el Cl debido a que forma burbujas dentro del material, podrían explicar la aparente fragilidad de la llanta, que fue lo que motivó a la fábrica de automóviles a solicitar el análisis de la misma.

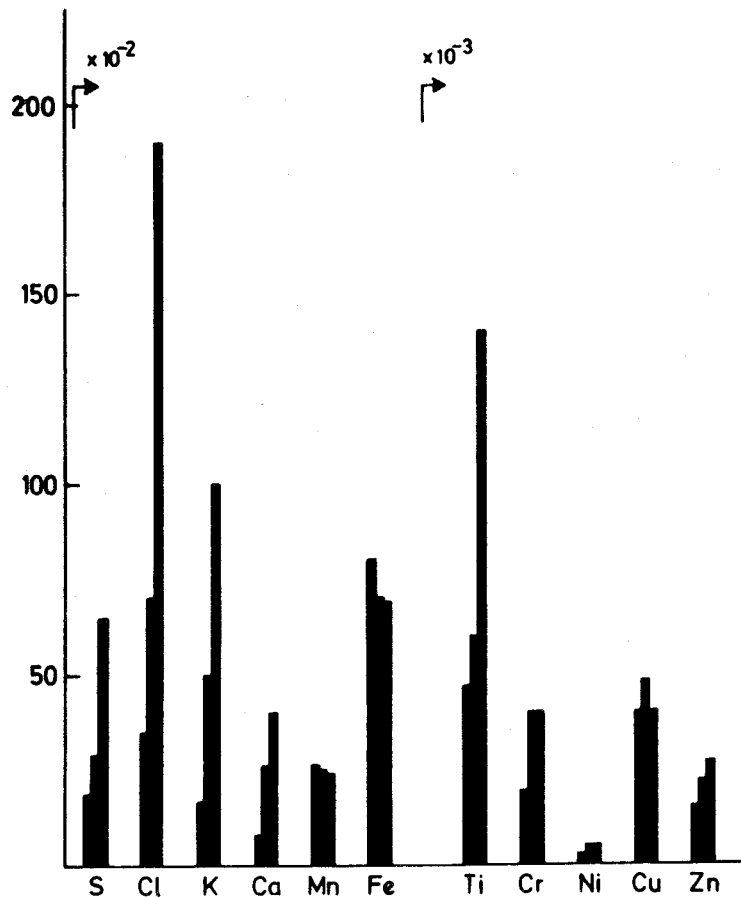


Figura 4.13.- Concentraciones medias de los distintos elementos para cada una de las piezas (1, 2 y 3 respectivamente).

4.4 DETERMINACION DE CONCENTRACIONES.-

Si aplicamos las fórmulas introducidas en el apartado 4.2 a las áreas de los distintos espectros que obtuvimos de la llanta, encontramos valores de la concentración de Si que difieren un factor casi dos de los que se obtienen por los métodos químicos tradicionales. Después de repasar cuidadosamente todo el proceso de cálculo llegamos a la conclusión de que debía de haber algún otro efecto que no habíamos considerado hasta

entonces y que haría que se incumpliesen las suposiciones que hicimos al establecer la formulación del apartado 4.2.

Con objeto de estudiar en profundidad el problema, mandamos fabricar por técnicas metalográficas habituales tres aleaciones patrón de Al/Si, con contenido creciente de Si: 5%, 15% y 25% en masa. Especial atención se tuvo en conseguir la mayor pureza posible, para evitar dificultades adicionales que podrían aparecer por la presencia de otros elementos ajenos al Al y Si. En la figura 4.14 se muestran los espectros de PIXE obtenidos al bombardearlas con protones de 800 keV. Puede apreciarse la casi total ausencia (dentro de nuestro rango de sensibilidad) de cualquier impureza con $Z > 14$ en estos patrones. Únicamente aparece alguna pequeña cantidad de Cl y vestigios de S, K, Ca, Ti y Cu en alguno de ellos, pero que no afectarán a los coeficientes de atenuación de una forma apreciable.

Hicimos un primer análisis de los mismos sin ninguna preparación especial de la superficie. Solamente realizamos un corte lo más plano posible y los limpiamos con alcohol. Después de montarlos en unos soportes apropiados fueron sin más introducidos en la cámara preta y obtuvimos los espectros de la figura 4.14. Simultáneamente recogimos los espectros de RBS, que se muestran en la figura 4.15 y que nos dan una valiosísima información sobre el estado de la superficie de cada uno de los patrones.

Recordemos que lo que se observa en estos espectros es el número de partículas que son retrodispersadas a 165° en función de la energía de las mismas. Teóricamente lo que cabría esperar del espectro de RBS de una muestra gruesa sería una fuerte subida o barrera a la energía $K_2 E_0$, siendo K_2 el factor cinemático y E_0 la energía de incidencia de los protones, seguida de un "plateau" que corresponde a las partículas que colisionaron más adentro de la superficie y que por tanto perdieron energía adicional por colisiones con los electrones del material tanto en su entrada como en su salida. La barrera en la práctica tendrá una cierta anchura debido a la limitada resolución del detector. En las aleaciones de Al/Si cabría esperar dos barreras, la correspondiente al Si y la correspondiente al Al (a energía inferior) con alturas proporcionales a las concentraciones de dichos elementos. Sin embargo la separación en energía es tan pequeña (sobre todo a energías E_0 bajas como en el caso de los espectros de la figura 4.15) que no llegan a ser separados por el detector, apareciendo una única barrera.

La figura 4.15 nos revela enseguida diferencias apreciables en el estado de los tres patrones. Se han señalado con flechas la posición de las barreras del C, O y la de Al y Si. Se aprecia que mientras que el patrón de 25% tiene una superficie bien formada y sin rastro de C ni de O, el patrón de 15% tiene vestigios de estos dos elementos y presenta una barrera de Al/Si más distorsionada. Estas distorsiones en la barrera se atribuyen en RBS a una mala superficie, bien por la presencia de rugosidades o arañazos, bien por la presencia de posibles películas no uniformes de impurezas (óxidos, carbono,...). El patrón de 5% presenta una capa de C en su superficie cuyo origen no parece claro, aunque pudiera estar relacionado con la cola que se utilizó para fijar la muestra al soporte. Midiendo la anchura del pico de C podemos determinar el espesor de dicha película (Chu, 1975) que resultó ser de 0.26 μm .

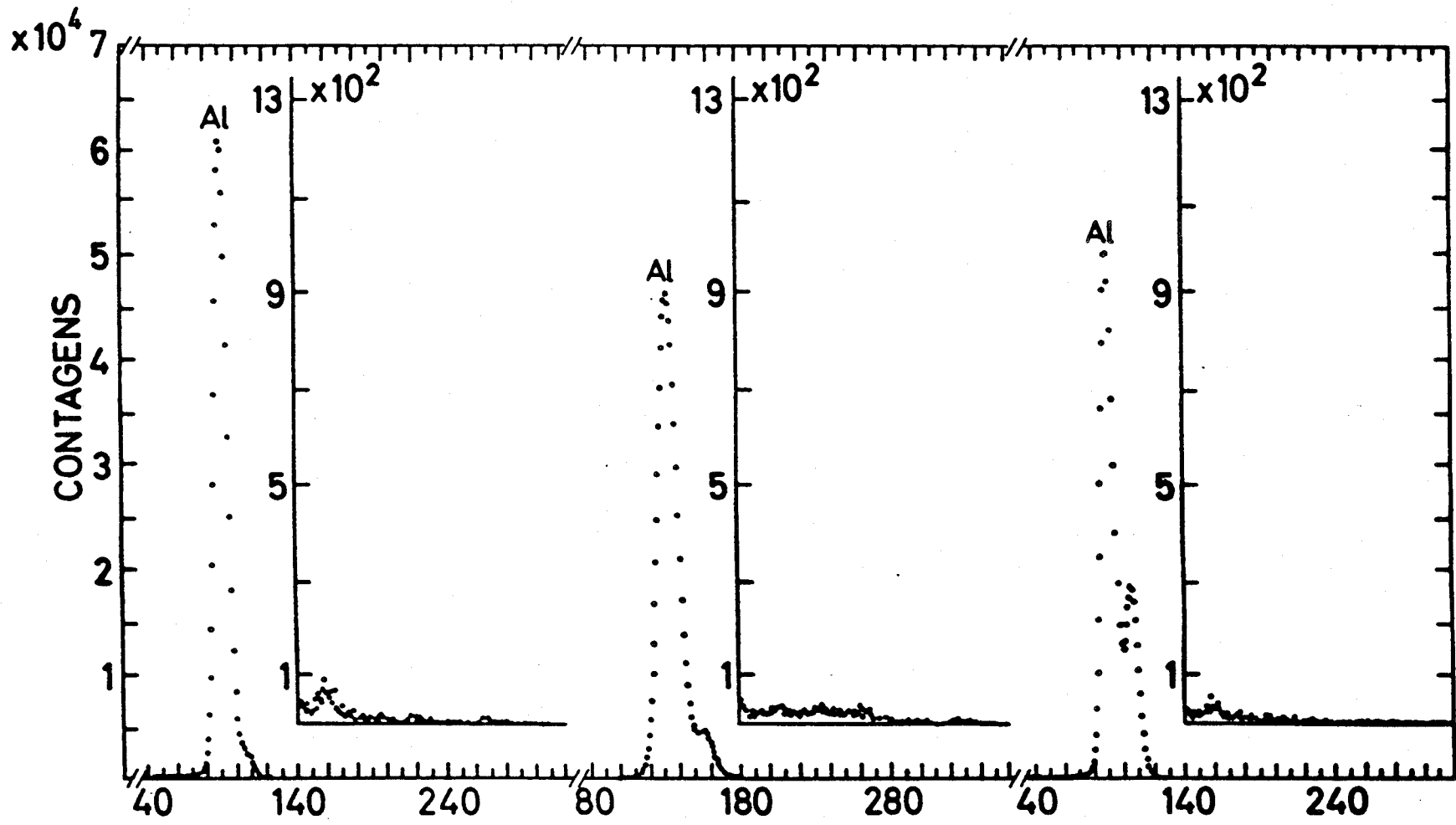


Figura 4.14.- Espectros de rayos X de las aleaciones patrón de 5%, 15% y 25% de Si respectivamente.

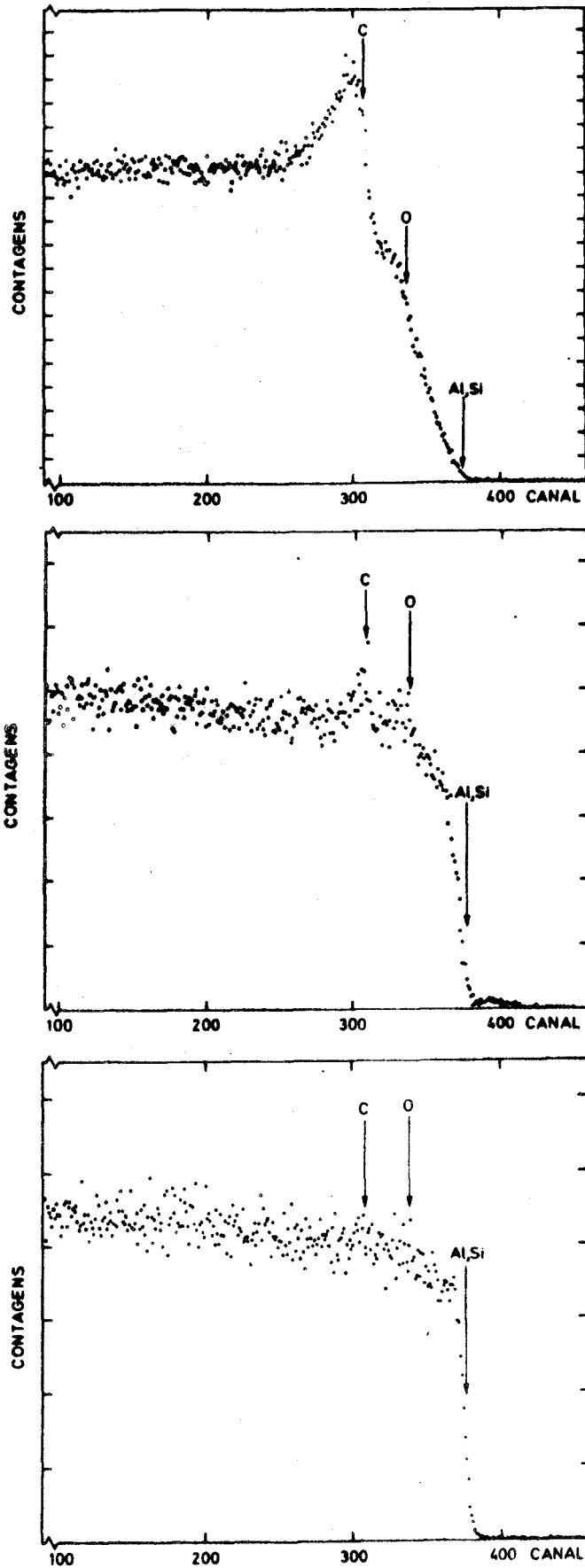


Figura 4.15.- Espectros de RBS de los patrones de 5%, 15% y 25% de Si respectivamente.

El estado de la superficie fue observado también mediante una lupa de 25 aumentos. Observamos que en efecto el aspecto del patrón de 5% era mucho peor que el de los otros dos patrones, con múltiples arañazos y rugosidades. Pudimos observar asimismo que el patrón de 25% presentaba pequeñas segregaciones que como veremos más adelante son de Si puro.

Una vez introducidos los patrones en la cámara realizamos en primer lugar una serie de ensayos de reproducibilidad, con la intención de evaluar sobre todo la precisión que podemos alcanzar en el posicionamiento de las muestras. Estos ensayos consistieron primero en determinar para cada una de las tres muestras las variaciones que aparecían en la razón (Area Al)/(Area Si) al tratar de colocar el soporte repetidas veces en la misma posición, y segundo en estudiar las variaciones en esa misma razón al hacer incidir el haz en distintas posiciones de cada muestra.

El primer tipo de ensayo nos dará información sobre la imprecisión con que podemos fijar la geometría y por tanto, según discutimos en el apartado 4.2.5, sobre la imprecisión que cabrá esperar en un análisis determinado por este efecto. Encontramos desviaciones inferiores al 2%. El segundo tipo de ensayos nos dará información sobre la homogeneidad de las tres aleaciones. Encontramos que la de 15% presenta fluctuaciones sólo ligeramente superiores a las incertidumbres de la estadística de conteo. Fluctuaciones mayores (de hasta un 3%) aparecieron en las otras dos aleaciones. Teniendo en cuenta que estas fluctuaciones son superiores a las del tipo primero, cabe pensar en una inhomogeneidad de estas aleaciones, que hoy atribuimos al mal estado de la superficie de la aleación de 5% y a la presencia de las segregaciones de Si en la de 25%.

El análisis según las fórmulas que presentamos en el 4.2 de estas aleaciones fue el siguiente:

aleación de 5% en Si:	Al = 91.1%	Si = 8.9%
aleación de 15% en Si:	Al = 82.9%	Si = 17.1%
aleación de 25% en Si:	Al = 62.4%	Si = 37.6%

Como vemos se obtienen valores muy diferentes de los valores nominales, que se aproximan a los que obtuvimos mediante un análisis químico tradicional realizado en el "Departamento Central de Estudios e Análisis Industriais" del LNETI: $(4.8 \pm 0.1)\%$, $(13.9 \pm 0.1)\%$ y $(22.4 \pm 0.2)\%$ para el porcentaje de Si de las aleaciones de valor nominal de 5%, 15% y 25% respectivamente. Puesto que nuestro "error" relativo de análisis cabe esperar que sea del orden del 5%, según los razonamientos de la sección 4.2.1 y 4.2.5, parece claro que algún proceso no contemplado hasta ahora permite un rendimiento de rayos X del Si mayor del que cabría esperar en el caso de una muestra homogénea tal y como hemos supuesto en nuestras fórmulas.

En el caso de la aleación de 5% la presencia de la capa de C hace que la razón Al/Si varíe, puesto que la atenuación sufrida por los rayos X del Al en C ($\mu_{Al,C} = 709 \text{cm}^2/\text{g}$) es mayor que la sufrida por los rayos X del Si ($\mu_{Si,C} = 453 \text{cm}^2/\text{g}$). Sin embargo un cálculo rápido nos permite ver que el efecto para una capa de C de espesor tan pequeño como el que hemos podido determinar por RBS en la razón Al/Si sería disminuirla en un 1.5%, lo que no explica el gran incremento en el rendimiento de Si que parece deducirse

de los resultados antes mostrados.

La presencia de agregados en la aleación de 25% nos hizo adelantar la hipótesis de que si el Si estuviera agrupado en granos tendría una mayor facilidad para escapar de la matriz. Piénsese que el $\mu_{Si, Si}$ es un factor 10 menor que el $\mu_{Si, Al}$ y que son términos que aparecen en exponentes. De manera que al agruparse el Si la transmisión de los fotones de este elemento sería mucho mayor, lo que hará aumentar el rendimiento relativo del Si.

Un cálculo sencillo nos muestra que ésta puede ser la causa de los aparentes malos resultados. En efecto, podemos suponer que el Al y el Si se encuentran totalmente separados siendo por tanto los coeficientes de atenuación de los rayos X del Al y Si los de Al y Si puros respectivamente. Si realizamos los cálculos obtenemos que los valores de la concentración de Si que se obtendrían de los análisis anteriores serían: 2.57%, 5.7% y 13.6% respectivamente.

De esta manera se tendría la situación que se refleja en la tabla 4.11, y que muestra cómo el valor nominal de cada una de las aleaciones se encuentra entre los dos valores extremos que se obtienen al suponer una completa homogeneidad y una completa separación del Al y el Si.

<u>Homogéneo</u>	<u>Nominal</u>	<u>Inhomogéneo</u>
8.9	5	2.6
17.1	15	5.7
37.6	25	13.6

Tabla 4.11.- Concentraciones de Si encontradas al suponer total homogeneidad o inhomogeneidad frente al valor nominal de las aleaciones.

Decidimos entonces realizar un estudio metalográfico de nuestras muestras, con la intención de determinar su microestructura.

Según el diagrama de fases de estas aleaciones que se muestra en la figura 4.16 (Metals Handbook, 1973) lo que cabe esperar de cada una de las tres aleaciones sería lo siguiente: la aleación de 5% en Si es una aleación hipoeutética, y debe presentar por tanto una estructura donde junto a cristales primarios de Al se presente una estructura eutética compuesta de granos de Si puro y granos de Al casi puro (con un 0.1% de Si y con 99.9% de Al).

Por el contrario las aleaciones de 15% y 25% en Si son hipereutéticas y ahora los primarios serán de Si puro entremezclados con la estructura eutética.

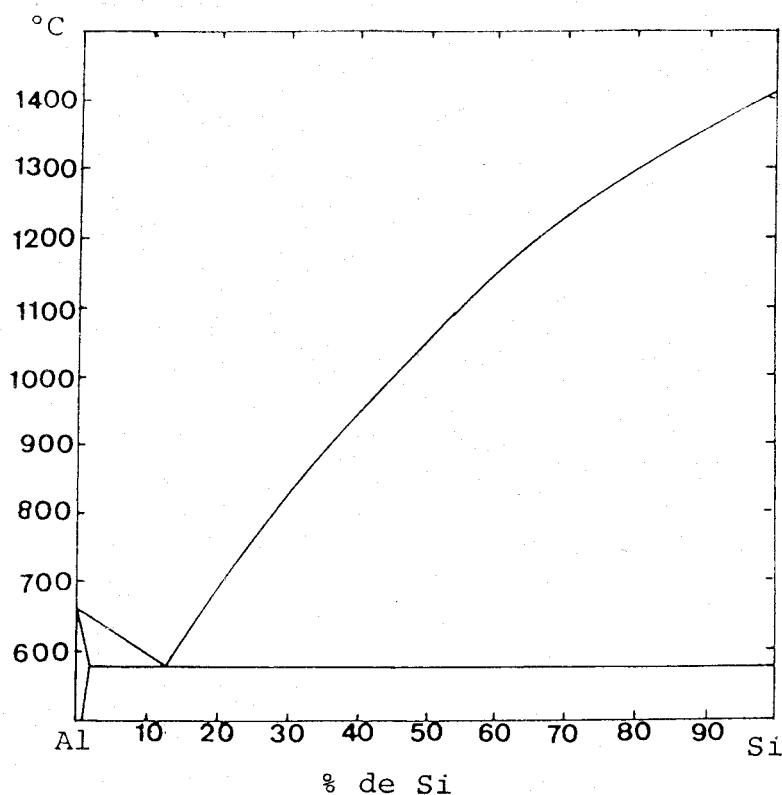


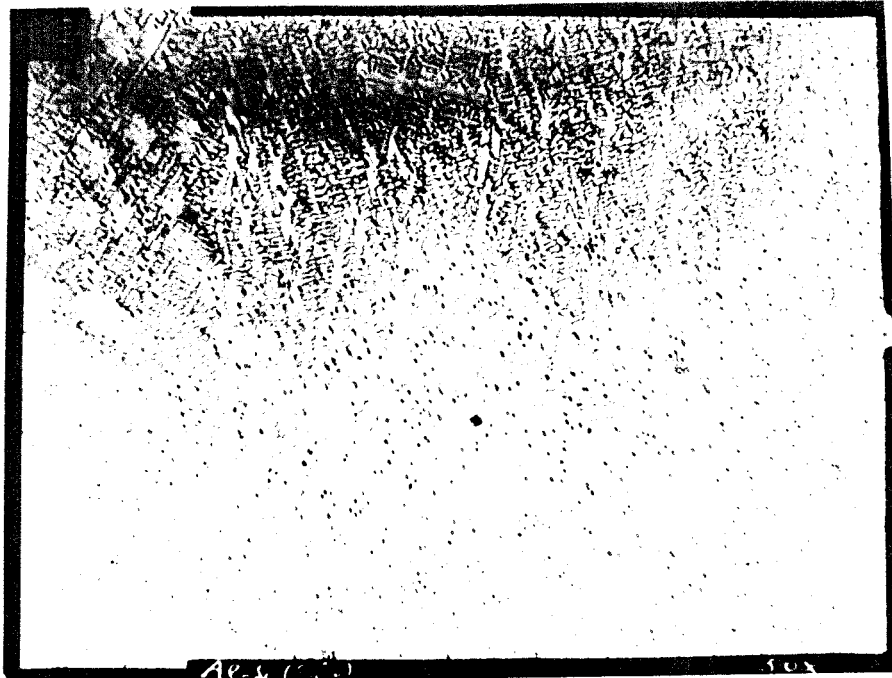
Figura 4.16.- Diagrama de fases de las aleaciones de Al/Si.

Realizamos un pulido fino de las muestras para iniciar su estudio por microscopía. Comenzamos para ello pasándolas por papeles de CSi del tipo 220, 320, 500 y 1000, para acabar con pasta de diamante de 7, 2.5 y 0.25 μm . Con un microscopio óptico de reflexión Zeiss obtuvimos las fotografías de las figuras 4.17 y 4.18, correspondientes a ampliaciones de 50 veces y de 500 veces de los tres patrones.

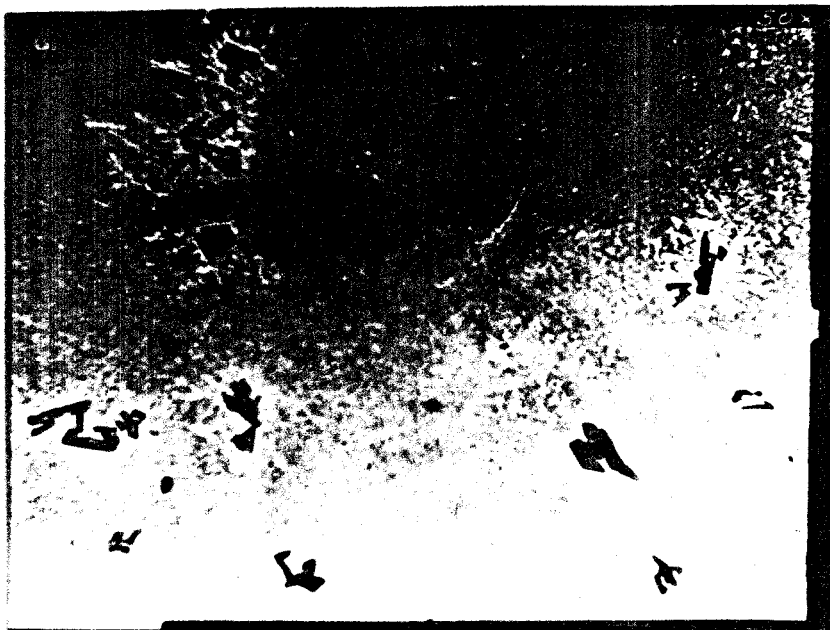
Puede apreciarse cómo en efecto en la aleación de 5% se observan los primarios de Al (en blanco) entremezclados con el eutéctico (granos finos de Al y Si alternados). Se aprecian también unos cristalitas más oscuros cuya composición no hemos podido establecer. La aleación de 15% y 25% presentan primarios de Si, mucho más numerosos en la segunda, entremezclados con un eutéctico que es mucho más fino en la de 15% que en la de 25%.

La composición de estos grandes cristales la hemos podido determinar sin ninguna ambigüedad mediante una microsonda de electrones. En la figura 4.19 se muestran tres fotografías de uno de los cristales de la aleación de 25%. En la primera se muestra la imagen dada por los electrones secundarios al bombardear con 15 KV, y permite apreciar el contorno del cristal. La segunda muestra el mapa de rayos X de Al, es decir se ha seleccionado la longitud de onda correspondiente al K_{α} del Al y se hace que la pantalla muestre un punto blanco en aquellas posiciones que al ser barridas por la microsonda dan lugar a la emisión de un rayo X

5%



15%



25%

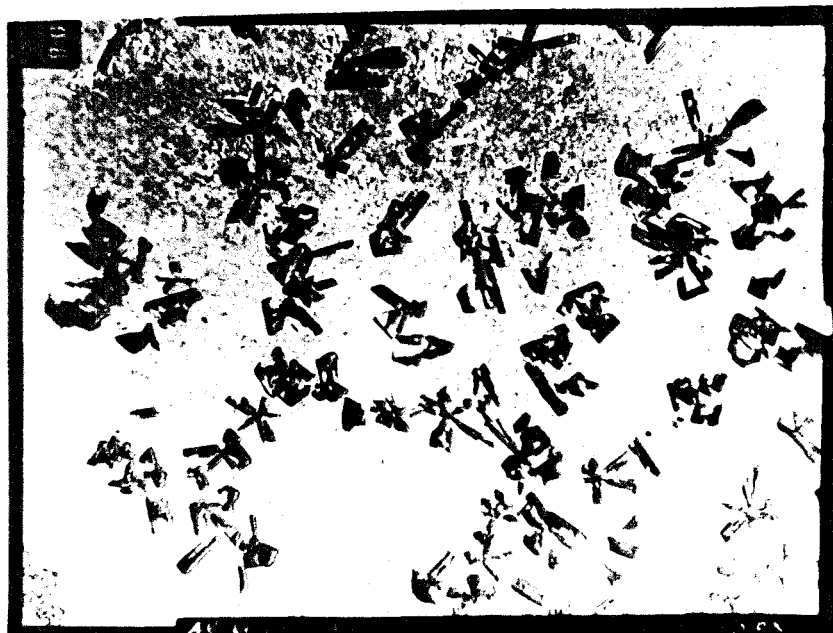


Figura 4.17.- Ampliaciones de 50 veces de la superficie de los tres patrones.

50%



25%



25%



Figura 4.18.- Ampliaciones de 500 veces de la superficie de los tres patrones

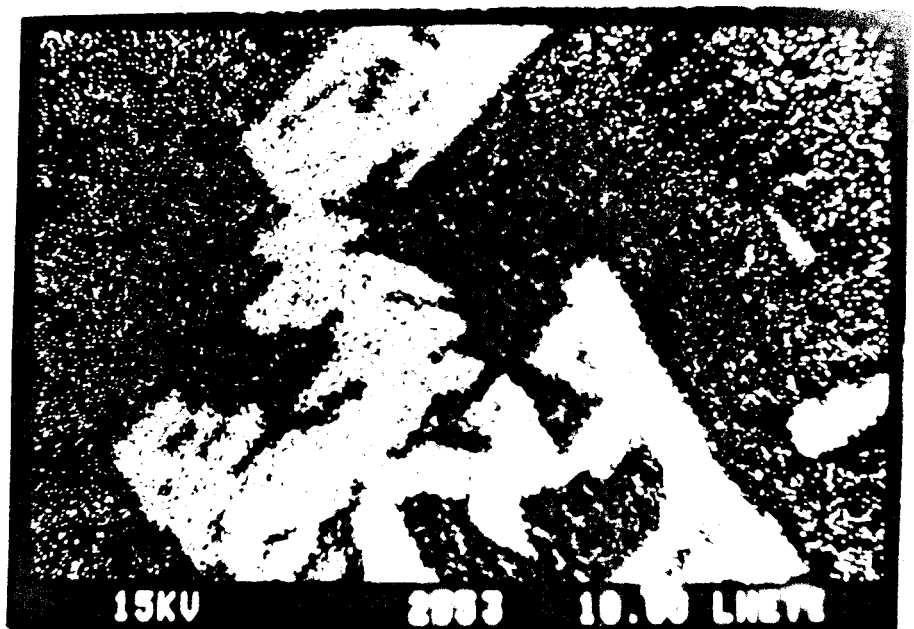


Figura 4.19.- Imagen de electrones secundarios y mapas de rayos X de Al y Si de uno de los cristales primarios del patrón de 25%.

de esa longitud de onda. En la tercera se muestra el mapa de rayos X de Si. Se aprecia sin lugar a dudas que prácticamente el cristal es de Si puro y puede apreciarse también cómo aparece el Si de los cristales más pequeños que forman el eutéctico.

Podemos confirmar cuantitativamente estas afirmaciones gracias a que la microsonda permite hacer análisis puntuales. Disponemos para ello de un conjunto de programas de cálculo para convertir el rendimiento de rayos X en concentraciones. Hicimos dos análisis puntuales, uno en el interior del cristal y otro en el exterior. Traducidos a concentraciones los resultados fueron, 100% de Si en el interior y 90.1% de Al y 9.9% de Si en el exterior del cristal (zona del eutéctico).

De nuevo realizamos análisis por PIXE y RBS de estas aleaciones después de haberlas pulido. Para ello volvimos a montarlas en la cámara preta y después de realizar una nueva calibración del acelerador y del detector, obtuvimos varios espectros al bombardearlas con protones de distintas energías y en dos geometrías diferentes. Utilizamos protones de 400, 800, 1000, 1100 y 1400 keV con intención de evidenciar la presencia e influencia de los granos de Si en el rendimiento de rayos X, puesto que al bombardear hasta diferentes profundidades deberá notarse cambios en la transmisión de los rayos X, fundamentalmente los del Si. Elegimos dos geometrías distintas: a) en la primera (que es la que usamos de manera rutinaria) los protones inciden normalmente a la superficie de la muestra siendo detectados los rayos X a 135° respecto de la dirección de incidencia; b) en la segunda inclinamos la muestra de manera que los rayos X sean los que salgan normalmente a la superficie, de forma que sufran una menor atenuación.

Los espectros de RBS mostraron la perfecta reconstitución de la barrera de las tres muestras, como corresponde a una superficie totalmente plana y libre de imperfecciones tras el pulido. Además desapareció la capa de C del patrón de 5%.

En la tabla 4.12 resumimos los resultados obtenidos por PIXE. Se indica para cada uno de los patrones la concentración de Si encontrada para cada energía y en ambas geometrías. Hay que señalar que la colocación de la muestra en la geometría b) es más imprecisa que en la geometría a) por lo que cabe esperar una mayor incertidumbre en los resultados de esta geometría (en torno al 6%) (véase 4.2.4). Además, los espectros a 1400 keV fueron ajustados con un χ^2 peor, debido por un lado a que venían afectados de efectos de "pile-up" (tiempos muertos de hasta casi un 30%, frente al 1-2% de los otros espectros) y por otro a que la influencia de la cola de baja energía se hace notar más por haber aumentado enormemente el número de cuentas.

Puede apreciarse que tras el pulido de su superficie, el análisis del patrón de 5% ha mejorado sustancialmente. Llama la atención la casi total independencia del resultado del análisis respecto de la energía de los protones y que como cabía esperar en la geometría b) los resultados son más próximos al valor nominal puesto que en esta geometría los efectos de la atenuación de los rayos X son de una relativa menor importancia. Pese a que la desviación respecto del valor nominal es sólo de un 6% y respecto del análisis químico es de un 10%, y que el error de análisis que atribuimos en la geometría a) es del orden del 5%, la sistemática encontrada a todas las energías hace pensar que el modelo de homogeneidad supuesto no describe totalmente la realidad, como además es obvio a la

E_p (keV)	<u>Patrón 5% Si</u>		<u>Patrón 15% Si</u>		<u>Patrón 25% Si</u>	
	<u>geometría a)</u>	<u>geometría b)</u>	<u>geometría a)</u>	<u>geometría b)</u>	<u>geometría a)</u>	<u>geometría b)</u>
400	5.33	5.18	15.64	14.84	32.27	28.87
500	5.34	-	16.68	-	32.40	-
800	5.31	5.23	-	15.17	37.48	34.06
1000	5.31	5.14	16.32	16.07	39.29	35.30
1100	5.32	-	16.68	-	42.93	-
1400	5.27	4.72	17.51	16.29	40.74	39.58
Resultado anterior	8.9		17.1		37.6	
800 keV						
Análisis químico	4.8		13.9		22.4	

Tabla 4.12.- Resultados obtenidos en el análisis de los tres patrones después del pulido de los mismos al bombardearlos con protones de distintas energías. Se incluyen también los resultados anteriores al pulido y los del análisis químico convencional (concentraciones de Si en %).

vista de las figuras 4.17 y 4.18.

Para el patrón de 15% hay una fluctuación mayor (4%) en los resultados encontrados al bombardear a distintas energías, aunque se aprecia tal vez una tendencia a que el resultado sea peor (en el sentido de dar un valor mayor para la concentración de Si) conforme aumentamos la energía del protón. Parece también que hubo una ligera mejora tras el pulido de su superficie.

Un efecto claro de empeoramiento con la energía se encuentra en el análisis del patrón de 25% que aunque mejoró algo tras el pulido aún continua dando resultados bastantes diferentes de su valor nominal y aún más del resultado del análisis químico convencional.

Estos resultados parecen confirmar nuestra suposición de la influencia del agrupamiento del Si en granos en el resultado del análisis. En efecto, como vimos en las fotografías de las figuras 4.17 y 4.18, en los tres patrones encontramos el Si en granos. Mientras que en los patrones de 5% y 15% prácticamente todos los granos corresponden a la estructura eutéctica (salvo algunos cristales primarios en el de 15%), el patrón de 25% presenta una gran cantidad de cristales primarios de gran tamaño (superior en muchos casos al alcance de los protones) así como un eutéctico de grano más grueso. Hay pues una correlación evidente entre el tamaño del grano de Si y el empeoramiento en el resultado del análisis. Esto nos permite pensar que es posible encontrar un procedimiento para superar este inconveniente, pero de ello hablaremos en el siguiente apartado.

Hemos realizado también el pulido de un trozo de la llanta de la que hablamos en el apartado anterior así como de un patrón fabricado por una casa comercial (Alpor S.A.R.L.). En las figuras 4.20 y 4.21 se muestran las fotografías obtenidas por microscopía óptica de estas aleaciones. Ambas son aleaciones hipoeutécticas por lo que se observan primarios de Al (en blanco). También se aprecia que el eutéctico es mucho menos fino que en los patrones, así como la presencia de otras fases (gris claro) que deben estar relacionadas con los otros elementos minoritarios de estas aleaciones.

En la tabla 4.13 se presentan los resultados de dos análisis químicos realizados a estas aleaciones. El primero de ellos fue realizado en el Laboratorio Espectrográfico de la firma Alpor S.A.R.L. utilizando el método de análisis por Absorción Atómica. El segundo fue realizado en el DCEAI del LNETI. También se muestran los valores medios de nuestros análisis por PIXE a diferentes energías. Hay que hacer notar que los espectros fueron obtenidos pensando en el estudio de la determinación de las concentraciones de Si, por lo que no fueron optimizados de cara a un análisis multielemental como el que realizamos en el apartado 4.3. De todas maneras los valores obtenidos para aquellos elementos que eran más significativos coinciden bastante bien con los de los análisis químicos. La determinación de Si está sin embargo sobrevalorada respecto de los valores dados por los análisis químicos, tal y como puede apreciarse en la tabla 4.14. Se observa también un claro empeoramiento al aumentar la energía de incidencia del protón.

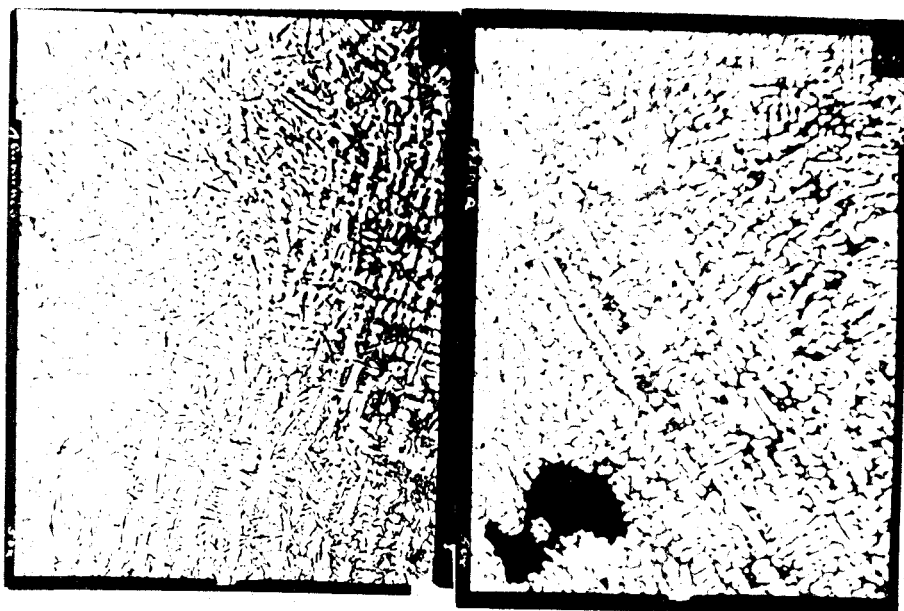


Figura 4.20.- Ampliaciones de 50 veces la superficie de la llanta y del patrón Alpor.

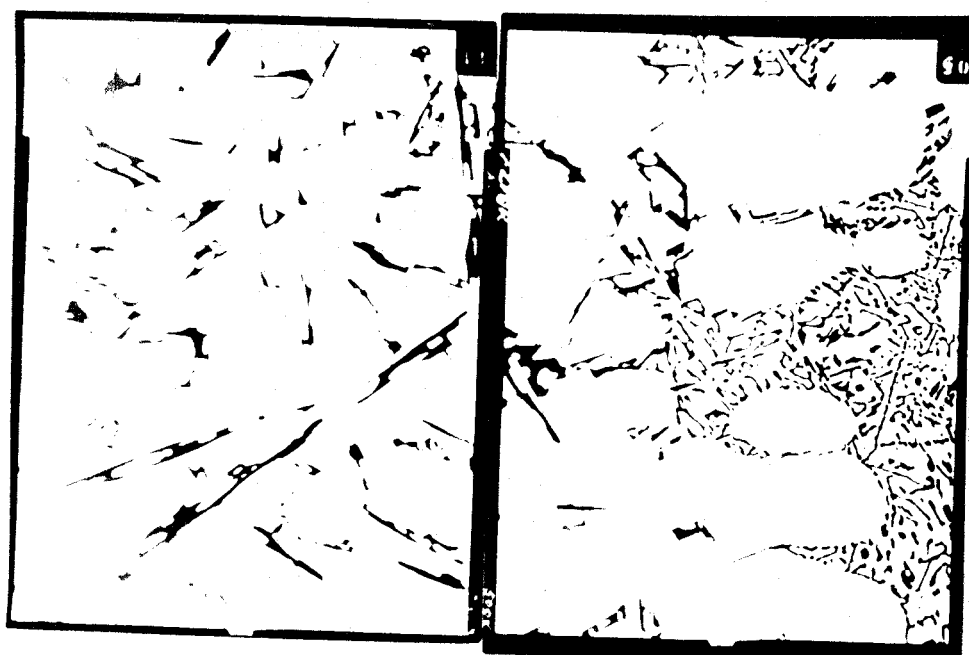


Figura 4.21.- Ampliaciones de 500 veces de la superficie de la llanta y del patrón Alpor.

		Si	Fe	Mn	Zn	Cu	Mg	Cr
Llanta	Alpor S.A.L.	9.6	0.79	0.21	0.08	0.18	0.11	—
	DCEAI	9.5	0.89	0.26	0.10	—	—	—
	PIXE	*	0.87	0.23	—	0.13	—	0.03
Patrón Alpor	Alpor S.A.L.	7.5	0.25	0.05	<0.05	0.07	0.35	—
	DCEAI	7.6	0.28	0.046	0.02	—	—	—
	PIXE	*	0.26	0.04	—	0.04	—	—

* Ver tabla 4.14

Tabla 4.13.- Resultados (en %) de los análisis químicos y de PIXE de la llanta y del patrón Alpor.

	<u>Ep</u>	<u>Geometría a)</u>	<u>Geometría b)</u>
Llanta	400	14.434	12.962
	800	15.848	15.148
	1200	16.930	16.531
Alpor	400	11.319	10.295
	800	13.107	11.281
	1200	13.538	12.363

Tabla 4.14.- Concentración de Si determinada en la llanta y el patrón Alpor con protones de distintas energías y en las dos geometrías.

4.5 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE GRANO EN EL RENDIMIENTO DE RAYOS X DEL SI.-

Nos proponemos a continuación tratar de obtener información cuantitativa sobre la influencia del agrupamiento en granos del Si en el rendimiento de sus rayos X.

Podemos obtener una primera información sobre dicha influencia si realizamos una comparación entre la transparencia prevista teóricamente para los fotones de Al y Si en una mezcla de Al/Si supuesta totalmente homogénea y la transparencia que se obtendría si el Si se agrupara en granos de distintos tamaños.

Puesto que la atenuación de los rayos X venía gobernada por la ecuación 2.4, tendremos que la transparencia de una capa de espesor D vendrá dada en el caso de una matriz homogénea por: $\exp(-\mu_{Lin_i}^{SP} D)$, donde $\mu_{Lin_i}^{SP}$ es el coeficiente de atenuación lineal del fotón i en la muestra. Para determinar este coeficiente precisaríamos conocer la densidad de dicha muestra. Nosotros hacemos la suposición de que el volumen total de la muestra es la suma de los volúmenes de los componentes, lo que se puede ensayar como una hipótesis razonable. En este caso si es C_{Si} la concentración en masa de Si, tendremos que la densidad de la mezcla, ρ_{SP} , será:

$$\rho_{SPL} = \frac{1}{\frac{c_{Si}}{\rho_{Si}} + \frac{1-c_{Si}}{\rho_{Al}}} \quad (4.15)$$

donde ρ_{Si} y ρ_{Al} son las densidades del Si y del Al puros. Entonces el coeficiente lineal de atenuación en la mezcla será:

$$\mu_{lini}^{SPL} = (1-c_{Si}) \rho_{SPL} \frac{N_{AV}}{A_{Al}} \mu_{ati}^{(Al)} + c_{Si} \rho_{SPL} \frac{N_{AV}}{A_{Si}} \mu_{ati}^{(Si)} \quad (4.16)$$

donde N_{AV} es el número de Avogadro, A son las masas atómicas y μ_{at} son los coeficientes atómicos de atenuación.

El efecto del "tamaño del grano" vamos a evaluarlo con un modelo simplificado que confiamos de resultados razonables. Suponemos la muestra imaginariamente dividida en estratos de espesor d (que será la magnitud característica del "tamaño de grano") y que en una fracción

$$C_{V_{Si}} = c_{Si} \rho_{SPL} / \rho_{Si} \quad (4.17)$$

de su volumen está ocupada por silicio solo en cilindros de generatriz perpendicular al estrato y localizados al azar, en unos estratos independientemente de otros. El resto del volumen es aluminio solo, como se indica esquemáticamente en la figura 4.22. La transparencia de uno de esos estratos será

$$T_i(d) = (1-C_{V_{Si}}) \exp(-\mu_{lini}^{(Al)} d) + C_{V_{Si}} \exp(-\mu_{lini}^{(Si)} d) \quad (4.18)$$

siendo $\mu_{lini}^{(Al)}$ y $\mu_{lini}^{(Si)}$ los coeficientes lineales de atenuación en Al y Si puros para el fotón i .

La transparencia de una capa de espesor $D=Kd$, para K entero será:

$$[T_i(d)]^K \quad (4.19)$$

que, por sencillez, supondremos válida también para K fraccionario.

En la figura 4.23 se presentan los resultados obtenidos para el cociente (transparencia de mezcla Al/Si homogénea)/(transparencia con Si en granos) en función del tamaño del grano, para varias profundidades (3-9 μm) y varias concentraciones en masa de Si, referido ello al fotón del Si. Para los rayos X del Al la relación anterior difiere de 1 en 0.1% en los casos considerados.

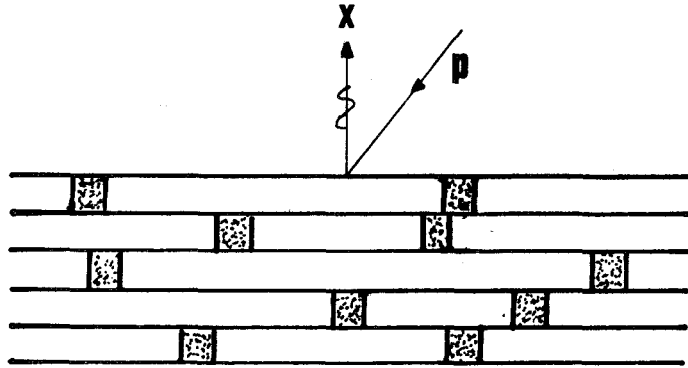


Figura 4.22.- Modelo esquemático mostrando el agrupamiento del Si en granos.

Podemos verificar así la enorme importancia que va a tener el agrupamiento del Si en granos en nuestro análisis, puesto que al no variar prácticamente el rendimiento de Al en función del tamaño de grano, la razón Al/Si variará enormemente y por consiguiente el resultado de nuestro análisis.

Hemos creado un programa de cálculo, MIMODE, para realizar un estudio más detallado, donde se calcule no ya la transparencia sino el rendimiento total de rayos X con el modelo ensayado.

Para simplificar las expresiones vamos a considerar que los protones entran formando un ángulo de 45° y que los fotones salen normalmente a la superficie; es decir, consideramos la geometría b) de nuestras medidas.

En estas condiciones el rendimiento de rayos X vendrá dado por:

$$Y^I(z,d) = \frac{N_{av} W_f b_z \epsilon_z}{A_z} N_p C_z \sum_{k=0}^n \left(\frac{\sigma_z(x)}{kd} \right)^k e^{-\mu_{mz}^z x} * \quad (4.20)$$

$$* \left[C_{V_{Si}}^{(Si)} e^{-\mu_{mz}^{(Si)} d} + (1 - C_{V_{Si}}^{(Al)}) e^{-\mu_{mz}^{(Al)} d} \right]^k dx$$

donde n es el número de capas, que vendrá dado en función del alcance de los protones (dividido por $\sqrt{2}$ para tener en cuenta la entrada a 45° de los mismos) que a su vez es función de la energía de incidencia. El resto de símbolos han sido ya definidos. Nótese que la integración la realizamos ahora por comodidad en función de la profundidad, y no de la energía de los protones como hicimos en (4.1). La conexión entre profundidad, x, y

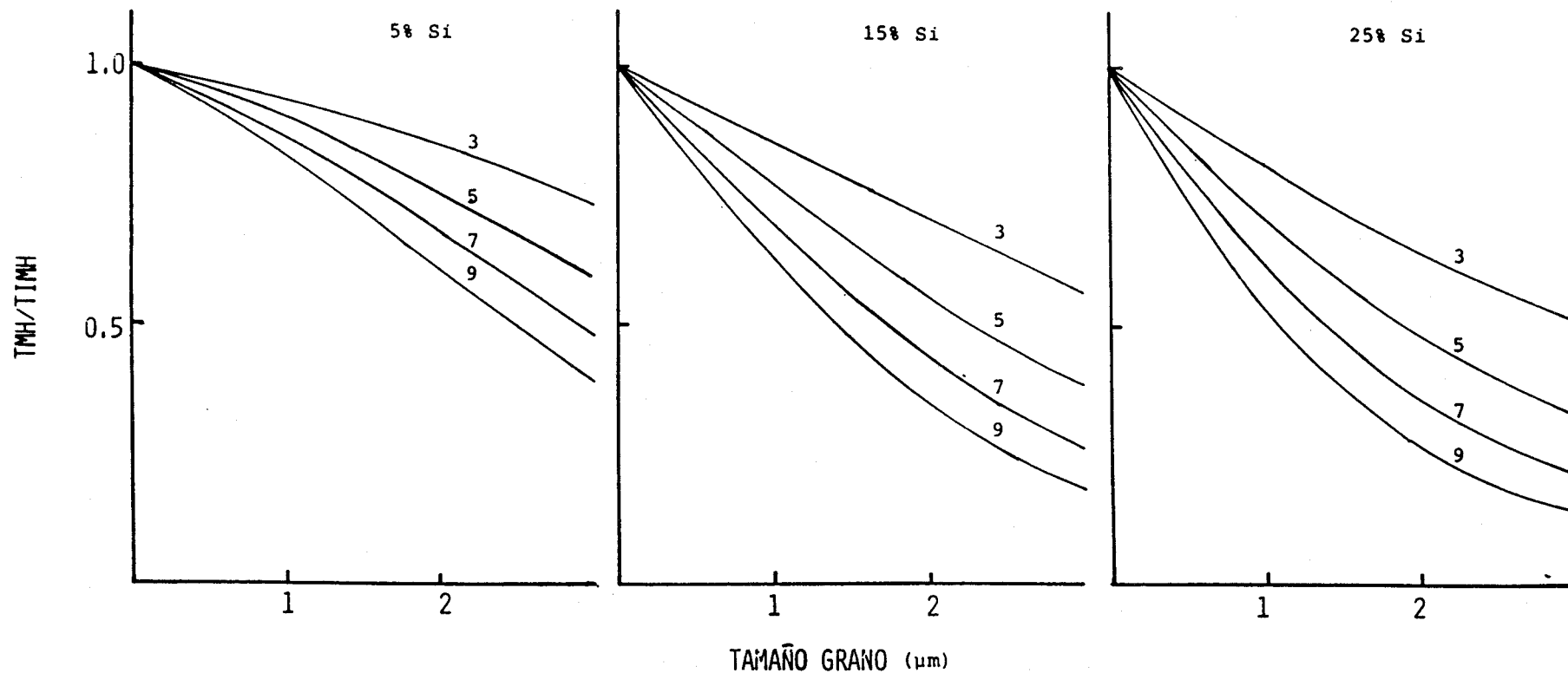


Figura 4.23.- Razón (Transparencia de mezcla Al/Si continuos)/(Transparencia con Si en granos) del fotón de Si frente al tamaño del grano del mismo, para distintas profundidades (3, 5, 7 y 9 μm) y distintas concentraciones de Si.

energía del protón, E, es fácilmente calculada a través del poder de frenado de los protones en la muestra (Reuter y Smith, 1972):

$$X(E) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_E^{E_0} \frac{dE'}{S(E')} \quad (4.21)$$

siendo E_0 la energía de incidencia de los protones.

Análogamente podríamos escribir la ecuación (4.1) integrada en función de la profundidad como:

$$Y(z) = \frac{N_{IV} \omega_z b_z E_z}{A_z} N_p C_z \int_0^{X(0)} \sigma_z(x) e^{-\mu_{Luz}^{SPL} x} dx \quad (4.22)$$

donde $X(0)$ será el alcance de los protones.

Definimos entonces la función $H(z,d)$ como el cociente entre el rendimiento homogéneo y el rendimiento inhomogéneo:

$$H(z,d) = \frac{Y^H(z)}{Y^I(z,d)} = \frac{\int_0^{X(0)} \sigma_z(x) e^{-\mu_{Luz}^{SPL} x} dx}{\sum_{k=0}^n \int_{kd}^{(k+1)d} \sigma_z(x) e^{-\mu_{Luz}^z x} [C_{V_{Si}} e^{-\mu_{Luz}^{(Si)} d} + (1 - C_{V_{Si}}) e^{-\mu_{Luz}^{(Al)} d}]^k dx} \quad (4.23)$$

Una primera dificultad para determinar $H(z,d)$ es que la sección eficaz de ionización $\tilde{\sigma}_z$ sabemos sólo calcularla en función de la energía del protón. Debemos realizar entonces una conversión profundidad-energía del protón. Es decir, deberemos determinar $E(x)$. Para ello lo que hemos hecho ha sido utilizar la ecuación (4.20) para determinar $E(x)$ para diferentes energías de incidencia del protón y para tres composiciones de la matriz (5%, 15% y 25% en masa de Si). Después hemos realizado ajustes a las curvas obtenidas por polinomios de 5º grado. En la tabla 4.15 se muestran los coeficientes de los polinomios de mejor ajuste. En la tabla 4.16 se muestra el alcance de los protones para esas mismas energías y composiciones.

En las figuras 4.24, 4.25 y 4.26 se muestran las funciones $H(z,d)$ para el Si ($Z=14$), para distintas energías de incidencia de los protones. En el caso del Al ($Z=13$) $H(z,d)$ difiere de 1 menos de un 0.5% en los casos considerados. Se aprecia cómo en el límite de grano nulo se reproduce el

Concentración de Si: 5%

<u>Ep(keV)</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
400	400.4	-90.61	18.870	-10.620	1.391
500	501.6	-80.69	10.720	-4.526	0.411
800	800.8	-56.65	0.323	-0.209	-
1000	1001.2	-46.59	-1.140	0.082	-7.8E-3
1100	1099.7	-42.63	-1.425	0.113	-6.7E-3
1400	1398.3	-33.33	-1.601	0.104	-3.4E-3

Concentración de Si: 15%

<u>Ep(keV)</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
400	401.2	-90.17	19.620	-10.910	1.421
500	500.3	-80.29	11.360	-4.683	0.422
800	800.8	-55.29	0.399	-0.210	-
1000	1003.8	-52.59	1.008	-0.142	-
1100	1098.3	-41.75	-1.459	0.118	-6.8E-3
1400	1395.5	-32.63	-1.622	0.106	-3.3E-3

Concentración de Si: 25%

<u>EP(keV)</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>
400	399.8	-89.60	20.290	-11.17	1.444
500	501.6	-80.00	11.970	-4.828	0.432
800	801.0	-55.346	0.469	-0.210	-
1000	1000.0	-45.20	-1.130	8.8E-2	-7.6E-3
1100	1101.3	-40.91	-1.496	0.123	-6.8E-3
1400	1396.6	-31.83	-1.650	0.107	-3.3E-3

Tabla 4.15.- Coeficientes de los polinomios de mejor ajuste de la función $E(x)$ para varias energías de incidencia de los protones y varias concentraciones de Si.

E_0 (keV)	Alcance (μm)		
	5%	15%	25%
400	4.20	4.23	4.26
500	5.57	5.63	5.68
800	10.55	10.67	10.80
1000	14.53	14.72	14.91
1100	16.72	16.94	17.16
1400	24.03	24.36	24.69

Tabla 4.16.- Alcance de los protones de las energías indicadas en aleaciones de Al/Si con el contenido en Si indicado.

rendimiento de integral homogénea. Podemos ver también que hay un cambio apreciable en el rendimiento a diferentes energías en el caso de granos mayores de 1 μm , y que el efecto va perdiendo importancia, aunque ligeramente, conforme aumenta la concentración de Si.

La fuerte variación que hay al pasar de 400 keV del proyectil a 1400 keV nos sugiere la posibilidad de obtener una idea acerca del tamaño medio del grano realizando para una muestra dada análisis a esas dos energías (o incluso, siempre que las condiciones de estabilización, etc... del acelerador lo permitan, a dos energías más separadas). Una vez determinado d , podríamos realizar las correcciones necesarias para tener en cuenta dichos granos. Tal vez la principal limitación radicaría en que sería muy difícil notar cambios apreciables para granos del orden de (o inferiores a) 1 μm .

En la figura 4.27 se presentan los valores del cociente entre $H(z,d)_{400 \text{ KeV}}^{\text{Si}}$ y $H(z,d)_{1400 \text{ KeV}}^{\text{Si}}$ para las aleaciones de 5% y 25% en función del tamaño de grano. Para la aleación de 15% se obtiene una curva intermedia que no representamos por claridad. Puesto que el Al apenas si varía su rendimiento con d , dicho cociente será equivalente al inverso del cociente entre los valores de las concentraciones de Si que determinamos para 400 y 1400 keV en la geometría b) y que recogíamos en la tabla 4.12.

De esta manera podremos realizar una primera corrección si utilizamos la variación con las concentraciones que encontramos experimentalmente para determinar un tamaño, d , medio de los granos con la ayuda de la curva 4.27. Después y con ayuda de las curvas 4.24-4.26 determinaremos la corrección que deberemos incluir.

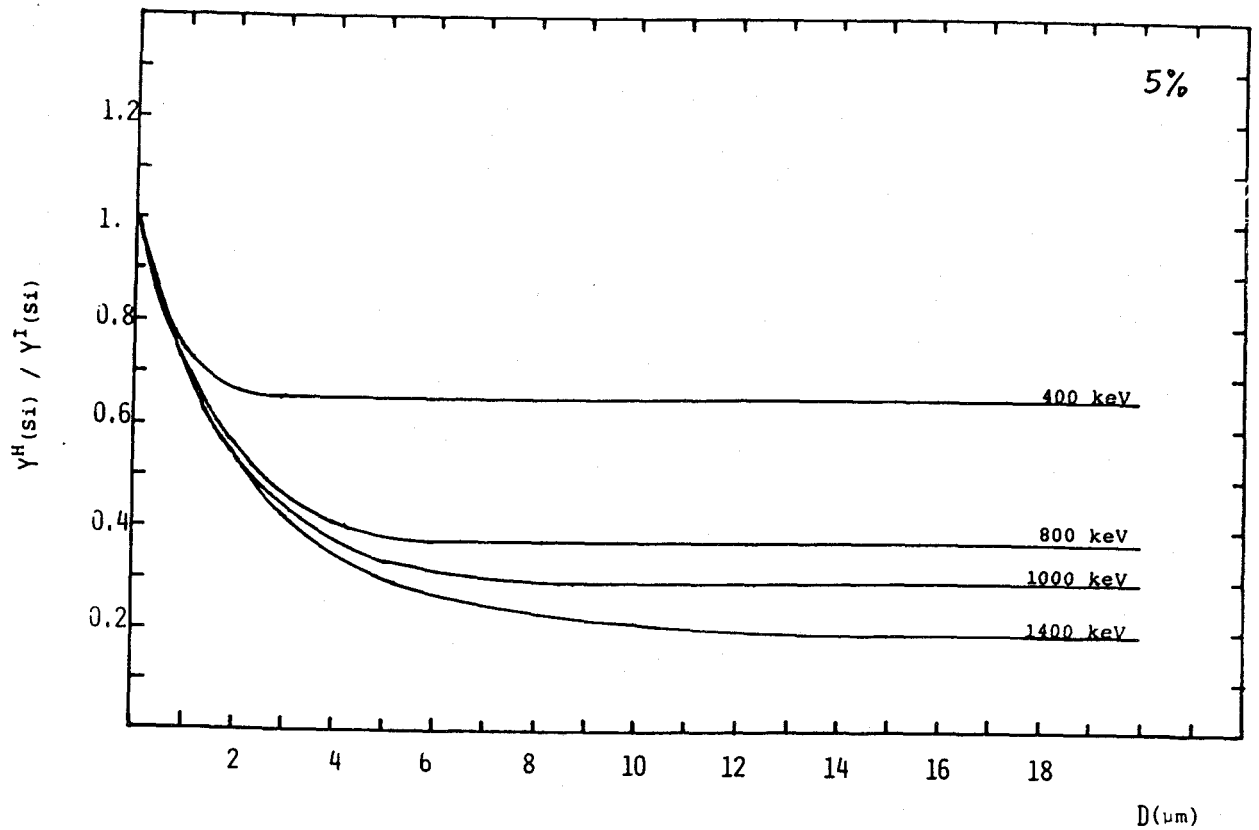


Figura 4.24.- Cociente entre el rendimiento homogéneo y el rendimiento inhomogéneo del fotón del Si en función del tamaño del grano de éste y para las energías de incidencia de los protones indicados en el caso de una aleación de Al/Si con 5% de Si.

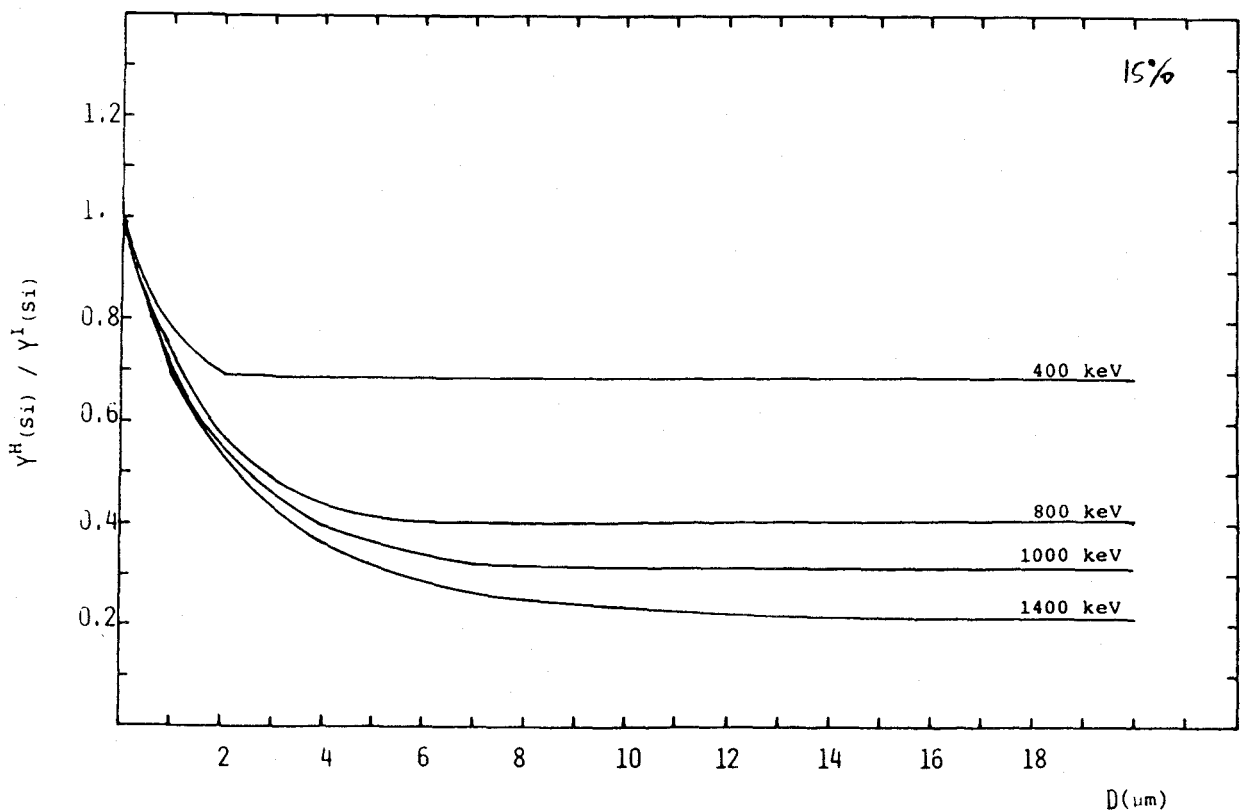


Figura 4.25.- Idem, pero en el caso de una aleación de 15% de Si.

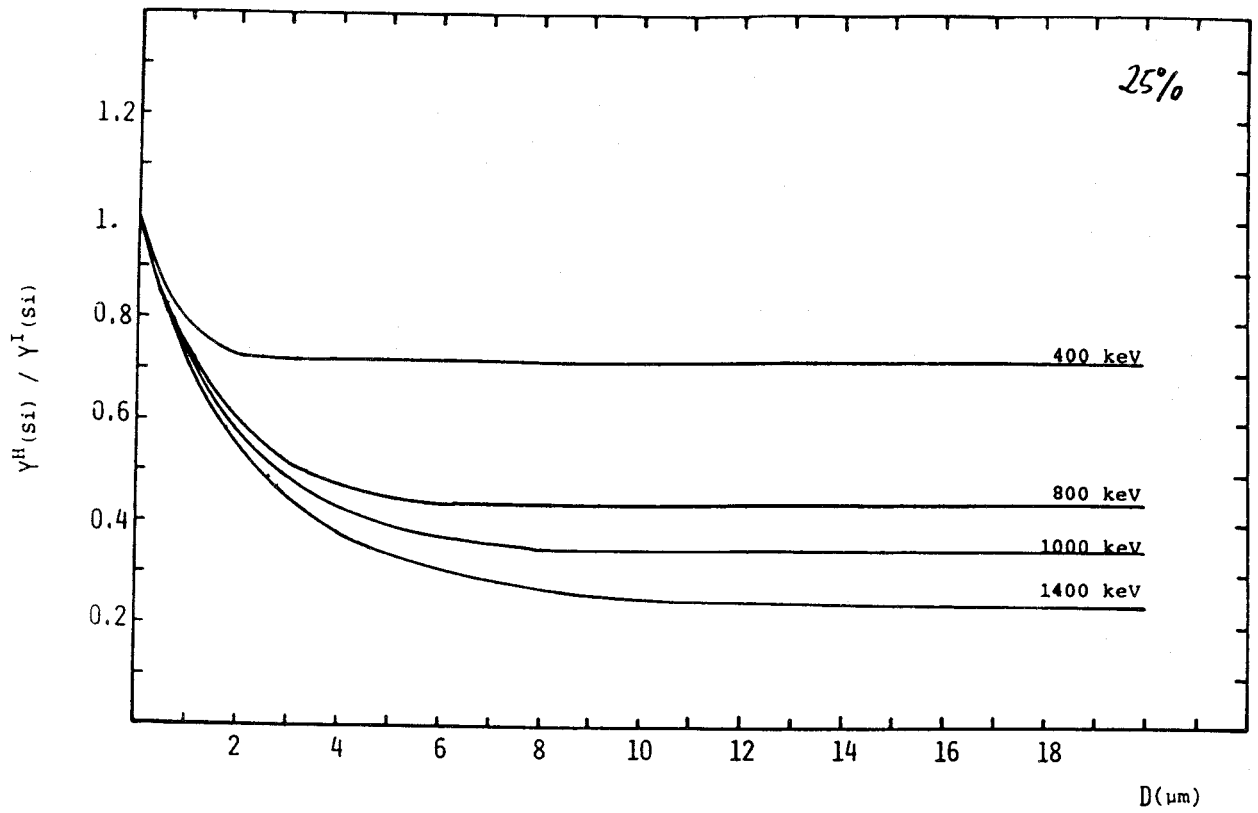


Figura 4.26.- Idem, pero en el caso de una aleación de 25% de Si.

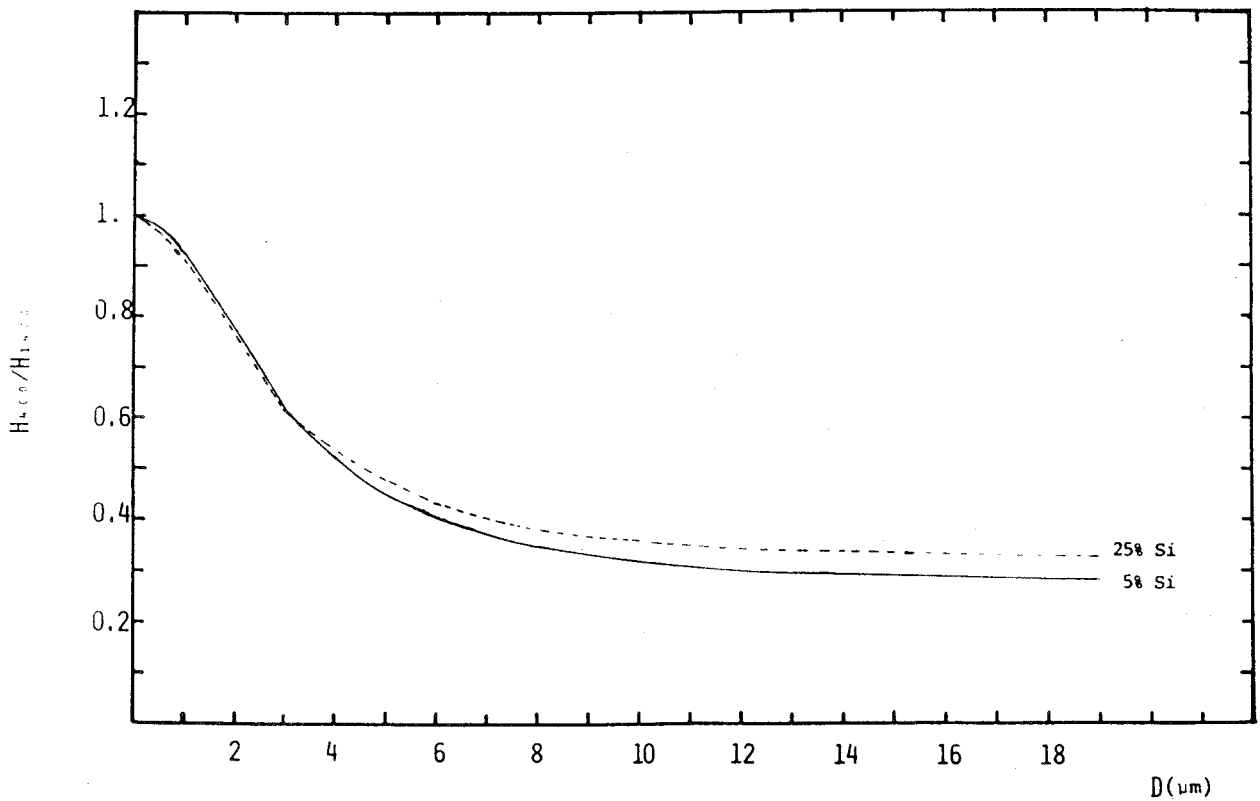


Figura 4.27.- Razón H₄₀₀ / H₁₄₀₀ en función del tamaño del grano de Si para las concentraciones de Si indicadas en la propia figura.

Si así lo hacemos encontramos que para la aleación de 5% no observábamos ninguna variación sistemática significativa, es decir, las medidas de PIXE no sugieren la presencia de granos de Si pero, teniendo en cuenta la imprecisión de los resultados, serían compatibles con $d \approx 0.5 \mu\text{m}$, lo que llevaría a una concentración superior al 4.4%. La aleación de 15% presenta un tamaño de grano aparente de $1 \mu\text{m}$, mientras que el de la de 25% sería algo mayor de $2 \mu\text{m}$. Realizadas las correcciones oportunas encontramos los valores que se recogen en la tabla 4.17 para la concentración de Si en nuestros patrones, suponiendo un grano de $0.5 \mu\text{m}$ para la aleación de 5%. Llama la atención la pequeña dispersión relativa de los valores corregidos (4.7%, 2% y 3% respectivamente) que indican un alto grado de coherencia en nuestro modelo. Sin embargo, los valores de las concentraciones se encuentran claramente subestimados respecto de los valores del análisis químico tradicional (de un 10% a un 20%). Pensamos que ello estará ocasionado por las limitaciones de nuestro modelo y que será posible si introducimos más variables en el mismo llegar a reproducir con fiabilidad los valores correctos.

<u>Ep</u>	<u>5%</u>	<u>15%</u>	<u>25%</u>
400	4.40	11.43	20.79
800	4.45	10.92	19.75
1100	4.37	11.41	19.42
1400	<u>4.01</u>	<u>11.40</u>	<u>20.58</u>
	4.3±0.2	11.3±0.3	20.1±0.7
Análisis Químico	4.8	13.9	22.4

Tabla 4.17.- Concentraciones de Si determinadas al hacer las correcciones oportunas a los datos de la tabla 4.12 (geometría b) comparadas con los valores del análisis químico convencional.

Hemos realizado un segundo estudio con la microsonda de electrones con la intención de obtener una idea más aproximada del tamaño del grano real de los eutécticos en cada uno de los tres casos. Para ello tuvimos que realizar un ataque con ácidos a las muestras para dar un mayor contraste. En la figura 4.28 se muestran las imágenes obtenidas.

En ellas aparecen en tonos claros los bordes de los cristales de Si. Puede observarse una gran variedad de cristales. En la aleación de 5% se aprecian en oscuro los primarios de Al y una estimación media de los granos de Si sería la de cuadrados de lados de 0.5 a $0.8 \mu\text{m}$. La fotografía de la aleación de 15% presenta un mayor detalle y observamos cristales de muy variado tamaño, que podríamos asemejar a cuadrados de

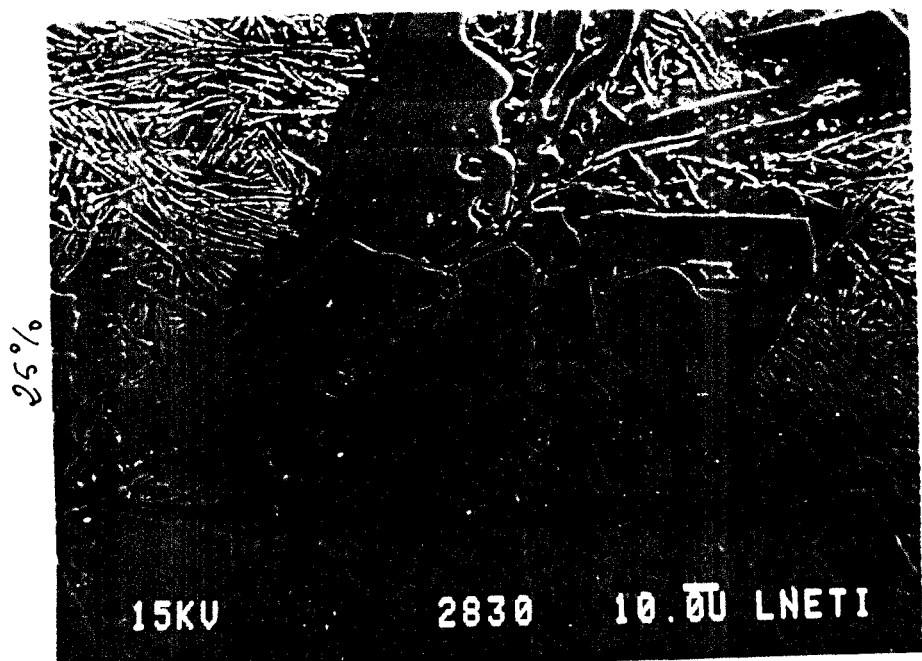
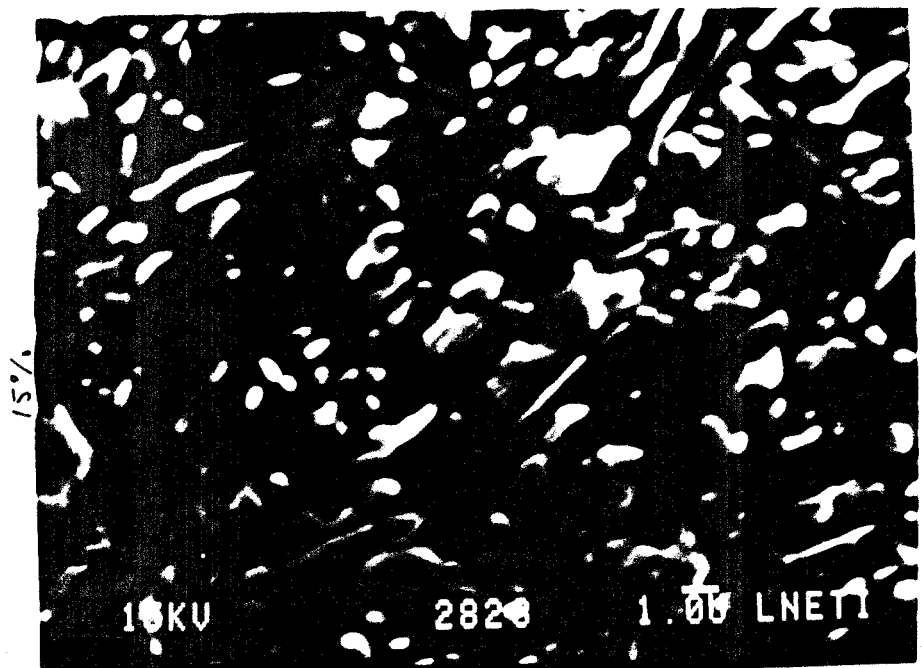
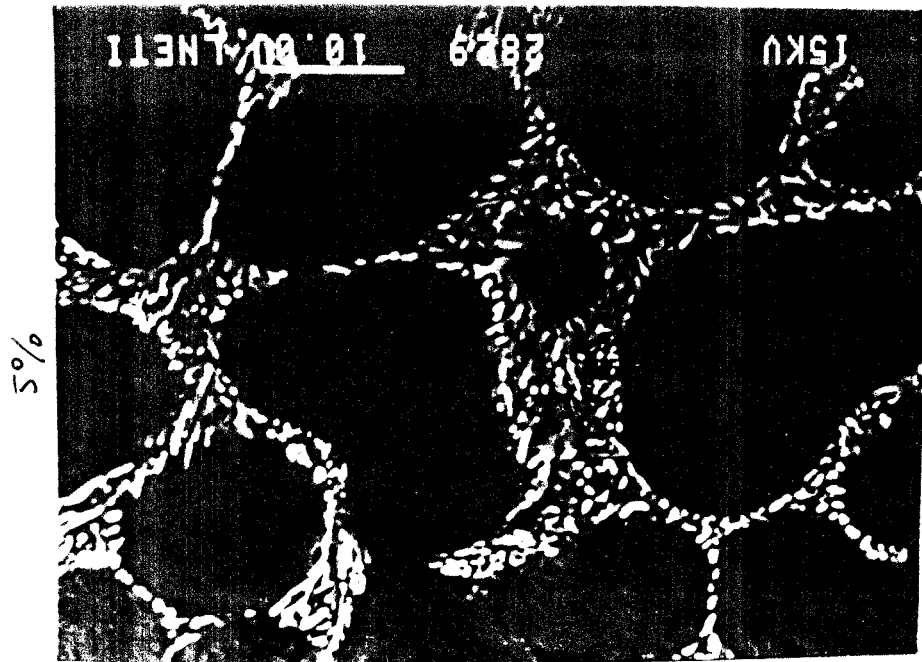


Figura 4.28.- Imágenes obtenidas con los electrones secundarios de nuestros tres patrones.

lados de 0.7 a 1 μm . En la aleación de 25% los granos de Si del eutéctico se presentan en forma de agujas, cuya superficie podría ser equivalente a la de cuadrados de lados de unos 2-3 μm . Vemos pues que los valores medios predichos por la curva 4.27 están muy próximos de los que en la realidad encontramos.

Respecto de los análisis de la llanta y del patrón Alpor, la presencia de cristales correspondientes a otras fases relacionadas con la presencia de las impurezas minoritarias hace difícil establecer a priori la validez de nuestro modelo en esos casos. De todas formas, podemos realizar un proceso análogo al de los patrones y encontramos que el tamaño medio predicho para la llanta sería el de 2 μm y para el patrón Alpor el de 1.7 μm , que parecen algo pequeños a tenor de lo que se observa en las fotografías de las figuras 4.20 y 4.21, pero que conducen a correcciones bastantes realistas, como puede deducirse de los resultados de la tabla 4.18. En ella se muestran los resultados para la concentración de Si obtenidos al introducir las correcciones oportunas a los de la tabla 4.14. Se observa de nuevo una alta coherencia de los resultados, aunque encontramos valores algo subestimados respecto de los del análisis químico de la tabla 4.13.

<u>Ep</u>	<u>Llanta</u>	<u>Alpor</u>
400	9.07	7.00
800	8.63	6.77
1200	<u>8.93</u>	<u>7.17</u>
	8.9 \pm 0.2	7.0 \pm 0.2
Análisis	9.5	7.6
Químico		

Tabla 4.18.- Concentraciones de Si determinadas tras hacer las oportunas correcciones a los datos de la tabla 4.14.

En resumen, hemos mostrado que el agrupamiento del Si en granos provoca un aumento del rendimiento de rayos X de este elemento que hace que el modelo de homogeneidad que usualmente se utiliza en la bibliografía resulte inapropiado. También hemos podido comprobar que el estado de la superficie puede introducir grandes variaciones en el resultado del análisis. Hemos estudiado de una forma cuantitativa, con la ayuda de un sencillo modelo las variaciones en el rendimiento de rayos X del Si, y hemos calculado curvas que nos permiten encontrar en una primera aproximación las correcciones que debemos de introducir, de manera que con

una estrategia simple (el análisis a dos energías diferentes) podemos tener una primera idea acerca del tamaño medio del grano y un análisis que nos proporciona con una imprecisión del 10% la concentración de Si.

Una mejora del modelo de manera que tenga en cuenta la presencia de granos de distintos tamaños y formas creemos que podría llevar a valores más correctos de la concentración de Si.

CAPITULO V

ANALISIS DE CRISTALES DE OMg Y DE Be

5.1 INTRODUCCION.-

Si en el capítulo anterior estudiamos la forma de realizar y los problemas que plantea el análisis de aleaciones, en particular las de Al/Si, ahora nos centraremos en otra interesante aplicación del TTPIXE. Se trata de la determinación de elementos traza en diversos tipos de materiales.

Por distintas causas han sido dos los materiales en que hemos centrado nuestra atención: cristales de OMg y de Be.

En la Junta de Energía Nuclear (Madrid) desde hace algunos años hay un proyecto de estudios de daños por irradiación en materiales de interés para los reactores de fusión. Así están interesados en estudiar los daños producidos por electrones acelerados en el Van de Graaff de la JEN en cristales de OMg, estudiando "on line" diversas propiedades de transporte. Dichas propiedades de transporte se ven muy influenciadas por la presencia de ciertas impurezas, incluso a nivel de ppm. La determinación de la concentración de dichas impurezas es pues una necesidad grande que se ve dificultada por el carácter destructivo de la mayoría de los métodos de análisis convencionales. Sería así de mucha ayuda una técnica que teniendo gran sensibilidad tuviera un carácter esencialmente no destructivo.

Por ello hemos pensado que la técnica de TTPIXE sería una candidata muy idónea, sobre todo teniendo también en cuenta su carácter multielemental.

Por otra parte, en los últimos años se han estudiado intensivamente las propiedades del Be debido a su aplicación en la tecnología nuclear (Simnad y Howe, 1979). De hecho el Be es un metal de muy bajo número atómico Z, y el de mayor densidad atómica. Uno de los mayores problemas que han impedido una amplia difusión del Be en otras aplicaciones técnicas ha sido su baja ductilidad que parece ser debida a las impurezas.

El grupo de Física de Estado Sólido Nuclear de Lisboa lleva varios años realizando un estudio sistemático de las posiciones de la red en que se sitúan diversas impurezas implantadas en Be usando la técnica de RBS-Channeling (ver por ejemplo Soares et al., 1984). Además, Soares et al. (1976) utilizando láminas de Be vienen realizando investigaciones acerca de la variación con la temperatura del gradiente de Campo Eléctrico de sondas radiactivas implantadas en Be.

La técnica de TTPIXE puede constituir un complemento ideal a los estudios realizados por RBS, dada su gran sensibilidad y su poder de resolución de masas, permitiendo solucionar posibles ambigüedades en la identificación de impurezas. Además podría dar una medida alternativa de

la dosis de las impurezas que se suelen implantar, aunque para ello se necesitaría conocer algo más sobre las secciones eficaces de producción de rayos X de la capa M, pues generalmente son elementos muy pesados (Hf, W, ...) de manera que se obtiene la mayor sensibilidad realizando el análisis mediante los rayos X de dicha capa.

Presentaremos a continuación las fórmulas que utilizaremos para la determinación de concentraciones y el procedimiento de calibración con blancos finos. Daremos después los resultados de diversos análisis realizados sobre cristales de Omg y de Be.

5.2 DETERMINACION DE ELEMENTOS TRAZA EN MUESTRAS GRUESAS. CALIBRACION CON BLANCOS FINOS.-

La determinación de elementos traza en una matriz dada es una tarea relativamente más simple que la determinación de la concentración de una aleación, puesto que no será necesario recurrir a procesos iterativos para determinar los coeficientes de atenuación y el poder de frenado.

En este caso el rendimiento absoluto, $Y(Z)$, de la ecuación 4.1 puede ser evaluado usando una base de datos apropiada (coeficiente de atenuación, poder de frenado y sección eficaz) junto con la curva de eficiencia del detector. Será necesario también una medida precisa del número de protones incidentes, o bien si hay algún pico característico del elemento de la matriz podremos referir las áreas a la de éste y utilizar la condición de normalización ($\sum_i C_i = 1$) al igual que hicimos en las aleaciones de Al/Si. Puesto que los materiales que queremos analizar son cristales de Omg y de Be, y que sólo el Mg tiene un K_α de energía suficientemente alta como para ser detectado, no podemos en general aplicar la segunda alternativa, viéndonos obligados a realizar medidas absolutas de la carga incidente sobre las muestras. Esto unido al hecho de que el Omg es aislante y que convendrá poder disponer de un dispositivo que elimine los efectos de carga, nos motivó a utilizar la cámara húngara en estos análisis.

La dificultad que se presenta entonces es cómo determinar la eficiencia del detector en la geometría de aquella cámara, pues ahora no disponemos del auxilio que nos proporcionaba en la cámara preta el detector de barrera de superficie para contar las partículas retrodispersadas.

Es necesario pues realizar una calibración, que realizaremos con la ayuda de un conjunto de blancos delgados. Podemos reescribir la fórmula 4.6 que nos daba el rendimiento de rayos X, $X(Z)$, para una muestra homogénea y delgada, y para una geometría genérica como la de la figura 4.1, en la forma

$$X(Z) = K(Z) \frac{N M_a}{\omega \alpha} \quad (5.1)$$

donde M_a es la masa por unidad de superficie del elemento con número atómico Z y masa atómica A , N era el número de partículas incidentes y $K(Z)$ será:

$$K(Z) = \frac{N_{qv} \sigma_z(E_0) \omega_z b_z \epsilon_{cz}}{A_z} \quad (5.2)$$

y suele denominarse "sensibilidad de blanco delgado" (Campbell y Cookson, 1984). De esta forma la ecuación 4.1 puede escribirse:

$$Y(Z) = N C_z K(Z) \int_{E_0}^0 \frac{\sigma_z(E) T(E) dE}{\sigma_z(E_0) S(E)} = N C_z K(Z) I_z \quad (5.3)$$

de donde

$$C_z = \frac{Y(Z)}{N K(Z) I_z} \quad (5.4)$$

De esta manera, mediremos $K(Z)$ con un conjunto de blancos delgados y utilizaremos la ecuación 5.4 para determinar las concentraciones de impurezas en las muestras gruesas. Nótese que además volvemos a encontrar que sólo es necesario conocer la variación relativa con la energía de la sección eficaz, y no su valor absoluto que es peor conocido.

Respecto de la precisión que podremos alcanzar en nuestros análisis por este procedimiento, valdrá gran parte de nuestras anteriores discusiones acerca de la influencia de los errores en la base de datos y en la geometría. Debemos únicamente ahora añadir la incertidumbre en las medidas de la carga y en la determinación de $K(Z)$.

Como ya mencionamos en la sección 3.2 los constructores de la cámara estiman una imprecisión del 3% en las medidas de carga realizadas en la cámara húngara. Distintos ensayos de reproducibilidad que hemos realizado nos muestran que dicho valor puede ser aceptado con bastante credibilidad, aunque estamos programando una investigación más sistemática de esta cuestión, sobre todo para asegurarnos de que la conexión del cañón de electrones no introduce problemas a muy bajas corrientes (inferiores a 10 nA).

Para la determinación de $K(Z)$ preparamos dos series de blancos finos. En la primera depositamos con micropitetas gotas (1 μ l) de disoluciones patrón de alta pureza, utilizadas en análisis por Absorción Atómica, sobre láminas de mylar de 6 μ m de espesor previamente fijadas a marcos de Al y dejábamos que se evaporara el agua hasta que el depósito quedase completamente seco. En la segunda se depositaron, también sobre mylar, disoluciones de compuestos químicos de estequiometría bien conocida.

Utilizamos colimadores de 3mm de diámetro, de manera que el haz encierre todo el depósito de la gota. Especial cuidado debimos tener al centrar las gotas en el mylar de manera que al ser bombardeadas no quedase

ninguna parte de su residuo fuera del círculo definido por el haz. Se utilizó también el difusor de Au para garantizar un perfil homogéneo del haz.

Pretendíamos realizar una calibración de los picos K de los elementos con Z comprendidos entre 12 (Mg) y 40 (Zr) y de los picos L desde este último elemento hasta Z=82 (Pb). Para ello procuramos tomar el mayor número de elementos posibles entre los extremos señalados, especialmente en la zona de Z bajas, ya que allí es donde más rápidamente cambia la eficiencia del detector y donde se encuentran las discontinuidades causadas por la presencia de los distintos bordes de absorción de los materiales interpuestos entre la muestra y el cristal de Si(Li).

De los patrones de Absorción Atómica disponíamos de disoluciones de Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Ba y Pb, la mayoría con una concentración nominal de 1000 ppm (o lo que es igual, 1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$).

Puesto que conocemos la masa depositada (1 μg) y el haz envuelve todo el depósito, podremos medir el número de rayos X por μg y por $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ de carga acumulada para cada uno de los distintos elementos, es decir, podremos medir K(Z).

Para cada muestra acumulamos dos espectros, ambos a una energía de los protones de 1.6 MeV. En el primero de ellos sólo interponíamos entre la muestra y el detector la ventana de mylar de la cámara (y una pequeña capa de aire), mientras que en el segundo además anteponíamos al detector un filtro de Al de 30 μm de espesor dada su utilidad en algunos tipos de análisis, como ya hemos comentado anteriormente.

Para la segunda serie de patrones preparamos distintas disoluciones con concentraciones de unas 500-1000 ppm de diversos compuestos de Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr, Ag, Cd, I, Cs, Ba, Ce, Os y Pb. La mayor parte eran sulfatos o cloruros, de manera que lo que hacemos en un primer estadio es obtener una curva de sensibilidad relativa a azufre o cloro basándonos en la estequiometría de los compuestos, para después con la ayuda de una lámina de Ni de 1.1 μm de espesor realizar la normalización absoluta.

Nótese que en el caso de estos compuestos sólo es preciso hacer medidas de cargas absolutas en el último proceso, al normalizar la curva de sensibilidad relativa. Además, evitaremos cualquier problema derivado del pipeteo o de que el haz no envuelva todo el depósito, mientras la estequiometría del compuesto se mantenga en la totalidad de dicho depósito.

Para cada una de estas muestras también realizamos un par de medidas, con y sin el absorbente de Al. Se recogieron así cerca de un centenar de espectros que fueron ajustados con el programa AXIL. Una vez determinadas las áreas se calcularon los K(Z) correspondientes.

Los resultados que encontramos no fueron del todo satisfactorios, ya que frente a las variaciones suaves al pasar de elemento a elemento que cabría esperar, aparecieron fluctuaciones superiores a lo que podría explicarse por el error de las medidas. Por brevedad no discutiremos aquí todos los resultados encontrados, sino que nos restringiremos a la zona de valores de Z que mayor interés tiene para el análisis de los cristales de Omg y de Be. Baste aquí decir que aunque en principio el conjunto de

medidas realizadas con los patrones de Absorción Atómica podría presentar mayor imprecisión, pues requiere medidas absolutas de carga para cada elemento, envoltura completa del haz de cada depósito y conocimiento exacto de la masa pipeteada, las fluctuaciones que se presentaban después de realizadas las correcciones por tiempo muerto eran del mismo orden de las que encontramos en los valores de la sensibilidad relativa de los compuestos químicos, que están exentos de los anteriores requisitos. Una investigación pormenorizada de este problema se ha iniciado en el LNETI, utilizando la técnica de RBS para medir con mayor precisión la masa depositada.

Afortunadamente la zona del K al Cu presenta una variación más suave de $K(Z)$, y como además es la zona de mayor interés para nosotros, nos permitió realizar el análisis de nuestros cristales aunque con una imprecisión mayor en $K(Z)$ (en torno al 25%) de lo que otros autores han conseguido (en torno al 5%, según Campbell y Cookson, 1984).

En la figura 5.1 presentamos el logaritmo de $K(Z)$ frente al logaritmo de la energía de los fotones K de cada elemento que medimos con protones de 1.6 MeV con y sin absorbente de Al para los patrones de Absorción Atómica. Se muestran también las parábolas que ajustamos por mínimos cuadrados. En la tabla 5.1 se recogen los valores de $K(Z)$ que se obtienen de dichas parábolas para los distintos elementos que se indican y que hemos usado para los análisis de nuestros cristales de OMg y de Be.

En la tabla 5.2 se resumen las distintas fuentes de error en el análisis de elementos traza que realizamos por el método que acabamos de describir.

5.3 ANALISIS DE CRISTALES DE OMg .-

Nos fueron enviados para el análisis un total de seis cristales, correspondientes a dos series distintas de ellos. Estos cristales habían sido ya utilizados en estudios por irradiación con electrones y presentaban una superficie plana que limpiamos simplemente con acetona.

Fueron montados en la cámara húngara y obtuvimos espectros de rayos X al bombardearlos con protones de 1.6 MeV. Utilizamos el cañón de electrones (alimentado por una corriente de 150 nA) dado que el OMg es un mal conductor. Puesto que era posible bombardear con haces de gran intensidad sin que hubiese problemas de deterioro de la muestra, decidimos no utilizar el difusor de Au de para conseguir más fácilmente corrientes del orden del centenar de nA sobre dicha muestra.

A pesar que la eficiencia del detector para el fotón K_{α} del Mg es muy baja ($\sim 1\%$), dada la gran sección eficaz de producción de rayos X para dicho elemento (1149 barns para protones de 1.6 MeV) aparece un pico muy intenso para la energía de dicho K_{α} (1.253 keV). Esto dificulta la determinación de elementos traza, siendo necesario por tanto recurrir a la utilización del filtro de Al.

Acumulamos en cada caso hasta 120 μC de carga y obtuvimos los espectros que se muestran en las figuras 5.2 a 5.7. Los cristales están numerados en función de la serie (H o M) a que pertenecían.

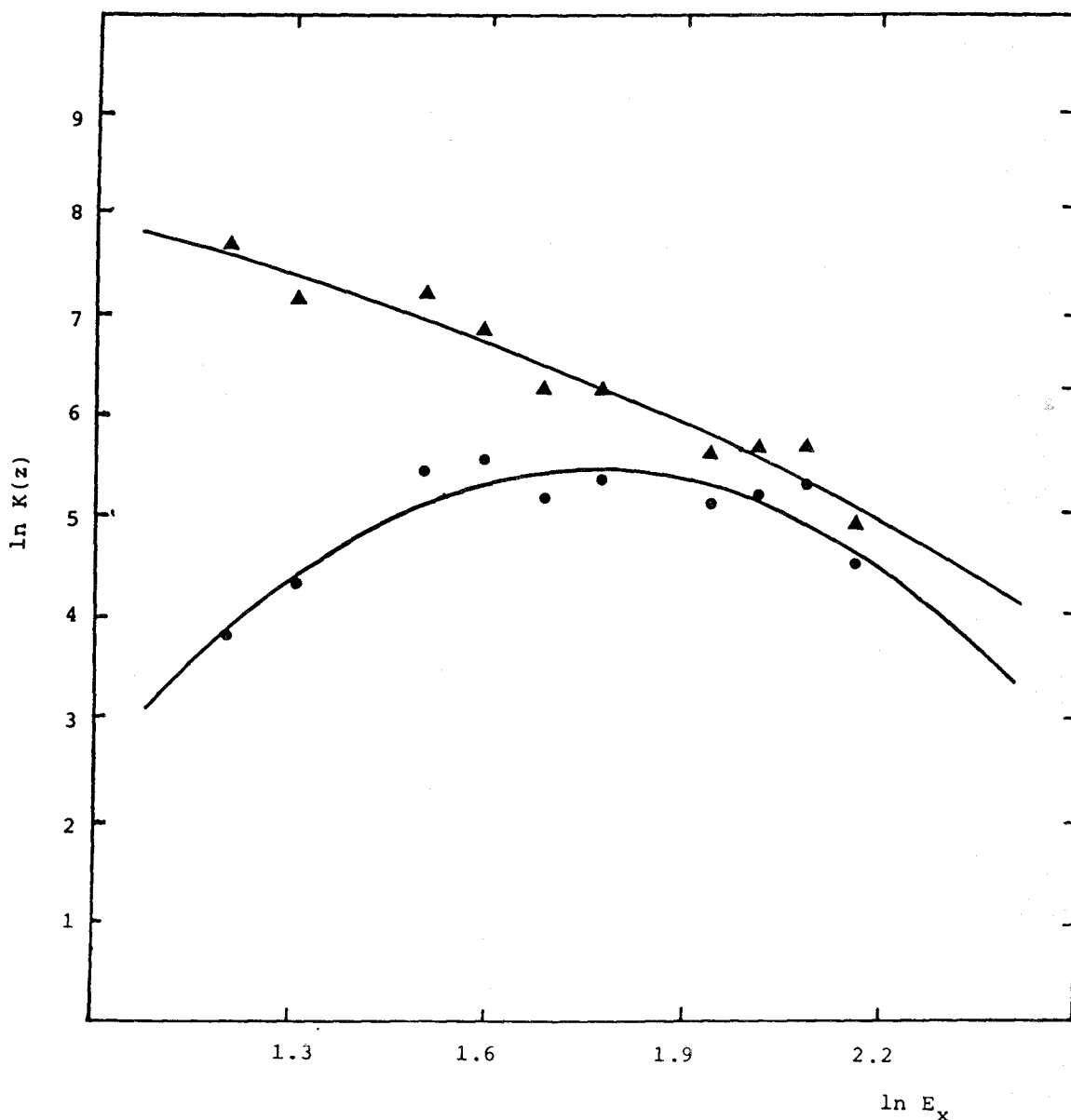


Figura 5.1.- $\ln K(z)$ frente a $\ln E_x$ para protones de 1.6 MeV utilizando (curva superior, ▲) y sin utilizar (curva inferior, ●) el filtro de Al.

Los cristales de la serie H son bastantes diferentes entre sí, y a su vez de los de la serie M, que por el contrario son bastantes parecidos.

El cristal H1 presenta una gran cantidad de Cr, mientras que el H3 tiene bastante Ca. En el H2 aparecen las emisiones L del Au; dicho elemento hemos averiguado posteriormente que puede provenir de los contactos de Au que se utilizaron para hacer medidas de resistividades y pese a que el cristal fue luego limpiado, quedó algo adherido a la superficie del mismo.

<u>El</u>	<u>Ex</u> (keV)	<u>K(Z)</u> (Nº rayos X / (µg µC cm ⁻²))	
		<u>Sin filtro</u>	<u>Con filtro</u>
K	3.312	1975	48
Ca	3.690	1600	84
Sc	4.088	1289	128
Ti	4.508	1035	174
V	4.949	827	212
Cr	5.411	660	236
Mn	5.894	526	242
Fe	6.398	419	232
Co	6.924	333	209
Ni	7.471	265	178
Cu	8.040	211	144
Zn	8.630	168	112

Tabla 5.1.- Valores de K(Z) deducidos de las parábolas de la figura 5.1 para los elementos indicados.

- 1.- Base de datos: 3% - 5%
(σ , μ , S(E))
- 2.- Integración de la carga: 3%
- 3.- Calibración: 25%, aunque puede mejorarse hasta un 5%
- 4.- Ajuste de espectros: <1% - 100%
depende mucho de cada caso
- 5.- Inclinação de la muestra: despreciable
depende de μ_m
- 6.- Estado de la superficie: despreciable
depende de μ_m
- 7.- Fluorescencia Secundaria: despreciable

Tabla 5.2.- Fuentes de error en el análisis de elementos traza realizado por el método de calibración con blancos finos.

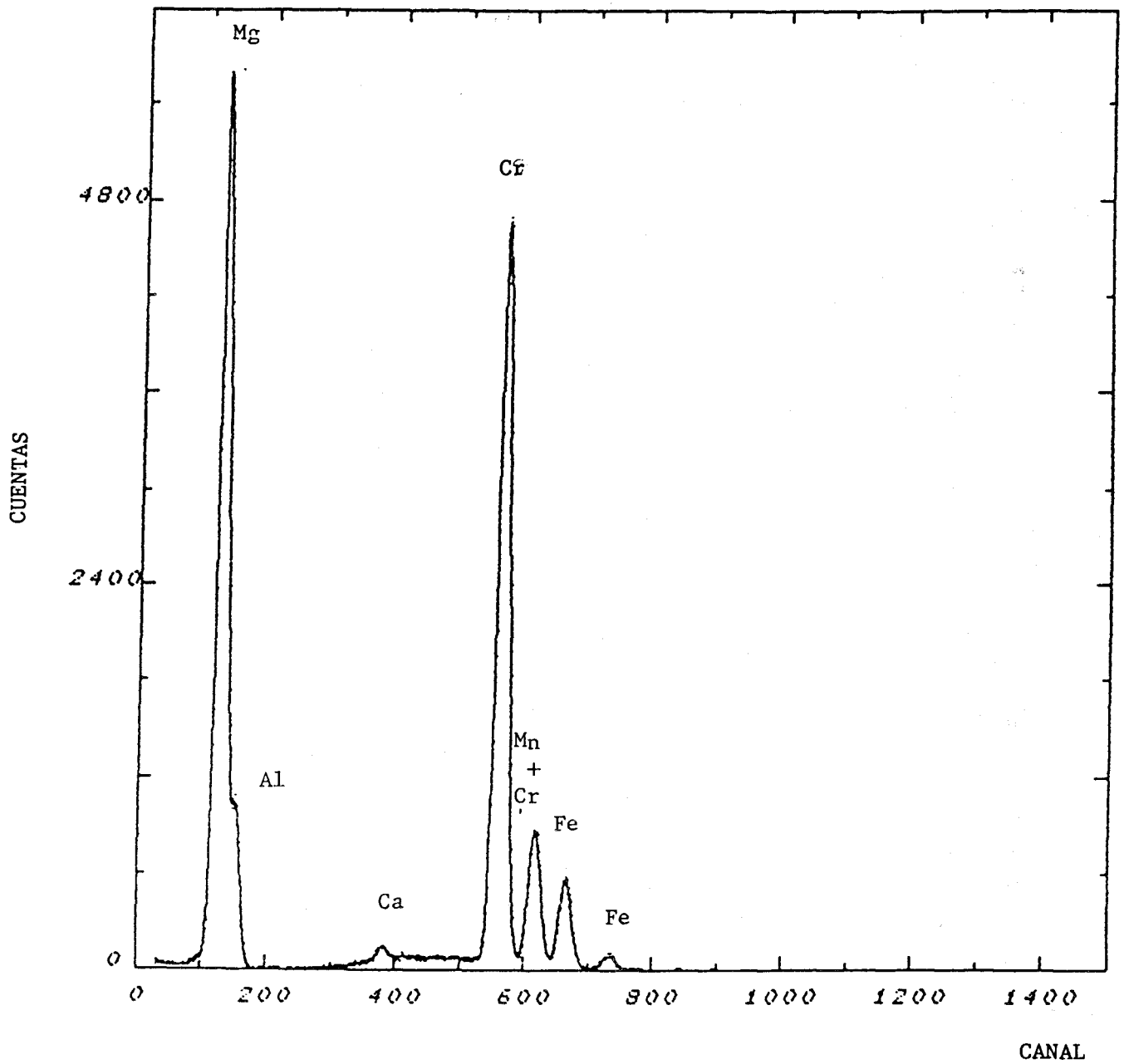


Figura 5.2.- Espectro de rayos X obtenido al bombardear con protones de 1.6 MeV el cristal H1.

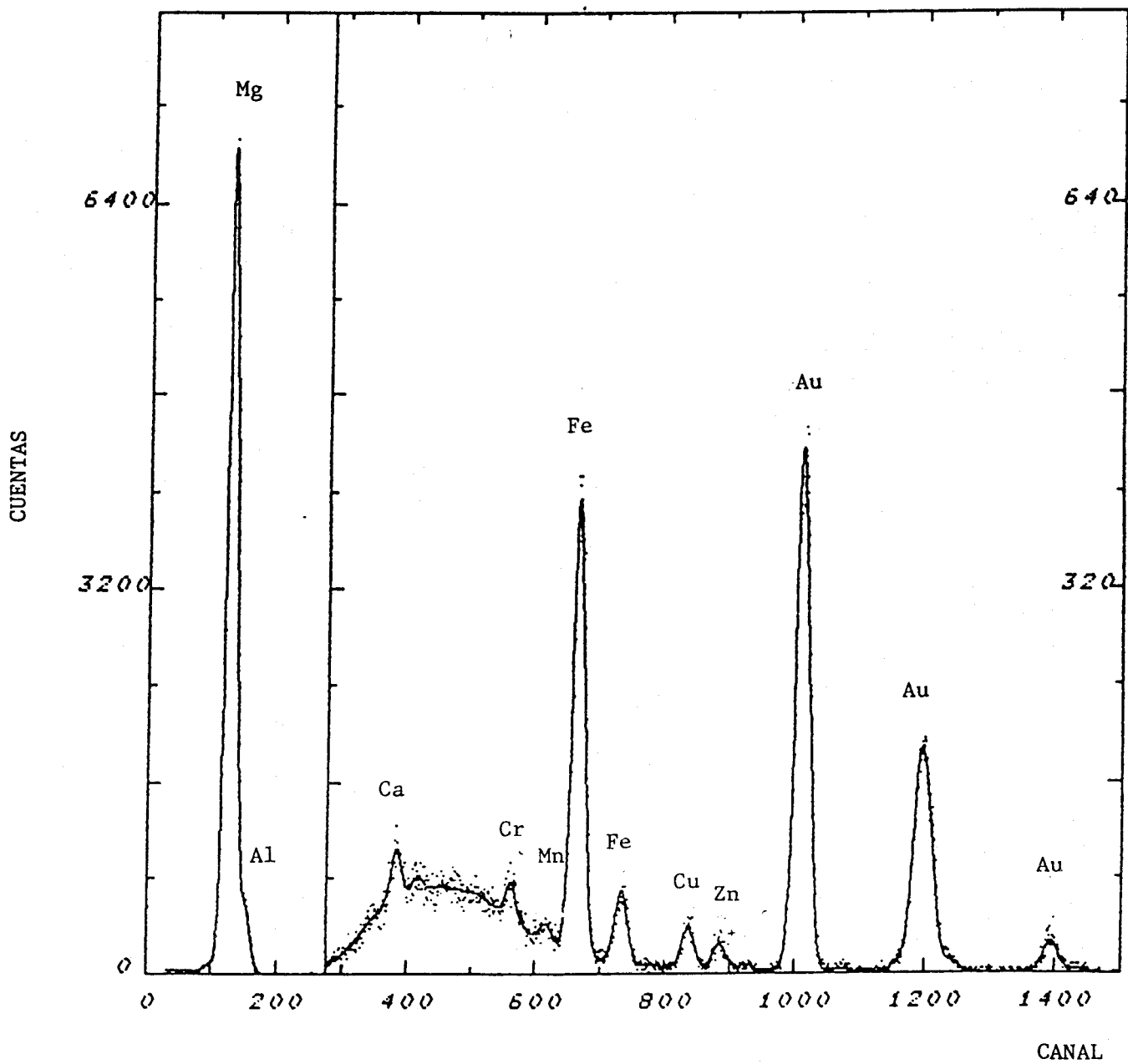


Figura 5.3.- Idem, pero el cristal H2

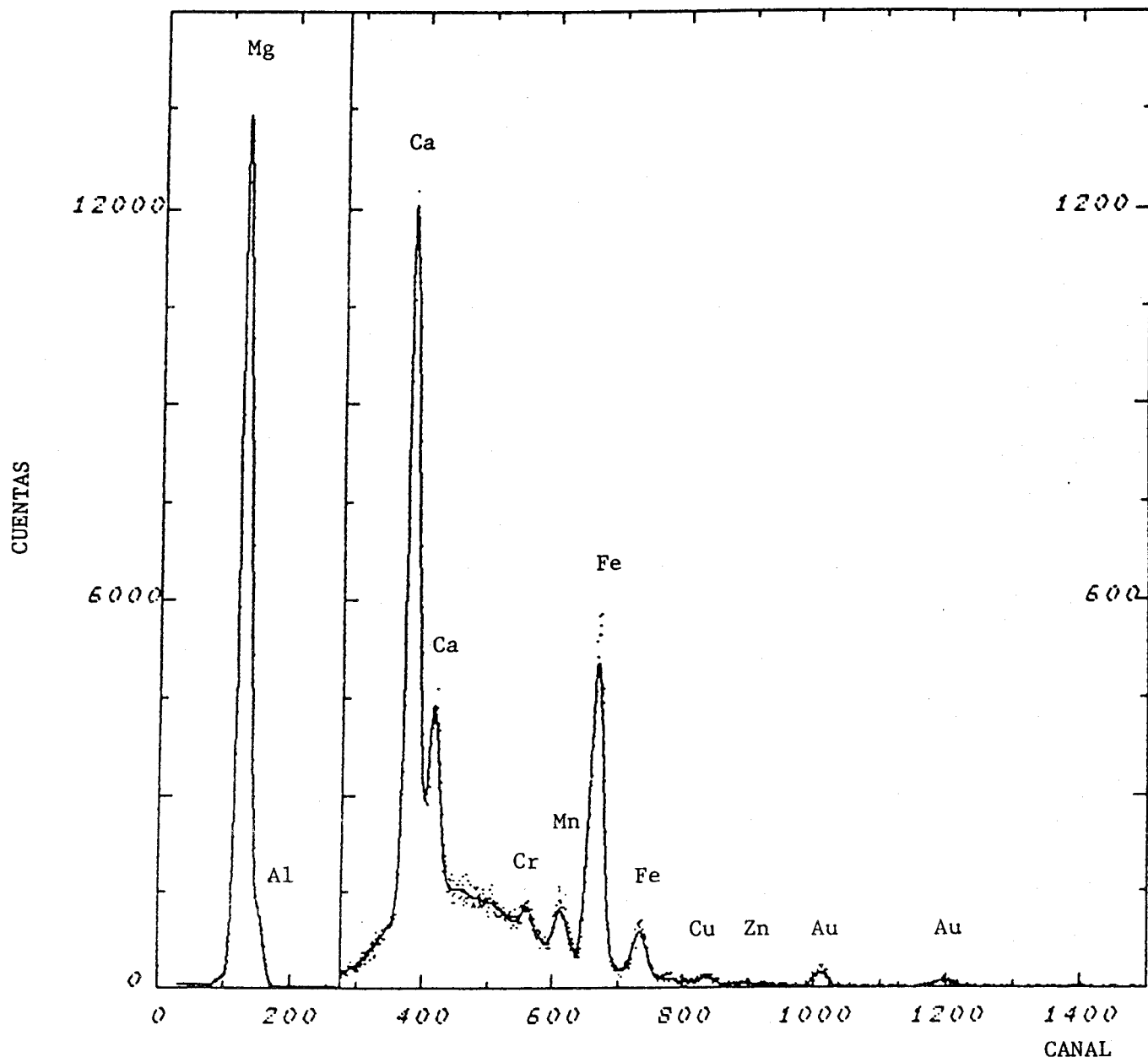


Figura 5.4.- Idem, pero el cristal H3

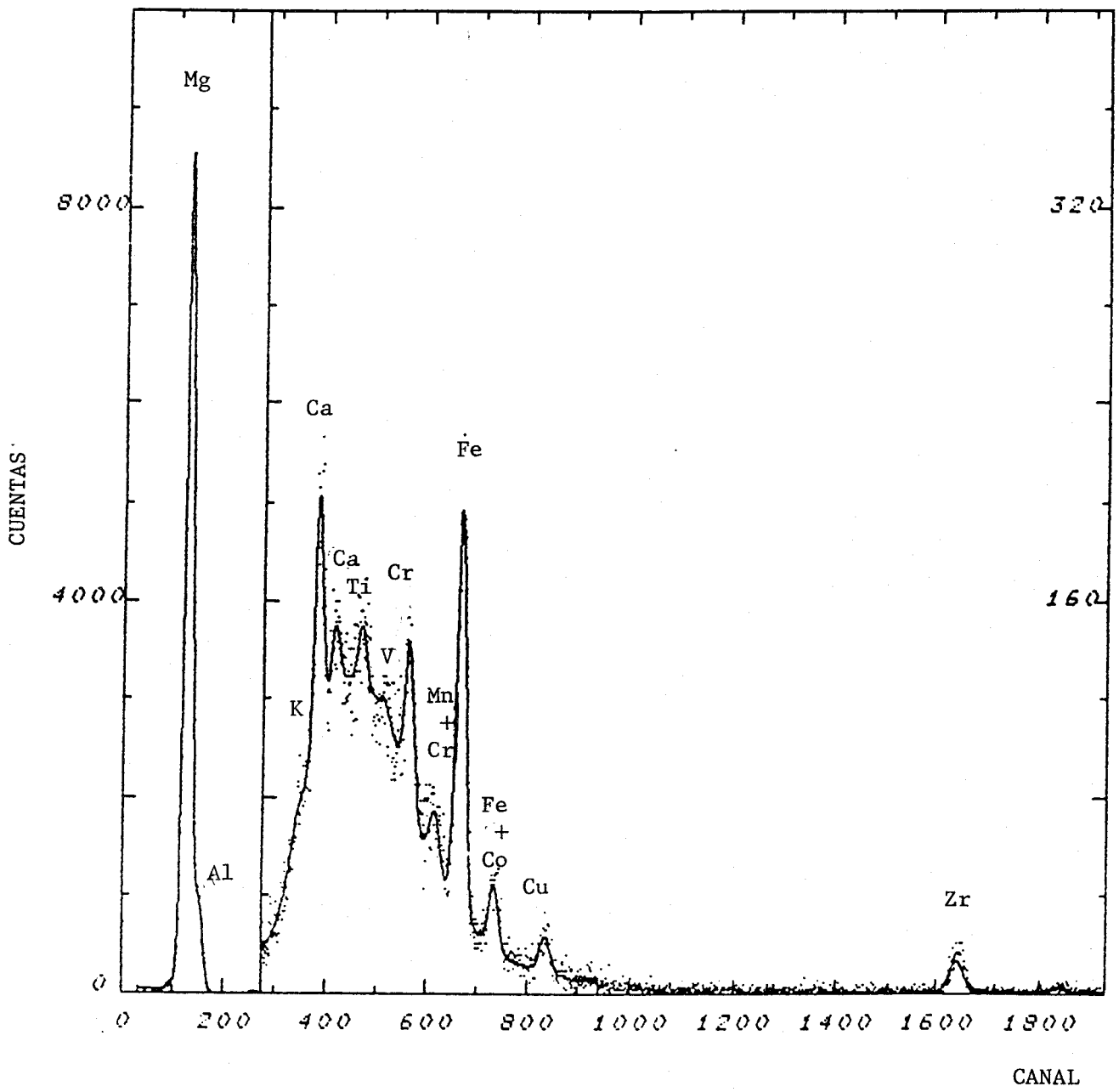


Figura 5.5.- Idem, pero el cristal M1

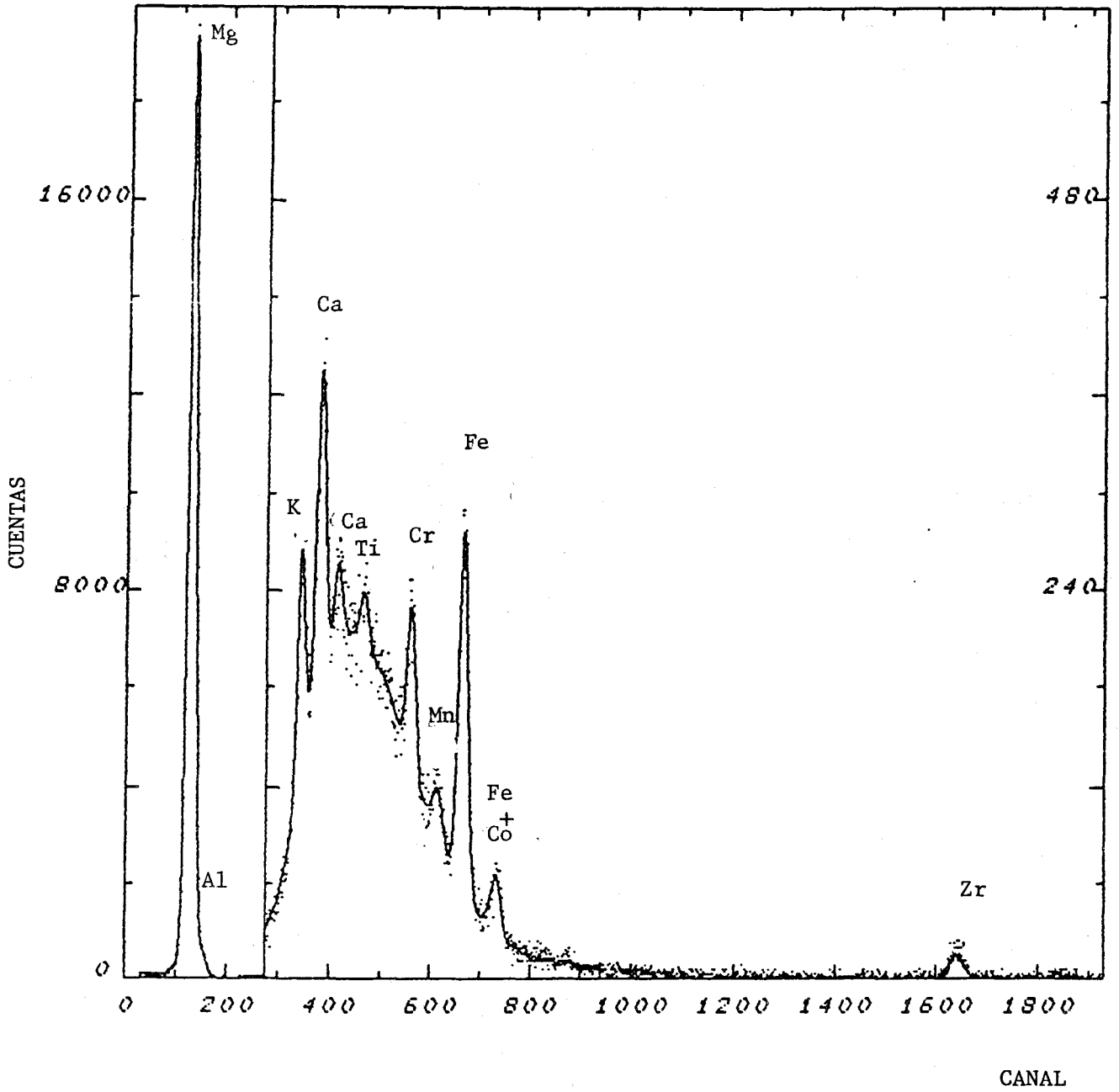


Figura 5.6.- Idem, pero el cristal M2

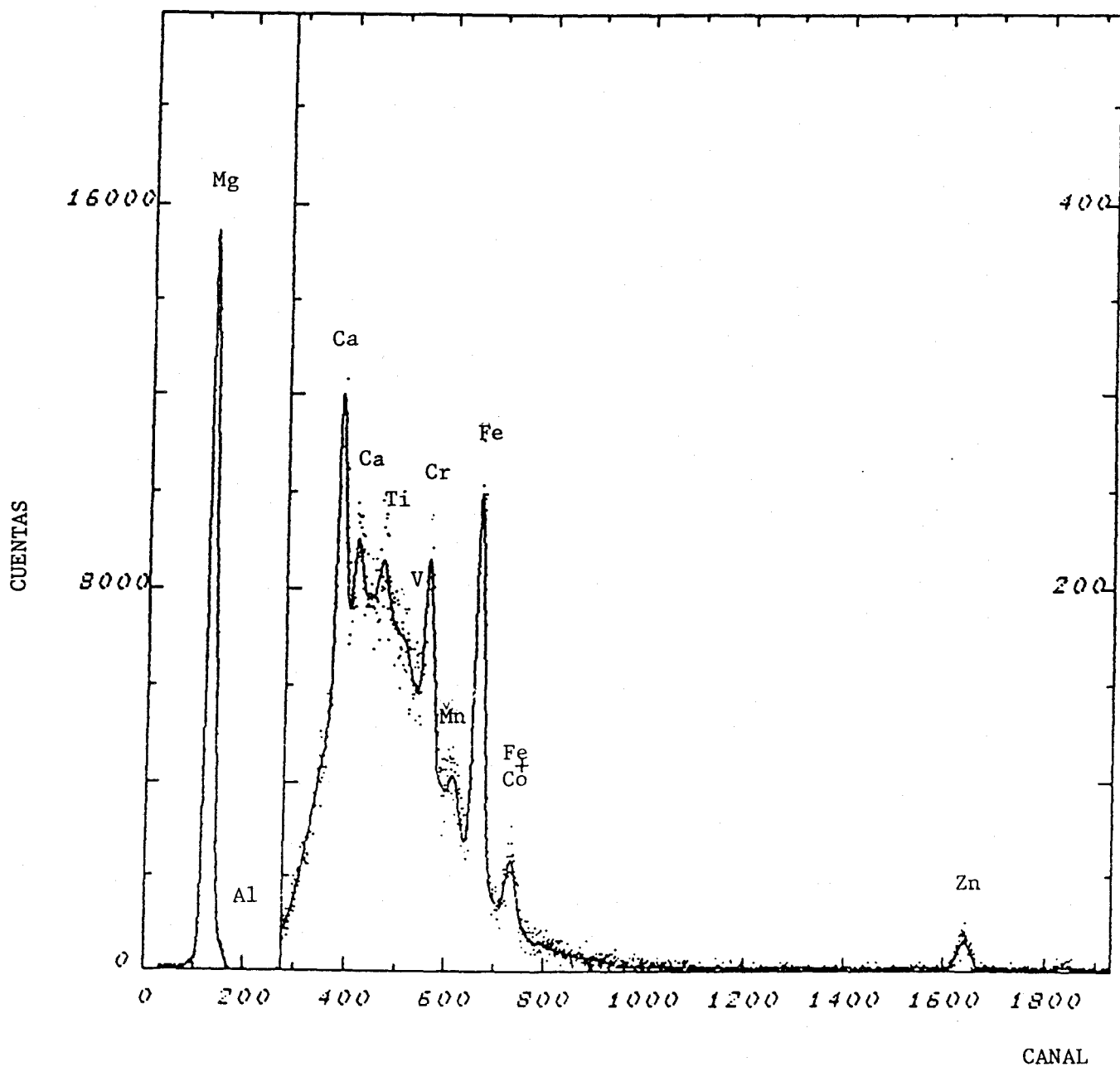


Figura 5.7.- Idem, pero el cristal M3

En ambos tipos de cristales el fondo presenta una forma típica de Bremsstrahlung de los electrones secundarios cortado en la zona de bajas energías por la acción del filtro de Al.

En la tabla 5.3 se presentan las concentraciones (en ppm) determinadas en los distintos cristales para los elementos más significativos según el procedimiento descrito en la sección anterior. El error que se indica es solamente la suma cuadrática de los errores del ajuste y un 3% que le asignamos a la integración de la carga, pues son sólo éstos los que deberemos considerar al comparar los resultados de los distintos cristales. Como ya mencionamos, habrá que sumar cuadráticamente a éstos los errores que correspondan de la tabla 5.2.

Por último señalar que hemos realizado también análisis a energías más bajas (400, 800, 1000 keV) de estos cristales pero sin utilizar el filtro de Al, con la intención de analizar la zona de elementos más ligeros (Al, Si, P, S y Cl) que es casi totalmente absorbida cuando se utiliza dicho filtro. En este caso seguimos una estrategia diferente, pues utilizamos el hecho de que conocemos la estequiometría de la matriz (un átomo de O por cada átomo de Mg) para referir las áreas de los distintos elementos a la del Mg y evitar así la necesidad de realizar una integración cuidadosa de la carga.

Sin embargo, y pese a nuestros intentos en evitarlo, nos apareció siempre una zona de "pile-up" ocasionada por el intensísimo pico del Mg y que se extendía hasta los 2.5 keV, dificultando enormemente la detección de dichos elementos y haciendo que los ajustes de los espectros correspondientes fuesen bastante imprecisos. Ello se tradujo en una gran fluctuación relativa (hasta un 70% para el S) de las concentraciones que determinamos, cuyos valores medios, para el cristal M1, fueron: 0.3% de Al, 0.1% de Si, 890 ppm de P, 0.1% de S y vestigios de Cl.

5.4 ANALISIS DE CRISTALES DE Be.-

Nos interesaba realizar la determinación de los elementos traza presentes en un monocristal de Be que habíamos usado en estudios mediante la técnica de canalización iónica. También teníamos cuatro láminas de Be que habían sido implantadas con Hf (dos de ellas), W y Tl. Además de la determinación de las trazas de estas láminas nos interesaba obtener una primera información sobre la detección por la técnica de PIXE de dichos elementos implantados, dado que mediante RBS se habían realizado ya estudios sobre difusión de estos elementos en función de la temperatura a que se recocieron.

De nuevo no fue necesario ningún tratamiento previo de las superficies, y ahora no era necesaria la utilización de ningún filtro, puesto que el fotón $K\alpha$ del Be tiene una energía tan baja (110 eV) que es totalmente absorbido en las distintas ventanas.

Una vez introducidas en la cámara húngara realizamos distintas experiencias. Con el monocristal de Be iniciamos una serie de análisis a distintas energías: 1.5, 1.4, 1.0, 0.8, 0.6 y 0.4 MeV. Nuestra intención es realizar un primer estudio acerca de la sensibilidad para los distintos

<u>CRISTAL</u>	<u>K</u>	<u>Ca</u>	<u>Ti</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>
M1	11 ₈	133 ₇	13 ₂	21 ₁	3 ₁	61 ₂	1.1 ₈	0.8 ₆	10.2 ₇	-
M2	363 ₁₈	232 ₁₁	20 ₃	35 ₂	5 ₁	82 ₃	2.0 ₉	-	1.6 ₅	
M3	-	193 ₉	15 ₃	32 ₂	2 ₁	76 ₃	2.1 ₉	-	0.9 ₅	-
H1	-	120 ₆	-	1714 ₅₂	38 ₄	201 ₆	-	2.0 ₄	3.4 ₄	-
H2	-	109 ₉	-	20 ₂	3 ₁	273 ₉	-	1.8 ₇	41 ₂	3 ₁
H3	-	1981 ₆₁	-	17 ₂	29 ₂	280 ₉	-	5.6 ₆	7.5 ₇	1.5 ₆

Tabla 5.3.- Concentraciones (en ppm) de los elementos traza encontrados en los distintos cristales.

elementos al variar la energía de los protones. Los espectros recogidos se muestran en las figuras 5.8 a 5.13. Se observa que mientras que para los elementos más pesados (Cr, Mn, Fe, Ni y Cu) se va perdiendo sensibilidad al disminuir la energía de los protones, por el contrario los elementos más ligeros (Al, Si, P...) ganan claramente en sensibilidad, debido a que aunque disminuye la sección eficaz de producción de rayos X el retroceso hacia energías inferiores del fondo de Bremsstrahlung causado por los electrones secundarios permite una mejor definición de los fotopicos de estos elementos.

Un estudio cuantitativo de este efecto se ha visto dificultado debido a que la salida del programa AXIL no da correctamente los parámetros del fondo de Bremsstrahlung que ajustó, de manera que nos ha sido imposible de momento realizar un estudio de la razón pico/fondo. Sólo muy recientemente hemos tenido la versión fuente en Fortran de ese programa, por lo que aún no hemos podido estudiar dicha salida detenidamente. Sin embargo el efecto es tan claro que nos permite programar un estudio sistemático del mismo, tal vez utilizando también otros materiales (como por ejemplo diamantes) cuyas emisiones K no atraviesen las ventanas antepuestas al detector.

Una serie de incidentes en la realización de estos espectros (caída del cristal de su soporte, falta de polarización de los colimadores en la toma de algunos espectros, etc.) motivaron que aparecieran fluctuaciones superiores (en torno al 30%) al error de las medidas en la determinación de las concentraciones de los distintos elementos, cuyos valores medios son (en ppm):

1285 de Al, 314 de Si, 182 de P, 166 de S, 74 de Cl,
91 de K, 53 de Ca, 4 de Sc, 3 de Ti, 4 de Cr,
14 de Mn, 491 de Fe, 288 de Ni y 51 de Cu

Esta extensa lista de elementos encontrados muestra el interés que puede tener el combinar distintas técnicas, ya que mientras que con la técnica de RBS se consigue una excelente resolución en profundidad, con PIXE obtenemos una excelente resolución en masa que puede facilitar enormemente la interpretación de los espectros de aquella.

En la figura 5.14 se muestra uno de los espectros que obtuvimos de las láminas, en concreto de una de las implantadas con Hf. Se aprecia un pico muy intenso correspondiente a las emisiones M del Hf que enmascara la posible presencia de Al, Si, P y S. También aparecen los rayos X L del Hf en la zona de altas energías, que a su vez dificulta la detección de elementos tales como el Cu. Sin embargo, podemos realizar un análisis de las distintas impurezas intermedias. En la tabla 5.4 se recogen los resultados encontrados para cada una de las láminas. Nuevamente los errores señalados corresponden únicamente a la suma cuadrática del error estadístico de recuento y de un 3% que atribuimos a las medidas de carga.

Análogamente al Hf, en los espectros de las láminas con W y Tl aparecen tanto los picos M como los L. Estos picos nos pueden permitir determinar la concentración de estos elementos en las láminas, lo que puede servir como control del valor de la dosis que se implantó. Para ello será necesario que realicemos una calibración con muestras finas de

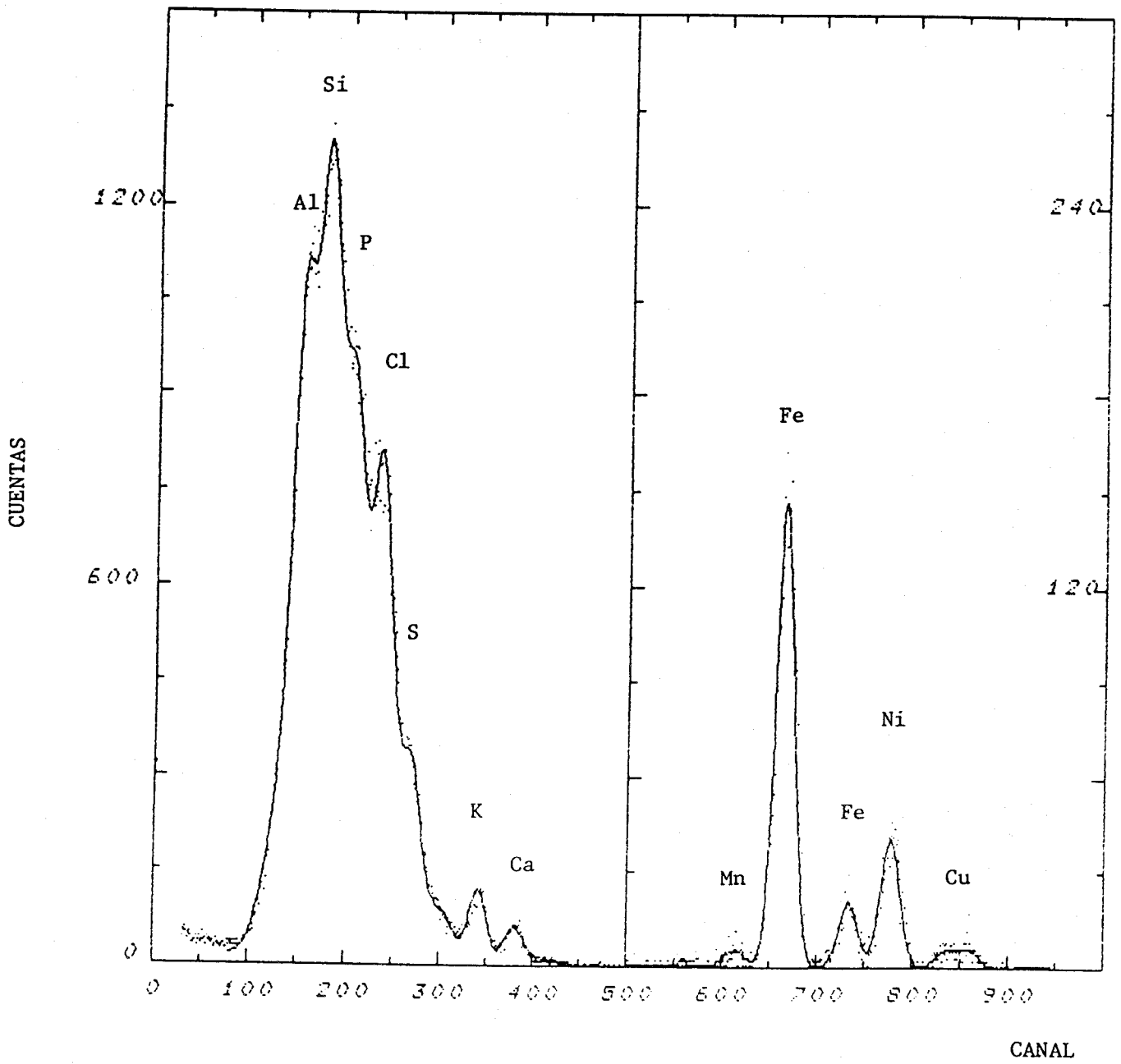


Figura 5.8.- Espectro de rayos X obtenido al bombardear un monocristal de Be con protones de 1.5 MeV.

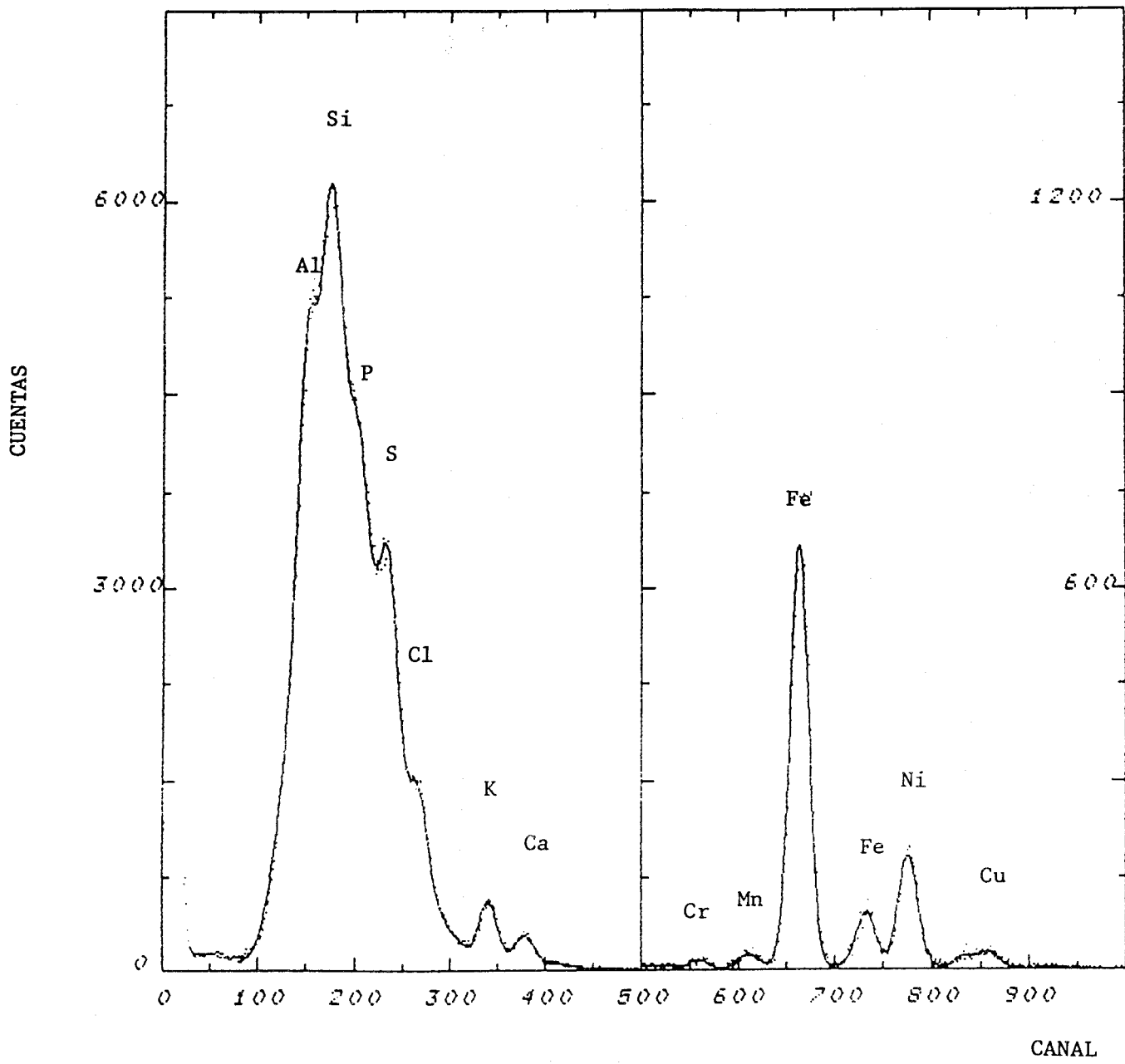


Figura 5.9.- Idem, pero con protones de 1.4 MeV.

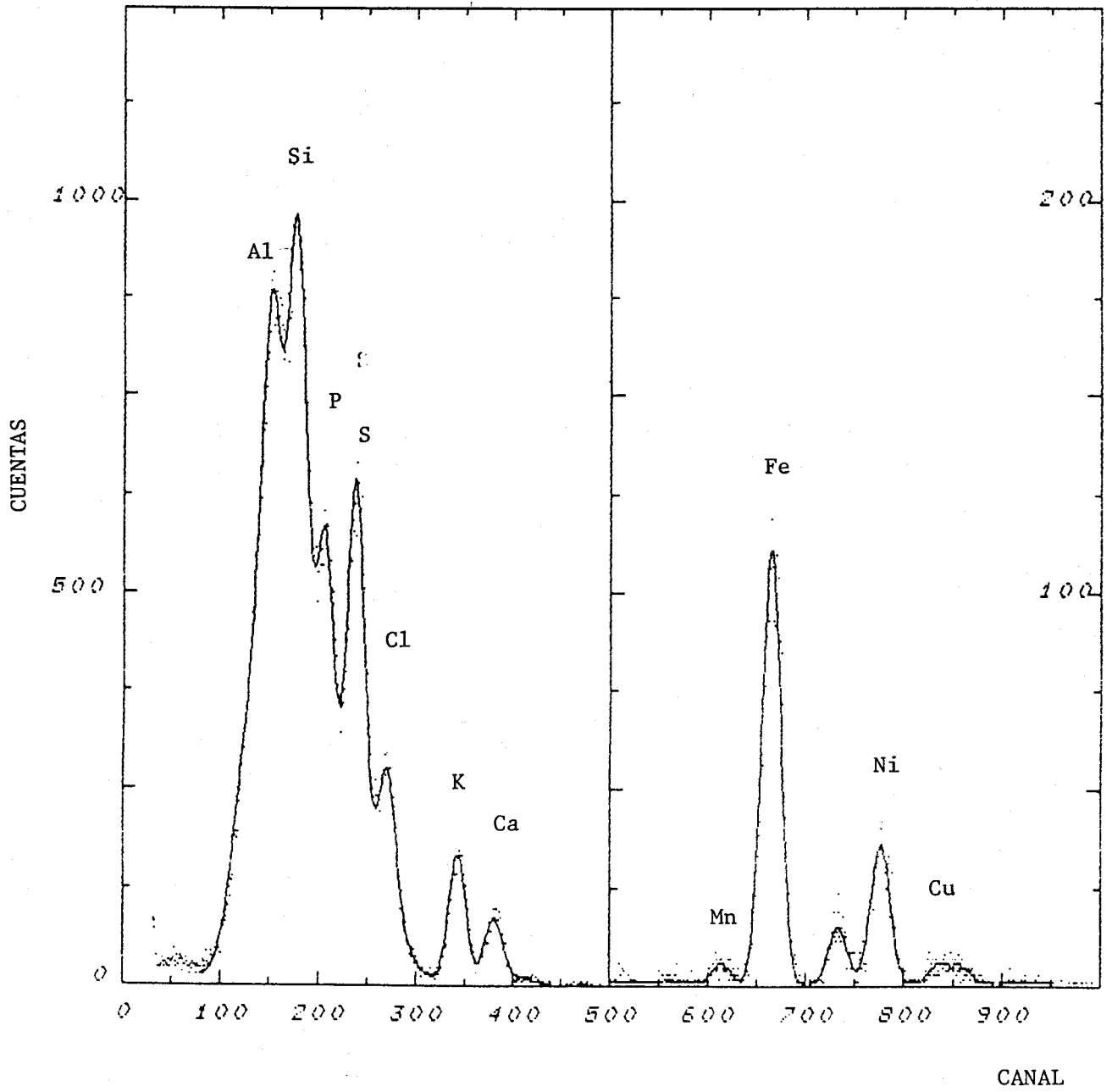


Figura 5.10.- Idem, pero con protones de 1.0 MeV.

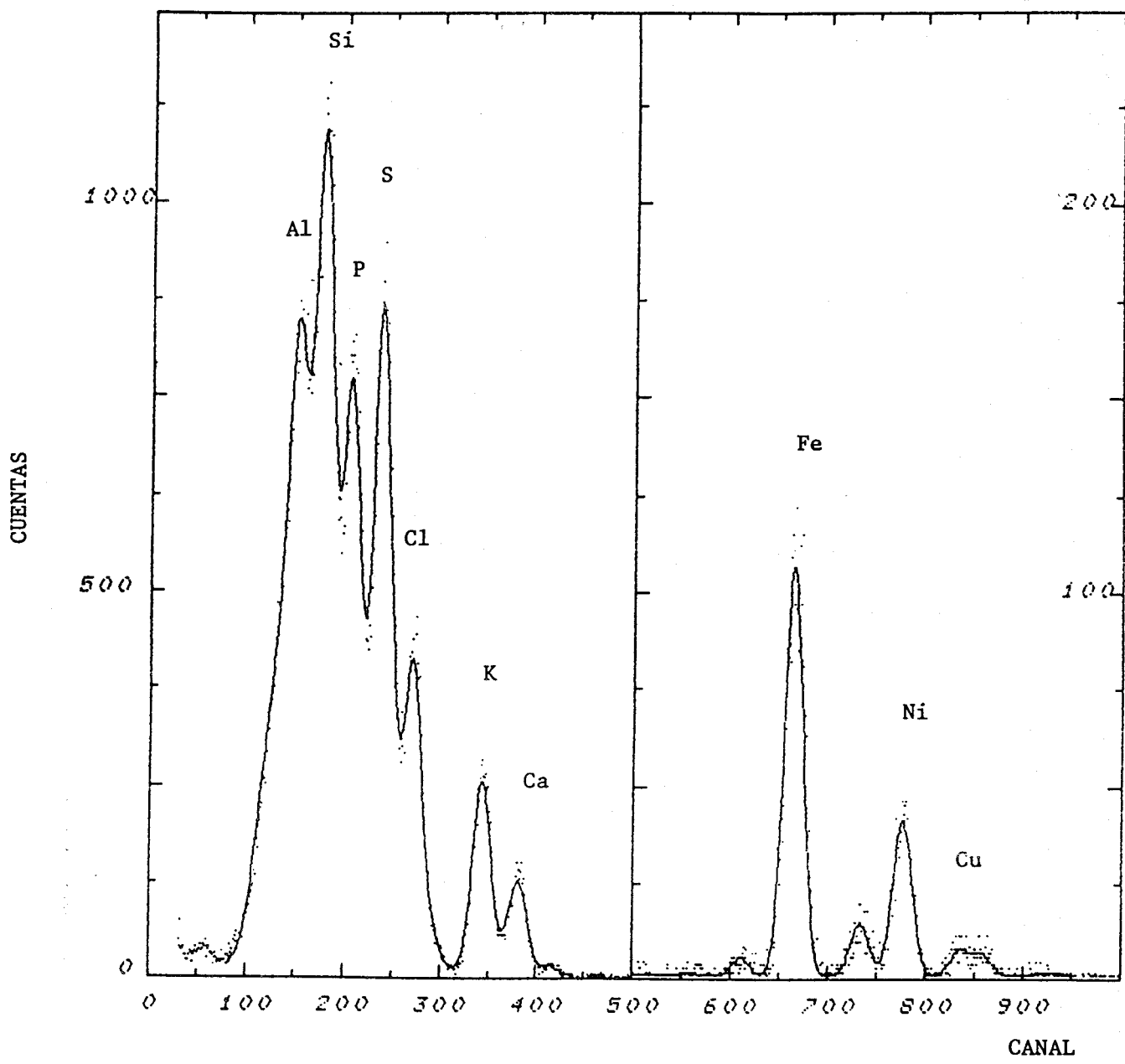


Figura 5.11- Idem, pero con protones de 0.8 MeV.

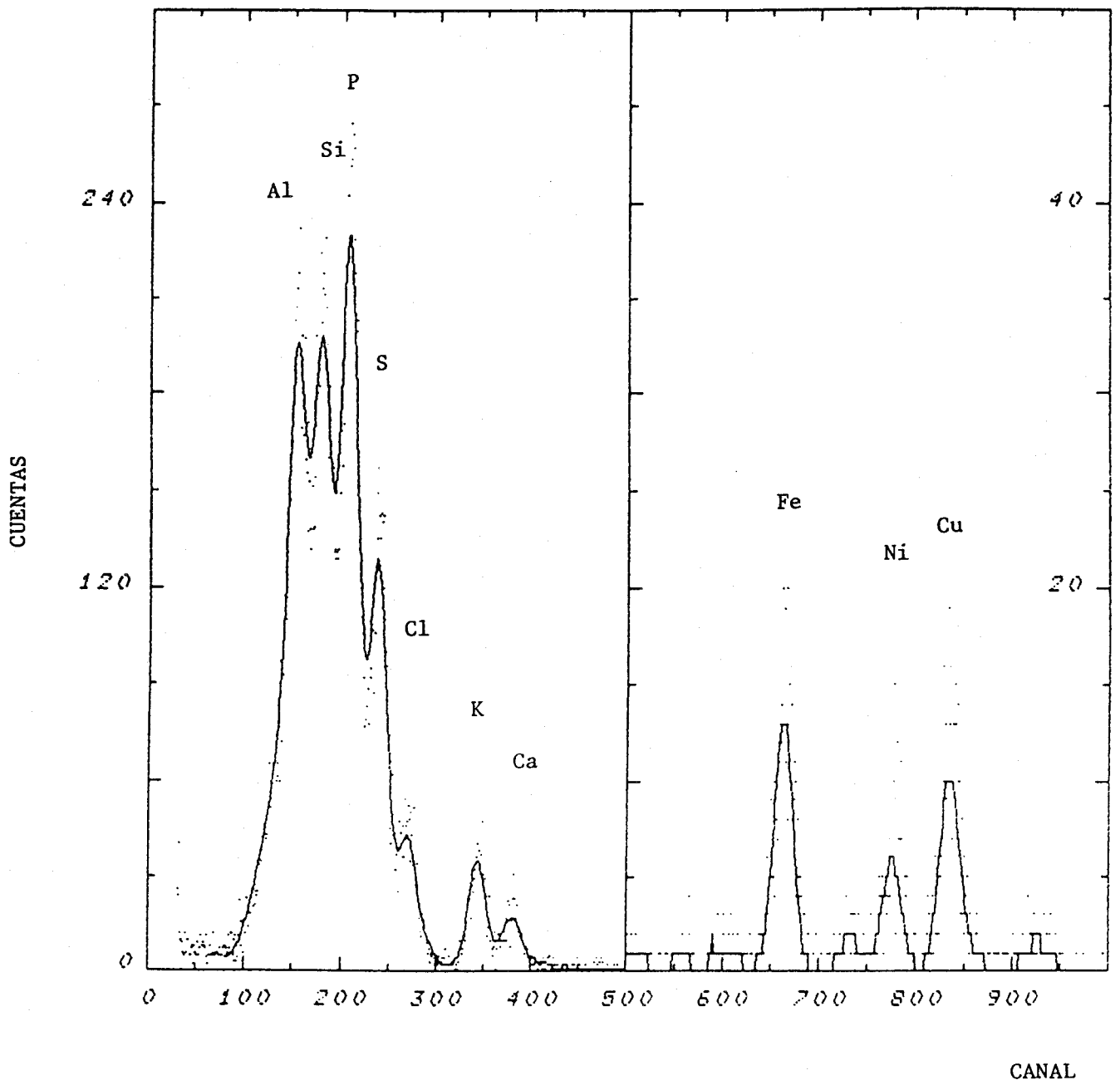


Figura 5.12.- Idem, pero con protones de 0.6 MeV.

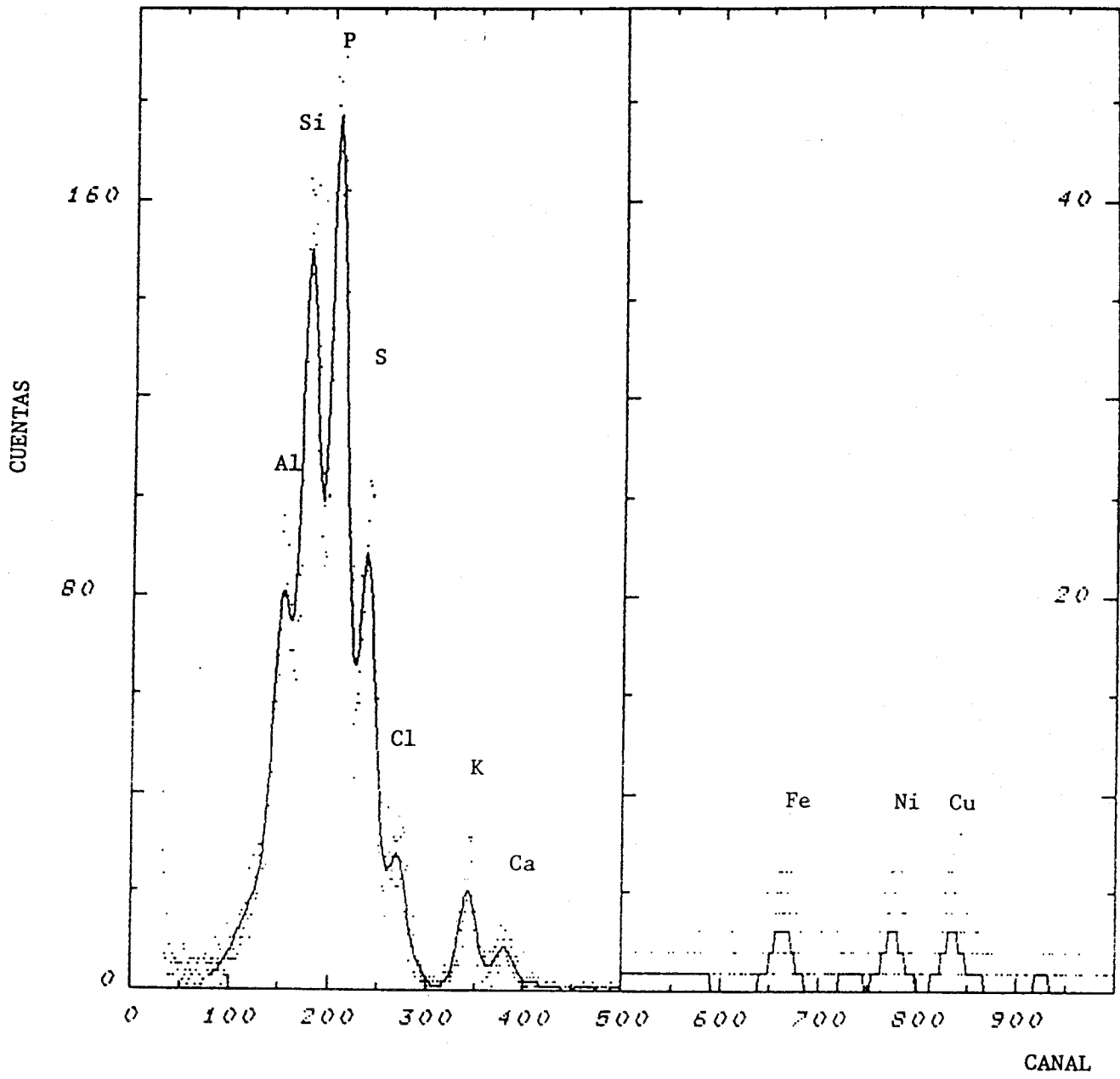


Figura 5.13.- Idem, pero con protones de 0.4 MeV.

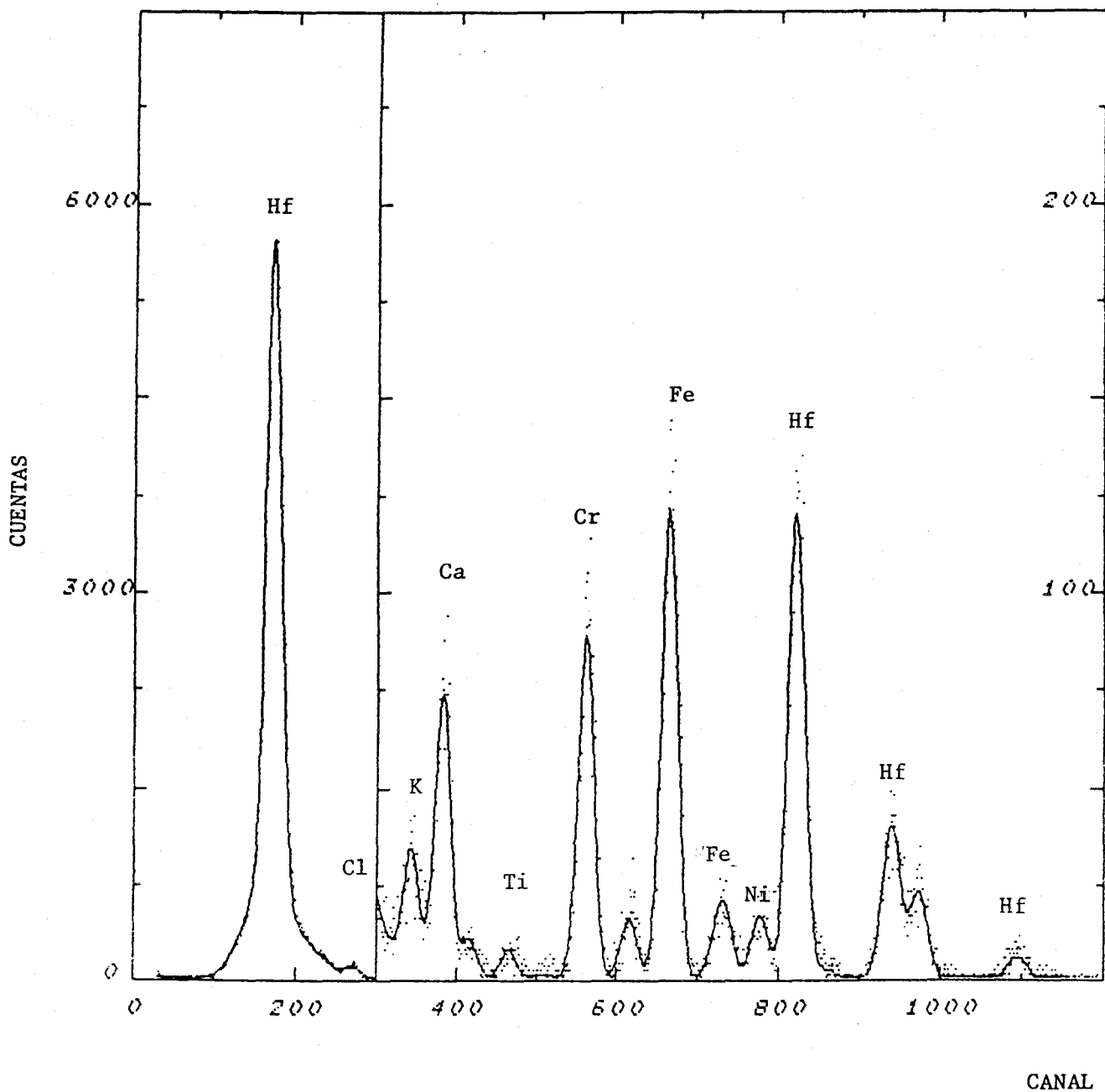


Figura 5.14.- Espectro de rayos X obtenido al bombardear con protones de 800 keV una lámina de Be que había sido implantada con Hf.

	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Hf(1)/Be	8.6 ₉	6.7 ₇	41 ₂	13 ₁	55 ₃	23 ₃	115 ₇	69 ₆
Hf(2)/Be	27 ₁	22 ₁	62 ₃	12 ₁	292 ₁₁	22 ₄	736 ₂₆	180 ₉
W/Be	11 ₁	15.1 ₉	24 ₁	14 ₇	129 ₄	5 ₁	107 ₄	77 ₄
Tl/Be	41 ₂	15 ₁	19 ₁	8.3 ₅	60 ₂	3.7 ₈	224 ₇	110 ₄

Tabla 5.4.- Concentraciones (en ppm) de los elementos traza encontrados en las distintas láminas implantadas con el elemento que se indica.

estos elementos de manera que nos permita deducir con suficiente precisión el factor de sensibilidad, $K(Z)$, para dichas emisiones.

Dado que la información que hay publicada sobre secciones eficaces de rayos X de la capa M es escasísima, muy probablemente tendríamos que realizar este estudio utilizando los rayos X de la capa L, pues necesitamos conocer la función $\sigma(E)$ para realizar la integración en (5.4).

CAPITULO VI

CONCLUSIONES

1) El trabajo descrito en esta Memoria se ha centrado en afrontar e intentar resolver los problemas que plantea el aplicar a algunas muestras gruesas de metales ligeros de alto interés tecnológico el análisis no destructivo por el método de PIXE (Particle Induced X-ray Emission) aunque ocasionalmente también se ha complementado el estudio con otras técnicas, como RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy), microscopía óptica y electrónica, análisis químico convencional...

2) Se ha revisado cuidadosamente el conocimiento actual del proceso de producción de rayos X por iones en función de su utilización en el análisis multielemental. Asimismo hemos expuesto los efectos físicos que contribuyen al fondo y la sensibilidad que se puede esperar del método. También se ha mencionado la literatura relativa a las fuentes de datos sobre las secciones eficaces de producción de rayos X y coeficientes de atenuación másicos necesarios para el análisis cuantitativo que luego efectuaremos.

3) Al familiarizarnos con el equipo experimental utilizado hemos dedicado atención a aspectos tales como: a) peculiaridades de los detectores de Si(Li) y métodos para determinar su eficiencia; b) características de los espectros obtenidos y utilización de filtros para aumentar la sensibilidad de determinadas zonas de los mismos; c) disminución del fondo de Bremsstrahlung mediante un cañón de electrones o evaporando una lámina de carbono sobre las muestras no conductoras; d) homogeneización del haz mediante una lámina difusora y su comprobación experimental; e) programas para el ajuste de los espectros.

4) Para afrontar el análisis de ciertas aleaciones de Al/Si hemos recopilado las ecuaciones para el análisis cuantitativo de muestras gruesas (TTPIXE) y evaluado las posibles fuentes de imprecisión como: a) el imperfecto conocimiento de la sección eficaz de producción de rayos X; b) la determinación de la eficiencia del detector de Si(Li) la cual obtenemos para este análisis por comparación con RBS; c) la inexacta fijación de la orientación de la muestra y las irregularidades de su superficie.

5) En quince espectros obtenidos de tres porciones de una llanta para análisis de elementos minoritarios se observan picos de 12 elementos con áreas entre 2×10^{-5} y 0.3 veces el área del pico de Al. Espectros correspondientes a distintas zonas de una misma pieza revelan inhomogeneidades en la distribución de algunos elementos minoritarios (como Cl y S) que se deduce serían elementos no deseados en la aleación y podrían ser responsables de su fragilidad.

6) Las fórmulas convencionales de TTPIXE, aplicadas a aleaciones de Al/Si dan casi siempre valores de la concentración de Si demasiado

altos. Se pensó que de alguna manera ello podría estar relacionado con la fuerte absorción de los rayos X de Si por Al. Para estudiar este problema se encargaron tres patrones de aleaciones de 5%, 15% y 25% en masa de Si en Al, que confirmaron la anomalía. Un estudio metalográfico reveló la presencia de granos de Si. Se pensó que éstos podían formar como ventanas de relativa mayor transparencia para el Si comparativamente al caso de una aleación homogénea que suponen las fórmulas usuales. Ideamos un modelo sencillo basado en este supuesto: predice que el efecto de sobreestimar la presencia de Si aumenta con el tamaño de grano y con la energía del proyectil, como experimentalmente se observa. Recíprocamente formulamos una estrategia para obtener información sobre el tamaño de grano y llegar a un valor aceptable de la concentración de Si mediante el análisis a dos energías diferentes (por ej. 400 y 1400 keV).

7) También se han analizado por TTPIXE en una cámara nueva los elementos traza presentes en seis cristales de OMg y en un monocristal y cuatro láminas de Be. Por no tener la nueva cámara un detector para RBS hubo de realizarse una calibración absoluta. Esto se hizo de dos formas diferentes: con 25 patrones de Absorción Atómica y con 26 compuestos químicos de estequiometría bien conocida. Para los cristales de OMg se obtuvieron espectros con protones de 1600 keV y filtro de Al ante el detector de rayos X para ver los elementos de Z alto, y con protones de energías inferiores pero sin filtro para ver los elementos de Z más bajo. Para el primer grupo ($Z > 18$) se observan trazas de diez elementos en concentraciones entre 1 y 300 ppm. Con cristales de Be notamos que se consigue más sensibilidad para los elementos más ligeros con protones de baja energía (400-600 keV) y para elementos más pesados con protones más energéticos (1500 keV). Se determinaron las trazas de impurezas (algunas ppm) presentes en las láminas.

REFERENCIAS

- Ahlberg M., Akselsson R., Brune D. y Lorenzen J. (1975): Nucl. Instr. and Meth. 123,385
- Ahlberg M., Johansson G. y Malmquist K. (1976): Nucl. Instr. and Meth. 131,377
- Akselsson R. y Johansson T.B. (1971): Nucl. Instr. and Meth. 91,663
- Akselsson R. y Johansson T.B. (1974): Z. Physik 266,245
- Andersen H.H. y Ziegler J.F. (1977): "The Stopping Power and Ranges of Ions in Matter", Edit. J.F. Ziegler, Pergamon Press, New York
- Anttila A., Raisanen J. y Lappalainen R. (1985): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B12,245
- Bambynek w., Crasemann B., Fink R.W., Freund H.U., Mark H., Swift C.D., Price R.E. y Rao P.V. (1972): Rev. of Mod. Phys. 44,716
- Barfoot K.M., Mitchell I.V., Avaldi L., Eschbach H.L. y Gilboy W.B. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B5,534
- Basbas G., Brandt W. y Laubert R. (1973): Phys. Rev. A7,983
- Boni C., Marcazzan G.M.B., Caruso E., Cereda E. y Redaelli P. (1985): Comunicación presentada en "VII-Ion Beam Analysis", Berlin
- Borbely-Kiss I., Koltay E., Laszlo S., Szabo G. y Zolnai L. (1985): Atomki Preprint C/1, enviado a Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.
- Brandt W. y Lapicki G. (1981): Phys. Rev. A23,1717
- Burch D., Stolterfoht N., Schneider D., Wiemam H. y Risley (1974): Phys. Rev. Lett. 32,1151
- Cahill T.A. (1975): "New Uses of Ion Accelerators", Edit J.F. Ziegler, Plenum Press, New York, pag. 1
- Campbell J.L. y MacNelles L.A. (1975): Nucl. Instr. and Meth. 125,205
- Campbell J.L., Jorch H.H. y Thompson J.A. (1977): Nucl Instr. and Meth. 140,167
- Campbell J.L. (1983): Nucl. Instr. and Meth. 204,581
- Campbell J.L., Cookson J.A. y Paul H. (1983): Nucl. Inst. and Meth. 212,427
- Campbell J.L. y Cookson J.A. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,185
- Campbell J.L., Leigh R.G. y Teesdale W.J. (1984): Nucl. Instr. and

- Meth in Phys. Res. B5,39
- Campbell J.L., Teesdale W.J. y Leigh R.G. (1985a): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B6,551
- Campbell J.L., Millman B.M., Maxwell J.A., Perujo A. y Teesdale W.J. (1985b): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B9,71
- Campbell J.L., Perujo A., Teesdale W.J. y Millman B.M. (1986): aparecerá en Phys. Rev.
- Chaudri M.A. y Crawford A. (1981): Nucl. Instr. and Meth. 181,31
- Choi B.H., Merzbacher E. y Khandelwal G.S. (1973): At. Data 5,291
- Chu W. (1975): "New Uses of Ion Accelerators", Edit. por J.F. Ziegler, Plenum Press, New York, pag.135
- Cipolla S.J. y Hewitt M.J. (1976): Nucl. Instr. and Meth. 136,347
- Clayton E. (1981): Nucl. Instr. and Meth. 191,567
- Clayton E., Cohen D.D. y Duerden P. (1981): Nucl. Instr. and Meth. 191,573
- Cohen D.D. (1980): Nucl. Instr. and Meth. 178,481
- Cohen D.D. (1982): Nucl. Instr. and Meth. 193,15
- Cookson J.A. y Campbell J.L. (1983): Nucl. Instr. and Meth. 216,489
- Czuchlewski S. J., Macdonald J. R. y Ellsworth L.D. (1975): Phys. Rev. A111,1108
- Dahlmann H., Fazly Q., Mommsen H. y Weber A. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B1,41
- Denortier G. y Hackens T. (1982): Nucl. Instr. and Meth. 197,223
- Eldred R.A., Kusko B.H. y Cahill T.A. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,579
- Evans R.D. (1955): "The Atomic Nucleus", MacGraw-Hill Book Cia.
- Ferreira G.P. y Gil F.B. (1981): Archaometry 23,189
- Feymann R.P. (1972): "The Feymann Lectures on Physics", Edicion Bilingüe del Fondo Educativo Internacional, Vol 2, pag 135
- Folkmann F., Gaarde L., Huns T. y Kemp K. (1974a): Nucl. Instr. and Meth. 116,487
- Folkmann F., Borggreen J. y Kjeldgaard A. (1974b): Nucl. Instr. and Meth. 119,117
- Folkmann F. (1975): en "Ion Beam Surface Layer Analysis" Vol.2, Edit. por D. Meyer et al., Plenum Press, New York

- Folkmann F., Cramon K.M. y Hertel N. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,11
- Garcia J.D., Fortner R.J. y Kavanagh T.M. (1973): Rev. Mod. Phys. 45,111
- Gardner R.K. y Gray T.J. (1978): At. Data and Nucl. Data Tables 21,515
- Garten P.H.R., Groeneveld K. y K8ing K. (1981): Nucl. Instr. and Meth. 181,185
- Gerwardt L. (1981): Nucl. Instr. and Meth. 181,11
- Hansen J.S. (1973): Phys. Rev. A8,822
- Hansen J.S., McGeorge J.C., Nix D., Schmidt-Ott W.D., Unus I. y Fink R.W. (1973): Nucl. Instr. and Meth. 106,365
- Hansteen J.M. y Mosebakk O.P. (1973): Nucl. Phys. A201,541
- Hansteen J.M., Jonhsen D.M. y Kocback L. (1975): At. Data and Nucl. Data Tables 15,305
- Harrison J.F. y Eldred R.A. (1974): Advan. X-Ray Anal. 17,560
- Heck D. (1981): Nucl Instr. and Meth. 181,135 y 191,579
- Heinrich K.F.J. (1966): "The Electron Microprobe", Edit por T.D. McKinley et al., Wiley, New York, pag 296
- Hertel N. y Folkmann F. (1984): "Proceedings of the International Symposium on Three-day in Depth-review on the Nuclear Accelerator Impact in the Interdisciplinary Field", Padova, Italia, pag. 82
- Hommseng H., Baner K.G. y Fazly Q. (1978): Nucl. Instr. and Meth. 157,305
- Institute for Nuclear Research (INR), Hungarian Academy of Sciencies (1984): "Internal Beam PIXE Chamber with Power Supply Units", Manual de Instrucciones, Debrecem
- Ishii K., Morita S. Y Tawara H. (1976): Phys. Rev. A13,131
- Ishii K. y Morita S. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,57
- Jacklevic J.M., Goulding F.S. y Landis D.A. (1972): IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-19,392
- Jenkins R. y De Vries J.L. (1970): "Practical X-Ray Spectrometry", MacMillan Press Ltd., London
- Jesus A.P., Pimentel I.R. y Lopes J.S. (1983): Nucl. Instr. and Meth. 214,29

- Jesus A.P. (1984): Comunicación Privada
- Jesus A.P., Pinheiro T.M., Nisa I.A., Ribeiro J.P. y Lopes J.S. (1985): Comunicación a la Conferencia "VII-Ion Beam Analysis", Berlin
- Johansson G.I., Pallon J., Malmqvist K.G. y Akselsson K.R. (1981): 181,81
- Johansson S.A.E. y Johansson T.B. (1976): Nucl. Instr. and Meth. 137,473
- Johansson T.B., Van Grieken R.E., Nelson J.W. y Winchester J.W. (1975): Anal. Chem. 47,855
- Kacperek A., Denecke B., Reher D. y Bambynek W. (1982): Nucl. Instr. and Meth. 192,109
- Katsanos A. y Hadjiantoniou (1978): Nucl. Instr. and Meth. 149,469
- Katsanos A.A., Kakanis P.K. y Kallithrakas-Kontos N. (1984): Nucl. Inst. and Meth. in Phys. Res. B3,52
- Kaufmann H.C. y Akselsson R. (1975): Advan. X-Ray Anal. 18,353
- Kaufmann H.C., Akselsson K.R. y Courtney W.J. (1977): Nucl. Instr. and Meth. 142,251
- Kaufmann H.C. y Steenblik J. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,198
- Khan M.R. y Crumpton D. (1981): CRC Crit. Rev. in Anal. Chem. 11,103
- Krause M.O. (1979): J. Phys. Chem. Ref. Data 8,307
- Kundson A.R. (1978): Nucl. Instr. and Meth. 149,445
- Lennard W.N. y Phillips D. (1979): Nucl. Instr. and Meth. 166,521
- MacNelles L.A. y Campbell J.L. (1975): Nucl. Instr. and Meth. 127,73
- Maenhaut W. y Raemdonck H. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B1,123
- Marageter E., Wegscheider W. y Müller K. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B1,137
- Mingay D.W. (1983): X-Ray Spectrometry 12,52
- McMaster W.H., Del Grande N.K., Mallett J.H. y Hubbell J.H. (1970): UCRL-50174
- McMaster W.H. (1974): "International Tables for X-Ray Crystallography" Vol 4, Edit. Kynoch, Birmingham, pag 47
- Metals Handbook, volume 8 (1973): American Society for Metals, 8 edición

- Mitchell J.V. y Reher D. (1983): Int. J. Appl. Radiat. Isot. 34,1277
- Mommsen H., Sarkar M., Sarter W. y Scmittinger T. (1979): Nucl. Instr. and Meth. 166,361
- Montenegro E.C., Baptista G.B., Leite C.V.B., De Pinho A.G. y Paschoa A.S. (1979): 164,231
- Nass M.J., Lurio A. y Ziegler J.F. (1978): Nucl. Instr. and Meth. 154,567
- Nullens H., Van Espen P. y Adams F. (1979): "Computers in Activation Analysis and Gamma-Ray Spectroscopy", Pub. by Technical Information Center/U.S. Department of Energy, Springfield, Virginia, pag. 96
- Nullens H. y Van Espen P. (1984): "Pro-AXIL User's Manual", Canberra Elektronik
- Olsen D.K., Moore C.F. y Richard P. (1973): Phys. Rev. A7,1244
- Papper C.S., Chaudri M.A. y Rouse J.L. (1979): Nucl. Instr. and Meth. 154,219
- Paul H. (1982): Nucl. Instr. and Meth. 192,11
- Paul H. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,5
- Pimentel I. (1983): "Relatorio de Estagio", Universidade de Lisboa
- Plechaty E.F., Cullen D.E. y Hovwerton R.J. (1975): UCRL-50400, Vol 6
- Prussin S.G. (1982): Nucl. Instr. and Meth. 193,121
- Raman S. y Vane C.R. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,71
- Respaldiza M.A. (1984): "Actas da Conferencia Física-84", Edit. por la Sociedade Portuguesa de Física, Evora, comunicación 119
- Respaldiza M.A., Da Silva M.F., Melo A.A. y Soares J.C. (1985): comunicación a la Conferencia "Materiais 85", Porto
- Respaldiza M.A., García-León M. y Madurga G. (1986a): aceptado para su publicación en An. Fís. serie B
- Respaldiza M.A., García-León M. y Madurga G. (1986b): "TTPIXE Analysis of Lake and Sea Sediments", comunicación aceptada en el "International Meeting on Nuclear Analytical Methods", 18-20 junio, Orleans, Francia
- Respaldiza M.A., García-León M. y Madurga G. (1986c): en preparación
- Reuter F.W. y Smith H.P. (1972): J. Appl. Phys. 43,4228
- Reuter W., Lurio A., Cardone F. y Ziegler J.F. (1975): J. Appl. Phys. 46,3194

- Richter F.W. y Wätjen U. (1981): Nucl. Instr. and Meth. 181,189
- Richter F.W. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,105
- Rice R., Basbas G. y McDaniel F.D. (1977): At. Data and Nucl. Data Tables 20,503
- Robaye G., Delbrouck-Habarn J.M., Roelandts I., Weber G., Girard-Reydet L., Morelli J. y Quisefit J.P. (1985): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B6,558
- Rohrbach E., Hofmann D., Koschar P., Groeneveld K. y Köning K.H. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B3,62
- Russ J.C. (1971): ASTM Special Technical Publication, 485
- Ruthelege C.H. y Watson R.L. (1973): At. Data and Nucl. Data Tables 12,195
- Scofield J.H. (1974): Phys. Rev. A9,1041
- Segré E. (1959): "Experimental Nuclear Physics" Vol 3, J. Wiley and Sons, New York, pag 661
- Shima K. (1979): Nucl. Instr. and Meth. 165,21
- Simnad M.T. y Howe J.P. (1979): "Materials Science in Energy Technology", ed. por G.G. Libowitz y M.S. Whittingham, Academic Press, New York
- Sioshansi P. y Lodhi A.S. (1979): X-Ray Spectrometry 8,65
- Smit Z., Budnar M., Cindro V., Ramsak V. y Ravnikar M. (1984): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B4,114
- Smit Z., Budnar M., Cindro V., Ravnikar M. y Ramsak V. (1985): Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 228,482
- Soares J.C. et al. (1976): Hyp. Int. 2,225
- Soares J.C., Melo A.A., Da Silva M.F., Freitag K. y Vianden R. (1984): "Proceedings of the International Symposium on Three-Day in Depth Review on the Nuclear Accelerator Impact in the Interdisciplinary Field", Padua, Italia
- Stankiewicz W., Fudal A. y Wotjtowicz M. (1983): X-Ray Spectrometry 12,92
- Storm E. e Israel H.J. (1970): Nucl. Data Tables A7,565
- Sugai I., Takaku S., Hatori T. y Haregawa T. (1979): Nucl. Instr. and Meth. 167,135
- Swann C.P. (1982): Nucl. Instr. and Meth. 197,237
- Tertian R. y Claisse F. (1982): "Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis", Heyden and Son Ltd., Londres

Theisen R. y Vollath D. (1967): "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients", Verlag Stahlusen, M.B.H. Dusseldorf

Thinh T.P. y Leroux J. (1979): X-Ray Spectrometry 8,85

Van der Karn P.M.A., Vis R.D. y Verhenl H. (1977): Nucl. Instr. and Meth. 142,55

Van Espen P., Nullens H. y Adams F. (1977): Nucl. Instr. and Meth. 142,243

Van Espen P., Nullens H. y Adams F. (1977): Nucl. Instr. and Meth. 145,579

Veigele W.J. (1973): At. Data 5,51

Wätjen U. (1983): Tesis Doctoral, Universidad de Marburg, RFA

Watson R.L., McNeal C.J. y Jenson F.E. (1975): Advan. X-Ray Anal. 18,288

Willis R.D., Walter R.L., Shaw R.W. y Gutknecht W.F. (1977): Nucl. Instr. and Meth. 142,67

Wilson R.G. y Brewer G.R. (1973): "Ion Beams", edit. John Wiley and Sons, New York

Woldseth R. (1973): "X-Ray Energy Spectrometry", Edit. por Kevex Corp., Burlingame, California

Ziegler J.F. (1975): "New Uses of Ion Accelerators", Edit. por J.F. Ziegler, Plenum Press, New York, pag. 75